

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-542053

(P2013-542053A)

(43) 公表日 平成25年11月21日(2013.11.21)

(51) Int.Cl.

C02F 1/28 (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

F 1

C02F 1/28
B01J 20/20
B01J 20/30
C02F 1/28
C02F 1/28

B
ZNMD
20/30
1/28
1/28

テーマコード(参考)

4D624
4G066

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-526567 (P2013-526567)
(86) (22) 出願日 平成23年9月2日 (2011.9.2)
(85) 翻訳文提出日 平成25年4月30日 (2013.4.30)
(86) 國際出願番号 PCT/IB2011/002740
(87) 國際公開番号 WO2012/028964
(87) 國際公開日 平成24年3月8日 (2012.3.8)
(31) 優先権主張番号 2563/CHE/2010
(32) 優先日 平成22年9月3日 (2010.9.3)
(33) 優先権主張国 インド(IN)

(71) 出願人 512312381
インディアン インスティテュート オブ
テクノロジー
インド 600036 ステイト オブ
タミル ナードゥ チェンナイ アイアイ
ティー ポストオフィス
(74) 代理人 100092093
弁理士 辻居 幸一
(74) 代理人 100082005
弁理士 熊倉 賢男
(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】淨水のための還元されたグラフェン酸化物ベースの複合体

(57) 【要約】

還元されたグラフェン酸化物 (RGO) ならびに少なくとも 1 つの金属および金属の酸化物を含むナノ複合体が開示される。ナノ複合体を含む吸着剤およびキトサンを用いることによってシリカに結合されたナノ複合体を含む吸着剤も開示される。ナノ複合体および / または吸着剤を含むろ過装置も開示される。本明細書中に記載されるナノ複合体、吸着剤、およびろ過装置を製造するための方法も開示される。

【選択図】図 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

還元されたグラフェン酸化物（RGO）ならびに少なくとも1つの金属および金属の酸化物のナノ粒子を含むナノ複合体であって、前記金属が、少なくとも1つの金、銀、白金、パラジウム、コバルト、マンガン、鉄、テルル、ロジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、モリブデン、クロムおよびセリウムを含む、ナノ複合体。

【請求項 2】

ナノ粒子が約1nm～100nmの直径を有する、請求項1記載のナノ複合体。

【請求項 3】

ナノ粒子が約3nm～10nmの直径を有する、請求項1記載のナノ複合体。 10

【請求項 4】

ナノ複合体が、RGO-Ag、RGO-Au、RGO-Pt、RGO-Pd、RGO-Fe、RGO-Rh、RGO-MnO_x、RGO-CoO、RGO-TeO₂、RGO-Ce₂O₃、RGO-Cr₂O₃の少なくとも1つを含む、請求項1記載のナノ複合体。

【請求項 5】

ナノ粒子が非球状である、請求項1記載のナノ複合体。

【請求項 6】

ナノ粒子が四面体形状、三角形状、角柱形状、ロッド形状、六角形状、立方体形状、リボン形状、管形状、らせん形状、樹枝形状、花形状、星形状、またはそれらの組み合わせのものである、請求項1記載のナノ複合体。 20

【請求項 7】

ナノ複合体が、水から1以上の重金属を吸着することができる、請求項1記載のナノ複合体。

【請求項 8】

1以上の重金属が、少なくとも1つの鉛（Pb（II））およびマンガン（Mn（II））、銅（Cu（II））、ニッケル（Ni（II））、カドミウム（Cd（II））および水銀（Hg（II））金属を含む、請求項7記載のナノ複合体。

【請求項 9】

ナノ複合体が、少なくとも1つのアルミナ、ゼオライト、活性炭、セルロース繊維、ココナツ繊維、クレー、バナナシルク、ナイロン、またはヤシ殻を含む材料上に担持されている、請求項1記載のナノ複合体。 30

【請求項 10】

ナノ複合体を含む吸着剤であって、前記ナノ複合体が、還元されたグラフェン酸化物（RGO）ならびに少なくとも1つの金属および金属の酸化物のナノ粒子を含み、前記金属が、金、銀、白金、パラジウム、コバルト、マンガン、鉄、テルル、ロジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、モリブデン、クロムおよびセリウムの少なくとも1つを含む、吸着剤。

【請求項 11】

吸着剤が、水から1以上の重金属を吸着させるために用いられる、請求項10記載の吸着剤。 40

【請求項 12】

1以上の重金属が、少なくとも1つの銅鉛（Pb（II））およびマンガン（Mn（II））、（Cu（II））、ニッケル（Ni（II））、カドミウム（Cd（II））および水銀（Hg（II））金属を含む、請求項11記載の吸着剤。

【請求項 13】

ナノ複合体が、少なくとも1つのアルミナ、ゼオライト、活性炭、セルロース繊維、ココナツ繊維、クレー、バナナシルク、ナイロンおよびヤシ殻を含む材料上に担持されている、請求項12記載の吸着剤。

【請求項 14】

吸着剤を1以上の重金属で汚染された水と混合することによって吸着剤がバッチセット

50

アップで使用される、請求項 10 記載の吸着剤。

【請求項 15】

吸着剤床に 1 以上の重金属で汚染された水を通過させることによって、吸着剤がカラムセットアップで使用される、請求項 10 記載の吸着剤。

【請求項 16】

ナノ複合体を含む吸着剤であって、前記ナノ複合体が、還元されたグラフェン酸化物 (RGO) ならびに少なくとも 1 つの金属および金属の酸化物のナノ粒子を含み、前記金属が、少なくとも 1 つの金、銀、白金、パラジウム、コバルト、マンガン、鉄、テルル、ロジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、モリブデン、クロムおよびセリウムを含み、前記ナノ複合体が基体に結合している、吸着剤。

10

【請求項 17】

基体が、少なくとも 1 つのシリカ、アルミナ、ゼオライト、活性炭、セルロース繊維、ココナッツ繊維、クレー、バナナシルク、ナイロン、およびヤシ殻を含む、請求項 16 記載の吸着剤。

【請求項 18】

ナノ複合体が、少なくとも 1 つのキトサン、ポリアニリン、ポリビニルアルコール、およびポリビニルピロリドン (PVP) を用いることによって基体に結合される、請求項 16 記載の吸着剤。

20

【請求項 19】

吸着剤が、1 以上の重金属を水から吸着するために用いられる、請求項 16 記載の吸着剤。

【請求項 20】

1 以上の重金属が、少なくとも 1 つの銅鉛 (Pb(II)) およびマンガン (Mn(II))、(Cu(II))、ニッケル (Ni(II))、カドミウム (Cd(II)) および水銀 (Hg(II)) 金属を含む、請求項 16 記載の吸着剤。

【請求項 21】

ナノ複合体が、少なくとも 1 つのアルミナ、ゼオライト、活性炭、セルロース繊維、ココナッツ繊維、クレー、バナナシルク、ナイロン、およびヤシ殻を含む材料上に担持されている、請求項 16 記載の吸着剤。

30

【請求項 22】

吸着剤と 1 以上の重金属で汚染された水とを混合することによって、吸着剤がバッチセットアップで使用される、請求項 16 記載の吸着剤。

【請求項 23】

吸着剤床に 1 以上の重金属で汚染された水を通過させることによって、吸着剤がカラムセットアップで使用される、請求項 16 記載の吸着剤。

【請求項 24】

ナノ複合体を含む吸着剤を含むろ過装置であって、前記ナノ複合体が、還元されたグラフェン酸化物 (RGO) ならびに少なくとも 1 つの金属および金属の酸化物のナノ粒子を含み、前記金属が、金、銀、白金、パラジウム、コバルト、マンガン、鉄、テルル、ロジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、モリブデン、クロムおよびセリウムの少なくとも 1 つを含み、前記ナノ複合体が基体に結合している、ろ過装置。

40

【請求項 25】

基体が、少なくとも 1 つのシリカ、アルミナ、ゼオライト、活性炭、セルロース繊維、ココナッツ繊維、クレー、バナナシルク、ナイロンおよびヤシ殻を含む、請求項 24 記載のろ過装置。

【請求項 26】

少なくとも 1 つのキトサン、ポリアニリン、ポリビニルアルコール、およびポリビニルピロリドン (PVP) を用いることによってナノ複合体を基体に結合させる、請求項 25 記載のろ過装置。

【請求項 27】

50

ろ過装置が、キャンドル、放射状多孔性ブロック、垂直多孔性ブロック、濾床、パケットおよびバッグのうちの1つである、請求項24記載のろ過装置。

【請求項28】

ナノ複合体を作製する方法であって、金属前駆体を還元されたグラフェン酸化物(RGO)によって還元することを含む、方法。

【請求項29】

金属前駆体がRGOによって約40までの温度で還元される、請求項28記載の方法。

【請求項30】

金属前駆体がRGOによってその場で還元される、請求項28記載の方法。

10

【請求項31】

RGOが、グラフェン酸化物(GO)の化学的、生物学的、物理的、光化学的、または熱水還元によって得られる、請求項28記載の方法。

【請求項32】

金属前駆体およびGOを同時に還元することをさらに含む、請求項31記載の方法。

【請求項33】

あらかじめ形成された金属またはあらかじめ形成された金属酸化物ナノ粒子およびRGOを混合することをさらに含む、請求項28記載の方法。

【請求項34】

金属前駆体が、金、銀、白金、パラジウム、コバルト、マンガン、鉄、テルル、ロジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、モリブデン、クロムおよびセリウムの1以上の化合物を含む、請求項28記載の方法。

20

【請求項35】

金属前駆体中のカウンターイオンが、塩化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、および重炭酸塩の1以上を含む、請求項34記載の方法。

【請求項36】

GOがグラファイト源を酸化することによって得られる、請求項31記載の方法。

【請求項37】

グラファイト源が少なくとも1つの化石燃料および糖を含む、請求項36記載の方法。

30

【請求項38】

金属前駆体およびRGOの濃度を変えることによって、ナノ複合体のサイズを変えることをさらに含む、請求項28記載の方法。

【請求項39】

吸着剤を作製する方法であって、請求項28記載のナノ複合体をシリカに結合させることを含む、方法。

【請求項40】

請求項28記載の方法によって形成されるナノ複合体。

【請求項41】

約50nm～5μmの幅を有する、請求項1～28記載のナノ複合体。

40

【請求項42】

ナノ複合体が、球状、四面体形状、三角形状、角柱形状、ロッド形状、六角形状、立方体形状、リボン形状、管形状、らせん形状、樹枝形状、花形状、星形状、シート形状またはそれらの組み合わせのものである、請求項1または28記載のナノ複合体。

【請求項43】

ナノ複合体がスーパーコンデンサで用いられる、請求項1または28記載のナノ複合体。

【請求項44】

ナノ複合体が、スズキカップリングを含む有機反応において用いられる、請求項1または28記載のナノ複合体。

【請求項45】

50

ナノ複合体が、スズキカップリング、水素化および脱水素化反応、ならびに石油のクラッキングの少なくとも1つを含む有機反応において使用される、請求項1または28記載のナノ複合体。

【請求項46】

ナノ複合体が、燃料電池および水素貯蔵における酸素還元反応の触媒として用いられる、請求項1または28記載のナノ複合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ナノ複合体、詳細にはグラフェン系ナノ複合体に関する。

10

【背景技術】

【0002】

産業活動、家庭内活動および農業活動中に生じる化学廃棄物は水を汚染し続ける。人間の活動によって生じる汚染物質に加えて、水源に天然の汚染物質が存在することも、大きな危害をもたらす。

【0003】

水質汚染の問題を軽減するために、様々な技術が発明されている。汚染された水から廃棄物を分離するために、吸着、沈殿、膜分離、アマルガム化、およびイオン交換をはじめとする様々なプロセスが採用され、開発されてきた。全てのそのようなプロセスのうちで、吸着は、特に希薄溶液から汚染物質を除去するために、より経済的かつ効率的であることが判明している。汚染物質を水から分離するために、多くの吸着剤が開発されている。吸着剤の有効性および有用性は、主に、吸着剤に対する標的汚染物質の親和性および吸着剤の経済的な実行可能性に依存する。炭素は、広く用いられ、有機物質であれ無機物質であれ、水中に存在する様々な汚染物質の除去に効率的であることが判明している、そのような吸着剤の1つである。しかしながら、飲料水の質のますます厳しくなる基準を満たすために、より良好な吸着剤を特定するためのたゆまぬ努力がなされている。

20

【0004】

ナノ材料は、浄水の際に吸着剤として大きな機会を提供するかなり新しい種類の材料である。その結果、研究者らは、水を除染するための効率的、費用効率的かつ環境にやさしい方法を開発するために、ナノテクノロジーに重点をおいてきた。

30

【0005】

近年では、新しい種類の炭素系ナノ材料、すなわち、還元されたグラフェン酸化物(RGO)複合体が浄水のために研究されている。RGOおよびその前駆体、グラファイト酸化物(GO)は、それらの独特な二次元性、バンド構造、大きな表面積および様々な官能基のために、浄水をはじめとする様々な適用で用いられる。多くの複合材料は、それらの各成分の特性と比較して優れた特性を示すことが知られている。これは、材料の組み合わせから生じる相乗的特性に起因する可能性がある。炭素系複合体は、増強された特性を示すことが報告されている。金属酸化物と、活性炭、グラファイト、および炭素ナノチューブなどの炭素材料との様々な複合体が様々な適用のために作製されている。GOおよびRGOシートは、複合体を作製するための他の興味深い炭素系材料である。GOと比較して、RGO複合体は数が少ない。

40

【0006】

上述の複合体は、触媒または電子応用のために提案されている。近年の取り組みによつて、グラフェン複合体、例えばグラフェン- Fe_3O_4 およびGO- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は水からヒ素を除去するのに効率的であり得ることも示されている。

【0007】

複合体形成のための従来法のほとんどで採用される方法は、比較的扱いにくい。金属前駆体を別に調製し、混合する;または複合体の製造に外的支援を用いる。真空ろ過は、RGO-Au複合体の調製のために用いられるそのような方法の1つである。RGO-Ag複合体はさらに、75でのワンステップ式化学的方法によって製造され、この場合、G

50

〇またはRGOを3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)修飾Si/SiO_x基体上に吸着させ、試料を硝酸銀の水溶液中で75℃にて加熱する。

【0008】

有効性は別として、浄水の大規模な応用のための材料の実際的な適応性の他の重要な態様は、コストおよび取り扱いやすさである。ナノ材料は、それらの対応するものよりも非常に有効であるが、浄水のためにナノ材料を使用する際の問題の1つは、吸着剤材料の後処理である。外的支援を用いない簡単な固液分離が望ましい。

【0009】

したがって、前述の問題および浄水で用いられる伝統的な材料および複合体に関連する他の欠点に取り組む必要がある。これらの必要性は、本発明の組成物および方法によって満たされる。

【発明の概要】

【0010】

本明細書中で例示され、広く記載されている本発明の目的によると、本開示は、1つの態様において、例えば、還元されたグラフェン酸化物(RGO)-金属/金属酸化物ナノ複合体などのナノ複合体、ナノ複合体を作製する方法、ならびに例えば、水からの重金属の除去などの浄水方法におけるそのようなナノ粒子の使用に関する。

【0011】

1つの態様において、本開示は、ナノ複合体を提供する。ナノ複合体は、還元されたグラフェン酸化物(RGO)ならびに少なくとも1つの金属および金属の酸化物のナノ粒子を含む。金属は、少なくとも1つの金、銀、白金、パラジウム、コバルト、マンガン、鉄、テルル、ロジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、モリブデン、クロムおよびセリウムを含む。

【0012】

別の態様において、本開示は、ナノ複合体を含む吸着剤を提供する。ナノ複合体は、還元されたグラフェン酸化物(RGO)ならびに少なくとも1つの金属および金属の酸化物のナノ粒子を含む。金属は、金、銀、白金、パラジウム、コバルト、マンガン、鉄、テルル、ロジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、モリブデン、クロムおよびセリウムの少なくとも1つを含む。

【0013】

さらに別の態様において、本開示は、ナノ複合体を含む吸着剤を提供する。ナノ複合体は、還元されたグラフェン酸化物(RGO)ならびに少なくとも1つの金属および金属の酸化物のナノ粒子を含む。金属は、金、銀、白金、パラジウム、コバルト、マンガン、鉄、テルル、ロジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、モリブデン、クロムおよびセリウムの少なくとも1つを含む。ナノ複合体は、基体にさらに結合している。

【0014】

さらに別の態様において、本発明は、吸着剤を含むろ過装置を提供する。吸着剤はナノ複合体を含む。ナノ複合体は、還元されたグラフェン酸化物(RGO)ならびに少なくとも1つの金属および金属の酸化物のナノ粒子を含む。金属は金、銀、白金、パラジウム、コバルト、マンガン、鉄、テルル、ロジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、モリブデン、クロムおよびセリウムの少なくとも1つを含む。ナノ複合体は基体にさらに結合している。

【0015】

さらに別の態様において、本開示は、還元されたグラフェン酸化物(RGO)の金属前駆体を還元する能力を使用してナノ複合体を作製する多目的現場法を提供する。本明細書中で開示されているステップのいずれか1つ以上を含む方法。

【0016】

前述のような様々な態様は、ナノ複合体ならびにRGOの表面上で銀、金、白金、パラジウムおよび酸化マンガンなどの単分散およびキャップのないナノ粒子を合成するための方法を提供する。当該方法は、現場の均質な還元を促進し、RGOの固有の還元能力を利用

10

20

30

40

50

用して、室温で複合材料を製造する。当該方法は、粒子サイズを良好に制御しつつ、大規模な R G O ナノ複合体の製造を可能にし、このことは浄水などの大量適用に重要である。

【 0 0 1 7 】

G O / R G O - 金属 / 金属酸化物ナノ複合体は、シリカ上にさらに結合させることができる。結果として得られる吸着剤組成物は、水性媒体からの吸着剤の容易な分離に有用であり、そして多くの最終消費者にとって実用的でない高速遠心分離、膜ろ過、または磁気分離などの他の面倒なプロセスに必要性を排除する。

【 0 0 1 8 】

本発明のさらなる態様および利点を以下の詳細な説明および任意の請求項で一部記載し、一部には詳細な説明から誘導されるか、または本発明の実施からわかる可能性がある。
後述される利点は、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って実現され。達成されるであろう。前述の一般的記載および以下の詳細な説明はどちらも例示的であり、説明のみであって、開示される本発明を限定するものではないと理解されるべきである。

【 0 0 1 9 】

本明細書中に組み込まれ、本明細書の一部を構成する添付の図面は、いくつかの態様を示し、説明と合わせて、本発明の原理を説明するのに役立つ。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 0 】

【 図 1 】図 1 は、本開示の様々な態様にしたがった、金属イオン (A) K M n O₄、(B) A u₃₊、(C) A g⁺ 及び (D) P t₂₊ を添加した際の R G O の U V / V i s スペクトルを示す。

【 図 2 】図 2 は、本開示の様々な態様にしたがった、試料のグラフェン性を裏付ける約 1 nm の特徴的なしわおよびエッジを示す R G O の広域 T E M 画像を示す。

【 図 3 】図 3 は、本開示の様々な態様にしたがった、R G O シート上に十分に分散されたナノ粒子を示す R G O - A g (0 . 0 5 m M) の T E M 画像を示す。

【 図 4 】図 4 は、本開示の様々な態様にしたがった、A) 0 . 0 1 m M 、B) 0 . 0 2 m M 、C) 0 . 0 7 m M の R G O - A u 試料の T E M 画像、及び D) R G O - A u の凝集試料 (0 . 1 m M) の S E M 画像を示す。

【 図 5 】図 5 は、本開示の様々な態様にしたがった、A) 0 . 0 2 m M の H₂P t C l₄ を含有する R G O - P t 試料の T E M 画像、B) P t ナノ粒子の格子構造を示す同じ試料の格子解像画像、並びに C) 及び D) さらに高濃度 (0 . 1 m M) の凝集試料から撮影された S E M 画像を示す。

【 図 6 】図 6 は、本開示の様々な態様にしたがった、R G O - P d 試料 : A) 0 . 0 2 5 m M 及び B) 0 . 1 m M の P d C l₂ の S E M 画像、並びに C) 0 . 1 m M の P d C l₂ を含有する試料から得られた E D S スペクトルを示す。

【 図 7 】図 7 は、本開示の様々な態様にしたがった、A 1) 0 . 0 1 m M 、A 2) 0 . 0 2 5 m M 及び A 3) 0 . 0 5 m M の R G O - M n O₂ 、並びに B 1) 0 . 0 1 m M 、B 2) 0 . 0 2 5 m M 及び B 3) 0 . 0 5 m M の R G O - A g の、濃度に依存した T E M 画像を示す。

【 図 8 】図 8 は、本開示の様々な態様にしたがった、複合体中の M n O₂ の存在を示す R G O - M n O₂ 試料のラマンスペクトルを示す。

【 図 9 】図 9 は、本開示の様々な態様にしたがった、様々な M n O₂ および A g のローディングでの A) R G O - M n O₂ 複合体及び B) R G O - A g 複合体のラマンスペクトルを示す。

【 図 1 0 】図 1 0 は、本開示の様々な態様にしたがった、1) 0 . 0 2 5 m M 、2) 0 . 0 5 m M 及び 3) 0 . 1 m M の K M n O₄ を含有する試料の X P S スペクトルを示す。

【 図 1 1 】図 1 1 は、本開示の様々な態様にしたがった、R G O - A g 複合体の X P S スペクトルを示す。

【 図 1 2 】図 1 2 は、本開示の様々な態様にしたがった、A) C h - R G O - A g @シリ

10

20

30

40

50

力；B) C h - R G O - M n O₂ @シリカのSEM画像；C)シリカ、C h、C h - R G O - M n O₂ @シリカおよびC h - R G O - A g @シリカのラマンスペクトル；並びにD)シリカ、C h - R G O - M n O₂ @シリカおよびC h - R G O - A g @シリカの写真を示す。

【図13】図13は、本開示の様々な態様にしたがった、C h - R G O - A g @シリカ複合体のEDAX分析を示す。

【図14】図14は、本開示の様々な態様にしたがった、C h - R G O - M n O₂ @シリカ複合体のEDAX分析を示す。

【図15】図15は、本開示の様々な態様にしたがった、A)担持されていないR G O複合体のHg(II)の吸着について得られたKd値と、調査した異なる材料との比較、B)担持されたR G O複合体のHg(II)の吸着について得られたKd値と、シリカ、C h、C h @シリカとの比較、C)様々な吸着剤によるHg(II)吸着の動力学(温度=30±2；pH=7±0.2、初期Hg(II)濃度=1mg/L)、及びD)蒸留水および真水からのHg(II)の除去についてのR G O複合体の性能の比較(初期Hg(II)濃度=~1mg/L)を示す。10

【図16】図16は、本開示の様々な態様にしたがった、A)非担持形態及びB)担持形態におけるG O、R G Oおよび様々なR G O複合体によるHg(II)の吸着についての実験データの擬一次速度則プロットを示す(E-実験値、P-予想値)。

【図17】図17は、本開示の様々な態様にしたがった、3つの異なる初期濃度(約1、2および5mg/L)での表示された金属イオンについてのR G O - A gの吸着の選択性を示す。20

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明は、本発明の以下の詳細な説明および本明細書中に含まれる実施例を参照することによってさらに容易に理解することができる。

【0022】

本発明の化合物、組成物、物品、システム、装置、および/または方法を開示され、記載する前に、特に明記しない限り特定の方法に限定されない、または特に明記しない限り特定の試薬に限定されず、したがって、もちろん様々であり得ると理解されるべきである。本明細書中で用いられる用語は特定の態様を記載するためだけであり、限定的ではないことも理解されるべきである。本明細書中で記載されるものと類似しているかまたは同等である任意の方法および材料を本発明の実施または試験で用いることができるが、ここでは例示的方法および材料を記載する。30

【0023】

定義

特に別段の定めがない限り、本明細書中で用いられる全ての技術用語および科学用語は、本発明が属する分野の通常の知識を有する者により通常理解されるのと同じ意味を有する。本明細書中で記載されるものと類似または同等の任意の方法および材料を本発明の実施または試験で用いることができるが、ここでは例示的方法および材料を記載する。

【0024】

明細書および添付の特許請求の範囲で用いられる場合、単数形「a」、「a n」および「t h e」は、文脈で明らかに記載されていない限り複数の対象を含む。したがって、例えば、「溶媒(a solvent)」についての言及は、2以上の溶媒の混合物を含む可能性がある。

【0025】

範囲は、本明細書中では、「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」の使用によって、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よう。範囲のそれぞれの終点は、他の終点に関して、また他の終点と独立しての両方で重4050

要であることがさらに理解される。本明細書中では多くの値が開示され、それぞれの値はまた本明細書中ではその値自体に加えて、「約」その特定の値としても開示されると理解される。例えば、値「10」が開示される場合、「約10」も開示される。2つの特定の単位間の各単位も開示されることも理解される。例えば、10および15が開示される場合、11、12、13、および14も開示される。

【0026】

本明細書中で用いられる場合、「任意の」または「場合によって」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かまたは起こり得ないこと、および説明が、前記事象または状況が起こる場合、および起こらない場合を含むことを意味する。

【0027】

本発明の組成物を調製するために用いられる成分ならびに本明細書中で開示される方法で使用される組成物自体が開示される。これらや他の材料が本明細書中で開示され、これらの材料の組み合わせ、サブセット、相互作用、群などが開示される場合、これらの化合物のそれぞれの様々な個別および包括的組み合わせおよび置換が明確に開示されていなくても、それぞれが特に想定され、本明細書中で記載されていると理解される。例えば、特定の化合物が開示され、検討され、そして化合物を含む多くの分子に対してなし得る多くの修飾が検討される場合、特に別段の記載がない限り化合物のありとあらゆる組み合わせおよび置換ならびに可能である修飾が特に想定される。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、そして組み合わせ分子の一例A-Dが開示される場合、それぞれが個々に記載されていなくても、それぞれは個々にかつ包括的に想定され、組み合わせA-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-E、およびC-Fが開示されると考えられることを意味する。同様に、これらの任意のサブセットまたは組み合わせも開示される。したがって、例えば、A-E、B-F、およびC-Eのサブグループが開示されると考えられる。この概念は、本発明の組成物を作製する方法および使用する方法におけるステップを含むが、これらに限定されない本出願の全ての態様に当てはまる。したがって、実施することができる様々な追加のステップがあるならば、これらのさらなるステップのそれを、本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で実施することができることが理解される。

【0028】

本明細書中で開示される材料のそれぞれは、商業的に入手可能である、および/またはその製造方法は当業者に公知である。

【0029】

本明細書中で開示される組成物はある機能を有すると理解される。本明細書中で開示されているのは、開示された機能を果たすためのある構造要件であり、開示された構造に関連して同じ機能を果たすことができる様々な構造があり、これらの構造は、典型的には同じ結果を達成すると理解される。

【0030】

本明細書中で用いられる場合、「グラファイト材料」という用語は、グラファイトを含む任意の材料を指す。「グラファイト」という用語は、限定されないが、例えば、結晶性グラファイト、膨張グラファイト、剥離グラファイト、およびグラファイトフレーク、シート、粉末、纖維、純粋なグラファイト、およびグラファイトをはじめとする天然および合成形態のグラファイトを含む、任意の形態のグラファイトを指す。グラファイトが存在する場合、1以上のグラファイト炭素は、互いに平行に積み重ねられた六角形に配置された炭素原子の層を含む、秩序正しい三次元グラファイト結晶構造の特徴を有する可能性がある。グラファイト炭素の存在は、X線回折によって確認することができる。International Committee for Characterization and Terminology of Carbon (ICCTC, 1982)によって定義され、Journal Carbon, Vol. 20, p. 445で開示されているように、グラファイト炭素は、グラファイトが構造欠陥を有するかどうかにかかわらず、グラファイトの同素形で存在する任意の炭素であり得る。

【0031】

10

20

30

40

50

簡潔に上述したように、本開示は、RGO - 金属 / 金属酸化物ナノ複合体を含む材料に関する。複合体は、RGOの固有の還元能力を用いた、RGOと金属前駆体との間の単純なレドックス反応によって調製される。1つの態様において、GO / RGO / RGO - 複合体をシリカ上に担持させる。大量に入手可能であり、かつ環境にやさしい生体材料であるキトサンを、このプロセスのバインダーとして用いることができる。

【0032】

RGO - 金属 / 金属酸化物ナノ複合体

1つの態様において、本発明のナノ複合体は、GO / RGOと好適な金属 / 金属酸化物ナノ粒子との複合体を含んでもよい。ナノ複合体中に組み入れることができる金属としては、限定されないが、金、銀、白金、パラジウム、コバルト、マンガン、鉄、テルル、ロジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、モリブデン、クロム、セリウム、またはそれらの組み合わせが挙げられる。ナノ複合体中に組み入れができる金属酸化物としては、限定されないが、MnO₂などが挙げられる。例示的ナノ複合体は、式RGO - Ag、RGO - Au、RGO - Pt、RGO - Pd、RGO - Fe、RGO - Rh、RGO - MnO_x、RGO - CoO、RGO - TeO₂、RGO - Ce₂O₃、RGO - Cr₂O₃およびそれらの組み合わせに対応する可能性がある。

【0033】

ナノ複合体 (RGO - 金属 / 金属酸化物) の組成は、式中、様々な組成比の成分を含む可能性がある。そのようなナノ複合体の組成は、レドックス反応中の各成分、例えば、RGOおよび金属 / 金属酸化物の相対量を調節することによって調整することができる理解されるべきである。反応に関与する成分の濃度はさまざまであり、ナノ複合体中の金属 / 金属酸化物ナノ粒子の直径が、1 ~ 100 nm、さらに詳細には3 ~ 10 nmの範囲で変動することにつながる。

【0034】

本発明のナノ複合体は、様々な方法によって調製することができる。記載された方法におけるステップおよび / または成分を接触させる特定の順序は様々である可能性があると理解されるべきであり、本発明は、個々の成分またはステップの任意の特定の順序、配列、または組み合わせに限定されることを意図しない。当業者は、本開示を把握して、ナノ複合体を製造するためのステップおよび / または成分の適切な順序または組み合わせを容易に決定することができる。

【0035】

グラファイト材料を酸化して、グラフェン酸化物 (GO) を得ることができる。1つの態様において、グラファイト材料は、化石燃料から糖まで及ぶ種々の天然に存在する材料から得られる任意の形態のグラファイトを含む任意の材料であり得る。本明細書中で記載されるものなどのグラファイトおよび炭素材料は、商業的に入手可能である、および / または本開示を把握した当業者が製造することができる。

【0036】

グラファイトの完全酸化は、予備酸化ステップを実際の酸化の前におこなうことによって確実にすることができる。予備酸化されたグラファイトを次いで酸化ステップ中に完全に酸化させて、GOを形成することができる。

【0037】

GOを次いで還元してRGOを得る。様々な態様において、RGOは、当該技術分野で公知の任意の化学的、物理的、生物学的、光化学または熱水プロセスを用いて調製することができる。

【0038】

その後、金属前駆体をRGOと混合する。前述のような様々な態様において、金属前駆体は、1以上の金、銀、白金、パラジウム、コバルト、マンガン、鉄、テルル、ロジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、モリブデン、クロム、セリウム、またはそれらの組み合わせを含み得る。

【0039】

10

20

30

40

50

金属前駆体の還元は、RGOの固有の還元特性によって現場で実施することができ、それによって(RGO)-金属/金属酸化物ナノ複合体の形成に至る。1つの態様において、ナノ複合体中に存在する所望の金属のそれぞれの前駆体をRGOと混合して、ナノ複合体を形成する。他の態様において、前駆体のいずれか1つ以上を一緒に混合して、1以上の混合物を形成する。混合物を次いでRGOと混合して、ナノ複合体を形成する。

【0040】

1つの態様において、1以上の金、銀、白金、パラジウム、コバルト、マンガン、鉄、テルル、ロジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、モリブデン、クロムおよびセリウムの前駆体ならびにRGOを混合することによって、ナノ複合体を調製する。

10

【0041】

さらに別の態様において、金、銀、白金、パラジウム、コバルト、マンガン、鉄、テルル、ロジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、モリブデン、クロムおよびセリウムの少なくとも2つの前駆体は、RGOと混合される前に、残りの成分とは別に混合される。

【0042】

様々な前記態様において、金属前駆体の還元は、室温で、例えば限定されないが、約40より低い任意の温度で実施される。1つの態様において、ナノ複合体は、金属/金属酸化物前駆体およびGOを室温で同時に還元することによって調製することができる。別の態様において、ナノ複合体は、例えばチタン、ジルコニウム、ランタン、ニッケル、亜鉛、またはそれらの組み合わせなどのあらかじめ形成された金属/金属酸化物ナノ粒子およびRGOを室温(40未満)で混合することによって調製することができる。

20

【0043】

他の態様において、ステップのそれぞれを、異なる組み合わせおよび/または異なる順序で実施する。特定の混合方法、温度、および混合の程度は、特定の成分および結果として得られるナノ複合体の所望の特性に応じて変わるべきである。

【0044】

特定の態様において、金、銀、白金、パラジウム、コバルト、マンガン、鉄、テルル、ロジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、モリブデン、クロムおよびセリウムの1以上の前駆体を混合した後、RGOと混合する。さらに別の態様において、例えば銀前駆体などの1以上の前駆体成分を、残りの成分の混合物と混合する。記載された方法およびそれらの変形のいずれについても、前駆体の全てを同時に混合する必要はなく、前駆体の1部分以上を所定の時間で混合し、残りの部分を任意の他のステップまたは混合の前、同時、または後で混合することができることに留意すべきである。

30

【0045】

別の態様において、金、銀、白金、パラジウム、コバルト、マンガン、鉄、テルル、ロジウム、ルテニウム、銅、イリジウム、モリブデン、クロム、チタン、ジルコニウム、ランタン、ニッケル、亜鉛およびセリウムおよび/またはそれらの酸化物の1以上の前駆体を混合して、金属/金属酸化物ナノ粒子の混合物を形成し、次いで混合物をRGOと接触させる、および/またはRGOと混合する。

【0046】

各成分の前駆体は様々であり得、本発明は任意の特定の前駆体材料に限定されることを意図されない。1つの態様において、前駆体は、当該化合物が前駆体である特定の金属を含有する任意の化合物を含む可能性がある。例えば、銀前駆体は、任意の銀含有化合物を含む可能性があり；マンガン前駆体は任意のマンガン含有化合物を含む可能性があり；そしてパラジウム前駆体は任意のパラジウム含有化合物を含む可能性がある。当業者は、本開示を把握して、所望のナノ粒子を製造するための適切な前駆体材料を容易に選択することができる。例えば、金属前駆体中のカウンターイオンは、塩化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、重炭酸塩、またはそれらの任意の組み合わせであり得る。そのような態様において、金属前駆体の成分は、硝酸銀、クロロ金酸、過マンガン酸カリウム、PdCl₄⁻、H₂PtCl₆、CrO₃、アクアペンタミンCo(III)塩化物、三酸化ロジウム、二酸化ルテニウム、三酸化クロムまたはそれらの組み合わせを含む可能性がある。

40

50

【0047】

他の特定の方法および組み合わせが本明細書中に記載され、他の記載されていない組み合わせおよび変形と合わせて、本発明に含まれることが意図される。

【0048】

1つの態様において、1以上のナノ複合体は、均一または実質的に均一な組成物を含み得る。そのような態様において、ナノ粒子の構造全体にわたって同一または実質的に同一の化学量論および化学組成を有する1以上のナノ複合体。そのような態様において、化学量論の小さな変動ならびに／または汚染物質および／もしくは不純物の存在は、ナノ複合体の一部を均一でないようにするものではない。別の態様において、1以上のナノ複合体は、ナノ複合体の残りの部分とは異なる化学組成を有するコアを含まない。

10

【0049】

本発明のナノ複合体およびナノ粒子は、例えば、重金属を水から除去するための吸着剤などの所望の適用に適した任意の形状およびサイズを有する可能性がある。ナノ複合体／ナノ粒子形状は、合成様式、ならびに任意の後処理および／または熟成に依存する可能性があると理解されるべきである。したがって、ナノ複合体／ナノ粒子が作製および／または保存される条件に応じて、様々な形状が想定される。例示的ナノ複合体／ナノ粒子は、限定されないが、三角形、角柱、四角形、ロッド、六角形、立方体、リボン、環状、らせん、樹枝状、花、星、シートまたはそれらの組み合わせをはじめとする形状を有する可能性がある。特定の態様において、ナノ複合体／ナノ粒子の少なくとも一部は、三角形の形状を含む。別の態様において、ナノ複合体／ナノ粒子の少なくとも一部は、角柱または角柱形状を含む。さらに別の態様において、ナノ複合体／ナノ粒子の少なくとも一部は、四角形の形状を含む。さらに別の態様において、ナノ複合体／ナノ粒子の少なくとも一部は四面体の形状を含む。1つの態様において、ナノ複合体／ナノ粒子の全てまたは一部は、フレークを含まない。他の態様において、ナノ複合体／ナノ粒子は、黄銅鉱構造を有し得る。ナノ複合体の所定のバッチは、形状分布を有し得る（即ち、合成バッチ内の様々なナノ複合体／ナノ粒子は、異なる形状を有し得る）と理解されるべきである。

20

【0050】

シリカと結合したRGO-金属／金属酸化物ナノ複合体

1つの態様において、RGO-金属／金属酸化物ナノ複合体は、限定されないが、シリカなどの担持材料または基体上に固定されている。結果としての担持された複合体は、水から重金属廃棄物を除去するために用いられる。様々な態様において、担持材料は、アルミナ、ゼオライト、活性炭、セルロース繊維、ココナツ繊維、クレー、バナナシルク、ナイロン、ヤシ殻およびそれらの組み合わせをさらに含んでもよい。1つの態様において、RGO-金属／金属酸化物ナノ複合体は、キトサンなどの好適な環境にやさしい結合剤を用いることによって、シリカに結合させることができる。結合剤は、ポリアニリン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン（PVP）、およびそれらの組み合わせをさらに含んでもよい。

30

【0051】

浄水応用

上述のように、RGO-金属／金属酸化物ナノ複合体は、水から重金属を除去するための吸着剤組成物として用いることができる。重金属の例としては、鉛（Pb（II））およびマンガン（Mn（II））、銅（Cu（II））、ニッケル（Ni（II））、カドミウム（Cd（II））および水銀（Hg（II））が挙げられるが、これらに限定されるものではない。例示的水源は、地下水源、工業原料、水道水、水源および／またはそれらの組み合わせのいずれかであり得る。

40

【0052】

1つの態様において、吸着組成物は、汚染水と混合することによってバッチセットアップで使用することができる。別の態様において、汚染水は吸着剤床に通すことによって、吸着剤組成物をカラムセットアップで使用される。さらに別の態様において、吸着剤組成物を、限定されないが、シリカなどの好適な担持材料と結合させ、結果としての組成物を

50

用いて汚染水を処理することができる。

【0053】

様々な態様において、吸着剤組成物（結合の有無に関わらない）を使用して、汚染水から重金属を除去するためのフィルターを調製する。フィルターは、キャンドル、多孔性ブロック（放射状および／または垂直）、濾床、パケット、バッグなどを含む様々な形態で設計することができる。

【0054】

他の応用

本開示のナノコーティングはさらに、スーパーコンデンサ、スズキカップリングなどの有機反応、水素化反応および脱水素化反応、ならびに石油のクラッキングにおいて、燃料電池、水素貯蔵などにおける酸素還元反応の触媒においても適用される可能性がある。

10

【実施例】

【0055】

以下の実施例は、本明細書中で請求される化合物、組成物、物品、装置および／または方法の作製および評価法の完全な開示および記載を当業者に提供するように記載され、本発明の純粹な例示を意図し、発明者らが自身の発明とみなす範囲をなんら限定することを意図されない。数（例えば、量、温度など）に関して正確さを保証する努力がなされているが、若干の誤差および偏差を考慮すべきである。特に記載されない限り、部は重量部であり、温度は^oCで表されるか、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。

20

【0056】

1. RGO - 金属 / 金属酸化物ナノ複合体の調製

グラファイト粉末からの例示的GO合成は、Kovtyukhovaらによって報告されている修正されたHummers法(Hummers, W. S., Offeman, R. E., Preparation of graphitic oxide. J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1339.; Kovtyukhova, N. I., Ollivier, P. J., Martin, B. R., Mallouk, T. E., Chizhik, S. A., Buzaneva, E. V., Gorchinskiy, A. D., Layer-by-Layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. Chem. Mater. 1999, 11, 771)（その内容は、参照することによって本明細書中に組み込まれる）に基づいて実施した。容積をスケールアップして、実験要件に合わせた。完全な酸化は、予備酸化ステップを実際の酸化より先におこなうことによって確実にした。予備酸化されたグラファイトは酸化ステップ中に完全に酸化されてGOを形成し、その詳細は、Kovtyukhovaらによって報告されている。

30

【0057】

GO還元は、Liらによって報告されている手順と同様にして実施した(Li, D.; Muller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B., Wallace, G. G., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. Nat. Nanotech. 2008, 3, 101)（その内容は、参照することによって本明細書中に組み込まれる）。手短に言うと、GOを音波処理によって剥離させ、ヒドラジン水和物溶液（水中35重量%）を添加し、攪拌した。アンモニア溶液（水中28重量%）の添加によって溶液をアルカリ性にした。混合物を90^oCで加熱した。GOのRGOへの還元が約2時間で起こる。この試料は、精製された還元グラフェン酸化物シート（RGO）と呼ばれる。

40

【0058】

25mLのRGOを50mLのビーカーにとり、計算された容積の金属イオン前駆体（KMnO₄、HAuCl₄、AgNO₃、H₂PtCl₆、PdCl₂など）を添加して、溶液中の最終濃度が0.01、0.025、0.05、0.1、0.3mMなどとなるようにした。混合物を静かに12時間30^oCにてインキュベートした。後に、全ての溶液を蒸留水に対して5日間透析した。透析後、試料をさらなる使用のためにガラスビン中で保管し、その結果、RGO - 金属 / 金属酸化物ナノ複合体が生じた。

【0059】

2. RGO - 金属 / 金属酸化物ナノ複合体の担持材料への結合

50

RGO複合体をシリカ上に担持させるために、以下のプロトコルを採用した。最初に、調製したままのRGO-MnO₂/RGO-Agおよびキトサン(Ch)溶液(1.5%酢酸中0.8%キトサン)を1:1比で混合した。混合物を十分に攪拌して、均質な分散液を得た。25mLの均質な分散液を10gのシリカに添加し、十分に混合した。混合物を約40にて一定して攪拌しながら乾燥して、均一なコーティングを確実にした。コーティングを安定化するために、乾燥試料をアンモニア溶液(35%)中に約1時間浸し、その後、洗浄水のpHがほぼ中性になるまで蒸留水で洗浄した。材料を40にて一晩乾燥し、さらなる使用のためにガラスビン中で保管した。

【0060】

3. 浄水の実証

10

2つのRGO-金属/金属酸化物組成物(RGO-MnO₂およびRGO-Ag)(担持および非担持形態の両方)を水性媒体からのHg(II)の除去におけるそれらの有用性について評価した。RGO、活性炭(AC)、Ag添着炭素(AC-Ag)、MnO₂添着炭素(AC-MnO₂)、シリカ、キトサン(Ch)をはじめとする様々な他の吸着剤のHg(II)取り込み能力をRGO-複合体と比較した。バッチ吸着実験を20mLのガラスビン中で実施し、作動容積を10mLに維持した。均質な吸着剤分散液をリアクター中にとり、標的汚染物質をこの溶液中に混合して、必要とされる濃度(1mg/L)のHg(II)を得た。シリカ上に固定された担持RGO複合体について、250mgの吸着剤を秤量し、1mg/LのHg(II)溶液10mLに添加した。全ての場合で、溶液を30(±2)にて攪拌し続けた。試料をあらかじめ決められた時間間隔で集め、残留水銀濃度について分析した。固液分離を、用いられる吸着剤に応じて膜ろ過によるかまたは単純な沈殿によって実施した。ろ過プロトコルは、200nm膜ろ紙(Sartorius Stedim(商標)biotech and biolab products)を通し、続いて100nm陽極酸化ろ紙(Whatman(商標)、Schleicher(商標)およびSchuell(商標))を通して吸着剤分散液をろ過することを含んでいた。真水中で吸着実験を実施するために、約1mg/LのHg(II)を地下水中にスパイクすることによって水を刺激した。地下水の水質特性を表1に記載する(図16中に示す)。他の重金属(Ni(II)、Cd(II)およびCu(II))の存在下での水性媒体からのHg(II)除去の特異性を試験するために、前述の手順によって示されるように、約1.0、2.0および5.0mg/Lの各4つの金属イオンの水溶液の混合物を用いることによって、選択的金属イオン吸着試験を実施した。溶液中に存在する残留金属イオン濃度は、PerkinElmer 5300 DVシリーズ誘導結合プラズマ(ICP-AES)分析器(商標)を用いることによって測定した。

20

【0061】

4. 材料特性化

30

表面形態、元素分析および元素マッピング研究を、エネルギー分散型X線分析(EDX)(INCA, Oxford Instruments(商標)、英国)を備えた透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて実施した。前述のようにした調製された試料を銅格子上に担持されたアモルファス炭素フィルム上にドロップキャストし、室温で乾燥した。走査型電子顕微鏡(SEM)(FEI quanta 200(商標))も同様に使用して、試料を特性化した。前述のようにして調製した試料をインジウムスズ酸化物(ITO)導電性ガラス上にスポットし、乾燥した。試料の高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)画像をJEM 3010(JEOL JEM 3010(商標)、日本)で得た。Omicron NanotechnologyのESCA Probe TPD(商標)を用いてX線光電子分光(XPS)分析をおこなった。多色Mg KをX線源(h = 1253.6eV)として使用した。必要な結合エネルギー範囲中のスペクトルを集め、平均をとった。試料の光線によって誘発された損傷は、X線フラックスを調節することによって低減した。284.5eVでのC1に関して結合エネルギーを較正した。Lambda 25分光計(Perkin-Elmer(商標)、米国)を用いてUV/Vissスペクトルを測定した。ラマン分光器(WiTec GmbH CRM 200(商標)、德国)も使用して試料を特性化した。

40

【0062】

5. 図面に関する所見

50

図1は、様々な金属イオンをRGO懸濁液に添加することに伴うUV/Vvisスペクトルの変化を示す。全てのスペクトルは金属イオン前駆体添加の12時間後に集めた。図1Aは、KMnO₄をRGO溶液に添加した後に観察されるスペクトルの変化を示す。低濃度では、UV/VvisスペクトルにおいてKMnO₄に対応するピークはない。270nmでのRGOピークおよび金属酸化物（この場合はMnO₂）に特徴的なプロードなピークだけが見られる。このピークと通常どおり作製されたMnO₂ナノ粒子との比較によって、400nm付近のプロードな特性がMnO₂ナノ粒子の形成によるものであることが裏付けられる。スペクトルの変化は、KMnO₄のコロイド状MnO₂ナノ粒子への還元を示す。565nmでのKMnO₄特性は、添加されたKMnO₄の濃度が0.1mMに達したら現れ始める。この濃度以降は、還元が不完全である。添加されたKMnO₄の濃度が増大するにつれて、270でのグラフェンのピークについてブルーシフトがある。このブルーシフトは、RGOのGOへの酸化の徵候である。これらの結果は、GOおよびMnO₂を作製するKMnO₄によるグラフェンの酸化と解釈することができる。図1B～Dは、RGOによるAu³⁺、Ag⁺およびPt²⁺の還元のUV/Vvisスペクトル特性を示す。全ての試験された元素は、添加された前駆体イオン濃度を増大させるとRGOピークでブルーシフトを示し、RGOの酸化を示す。

10

【0063】

図2の合成されたままのRGOの広域TEM画像は、グラフェン構造のしわのよったシート特性を示す。エッジおよびしわは約1～1.5nmと測定され、二層厚さに近い。複合体の形成後、RGOシートの構造は同じままであった（しわがある）。本発明者らは、複合体が本質的にグラフェン性であり、厚さが二層以下であると結論する。

20

【0064】

図2Cおよび2Dは、RGO-MnO₂試料から撮影されたTEM画像を示す。RGOシート上にMnO₂ナノ粒子の大きな島が見られ、10nm付近のサイズのナノ粒子の明確な島がある。小さなサイズ型（regime）（約5nm）の個々のナノ粒子も見られる。図2Dの挿入画は、形成されたナノ粒子の格子像を示す。格子は、-MnO₂の{100}および{110}面にインデックス化され、格子間隔は、それぞれ、0.25nm、および0.14nmであった。

【0065】

図3は、RGO-Ag試料のTEM顕微鏡写真を示す。粒子は、図3では凝集がなく十分に分離されている。粒子は10～15nmのサイズ範囲にある。図3Dはナノ粒子の格子像を示す。形成されたナノ粒子は、本来は結晶性である。図中、立方Agに特徴的な0.235nmのd間隔を有する{111}面上に印をつける。Agナノ粒子の性質に典型的なことに、平面で若干の多分散性が見られた。

30

【0066】

同様に、Au、Pt、およびPdを含有する複合体を調製し、様々な顕微鏡技術を用いて特性化し、それぞれ図4～6に示す。低濃度では、ナノ粒子は単分散であった。しかしながら、前駆体濃度が増加するにつれ、形成されるナノ粒子のサイズが増大し、試料は次第に多分散になった。高濃度では試料は凝集を示したが、相当量のナノ粒子が観察される。PtおよびPd複合体の場合、凝集は主に、前駆体pHをほぼ中性に調節することによってある程度制御できる、前駆体酸性度に起因する。試験した金属はすべて前駆体濃度の増加にともなって粒子サイズの増加を示した（図4～6、図7B1～B3）、RGO-MnO₂複合体の場合は異なる挙動が観察された。添加されるKMnO₄の濃度が増大するにつれ、粒子サイズはあまり変化することなくMnO₂島の密度が増大した（図7A1～A3）。

40

【0067】

複合体のラマンスペクトルは、RGOおよび（図8）MnO₂の特性を示した。632cm⁻¹でのMn-O振動の存在は、複合体中のMnO₂の存在を裏付け、以前の報告に基づいて、存在する相は-MnO₂である可能性がある。-MnO₂のラマン特性は比較的弱く、複合体中に存在するMnO₂の量は最小である；全ての振動が見られるわけで

50

はなかった。

【0068】

図9は、異なる金属含有量を有するグラフェンのDバンドおよびGバンドの領域における、複合体から得られるラマンスペクトルの拡大図を示す。典型的な合成では、GOは、 1345 cm^{-1} でDバンドを、そして 1598 cm^{-1} でGバンドを示した。RGOへ還元後、Dバンドは同じままであったが、Gバンドは低振動数領域へシフトし、 1580 cm^{-1} で観察された。これらの位置は両方ともスペクトル中の垂直線で印をついている。複合体のラマンスペクトルは興味深い観察結果を示した。スペクトルから、Dバンドは、KMnO₄濃度の増加に関係なく同じままであるが(図9A)、Gバンドは若干変化を受けたことがわかる。KMnO₄濃度が増加するにつれ、GバンドはRGOに関して高振動数領域へシフトした。濃度が 0.1 mM に達すると、Gバンド位置はGOの位置と多少類似し、このことはKMnO₄によってグラフェンがGOに酸化したことを意味する。このことは、RGOとKMnO₄との間のレドックス様反応を意味し、この結果、RGOがGOへ酸化され、KMnO₄がMnO₂ナノ粒子へ還元される。KMnO₄の濃度が増加するにつれ、さらに多くのRGOを消費し、MnO₂に変わる。その結果、RGOがますます酸化され、ラマンスペクトルではRGOに関するGバンドでのブルーシフトによって示される。

【0069】

銀複合体の場合(図9B)、同様の変化が観察された。しかしながら、酸化の程度は、KMnO₄と比較すると、同じ濃度の金属含有量については低かった。これは、Ag(+1)のAg(0)への還元は、Mn(+7)のMn(+4)への還元に必要な電子の数よりも必要とする電子の数が少ないとという事実のためである。したがって、対応するRGOへの酸化もより低い。

【0070】

図10は、異なる装填量のMnを含有する試料のXPSスペクトルを示す。前駆体であるKMnO₄濃度が増加すると、スペクトルにおけるMnの特性はより顕著になり、KMnO₄の還元を意味する(図10C1~C3)。全ての試料で、Mn2p3/2ピークは 641.8 eV 付近に集まり、一方、Mn2p1/2ピークは 653.5 eV 付近であった。KMnO₄のMn2p3/2シグナルに対応する 647 eV 付近で特性は観察されず、KMnO₄がMnO₂ナノ粒子へ完全に還元されたことを確認する。 11.6 eV のJは、形成された種がMnO₂であることを裏付けた。対応する酸化が炭素1および酸素領域で見られた。第1の試料では、炭素スペクトルの酸化の程度は低かった(図10A1)。しかしながら、添加されたKMnO₄の濃度が増大するにつれ、炭素中の酸化の痕跡も増大した。RGO中に添加されたKMnO₄の濃度が増加するにつれ、全ての酸素化特性は強度が増加した。同様の傾向が、O1スペクトルでも観察された。逆重畠積分で、各試料は3つの成分を示した。第1の成分は 530 eV 付近に集中していた。金属酸化物は 530 eV 付近でO1特性を示すことが知られている。分析した試料の全てで、1つの成分が 530 eV 付近で常に分割され、試料中にMnO₂ナノ粒子が存在することを裏付ける。GO中のカルボニル(C=O)およびカルボキシレート官能基(O=C-OH)中の酸素も 530 eV 付近で特性を与えることが知られている。 532 eV 付近に集中した第2の成分は、グラフェン中のヒドロキシル酸素(C-OH)によるものであることが報告されている。 533 eV 付近の第3の成分は、吸着された水によるか、またはC-Oによる可能性がある。これらの観察結果に基づいて、本発明者等は、RGOが酸化されるようになり、そしてKMnO₄がMnO₂ナノ粒子に還元されるようになるレドックス様反応を提案する。RGO-Ag複合体はさらにXPSによって分析した(図11)。これもまた、AgNO₃の濃度が増大するにつれ、炭素の酸化が増大する様になることを示した。しかしながら、ラマンにおける観察結果と同様に、酸化の程度は、MnO₂複合体の酸化と比べるとはるかに低く、我々の提案を裏付けた。金属複合体をEDXによっても分析した。全てのEDXスペクトルは金属含有量を示し、対応する画像化は、対応するTEM画像と1対1対応を有するRGOシート上の粒子の分散を示した。

10

20

30

40

50

【0071】

浄水の分野で任意のナノ材料を用いるためには、材料を好適な基体上に担持させなければならぬ。ここで、キトサンをバインダーとして使用して、RGOナノ複合体をシリカ上に担持させた。図12Aは、Ch-RGO-Ag@シリカのSEM画像を示す。粒子はマイクロメートルのサイズであり、沈降によって容易に沈殿する可能性がある。挿入写真は、未処理のシリカのSEM画像を示す。図12Bは、Ch-RGO-MnO₂@シリカのSEM画像を示す。EDAX分析により、シリカの表面上にAgおよびMnO₂が存在することが明らかになった(図13および14)。キトサンの存在は、両複合体における窒素シグナルによって確認された。担持された複合体はさらに、ラマン分光法によって特徴づけられた(図12C)。すべての複合体は蛍光バックグラウンドを示した。これは、キトサンの存在に起因する可能性がある。Si-O屈曲(440 cm^{-1})の存在が観察される。前記複合体全てにおいて、SiO₂の存在が確認された。RGO(プロードなDおよびGバンド)の明瞭な特性は、Ch-RGO-MnO₂@シリカおよびCh-RGO-Ag@シリカの両方で明らかであり、このことは、RGOが効果的にシリカ表面上に固定されていることを示していた。Mn-O(630 cm^{-1})の特徴が観察される。Ch-RGO-MnO₂@シリカにおける振動は、複合体中にMnO₂ナノ粒子が存在することを裏付ける。図12Dの写真は、複合体を組み入れた後の明らかな色の変化を示す。シリカの色は、RGO複合体のコーティングによって、淡黄色から褐色へと変化した。

10

【0072】

RGO、およびその複合体をHg(I)取り込みについて試験した。いくつかの他の吸着剤も比較した。分布係数Kdは、汚染物質の吸着剤に対する親和性を比較するための重要なパラメータである。Kd値の大きさを比較することによって、吸着剤の有効性を比較することが可能である。Kd値が高いほど、吸着剤材料は有効である。一般的に、*1 L/gのKd値は良好と見なされ、10L/gを超えるものは顕著である。平衡で計算されたKd値は、RGO-MnO₂およびRGO-Ag(担持形態および非担持形態の両方)がHg(I)除去のための優れた候補であることを明らかに示す(図15AおよびB)。RGO複合体は、調査した全ての他の材料より優れていた。RGOの基体としての重要性も十分に示される。Kd値は、グラフエン複合体において担持状態のナノ粒子は10倍良好な候補であることを示した。Kd値を厳密に比較すると(シリカの重量を考慮しない)、担持された形態のRGO-複合体は、担持されていないRGO-複合体と比較して、Hg(I)の除去で優れている(Kd値において4~5倍の増加)ことがわかる。この親和性の向上は、材料の組み合わせから生じる相乗効果に起因する可能性がある。

20

【0073】

動態調査を実施して、GO、RGO、RGO-MnO₂、RGO-Ag、Ch-RGO-MnO₂@シリカ、およびCh-RGO-Ag@シリカを含むいくつかの選択された吸着剤によるHg(I)の時間に依存した除去がわかった。図15Cは、試験した材料は全てHg(I)を水から吸着することができることを示す。純粋なRGOおよびGOは類似した除去の動力学を示し、平衡取り込み能力で有意な変異を示さなかった。親材料と比較して、RGO-複合体はより高い除去動力学を示し、系はHg(I)を水性媒体から完全に除去することができた。シリカ上に担持されたRGO-複合体もまた、高い取り込み速度を示し、それは試験した全ての他の吸着剤材料よりも優れている。

30

【0074】

エンジニアリングデザインで重要な取り込み速度を定量化するために、実験的動力学的データを、ラグランジュの擬一次モデル(Lagrange, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe K Svensk. Vetenskapsakad. 1898, 24, 1)、およびホーの擬二次モデル(Ho, Y. S.; McKay, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat reaction rate models. Water Res. 2000, 34, 735.)などの一般的に用いられる反応動力学的モデルで分析した。これらのモデルの数学的表現を以下に示す。

40

【0075】

50

擬一次式：

【数1】

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

擬二次式：

【0076】

【数2】

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2)$$

10

式中、 q_e および q_t はそれぞれ平衡時および時間 t での吸着能力 (mg / g) である。
 k_1 は擬一次吸着の速度定数 (1 / 分) であり、 k_2 は擬二次吸着の速度定数 (g / mg 分) である。

【0077】

非線形アプローチを用いて、最良適合モデルおよび動力学的パラメータを見出した。モデルで予想される動力学的パラメータおよびそれらに関連する誤差測定は、擬一次式の方が実験データの予想においてより適切であることを示す (図 16)。実験データでの擬一次モデル予想プロットを図 16 A および 16 B に示す。

【0078】

真水中で担持されたものおよび担持されていなものの両方の RGO - 複合体の Hg (II) 除去能を評価するために、約 1 mg / L の Hg (II) でスパイクされた地下水を調製し、取り込みについて試験した。対照実験をさらに、約 1 mg / L の Hg (II) でスパイクされた蒸留水を用いて行った。これらの実験から得られた結果を図 15 に示す。データは明らかに、Hg (II) の完全な (検出可能な限界を下回る) 除去が両系において起こったことを証明した。実試料中に存在する共イオンは、除去に影響を及ぼさず、そのような系を、真水の応用のために使用できることを示す。

20

【0079】

RGO - 複合体の Hg (II) に対する選択性をチェックするために、バッチ吸着実験は、Hg (II)、Ni (II)、Cu (II) および Cd (II) を含む金属イオンの混合物をスパイクすることによって、蒸留水中で実施した。3 セットの実験を実施し、実験の各セットは、前述の 4 つの金属イオンのそれぞれの約 1 mg / L、2 mg / L および 5 mg / L の水溶液の混合物を用いて実施した。RGO - Ag 系について得られた選択性データを図 17 に示す。結果から、RGO - Ag 系は Hg (II) について非常に選択性があり、選択性は、Hg (II) < Cu (II) < Ni (II) < Cd (II) の順序で変化することが明らかになる。しかしながら、RGO - MnO₂ 系による Hg (II) 除去は、他の金属イオンの存在によって著しく影響を受ける。2 つの複合体の場合に観察される選択性パターンにおける相違は、複合体で用いられる金属 / 金属酸化物の標的汚染物質に対する化学選択性における相違に起因する可能性がある。MnO₂ は広範囲のカチオンを除去することが知られ、除去に関与する主な吸着機序は、吸着物と吸着剤との間の静電的相互作用である。したがって、他のカチオンの存在下では標的汚染物質 (Hg (II)) の取り込みの減少が予想される。Hg (II) についての RGO - Ag 系の選択性は、Hg (II) に対する Ag のより高い親和性に起因する可能性がある。

30

【0080】

要約すると、RGO の還元能力を使用して、異なる金属 / 金属酸化物複合体を調製した。異なる分光学的および顕微鏡的証拠に基づいて、RGO と金属前駆体との間のレドックス様反応によって形成されることが証明された。RGO の酸化は、主に GO をもたらし、金属前駆体は対応するナノ粒子に還元されるようになり、これは、TEM および SEM から明らかなように、RGO シート上に付着する。Hg (II) をモデル汚染物質として、調製されたままの材料の重金属スカベンジング能力を証明した。ナノ材料を浄水のために適用する際の実際的な困難さを考慮して、RGO 複合体をシリカのような安価な支持体上

40

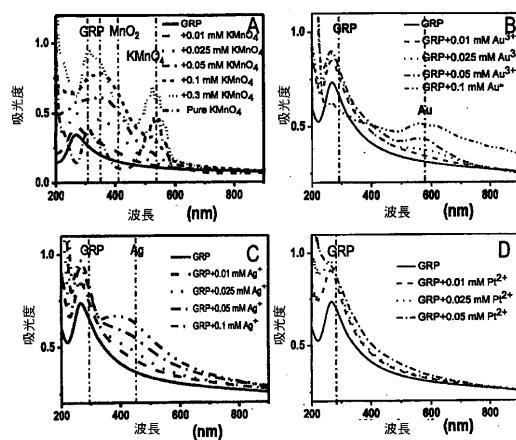
50

に固定することも試み、そして担持された材料を Hg (II) 取り込みについて試験した。複合材料は水から Hg (II) を除去するための優れた候補であることが判明した。

【0081】

本発明の範囲または精神から逸脱することなく様々な修正および変更を本発明においてなすことができるることは当業者には明らかであろう。本発明の他の実施形態は、明細書の考査および本明細書中で開示される本発明の実施から当業者には明らかであろう。明細書および実施例は単に例示的であると見なされ、本発明の真の範囲および精神は、以下の特許請求の範囲によって示されることが意図される。

【図 1】



【図 2 A】

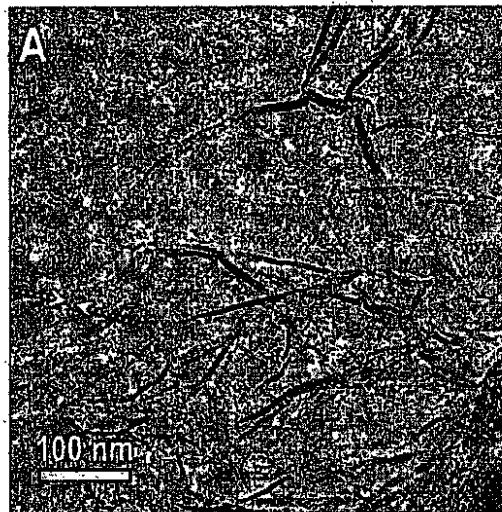
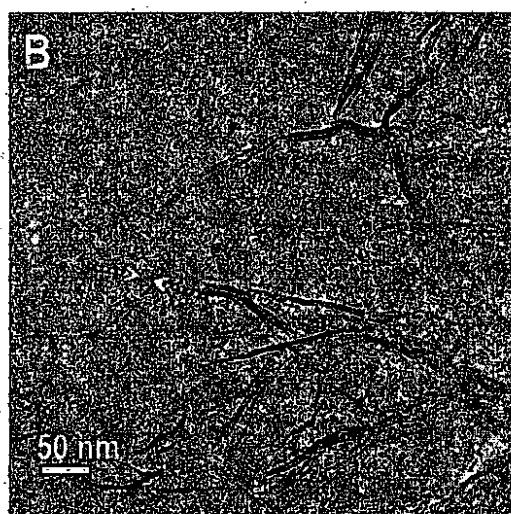
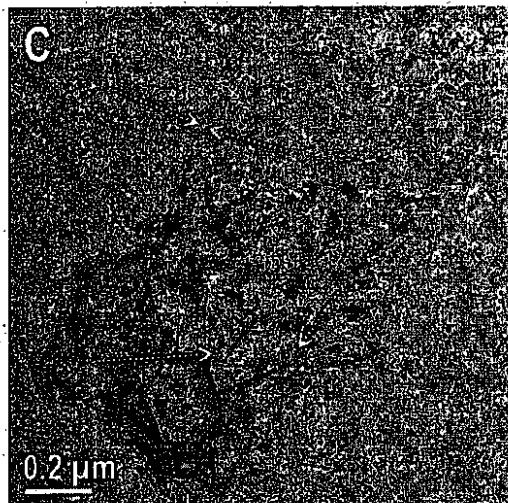


図 1

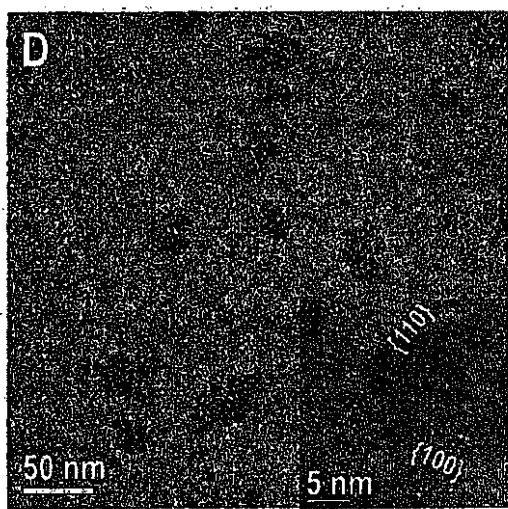
【図 2 B】



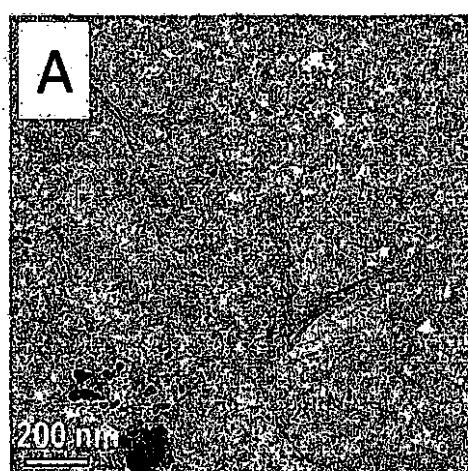
【図 2 C】



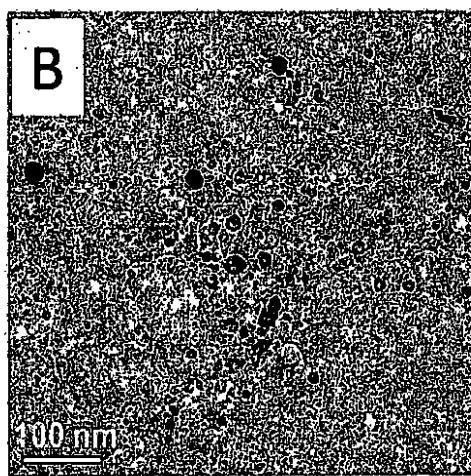
【図 2 D】



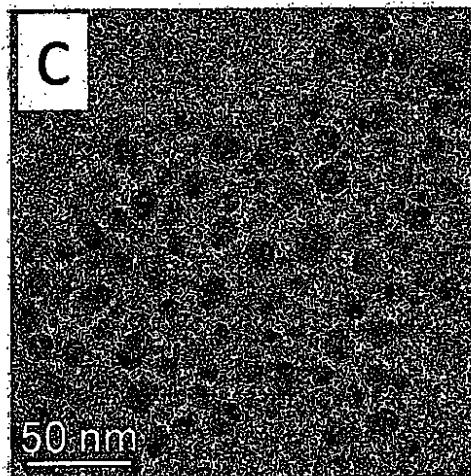
【図 3 A】



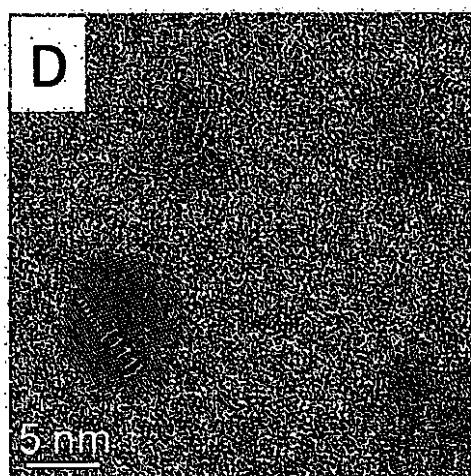
【図 3 B】



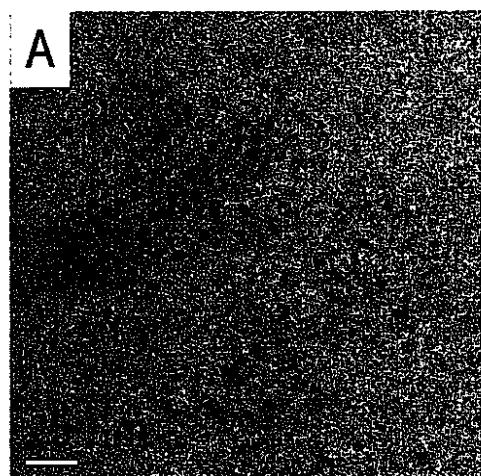
【図 3 C】



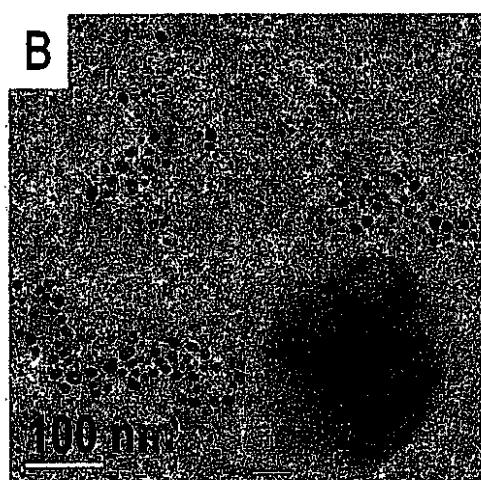
【図 3 D】



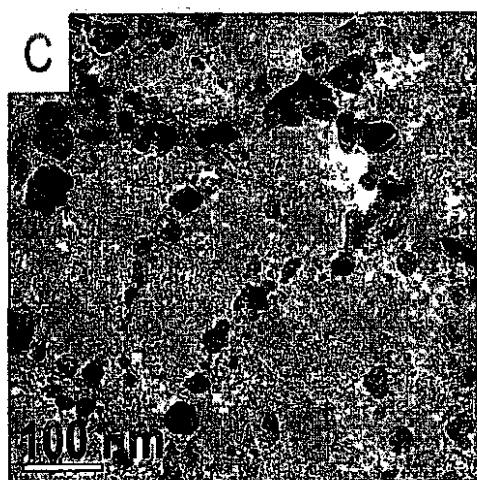
【図 4 A】



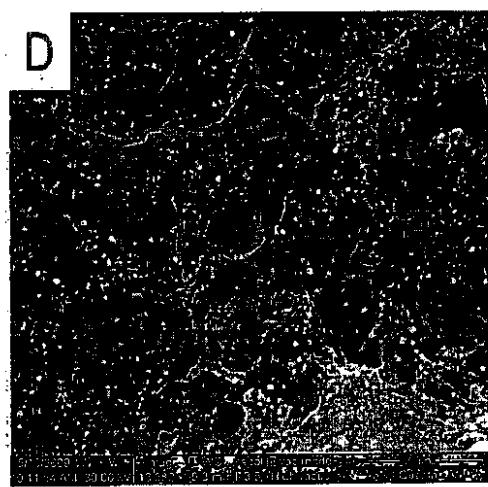
【図 4 B】



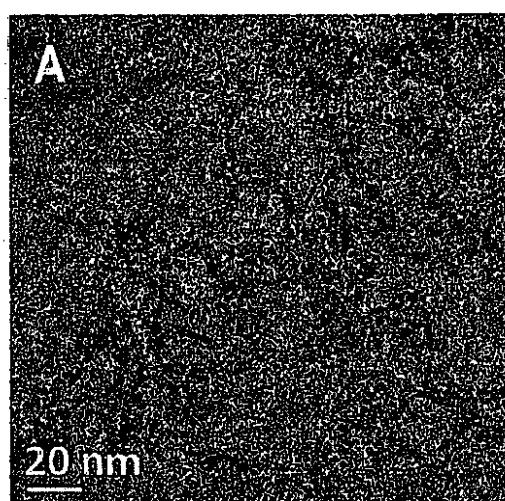
【図 4 C】



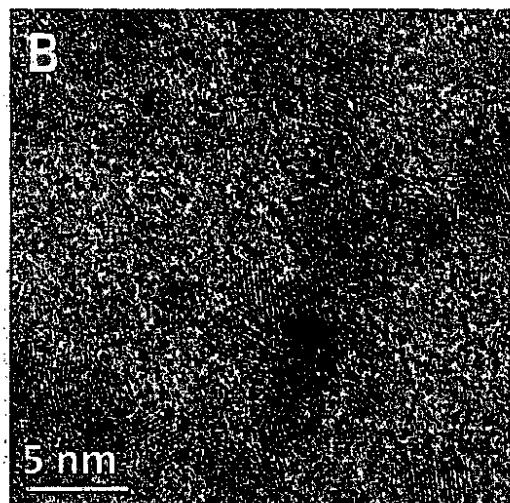
【図 4 D】



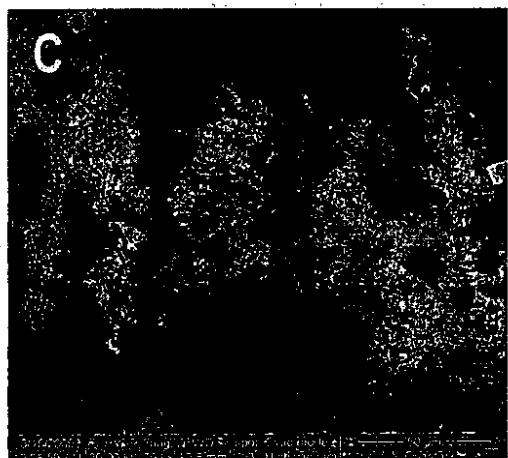
【図 5 A】



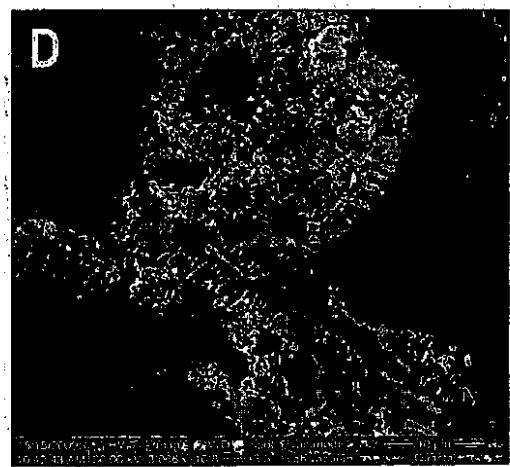
【図 5 B】



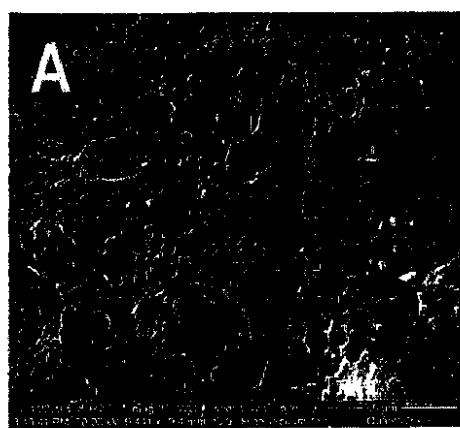
【図 5 C】



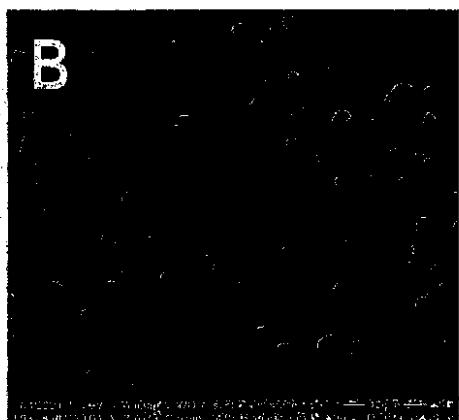
【図 5 D】



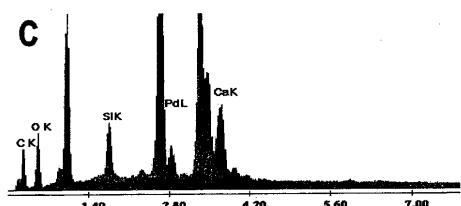
【図 6 A】



【図 6 B】



【図 6 C】



【図 7】

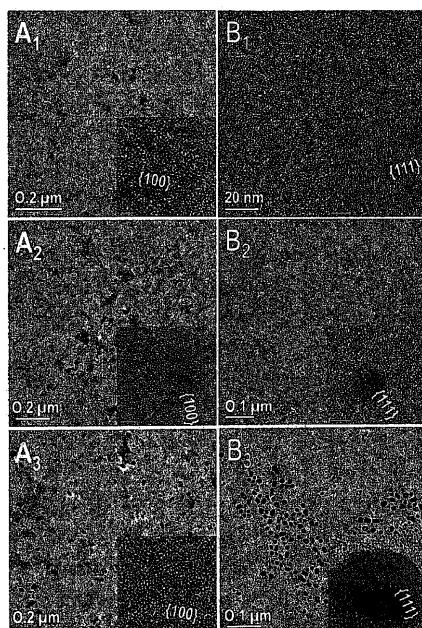


FIG.7

【図 8】

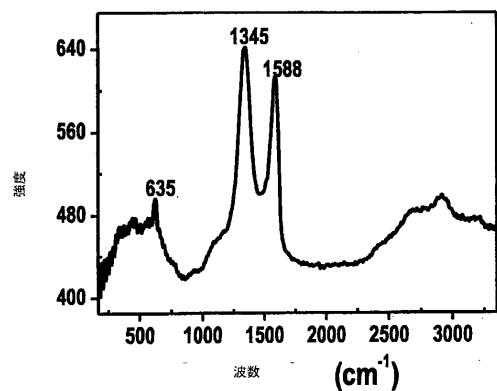


図 8

【図 9】

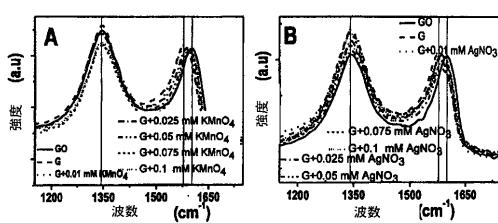


図 9

【図 10】

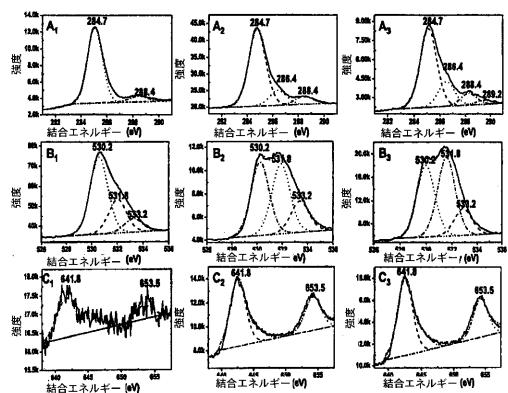


図 10

【図 11】

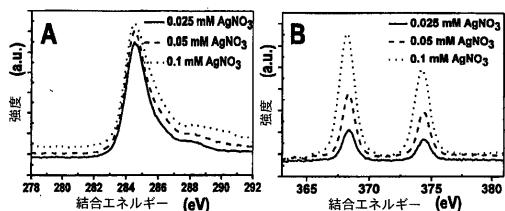


図 11

【図 12】

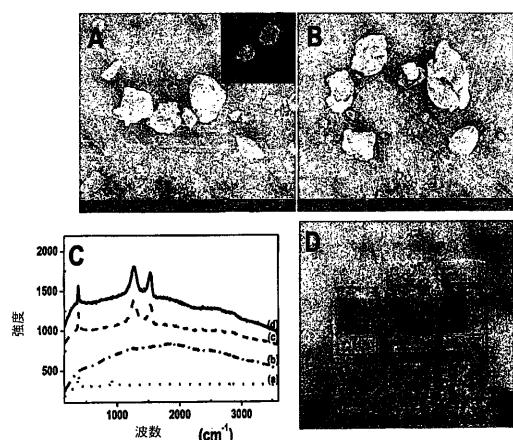


図 12

【図 13】

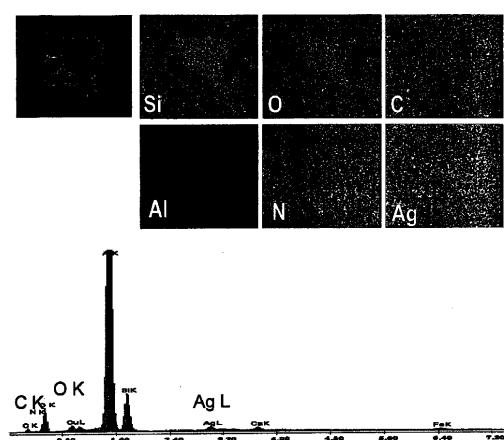


FIG. 13

【図 14】

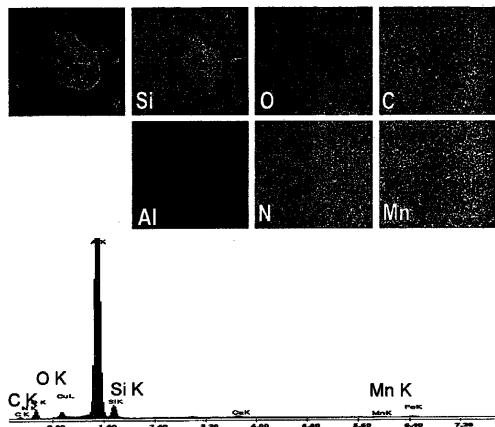


FIG. 14

【図 15】

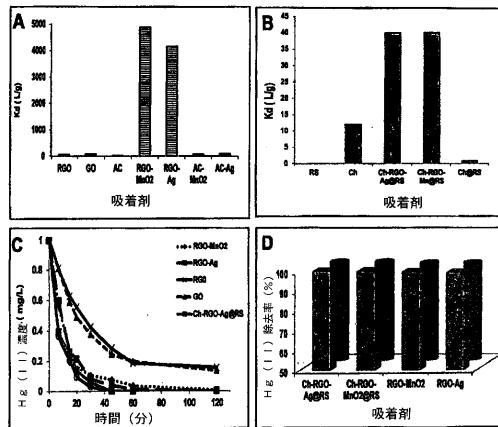


図 15

【図 16】

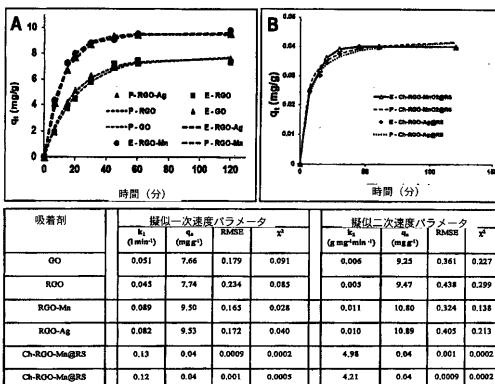


図 16

【図 17】

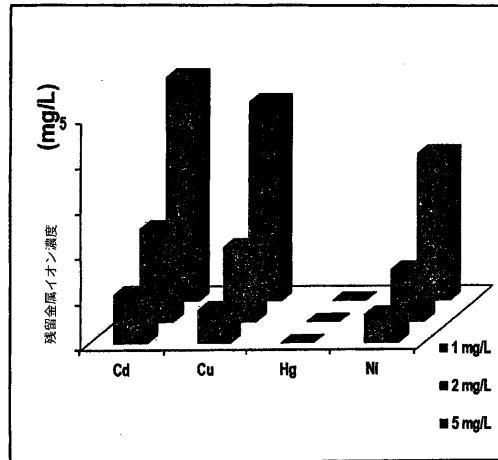


図 17

【国際調査報告】

61300310012



PCT/IB2011/002740 23.04.2013

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 14188.0003P1	FOR FURTHER ACTION as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/IB 11/02740	International filing date (day/month/year) 02 September 2011 (02.09.2011)	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 03 September 2010 (03.09.2010)
Applicant INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 9 sheets.

It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of:

- the international application in the language in which it was filed.
 a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).

b. This international search report has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6bis(a)).

c. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. Certain claims were found unsearchable (see Box No. II).

3. Unity of invention is lacking (see Box No. III).

4. With regard to the title,

- the text is approved as submitted by the applicant.
 the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

- the text is approved as submitted by the applicant.
 the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the drawings,

a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. _____

- as suggested by the applicant.
 as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.
 as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

b. none of the figures is to be published with the abstract.

01.7.2013

21
PCT/IB2011/002740 23.04.2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IB 11/02740
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - B22F 7/00; B22F 9/18; C01B 31/30 (2012.01) USPC - 419/11; 423/439; 423/440; 75/343; 977/734 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> IPC(8): B22F 7/00; B22F 9/18; C01B 31/30 (2012.01) USPC: 419/11; 423/439; 423/440; 75/343; 977/734		
<small>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</small> USPC: 419/11; 423/439; 423/440; 75/343; 977/734		
<small>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</small> Google Scholar, Google Patents, PubWEST (PGPB.USPT,EPAB,JPAB) Search terms used: Nanocomposite, reduce, graphene, oxide, metal, adsorbent, silica, chitosan, filter, temperature, in situ, reduce, water, drink, width, shape, capacitors, Au, Ag, Pt, Pd, Co, Mn, Fe, Te, Rh, Ru, Cu, Ir, Mo, Cr, Ce, alumina, zeolite, cellulose, coconut, clay, banana,		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHANDRA, VIMLESH, et al., "Water-Dispersible Magnette-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal." ACS Nano., Vol.4, No.7, pages 3979-3986, June 2010 (06.2010). pages 3979-3984	1-13, 16, 17, 19-21, 24, 25, 28-36, 38, 40-42
Y	US 2008/0121584 A1 (CHEN, et al.) 29 May 2008 (29.05.2008), para [0049]-[0052], [0072], [0084]	14, 15, 18, 22, 23, 26, 27, 37, 39, 43-46
Y	US 2005/0025970 A1 (STIPANOVIC) 03 February 2005 (03.02.2005), para [0065]-[0068]	14, 15, 18, 22, 23, 26, 27, 39
Y	US 2010/0044546 A1 (ZHAMU, et al.) 25 February 2010 (25.02.2010), parag [0035]	37, 43, 46
		44, 45
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
<small>* Special categories of cited documents:</small> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed <small>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</small>		
Date of the actual completion of the international search 30 April 2012 (30.04.2012)	Date of mailing of the international search report 23 APR 2013	
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Authorized officer: Lee W. Young <small>PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774</small>	

フロントページの続き

(51) Int.CI.	F I	テーマコード(参考)
B 8 2 Y 40/00	(2011.01)	B 0 1 J 20/28
		A
		B 8 2 Y 30/00
		B 8 2 Y 40/00

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,I,D,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA

(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 プラディープ タラッピル

インド 6 0 0 0 3 6 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 マリイエッカル シハブディーン ムンダンプラ

インド 6 7 3 6 3 9 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)
マリイエッカル ハウス

(72) 発明者 スリーニヴァサン スリープラサド テルヴァカッティル

インド 6 8 6 6 1 1 ケーララ コッタヤム カララ サウス テルヴァカッティル ハウス

F ターム(参考) 4D624 AA04 AB16 BA01 BA03 BA14 BB01 BB02 BB05 BB08 BC01

BC04 CA01

4G066 AA02B AA04B AA05C AA12B AA15B AA20C AA25B AA26B AA27B AA28B
AA32A AA37A AA39A AA43A AA47A AA53A AA61C AA63C AB07A AB23A
AB26A AB29C AC01D AC02C AC07C AC08A AC12D AC21D AC26C AC33D
BA01 BA03 BA09 BA16 BA20 BA22 CA46 CA47 DA07 DA08
FA02 FA34 FA40