

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6336396号  
(P6336396)

(45) 発行日 平成30年6月6日(2018.6.6)

(24) 登録日 平成30年5月11日(2018.5.11)

(51) Int. Cl.	F I		
<b>CO2F 1/28 (2006.01)</b>	CO2F 1/28	L	
<b>BO1J 20/06 (2006.01)</b>	BO1J 20/06	A	
<b>BO1J 20/08 (2006.01)</b>	BO1J 20/06	B	
<b>BO1J 20/04 (2006.01)</b>	BO1J 20/08	A	
<b>BO1J 20/10 (2006.01)</b>	BO1J 20/08	C	
請求項の数 15 (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2014-542953 (P2014-542953)	(73) 特許権者	512312381
(86) (22) 出願日	平成24年11月20日 (2012.11.20)		インディアン インスティテュート オブ
(65) 公表番号	特表2015-504364 (P2015-504364A)		テクノロジー
(43) 公表日	平成27年2月12日 (2015.2.12)		インド 600036 ステイト オブ
(86) 国際出願番号	PCT/IB2012/002885		タミル ナードゥ チェンナイ アイアイ
(87) 国際公開番号	W02013/076581		ティー ポストオフィス
(87) 国際公開日	平成25年5月30日 (2013.5.30)	(74) 代理人	100094569
審査請求日	平成27年11月18日 (2015.11.18)		弁理士 田中 伸一郎
(31) 優先権主張番号	4062/CHE/2011	(74) 代理人	100088694
(32) 優先日	平成23年11月24日 (2011.11.24)		弁理士 弟子丸 健
(33) 優先権主張国	インド (IN)	(74) 代理人	100084663
前置審査			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 水精製のための多層有機-テンプレート-ペーマイト-ナノアーキテクチャ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

吸着性組成物を調製するための方法であって、  
有機-テンプレート-ペーマイト-ナノアーキテクチャ(OTBN)上で金属オキシ水酸化物、金属水酸化物、および金属酸化物の少なくとも1つのナノスケール層を形成する工程を含み、

前記OTBNが、キトサンを含む酸可溶性バイオポリマを含み、

前記ナノスケール層の粒子サイズは3ナノメートル未満であり、前記吸着性組成物は飲料水からフッ化物を除去するために使用されることを特徴とする、方法。

【請求項2】

アルカリ媒質を使用して金属前駆体を加水分解して、前記金属オキシ水酸化物、前記金属水酸化物、および前記金属酸化物の少なくとも1つのナノスケール層を形成する工程をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記ナノスケール層を形成する工程は、  
前記金属前駆体をOTBNと接触させて、金属イオン-OTBN複合物を形成させる工程と、

前記金属イオン-OTBN複合物を塩基と接触させて、前記OTBN上の前記金属オキシ水酸化物、前記金属水酸化物、および前記金属酸化物の少なくとも1つのナノスケール層を形成させる工程と

を含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記金属イオン - O T B N 複合物を塩基と接触させる工程によって形成された沈殿物を濾過し、水で洗浄する工程をさらに含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

濾過して洗浄した沈殿物を乾燥させ、水分を除去する工程をさらに含み、乾燥は、60 未満の温度で実施されて、第 1 の材料が形成される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記乾燥が、空気乾燥および天日乾燥の少なくとも 1 つを含む、請求項 5 に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、およびそれらの組み合わせの少なくとも 1 つを含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 8】

前記吸着性組成物が、飲料水からフッ化物およびヒ素の少なくとも 1 つを除去するために使用され、10 mg / L の初期フッ化物濃度で 100 mg / g を超えるフッ化物吸着容量を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記 O T B N が、均一水性分散物、水性媒質に懸濁させた水不溶性顆粒、およびそれらの組み合わせの形態である、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 10】

前記金属前駆体が、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、銀、亜鉛、ランタン、セリウム、ジルコニウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、およびそれらの組み合わせの塩の少なくとも 1 つを含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 11】

前記金属前駆体が、硫酸アルミニウムを含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 12】

前記金属前駆体が、少なくとも硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド、酢酸アルミニウム、およびそれらの組み合わせを含む、請求項 2 に記載の方法。

30

【請求項 13】

前記ナノスケール層の厚さが、1 nm ~ 10 nm の範囲である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記 O T B N の存在下でアルカリ媒質を使用することにより、キトサンを加水分解する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記吸着性組成物はキャンドル、成形多孔性ブロック、ろ床、カラム、パッケージ、サシェおよび袋の少なくとも 1 つの形態で使用される、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本開示は、水精製の分野、特定的には、水精製のために使用される有機 - テンプレート - ベーザイト - ナノアーキテクチャ (organic - templated - boehmite - nanoarchitecture) (O T B N) に関する。

【背景技術】

【0002】

きれいな飲料水の入手は世界中で、とりわけ発展途上および未開発国では主な健康問題である。水を汚染する主な汚染物質の中で、主なものとしては、生物 (例えば細菌およびウイルス)、無機 (例えばフッ化物、ヒ素、鉄) および有機 (例えば駆除剤、揮発性有機

50

物)種が挙げられる。世界中の様々な政府による取り組みが、各国の人々のきれいな飲料水の入手を確保するためのプロジェクトをサポートし続けている。しかしながら、技術コストが、多くの場合、手の届く限界を超えたままであるので主な問題であり続け、これは結局貧困者に影響を与え、というも彼等はきれいな飲料水を買うことができないからである。

#### 【0003】

貧困者がきれいな飲料水を手に入れないことのために苦しんでいるという事実は、様々な源により集められた様々な統計にわたって一般的である。そのため、使用可能な最先端技術の値ごろ感を改善するために技術介入を実施することが重要である。これは、人々の健康をグローバルに改善するのに大きな役割を果たし得る。

10

#### 【0004】

アルミニウムに基づく組成物は飲料水から無機アニオン、例えばフッ化物およびヒ酸を除去するために徹底的に研究されている。アルミニウムに基づく組成物の使用は他の吸着剤と比べて、その比較的高いフッ化物吸着容量のために、水からのフッ化物吸着により適切である。その上、アルミニウムに基づく組成物は、追加の前/後濾過を必要としない。アルミニウムに基づく組成物の能力の様々な改善が、今日までに提案されている。実際には、現場使用における全てのアルミニウムに基づく組成物は、主として水精製のコストを低減させるために、頻繁な再生を要求する。しかしながら、伝統的に従われる再生の実行、すなわち、アルカリ処理後の酸性化は、スラッジ中の高いフッ化物濃度、水中でのアルミニウムのリーチングおよびスラッジの高い溶解塩量により引き起こされる水源の二次汚染につながる。先行技術はアルミニウムに基づく組成物を用いたフッ化物除去に関し、関連するチャレンジは我々の以前のインド特許出願1529/CHE/2010号(この全内容は本明細書で参照により組み込まれる)において詳細にカバーされる。

20

#### 【0005】

インド特許出願1529/CHE/2010号は、アルミニウムオキシ水酸化物-キトサン複合物を室温で生成する方法を記載する。吸着性組成物には多くの利点があり、室温でのグリーンケミストリーに基づく調製、バインダーを含まない顆粒化、濾過可能性/洗浄可能性の容易さおよび混合金属水酸化物/酸化物の調製のための適合するのが容易な方法が挙げられる。

#### 【0006】

インプットフッ化物が1-10mg/Lで変動する場合、500mg/Lの吸着剤投与量は、0.5ppm未満にフッ化物濃度を除去するのに十分であることが報告された。アルミニウムオキシ水酸化物-キトサン複合物は、脱イオン水中10mg/Lの初期フッ化物濃度で、53mg/g超のフッ化物吸着容量を示す。地下水中の競合アニオンの存在のために、組成物のフッ化物吸着容量は減少し、地下水中のインプットフッ化物濃度が1-10mg/Lで変動する場合、1.5g/Lの吸着剤投与量が0.5ppm未満にフッ化物濃度を除去するために必要とされる。材料のコストはおおよそ350インドルピー/kgである。これは、5インドルピー/10Lの材料コストに転換できる(一家族が10Lのフッ化物を含まない飲料水/日を必要とすると仮定する)。

30

#### 【0007】

さらに、下記先行技術文書が、アルミニウムおよび/またはキトサンに基づく組成物を使用する様々なフッ化物除去技術を開発しようと企図している:

1. Miretzky P., Cirelli A. F., Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review, Journal of Fluorine Chemistry 132 (2011) 231-240;

2. Jagtap S., Yenkie M.K., Das S., Rayalu S., Synthesis and characterization of lanthanum impregnated chitosan flakes for fluoride removal in water, Desalination 273 (

40

50

2011)267-275;

3. Fluoride removal from water by adsorption - A review, Bhatnagar A., Kumar E., Mikka Sillanpaa M., Chemical Engineering Journal, 171 (2011) 811-840; および

4. Liu R., Gong W., Lan H., Gao Y., Liu H., Qu J., Defluoridation by freshly prepared aluminum hydroxides, 175 (2011) 144-149.

【0008】

先行技術の方法および組成物は、大体において水からのフッ化物除去に有効であるが、改善の余地がある。例えば、吸着性組成物の低減されたコストであっても、インドの家族のいくらかにとっては依然として高すぎるままである。主に、水精製組成物は下記条件を満たすことが期待される：

10

【0009】

第1に、吸着性組成物は家族レベルで実施可能でなければならず、すなわち、高い吸着動力学および低い空筒接触時間を示すべきである。第2に、吸着性組成物は再生を要求してはならず、よって、全ての二次汚染を生成させてはならない。第3に、吸着性組成物は、使いやすく、維持しやすくなければならず、すなわち、いずれの前/後濾過をも必要としてはならない。第4に、吸着剤投与量は全てのインプット濃度を低減させることができなければならず、これは、フッ化物除去のために使用される水のためのインド国立衛生財

20

【0010】

前記記述を考慮すると、先行技術の方法および組成物と関連する前記問題および他の短所に対処することが必要である。これらの要求および他の要求は本開示の水精製組成物により満足させられる。全世界でまん延したフッ化物汚染を考慮すると、本発明の水精製組成物は、ユースポイント水フィルターを提供するために使用することができるので、社会の健康に大きなプラス効果を有するであろう。

30

【発明の概要】

【0011】

発明の目的(複数可)によれば、本明細書で具体化され、広く記載されるように、この開示は、1つの態様では、水精製に関する。特に、本開示は有機-テンプレート-ペーライト-ナノアーキテクチャ上の金属酸化物/水酸化物のナノスケールシェルに関する。

【0012】

本発明の目的は、高い吸着動力学および低い空筒接触時間を示し、一家族レベルで容易に実施可能である吸着複合物を提供することである。

【0013】

本発明の別の目的は、再生を必要とせず、よって、二次汚染を有さない吸着複合物を提供することである。

40

【0014】

本発明のさらに別の目的は、使いやすく、維持しやすい吸着性組成物を提供することであり、すなわち、吸着組成物はいずれの前/後濾過をも必要としてはならない。

【0015】

本発明のさらに別の目的は、10 ppm未満~1 ppm未満である、インプット濃度を低減することができる吸着剤投与量を提供することである。

【0016】

本発明のさらに別の目的は、水精製のコストを3インドルピー未満/10Lの精製水まで最小に抑える、および吸着剤の量を2-3g/10Lの精製水まで最小に抑えることで

50

ある。

【0017】

1つの態様では、水からフッ化物を除去するための吸着性組成物が提供される。吸着組成物は有機-テンプレート-ペーサイト-ナノアーキテクチャ(OTBN、「コア」と呼ばれる)上の金属オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物のナノスケールシェルを含む。シェルのサイズは約3nm未満であり、これは水からの高いアニオン吸着容量を示す。約3nm未満サイズのナノスケール金属水酸化物の調製は、OTBNの表面上での金属イオンの沈殿により達成される。シェル中アルミニウムのコア中アルミニウムに対する重量比(Al<sub>シェル</sub>:Al<sub>コア</sub>)が90%に到達すると、最高フッ化物吸着容量が達成される。その結果として、OTBNと比べて、フッ化物吸着容量の100%改善が報告されている。

10

【0018】

別の態様では、地下水中のインプットフッ化物濃度が1-10mg/Lで変動する場合、0.75g/Lの吸着剤投与量が、0.5ppm未満にフッ化物濃度を除去するために要求される。これは、2.5インドルピー/10Lの水の材料コストに転換され;前に報告された組成物と比べて材料コストの50%低減が得られる。

【0019】

1つの態様では、OTBN(「コア」)上のナノスケール多層金属オキシ水酸化物(「シェル」)の顆粒状複合物が提供される。顆粒状複合物はゲル形態のOTBN上での多層の形成により調製される。別の態様では、顆粒状複合物は、固体形態のOTBN上での多層の形成により調製される。

20

【0020】

別の態様では、本開示はOTBN上でナノスケール金属酸化物/水酸化物/オキシ水酸化物シェルを調製するための方法を提供する。一般的な態様では、方法は、金属前駆体を、水性媒質中のゲル状態のOTBNと接触させ、その後、得られた混合物を塩基と接触させることを含む。別の態様では、水性媒質中の金属前駆体が固体状態のOTBNが接触させられ、得られた混合物が塩基と接触させられる。

【0021】

様々な態様では、金属前駆体としては、金属の塩またはその溶液が挙げられる。様々な態様では、金属成分としては、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、銀、亜鉛、ランタン、セリウム、ジルコニウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、またはそれらの組み合わせが挙げられる。別の態様では、金属前駆体としては、硫酸アルミニウムを含むアルミニウム塩の溶液が挙げられる。別の態様では、金属前駆体としては、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド、またはそれらの組み合わせを含むアルミニウム塩の溶液が挙げられる。別の態様では、金属前駆体は、任意の所望の比、例えば、例として、約20:1~約1:20、例えば、約20:1、10:1、5:1、2:1、1:1、1:2、1:5、1:10、および1:20の2つ以上の個々の金属前駆体の混合物を含む。

30

【0022】

金属前駆体の加水分解で使用される塩基としては、任意の好適な塩基、例えば水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、またはそれらの組み合わせが挙げられる。他の態様では、他の塩基または塩基の組み合わせおよび/またはその溶液を使用することができ、本発明は特定の塩基に制限されることを意図しない。1つの態様では、塩基が金属前駆体およびOTBNの混合物に添加されると、金属イオンが加水分解し、ナノスケール層の形態でOTBN表面上に沈殿する。塩基により金属前駆体が沈殿すると、OTBN上のナノスケール金属水酸化物/酸化物/オキシ水酸化物シェルを含む半固体沈殿物が形成する。1つの態様では、得られたシェル層の厚さは約1nm~約10nmの範囲である。別の態様では、得られたシェル層の厚さは約1nm~約5nmの範囲である。半固体沈殿物は、典型的には濾過および大量の水による洗浄、続いて乾燥に供せられ、所望の顆粒状複合物が得られる。

40

【0023】

50

様々な態様では、本発明はOTBN上で金属酸化物/水酸化物のナノスケールシェルを調製するための方法を提供する。別の態様では、組成物は、飲料水から無機アニオン、例えばヒ素およびフッ化物を除去するために使用することができる。

【0024】

発明の追加の態様および利点は、一部は詳細な説明およびその後のいずれかの特許請求の範囲で明記され、一部は詳細な説明から誘導され、または発明の実施により学習することができる。以下で記載される利点は、添付の特許請求の範囲で特に指摘される要素および組み合わせにより実現され、達成されるであろう。前記概要および下記詳細な説明はどちらも例示であり、説明にすぎず、開示される発明を制限するものではないことが理解されるべきである。

10

【0025】

この明細書に組み込まれ、その一部を構成する添付の図面は、いくつかの態様を図示し、記述と共に、発明の原理を説明するのに役立つ。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明の一態様による、組成物の調製のための方法に関与する化学反応の概略図である。

【図2】本発明の一態様による、(a)合成されたままの母材OTBN(AlOOH(JCPDS 21-1307)の標準反射に対し指数づけされる)、(b)ナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBN(シェル内のAl量のOTBN内のAl量に対する比=0.45)および(c)OTBN上にコートされたナノスケール水酸化アルミニウム(シェル内のAl量のOTBN内のAl量に対する比=0.9)のXRDパターンを示す。

20

【図3】本発明の一態様による、OTBN上にコートされたナノスケール水酸化アルミニウムのTEM画像を示す。

【図4】本発明の一態様による(a)ナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBNおよび(b)100mg/Lフッ化物に曝露されたナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBNのXPSサーベイスペクトルを示し、F処理された組成物における吸着されたフッ化物の存在ならびに硫酸イオンの消失が確認される。

【図5】本発明の一態様による、100mg/Lフッ化物への曝露(a)前および(b)後の、吸着性組成物に対する(A)Al 2p、(B)O 1s、(C)F 1sおよび(D)S 2pのXPSスペクトルを示す。

30

【図6】本発明の一態様による、ナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBNのEDAXスペクトルを示し、挿入図は試料のAl K、O K、C KおよびS Kの元素X線画像、対応するSEM画像、および元素定量を示す。

【図7】本発明の一態様による、5mg吸着剤投与量(脱イオン水中)での、100mg/Lフッ化物への曝露後のナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBNのEDAXスペクトルを示し、挿入図は試料のAl K、O K、C K、F KおよびS Kの元素X線画像、対応するSEM画像、および元素定量を示す。

【図8】本発明の一態様による、(a)OTBNの吸着容量、および(b)脱イオン水中吸着剤投与量の関数としてのナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBNの吸着容量を示す(初期フッ化物濃度=10mg/L)。

40

【図9】本発明の一態様による、変化するナノスケールシェル中のアルミニウム量対コア中のアルミニウム量の関数としての、ナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBNの吸着容量を示す(初期フッ化物濃度=10mg/L、地下水)。

【発明を実施するための形態】

【0027】

本発明は下記発明の詳細な説明およびその中に含まれる実施例を参照することにより、より容易に理解することができる。

【0028】

本化合物、組成物、物品、システム、装置、および/または方法を開示し、記述する前

50

に、それらは、別記されない限り特定の合成方法に、別記されない限り特定の試薬に限定されず、そのようなものとして、当然変化し得ることが理解されるべきである。本明細書で使用される専門用語は特定の態様を記載する目的のためのものにすぎず、制限することを意図しないこともまた理解されるべきである。本明細書に記載されるものと類似する、またはこれと等価ないずれの方法および材料も本発明の実施または試験において使用することができるが、例示的な方法および材料を以下、説明する。

【0029】

本明細書で言及される全ての刊行物は、引用される刊行物が関連する方法および/または材料を開示および説明するために、参照により本明細書に組み込まれる。

【0030】

定義

別に規定されない限り、本明細書で使用される全ての技術および科学用語は、この発明が属する分野の当業者により普通に理解されるものと同じ意味を有する。本明細書に記載されるものに類似する、またはこれと等価ないずれの方法および材料も本発明の実施または試験において使用することができるが、例示的な方法および材料を以下、説明する。

【0031】

明細書および添付の特許請求の範囲では、単数形「1つの(a、an)」および「その(the)」は、文脈で明確に別記されない限り複数の指示対象を含む。よって、例えば、「1つの金属」への言及は2つ以上の金属の混合物を含む。

【0032】

範囲は本明細書では「約」1つの特定の値から、および/または「約」別の特定の値までとして表すことができる。そのような範囲が表される場合、別の態様は1つの特定の値から、および/または他の特定の値までを含む。同様に、先行詞「約」の使用により、値が近似値として表される場合、特定の値は別の態様を形成することが理解されるであろう。範囲の各々の終点は、他の終点と関連して、および他の終点とは独立しての両方で重要であることがさらに理解されるであろう。多くの値が本明細書で開示され、各値はまた、本明細書では、その値自体に加えて「約」その特定の値として開示されることもまた理解される。例えば、値「10」が開示される場合、「約10」もまた開示される。2つの特定の単位間の各単位もまた開示されることもまた理解される。例えば、10および15が開示される場合、11、12、13、および14もまた開示される。

【0033】

本明細書では、「任意的な」または「任意で」という用語は、その後に記載される事象または状況が起こり得る、または起こり得ないこと、その記載は前記事象または状況が起こる場合およびそれが起こらない場合を含むことを意味する。

【0034】

本発明の組成物を調製するために使用される構成成分ならびに本明細書で開示される方法内で使用される組成物自体が開示される。これらのおよび他の材料は本明細書で開示され、これらの材料の組み合わせ、サブセット、相互関係、群、などが開示されるが、これらの化合物の各々の様々な個々のおよび集合的な組み合わせおよび順列の特定の言及が明確に開示されない場合、各々が本明細書で具体的に企図され、記載されることが理解される。例えば、特定の化合物が開示され、記載され、化合物を含む多くの分子に対して可能な多くの改変が記載される場合、化合物の各および全ての組み合わせおよび順列および特定の反対のことが示されない限り可能な改変が具体的に企図される。よって、分子A、B、およびCのクラス、ならびに、分子D、E、およびFのクラスが開示され、組み合わせ分子の例、A-Dが開示される場合、各々が個々に列挙されなくても、各々が個々に、または集合的に組み合わせを意味するように企図され、A-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-E、およびC-Fが開示されたと考えられる。同様に、これらのいずれのサブセットまたは組み合わせもまた開示される。よって、例えば、A-E、B-F、およびC-Eのサブ群が開示されと考えられるであろう。この概念は本出願の全ての態様、例えば、限定はされないが、本発明の組成物の製造および使用方法における工程

10

20

30

40

50

に当てはまる。よって、実行することができる様々な追加の工程が存在する場合、これらの追加の工程の各々は、発明の方法の任意の特定の実施形態または実施形態の組み合わせを用いて実施することができることが理解される。

【0035】

本明細書で開示される材料の各々は、市販され、および/または、その製造方法は当業者に知られている。

【0036】

本明細書で開示される組成物はある一定の機能を有することが理解される。開示される機能を実施するためのある一定の構造的な要求が本明細書で開示され、開示される構造と関連する同じ機能を実施することができる様々な構造が存在すること、これらの構造は典型的には同じ結果を達成することが理解される。さらに、ここで示される結果は発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。

【0037】

実験的方法

材料キャラクタリゼーション

調製したままの試料の相（複数可）の同定をX線粉末回折（Bruker AXS、D8 Discover、USA）により、 $\lambda = 1.5418$  のCu-K $\alpha$ 線を使用して実施した。試料の高分解能透過型電子顕微鏡法（HRTEM）画像をJEM3010（JEOL、日本）を用いて取得した。上記のように調製した試料を銅グリッド上に担持されたアモルファス炭素フィルム上にスポットングさせ、室温で乾燥させた。X線光電子分光（XPS）分析をOmicron NanotechnologyのESCA Probe TPDを使用して実施した。多色Mg K $\alpha$ をX線源（ $h\nu = 1253.6$  eV）として使用した。要求される結合エネルギー範囲のスペクトルを収集し、平均をとった。試料のビーム誘起損傷は、X線フラックスを調節することにより低減させた。結合エネルギーを284.5 eVで、C 1sに関し較正させた。表面形態、元素分析および元素マッピング研究を、X線のエネルギー分散分析（EDAX）を備えた走査型電子顕微鏡（SEM）を使用して実施した（FEI Quanta 200）。試料を10分の超音波処理により水中に再懸濁させ、酸化インジウムスズ（ITO）導電性ガラス上にドロップキャストし、乾燥させた。

【0038】

吸着研究

吸着性組成物を水からのフッ化物（NaFの形態）除去に対し試験した。全ての取り込み能力研究は、バッチ反応器（250 ml ポリプロピレン三角フラスコ）中で実施した。溶液の作業体積を100 mLとし、要求される量の吸着剤を添加した。フラスコを振盪のために、室温のオービタルシェーカーにて160 ± 5 rpmで維持した。試料を1.5時間の持続期間で取り出し、残留溶質濃度に対し分析した。

【0039】

研究のために使用した水は脱イオン水または水道水のいずれかであり（組成はこれと共に言及される）、それは個々の図面および次の説明において言及される。

【実施例】

【0040】

本出願はOTBN上で金属酸化物/水酸化物のナノスケールシェルを調製するための方法を記載する。下記実施例は、当業者に本明細書で特許請求される化合物、組成物、物品、装置および/または方法がどのように製造され、評価されるかの完全な開示および説明を提供するために提示され、発明の純粋な例示であることを意図し、発明者が彼等の発明と考えるものの範囲を制限することを意図しない。

【0041】

実施例 1

この実施例は、OTBN上のナノスケール層としての水酸化アルミニウムの形成を記載する。OTBNを前のインド特許出願1529/CHE/2010号（この全内容は本明

10

20

30

40

50



細書で参照により組み込まれる)において報告されるように調製した。塩分を洗浄した後に得られるOTBNゲルを、その上のナノスケール層の形成のために使用した。OTBNゲルを水中に再分散させ、これにアルミニウム前駆体、例えば硫酸アルミニウムを滴下した。シェル中のAlのコア中のAlに対する比は0.5 - 300%の間の範囲で変動し得る。溶液を2時間攪拌した後、水酸化ナトリウム水溶液(2M NaOH)を溶液に滴下し、よって金属前駆体を加水分解させた。その後、溶液を30分間攪拌させ、濾過し、大量の水で洗浄した。得られたゲルをその後、さらなる研究のために室温で乾燥させた。

#### 【0042】

##### 実施例2

この実施例は、本発明の一態様による、OTBN上のナノスケール多層金属酸化物/水酸化物の形成を記載する。0.2Mアルミニウム前駆体溶液を、希釈キトサン溶液(0.75g/L)に60分間激しく攪拌しながら徐々に添加し、一晚、攪拌せずに維持した。その後、2M NaOH水溶液を、金属-キトサン溶液に、激しく攪拌しながら徐々に添加し、金属-キトサン複合物の沈殿を促進させた。工程は、30未満の温度で実施した。沈殿物を濾過し、大量の水で洗浄した。ゲルをその後、水中に再分散させた。

10

#### 【0043】

その後、アルミニウム前駆体溶液を上記溶液に添加した。シェル層中のAlのコア中のAlに対する比は0.5 - 300%の間の範囲で変動し得る。溶液を2時間攪拌した後、水酸化ナトリウム水溶液(NaOH)を溶液に滴下し、よって、金属前駆体は加水分解を受けた。その後、溶液を30分間攪拌させ、濾過し、大量の水で洗浄した。得られたゲルをその後、さらなる研究のために室温で乾燥させた。

20

#### 【0044】

##### 実施例3

この実施例は、本発明の別の態様による、OTBN上のナノスケール金属酸化物/水酸化物/オキシ水酸化物シェルの形成を記載する。沈殿させるキトサン溶液をNaOH水溶液をキトサン溶液に添加することにより調製した。アルミニウム前駆体溶液を沈殿させるキトサン溶液に、60分間激しく攪拌しながら徐々に添加し、一晚、攪拌せずに維持した。その後、2M NaOH水溶液を徐々に添加し、沈殿させるキトサンマトリクス中の金属前駆体の加水分解を促進した。工程は、30未満の温度で実施した。沈殿物を濾過し、大量の水で洗浄した。ゲルをその後、水中に再分散させた。

30

#### 【0045】

その後、アルミニウム前駆体溶液を上記溶液に添加した。シェル層中のAlのコア中のAlに対する比は0.5 - 300%の間の範囲で変動し得る。溶液を2時間攪拌した後、2M NaOH水溶液をその溶液に滴下し、よって、金属前駆体は加水分解反応を受けた。その後、溶液を30分間攪拌させ、濾過し、大量の水で洗浄した。得られたゲルをその後、さらなる研究のために室温で乾燥させた。

#### 【0046】

##### 実施例4

乾燥させたOTBN粉末を粉碎し、100 - 150ミクロンの粒子サイズとした。粉末を、シェーカーを使用することにより水中で攪拌した。アルミニウム前駆体溶液をその後、これに徐々に添加した。シェル層中のAlのコア中のAlに対する比は0.5 - 300%の間の範囲で変動し得る。混合物を2時間攪拌した後、2M NaOH水溶液を滴下し、金属前駆体を加水分解させた。混合物を30分間攪拌させ、濾過し、大量の水で洗浄した。得られた粉末をその後、さらなる研究のために室温で乾燥させた。

40

#### 【0047】

##### 実施例5

この実施例は、本発明の一態様による、コア組成物上の金属酸化物/水酸化物の多層の形成を記載する。実施例1、2および3で記載される組成物は、ゲルまたは粉末の形態で使用することができる。1Mアルミニウム前駆体を組成物に滴下した。溶液を1時間攪拌した後、2M NaOHを徐々に添加し、金属前駆体を加水分解させた。その後、鉄前駆

50

体を組成物に滴下し、続いて、2 M NaOH水溶液を用いて加水分解させた。得られた組成物をその後濾過し、大量の水で洗浄した。組成物を、さらなる研究のために室温で乾燥させた。

#### 【0048】

コア組成物がAと指定され、シェル1組成物はBと指定され、シェル2組成物はCと指定される場合、AB、ABC、ACB、ABAB、ABCABC、またはそれらの組み合わせと指定される組成物が、この発明で記載される工程により調製することができることは当業者には明らかであろう。

#### 【0049】

##### 実施例6

この実施例は、本発明の一態様による、多元素多層OTBNの形成を記載する。実施例1、2および3で記載される組成物は、ゲルまたは粉末の形態のいずれかで使用することができる。0.5 M硫酸アルミニウムおよび0.5 M硫酸第二鉄を含む均一溶液を組成物に滴下した。溶液を1時間攪拌した後、2 M NaOHを徐々に添加し、金属前駆体を加水分解させた。得られた組成物を濾過し、大量の水で洗浄した。組成物を、さらなる研究のために室温で乾燥させた。

#### 【0050】

##### 実施例7

この実施例は、本発明の一態様による、OTBN上のナノスケール層としての水酸化第二鉄の形成を記載する。実施例1、2および3において詳述される調製方法を使用し、この場合、鉄(III)前駆体、例えば硫酸第二鉄を使用した。その後、金属前駆体を加水分解させた。半固体沈殿物を濾過し、大量の水で洗浄し、さらなる使用のために乾燥させた。

#### 【0051】

以下、図1について説明すると、本発明の一態様による、組成物の調製のための方法に関する化学反応100の概略図が示される。OTBNの顆粒状複合物を、反応100を通して得る。反応100は、バイオポリマフレーク101のバイオポリマ溶液102を調製することにより開始する。その後、金属前駆体溶液103をバイオポリマ溶液102に添加し、金属-バイオポリマ複合物溶液105を得る。塩基104を金属-バイオポリマ複合物溶液105に添加し、バイオポリマおよびナノスケール金属オキシ水酸化物粒子の複合物を得る。結局、キトサン上に整列されたナノスケール金属オキシ水酸化物粒子を含む半固体沈殿106が得られ、これを、その後大量の水で洗浄する。

#### 【0052】

濾過した複合物ゲル106を蒸留水に均一に分散させる。金属前駆体溶液103をその後金属オキシ水酸化物粒子-バイオポリマ複合物106に添加する。金属オキシ水酸化物粒子-バイオポリマ複合物106および金属前駆体溶液103の金属イオンは多くの官能基を介して互いに相互作用し、金属イオン錯化金属オキシ水酸化物粒子-バイオポリマ複合物107が得られる。さらに、塩基104を、金属オキシ水酸化物粒子-バイオポリマ複合物107に添加する。塩基104が添加されると、金属イオン103が加水分解し、金属オキシ水酸化物粒子-バイオポリマ複合物106上にコア-シェル粒子として沈殿する。結局、キトサンマトリクス上に整列されたコア-シェル粒子を含む半固体沈殿物108が得られる。沈殿物108を大量の水で洗浄し、30-60 °Cの間の温度で乾燥させる。

#### 【0053】

図2は、本発明の一態様による、(a)合成されたままの母材OTBN(AlOOH(JCPDS 21-1307)の標準反射に対し指数づけされる)、(b)ナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBN(シェル内のAl量のOTBN内のAl量に対する比=0.45)および(c)OTBN上にコートされたナノスケール水酸化アルミニウム(シェル内のAl量のOTBN内のAl量に対する比=0.9)のXRDパターンを示す。合成されたままのコア組成物は、(020)、(120)、(013)、(200)(23

10

20

30

40

50

1) および (251) 面に対応するピークを示した (図2、曲線a)。ピークは斜方晶 - AlOOH (JCPDS 21-1307) として指数づけすることができる。ナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBNのXRDパターンを図2bに示す。OTBNおよびナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBNのパターンでは2つの主な変化が観察される。(031) および (200) に指数づけされたピークはブロードになり、よって、融合した; (231) および (251) に指数づけされたピークも同様である。ピークブロード化は結晶子サイズの減少および材料の結晶挙動の低減として解釈することができる。第1の可能性は、OTBNの表面上での薄いナノスケールシェル形成を示し、この場合、粒子サイズは非常に小さい。ナノスケールシェルは本質的にアモルファスである可能性もあり、その表面被覆率のために、OTBNの結晶特徴は顕著とならない。ナノスケールシェル

10

#### 【0054】

図3は、本発明の一態様による、OTBN上にコートされたナノスケール水酸化アルミニウムのTEM画像を示す。OTBN上でのナノスケールシェルの形成は画像から明らかである。ナノスケールシェルは1を超える粒子を被包したとように見える。個々のOTBN粒子が画像において観察することができる。OTBNとナノスケールシェル間のコントラストは焦平面の違いによる可能性がある。

#### 【0055】

図4は、本発明の一態様による(a) ナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBN および (b) 100 mg/L フッ化物に曝露されたナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBNのXPSサーベイスペクトルを示し、F処理された組成物における吸着されたフッ化物の存在ならびに硫酸イオンの消失が確認される。フッ化物の吸着時の組成物の化学変化を理解するために、主要元素 (Al 2p、O 1s、F 1s、S 2p) の特定の領域の詳細な走査を実施した。図5は対象となる様々な領域の対応するスペクトルを示す。これらのスペクトルにより、主要元素、アルミニウムおよび酸素と共に吸着されたフッ化物の存在が確認される。アルミニウム 2p レベルのXPSスペクトルは75.5 eVでピークを示す。フッ化物吸着はアルミニウムの位置に緩やかなシフトをもたらし、それはより低い結合エネルギーで現れ; 同時に表面正電荷の低減が酸素において見られ、その結果、1sはより低い結合エネルギーで現れ、強度が低減する。強度の低減はフッ化物

20

30

#### 【0056】

硫黄は、フッ化物吸着時に組成物から完全に排除され、フッ化物イオンは結合部位由来の硫酸に取って代わることが示される。硫酸の存在は金属前駆体としての硫酸アルミニウムの使用によるものであり、硫酸イオンは、水酸化アルミニウムの表面上に吸着する。我々は、硫酸は、吸着性組成物の部位の保護において重要な役割を果たし; 硫酸イオンの存在のために、より低い優先度を有する他の妨害イオン (例えば塩化物、硝酸、など) は表面に吸着しないということを提案する。吸着性表面上で有効な表面部位の数は固定され、限定されるが、水中で通常見出される様々なイオン競合が常に存在する。典型的には、様々なイオンによる部位の占有は吸着の優先度およびイオン濃度に依存する。イオン、例えばフッ化物およびヒ素は典型的には高い優先度を有するが、低い優先度で見出される。そのため、最大吸着容量を得るためには表面部位を保護することが重要である。本発明の吸着性組成物では、これは表面部位上での硫酸イオンの吸着により達成される。硫酸イオンは、より高い優先度のためにフッ化物イオンにより容易に置換され、そのため、吸着性組成物は高いフッ化物吸着容量を示す。

40

#### 【0057】

図6は、本発明の一態様による、ナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBNのEDAXスペクトルを示し、ここで、挿入図は試料のAl K、O K、C K およびS Kの元素X線画像、対応するSEM画像、元素定量を示す。組成物中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>量は15%を超える(5%硫黄量)。吸着された硫酸はフッ化物と置換される。これは

50

、図7において反映され、この図は、フッ化物吸着時のナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBNに対する対応するデータ(F濃度 = 10 ppm)を示す。吸着された組成物中のフッ化物濃度は5%を超え、一方、硫黄濃度は1%未満まで低減される。吸着されたフッ化物濃度は過度に高いことが観察され、それは低いインプットフッ化物濃度で観察されると考えられ、組成物はフッ化物除去に対し非常に有望である。

【0058】

図8は本発明の一態様による、(a)OTBNの吸着容量、および(b)脱イオン水中吸着剤投与量の関数としてのナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBNの吸着容量を示す(初期フッ化物濃度 = 10 mg/L)。汚染水の作業体積は100 mLであると考えると、吸着剤投与の量は5 mg ~ 25 mgの間で変動させた。ナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBNは、OTBNと比べて性能の著しい改善を有することは明らかである。これは、低い吸着剤投与量を使用した場合により著しく強調された。吸着剤投与量が増加するにつれ、水中のフッ化物濃度が減少することが予測される。吸着剤投与量による容量の変動は、より高い投与量では、残留フッ化物濃度は非常に少ないので最小となる。

【0059】

5 mgの吸着剤投与量では、本発明の組成物は105 mg/gのフッ化物吸着容量を有し、一方、OTBNは67 mg/gのフッ化物吸着容量を有する。これはアルミニウムに基づく化合物のフッ化物吸着容量における重大な改善であるだけでなく、これはまたOTBNの吸着容量よりもかなり高い。

【0060】

図9は本発明の一態様による、変化するナノスケールシェル中のアルミニウム量対コア中のアルミニウム量の関数としての、ナノスケール水酸化アルミニウムコートOTBNの吸着容量を示す(初期フッ化物濃度 = 10 mg/L、地下水)。研究は10 mg/Lの初期フッ化物濃度が添加された地下水中で実施した。地下水のpHは測定すると7.8、導電率は640  $\mu$ S/cmであった。下記表(A)は地下水のイオン分析を示す(フッ化物添加後)：

【表1】

イオン	濃度	イオン	濃度
フッ化物	10.6 ppm	ナトリウム	53.7 ppm
塩化物	86.4 ppm	カリウム	2.33 ppm
硝酸	1.84 ppm	マグネシウム	14.34 ppm
硫酸	32.4 ppm	カルシウム	28.7 ppm
ケイ酸	15.9 ppm		

表(A)：地下水のイオン分析

【0061】

コア組成物(OTBN、シェルパーセンテージ = 0%)は、地下水中7.5 mg/gのフッ化物吸着容量を示した。地下水中のフッ化物吸着容量の減少はより高いpH(アルミニウムに基づく化合物の能力を低減させることが知られている)およびケイ酸などの妨害アニオンの存在による。ナノスケールシェルの厚さが増加すると(シェル中のAl重量のコア中のAl重量に対する比として表される)、フッ化物吸着容量が増加し、90%のAlシェル：Alコアの重量比で最大に到達する。観察されるフッ化物吸着容量は15 mg/gである。さらに厚さが増加すると、フッ化物吸着容量は結局減少する。よって、最適なシェル厚さは、90%のAlシェル：Alコアの重量比とわかる。

【0062】

本発明の一態様では、吸着性組成物を調製するための方法が提供される。金属オキシ水酸化物、金属水酸化物、および金属酸化物の少なくとも1つのナノスケール層が有機-テンプレート-ベーマイト-ナノアーキテクチャ(OTBN)上で形成される。ナノスケール層の粒子サイズは約3ナノメートル未満である。吸着性組成物は、飲料水からフッ化物を除去するために使用される。方法はさらに、アルカリ媒質を使用することによる、金属

前駆体の加水分解を含む。金属前駆体は、OTBNと接触させられ、よって、金属イオン - OTBN複合物が形成し、これは塩基と接触させられる。形成した沈殿物を濾過し、洗浄し、乾燥させる。

【0063】

別の態様では、本発明の方法により調製されたフィルターを含む水精製システムが提供される。フィルターは、キャンドル、成形多孔性ブロック、ろ床 (filter bed)、カラム、パケット (packet)、サシェ (sachet)、および袋の形態で実現することができる。当業者であれば、そのような形態のフィルターは当技術分野でよく知られており、それらの説明は本発明を曖昧にしないように、省略されていることを認識するであろう。

10

【0064】

記述した態様は、発明を説明するものであり、制限するものではない。そのため、この発明の原理を使用して、その精神または必須特性から逸脱せずに、この発明において記載される全ての改変は依然として発明の範囲内に含まれることは明らかである。その結果として、設計、方法、構造、順序、材料などの改変は当業者に明らかであり、依然として、発明の範囲内に含まれる。

【0065】

様々な改変および変更は本発明において、発明の範囲または精神から逸脱せずに可能であることは当業者には明らかであろう。発明の他の実施形態は、本明細書で開示される発明の明細および実施を考慮すると当業者に明らかであろう。明細および実施例は、例示的なものにすぎないと考えられるべきであり、発明の真の範囲および精神は、下記特許請求の範囲により示されることが意図される。

20

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

〔1〕吸着性組成物を調製するための方法であって、

有機 - テンプレート - ペーライト - ナノアーキテクチャ (OTBN) 上で金属オキシ水酸化物、金属水酸化物、および金属酸化物の少なくとも1つのナノスケール層を形成する工程を含み、

前記ナノスケール層の粒子サイズは約3ナノメートル未満であり、前記吸着性組成物は飲料水からフッ化物を除去するために使用されることを特徴とする、方法。

〔2〕アルカリ媒質を使用して金属前駆体を加水分解する工程をさらに含む、前記〔1〕に記載の方法。

30

〔3〕前記ナノスケール層を形成する工程は、

前記金属前駆体をOTBNと接触させて、金属イオン - OTBN複合物を形成させる工程と、

前記金属イオン - OTBN複合物を塩基と接触させて、前記OTBN上の前記金属オキシ水酸化物、前記金属水酸化物、および前記金属酸化物の少なくとも1つのナノスケール層を形成させる工程と

を含む、前記〔2〕に記載の方法。

〔4〕形成された沈殿物を濾過し、水で洗浄する工程をさらに含む、前記〔3〕に記載の方法。

40

〔5〕濾過して洗浄した沈殿物を乾燥させ、水分を除去する工程をさらに含み、乾燥は、約60 未満の温度で実施されて、第1の材料が形成される、前記〔4〕に記載の方法。

〔6〕前記乾燥が、空気乾燥および天日乾燥の少なくとも1つを含む、前記〔5〕に記載の方法。

〔7〕前記第1の材料を粉砕して、顆粒形態の粒子を形成させる工程をさらに含む、前記〔5〕に記載の方法。

〔8〕前記塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、およびそれらの組み合わせの少なくとも1つを含む、前記〔3〕に記載の方法。

〔9〕前記吸着性組成物が、飲料水からフッ化物およびヒ素の少なくとも1つを除去するために使用され、約10 mg / Lの初期フッ化物濃度で約100 mg / gを超えるフッ化

50

物吸着容量を有する、前記〔1〕に記載の方法。

〔10〕前記OTBNが、均一水性分散物、水性媒質に懸濁させた水不溶性顆粒、およびそれらの組み合わせの形態である、前記〔1〕に記載の方法。

〔11〕前記金属前駆体が、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、銀、亜鉛、ランタン、セリウム、ジルコニウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、およびそれらの組み合わせの塩の少なくとも1つを含む、前記〔1〕に記載の方法。

〔12〕前記金属前駆体が、硫酸アルミニウムを含む、前記〔1〕に記載の方法。

〔13〕前記金属前駆体が、少なくとも硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド、酢酸アルミニウム、およびそれらの組み合わせを含む、前記〔1〕に記載の方法。

10

〔14〕前記ナノスケール層の厚さが、約1nm~約10nmの範囲である、前記〔1〕に記載の方法。

〔15〕前記OTBNの存在下でアルカリ媒質を使用することにより、非金属前駆体を加水分解する工程をさらに含む、前記〔1〕に記載の方法。

〔16〕前記非金属前駆体が、ケイ素、ゲルマニウム、テルル、ガリウム、インジウム、およびそれらの組み合わせの塩の少なくとも1つを含む、前記〔15〕に記載の方法。

〔17〕前記OTBNの存在下でアルカリ媒質を使用することにより、酸可溶性バイオポリマーを加水分解する工程をさらに含む、前記〔1〕に記載の方法。

〔18〕前記酸可溶性バイオポリマーが、キトサン、ナイロン、およびそれらの組み合わせの少なくとも1つを含む、前記〔17〕に記載の方法。

20

〔19〕前記吸着性組成物はキャンドル、成形多孔性ブロック、ろ床、カラム、パケット、サシェおよび袋の少なくとも1つの形態で使用される、前記〔1〕に記載の方法。

【図1】

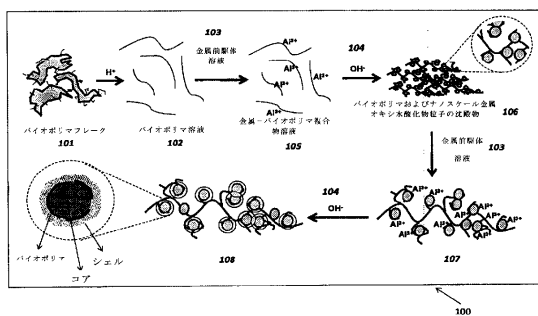


図1

【図2】

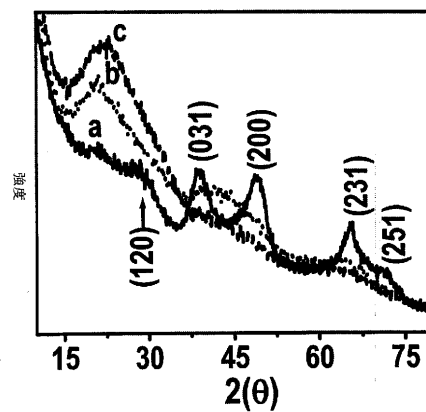


図2

【 図 3 】

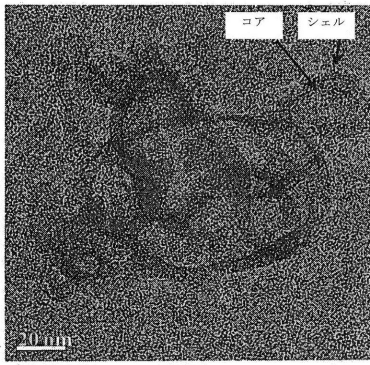


図 3

【 図 4 】

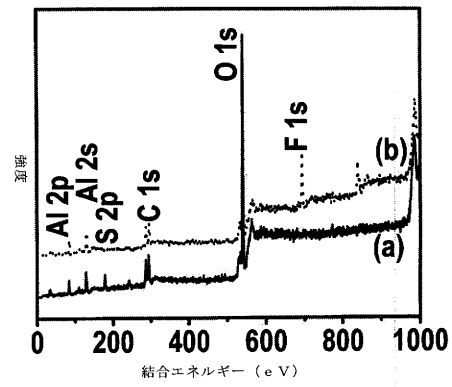


図 4

【 図 5 】

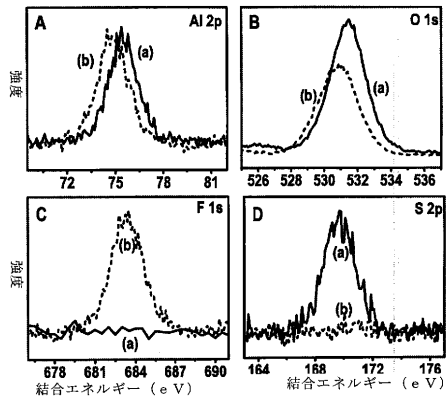


図 5

【 図 6 】

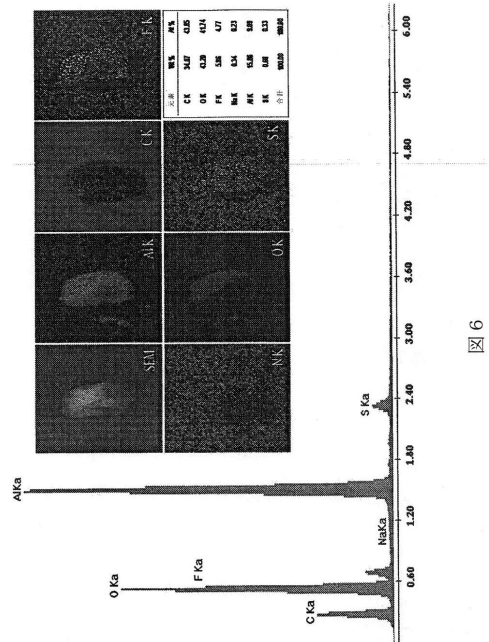


図 6

【 図 7 】

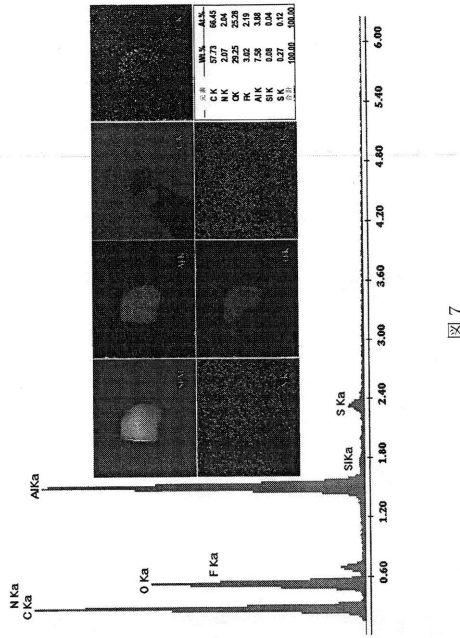


図 7

【 図 8 】

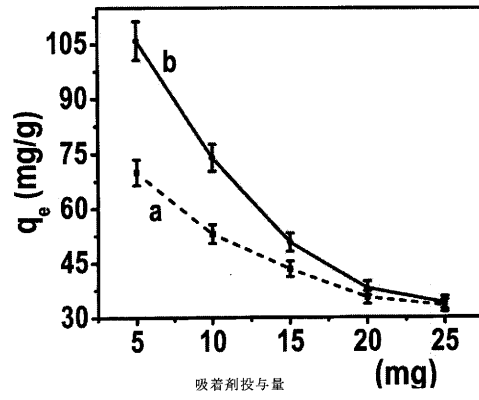


図 8

【 図 9 】

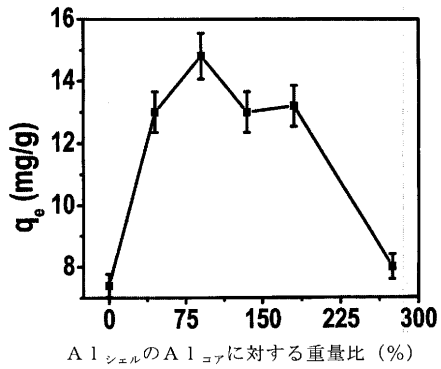


図 9



## フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I  
**B 0 1 J 20/30 (2006.01)** B 0 1 J 20/04 A  
 B 0 1 J 20/04 B  
 B 0 1 J 20/04 C  
 B 0 1 J 20/06 C  
 B 0 1 J 20/10 C  
 B 0 1 J 20/30  
 C 0 2 F 1/28 E
- (74)代理人 100119013  
 弁理士 山崎 一夫
- (74)代理人 100123777  
 弁理士 市川 さつき
- (74)代理人 100111796  
 弁理士 服部 博信
- (72)発明者 プラディーブ タラッピル  
 インド 6 0 0 0 3 6 タミル ナードゥ チェンナイ アイアイティー キャンパス サード  
 ループ ロード シー4
- (72)発明者 アンナーマライ リーラパティ  
 インド 6 3 8 1 1 6 カンジコヴァル ティー पीー パラヤム ポスト ムットガウンドパラ  
 ヤム 4 6 ディー/オー エイ アンナーマライ
- (72)発明者 シャンカル モハン ウダヤ  
 インド 6 0 7 0 0 1 タミル ナードゥ カダールル グンドゥ ウッパラヴァディ エヌジー  
 オー ナガー サマンティ ストリート 1 5 2 / イー
- (72)発明者 チャウダーリー アムリタ  
 インド 2 2 1 0 0 2 ウッタル プラデーシュ ヴァーラーナシー サルボダヤ ナガー ケイ  
 . ケイエイチ - ビー エス 2 4 / 6 - エイ
- (72)発明者 アンシュップ  
 インド 2 2 6 0 1 6 ラクナウ ニシャトガンジー ジェイビーティーシー キャンパス デピ  
 ュティ ディレクター (エスシーイーアールティー) エス/オー ドクター ヒマンシュ モハ  
 ン

審査官 菊地 寛

- (56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 2 6 1 3 2 1 ( U S , A 1 )  
 国際公開第 1 9 9 7 / 0 4 1 0 6 3 ( W O , A 1 )  
 米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 2 7 0 2 5 3 ( U S , A 1 )  
 米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 0 8 1 2 6 2 ( U S , A 1 )  
 米国特許第 0 3 0 1 3 9 0 1 ( U S , A )  
 米国特許第 0 2 9 1 7 4 2 6 ( U S , A )  
 米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 0 4 2 1 7 4 ( U S , A 1 )  
 米国特許第 0 5 0 5 1 1 8 9 ( U S , A )  
 米国特許第 0 5 9 8 1 0 5 2 ( U S , A )  
 WARSAKOON, E, Deflourination of Drinking Water Using Layered Double Hydroxides, Interna  
 tional Conference on Sustainable Built Environment(ICSBE-2010), 2 0 1 0 年 1 1 月 1 3 日  
 , p.63-68

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 J    2 0 / 0 0  
B 0 1 D    3 9 / 0 0  
B 0 1 D    3 9 / 1 4  
B 0 1 D    7 1 / 0 6