

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7601110号  
(P7601110)

(45)発行日 令和6年12月17日(2024.12.17)

(24)登録日 令和6年12月9日(2024.12.9)

|            |                 |         |         |
|------------|-----------------|---------|---------|
| (51)国際特許分類 |                 | F I     |         |
| B 0 1 J    | 20/22 (2006.01) | B 0 1 J | 20/22 A |
| B 0 1 D    | 53/74 (2006.01) | B 0 1 D | 53/74   |
| B 0 1 D    | 53/04 (2006.01) | B 0 1 D | 53/04   |
| B 0 1 D    | 53/38 (2006.01) | B 0 1 D | 53/38   |

請求項の数 3 (全14頁)

|                   |                             |          |                         |
|-------------------|-----------------------------|----------|-------------------------|
| (21)出願番号          | 特願2022-559296(P2022-559296) | (73)特許権者 | 516037501               |
| (86)(22)出願日       | 令和3年3月30日(2021.3.30)        |          | ヌマット テクノロジーズ, インコーポ     |
| (65)公表番号          | 特表2023-519686(P2023-519686  |          | レイテッド                   |
|                   | A)                          |          | アメリカ合衆国 6 0 0 7 7 イリノイ州 |
| (43)公表日           | 令和5年5月12日(2023.5.12)        |          | , スコーキー, ラモン アヴェニュー 8   |
| (86)国際出願番号        | PCT/US2021/024940           |          | 0 2 5                   |
| (87)国際公開番号        | WO2021/202565               | (74)代理人  | 100145241               |
| (87)国際公開日         | 令和3年10月7日(2021.10.7)        |          | 弁理士 鈴木 康裕               |
| 審査請求日             | 令和4年11月14日(2022.11.14)      | (72)発明者  | ウェストン、ミッチェル ヒュー         |
| (31)優先権主張番号       | 63/003,260                  |          | アメリカ合衆国 6 0 0 7 7 イリノイ  |
| (32)優先日           | 令和2年3月31日(2020.3.31)        |          | スコーキー ラモン アベニュー 8 0 2 5 |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 米国(US)                      | (72)発明者  | モリス、ウィリアム               |
| (31)優先権主張番号       | 63/055,737                  |          | アメリカ合衆国 6 0 0 7 7 イリノイ  |
| (32)優先日           | 令和2年7月23日(2020.7.23)        | (72)発明者  | スコーキー ラモン アベニュー 8 0 2 5 |
| 最終頁に続く            |                             | (72)発明者  | フーバー、ウィリアム ジョセフ         |
|                   |                             | 最終頁に続く   |                         |

(54)【発明の名称】 修飾金属有機構造体 (MOF) 組成物、その製造方法および使用方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属 (M) が Zr、Al、Fe、Cu、Zn、およびこれらの混合物から選択される金属イオン原子と金属イオンコーナ原子を連結するリンカー分子とを含むコーナ金属単位を含む MOFと、前記MOFに含浸された無機金属 (M') 塩とを含み、

前記リンカー分子は、アリールアミノ基を含む少なくとも1つの有機配位子、またはアリールアミノ基を含む少なくとも1つの有機配位子とアリールアミノ基を含まない少なくとも1つの有機配位子との組み合わせから選択され、  
アリールアミノ基を含む有機配位子は、2-アミノベンゼン-1, 4ジカルボン酸 (NH<sub>2</sub>-BDC)、5-アミノイソフタル酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸およびこれらの混合物から選択され、

アリールアミノ基を含まない有機配位子は、テレフタル酸 (BDC)、イソフタル酸、安息香酸、トリメシン酸、アクリル酸およびこれらの混合物から選択され、

前記金属 (M') は、Cu、Zn、Ni、Mn、Mg、Ca、およびこれらの混合物から選択され、

25、10Torrで測定した静的アンモニア容量が少なくとも4mmol/gであり、酸性TICに対する容量を実質的に保持することを特徴とする、

金属含浸金属有機構造体 (MOF) 組成物。

【請求項2】

少なくとも1つの有毒工業化合物 (TIC) を含むガス流を、請求項1に記載の金属含浸金

属有機構造体（MOF）組成物と浄化条件で接触させ、それによってガス流から前記少なくとも1つの有毒工業化合物の少なくとも一部を除去することを含むガス流を浄化するための方法。

【請求項3】

ガス流を浄化するための装置であって、請求項1に記載の組成物を含む装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

連邦政府出資の研究または開発に関する記述

この発明は、米国陸軍戦闘能力開発コマンド化学生物学センター（CCDC CBC）から授与された契約番号W911SR18C0031と、エネルギー省より授与された契約番号DE-SC0019959の下、米国政府の支援を受けて行われたものである。政府は、この発明について一定の権利を有する。

関連出願との相互参照

【0002】

本出願は、2020年3月30日に出願された米国仮特許出願第63/003,260号および2020年7月23日に出願された米国仮特許出願第63/055,737号の優先権を主張するものである。

技術分野

【0003】

本発明は、アリールアミノ基を有するリンカー分子を少なくとも1個有する金属有機構造体（MOF: METAL ORGANIC FRAMEWORK）組成物に関するものである。このMOFはまた、合成後に金属塩溶液で処理されている。本発明はさらに、修飾MOF組成物の調製および活性化のためのプロセス(方法)、ならびにガス流から塩基性または酸性のいずれかの有毒工業化合物（TIC）を除去するためにMOF組成物を使用するためのプロセス（方法）に関するものである。

【背景技術】

【0004】

吸着材はよく知られており、空気ろ過、ガス供給などの多くの用途で使用されている。吸着剤の特定の用途の1つは、様々なガス流中の汚染物質の除去または軽減であり、特に空気流中に存在する有毒工業化合物（TIC）の除去である。TICは、塩基性または塩基形成化合物、あるいは酸性または酸形成化合物のいずれかに分類することができる。通常、吸着剤は様々なTICに対して吸着能力を発揮する。しかし、各TICに対する吸着容量は吸着剤の特性に依存するため、あるTICの吸着には優れているが、複数のTICの吸着には適さない材料が多く存在する。例えば、MOF吸着剤Zr(NH<sub>2</sub>-BDC)は、NO<sub>2</sub>に対しては良好な吸着能力を示すが、アンモニアに対しては若干の吸着能力であることが示されている。複数のTICsを除去する必要があるフィルタは、幅広い産業分野で日常的に必要とされている。これらの技術では、通常、複数の吸着剤を使用する。つまり、1つのTICに対する容量は、特定のガス流中のターゲットTICを除去するには十分であるが、同じガス流中の別のTICを除去するには十分でない場合がある。このため、空気などのガス流中の2つ以上のTICを除去するために、複数の吸着剤を使用する必要がある。したがって、2つ以上のTICを適切に除去または軽減することができる吸着材が必要とされている。我々は、高い容量でガス流から複数のTICを除去することができる一群の吸着材について本明細書に記載する。より具体的には、塩基性及び酸性TICの両方を除去することができるMOFが必要である。

【0005】

出願人は、二酸化窒素または塩素のような酸性化合物に対する良好な吸着容量を維持しながら、アンモニアのような塩基性化合物に対する吸着容量を強化した一群の修飾MOF材料を開発した。本発明の驚くべき点は、MOFを修飾して塩基性化合物に対する吸着能を強化した場合、未修飾のMOFに対して、酸性ガスに対する吸着能が実質的に低下しないことである。酸性気体化合物と塩基性気体化合物の両方を吸着できるMOF材料は、酸性化合物

10

20

30

40

50

に対して良好な吸着特性を有する合成MOFを取り出し、金属塩溶液に含浸させ、その後活性化することにより調製される。

【0006】

US2019/0091503は、UiO-66などのMOFに金属水酸化物または金属水素化物などの金属化合物を含浸させ、MOFの表面または細孔に金属化合物を分散させることができることを開示している。'503公開出願によれば、これらの含浸金属化合物は、サリンなどの化学兵器剤（CWA）を破壊できる触媒特性を有するとされている。'503年出願に開示されたMOFは、本発明のMOFが塩基性及び酸性TICの両方を吸着する能力を有する点で本発明のMOFと異なっている。

【発明の概要】

10

【0007】

本発明の一実施形態は、金属（M）がZr、V、Al、Fe、Cr、Ti、Hf、Cu、Zn、Ni、Hf、In、Ce、およびこれらの混合物から選択される金属イオン原子と金属イオン原子を連結するリンカー分子とを含むコーナー金属単位を含むMOFと、MOFに含浸された金属（M'）無機塩とを含み、リンカー分子は、アリールアミノ基を含む少なくとも1つの有機配位子、またはアリールアミノ基を含む少なくとも1つの有機配位子とアリールアミノ基を含まない少なくとも1つの有機配位子との組み合わせから選択され、金属（M'）は、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Mn、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Sn、Pb、およびこれらの混合物から選択され、10Torrおよび25 で測定した静的アンモニア容量が少なくとも4mmol/gであり、酸性TICに対するその容量を実質的に保持することを特徴とする修飾金属有機構造体（MOF）組成物である。

20

【0008】

さらなる実施形態は、M'無機塩が、ハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩、またはこれらの混合物から選択される場合である。特定の実施形態は、塩がハロゲン化物塩である場合である。

【0009】

さらに別の実施形態では、M'金属は金属として約0.25wt.%から約30wt.%の量で存在する。

【0010】

30

本発明の別の実施形態は、M金属が、Zr、Al、Fe、Cu、またはZnから選択される場合である。

【0011】

さらに別の実施形態では、アリールアミノ基を含む少なくとも1つの有機配位子は、2-アミノベンゼン-1,4ジカルボン酸（NH<sub>2</sub>-BDC）、5-アミノイソフタル酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸及びこれらの混合物から選択される。

【0012】

さらなる実施形態は、アリールアミノ基を含まない少なくとも1つの有機配位子が、テレフタル酸（BDC）、イソフタル酸、安息香酸、トリメシン酸、アクリル酸およびこれらの混合物から選択される場合である。

40

【0013】

さらに別の実施形態は、M'金属がCu、Zn、Ni、Mn、Mg、またはCaから選択される場合である。

【0014】

具体的な実施形態において、本明細書に開示されるような修飾前のMOFは、Zr-UiO-66-NH<sub>2</sub>、Ce-UiO-66-NH<sub>2</sub>、Hf-UiO-66-NH<sub>2</sub>、Fe-MIL-101-NH<sub>2</sub>、Al-MIL-53-NH<sub>2</sub>、Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>、Zn-IROM-3、Cu-BTC-NH<sub>2</sub>、Ti-MIL-125-NH<sub>2</sub>、In-MIL-86-NH<sub>2</sub>、およびこれらの混合物から選択される。

【0015】

別の実施形態は、金属有機構造体（MOF）組成物を調製するためのプロセスであり、以

50

下を含む。

a. 金属がZr、V、Al、Fe、Cr、Ti、Hf、Cu、Zn、Ni、Ceおよびこれらの混合物から選択される金属化合物と、アミノ基を含む少なくとも1つの有機配位子またはアミノ基を含む少なくとも1つの有機配位子とアミノ基を含まない少なくとも1つの有機配位子との組み合わせから選択される配位子（リガンド）とを含む反応混合物を形成すること。

b. 反応混合物をある温度と時間で反応させて、MOFを形成すること。

c. MOFを分離して、MOFの粉末を提供すること。

d. 任意に、ギ酸、塩酸、硝酸、硫酸、およびこれらの混合物から選択される酸でMOFを洗浄し、遊離アミンを有するMOFを提供する。

e. 任意に、MOF粉末を成形体に形成すること；および

f. MOF成形体に無機金属塩（M'）を含浸させる。

10

#### 【0016】

MOF粉末を成形体に形成するステップが使用される場合、含浸ステップは、成形体を形成するステップの前、間、または後に行うことができる。MOFを酸で洗浄するステップが使用される場合、酸洗浄は、好ましくは含浸ステップの前に行われる。

#### 【0017】

本発明の実施形態は、ガス流を浄化するためのプロセスであって、少なくとも1つの有毒工業化合物（TIC）を含むガス流を、浄化条件において修飾された金属有機構造体（MOF）組成物と接触させ、それによってガス流から少なくとも1つのTICの少なくとも一部分を除去するステップを含み、修飾MOFは、金属（M）がZr、V、Al、Fe、Cr、Ti、Hf、Cu、Zn、Ni、Hf、In、Ce、およびこれらの混合物から選択される金属イオン原子と異なるコーナー金属単位の金属イオン原子を連結するリンカー分子とを含むコーナー金属単位を含むMOFと、MOFに含浸された無機金属（M'）塩とを含み、リンカー分子は、アリールアミノ基を含む少なくとも1つの有機配位子、またはアリールアミノ基を含む少なくとも1つの有機配位子とアリールアミノ基を含まない少なくとも1つの有機配位子との組み合わせから選択され、金属（M'）がLi、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Mn、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Sn、Pbおよびこれらの混合物から選択され、修飾MOF組成物は、10Torrおよび25℃で測定した少なくとも4mmol/g、または少なくとも5mmol/g、または少なくとも6mmol/g、または少なくとも8mmol/g、または少なくとも10mmol/g、または少なくとも15mmol/g、または少なくとも20mmol/gの最小の静的アンモニア容量を有する。典型的には、静的アンモニア吸着容量は、10Torrおよび25℃で測定した静的アンモニア容量が約4～約25mmol/gの範囲である。

20

30

#### 【0018】

さらなる実施形態は、ガス流が空気流であり、少なくとも1つのTICが、アンモニア、臭素、三臭化ホウ素、塩化臭素、三塩化ホウ素、三フッ化臭素、五フッ化臭素、フッ化カルボニル、塩素、五フッ化塩素、三フッ化塩素、クロロスルホン酸、ジクロロシラン、二塩化エチルホスホンから選択される場合。フッ素、ホルムアルデヒド、臭化水素、塩化水素、シアン化水素、フッ化水素、ヨウ化水素、硝酸、二酸化窒素、四酸化窒素、三酸化窒素、ホスゲン、三塩化リン、四フッ化ケイ素、硫酸、塩化スルリル、四塩化チタン、六フッ化タングステンおよびこれらの混合物から選択される。

40

#### 【0019】

特定の実施形態では、少なくとも1つのTICは、アンモニアのような塩基性TICである。別の実施形態では、少なくとも1つのTICは、二酸化窒素又は塩素のような酸性TICである。

#### 【0020】

別の具体的な実施形態では、修飾MOFは、ペレット、顆粒、球体、円盤、モノリス体、不定形粒子、押出物、及びこれらの混合物から選択される形状に形成される。これらの形状を作る際に、バインダーが使用されても使用されなくてもよい。

#### 【0021】

50

さらに別の実施形態は、修飾MOFが、モノリス、球状支持体、セラミック発泡体、ガラス繊維、織布、不織布、膜、ペレット、押出物、不定形粒子、およびこれらの混合物から選択される固体支持体に堆積される。

【0022】

具体的な実施形態は、固体支持体が織布または不織布であり、および/または固体支持体または不織布がフェイシャルマスクの一部である場合である。

【0023】

本発明の別の実施形態は、本明細書に開示されるような少なくとも1つの含浸MOF組成物を含む装置である。一実施形態では、その装置は、本明細書に開示されるような含浸されたMOF組成物以外の吸着剤をさらに含んでいる。一実施形態では、他の吸着剤は、含浸されていないMOF組成物である。一実施形態では、他の吸着剤は、ゼオライトである。一実施形態では、他の吸着剤は、活性炭である。一実施形態では、装置は、本明細書に開示されるような少なくとも1つの含浸されたMOF組成物と他の吸着剤との混合物を含む。一実施形態では、装置は、本明細書に開示される少なくとも1つの含浸MOF組成物を含む層と、別の吸着剤を含む少なくとも1つの層とを含むアセンブリである。一実施形態では、装置は、活性炭を含む第1の層と、修飾MOF組成物を含む第2の層とを含む少なくとも2つの活性層のアセンブリを含む。そのような各装置において、修飾型金属有機構造体(MOF)組成物は、金属(M)がZr、V、Al、Fe、Cr、Ti、Hf、Cu、Zn、Ni、In、Ce、およびこれらの混合物から選択される金属イオン原子と、異なるコーナー金属単位の金属イオン原子を連結するリンカー分子とを含むコーナー金属単位を含むMOFと、MOFに含浸された無機金属(M')塩とを含み、リンカー分子は、アリアルアミノ基を含む少なくとも1つの有機配位子、またはアリアルアミノ基を含む少なくとも1つの有機配位子とアリアルアミノ基を含まない少なくとも1つの有機配位子との組み合わせから選択され、金属(M')は、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Mn、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Sn、Pb、およびこれらの混合物から選択され、修飾MOF組成物は、10Torrおよび25 で測定した少なくとも4mmol/gの最小静的アンモニア容量を有し、金属(M')塩含浸前のMOF組成物の容量と比較して、酸性TICに対するその容量を実質的に保持することを特徴とする。

【0024】

本発明のこれらおよび他の態様は、本発明の詳細な説明の後に明らかになるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本明細書及び特許請求の範囲を通して使用される「実質的に」は、少なくとも70%、少なくとも80%、少なくとも90%又は少なくとも95%を意味する。

【0026】

上述したように、本発明は、修飾型金属有機構造体(MOF)組成物、該組成物を用いたプロセス、該組成物の製造方法、および該組成物を含む装置に関する。本発明の修飾MOFは、MOFと、MOFに含浸された金属(M')塩を含む。MOFに含浸されているとは、MOFの表面または細孔に含浸されていることを意味する。

【0027】

MOFは、金属イオンと少なくとも二座の有機配位子との配位物である。MOFは、金属イオン原子と、高い表面積と均一なサイズの孔または予め定められた異なるサイズの孔を有する構造体を形成する分子であるリンカーすなわち配位子と、を含むコーナー金属単位で構成される。本発明のMOFを調製するために使用することができる金属(M)には、Zr、V、Al、Fe、Cr、Ti、Hf、Cu、Zn、Ni、Hf、In、Ce、およびこれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されるものではない。上記金属の好ましいセットまたはサブセットには、Zr、Al、Fe、Cu、またはZn、およびこれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。

【0028】

金属イオンと反応する有機配位子は、アリアルアミノ基を含む少なくとも一つの有機配

10

20

30

40

50

位子、またはアリールアミノ基を含む少なくとも一つの有機配位子とアミノ基を含まない少なくとも一つの有機配位子との組み合わせから選択することができる。アリールアミノ基を含む有機配位子の例としては、2-アミノベンゼン-1,4ジカルボン酸 ( $\text{NH}_2\text{-BDC}$ )、5-アミノイソフタル酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸およびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。アリールアミノ基を含まない有機配位子の例としては、テレフタル酸 ( $\text{BDC}$ )、イソフタル酸、安息香酸、トリメシン酸、アクリル酸、およびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。配位子がアリールアミノ基を含む少なくとも1つの有機配位子とアミノ基を含まない少なくとも1つの有機配位子の組み合わせである場合、アミノ含有：非アミノ含有配位子のモル比は、1：99～99：1または10：90～90：10または20：80～80：20または30：70～70：30または40：60～60：40または50：50と変化させることができる。また、合成後の方法によってMOFにアミノ官能性を付加することができることも本発明の範囲内である。アミノ官能性は、有機配位子での合成後の添加、またはコーナー金属単位での添加によって付加することができる。通常、有機リンカーでのアミノ基の付加は共有結合反応を伴い、コーナー金属単位での付加は、オープン金属部位に結合する、または主要構造特徴ではない構造体の構成要素を置換するキレート種を使用することになる。

#### 【0029】

具体的には、合成後にMOFを溶媒に懸濁させ、アリールアミノ基を有しない配位子をアリールアミノ基を有する配位子に置き換えることでアリールアミノ配位子を付加することが可能である。溶媒を除去し、過剰な配位子を新しい溶媒で洗浄することができる。この洗浄は、すべての過剰な配位子が除去されるまで繰り返される。アリールアミノ基を有する有機配位子の例としては、2-アミノベンゼン-1,4ジカルボン酸 ( $\text{NH}_2\text{-BDC}$ )、5-アミノイソフタル酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸およびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。合成後の配位子交換は、アリールアミノ基を含む少なくとも1つの有機配位子とアミノ基を含まない少なくとも1つの有機配位子の組み合わせを提供でき、アミノ含有：非アミノ含有配位子のモル比は、1：99～99：1または10：90～90：10または20：80～80：20または30：70～70：30または40：60～60：40または50：50と変化する。

#### 【0030】

本発明の組成物の別の態様は、MOFに含浸される無機金属 ( $\text{M}'$ ) 塩である。本発明の組成物を調製するために使用することができる  $\text{M}'$  金属は、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Mn、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Sn、Pbおよびこれらの混合物などがあるが、それだけに限られるわけではない。  $\text{M}'$  金属は、金属塩として存在し、MOFの表面またはMOFの細孔に含浸される。  $\text{M}$  および  $\text{M}'$  金属は、同じであることができ、または異なることができることが指摘されるべきである。  $\text{M}'$  金属は、  $\text{M}$  金属と異なることが好ましい。MOFに含浸される金属塩の量はかなり変わり得るが、通常、金属として約1重量%～約70重量%、または約5重量%～約65重量%または約10重量%～約60重量%または約15重量%～約55重量%または約20重量%～約50重量%または約25重量%～約45重量%である。無機  $\text{M}'$  塩は、ハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩、またはこれらの混合物から選択される無水塩または水和塩である。一実施形態では、  $\text{M}'$  塩は、水和または無水のハロゲン化物塩である。

#### 【0031】

本発明の金属含浸MOFは、以下の特性を有することを特徴とする。一つの特性は、10 Torrおよび25 °Cで測定された静的アンモニア容量が、少なくとも4mmol/g、または少なくとも5mmol/g、または少なくとも6mmol/g、または少なくとも8mmol/g、または少なくとも10mmol/g、または少なくとも15mmol/g、または少なくとも20mmol/gである。また、金属含浸MOFは、非含浸MOFと比較して、酸性TICに対する能力を実質的に保持することを特徴とする。特に、少なくとも1つの酸性TICに対するその吸着容量の約80%を保持する。MOFの一般的な特性の1つは、少なくとも1,000または少なくとも1,100または少なくとも1,200、または少なくとも1,300、または少なくとも1,400  $\text{m}^2/\text{g}$  の

ブルナウアー・エメット・テラー (BET) 表面積である。本発明の金属含浸MOFは、非含浸MOFのBET表面積 (SA) の少なくとも50%を保持することを特徴とする。

【0032】

本発明の別の態様は、金属含浸MOFを調製するためのプロセスである。この合成の最初のステップは、文献で知られている合成によってMOFを調製することである。

通常、所望の金属 (M) と配位子の溶液を調製する。金属 (M) は、金属塩として導入される。塩は、硝酸塩、ハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、オキシハロゲン化物、オキシ硝酸塩、オキシ硫酸塩、オキシ炭酸塩等とすることができる。使用できる塩の具体例としては、塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、塩化バナジウム、硫酸銅、塩化鉄、硝酸亜鉛、または炭酸亜鉛、およびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0033】

上記のように、使用する配位子は、アリールアミノ基を含む少なくとも1つの有機配位子であってもよいし、少なくとも1つのアリールアミノ基を含む有機配位子とアリールアミノ基を含まない有機配位子とを混合したものであってもよい。アミノ基を有する有機配位子の例としては、2-アミノベンゼン-1,4ジカルボン酸 (NH<sub>2</sub>-BDC)、5-アミノイソフタル酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、およびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。酸およびその混合物を挙げることができる。アミノ基を含まない有機配位子の例としては、テレフタル酸 (BDC)、イソフタル酸、安息香酸、トリメシン酸、アクリル酸、およびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。合成において、アミノおよび非アミノ含有配位子の混合物を使用する場合、それらは、上記のように、MOFにおいて所望のモル比になるようにモル比で添加される。金属塩と配位子のモル比も、MOF中の特定のモル比が達成されるように調整される。

20

【0034】

金属Mの供給源である金属化合物と1つ以上の配位子とを、溶媒または溶媒の混合物中で混合する。使用できる溶媒の例としては、アミド類、アルコール類、水およびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。具体的な溶媒としては、ジメチルホルムアミド、水、エタノール、イソプロパノール、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0035】

任意で、MOF合成中に反応混合物中に酸を存在させることができる。一実施形態では、MOF合成中に存在する酸は、モノカルボン酸を含む。一実施形態では、モノカルボン酸は、ギ酸、酢酸、安息香酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、およびこれらの混合物から選択することができる。一実施形態では、MOF合成中に存在する酸は、塩酸、硝酸、または硫酸などの無機酸、またはこれらの混合物をさらに含む。一実施形態では、MOF合成中に存在する酸は、モノカルボン酸と無機酸の混合物を含む。

30

【0036】

反応混合物が形成されると、すなわち、全ての構成要素が可溶化されると、反応混合物は、所望のMOFを形成する温度及び時間で反応される。反応温度は、約50 ~ 約200、または約75 ~ 約125 の温度で変化させることができる。反応混合物は、約1時間から約78時間、または約8時間から約48時間、または約12時間から約24時間から選択される時間、所望の温度で反応される。MOF粉末が形成されると、それは、濾過、遠心分離などの手段によって単離される。いくつかの実施形態では、単離されたMOFは、無機酸を含む酸組成物で洗浄することができる。任意選択で、酸洗浄は、1つ以上の無機酸と1つ以上の有機酸の混合物であり得る。好ましい無機酸には、塩酸、硝酸、および硫酸が含まれる。好ましい有機酸には、ギ酸が含まれる。湿潤MOFは、約40 ~ 約250 の温度、または約75 ~ 約150 の温度で乾燥される。湿潤MOFを乾燥させる時間は、実質的に変化し得るが、通常、約2時間から約14日間、または約8時間から約7日間、または約2日間から約7日間である。

40

【0037】

50

次に、MOFを金属M'の供給源である金属塩の溶液と接触させ、それによって金属(M')塩をMOFに含浸させる。M'金属は、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Mn、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Sn、Pbおよびこれらの混合物のいずれか1つまたは複数から選択可能である。塩は、ハロゲン化物を具体例とする金属の硝酸塩、ハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩等の1種以上から選択される無機塩であり得る。塩は、水和物または無水物の形態であることができる。具体例としては、塩化マグネシウム、塩化ニッケル、塩化マンガン、塩化亜鉛、硝酸ニッケル、硝酸マグネシウム、硫酸ニッケル、炭酸ニッケルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。一実施形態では、金属塩はNiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oである。一実施形態では、金属塩は、MgCl<sub>2</sub>(無水)である。一実施形態では、金属塩は、MnCl<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oである。一実施形態では、金属塩は、ZnCl<sub>2</sub>(無水)である。一実施形態では、金属塩は、ZnCl<sub>2</sub>の水和形態である。金属塩は、アルコール、水、アセトン、およびエーテルなどの溶媒に溶解される。この溶液は、室温から約65℃の温度で、約1分から約24時間の時間、MOFと接触される。その後、金属含浸MOFをろ過、遠心分離などにより単離し、約60℃から約200℃の温度で乾燥させる。

10

#### 【0038】

金属含浸MOFは、後述するように様々な形状に形成することができる。MOF粉末を成形体に形成するステップが使用される場合、含浸ステップは、バインダーを組み込むステップおよび成形体を形成するステップの前、間、または後に行うことができる。

#### 【0039】

20

一実施形態において、特定のプロセスは、以下のように含浸されたMOFの顆粒を調製することを含む。乾燥したMOF粉末をバインダーと混合し、その組み合わせを十分に混合する。使用できるバインダーには、有機バインダーと無機バインダーの両方が含まれる。無機バインダーの具体例としては、カオリン、アタパルジャイト、ペーナイトなどのクレー、アルミナ、シリカ、金属酸化物、およびこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。有機バインダーの具体例としては、ポリマー、例えばポリビニルピロリドン(PVP)、デンプン、ゼラチン、セルロース、セルロース誘導体、スクロース、ポリエチレングリコール、及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0040】

一実施形態では、まずMOFおよびバインダーを十分に混合し、次に所望の金属(M')塩を含む溶液をMOF/バインダー混合物に混和する。この含浸されたMOFは、所望のサイズの顆粒が得られるまで、約1分～約24時間の時間混合される。サイズの範囲が常に得られることが理解され、従って、顆粒は、所望のサイズまたはサイズ範囲を有する顆粒を分離するために、サイズ決定、すなわち篩い分けされる必要がある。顆粒のサイズ範囲は、修飾MOFの特定の用途に依存し、圧力損失、充填密度などの様々なパラメータに依存するだろう。約1190ミクロン(16mesh)～約841ミクロン(20mesh)、または約841ミクロン(20mesh)～約400ミクロン(40mesh)、または約595ミクロン(30mesh)～約297ミクロン(50mesh)の平均直径を有する顆粒が所望される。平均直径とは、おおよその球形を想定した平均直径を意味する。これは、顆粒が実際に球形であることを意味するのではなく、顆粒が所定の直径のメッシュふるいを通過することを意味する。所望の大きさの顆粒が得られたら、真空下で約50℃～約250℃の温度で、約0.1torrの圧力に達するのに必要な時間乾燥させ、修飾MOFを活性化させる。MOF組成物中にバインダーを組み込み、顆粒または他の形状体を形成する他の手段は、当業者には理解されるであろう。

30

40

#### 【0041】

記載されているように、本発明の金属含浸MOF組成物は、ガス流中の例えばTICである塩基性及び酸性汚染物質の両方を除去するために使用される。浄化される必要があり得るガス流には、空気流、産業ガス流、オフガス流(off-gassing streams)、または汚染ガス流が含まれるが、これらに限定されない。本発明の修飾MOFは、空気流から酸性および塩基性の汚染物質を除去するのに特に適している。本発明のMOFによって除去することができる汚染物質または有毒な工業化学物質には、アンモニア、臭素、三臭化ホウ素、塩化

50

臭素、三塩化ホウ素、三フッ化臭素、五フッ化臭素、フッ化カルボニル、塩素、五フッ化塩素、三フッ化塩素、クロロスルホン酸、ジクロルシラン、があるがそれだけに留まらない。二塩化エチルホスホン酸、フッ素、ホルムアルデヒド、臭化水素、塩化水素、シアン化水素、フッ化水素、ヨウ化水素、硝酸、二酸化窒素、四酸化窒素、三酸化窒素、ホスゲン、三塩化リン、四フッ化ケイ素、硫酸、塩化スルリル、四塩化チタン、六フッ化タングステンおよびこれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。

#### 【 0 0 4 2 】

修飾MOFが除去することができる汚染物質（酸性または塩基性）の量は、汚染物質の少なくとも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%、または少なくとも95%、または少なくとも99%である。一実施形態では、ガス流は空気流であり、汚染物質はNO<sub>2</sub>、および/またはアンモニアであり、修飾MOFは、空気流中のNO<sub>2</sub>の少なくとも80%またはアンモニアの少なくとも80%を除去する。別の実施形態では、入口および出口ポートを有する容器が、ガス流が流される修飾MOF材料で満たされ、それによって、少なくとも1つの塩基性汚染物質および少なくとも1つの酸性汚染物質が実質的に除去される。所望の除去量を達成するために、ガス流は、約10L/分～約500L/分の速度、または約30L/分～約200L/分の速度、または約50L/分～約120L/分の速度でMOFに流される。

#### 【 0 0 4 3 】

本発明の修飾MOF組成物は、粉末の形態で 사용할 ことができるが、ペレット、球体、円盤、モノリス体、不定形粒子、押出物などの種々の形状体にMOF組成物を形成することが有利な場合がある。これらの種類の形状を形成する方法は、当技術分野でよく知られている。粒状体を形成する特定の方法は、上記に記載されている。修飾MOF材料は、それ自体で、またはバインダーを含むことによって、様々な形状に形成することができる。バインダーを選択する場合、所望の成形体が形成された後に表面積および吸着容量に悪影響を及ぼさないようなバインダーを選択することが重要である。バインダーとして使用できる材料には、限定されないが、セルロース、シリカ、カーボン、アルミナ、およびこれらの混合物が含まれる。MOF組成物の成形体への成形は、MOFの含浸前、含浸中、または含浸後に行うことができる。

#### 【 0 0 4 4 】

成形工程では通常、修飾MOF組成物を溶媒またはバインダー + 溶媒と混合して、厚いペースト状材料を調製することを含む。ペースト状材料が形成されると、それを約1～4mmの穴を有するダイを通して押出し、様々な長さ、例えば2～50mmの押出物を形成することができる。ペースト、あるいは粉末そのものを高压で加圧して、ペレットや錠剤を形成することができる。形状を形成する他の手段としては、圧力成形、金属成形、ペレタイジング、造粒、押出し、圧延法、マルマーライジングなどがある。

#### 【 0 0 4 5 】

本発明のさらに別の態様では、金属含浸MOF材料は、モノリス、球状支持体、セラミック発泡体、ガラス繊維、織布、不織布、膜、ペレット、押出物、不定形粒子、およびこれらの混合物などの物品に堆積させることができるが、これらに限定されるものではない。所望の物品がモノリス、球状支持体、セラミック発泡体、ペレット、押出物、または不定形粒子である場合、MOF組成物のスラリーを調製し、ディッピング、スプレードライなどの手段によって物品に堆積させ、その後、乾燥し、任意で焼成する。膜の場合、膜上に直接修飾MOF組成物を形成することが可能である。本発明の金属含浸MOF組成物は、電気紡糸、直接結晶成長、および層別堆積などの技術によって、布（織布および不織布）またはポリマー上に堆積または分散させることができる。

#### 【 0 0 4 6 】

前の段落に記載された金属含浸MOF含有物品は、汚染物質を含む空気または他のガス流を浄化するためにそのまま使用することができる。空気または他のガス流は、物品、例えばモノリス、発泡体、膜、布を通して流すことができ、それによって金属含浸MOFは少なくとも1つの汚染物質の少なくとも一部を吸着する。金属含浸MOF物品は、様々な種類の

10

20

30

40

50

硬質容器に入れることもできる。例えば、押出物または錠剤または球体は、空気または他のガス流が流れるベッドに収容することができる。ベッドは、入口と出口を有するフィルタキャニスタのような様々なタイプのハウジングに入れることができる。布（織布及び不織布の両方）はまた、プリーツ状フィルタなどのフィルタに形成することができるが、これらに限定されない。このフィルタもまた、処理されるべき流れが流れるカートリッジなどの硬質容器に収容することができる。特定の実施形態では、カートリッジは、フェイスマスクの一部である。プリーツ状フィルタはまた、様々な形状およびサイズのフレームに支持され、ガス流はそれを通して流れることができる。フレームは、金属、木材、プラスチックなど、様々な種類の材料で作ることができるが、これらに限定されるものではない。ガラス繊維をグラスウールに成形し、硬質フィルタフレームに収容することができる。

10

#### 【0047】

金属含浸MOFは、本明細書に開示されるような少なくとも1つの含浸MOF組成物を含む装置で 사용할 ことができる。一実施形態では、装置は、本明細書に開示されるような含浸MOF組成物以外の吸着剤をさらに含んでいる。一実施形態では、他の吸着剤は、金属含浸されていないMOF組成物である。一実施形態では、他の吸着剤は、ゼオライトである。一実施形態では、他の吸着剤は、活性炭である。一実施形態では、装置は、本明細書に開示されるような少なくとも1つの含浸MOF組成物と他の吸着剤との混合物を含んでいる。一実施形態では、装置は、本明細書に開示される少なくとも1つの含浸MOF組成物を含む層と、別の吸着剤を含む少なくとも1つの層とからなる。一実施形態では、装置は、ガス流、例えば空気流が流される複数の層または粒子の非層状混合物を含むアセンブリまたは装置を含む。特定の実施形態では、ガス流に接触する第1の層は、金属含浸MOF層であり、第2の層は、活性炭、ゼオライト、または他の既知の吸着剤などの別の吸着剤を含む。別の実施形態では、ガス流は、最初に別の吸着剤を含む層と接触し、次いで修飾MOFを含む層と接触し得る。追加の層は、例えばホプカライト層など、必要に応じて追加することができる。例えば、2つの異なる金属含浸MOFの層を使用することができ、または金属含浸MOFおよび非含浸MOFの層を使用することができる。あるいは、2つ以上の修飾MOFを混合して1つの層を形成することができ、または層は金属含浸MOFおよび非含浸MOFから構成することができる。これらの層は、例えばキャニスターのような剛性構造物、または大きなガス流が浄化される場合、例えば商業ビルに入る空気流のような大きな容器に収容されることができ、ベッドに配置される。上記のように、層内の金属含浸MOFは、粉末の形態または上記の形状および形態のいずれであってもよい。

20

30

#### 【0048】

上記のような別の吸着剤として使用できる活性炭は、大部分が非晶質構造を有する、高多孔質、高表面積の吸着性材料である。主に芳香族配置の炭素原子をランダムな架橋で結合したものである。その秩序度は、出発原料や熱履歴によって変化する。水蒸気賦活された石炭の黒鉛板はある程度秩序立っているが、化学的に賦活された木材では、より非晶質の芳香族構造が見られる。ランダムな結合により、炭素層間に多数の亀裂、隙間、空隙を持つ非常に多孔質な構造が形成される。活性炭は、粉末（PAC）、顆粒（GAC）、押出成形品（EAC）の形態でなされることがある。この3つの形態はすべて、さまざまな粒子径で利用可能である。

40

#### 【0049】

修飾MOFと活性炭などの吸着剤を布（織布または不織布）に堆積させると、布をフェイスマスクの層として配置することができる。

#### 【0050】

活性炭または他の吸着剤と金属含浸MOFの層を含むプリーツ状シートを形成することができる。プリーツ状シートは、フィルタキャニスタなどの様々な配置に形成することができ、またはプラスチック、木材、金属、段ボールなどの様々な材料で作ることができるフレームなどの剛性容器に収容することができる。

#### 実施例

##### 実施例1：金属含浸Zr(NH<sub>2</sub>-BDC)の合成

50

## 【 0 0 5 1 】

UiO-66-NH<sub>2</sub>としても知られるZr(BDC-NH<sub>2</sub>)は、文献にある手順で調製された。一般に、その手順は、NH<sub>2</sub>-BDC配位子をDMF（ジメチルホルムアミド）のような溶媒に溶解し、次にギ酸を加え、次いで溶液を約90 の温度に加熱して、ZrO（NO<sub>3</sub>）を加え、しばらく反応させてMOFを提供することを含んでいた。MOF粉末を単離し、DMFおよびアセトンで洗浄し、塩酸で洗浄し、約100 の温度で約12時間の時間乾燥させた。

## 【 0 0 5 2 】

30mLバイアル瓶に、上記で合成したZr（NH<sub>2</sub>-BDC）MOFを200mg加えて。この粉末に、NiCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>（無水）、またはMnCl<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O、またはZnCl<sub>2</sub>（無水）のいずれかを0.936 mmol加え、その後、NiCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>OとMgCl<sub>2</sub>（無水）試料にはメタノール10 mLを、または、ZnCl<sub>2</sub>（無水）試料にはアセトンを加えた。混合物を含むバイアルを1分間超音波処理し、その後、メタノールまたはアセトンの大部分を蒸発させた。得られた固体は、100 で一晩乾燥させた。

10

実施例2：バインダーを用いたMgCl<sub>2</sub>修飾Zr(NH<sub>2</sub>-BDC)の合成

## 【 0 0 5 3 】

MOFを80 で乾燥させて10～15%の水和レベルを達成したことを除いて、実施例1の手順に従ってZr（NH<sub>2</sub>-BDC）を調製した。パンミキサーに、Zr（BDC-NH<sub>2</sub>）1948gを3重量%のPVPと共に加え、混合物を徹底的に混合した。MOFのおおよその細孔容積に希釈した飽和MgCl<sub>2</sub>溶液328mLを用いて、希釈MgCl<sub>2</sub>溶液の混合物を調製した。これを混合物に添加した。この新しい混合物を、顆粒が形成されるまで混合し続けた。この顆粒を篩い分けし、所望のサイズの顆粒を、動的圧力（<0.1Torr）に達するまで真空下100 で乾燥させた。

20

実施例3：バインダーを用いたZnCl<sub>2</sub>修飾Zr(NH<sub>2</sub>-BDC)の合成

## 【 0 0 5 4 】

Zr(NH<sub>2</sub>-BDC)を、実施例1の手順で調製した。この材料を、コロイド状シリカ溶液とパンミキサーの中で混合して、圧縮可能な混合物とした。この材料をロール圧縮し、所望のサイズに粉砕した。次いで、この材料を、最終MOF製品に所望の垂鉛負荷を提供するように選択された濃度のZnCl<sub>2</sub>/アセトン溶液に約20時間浸漬させた。浸漬後、材料を空気乾燥させ、同じコロイド状シリカ溶液で再度コーティングを行った。この材料を空気乾燥させ、次に、動的圧力（<0.1Torr）に達するまで真空下100 で乾燥させた。

30

## 【 0 0 5 5 】

以下の実施例において、全てのアンモニア吸着及び脱着測定は、絶対圧への投与及び3秒間の平衡化間隔の使用により、Micromeritics 3Flex Surface Characterization Analyzer（Micromeritics, Norcross GA）において25 で実施された。

## 【 0 0 5 6 】

以下の実施例では、特に断らない限り、すべてのN<sub>2</sub>ガス吸着および脱着測定は、77KでMicromeritics Tristar II 3020 system（Micromeritics, Norcross, GA）で実施された。それぞれの測定では、75-200mgの間の試料を採用した。N<sub>2</sub>に対する比表面積は、Brunauer-Emmet Teller（BET）モデルを用いて、0.005 P/Po 0.05の範囲で計算された。N<sub>2</sub>吸収量はP/Po = 0.9で測定した。ここでP/Poは大気圧に対する測定圧力である。

40

## 【 0 0 5 7 】

実施例4：吸収量テスト

表1. Zr(NH<sub>2</sub>-BDC)金属の含浸量とNH<sub>3</sub>吸収量 (mmol/g at 25 , 10Torr)

【表 1】

| 金属塩<br>(提供)               | M' 負荷<br>(重量%) | NH <sub>3</sub> 吸収量 | N <sub>2</sub> 吸収量(cc/g)<br>77° Kで | BET表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|---------------------------|----------------|---------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| None                      | 0%             | 3.7                 | 317                                | 1290                          |
| NiCl <sub>2</sub> (Ex. 1) | 25%            | 12.2                | 151                                | 464                           |
| NiCl <sub>2</sub> (Ex. 1) | 17%            | 8.7                 | 286                                | 692                           |
| MnCl <sub>2</sub> (Ex. 1) | 16%            | 8.5                 | 153                                | 503                           |
| MgCl <sub>2</sub> (Ex. 2) | 8%             | 7.9                 | 218                                | 697                           |
| MgCl <sub>2</sub> (Ex. 1) | 5%             | 7.3                 | 158                                | 626                           |
| MgCl <sub>2</sub> (Ex. 1) | 3%             | 7.2                 | 281                                | 1120                          |
| MgBr <sub>2</sub> (Ex. 1) | 6%             | 7.9                 | 110                                | 395                           |
| ZnCl <sub>2</sub> (Ex. 3) | 2%             | 5.5                 | 203                                | 768                           |
| ZnCl <sub>2</sub> (Ex. 3) | 4%             | 8.0                 | 151                                | 411                           |

10

## 【0058】

Zr(NH<sub>2</sub>-BDC)MOFを含浸させるために様々な金属塩を使用することで、金属含浸MOFのアンモニアに対する吸着容量を増加させることができることがわかった。さらに、MOFに含浸させる金属塩の量を増やすと、アンモニア吸着量が増加することが示された。しかし、予想通り、表面積は金属塩の負荷が増えるにつれて減少する。

20

## 【0059】

Cl<sub>2</sub>吸収量は以下のように測定された。Cl<sub>2</sub>ガスは混合バラストに注入され、その後10,000mg/m<sup>3</sup>の濃度となるように加圧された。次に、バラストの内容物を乾燥条件下で希釈空気流と混合し、チャレンジ濃度2,000mg/m<sup>3</sup>を達成した。この混合気流は、20℃に温度制御されたウォーターバスに浸漬された吸着剤ベッドを通過した。各サンプルの約50m<sup>3</sup>が内径4mmのチューブに詰められ、これはベッド深さ4mm、滞留時間約0.15秒に相当する。その後、流出ストリームは11.7 eVランプの光イオン化検出器を備えた連続動作するヒューレット・パッカード5890シリーズIIガスクロマトグラフに通過させた。負荷量は、飽和状態での破過曲線を積分することによって計算された。

30

表2. Zr(NH<sub>2</sub>-BDC)金属の含浸と25℃、10torrでのCl<sub>2</sub>吸収量

【表 2】

| 金属塩               | 負荷(重量%) | Cl <sub>2</sub> 吸収量(mmol/g) |
|-------------------|---------|-----------------------------|
| None              | 0%      | 2.7                         |
| NiCl <sub>2</sub> | 25%     | 3.1                         |
| MgCl <sub>2</sub> | 5%      | 2.6                         |

40

## 【0060】

表2は、塩化ニッケルまたは塩化マグネシウムを含浸させたZr(NH<sub>2</sub>-BDC)が、含浸させていないMOFの塩素(酸性TIC)吸着容量を保持していることを示している。同じ金属含浸MOFではアンモニア吸着量が増えていることから(表1参照)、これは予想外の結果である。塩基性TICと酸性TICの両方を相当量吸着するMOFの能力は、これまで観察されることがない。

実施例5: 破過(ブレイクスルー)テスト

## 【0061】

一定量のZr(NH<sub>2</sub>-BDC) (0.25g)をブレイクスルー系に充填した。最初のサンプルは金

50

属を含浸しておらず、他のサンプルは表3に記載した金属を含浸していた。窒素パージの後、Heガス中に250ppmのアンモニアを含む気流を導入し、50標準立方センチメートル/秒（sccms）、25 でMOFに流した。出口濃度が100ppmを測定したとき、ブレイクスルー時間を記録した。

表3 Zr(NH<sub>2</sub>-BDC)のNH<sub>3</sub>ブレイクスルーに対する金属含浸の影響

【表 3】

| 金属塩               | 負荷(重量%) | Cl <sub>2</sub> 吸収量(mmol/g) |
|-------------------|---------|-----------------------------|
| None              | 0%      | 2.7                         |
| NiCl <sub>2</sub> | 25%     | 3.1                         |
| MgCl <sub>2</sub> | 5%      | 2.6                         |

10

【 0 0 6 2 】

表3の結果から、Zr(NH<sub>2</sub>-BDC)MOFに金属塩（MgCl<sub>2</sub>）を含浸させると、破過時間が最大93%増加することがわかった。ブレイクスルーは金属塩の濃度に依存し、8重量%のマグネシウム負荷で最大のブレイクスルーとなった。

【 0 0 6 3 】

前述は特定の実施形態に言及しているが、本発明はそのように限定されないことが理解されよう。開示された実施形態に様々な変更を加えることができ、そのような変更は本発明の範囲内にあることが意図されていることは、当業者には思い当たるであろう。

20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

アメリカ合衆国 6 0 0 7 7 イリノイ スコーキー ラモン アベニュー 8 0 2 5

(72)発明者 フューラー、パトリック エメット

アメリカ合衆国 6 0 0 7 7 イリノイ スコーキー ラモン アベニュー 8 0 2 5

(72)発明者 セグフリード、ジョン ポール

アメリカ合衆国 6 0 0 7 7 イリノイ スコーキー ラモン アベニュー 8 0 2 5

(72)発明者 グロイ、ランディ ダニエル

アメリカ合衆国 6 0 0 7 7 イリノイ スコーキー ラモン アベニュー 8 0 2 5

(72)発明者 ウェルス、ジェフリー ローレン

アメリカ合衆国 6 0 0 7 7 イリノイ スコーキー ラモン アベニュー 8 0 2 5

(72)発明者 ワン、ティモシー チアーン

アメリカ合衆国 6 0 0 7 7 イリノイ スコーキー ラモン アベニュー 8 0 2 5

(72)発明者 アルゲタ ファハルド、エドウィン アルフォンソ

アメリカ合衆国 6 0 0 7 7 イリノイ スコーキー ラモン アベニュー 8 0 2 5

審査官 阪▲崎▼ 裕美

(56)参考文献 国際公開第2 0 1 7 / 2 2 3 0 4 6 ( WO , A 1 )

特開平0 3 - 2 9 6 4 3 4 ( JP , A )

米国特許第0 9 4 7 4 9 9 7 ( US , B 1 )

米国特許出願公開第2 0 0 9 / 0 1 9 8 0 7 9 ( US , A 1 )

中国特許出願公開第1 0 6 7 8 4 8 9 5 ( CN , A )

国際公開第2 0 1 8 / 0 6 2 5 0 4 ( WO , A 1 )

特開平0 5 - 0 1 5 5 7 6 ( JP , A )

米国特許出願公開第2 0 0 9 / 0 3 0 5 0 4 0 ( US , A 1 )

中国特許出願公開第1 1 5 3 5 3 6 3 8 ( CN , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl. , DB名)

B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 2 0 / 2 8 , 2 0 / 3 0 - 2 0 / 3 4

B 0 1 D 5 3 / 0 2 - 5 3 / 1 2

B 0 1 D 5 3 / 3 4 - 5 3 / 7 3 , 5 3 / 7 4 - 5 3 / 8 5 , 5 3 / 9 2 , 5 3 / 9 6

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )