

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5908462号  
(P5908462)

(45) 発行日 平成28年4月26日 (2016. 4. 26)

(24) 登録日 平成28年4月1日 (2016. 4. 1)

(51) Int. Cl.		F I		
CO1F 7/00	(2006.01)	CO1F 7/00		Z
CO1F 7/02	(2006.01)	CO1F 7/02		A
CO1G 49/00	(2006.01)	CO1G 49/00		A

請求項の数 20 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2013-513004 (P2013-513004)	(73) 特許権者	512312381
(86) (22) 出願日	平成23年6月2日 (2011. 6. 2)		インディアン インスティテュート オブ
(65) 公表番号	特表2013-527118 (P2013-527118A)		テクノロジー
(43) 公表日	平成25年6月27日 (2013. 6. 27)		インド 600036 ステイト オブ
(86) 国際出願番号	PCT/IB2011/001551		タミル ナードゥ チェンナイ アイアイ
(87) 国際公開番号	W02011/151725		ティー ポストオフィス
(87) 国際公開日	平成23年12月8日 (2011. 12. 8)	(74) 代理人	100092093
審査請求日	平成26年5月29日 (2014. 5. 29)		弁理士 辻居 幸一
(31) 優先権主張番号	1529/CHE/2010	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成22年6月2日 (2010. 6. 2)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	インド (IN)	(74) 代理人	100084663
			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】 有機錆型化ナノ金属オキシ水酸化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バイオポリマーおよび1種以上のナノ金属オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物粒子を含む水媒体中で、粒状合成物を調製するための方法であって、以下：

a. 金属前駆体をバイオポリマーと接触させて、金属-バイオポリマーの複合体を得るステップ、および

b. 次に金属-バイオポリマー複合体を塩基と接触させて、1種以上のナノ金属オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物粒子を得るステップ

を含み、

前記金属前駆体がアルミニウムの塩を含み、

前記1種以上のナノ金属オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物粒子の大きさが、1 nm から100 nmの範囲にある、方法。

【請求項 2】

60より低い温度でステップaおよびbを実行することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

bの後に、

c. 金属-バイオポリマー複合体を混合して、半固体沈殿物を産生するステップ；

d. 半固体沈殿物を濾過するステップ；

e. 半固体沈殿物を乾燥させ、乾燥した粒子-バイオポリマーの合成物を産生するステ

ップ；および

f．乾燥した粒子 - バイオポリマーの合成物を粉碎して、粒状合成物を形成するステップ

をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

バイオポリマーがキトサン、バナナシルク、セルロース、またはこれらの組合せを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法

【請求項 5】

ナノ金属オキシ水酸化物粒子の少なくとも一部が結晶構造を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 6】

ステップ a ~ b が 20 から 60 の温度にて実施されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

ステップ a ~ b が 室温にて実施されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

ナノ金属オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子 - バイオポリマーの粒状合成物の大きさが、0.1 mm から 3 mm の範囲にあることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

粒状合成物が水中からの汚染物質の除去における使用に適していることを特徴とする、

20

請求項 3 に記載の方法。

【請求項 10】

汚染物質が砒素を含むことを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

初期砒素濃度が 0.1 から 1 mg / L にて、粒状合成物が 19 mg / g を超える砒素吸着能を有することを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 12】

バイオポリマーおよび 1 種以上のナノ金属オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子を含む粒状合成物であって、前記ナノ金属がアルミニウムを含み、前記 1 種以上のナノ金属オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子の大きさが、1 nm から 100 nm の範囲にあり、

30

該粒状合成物の大きさが、0.1 mm から 3 mm の範囲にある、粒状合成物。

【請求項 13】

初期フッ化物濃度が 1 から 10 mg / L にて、粒状合成物が 50 mg / g を超えるフッ化物吸着能を有することを特徴とする、請求項 12 に記載の粒状合成物。

【請求項 14】

初期砒素濃度が 0.1 から 1.0 mg / L にて、粒状合成物が 19 mg / g を超える砒素吸着能を有することを特徴とする、請求項 12 に記載の粒状合成物。

【請求項 15】

粒状合成物が乾燥剤、触媒、絶縁被膜またはこれらの組み合わせとして使用されることを特徴とする、請求項 12 に記載の粒状合成物。

40

【請求項 16】

水試料中の汚染物質を低減するための方法であって、1 種以上の汚染物質を含む水試料と請求項 12 に記載の粒状合成物を接触させること含む、方法。

【請求項 17】

前記 1 種以上の汚染物質がフッ化物、砒素、またはこれらの組合せを含むことを特徴とする、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記 1 種以上の汚染物質が砒素を含むことを特徴とする、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

接触すると、前記 1 種以上の汚染物質の少なくとも一部が前記粒状合成物により吸着さ

50

れることを特徴とする、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 0】

接触させた後、前記 1 種以上の汚染物質の少なくとも 1 種が低減した濃度で存在することを特徴とする、請求項 1 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本開示は、 ナノ材料、特に、例えば、有機鋳型化ナノ金属オキシ水酸化物材料などのナノ金属オキシ水酸化物材料、ならびにかかる材料を調製する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

あらゆるアルミニウム組成物の中でも、活性化アルミナは最もよく用いられる組成物である。ペーライトが、通常、水酸化アルミニウムの部分加熱脱水により調製されるのに対し、活性化アルミナは、通常、水酸化アルミニウムの完全な加熱脱水により調製される。

活性化アルミナは、有効な工業用乾燥剤、触媒担体および水中の砒素およびフッ化物の有効な吸着剤である。国連の環境計画（UNEP）機関は、活性化アルミナの吸着を、水から砒素を除去するための利用できる技術のうち、最善の技術の 1 つに分類した。アルミニウム化合物全般および特にアルミナは広く使われ、飲料水から砒素およびフッ化物を除去するための実証されている技術の基礎になっている。しかし、アルミニウム組成物のフッ化物吸着能は、一般に低く、例えば、約 1 から 1 0 m g / g 程度である。砒素吸着能も同様に低い。したがって、従来のアルミナ材料を活用する吸着技術および装置は、低い砒素およびフッ化物の取り込み能力によって制限され、頻繁な再生を必要とし、大量の固体および液体廃棄物を作り出す恐れがある。

【0 0 0 3】

一般に、上述の用途には、アルミナの粒状ビーズが用いられる。粉末を成分とする組成物は、固有の水力学的伝導率が低く、粒子浸出の危険があるため、直接、使うことはできない。従来の粒状ビーズは、アルミナの微細粒子 / 水酸化アルミニウムと一緒に結合剤を加え、混合物を 3 0 0 から 6 0 0 度の範囲で、高温で加熱することにより調製される。アルミナビーズを得るためのさらにもう 1 つの方法は、アルミニウム前駆物質の沈殿により得られたゲルを熱油浴中に落下させ、球体粒子を形成させ、その粒子をより高い圧力および温度で老化させる油滴（oil-drop）法である。出来上がる結晶質の球状アルミナ粒子は、高温で洗浄、乾燥および焼成を行った後、得られる。外部の物理的および / または化学的物質を使用するため、このようなアプローチは環境にあまり優しくなく、不経済である。

【0 0 0 4】

酸化金属 - キトサン組成物材料は、例えば、水中汚染物質を除去する吸着能で知られている多様な有機バイオベースの材料の例の 1 つである。Ti - Al によって担持されるキトサンビーズが、最近、フッ化物の除去について調査され、8 0 で乾燥されたキトサンビーズは水中で膨張し、フィルタ装置を詰まらせることが分かった。ビーズを高温（例えば、4 5 0 ）で焼成すると、ビーズの安定性を向上することができる。しかし、焼成工程はフッ化物の取り込み能を減少させ、キトサンを分解する可能性がある。これらの制約により、これらの媒体の水質浄化用途への使用は制限される。

【0 0 0 5】

したがって、吸着材料および水濾過技術に係る上記の問題およびその他の欠点に対応する必要が存在する。具体的には、向上したフッ化物および / または砒素吸着能を備えたバイオフィレンドリーな材料の必要が存在する。これらの必要およびその他の必要は、本開示の組成物および方法により満足される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

10

20

30

40

50

本発明の目的に従って、実現され、本明細書に概要を記述されているように、本開示は、1つの態様において、粒状組成物材料に関し、具体的には、有機鋳型化ナノ金属オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物の粒状組成物およびかかる材料を調製するための方法に関する。

【0007】

1つの態様において、本開示は、有機鋳型化ナノ金属オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物の粒状組成物を調製するための方法を提供する。

【0008】

もう1つの態様において、本開示は、バイオポリマーおよび1つまたは複数のナノ金属オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物の粒子を含む水性経路を通じた、粒状合成物を調製するための方法を提供する。

10

【0009】

もう1つの態様において、本開示の方法は、粒状合成材料の調製において、高温、高圧または外部の化学薬剤の必要をなくすることができる。

【0010】

さらにもう1つの態様において、本開示は、本発明のナノ金属オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物を含む濾過装置を提供する。

【0011】

本発明のさらなる態様は、一部は以下に続く記述で規定され、一部はその記述から明白になるか、または本発明の実践により学ぶことができる。本発明の利点は、付属の特許請求の範囲で特に指摘される要素および組合せを通じて実現および達成される。前記の一般的な記述および下記の詳細記述はどちらも例示および説明だけを意図しており、請求されているように、本発明を制限するものではないことを理解されるべきである。

20

【0012】

付属の図は、本明細書に組み込まれ、本明細書の一部を構成するものであり、いくつかの態様を図解し、記述と共に、本発明の原理を説明する役割を果たす。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の種々の態様に従い、粒状ハイブリッド合成物の調製方法に関する化学反応の概略図である。

30

【図2】本発明の実施形態に従い、胡椒の粒のような粒子の形状を示す顕微鏡写真と一緒に、キトサン結合の $AlOOH$ 粒子を示す略図である。

【図3a】有機鋳型ペーマイト・ナノアーキテクチャ(OTBN)、フッ化物吸収OTBNおよびキトサンのX線回折(XRD)を示す。

【図3b】種々の出発材料により調製されたOTBNおよび種々の方法により乾燥されたOTBNのXRDパターンを示す。

【図4】有機鋳型ペーマイト・ナノアーキテクチャ(OTBN)およびフッ化物吸収OTBNのFT-IRスペクトルを示す。

【図5】図5aは、フッ化物の吸着の前および後の有機鋳型ペーマイト・ナノ構造(OTBN)のX線光電子分光法(XPS)スペクトルを示す。図5b、5cおよび5dは、それぞれアルミニウム、酸素およびフッ素の領域の詳細を示す。

40

【図6】図6aは、OTBNによるフッ化物吸収の範囲を吸着剤の適用量の関数として示す。図6bは、初期フッ化物濃度 $10\text{ mg/L}$ および給水 $pH 7 \pm 0.2$ におけるフッ化物濃度の関数として、フッ化物取り込み能を示す。

【図7】図7aは、時間の関数として、OTBNのフッ化物取り込み能を示す。図7bは、フッ化物のOTBNへの吸着の擬2次速度式プロットを示す。

【図8】図8aは、吸着剤の適用量の関数として、OTBNの吸着能を示す。図8bは、初期の砒素濃度 $1.1\text{ mg/L}$ および給水 $pH 7 \pm 0.2$ における砒素濃度の関数として、OTBNの吸着能を示す。

【発明を実施するための形態】

50

## 【0014】

本発明は、本発明の下記の詳細記述およびその記述に含まれてい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。

## 【0015】

本発明の化合物、組成物、品目、系、装置および/または方法を開示し、記述する前に、別途明記されていない限り、それらは特定の合成方法に限定されるものではないこと、あるいは別途明記されていない限り、特定の試薬に限定されるものでないことを理解されるべきである。なぜなら、合成方法および試薬は、当然ながら、変化し得るものであるからである。本明細書で使用される用語は、特定の態様を記述する目的のためのみのものであり、限定する意図はないことも理解されるべきである。本明細書で記述されたものと類似または相当する任意の方法および材料は、本発明の実践または試験に使用することが可能であるが、例となる方法および材料をここでは記述する。

10

## 【0016】

## 定義

本明細書および付属の特許請求の範囲で使用されている場合、単数形の「a」、「an」および「the」は、文脈が他の旨であることを明白に指示している場合を除き、参照される対象の複数形も包含する。したがって、例えば、「溶媒(単数形)」は、複数の種類の溶媒の混合物も含む可能性がある。

## 【0017】

範囲は、「約」1つの特定値からおよび/または「約」別の特定値として、本明細書中では、表現され得る。このような範囲を表現するとき、別の態様は、1つの特定値からおよび/または別の特定値を含む。同様に、「約」を前に置いて値を近似値として表現するときは、その特定値は別の態様を形成することを理解されたい。範囲の各々の終点は、他方の終点に関してと他方の終点とは独立してのどちらでも意味がある。本明細書に開示する値は多数存在すること、および各値は、その値自体に加えて、その特定値に近い値(「約」としても開示されていることを理解されるべきである。例えば、値として「10」が開示されている場合、「約10」も開示されている。2つの特定の単位の間にある各々の単位も開示されていることも理解されるべきである。例えば、10および15が開示されている場合、11、12、13および14も開示されている。

20

## 【0018】

本明細書で使用されている場合、「任意」または「任意に」という用語は、以降に記述する事象または状況は、発生することも、または発生しないこともあり得、記述は前記の事象または状況が発生した事例および発生しなかった事例を含むことを意味する。

30

## 【0019】

本明細書で使用される場合、「オキシ水酸化/水酸化/酸化」という用語は、オキシ水酸化物、水酸化物、酸化物またはこれらの任意の組合せを指すことができる。オキシ水酸化物、水酸化物、および酸化物の各々が存在する必要はない。

## 【0020】

本明細書の全体を通し、文脈が他であることを要求していない限り、「含む(comp rise、comprises)」という語または「含んでいる(comprising)」などの変化形は、明記された整数もしくはステップまたは整数もしくはステップの集合を含有することを意味するが、その他のいかなる整数もしくはステップまたは整数もしくはステップの集合を排除するものではないことを理解されるべきである。

40

## 【0021】

開示されるのは、本発明の組成物を調製するために使用される組成物、ならびに本明細書で開示される方法の中でそのまま使用される組成物である。これらおよび他の材料が本明細書中で開示され、これらの材料の組合せ、部分集合、相互作用、集合などが開示されるとき、これらの化合物の様々な各々の個別および集合的な組合せおよび順列の具体的な参照を明示的に開示することができなくても、各々が本明細書では、具体的に考慮され、記述されたものと理解されるべきである。例えば、特定の化合物が開示されて、論じられ

50

、その化合物を含む数多くの分子に加えることのできる数多くの変更が論じられている場合、具体的にそうではない旨が明記されていない限り、その化合物の各々および全ての組合せおよび順列ならびに可能な変更が具体的に考慮される。したがって、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、分子の組合せ、A-Dの例が開示されている場合、たとえ各々が個別に列挙されていなくても、各々は個別に、および集合的に検討され、A-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-E、およびC-Fの組合せも開示され、考慮の対象となる。同様に、これらの任意の部分集合または組合せも開示される。したがって、例えば、A-E、B-F、およびC-Eという部分集合も開示され、検討されたことになる。この概念は、本発明の組成物を作成および使用方法のステップを含め、これに限定されることなく、この用途のあらゆる態様に適用される。したがって、実施することのできる種々の追加ステップが存在する場合、これらの追加ステップは、本発明の方法の任意の特定の形態または複数の実施形態の組合せと一緒に実行することができることを理解されるべきである。

10

**【0022】**

本明細書で開示された組成物は一定の機能を有することを理解されるべきである。本明細書で開示されるのは、開示された機能を実施するための一定の構造要件であり、開示された構造に関係する、同一の機能を実施できる多種多様な構造が存在すること、およびこれらの構造は通常、同一の結果を達成することを理解されるべきである。

**【0023】**

上で簡単に記述した通り、本開示は、一般に粒状組成物材料に関する。1つの態様において、本発明は、有機鋳型化ナノ金属オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物の粒状合成物を含む。もう1つの態様において、かかる粒状合成物は、少なくとも部分的に水媒体中で実施される工程を使って調製することが可能である。

20

**【0024】**

もう1つの態様において、本開示は、例えば、有機鋳型化ナノ金属オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物などの粒状合成物の調製のための方法を提供する。1つの態様において、本開示は、水媒体を使って粒状組成物を調製するための方法を提供し、該方法は、バイオポリマーおよび1つまたは複数のナノ金属-オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物粒子を含む。一般的な態様において、本発明の方法は、金属または金属前駆体をバイオポリマーおよび/またはバイオポリマー溶液と接触させ、その後、得た混合物を塩基と接触することを含む。

30

**【0025】**

様々な態様において、金属および/または金属前駆体は、金属の塩またはその溶液を含むことができる。1つの態様において、金属および/または金属前駆体は、アルミニウム、亜鉛、マンガン、鉄、チタン、ジルコニウム、ランタン、セリウム、またはこれらの組合せを含むことができる。1つの態様において、金属前駆体は、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド、またはこれらの組合せを含むアルミニウム塩の溶液を含む。さらなる他の態様において、金属前駆体は、本明細書中で具体的に列挙されていない他の金属塩または溶液を含むことができ、本発明は、いかなる特定の金属前駆体にも制限されることを意図しない。他の態様において、金属前駆体は、例えば、約20:1から約1:20、例えば、約20:1、10:1、5:1、3:1、2:1、1:1、1:2、1:3、1:5、1:10、または1:20など、任意の所望の比率で複数の個別の金属前駆体の混合物を含むことができる。1つの態様において、金属前駆体は硝酸アルミニウムを含む。もう1つの態様において、金属前駆体は、例えば、約3:1 (Al:Fe) の比率でアルミニウムと鉄の塩の混合物を含む。

40

**【0026】**

バイオポリマーは、任意の適切なバイオポリマーまたはバイオポリマーの混合物を含むことができる。1つの態様において、バイオポリマーは、キトサン、バナナシルク、セルロース繊維、またはこれらの組合せを含むことができる。もう1つの態様において、バイオポリマーまたはこの一部は、フレークバイオポリマーである。もう1つの態様におい

50

て、官能化された形態のバイオポリマーも、バイオポリマーフレークとして使用することができる。他の態様において、キトサンフレークをバイオポリマーフレークとして使用することができる。1つの態様において、バイオポリマー、例えば、バイオポリマーフレークなどは水溶液および/または水および鉱酸、例えば、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ などの溶液中に溶解させることができる。このような態様では、鉱酸の $\text{H}^+$ イオンは、少なくとも部分的にバイオポリマーをイオン化し、水中にバイオポリマーを溶解して、バイオポリマー溶液を得ることができる。1つの態様において、バイオポリマーはキトサンを含む。もう1つの態様において、バイオポリマーはセルロースとキトサンとの混合物を含む。

**【0027】**

1つの態様において、金属前駆体の金属イオンは、多数の官能基を通じてバイオポリマーと相互作用することができる。金属前駆体およびバイオポリマーの量は、変更することができ、所望の合成物に適した量を活用することができる。

**【0028】**

本発明の塩基は、本発明の粒状合成物の調製に使うために適した任意の塩基を含むことができる。1つの態様において、塩基は水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、またはこれらの組合せを含むことができる。他の態様において、他の塩基もしくは塩基の組合せおよび/またはこれらの溶液を使うことができ、本発明はいかなる特定の塩基にも限定されるものではない。1つの態様において、金属前駆体とバイオポリマーとの混合物に塩基を添加すると、得られる金属-バイオポリマーの複合溶液中に存在する金属イオンは、加水分解し、ナノ金属-オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物粒子として沈殿することができる。1つの態様において、バイオポリマーに対応する官能基、キトサンなどは、金属-オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物の形成、例えば、金属水酸化物ではなく、オキシ水酸化物、水酸化物および酸化物の組合せを可能にする。

**【0029】**

かかる態様では、キトサンバイオポリマー上に並ぶナノ金属-オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物粒子を含む、半固体状沈殿物を得ることができる。1つの態様において、得られるナノ金属-オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物粒子の大きさは、約1 nmから約100 nmの範囲とすることができる。さらにもう1つの態様において、ナノ金属-オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物粒子の大きさは、約3 nmから約10 nmの範囲とすることができる。

**【0030】**

1つの態様において、本発明の粒状合成物を調製するための方法は、少なくとも部分的に水媒体中で実施することができる。もう1つの態様において、該方法は水媒体中で実施することができる。1つの態様において、「水媒体」という語句は、水ならびに任意で他の水性および/または非水性成分を含む媒体を指すことができる。もう1つの態様において、「水媒体」という語句は、全ての成分が水性であるか、または少なくとも部分的に水に可溶性である媒体を指すことができる。さらにもう1つの態様において、例えば、懸濁液を形成することのできる特定の材料など、他の品目が存在することができる。

**【0031】**

1つの態様において、該方法は、媒体の温度が、少なくとも工程の一部では、約60より下の状態で実施することができる。もう1つの態様において、本方法は、媒体の温度が工程の間、約60より下の状態で実施することができる。

**【0032】**

金属前駆体はバイオポリマーと接触させることができる。1つの態様において、金属前駆体またはこの一部は溶液の形態とすることができる。接触すると、金属前駆体およびバイオポリマーは、金属-バイオポリマーの複合溶液を形成することができる。1つの態様において、このような複合溶液は、金属前駆体またはこの一部が塩基との接触により加水分解される、加水分解ステップに供することができる。1つの態様において、塩基は溶液を含むことができる。1つの態様において、接触の順番は変更され得る。もう1つの態様において、バイオポリマーと金属前駆体とを最初に接触させ、続いて得られた混合物を塩

10

20

30

40

50

基または塩基溶液と接触させることができる。他の態様において、混合度は変化し得、成分を完全に混合することまたは完全に均一な混合物を得る必要はない。もう一つの態様において、得られる組成物が均一または実質的に均一になるように、成分は混合される。さらにもう一つの態様において、例えば、所望の産生物を得るために攪拌により、成分を激しく混合することができる。

【0033】

塩基と接触させた後、生じる産生物は一つまたは複数のナノ金属オキシ水酸化/水酸化/酸化粒子を含むことができる。一つの態様において、一つまたは複数の粒子のいずれも、任意の他の粒子と同一または異なる化学組成および/または構造を含むことができる。

【0034】

一つの態様において、沈殿物、例えば、一つまたは複数のナノ金属オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物粒子-バイオポリマー合成物の半固体沈殿物を得ることができる。かかる態様において、半固体沈殿物は、不純物の除去、沈殿物の濃縮および所望の固体のナノ金属オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物粒子-バイオポリマーの合成物を単離するための任意の濾過および/または乾燥ステップに供することができる。

【0035】

もう一つの態様において、本明細書に記述する方法から産生される固体合成物は、意図した用途に適した粒径および/または粒径分布を有する粒状合成物を得るために、粉碎することができる。

【0036】

一つの態様において、本発明の方法は、粒状合成物を調製するために、高温、高圧および/または外部の化学薬剤の少なくとも一つを必要としない。もう一つの態様において、本発明の方法は、粒状合成物を調製するために、高温、圧力または外部の化学薬剤を必要としない。かかる態様において、本発明の方法は、当業に公知の従来の方法に比べて大幅な改善を提供する。本発明の粒状組成物は成分としてバイオポリマーを含むため、合成物を調製するための方法は、特に従来の方法と比較した場合、簡単、経済的、かつ環境に優しくなり得る。

【0037】

多様な態様において、本発明は、一つまたは複数の有機鋳型化ナノ金属-オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物から成る粒状組成物を、水過程を通じて調製するための方法を提供する。もう一つの態様において、本発明の粒状組成物は、有用な吸着特性を有することができる。例えば、水からフッ化物および/または砒素汚染物質を除去する目的に使うことができる。

【0038】

図1は、有機鋳型化ナノ金属-オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物の粒状組成物を得ることのできる典型的な反応100を示している。反応100は、例えば、バイオポリマーフレーク101のバイオポリマー溶液102を調製することにより、開始することができる。その後、金属前駆体溶液103をバイオポリマー溶液102に添加して、金属-バイオポリマー複合溶液105を得ることができる。次に塩基104を金属-バイオポリマー複合溶液105に添加し、バイオポリマーとナノ金属-オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物粒子との合成物106を得ることができる。

【0039】

一つの態様において、得られる半固体沈殿物を濾過および/または乾燥し、不純物を除去し、沈殿物を濃縮し、および固体の金属オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物粒子-バイオポリマー合成物を得ることができる。乾燥した場合、乾燥の具体的な方法は、変更することができる。本発明はいかなる特定の乾燥方法にも制限されることを意図しない。様々な態様において、例示的な乾燥方法は、凍結乾燥、表面乾燥、熱風乾燥、噴霧乾燥、真空乾燥またはこれらの組合せを含むことができる。他の態様において、当業に公知の他の乾燥技術を、任意の他の具体的に列挙された方法に加えてまたは代わりに使用することができる。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 4 0 】

もう一つの態様において、乾燥させた固体沈殿物は、例えば、約 0.1 mm から約 3 mm の範囲で、意図した用途に望ましい大きさに任意で粉碎することができる。得られる粒状組成物は、金属オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物およびバイオポリマーを含むことができる。もう一つの態様において、得られる粒状組成物は、金属オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物およびバイオポリマーから成ることができる。特定の態様において、得られた粒状組成物が有機鋳型ペーマイト・ナノアーキテクチャ (OTBN) を有する、例えば、一般にはペーマイトとして知られるアルミニウムオキシ水酸化物などの金属水酸化物を調製することができる。

## 【 0 0 4 1 】

もう一つの態様において、反応 100 は約 60、例えば、約 55、50、45、40、35、30 または 25 より低い温度で起こり得る。もう一つの態様において、反応 100 は、約 30 の温度で起こり得る。バイオ材料および低温を使用することで、本明細書に記述する本発明の方法は、有機鋳型化ナノ金属 - オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物の合成物を調製するための容易で経済的、かつ環境に優しい方法を提供することができる。

## 【 0 0 4 2 】

図 2 は、本発明の方法により調製されるキトサンと結合したアルミニウムオキシ酸化物粒子を含む OTBN の例示的な概略図である。図に示されているように、1 つまたは複数の ナノスケールのアルミニウムオキシ水酸化物粒子 202 は、キトサン 201 の表面に並べることができる。透過型電子顕微鏡写真 203 は、様々な倍率での OTBN を示す。顕微鏡写真で示されているように、OTBN 試料は、ナノウィスカーモルホロジー (nano-whisker morphologies) を示すことがあり得る。詳しく観察すると、小粒子が微小繊維に付加されていることがあり、付加された小粒子は胡椒粒に似ている。微小繊維は有機鋳型となり得、粒子は AlOOH ナノ粒子を含むことができる。また、図に示されているように、粒子は、例えば、直径が約 5 nm 未満のナノサイズの大きさを有することができる。

## 【 0 0 4 3 】

有機鋳型化ペーマイトのナノアーキテクチャ (OTBN) の特性は、それぞれ図 3 から 5 に示すように、X 線粉末回折 (XRD)、フーリエ変換赤外 (FTIR) 分光法、および X 線電子分光法 (XPS) などの種々の技法によって探求することができる。

## 【 0 0 4 4 】

図 3 に、(A) 1000 mg/L のフッ化物と反応させた例示的な合成したままの (as-synthesized) 材料；(B) 100 mg/L フッ化物と反応させた合成したままの材料；(C) 合成したままの AlOOH；および (D) キトサンの XRD パターンを示す。点線は AlOOH の標準反射に対応する。分かり易くするためにトレースは縦にシフトされている。(標識：「+」キトサン；「\*」- AlOOH)。合成したままの試料は、(020)、(120)、(013)、(200)、(231) および (251) の平面に対応するピークを示した (図 3A)。これらのピークは全て、斜方晶の AlOOH として示準を付けることができる。広がっている XRD ピークは、OTBN 粒子の微結晶の大きさが極めて小さいことを意味している。シェラーの式から計算される微結晶の大きさの平均は、ナノ結晶は平均の大きさが約 3.5 nm であることを示している。有機鋳型 (キトサン) の存在も、XRD データから明確である。フッ化物と反応した OTBN 試料は、回折パターンに全く変化を示さず、これはフッ化物の吸着後でも、結晶構造は無傷であることを示している (図 3A)。斜方晶の AlOOH の標準反射も、試料の構造を検証するために与えられている。標準試料および合成したままの試料の XRD 位置を比較することで、強度パターンの変化を見ることができ、これは有機鋳型の効果によるものと考えることができる。より高い示準面の強度は、ナノスケール材料ではより高い。Pt などの金属の触媒活性に関する最近の研究は、高い示準面は一般的で安定した低示準面に比べて、より高い触媒活性を示すことを明らかにしている。

10

20

30

40

50

## 【0045】

高まった触媒活性という視点以外に、本合成方法は、従来の方法と比較して、遥かに低い温度で、良好なグリーン強度を有する結晶ナノスケール -  $AlOOH$  を産生することができる。本文献に従うと、 $AlOOH$  の形成は、わずか  $373\text{ K}$  より高い温度で可能であり、ナノスケール -  $AlOOH$  の従来技術の合成は  $373\text{ K}$  より高い温度において水熱状態で実施されていた。

## 【0046】

様々な物理的および化学的条件において調製される  $OTBN$  の  $XRD$  パターンを、 $OTBN$  の結晶構造に対するそれらの影響を理解するために記録した。記録した  $XRD$  パターンのいくつかを、図 3 b に示す。図 3 b は様々な出発材料を使用して合成したままの材料の  $XRD$  パターンを示しており、(A1) 硝酸アルミニウムおよびアンモニアを出発材料として使用して調製した  $OTBN$ 、(A2) 硫酸アルミニウムおよびアンモニアを出発材料として使用して調製した  $OTBN$ 、(A3) 硝酸アルミニウムおよび水酸化ナトリウムを出発材料として使用して調製した  $OTBN$ 、(A4 から A6) 塩化アルミニウムおよび  $NaOH$  を出発材料として使用して調製した  $OTBN$ 。A5 および A6 を除く、全ての材料をオープンに摂氏  $60$  度で乾燥した。A5 は室温で乾燥し、A6 はオープンに摂氏  $120$  度で乾燥した。データは、研究した全アルミニウム前駆体および温度範囲 (摂氏  $25$  から  $130$  度) で  $AlOOH$  の形成を示している。得られた結晶構造は見たところ同一だった。

## 【0047】

図 4 は、(A) 合成したままの  $OTBN$  および (B) フッ化物吸着後の  $OTBN$  の  $FTIR$  スペクトルである。全ての吸収バンドは文献の値と一致しており、 $AlOOH$  の形成の追加的な証拠になっている。  $1072$  および  $1154\text{ cm}^{-1}$  におけるバンドは、それぞれペーサイトの  $Al-O-H$  の対称および非対称伸縮周波数に割り当てられる。  $3096$  および  $3312\text{ cm}^{-1}$  におけるバンドは、 $Al-OH$  の伸縮振動に割り当てられる。  $1636\text{ cm}^{-1}$  におけるバンドは、吸着した水の屈曲モードに割り当てられ、  $3429\text{ cm}^{-1}$  におけるブロードバンドは吸着した水の  $O-H$  伸縮モードに起因する。

## 【0048】

図 5 は、フッ化物の吸着の前および後の  $OTBN$  の  $XPS$  調査スペクトルを示す。図 5 (a ~ d) のトレース (A) および (B) は、それぞれ調製したままの  $OTBN$  およびフッ化物吸着後の  $OTBN$  を表す。図 5 (a) は、調査スペクトルを示し、(b, c, d) は関心対象の様々な領域のスペクトルを示す。これらのスペクトルは、主要元素のアルミニウムおよび酸素と一緒に吸着したフッ化物の存在を裏付けている。汚れていないフッ化物が吸着した材料の化学形態を理解するために、主要元素の特定の領域 ( $Al\ 2p$ 、 $O\ 1s$ ) および吸着したイオン ( $F\ 1s$ ) の詳細スキャンを実施し、その結果を図 5 に示す。アルミニウム  $2p$  準位の  $XPS$  スペクトルは、 $74.4\text{ eV}$  でピークを示しており、これは  $AlOOH$  におけるアルミニウムの報告された値と一致している。したがって、1つの態様において、フッ化物の吸着は、アルミニウムの位置に影響を及ぼさないが、表面の正電荷の減少が酸素の  $1s$  軌道に見ることができ、この結果として結合エネルギーの低下が見られる。

## 【0049】

もう一つの態様において、本発明の方法により調製される有機銻型化ナノ金属 - オキシ水酸化物の粒状組成物は、水からのフッ化物、砒素および/または病原体の吸着能を發揮することができる。一つの態様では、粒状組成物は、約  $10\text{ mg/L}$  の初期フッ化物濃度において約  $50\text{ mg/g}$  を超えるフッ化物吸着能および/または約  $1.0\text{ mg/L}$  の初期砒素濃度において約  $19\text{ mg/g}$  を超える砒素吸着能を有し得る。

## 【0050】

もう一つの態様において、本発明の方法により調製される有機銻型化ナノ金属 - オキシ水酸化物の組成物のフッ化物および/または砒素吸着率を図 6 から図 8 で論じる。

## 【0051】

図6 aは、吸着剤の適用量の関数として、OTBNによるフッ化物吸着の範囲を示す。汚染水の可動範囲を100 mLとし、吸着剤の適用量を2.5 mgから100 mgの間で変化させた。様々な出発材料を使って調製したOTBNも、フッ化物の除去能を評価するために試験した。予期されていた通り、吸着されたフッ化物の量は、約2.5 mgから約50.0 mgの範囲で材料の適用量の増加と共に増加し、適用量がそれ以上に増加すると、多少一定になった。データから明白なように、フッ化物濃度は、吸着剤の適用量が最適なとき、初期濃度の約10 mg/Lから、約0.5 mg/Lまで減少した。OTBNの適用量がさらに増加したとき、反応に利用できる吸着部位と比較してフッ化物イオンには限界があるため、吸着の増加は比例的でなくなる。これらの結果から、約10 mg/Lのフッ化物濃度および中性のpHでは、OTBN試料は、フッ化物を約53 mg/g除去することが可能である。これは現在までに試験された市販のアルミナまたはAl(OH)<sub>3</sub>を主成分とするナノ材料よりも著しく高い。ナノスケールのAl(OH)<sub>3</sub>を使用して水からフッ化物を除去しようとした最近の試みでは、除去能が3.26 mg/gであることが示されたが、これは本発明の方法を使って調製した本発明のOTBN試料と比較すると、除去能が16倍ほど小さい。

10

## 【0052】

図6 bは初期のフッ化物濃度の関数として、フッ化物取り込み能を示している。汚染水の可動範囲を100 mLとし、初期のフッ化物濃度を5~60 mg/Lの間で変化させた。フッ化物取り込み能の増加は、初期フッ化物濃度の増加に従い観察され、初期のフッ化物濃度が60 mg/L ( $C_0 = 33.5 \text{ mg/L}$ ) のとき、約50 mg/gを超える取り込み能が観察された。

20

## 【0053】

図7 aは、時間の関数として、OTBNのフッ化物取り込み能を示している。汚染水の可動範囲を100 mLとし、使用した吸着剤の量は50 mgである。結果は、本発明の方法を使用して調製したOTBN試料によるフッ化物の取り込みは、極めて迅速であり、除去のほとんどは、接触の最初の10分で起こり、60分で平衡に到達することを示している。OTBNの場合に観察されたフッ化物取り込み動態は、フッ化物を除去するために用いられる市販のアルミナおよびそのほかの吸着剤より遥かに優れており、実際の用途において広い意義を持つ。

## 【0054】

30

工程の反応速度論をよりよく理解するために、OTBNによるフッ化物吸着の反応速度データを、Lagergrenの擬1次およびHoの擬2次反応速度モデルを含め、様々な反応速度モデルを使って分析した。理論によって拘束されることを望まないが、これらのモデルの数学的表現を式1および2に示す。

擬1次等式：

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (1)$$

擬2次等式：

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (2)$$

40

式中、 $q_t$ は、時間tにおいて水溶液から除去されたフッ化物の量(mg/g)であり、 $q_e$ は、均衡時において、水溶液から除去されたフッ化物の量(mg/g)であり、 $K_1$ は、吸着の擬1次速度定数(1/分)であり、 $K_2$ は吸着の擬2次速度定数(g/mg・分)であり、tは時間(分)である。

## 【0055】

実験的プロットと一緒に最適適合モデルプロット(擬2次反応モデル)を図7 bに示した。フッ化物が10 mg/Lおよび5 mg/Lの場合の反応速度定数である $K_2$ は、それぞれ0.049および0.098 g/mg・分と計算された。

## 【0056】

50

図8 aは、吸着剤の適用量の関数として、OTBNによる砒素吸着の範囲を示している。OTBNの適用量は、5から100 mgの範囲で変化させた。汚染水の可動範囲は100 mLとした。初期の砒素濃度を約1.1 mg/L、pHを7 ± 0.2として、調査を実施した。データから明白なように、OTBN(25 mg)は、砒素濃度を誘導結合プラズマ(ICP-OES)などの現在の技法の検知可能限界より下の値に引き下げることができた(< 0.05 mg/L)。

#### 【0057】

もう一つの態様において、OTBNによる砒素の平衡吸着調査を30 ± 2、中性のpHにて実施した。初期の砒素濃度を広い範囲で変化させた(5 ~ 100 mg/L)。汚染水の可動範囲は100 mLとした。この試験から得た結果を図8 bに示した。データから明白なように、取り込み能は砒素濃度の増加と共に増加した。初期砒素濃度が100 mg/Lでは、吸着能183 mg/gが観察される。これは、本発明の方法を使用して調製されたOTBNは砒素に対して高い親和性を有し、調査された類似の平衡濃度における砒素除去について報告されている他のどのアルミニウムを主成分とする材料よりも優れていることを示している。

#### 【0058】

さらなる他の態様において、本発明は、例えば、水源に存在する可能性のあるフッ化物または砒素の少なくとも一部を除去するなどの目的で、粒状組成物を使用するための方法を提供する。このような態様において、本発明は水質浄化技術における吸着媒体、例えば、水フィルタなどとして、役目を果たすことができる。様々な態様において、本発明の粒状組成物は、水源にあるフッ化物、砒素、病原体および/またはその他の汚染物質の濃度を低減することが可能である。

#### 【実施例】

#### 【0059】

以下の例は、ここで請求される化合物、組成物、品目、装置および/または方法がいかにして作成され評価されたかの完全な開示および記述を当業者に提供することを目的として発表されるものであり、本発明の純粋な例示となることを目的としており、発明者らが彼らの発明として見なしている範囲を制限する意図はない。数字(例えば、量、温度など)に関して正確になるように努力を払ったが、ある程度の誤差および偏差があることは考慮されるべきである。他であることが断られている場合を除き、部は重量部であり、温度は単位であるか、または周囲温度であり、圧力は大気圧または大気圧付近である。

#### 【0060】

##### 実施例 1

この例は、単純なソフトウェア化学経路を通じたナノスケール-AlOOHの低温合成を記述する。合成手順は、激しく攪拌しながら、アルミニウム前駆物質溶液を(1 ~ 5%の氷酢酸もしくはHClまたはこれらの組合せに溶解した)キトサンと混合することを含む。一般的な手順では、硝酸アルミニウムなどの、アルミニウム前駆体の溶液を、キトサン溶液に60分間、激しく攪拌しながら、ゆっくりと添加し、一晩、攪拌せずに保管した。アンモニア水またはNaOH溶液を、金属-キトサン溶液に激しく攪拌しながら、ゆっくりと添加し、金属-キトサン合成物の沈殿を促進した(pH 7 ~ 8.0)。これらのステップはすべて30より低い温度で実施した。攪拌は2時間続けた。沈殿を濾過し、洗浄して、不要な不純物を除去し、ビーズの形に変換し、様々な条件で乾燥した。

#### 【0061】

##### 実施例 2

この例は、単純なソフトウェア化学経路を通じたOTBNの調製のための他のバイオリマーの使用を記述する。合成手順は、アルミニウム前駆体溶液をセルロースと激しく攪拌しながら、混合することを含む。一般的な手順では、硝酸アルミニウムなどのアルミニウム前駆体の溶液を、ポリマー溶液に60分間、激しく攪拌しながら、ゆっくりと添加し、一晩、攪拌せずに保管した。アンモニア水またはNaOH溶液を、金属-セルロース溶液に激しく攪拌しながら、ゆっくりと添加し、金属-セルロース合成物の沈殿を促進した

10

20

30

40

50

(pH 7 ~ 8.0)。これらのステップはすべて30より低い温度で実施した。攪拌は2時間続けた。沈殿を濾過し、洗浄して、不要な不純物を除去し、ビーズの形に変換し、様々な条件で乾燥した。

【0062】

#### 実施例3

この例は、単純なソフトウェア化学経路を通じたOTBNの調製のためのバイオポリマーの混合物の使用を記述する。調査のために使用したバイオポリマーは、キトサンおよびセルロースである。セルロース粉末をキトサン溶液（キトサンを1%酢酸に溶解した）に添加した。キトサン対セルロースの重量比は1:1である。さらに、硝酸アルミニウム溶液を、バイオポリマー溶液に60分間、激しく攪拌しながら、ゆっくりと添加し、一晩、攪拌せずに保管した。アンモニア水またはNaOH溶液を、金属-セルロース溶液に激しく攪拌しながら、ゆっくりと添加し、金属-セルロース-キトサン合成物の沈殿を促進した（pH 7 ~ 8.0）。これらのステップはすべて30より低い温度で実施した。攪拌は2時間続けた。沈殿を濾過し、洗浄して、不要な不純物を除去し、ビーズの形に変換し、様々な条件で乾燥した。

10

【0063】

#### 実施例4

この例は、単純なソフト化学経路を通じた金属イオンでドーピングしたナノスケール-AlOOHの低温合成を記述する。硝酸アルミニウムと硝酸（第二）鉄との混合物をモル比3:1（Al:Fe）で調製する。次に、混合物をキトサン溶液（1~5%の硝酸で調製）に、60分間、激しく攪拌しながら、ゆっくりと添加し、一晩、攪拌せずに保管した。アンモニア水またはNaOH溶液を、金属-キトサン溶液に激しく攪拌しながら、ゆっくりと添加し、金属-キトサン合成物の沈殿を促進した（pH 7 ~ 8.0）。これらのステップはすべて30より低い温度で実施した。攪拌は2時間続けた。沈殿を濾過し、洗浄して、不要な不純物を除去し、ビーズの形に変換し、様々な条件で乾燥した。

20

【0064】

#### 実施例5

この例は、Al:キトサンの比率を変化させることによる、ナノスケール-AlOOHの大きさの変動を記述する。OTBN中のキトサンの量を40%まで増加させた。存在するキトサンの量が増加することは、ナノスケール-AlOOHの大きさをさらに減少させる助けになる。硝酸アルミニウムなどのアルミニウム前駆体の溶液を、キトサン溶液に、60分間、激しく攪拌しながら、ゆっくりと添加し、攪拌せずに一夜保管した。アンモニア水またはNaOH溶液を、金属-キトサン溶液に激しく攪拌しながら、ゆっくりと添加し、キトサン合成物の沈殿を促進した（pH 7 ~ 8.0）。これらのステップはすべて30より低い温度で実施した。攪拌は2時間続けた。沈殿を濾過し、洗浄して、不要な不純物を除去し、ビーズの形に変換し、様々な条件で乾燥した。

30

【0065】

本発明の範囲または精神から逸脱することなく、本発明に種々の改変または変化を加えることが可能であることは、当業者には明白であろう。本発明の他の実施形態は、本明細書に開示した本発明の明細および実践を考慮することから、当業者には明白になるであろう。明細および例は例示としてのみ見なされるべきものであり、本発明の真の範囲および精神は、以下に続く特許請求の範囲によって指示される。

40

本発明の態様として、例えば以下のものがある。

〔1〕バイオポリマーおよび1つまたは複数のナノ金属-オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物粒子を含む水媒体中で、粒状組成物を調製するための方法であって、以下：

a. 金属前駆体をバイオポリマーと接触させて、金属-バイオポリマーの複合体を得るステップ、および

b. 次に金属-バイオポリマー複合体を塩基と接触させて、1つまたは複数のナノ金属-オキシ水酸化物/水酸化物/酸化物粒子を得るステップ

を含む方法。

50

〔 2 〕 約 6 0 より低い温度でステップ a および b を実行することを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 3 〕 b の後に、

c . 金属 - バイオポリマー複合体を混合して、半固体沈殿物を産生するステップ；

d . 半固体沈殿物を濾過するステップ；

e . 半固体沈殿物を乾燥させ、乾燥した粒子 - バイオポリマーの合成物を産生するステップ；および

f . 乾燥させた粒子 - バイオポリマーの合成物を粉碎して、粒状組成物を形成するステップ

をさらに含む、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 4 〕 バイオポリマーがキトサン、バナナシルク、セルロース、またはこれらの組合せを含むことを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の方法

〔 5 〕 バイオポリマーがキトサン、バナナシルク、セルロースまたはこれらの組合せの官能化形態を含むことを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 6 〕 ナノ金属水酸化物粒子の少なくとも一部が結晶構造を有することを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 7 〕 ナノ金属オキシ水酸化物粒子の一部がそれらの結晶構造に高い示準面を含むことを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 8 〕 金属前駆体がアルミニウム、亜鉛、マンガン、鉄、チタン、ジルコニウム、ランタン、セリウムまたはこれらの組合せの塩を含むことを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 9 〕 金属前駆体が硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシドまたはこれらの組合せを含むことを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 1 0 〕 塩基が水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウムまたはこれらの組合せを含むことを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 1 1 〕 ステップ a ~ b が約 2 0 から約 8 0 の温度にて実施されることを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 1 2 〕 ステップ a ~ b が約 2 0 から約 6 0 の温度にて実施されることを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 1 3 〕 金属オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子 - バイオポリマーの粒状組成物の大きさが、約 0 . 1 mm から約 3 mm の範囲にあることを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 1 4 〕 ナノ金属 - オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子の大きさが約 1 nm から約 1 0 0 nm の範囲にあることを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 1 5 〕 ナノ金属 - オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子の大きさが約 3 nm から約 1 0 0 nm の範囲にあることを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 1 6 〕 ナノ金属 - オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子の少なくとも一部がバイオポリマーの表面上に並んでいることを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 1 7 〕 乾燥のステップが凍結乾燥、表面乾燥、熱風乾燥、噴霧乾燥、真空乾燥またはこれらの組合せを含むことを特徴とする、前記〔 3 〕に記載の方法。

〔 1 8 〕 粒状組成物が水中からの汚染物質の除去に適していることを特徴とする、前記〔 3 〕に記載の方法。

〔 1 9 〕 汚染物質がフッ化物、砒素、病原体またはこれらの組合せを含むことを特徴とする、前記〔 1 8 〕に記載の方法。

〔 2 0 〕 粒状組成物が吸着剤として活用されることを特徴とする、前記〔 3 〕に記載の方法。

〔 2 1 〕 粒状組成物が乾燥剤として活用されることを特徴とする、前記〔 3 〕に記載の方法。

〔 2 2 〕 粒状組成物が触媒として活用されることを特徴とする、前記〔 3 〕に記載の方法

10

20

30

40

50

- 。〇
- 〔 2 3 〕 粒状組成物が絶縁被膜として活用されることを特徴とする、前記〔 3 〕に記載の方法。
- 〔 2 4 〕 初期フッ化物濃度が 1 から 1 0 m g / L にて、粒状組成物が 5 0 m g / g を超えるフッ化物吸着能を有することを特徴とする、前記〔 3 〕に記載の方法。
- 〔 2 5 〕 初期フッ化物濃度が 5 から 1 0 m g / L にて、粒状組成物が 5 0 m g / g を超えるフッ化物吸着能を有することを特徴とする、前記〔 3 〕に記載の方法。
- 〔 2 6 〕 初期砒素濃度が 0 . 1 から 1 m g / L にて、粒状組成物が 1 9 m g / g を超える砒素吸着能を有することを特徴とする、前記〔 3 〕に記載の方法。
- 〔 2 7 〕 初期砒素濃度が 0 . 5 から 1 m g / L にて、粒状組成物が 1 9 m g / g を超える砒素吸着能を有することを特徴とする、前記〔 1 〕に記載の方法。 10
- 〔 2 8 〕 以下のステップ：
- a . 金属前駆体溶液をバイオポリマーと接触させ、金属 - バイオポリマー複合体溶液を得るステップ；
- b . 金属 - バイオポリマー複合溶液に塩基溶液を激しく攪拌しながら、添加することにより金属前駆体を加水分解し、1 つまたは複数の ナノ金属 - オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子を得るステップ；
- c . 1 つまたは複数の金属オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子 - バイオポリマー合成物の半固体沈殿物を、金属 - バイオポリマー複合溶液を激しく攪拌することにより得るステップ； 20
- d . 半固体沈殿物を濾過し、不純物を除去し、半固体粒子を濃縮するステップ；
- e . 金属オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子 - バイオポリマー合成物の半固体沈殿物を乾燥し、固体の金属オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子 - バイオポリマー合成物を得るステップ、および
- f . 固体の金属オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子 - バイオポリマー合成物を粉砕して、金属オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子 - バイオポリマーを得るステップ  
を含み、ステップ a から f が摂氏 6 0 度より低い温度で実施されることを特徴とする、水媒体中で実施される工程により調製されるバイオポリマーおよび 1 つまたは複数のナノ金属 - オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子を含む粒状組成物。
- 〔 2 9 〕 バイオポリマーがキトサン、バナナシルク、セルロースまたはこれらの組合せを含むことを特徴とする、前記〔 2 8 〕に記載の粒状組成物。 30
- 〔 3 0 〕 バイオポリマーがキトサン、バナナシルク、セルロースまたはこれらの組合せの官能化形態を含むことを特徴とする、前記〔 2 8 〕に記載の粒状組成物。
- 〔 3 1 〕 ナノ金属 - オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子の少なくとも一部が結晶構造を有することを特徴とする、前記〔 2 8 〕に記載の粒状組成物。
- 〔 3 2 〕 ナノ金属オキシ水酸化物粒子の少なくとも一部が結晶構造中に高い示準面を含むことを特徴とする、前記〔 2 8 〕に記載の粒状組成物。
- 〔 3 3 〕 金属前駆体が塩アルミニウム、亜鉛、マンガン、鉄、チタン、ジルコニウム、ランタン、セリウム、またはこれらの組合せを含むことを特徴とする、前記〔 2 8 〕に記載の粒状組成物。 40
- 〔 3 4 〕 金属前駆体が、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、アルミニウムイソプロポキシド、またはこれらの組合せを含むことを特徴とする、前記〔 2 8 〕に記載の粒状組成物。
- 〔 3 5 〕 塩基が水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウムまたはこれらの組合せを含むことを特徴とする、前記〔 2 8 〕に記載の粒状組成物。
- 〔 3 6 〕 a から f のステップが約 2 0 から約 8 0 の温度で実施されることを特徴とする、前記〔 2 8 〕に記載の粒状組成物。
- 〔 3 7 〕 a から f のステップが約 2 0 から約 6 0 の温度で実施されることを特徴とする、前記〔 2 8 〕に記載の粒状組成物。
- 〔 3 8 〕 ナノ金属 - オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物 - バイオポリマーの粒状組成物の 50

大きさが約 0.1 mm から約 3 mm の範囲にあることを特徴とする、前記〔28〕に記載の粒状組成物。

〔39〕ナノ金属 - オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子の大きさが約 1 nm から約 100 nm の範囲にあることを特徴とする、前記〔28〕に記載の粒状組成物。

〔40〕ナノ金属 - オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子の大きさが約 3 nm から約 10 nm の範囲にあることを特徴とする、前記〔28〕に記載の粒状組成物。

〔41〕ナノ金属 - オキシ水酸化物 / 水酸化物 / 酸化物粒子の少なくとも一部がバイオポリマーの表面に並んでいることを特徴とする、前記〔28〕に記載の粒状組成物。

〔42〕乾燥が凍結乾燥、表面乾燥、熱風乾燥、噴霧乾燥、真空乾燥またはこれらの組合せを含むことを特徴とする、前記〔28〕に記載の粒状組成物。

〔43〕粒状組成物が吸着剤として使用されることを特徴とする、前記〔28〕に記載の粒状組成物。

〔44〕初期フッ化物濃度が 1 から 10 mg / L にて、粒状組成物が 50 mg / g を超えるフッ化物吸着能を有することを特徴とする、前記〔43〕に記載の粒状組成物。

〔45〕初期フッ化物濃度が 5 から 10 mg / L にて、粒状組成物が 50 mg / g を超えるフッ化物吸着能を有することを特徴とする、前記〔43〕に記載の粒状組成物

〔46〕初期砒素濃度が 0.1 から 1.0 mg / L にて、粒状組成物が 19 mg / g を超える砒素吸着能を有することを特徴とする、前記〔43〕に記載の粒状組成物。

〔47〕初期砒素濃度が 0.5 から 1.0 mg / L にて、粒状組成物が 19 mg / g を超える砒素吸着能を有することを特徴とする、前記〔43〕に記載の粒状組成物。

〔48〕粒状組成物が水中の汚染物質の除去に使用されることを特徴とする、前記〔28〕に記載の粒状組成物。

〔49〕汚染物質がフッ化物、砒素、病原体またはこれらの組合せを含むことを特徴とする、前記〔48〕に記載の粒状組成物。

〔50〕粒状組成物が乾燥剤として使用されることを特徴とする、前記〔28〕に記載の粒状組成物。

〔51〕粒状組成物が触媒として使用されることを特徴とする、前記〔28〕に記載の粒状組成物。

〔52〕粒状組成物が絶縁被膜として使用されることを特徴とする、前記〔28〕に記載の粒状組成物。

10

20

30



【 図 1 】

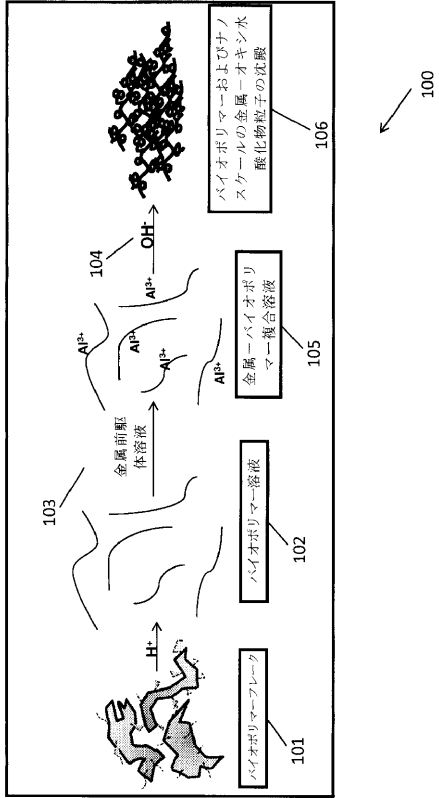


図 1

【 図 3 a 】

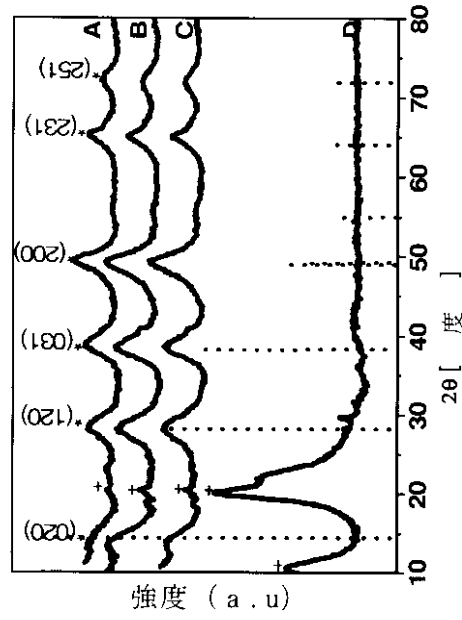


図 3 a

【 図 3 b 】

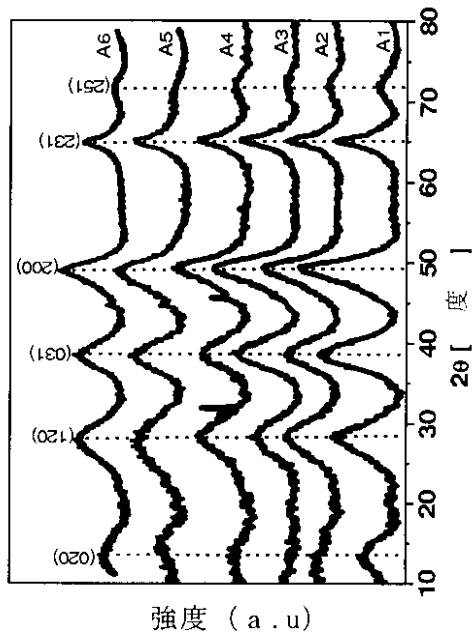


図 3 b

【 図 4 】

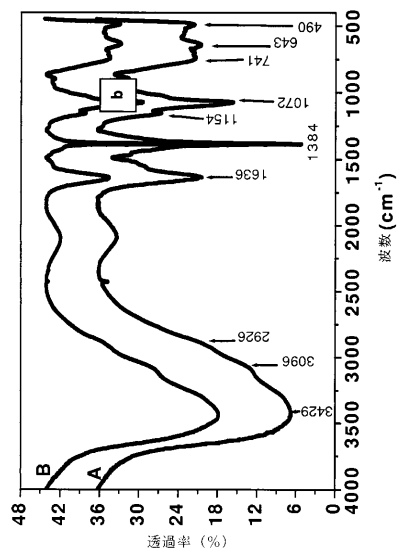


図 4

【図2】

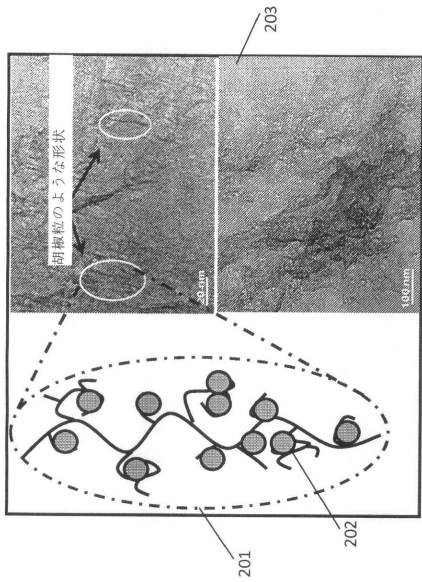


図 2

【図6】

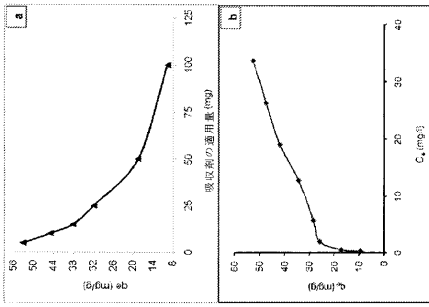


図 6

【図5】

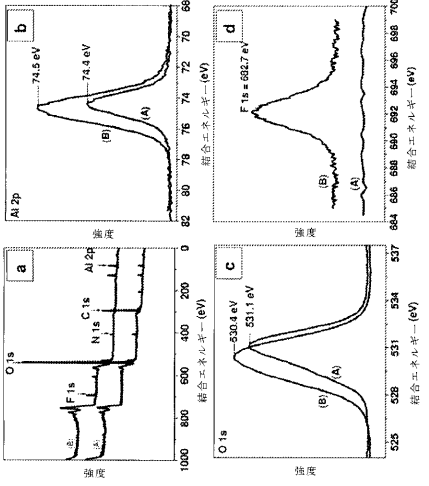


図 5

【図8】

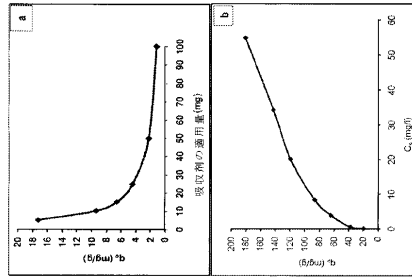


図 8

【図7】

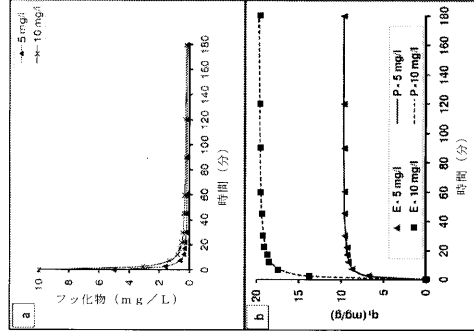


図 7

## フロントページの続き

- (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 100162422  
弁理士 志村 将
- (72)発明者 プラディーブ タラッピル  
インド 600036 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 シハブディーン ムンダンブラ マリエッカル  
インド 673639 ケーララ マラップラム ディストリクト エリアコード(ピーオー) マリエッカル ハウス
- (72)発明者 アンシュッブ  
インド 226016 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
- (72)発明者 シャンカル モハン ウダヤ  
インド 607011 タミル ナードゥ カダルール グンドゥ ウッパラヴァディ エヌジーオー ナガー サンマンティ ストリート 152/イー
- (72)発明者 アムリタ チャウダーリー  
インド 221002 ウッタール プラデーシュ ヴァーラーナシー サルボダヤ ナガー エイ, ケイ.ケイエイチ-ビー エス24-6

審査官 田澤 俊樹

- (56)参考文献 特表2005-514510(JP,A)  
特開平06-306101(JP,A)  
特開2008-030975(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F 1/00 - 17/00  
C01G 1/00 - 99/00  
B01J 20/00 - 38/74  
C02F 1/00 - 1/78  
B82Y 30/00