

(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2017-518243

(P2017-518243A)

(43) 公表日 平成29年7月6日(2017.7.6)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C O 1 B 33/18 (2006.01)	C O 1 B 33/18	C 4 B 0 3 3
C 1 2 N 11/14 (2006.01)	C 1 2 N 11/14	C 4 B 0 5 0
C 1 2 N 1/00 (2006.01)	C 1 2 N 1/00	A 4 B 0 6 5
C 1 2 N 5/07 (2010.01)	C 1 2 N 5/07	4 G 0 0 5
C 1 2 N 5/04 (2006.01)	C 1 2 N 5/04	4 G 0 7 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 62 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-557000 (P2016-557000)	(71) 出願人	514136820 レ イノベーションズ マタレアム イン コーポレイテッド カナダ国 ケベック ジエイ2ジエイ O イー5 グランビー ブールバード アン デュストリエル 1300
(86) (22) 出願日	平成27年3月11日 (2015.3.11)	(74) 代理人	100147485 弁理士 杉村 肇司
(85) 翻訳文提出日	平成28年11月9日 (2016.11.9)	(74) 代理人	100174001 弁理士 結城 仁美
(86) 國際出願番号	PCT/CA2015/000155	(74) 代理人	100175477 弁理士 高橋 林太郎
(87) 國際公開番号	W02015/135068		
(87) 國際公開日	平成27年9月17日 (2015.9.17)		
(31) 優先権主張番号	61/951,228		
(32) 優先日	平成26年3月11日 (2014.3.11)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シリカ-炭素同素体複合材料の調製および使用プロセス

## (57) 【要約】

本明細書は、約50nm～約500μmの厚さ、および複数の細孔を有するシリカシェルであって、約0.2μm～約1500μmの直径を有し、約0.001g/cm<sup>3</sup>～約1.0g/cm<sup>3</sup>の密度を有するカプセルを形成するシェルからなるシリカマイクロカプセルであって、前記シェルが約0%～約70%のQ3構造および約0%～約100%のQ4構造からなり、または前記シェルが約0%～約60%のT2構造および約40%～約100%のT3構造からなり、または前記シェルがそのTおよびQ構造の組み合わせからなり、前記カプセルの外表面が官能基により覆われるカプセル；前記シリカマイクロカプセルに結合した炭素同素体からなる炭素同素体-シリカ複合材料について記載する。また、約5nm～約1000nmの直径を有するシリカナノ粒子からなるシリカ部分に結合した炭素同素体であって、前記シリカナノ粒子の外表面が官能基により覆われる同素体からなる炭素同素体-シリカ複合材料について記載する。

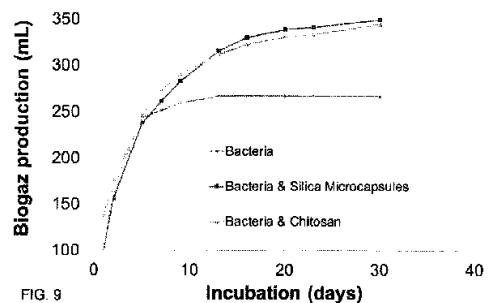


FIG. 9

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

- 約 50 nm ~ 約 500 μm の厚さ、および複数の細孔を有するシリカシェルであって、約 0.2 μm ~ 約 1500 μm の直径を有し、約 0.001 g / cm<sup>3</sup> ~ 約 1.0 g / cm<sup>3</sup> の密度を有するカプセルを形成するシェル

からなるシリカマイクロカプセルであって、

前記シェルが約 0 % ~ 約 70 % の Q3 構造および約 30 % ~ 約 100 % の Q4 構造からなり、または

前記シェルが約 0 % ~ 約 60 % の T2 構造および約 40 % ~ 約 100 % の T3 構造からなり、または

前記シェルがその T および Q 構造の組み合わせからなり、

前記カプセルの外表面が官能基により覆われる、カプセル；

- 前記シリカマイクロカプセルに結合した炭素同素体

からなる炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 2】**

- 約 5 nm ~ 約 1000 nm の直径を有するシリカナノ粒子からなるシリカ部分に結合した炭素同素体であって、

前記シリカナノ粒子の外表面が官能基により覆われる、同素体

からなる炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 3】**

前記シリカマイクロカプセルの前記厚さが約 50 nm ~ 約 240 μm である、請求項 1 に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 4】**

前記シリカマイクロカプセルの前記直径が約 0.2 μm ~ 約 500 μm である、請求項 1 に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 5】**

前記シリカマイクロカプセルの前記密度が約 0.01 g / cm<sup>3</sup> ~ 約 0.5 g / cm<sup>3</sup> である、請求項 1 に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 6】**

前記炭素同素体が前記シリカ粒子の前記官能基に共有結合される、請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 7】**

前記炭素同素体が前記シリカ粒子の表面に非共有結合される、請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 8】**

前記シリカ粒子の前記官能基がヒドロキシル基、カルボン酸基、チオール基、アミノ基、ベンジルアミノ基、クロロプロピル基、ジスルフィド基、エポキシ基、メルカプト基、メタクリレート基、ビニル基、およびこれらの組み合わせである、請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 9】**

前記炭素同素体が官能化される、またはされない、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 10】**

前記炭素同素体の前記官能基が窒素含有官能基、酸素含有官能基、硫黄含有官能基、ハロゲン含有官能基およびこれらの組み合わせである、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 11】**

前記窒素含有官能基がアミン基、ケチミン基、アルジミン基、イミド基、アジド基、アゾ基、シアネート基、イソシアネート基、ニトレート基、ニトリル基、ニトライド基、ニトロソ基、ニトロ基、ピリジル基およびこれらの組み合わせである、請求項 10 に記載の

10

20

30

40

50

炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 1 2】**

前記硫黄含有官能基がスルフヒドリル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルフィニル基、スルホニル基、スルホ基、チオシアネート基、カルボノチオイル基およびこれらの組み合わせである、請求項 1 0 に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 1 3】**

前記酸素含有官能基がヒドロキシル基、カルボニル基、アルデヒド基、カルボキシレート基、カルボキシル基、エステル基、メトキシ基、ペルオキシ基、エーテル基、炭酸エステルおよびこれらの組み合わせである、請求項 1 0 に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

10

**【請求項 1 4】**

前記ハロゲン含有官能基がフルオロ、クロロ、ブロモ、ヨードおよびこれらの組み合わせである、請求項 1 0 に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 1 5】**

前記炭素同素体が黒鉛、グラフェン、炭素ナノファイバー、炭素ナノチューブ、C 6 0 フラーレン、C 7 0 フラーレン、C 7 6 フラーレン、C 8 2 フラーレン、C 8 4 フラーレン、およびこれらの組み合わせから選択される、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 1 6】**

前記シリカマイクロカプセルの前記シリカシェルが約 4 0 % の Q 3 構造および約 6 0 % の Q 4 構造、または約 1 0 0 % の Q 4 構造からなる、請求項 1 、および 6 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

20

**【請求項 1 7】**

前記シリカマイクロカプセルの前記細孔が約 0 . 5 nm ~ 約 1 0 0 nm の細孔径を有する、請求項 1 、および 6 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 1 8】**

前記シリカマイクロカプセルの前記官能基がヒドロキシル基、アミノ基、ベンジルアミノ基、クロロプロピル基、ジスルフィド基、エポキシ基、メルカプト基、メタクリレート基、ビニル基、およびこれらの組み合わせである、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

30

**【請求項 1 9】**

前記官能基が官能性トリメトキシシラン、官能性トリエトキシシラン、官能性トリプロポキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリエトキシシラン、ビス - (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルファン、メチルトリエトキシシラン、n - オクチルトリエトキシシラン、およびフェニルトリメトキシシラン、ならびにこれらの組み合わせから選択されるオルガノシランにより提供される、請求項 1 8 に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 2 0】**

前記炭素同素体 - シリカ複合材料が分子に充填される、請求項 1 ~ 1 9 のいずれか 1 項に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

40

**【請求項 2 1】**

前記分子が蛍光分子、磁気粒子、触媒分子、生体高分子、またはこれらの組み合わせである、請求項 2 0 に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 2 2】**

前記磁気分子が磁気ナノ粒子である、請求項 2 1 に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料。

**【請求項 2 3】**

a ) 酸化炭素同素体を

50

- シリカマイクロカプセル、または  
 - ゾル - ゲル反応の触媒の存在下で極性溶媒中のシリカ前駆体と  
 液相で形成された炭素同素体 - シリカ複合材料を得るのに十分な時間および十分な温度で  
 接触させるステップ  
 を含む溶液中の炭素同素体 - シリカ複合材料の調製プロセス。

**【請求項 24】**

前記触媒が酸性またはアルカリ性触媒である、請求項 23 に記載のプロセス。

**【請求項 25】**

前記極性溶媒が水、アルコール、アセトン、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO) またはこれらの組み合わせである、請求項 23 ~ 24 のいずれか 1 項に記載のプロセス。 10

**【請求項 26】**

前記シリカ前駆体がアルコキシシランである、請求項 23 ~ 25 のいずれか 1 項に記載のプロセス。 20

**【請求項 27】**

前記アルコキシシランがメトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、イソプロポキシシラン、アリールオキシシラン、テトラメトキシシラン (TMOS)、テトラエトキシシラン (TEOS)、テトラプロポキシシラン (TPOS)、またはアミノプロピルシラン、アミノエチルアミノプロピルシラン、ビニルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、グリシドキシプロポキシルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - (2 - アミノエチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、3 - [2 - (2 - アミノエチルアミノ) エチルアミノ] プロピルトリメトキシシラン、[2 (シクロヘキセニル) エチル] トリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランもしくは上記のいずれか 2 つ以上の混合物を含む官能性トリメトキシ、トリエトキシシラン、トリプロポキシシランである、請求項 26 に記載のプロセス。 30

**【請求項 28】**

前記酸触媒が HCl、酢酸、および硫酸、またはこれらの組み合わせから選択される、請求項 24 に記載のプロセス。 30

**【請求項 29】**

前記アルカリ触媒が水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびアンモニア、またはこれらの組み合わせから選択される、請求項 24 に記載のプロセス。 40

**【請求項 30】**

前記十分な時間が約 15 分から約 48 時間である、請求項 23 ~ 29 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

**【請求項 31】**

前記十分な温度が約室温 (24) ~ 約 100 である、請求項 23 ~ 30 のいずれか 1 項に記載のプロセス。 40

**【請求項 32】**

前記酸化炭素同素体が酸化黒鉛、酸化グラフェン、酸化炭素ナノファイバー、酸化炭素ナノチューブ、酸化 C60 フラーレン、酸化 C70 フラーレン、酸化 C76 フラーレン、酸化 C82 フラーレン、酸化 C84 フラーレン、およびこれらの組み合わせから選択される、請求項 23 ~ 31 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

**【請求項 33】**

ステップ a ) 後、  
 b ) 前記形成された炭素同素体 - シリカ複合材料を洗浄し、前記酸性またはアルカリ性触媒および他の不純物を除去し、洗浄された炭素同素体 - シリカ複合材料を得るステップ 50

をさらに含む、請求項 2 3 ~ 3 2 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 3 4】

ステップ b ) 後、

c ) 前記洗浄された炭素同素体 - シリカ複合材料を前記液相から分離するステップをさらに含む、請求項 3 3 に記載のプロセス。

【請求項 3 5】

ステップ c ) 後、

d ) 前記洗浄された炭素同素体 - シリカ複合材料を乾燥させ、乾燥炭素同素体 - シリカ複合材料を得るステップ

をさらに含む、請求項 3 4 に記載のプロセス。

10

【請求項 3 6】

前記シリカマイクロカプセルが：

- 約 5 0 nm ~ 約 5 0 0 μm の厚さ、および複数の細孔を有するシリカシェルであって、約 0 . 2 μm ~ 約 1 5 0 0 μm の直径を有し、約 0 . 0 0 1 g / cm<sup>3</sup> ~ 約 1 . 0 g / cm<sup>3</sup> の密度を有するカプセルを形成するシェルからなり、

前記シェルが約 0 % ~ 約 7 0 % の Q 3 構造および約 3 0 % ~ 約 1 0 0 % の Q 4 構造からなり、または

前記シェルが約 0 % ~ 約 6 0 % の T 2 構造および約 4 0 % ~ 約 1 0 0 % の T 3 構造からなり、または

前記シェルがその T および Q 構造の組み合わせからなり、

前記カプセルの外表面が官能基により覆われる、

請求項 1 8 ~ 3 3 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

20

【請求項 3 7】

前記シリカマイクロカプセルの前記厚さが約 5 0 nm ~ 約 2 4 0 μm である、請求項 3 6 に記載のプロセス。

【請求項 3 8】

前記シリカマイクロカプセルの前記直径が約 0 . 2 μm ~ 約 5 0 0 μm である、請求項 3 6 に記載のプロセス。

【請求項 3 9】

前記シリカマイクロカプセルの前記密度が約 0 . 0 1 g / cm<sup>3</sup> ~ 約 0 . 5 g / cm<sup>3</sup> である、請求項 3 6 に記載のプロセス。

30

【請求項 4 0】

前記シェルが約 4 0 % の Q 3 構造および約 6 0 % の Q 4 構造、または約 1 0 0 % の Q 4 構造からなる、請求項 3 6 に記載のプロセス。

【請求項 4 1】

前記細孔が約 0 . 5 nm ~ 約 1 0 0 nm の細孔径を有する、請求項 3 6 に記載のプロセス。

【請求項 4 2】

前記官能基がヒドロキシル基、アミノ基、ベンジルアミノ基、クロロプロピル基、ジスルフィド基、エポキシ基、メルカブト基、メタクリレート基、ビニル基、およびこれらの組み合わせである、請求項 3 6 ~ 4 1 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

40

【請求項 4 3】

前記官能基が官能性トリメトキシシラン、官能性トリエトキシシラン、官能性トリプロポキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリエトキシシラン、ビス - (トリエトキシリルプロピル) テトラスルファン、メチルトリエトキシシラン、n - オクチルトリエトキシシラン、およびフェニルトリメトキシシラン、ならびにこれらの組み合わせから選択されるオルガノシランにより提供される、請求項 4 2 に記載のプロセス。

【請求項 4 4】

50

a) シリカマイクロカプセルを炭素前駆体、または窒素前駆体、酸素前駆体、もしくは硫黄前駆体、またはこれらの組み合わせの存在下で炭素前駆体を含むプラズマガスと炭素同素体を前記シリカマイクロカプセルの表面上に堆積させ、炭素同素体 - シリカ複合材料を形成するのに十分な時間、電力、濃度、および圧力で接触させるステップを含む、プラズマ堆積プロセスを用いる炭素同素体 - シリカ複合材料の調製プロセス。

**【請求項 4 5】**

前記炭素前駆体が環状炭化水素、脂肪族炭化水素、分岐炭化水素、ハロゲン化炭化水素、およびこれらの混合物から選択される、請求項 4 3 に記載のプロセス。

**【請求項 4 6】**

前記脂肪族炭化水素がメタンである、請求項 4 5 に記載のプロセス。

10

**【請求項 4 7】**

前記炭素前駆体が約 172, 37 kPa ~ 約 517, 11 kPa の圧力で注入される、請求項 4 6 に記載のプロセス。

**【請求項 4 8】**

前記プラズマガスの流量が約 0.1 s l p m ~ 約 1.5 s l p m である、請求項 4 4 ~ 4 7 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

**【請求項 4 9】**

前記プラズマガスの前記流量が約 0.4 s l p m ~ 約 0.9 s l p m である、請求項 4 8 に記載のプロセス。

**【請求項 5 0】**

前記プラズマガスに硫黄含有前駆体、窒素含有前駆体、酸素含有前駆体、ハロゲン含有前駆体、またはこれらの組み合わせを注入するステップをさらに含む、請求項 4 4 ~ 4 9 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

20

**【請求項 5 1】**

前記硫黄含有前駆体が硫酸塩、過硫酸塩、硫化物、亜硫酸塩、硫黄酸化物、有機硫黄化合物、チオニル化合物、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、イソチオシアン酸塩、スルフリル化合物、スルホニウム化合物、またはこれらの組み合わせから選択される、請求項 5 0 に記載のプロセス。

**【請求項 5 2】**

前記窒素含有前駆体が窒素 (N<sub>2</sub> ガス)、アンモニア、アミン、アミド、イミン、アンモニウム化合物、アジド、シアノ酸塩、シアノ化合物、ヒドラジン、硝酸塩、亜硝酸塩、硝化物、ニトロシル化合物、イソシアノ酸塩、窒素ハロゲン化物、有機窒素化合物、チオシアノ酸、チオ尿素、またはこれらの組み合わせから選択される、請求項 5 0 に記載のプロセス。

30

**【請求項 5 3】**

前記酸素含有前駆体が酸素 (O<sub>2</sub> ガス)、酸化物、過酸化物、アルコール、エーテル、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エーテル、酸無水物、アミド、またはこれらの組み合わせから選択される、請求項 5 0 に記載のプロセス。

**【請求項 5 4】**

前記ハロゲン含有前駆体が臭素化合物、塩素化合物、フッ素化合物、ヨウ素化合物、ハロゲン化物、ハロゲン間化合物、またはこれらの組み合わせから選択される、請求項 5 0 に記載のプロセス。

40

**【請求項 5 5】**

前記プロセスがシースガスを含み、前記シースガスが He、Ne、Ar、Xe、N<sub>2</sub> およびこれらの組み合わせから選択される、請求項 4 4 ~ 5 2 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

**【請求項 5 6】**

前記シースガスが Ar である、請求項 5 3 に記載のプロセス。

**【請求項 5 7】**

前記シースガスが約 172, 37 kPa ~ 約 517, 11 kPa の圧力で注入される、

50

請求項 5 3 ~ 5 6 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

**【請求項 5 8】**

前記シースガスが約 275, 79 kPa ~ 約 413, 69 kPa の圧力で注入される、  
請求項 5 7 に記載のプロセス。

**【請求項 5 9】**

キャリアガスが約 1.7 % ~ 約 8 % v / v の炭素前駆体蒸気を含む、請求項 4 4 ~ 5 8 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

**【請求項 6 0】**

前記キャリアガスが約 4 % ~ 約 8 % v / v の炭素前駆体蒸気を含む、請求項 5 9 に記載のプロセス。 10

**【請求項 6 1】**

前記十分な電力が約 1 ~ 約 50 kW である、請求項 4 4 ~ 5 9 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

**【請求項 6 2】**

前記十分な電力が約 5 ~ 約 20 kW である、請求項 6 1 に記載のプロセス。

**【請求項 6 3】**

前記十分な圧力が約 13, 33 kPa ~ 約 61, 33 kPa である、請求項 4 4 ~ 6 2 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

**【請求項 6 4】**

前記十分な時間が約 1 ~ 約 60 分である、請求項 4 4 ~ 6 3 のいずれか 1 項に記載のプロセス。 20

**【請求項 6 5】**

- 請求項 1 ~ 1 9 のいずれか 1 項に記載の炭素同素体 - シリカ複合材料または  
- 約 50 nm ~ 約 500 μm の厚さ、および複数の細孔を有するシリカシェルであって、  
約 0.2 μm ~ 約 1500 μm の直径を有し、約 0.001 g / cm<sup>3</sup> ~ 約 1.0 g / cm<sup>3</sup> の密度を有するカプセルを形成するシェル  
からなるシリカマイクロカプセルであって、

前記シェルが約 0 % ~ 約 70 % の Q 3 構造および約 30 % ~ 約 100 % の Q 4 構造からなり、もしくは

前記シェルが約 0 % ~ 約 60 % の T 2 構造および約 40 % ~ 約 100 % の T 3 構造からなり、もしくは 30

前記シェルがその T および Q 構造の組み合わせからなり、

前記カプセルの外表面が官能基により覆われるカプセル、

またはこれらの組み合わせ、ならびに

- 細胞、酵素、ウイルス粒子、もしくはこれらの組み合わせ  
からなる材料。

**【請求項 6 6】**

前記材料が細胞、酵素、ウイルス粒子またはこれらの組み合わせを担持するためのものである、請求項 6 5 に記載の材料。

**【請求項 6 7】**

前記細胞が原核細胞または真核細胞である、請求項 6 5 に記載の材料。 40

**【請求項 6 8】**

前記原核細胞が細菌細胞および古細菌細胞から選択される、請求項 6 5 に記載の材料。

**【請求項 6 9】**

前記真核細胞が真菌細胞、原生動物細胞、昆虫細胞、植物細胞、および哺乳動物細胞から選択される、請求項 6 7 に記載の材料。

**【請求項 7 0】**

前記シェルが約 40 % の Q 3 構造および約 60 % の Q 4 構造、または約 100 % の Q 4 構造からなる、請求項 6 5 ~ 6 6 のいずれか 1 項に記載の材料。

**【請求項 7 1】**

10

20

30

40

50

前記シリカマイクロカプセルの前記細孔が約0.5nm～約100nmの細孔径を有する、請求項65～70のいずれか1項に記載の材料。

**【請求項72】**

前記官能基がヒドロキシル基、アミノ基、ベンジルアミノ基、クロロプロピル基、ジスルフィド基、エポキシ基、メルカブト基、メタクリレート基、ビニル基、およびこれらの組み合わせである、請求項65～71のいずれか1項に記載の材料。

**【請求項73】**

前記官能基が官能性トリメトキシシラン、官能性トリエトキシシラン、官能性トリプロポキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、ビス-(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、メチルトリエトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、およびフェニルトリメトキシシラン、ならびにこれらの組み合わせから選択されるオルガノシランにより提供される、請求項72に記載の材料。

10

**【請求項74】**

a) - 請求項1～22のいずれか1項に記載の炭素同素体-シリカ複合材料または  
-約50nm～約50μmの厚さ、および複数の細孔を有するシリカシェルであって、  
約0.2μm～約1500μmの直径を有し、約0.001g/cm<sup>3</sup>～約1.0g/cm<sup>3</sup>の密度を有するカプセルを形成するシェル  
からなるシリカマイクロカプセルであって、

20

前記シェルが約0%～約70%のQ3構造および約30%～約100%のQ4構造からなり、もしくは

前記シェルが約0%～約60%のT2構造および約40%～約100%のT3構造からなり、もしくは

前記シェルがそのTおよびQ構造の組み合わせからなり、

前記カプセルの外表面が官能基により覆われるカプセル、

またはこれらの組み合わせを、

細胞、酵素、またはウイルス粒子と接触させ、微生物、酵素、またはウイルス粒子の炭素同素体-シリカ複合材料、シリカマイクロカプセルまたはこれらの組み合わせとの結合に十分な時間インキュベートするステップ

30

を含む、材料の調製プロセス。

**【請求項75】**

前記シェルが約40%のQ3構造および約60%のQ4構造、または約100%のQ4構造からなる、請求項74に記載のプロセス。

**【請求項76】**

前記シリカマイクロカプセルの前記細孔が約0.5nm～約100nmの細孔径を有する、請求項74～75のいずれか1項に記載のプロセス。

**【請求項77】**

前記官能基がヒドロキシル基、アミノ基、ベンジルアミノ基、クロロプロピル基、ジスルフィド基、エポキシ基、メルカブト基、メタクリレート基、ビニル基、およびこれらの組み合わせである、請求項74～76のいずれか1項に記載のプロセス。

40

**【請求項78】**

前記官能基が官能性トリメトキシシラン、官能性トリエトキシシラン、官能性トリプロポキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、ビス-(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、メチルトリエトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、およびフェニルトリメトキシシラン、ならびにこれらの組み合わせから選択されるオルガノシランにより提供される、請求項77に記載のプロセス。

**【請求項79】**

50

前記細胞が原核細胞または真核細胞から選択される、請求項 74～78 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 80】

前記原核細胞が細菌細胞および古細菌細胞から選択される、請求項 78 に記載のプロセス。

【請求項 81】

前記真核細胞が真菌細胞、原生動物細胞、昆虫細胞、植物細胞、および哺乳動物細胞から選択される、請求項 78 に記載のプロセス。

【請求項 82】

前記細菌細胞が下記門：アシドバクテリア (*Acidobacteria*)、アクチノバクテリア (*Actinobacteria*)、アクイフェクス (*Aquificae*)、バクテロイデス (*Bacteroidetes*)、カルディセリクム (*Caldiserica*)、クラミジア (*Chlamydiae*)、クロロビウム (*Chlorobi*)、クロロフレクサス (*Chloroflexi*)、クリシオゲネス (*Chrysiogenes*)、シアノバクテリア (*Cyanobacteria*)、デフェリバクター (*Deferribacteres*)、デイノコッカス・サーマス (*Deinococcus-Thermus*)、ディクチオグロムス (*Dictyoglomi*)、エルシミクロビウム (*Elusimicrobia*)、フィプロバクター (*Fibrobacteres*)、フィルミクテス (*Firmicutes*)、フソバクテリウム (*Fusobacteria*)、ゲマティモナス (*Gemmimonadetes*)、レンティスファエラ (*Lentisphaerae*)、ニトロスピラ (*Nitrospira*)、プランクトミセス (*Planctomycetes*)、プロテオバクテリア (*Proteobacteria*)、スピロヘータ (*Spirochaetes*)、シネルギステス (*Synechistetes*)、テネリクテス (*Tenericutes*)、サーモデスルフォバクテリア (*Thermodesulfobacteria*)、サーモトガ (*Thermotogae*)、ベルコミクロビウム (*Verrucomicrobia*)、またはこれらの組み合わせから選択される、請求項 80 に記載のプロセス。10 20

【請求項 83】

前記細菌細胞が下記属：シュードモナス (*Pseudomonas*)、ロドシュードモナス (*Rhodopseudomonas*)、アシネットバクター (*Acinetobacter*)、マイコバクテリウム (*Mycobacterium*)、コリネバクテリウム (*Corynebacterium*)、アルスロバクター (*Arthrobacterium*)、バチルス (*Bacillus*)、フラボバクテリウム (*Flavobacterium*)、ノカルジア (*Nocardia*)、アクロモバクテリウム (*Achromobacterium*)、アルカリゲネス (*Alcaligenes*)、ビブリオ (*Vibrio*)、アゾトバクター (*Azotobacter*)、ベイジェリンキア (*Beijerinckia*)、キサントモナス (*Xanthomonas*)、ニトロソモナス (*Nitrosomonas*)、ニトロバクター (*Nitrobacter*)、メチロシナス (*Methylosinus*)、メチロコッカス (*Methylococcus*)、放線菌 (*Actinomycetes*) およびメチロバクター (*Methylobacter*) から選択される、請求項 80 に記載のプロセス。30 40

【請求項 84】

前記古細菌細胞が下記門：ユリアーキオータ (*Euryarchaeota*)、クレンーキオータ (*Crenarchaeota*)、コルアーキオータ (*Korarchaeota*)、ナノアーキオータ (*Nanoarchaeota*)、またはこれらの組み合わせから選択される、請求項 80 に記載のプロセス。

【請求項 85】

前記真菌細胞がコウマクノウキン (*Blastocladiomycota*)、ツボカビ (*Chytridiomycota*)、グロムス (*Glomeromycota*)、微胞子虫 (*Microsporidia*)、ネオカリマスティクス (*Neocalymma*)50

*stigmomyctota*)、子囊菌 (*Ascomyctota*)、担子菌 (*Basidiomycota*)、またはこれらの組み合わせを含む門から選択される、請求項 8 1 に記載のプロセス。

【請求項 8 6】

前記真菌細胞が下記属：サッカロミセス (*Saccharomyces*)、ピキア (*Pichia*)、ブレタノミセス (*Brettanomyces*)、ヤロウイア (*Yarrowia*)、カンジダ (*Candida*)、シゾサッカロミセス (*Schizosaccharomyces*)、トルラスピラ (*Torulaspora*)、ジゴサッカロミセス (*Zygosaccharomyces*)、アスペルギルス (*Aspergillus*)、リゾpus (*Rhizophorus*)、トリコデルマ (*Trichoderma*)、モナスカス (*Monascus*)、ペニシリウム (*Penicillium*)、フザリウム (*Fusarium*)、ゲオトリクム (*Geotrichum*)、ニューロスピラ (*Neurospora*)、リゾムコール (*Rhizomucor*)、およびトリポクラジウム (*Tolypocladium*) から選択される、請求項 8 1 に記載のプロセス。  
10

【請求項 8 7】

前記原生動物細胞が下記門：ペルコロゾア (*Percolozoa*)、ユーグレノゾア (*Euglenozoa*)、纖毛虫 (*Ciliophora*)、ミオザ (*Mioza*)、ジノザ (*Dinoza*)、アピコンプレックス (*Apicomplexa*)、オパリナ (*Opalozoa*)、動菌 (*Myctetozoa*)、放散虫 (*Radiozoa*)、太陽虫 (*Heliozoa*)、根足虫 (*Rhizopoda*)、ネオサルコジナ (*Neosarcodina*)、レチクローサ (*Reticulosa*)、襟鞭毛虫 (*Choanozoa*)、粘液胞子虫 (*Myxosporida*)、略胞子虫 (*Haplosporida*)、パラミクシア (*Paramyxia*) から選択される、請求項 8 1 に記載のプロセス。  
20

【請求項 8 8】

前記真核細胞が藻由来である、請求項 8 1 に記載のプロセス。

【請求項 8 9】

前記酵素がオキシドレダクターゼ、トランスフェラーゼ、ヒドロラーゼ、リアーゼ、イソメラーゼ、リガーゼ、ポリメラーゼまたはこれらの組み合わせから選択される、請求項 7 4 に記載のプロセス。  
30

【請求項 9 0】

前記プロセスが生物学的反応器において行われる、請求項 7 4 ~ 8 9 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 9 1】

前記生物学的反応器が発酵バッチ反応器、酵素バッチ反応器、硝化反応器、消化反応器、膜生物反応器 (MBR)、移動床生物反応器 (MBBR)、流動床反応器 (FBR)、連続攪拌反応器 (CSTR)、管型反応器 (PFR) および連続バッチ反応器 (SBR) から選択される、請求項 9 0 に記載のプロセス。

【請求項 9 2】

前記方法が嫌気的または好気的方法である、請求項 7 4 ~ 9 1 のいずれか 1 項に記載のプロセス。  
40

【請求項 9 3】

請求項 7 4 ~ 9 2 のいずれか 1 項に記載のプロセスから得られる材料。

【請求項 9 4】

請求項 6 5 ~ 7 3、または 9 3 のいずれか 1 項に記載の材料を、前記細胞を得るために無菌増殖培地においてインキュベートするステップを含む、細胞増殖方法。

【請求項 9 5】

請求項 6 5 ~ 7 3、または 9 3 のいずれか 1 項に記載の材料を反応媒体においてインキュベートするステップを含む、酵素反応の実施方法。

【請求項 9 6】

請求項 65～73、または93のいずれか1項に記載の材料を、発酵生成物を得るための発酵反応媒体においてインキュベートするステップを含む、発酵反応の実施方法。

**【請求項 97】**

前記増殖が芽胞を得るための芽胞形成反応である、請求項94に記載の方法。

**【請求項 98】**

請求項 65～73、または93のいずれか1項に記載の材料を汚染流体においてインキュベートするステップを含む、汚染流体の除染方法。

**【請求項 99】**

前記方法が生物学的反応器において行われる、請求項94～99のいずれか1項に記載の方法。

10

**【請求項 100】**

前記生物学的反応器が発酵バッチ反応器、酵素バッチ反応器、硝化反応器、消化反応器、膜生物反応器(MBR)、移動床生物反応器(MBBR)、流動床反応器(FBR)、連続攪拌反応器(CSTR)、管型反応器(PFR)および連続バッチ反応器(SBR)から選択される、請求項99に記載の方法。

**【請求項 101】**

a) - 請求項1～21のいずれか1項に記載の炭素同素体-シリカ複合材料または  
- 約50nm～約500μmの厚さ、および複数の細孔を有するシリカシェルであって、  
約0.2μm～約1500μmの直径を有し、約0.001g/cm<sup>3</sup>～約1.0g/cm<sup>3</sup>の密度を有するカプセルを形成するシェル  
からなるシリカマイクロカプセルであって、

20

前記シェルが約0%～約70%のQ3構造および約30%～約100%のQ4構造からなり、もしくは

前記シェルが約0%～約60%のT2構造および約40%～約100%のT3構造からなり、もしくは

前記シェルがそのTおよびQ構造の組み合わせからなり、

前記カプセルの外表面が官能基により覆われるカプセル、

またはこれらの組み合わせを、

分子と、前記分子の前記炭素同素体-シリカ複合材料、前記シリカマイクロカプセルまたは前記これらの組み合わせへの吸着のために接觸させるステップ

30

を含む材料の調製プロセス。

**【請求項 102】**

前記シリカマイクロカプセルの前記厚さが約50nm～約240μmである、請求項101に記載の炭素同素体-シリカ複合材料。

**【請求項 103】**

前記シリカマイクロカプセルの前記直径が約0.2μm～約500μmである、請求項101に記載の炭素同素体-シリカ複合材料。

**【請求項 104】**

前記シリカマイクロカプセルの前記密度が約0.01g/cm<sup>3</sup>～約0.5g/cm<sup>3</sup>である、請求項101に記載の炭素同素体-シリカ複合材料。

40

**【請求項 105】**

前記シェルが約40%のQ3構造および約60%のQ4構造、または約100%のQ4構造からなる、請求項101に記載のプロセス。

**【請求項 106】**

前記シリカマイクロカプセルの前記細孔が約0.5nm～約100nmの細孔径を有する、請求項101～105のいずれか1項に記載のプロセス。

**【請求項 107】**

前記官能基がヒドロキシル基、アミノ基、ベンジルアミノ基、クロロプロピル基、ジスルフィド基、エポキシ基、メルカプト基、メタクリレート基、ビニル基、およびこれらの組み合わせである、請求項101～106のいずれか1項に記載のプロセス。

50

**【請求項 108】**

前記官能基が官能性トリメトキシシラン、官能性トリエトキシシラン、官能性トリプロポキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、ビス-(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、メチルトリエトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、およびフェニルトリメトキシシラン、ならびにこれらの組み合わせから選択されるオルガノシランにより提供される、請求項107に記載のプロセス。

**【請求項 109】**

前記分子が蛍光分子、磁気粒子、触媒分子、生体高分子、またはこれらの組み合わせである、請求項101~108のいずれか1項に記載のプロセス。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

## (関連出願の相互参照)

本出願は、米国特許法第119条(e)に基づき、2014年3月11日出願の米国仮特許出願第61/951,228号の優先権を主張し、その明細書は本明細書に参照により組み入れられる。

**【0002】**

開示される主題は一般的には炭素同素体-シリカ複合材料、その調製プロセスおよびその使用方法に関する。

**【背景技術】****【0003】**

それらの特有の物理化学特性により、多数の特殊な用途において多大な影響を及ぼす傾向のある新規材料として炭素同素体が出現した。例として、六角形配置の炭素原子の1原子の厚さのシートであるグラフェンは、室温で約 $5000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ の(ダイヤモンドおよび炭素ナノチューブより高い)記録的な熱伝導率、極めて高い相対面積( $2630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ の理論値)、高い固有移動度( $200,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )、特有のヤング率(~ $1.0\text{ GPa}$ )および著しい光透過率(97.7%)を有する。この点について、炭素同素体は、それらの表面上での対象となる粒子の組み立てに適したテンプレートと考えることができる。実際には、シリカナノまたはマイクロ粒子のような、特定の化合物および構造での炭素同素体の修飾は、それらの表面官能性およびそれらの特性の同調性を増加させることができる。得られる材料は、電子工学、電気化学、太陽電池、バイオテクノロジー、等を含む多数の用途において用いることができる。しかしながら、シリカ-炭素同素体複合材料について今まで報告された異なる研究は主に、中空ではなく、緻密なシリカ粒子に注目している。

**【0004】**

触媒、ポリマー添加剤および特定の特性を有する他の有機、無機または金属化合物を含む異なる活性剤のリザーバとして機能することができるこうした複合材料の製造における中空シリカ粒子の設計および使用の必要性は依然としてある。

**【発明の概要】****【0005】**

こうした複合材料の製造における中空シリカ粒子の使用は、最終製品がかなり軽く、これが触媒、ポリマー添加剤および特定の特性を有する他の有機、無機または金属化合物を含む異なる活性剤のリザーバとして機能することができるので、非常に興味深い。用途に関して、特別な焦点は本発明において、以前報告されたプロセス(国際特許出願公開第WO2013/078551号)から得られるシリカマイクロカプセルまたは上記シリカ-炭素同素体マイクロ粒子の先端材料としての使用、ならびにバイオテクノロジーにおける微生物および酵素ならびに/または吸着用途の担体としてのそれらの使用に当てられた。

10

20

30

40

50

## 【0006】

ある実施形態によると、

- 約 50 nm ~ 約 500 μm の厚さ、および複数の細孔を有するシリカシェルであって、約 0.2 μm ~ 約 1500 μm の直径を有し、約 0.001 g / cm<sup>3</sup> ~ 約 1.0 g / cm<sup>3</sup> の密度を有するカプセルを形成するシェル

からなるシリカマイクロカプセルであって、

シェルが約 0 % ~ 約 70 % の Q3 構造および約 30 % ~ 約 100 % の Q4 構造からなってもよく、または

シェルが約 0 % ~ 約 60 % の T2 構造および約 40 % ~ 約 100 % の T3 構造からなってもよく、または

シェルがその T および Q 構造の組み合わせからなってもよく、

カプセルの外表面が官能基により覆われていてもよいカプセル；

ならびに

- 化学的プロセス（溶液中の in situ または後官能化）または物理的プロセス（プラズマ堆積）を用いてシリカマイクロカプセルに結合した炭素同素体からなる炭素同素体 - シリカ複合材料が提供される。

## 【0007】

別の実施形態によると、

a) 酸化炭素同素体を

- シリカマイクロカプセル、または

- ゾル - ゲル反応の触媒の存在下の極性溶媒中のシリカ前駆体

と、液相で形成された炭素同素体 - シリカ複合材料を得るのに十分な時間および十分な温度で接触させるステップ

を含む炭素同素体 - シリカ複合材料の調製プロセスが提供される。

## 【0008】

別の実施形態によると、

- 水性または有機溶液中に予め分散させたシリカマイクロカプセルを

- 炭素同素体前駆体と、粉末の形態で形成されたシリカ - 炭素同素体複合材料を得るのに十分な時間、圧力、濃度および電力で接触させるステップ

を含むシリカ - 炭素同素体複合材料のプラズマ堆積プロセスが提供される。

## 【0009】

別の実施形態によると、

- 約 50 nm ~ 約 500 μm の厚さ、および複数の細孔を有するシリカシェルであって、約 0.2 μm ~ 約 1500 μm の直径を有し、約 0.001 g / cm<sup>3</sup> ~ 約 1.0 g / cm<sup>3</sup> の密度を有するカプセルを形成するシェル

からなるシリカマイクロカプセルであって、

シェルが約 0 % ~ 約 70 % の Q3 構造および約 30 % ~ 約 100 % の Q4 構造からなり、または

シェルが約 0 % ~ 約 60 % の T2 構造および約 40 % ~ 約 100 % の T3 構造からなり、または

シェルがその T および Q 構造の組み合わせからなってもよく、

カプセルの外表面が官能基により覆われていてもよいカプセル；

- シリカマイクロカプセルに結合した炭素同素体

からなる炭素同素体 - シリカ複合材料が提供される。

## 【0010】

別の実施形態によると、

- 約 5 nm ~ 約 1000 nm の直径を有するシリカナノ粒子からなるシリカ部分に結合した炭素同素体であって、

シリカナノ粒子の外表面が官能基により覆われていてもよい同素体

からなる炭素同素体 - シリカ複合材料が提供される。

10

20

30

40

50

## 【0011】

シリカマイクロカプセルの厚さは約50nm～約240μmであってもよい。

## 【0012】

シリカマイクロカプセルの直径は約0.2μm～約500μmであってもよい。

## 【0013】

シリカマイクロカプセルの密度は約0.01g/cm<sup>3</sup>～約0.5g/cm<sup>3</sup>であってもよい。

## 【0014】

炭素同素体はシリカ粒子の官能基に共有結合してもよい。

## 【0015】

炭素同素体はシリカ粒子の表面に非共有結合してもよい。

10

## 【0016】

シリカ粒子の官能基は、ヒドロキシル基、カルボン酸基、チオール基、アミノ基、ベンジルアミノ基、クロロプロピル基、ジスルフィド基、エポキシ基、メルカプト基、メタクリレート基、ビニル基、およびこれらの組み合わせであってもよい。

## 【0017】

炭素同素体は官能化してもしなくてもよい。

## 【0018】

炭素同素体の官能基は、窒素含有官能基、酸素含有官能基、硫黄含有官能基、ハロゲン含有官能基およびこれらの組み合わせであってもよい。

20

## 【0019】

窒素含有官能基は、アミン基、ケチミン基、アルジミン基、イミド基、アジド基、アゾ基、シアネート基、イソシアネート基、ニトレート基、ニトリル基、ニトライド基、ニトロソ基、ニトロ基、ピリジル基およびこれらの組み合わせであってもよい。

## 【0020】

硫黄含有官能基は、スルフヒドリル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルフィニル基、スルホニル基、スルホ基、チオシアネート基、カルボノチオイル基およびこれらの組み合わせであってもよい。

## 【0021】

酸素含有官能基は、ヒドロキシル基、カルボニル基、アルデヒド基、カルボキシレート基、カルボキシル基、エステル基、メトキシ基、ペルオキシ基、エーテル基、炭酸エステルおよびこれらの組み合わせであってもよい。

30

## 【0022】

ハロゲン含有官能基は、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨードおよびこれらの組み合わせであってもよい。

## 【0023】

炭素同素体は、黒鉛、グラフェン、炭素ナノファイバー、炭素ナノチューブ、C<sub>60</sub>フラーレン、C<sub>70</sub>フラーレン、C<sub>76</sub>フラーレン、C<sub>82</sub>フラーレン、C<sub>84</sub>フラーレン、およびこれらの組み合わせから選択してもよい。

## 【0024】

シリカマイクロカプセルのシリカシェルは、約40%のQ3構造および約60%のQ4構造、または約100%のQ4構造からなってもよい。

40

## 【0025】

シリカマイクロカプセルの細孔は約0.5nm～約100nmの細孔径を有する。

## 【0026】

シリカマイクロカプセルの官能基は、ヒドロキシル基、アミノ基、ベンジルアミノ基、クロロプロピル基、ジスルフィド基、エポキシ基、メルカプト基、メタクリレート基、ビニル基、およびこれらの組み合わせであってもよい。

## 【0027】

官能基は、官能性トリメトキシシラン、官能性トリエトキシシラン、官能性トリプロポ

50

キシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、ビス-(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、メチルトリエトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、およびフェニルトリメトキシシラン、ならびにこれらの組み合わせから選択されるオルガノシランにより提供される。

## 【0028】

炭素同素体-シリカ複合材料は分子に充填してもよい。

## 【0029】

分子は蛍光分子、磁気粒子、触媒分子、生体高分子、またはこれらの組み合わせであつてもよい。 10

## 【0030】

磁気分子は磁気ナノ粒子であつてもよい。

## 【0031】

別の実施形態によると、

a) 酸化炭素同素体を  
- シリカマイクロカプセル、または  
- ゾル-ゲル反応の触媒の存在下で極性溶媒中のシリカ前駆体と  
液相で形成された炭素同素体-シリカ複合材料を得るのに十分な時間および十分な温度で接觸させるステップ 20

を含む溶液中の炭素同素体-シリカ複合材料の調製プロセスを提供してもよい。

## 【0032】

触媒は酸性またはアルカリ性触媒であつてもよい。

## 【0033】

極性溶媒は、水、アルコール、アセトン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)またはこれらの組み合わせであつてもよい。

## 【0034】

シリカ前駆体はアルコキシシランであつてもよい。

## 【0035】

アルコキシシランは、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、イソプロポキシシラン、アリールオキシシラン、テトラメトキシシラン(TMOS)、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラプロポキシシラン(TPOS)、またはアミノプロピルシラン、アミノエチルアミノプロピルシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、グリシドキシプロポキシルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、メルカブトプロピルトリエトキシシラン、メルカブトプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-[2-(2-アミノエチルアミノ)エチルアミノ]プロピルトリメトキシシラン、[2(シクロヘキセン)エチル]トリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランもしくは上記のいずれか2つ以上の混合物を含む官能性トリメトキシ、トリエトキシシラン、トリプロポキシシランであつてもよい。 40

## 【0036】

酸触媒は、HCl、酢酸、および硫酸、またはこれらの組み合わせから選択してもよい。  
。

## 【0037】

アルカリ触媒は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびアンモニア、またはこれらの組み合わせから選択してもよい。

## 【0038】

50

十分な時間は約15分から約48時間であってもよい。

【0039】

十分な温度は約室温(24)～約100であってもよい。

【0040】

酸化炭素同素体は、酸化黒鉛、酸化グラフェン、酸化炭素ナノファイバー、酸化炭素ナノチューブ、酸化C<sub>60</sub>フラーレン、酸化C<sub>70</sub>フラーレン、酸化C<sub>76</sub>フラーレン、酸化C<sub>82</sub>フラーレン、酸化C<sub>84</sub>フラーレン、およびこれらの組み合わせから選択してもよい。

【0041】

プロセスは、ステップa)後、

b)形成された炭素同素体-シリカ複合材料を洗浄し、酸性またはアルカリ性触媒および他の不純物を除去し、洗浄された炭素同素体-シリカ複合材料を得るステップをさらに含んでもよい。

【0042】

プロセスは、ステップb)後、

c)洗浄された炭素同素体-シリカ複合材料を液相から分離するステップをさらに含んでもよい。

【0043】

プロセスは、ステップc)後、

d)洗浄された炭素同素体-シリカ複合材料を乾燥させ、乾燥炭素同素体-シリカ複合材料を得るステップをさらに含んでもよい。

【0044】

シリカマイクロカプセルは：

-約50nm～約500μmの厚さ、および複数の細孔を有するシリカシェルであって、約0.2μm～約1500μmの直径を有し、約0.001g/cm<sup>3</sup>～約1.0g/cm<sup>3</sup>の密度を有するカプセルを形成するシェルからなってもよく、

シェルが約0%～約70%のQ3構造および約30%～約100%のQ4構造からなってもよく、または

シェルが約0%～約60%のT2構造および約40%～約100%のT3構造からなってもよく、または

シェルがそのTおよびQ構造の組み合わせからなってもよく、カプセルの外表面が官能基により覆われていてもよい。

【0045】

シリカマイクロカプセルの厚さは約50nm～約240μmであってもよい。

【0046】

シリカマイクロカプセルの直径は約0.2μm～約500μmであってもよい。

【0047】

シリカマイクロカプセルの密度は約0.01g/cm<sup>3</sup>～約0.5g/cm<sup>3</sup>であってもよい。

【0048】

シェルは約40%のQ3構造および約60%のQ4構造、または約100%のQ4構造からなってもよい。

【0049】

細孔は約0.5nm～約100nmの細孔径を有してもよい。

【0050】

官能基は、ヒドロキシル基、アミノ基、ベンジルアミノ基、クロロプロピル基、ジスルフィド基、エポキシ基、メルカプト基、メタクリレート基、ビニル基、およびこれらの組み合わせであってもよい。

10

20

30

40

50

## 【0051】

官能基は、官能性トリメトキシシラン、官能性トリエトキシシラン、官能性トリプロポキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、ビス-(トリエトキシリルプロピル)テトラスルファン、メチルトリエトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、およびフェニルトリメトキシシラン、ならびにこれらの組み合わせから選択されるオルガノシランにより提供してもよい。

## 【0052】

別の実施形態によると、  
a)シリカマイクロカプセルを炭素前駆体、または窒素前駆体、酸素前駆体、もしくは硫黄前駆体、またはこれらの組み合わせの存在下で炭素前駆体を含むプラズマガスと炭素同素体をシリカマイクロカプセルの表面上に堆積させ、炭素同素体-シリカ複合材料を形成するのに十分な時間、電力、濃度、および圧力で接触させるステップを含む、プラズマ堆積プロセスを用いる炭素同素体-シリカ複合材料の調製プロセスが提供される。

## 【0053】

炭素前駆体は、環状炭化水素、脂肪族炭化水素、分岐炭化水素、ハロゲン化炭化水素、およびこれらの混合物から選択してもよい。

## 【0054】

脂肪族炭化水素はメタンであってもよい。

## 【0055】

炭素前駆体は約172,37kPa～約517,11kPaの圧力で注入してもよい。

## 【0056】

プラズマガスの流量は約0.1s1pm～約1.5s1pmであってもよい。

## 【0057】

プラズマガスの流量は約0.4s1pm～約0.9s1pmであってもよい。

## 【0058】

プロセスは、プラズマガスに硫黄含有前駆体、窒素含有前駆体、酸素含有前駆体、ハロゲン含有前駆体、またはこれらの組み合わせを注入するステップをさらに含んでもよい。

## 【0059】

硫黄含有前駆体は、硫酸塩、過硫酸塩、硫化物、亜硫酸塩、硫黄酸化物、有機硫黄化合物、チオニル化合物、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、イソチオシアン酸塩、スルフリル化合物、スルホニウム化合物、またはこれらの組み合わせから選択してもよい。

## 【0060】

窒素含有前駆体は、窒素(N<sub>2</sub>ガス)、アンモニア、アミン、アミド、イミン、アンモニウム化合物、アジド、シアノ酸塩、シアノ化合物、ヒドラジン、硝酸塩、亜硝酸塩、硝化物、ニトロシル化合物、イソシアノ酸塩、窒素ハロゲン化物、有機窒素化合物、チオシアノ酸、チオ尿素、またはこれらの組み合わせから選択してもよい。

## 【0061】

酸素含有前駆体は、酸素(O<sub>2</sub>ガス)、酸化物、過酸化物、アルコール、エーテル、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エーテル、酸無水物、アミド、またはこれらの組み合わせから選択してもよい。

## 【0062】

ハロゲン含有前駆体は、臭素化合物、塩素化合物、フッ素化合物、ヨウ素化合物、ハロゲン化物、ハロゲン間化合物、またはこれらの組み合わせから選択してもよい。

## 【0063】

プロセスはシースガスを含んでもよく、シースガスはHe、Ne、Ar、Xe、N<sub>2</sub>およびこれらの組み合わせから選択してもよい。

## 【0064】

10

20

30

40

50

シースガスはArであってもよい。

【0065】

シースガスは約172,37kPa～約517,11kPaの圧力で注入してもよい。

【0066】

シースガスは約275,79kPa～約413,69kPaの圧力で注入してもよい。

【0067】

キャリアガスは約1.7%～約8%v/vの炭素前駆体蒸気を含んでもよい。

【0068】

キャリアガスは約4%～約8%v/vの炭素前駆体蒸気を含んでもよい。

【0069】

十分な電力は約1～約50kWであってもよい。

10

【0070】

十分な電力は約5～約20kWであってもよい。

【0071】

十分な圧力は約13,33kPa～約61,33kPaであってもよい。

【0072】

十分な時間は約1～約60分であってもよい。

【0073】

別の実施形態によると、

20

- 本発明による炭素同素体 - シリカ複合材料、

- 約50nm～約500μmの厚さ、および複数の細孔を有するシリカシェルであって、約0.2μm～約1500μmの直径を有し、約0.001g/cm<sup>3</sup>～約1.0g/cm<sup>3</sup>の密度を有するカプセルを形成するシェル

からなるシリカマイクロカプセルであって、

シェルが約0%～約70%のQ3構造および約30%～約100%のQ4構造からなってもよく、もしくは

シェルが約0%～約60%のT2構造および約40%～約100%のT3構造からなってもよく、もしくは

シェルがそのTおよびQ構造の組み合わせからなってもよく、

カプセルの外表面が官能基により覆われていてもよいカプセル、

30

またはこれらの組み合わせ、ならびに

- 細胞、酵素、ウイルス粒子、もしくはこれらの組み合わせからなる材料が提供される。

【0074】

材料は細胞、酵素、ウイルス粒子またはこれらの組み合わせを担持するためのものであってもよい。

【0075】

細胞は原核細胞または真核細胞であってもよい。

【0076】

原核細胞は細菌細胞および古細菌細胞から選択してもよい。

40

【0077】

真核細胞は真菌細胞、原生動物細胞、昆虫細胞、植物細胞、および哺乳動物細胞から選択してもよい。

【0078】

シェルは約40%のQ3構造および約60%のQ4構造、または約100%のQ4構造からなってもよい。

【0079】

シリカマイクロカプセルの細孔は約0.5nm～約100nmの細孔径を有する。

【0080】

官能基は、ヒドロキシリル基、アミノ基、ベンジルアミノ基、クロロプロピル基、ジスル

50

フィド基、エポキシ基、メルカプト基、メタクリレート基、ビニル基、およびこれらの組み合わせであってもよい。

#### 【0081】

官能基は、官能性トリメトキシシラン、官能性トリエトキシシラン、官能性トリプロポキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、ビス-(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、メチルトリエトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、およびフェニルトリメトキシシラン、ならびにこれらの組み合わせから選択されるオルガノシランにより提供してもよい。

10

#### 【0082】

別の実施形態によると、

a) - 本発明の炭素同素体-シリカ複合材料、または

- 約50nm～約500μmの厚さ、および複数の細孔を有するシリカシェルであって、約0.2μm～約1500μmの直径を有し、約0.001g/cm<sup>3</sup>～約1.0g/cm<sup>3</sup>の密度を有するカプセルを形成するシェル

からなるシリカマイクロカプセルであって、

シェルが約0%～約70%のQ3構造および約30%～約100%のQ4構造からなってもよく、もしくは

シェルが約0%～約60%のT2構造および約40%～約100%のT3構造からなってもよく、もしくは

シェルがそのTおよびQ構造の組み合わせからなってもよく、

カプセルの外表面が官能基により覆われていてもよいカプセル、

またはこれらの組み合わせを、

細胞、酵素、またはウイルス粒子と接触させ、微生物、酵素、またはウイルス粒子の炭素同素体-シリカ複合材料、シリカマイクロカプセルまたはこれらの組み合わせとの結合に十分な時間インキュベートするステップ

を含む材料の調製プロセスが提供される。

20

#### 【0083】

シェルは約40%のQ3構造および約60%のQ4構造、または約100%のQ4構造からなってもよい。

30

#### 【0084】

シリカマイクロカプセルの細孔は約0.5nm～約100nmの細孔径を有する。

#### 【0085】

官能基は、ヒドロキシル基、アミノ基、ベンジルアミノ基、クロロプロピル基、ジスルフィド基、エポキシ基、メルカプト基、メタクリレート基、ビニル基、およびこれらの組み合わせであってもよい。

#### 【0086】

官能基は、官能性トリメトキシシラン、官能性トリエトキシシラン、官能性トリプロポキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、ビス-(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、メチルトリエトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、およびフェニルトリメトキシシラン、ならびにこれらの組み合わせから選択されるオルガノシランにより提供してもよい。

40

#### 【0087】

細胞は原核細胞または真核細胞から選択してもよい。

#### 【0088】

原核細胞は細菌細胞および古細菌細胞から選択してもよい。

#### 【0089】

50

真核細胞は真菌細胞、原生動物細胞、昆虫細胞、植物細胞、および哺乳動物細胞から選択してもよい。

【0090】

細菌細胞は下記門：アシドバクテリア（*Acidobacteria*）、アクチノバクテリア（*Actinobacteria*）、アクイフェクス（*Aquificae*）、バクテロイデス（*Bacteroidetes*）、カルディセリクム（*Caldisericia*）、クラミジア（*Chlamydiae*）、クロロビウム（*Chlorobi*）、クロロフレクサス（*Chloroflexi*）、クリシオゲネス（*Chrysiogenes*）、シアノバクテリア（*Cyanobacteria*）、デフェリバクター（*Deferribacteres*）、デイノコッカス・サーマス（*Deinococcus-Thermus*）、ディクチオグロムス（*Dictyoglomi*）、エルシミクロビウム（*Elusimicrobia*）、フィブロバクター（*Fibrobacteres*）、フィルミクテス（*Firmicutes*）、フソバクテリウム（*Fusobacteria*）、ゲマティモナス（*Gemmatumonadetes*）、レンティスファエラ（*Lentisphaerae*）、ニトロスピラ（*Nitrospira*）、プランクトミセス（*Planctomycetes*）、プロテオバクテリア（*Proteobacteria*）、スピロヘータ（*Spirochaetes*）、シネルギステス（*Synergistetes*）、テネリクテス（*Tenericutes*）、サーモデスルフォバクテリア（*Thermodesulfobacteria*）、サーモトガ（*Thermotoga*）、ベルコミクロビウム（*Verrucomicrobia*）、またはこれらの組み合わせから選択してもよい。  
10

【0091】

細菌細胞は下記属：シュードモナス（*Pseudomonas*）、ロドシュードモナス（*Rhodopseudomonas*）、アシネットバクター（*Acinetobacter*）、マイコバクテリウム（*Mycobacterium*）、コリネバクテリウム（*Corynebacterium*）、アルスロバクター（*Arthrobacterium*）、バチルス（*Bacillus*）、フラボバクテリウム（*Flavobacterium*）、ノカルジア（*Nocardia*）、アクロモバクテリウム（*Achromobacterium*）、アルカリゲネス（*Alcaligenes*）、ビブリオ（*Vibrio*）、アゾトバクター（*Azotobacter*）、ベイジェリンキア（*Beijerinckia*）、キサントモナス（*Xanthomonas*）、ニトロソモナス（*Nitrosomonas*）、ニトロバクター（*Nitrobacter*）、メチロシナス（*Methylosinus*）、メチロコッカス（*Methylococcus*）、放線菌（*Actinomycetes*）およびメチロバクター（*Methylobacter*）から選択してもよい。  
30

【0092】

古細菌細胞は下記門：ユリアーキオータ（*Euryarchaeota*）、クレンーキオータ（*Crenarchaeota*）、コルーキオータ（*Korarchaeota*）、ナノーキオータ（*Nanoarchaeota*）、またはこれらの組み合わせから選択してもよい。  
40

【0093】

真菌細胞は、コウマクノウキン（*Blastocladiomycota*）、ツボカビ（*Chytridiomycota*）、グロムス（*Glomeromycota*）、微孢子虫（*Microsporidia*）、ネオカリマスティクス（*Neocallimastigomycota*）、子囊菌（*Ascomycota*）、担子菌（*Basidiomycota*）、またはこれらの組み合わせを含む門から選択してもよい。

【0094】

真菌細胞は下記属：サッカロミセス（*Saccharomyces*）、ピキア（*Pichi*a）、ブレタノミセス（*Brettanomyces*）、ヤロウイア（*Yarrowia*）、カンジダ（*Candida*）、シゾサッカロミセス（*Schizosacchar*  
50

omycetes)、トルラスボラ(*Torula sporula*)、ジゴサッカロミセス(*Zygosaccharomyces*)、アスペルギルス(*Aspergillus*)、リゾプス(*Rhizopus*)、トリコデルマ(*Trichoderma*)、モナスカス(*Monasca*)、ペニシリウム(*Penicillium*)、フザリウム(*Fusarium*)、ゲオトリクム(*Geotrichum*)、ニューロスボラ(*Neurospora*)、リゾムコール(*Rhizomucor*)、およびトリポクラジウム(*Tolypocladium*)から選択してもよい。

## 【0095】

原生動物細胞は下記門：ペルコロゾア(*Percolozoa*)、ユーグレノゾア(*Euglenozoa*)、纖毛虫(*Ciliophora*)、ミオザ(*Mioza*)、ジノザ(*Dinoza*)、アピコンプレックス(*Apicomplexa*)、オパリナ(*Opalozoa*)、動菌(*Mycetozoa*)、放散虫(*Radiozoa*)、太陽虫(*Heliozoa*)、根足虫(*Rhizopoda*)、ネオサルコジナ(*Neosarcodina*)、レチクローサ(*Reticulosa*)、襟鞭毛虫(*Choanozoa*)、粘液胞子虫(*Myxosporida*)、略胞子虫(*Haplosporida*)、パラミクシア(*Paramyxia*)から選択してもよい。

10

## 【0096】

真核細胞は藻由来であってもよい。

## 【0097】

酵素は、オキシドレダクターゼ、トランスフェラーゼ、ヒドロラーゼ、リアーゼ、イソメラーゼ、リガーゼ、ポリメラーゼまたはこれらの組み合わせから選択してもよい。

20

## 【0098】

プロセスは生物学的反応器において行ってもよい。

## 【0099】

生物学的反応器は、発酵バッチ反応器、酵素バッチ反応器、硝化反応器、消化反応器、膜生物反応器(MBR)、移動床生物反応器(MBBR)、流動床反応器(FBR)、連続攪拌反応器(CSTR)、管型反応器(PFR)および連続バッチ反応器(SBR)から選択してもよい。

## 【0100】

方法は嫌気的または好気的方法であってもよい。

30

## 【0101】

別の実施形態によると、本発明のプロセスから得られる材料が提供される。

## 【0102】

別の実施形態によると、本発明による材料を、細胞を得るために無菌増殖培地においてインキュベートするステップを含む細胞増殖方法が提供される。

## 【0103】

別の実施形態によると、本発明による材料を反応媒体においてインキュベートするステップを含む酵素反応の実施方法が提供される。

## 【0104】

別の実施形態によると、本発明による材料を、発酵生成物を得るために発酵反応媒体においてインキュベートするステップを含む発酵反応の実施方法が提供される。

40

## 【0105】

増殖は芽胞を得るための芽胞形成反応であってもよい。

## 【0106】

別の実施形態によると、本発明による材料を汚染流体においてインキュベートするステップを含む、汚染流体の除染方法が提供される。

## 【0107】

方法は生物学的反応器において行ってもよい。

## 【0108】

生物学的反応器は、発酵バッチ反応器、酵素バッチ反応器、硝化反応器、消化反応器、

50

膜生物反応器（M B R）、移動床生物反応器（M B B R）、流動床反応器（F B R）、連続攪拌反応器（C S T R）、管型反応器（P F R）および連続バッチ反応器（S B R）から選択してもよい。

### 【0109】

別の実施形態によると、

a) - 本発明の炭素同素体 - シリカ複合材料、または

- 約 50 nm ~ 約 500 μm の厚さ、および複数の細孔を有するシリカシェルであって、約 0.2 μm ~ 約 1500 μm の直径を有し、約 0.001 g / cm<sup>3</sup> ~ 約 1.0 g / cm<sup>3</sup> の密度を有するカプセルを形成するシェル

からなるシリカマイクロカプセルであって、

シェルが約 0 % ~ 約 70 % の Q3 構造および約 30 % ~ 約 100 % の Q4 構造からなってもよく、もしくは

シェルが約 0 % ~ 約 60 % の T2 構造および約 40 % ~ 約 100 % の T3 構造からなってもよく、もしくは

シェルがその T および Q 構造の組み合わせからなってもよく、

カプセルの外表面が官能基により覆われていてもよいカプセル、

またはこれらの組み合わせを、

分子と、分子の炭素同素体 - シリカ複合材料、シリカマイクロカプセルまたはこれらの組み合わせへの吸着のために接触させるステップ

を含む材料の調製プロセスが提供される。

10

20

20

### 【0110】

シリカマイクロカプセルの厚さは約 50 nm ~ 約 240 μm であってもよい。

### 【0111】

シリカマイクロカプセルの直径は約 0.2 μm ~ 約 500 μm であってもよい。

### 【0112】

シリカマイクロカプセルの密度は約 0.01 g / cm<sup>3</sup> ~ 約 0.5 g / cm<sup>3</sup> であってもよい。

30

### 【0113】

シェルは約 40 % の Q3 構造および約 60 % の Q4 構造、または約 100 % の Q4 構造からなってもよい。

### 【0114】

シリカマイクロカプセルの細孔は約 0.5 nm ~ 約 100 nm の細孔径を有する。

### 【0115】

官能基は、ヒドロキシル基、アミノ基、ベンジルアミノ基、クロロプロピル基、ジスルフィド基、エポキシ基、メルカプト基、メタクリレート基、ビニル基、およびこれらの組み合わせであってもよい。

40

### 【0116】

官能基は、官能性トリメトキシシラン、官能性トリエトキシシラン、官能性トリプロポキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリエトキシシラン、ビス - (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルファン、メチルトリエトキシシラン、n - オクチルトリエトキシシラン、およびフェニルトリメトキシシラン、ならびにこれらの組み合わせから選択されるオルガノシランにより提供してもよい。

### 【0117】

分子は蛍光分子、磁気粒子、触媒分子、生体高分子、またはこれらの組み合わせであってもよい。

### 【0118】

下記用語は以下のとおり定義される。

### 【0119】

50

## 定義

「アルキル」、ならびにアルコキシおよびアルカノイルのような、接頭辞「アルク」を有する他の基は、炭素鎖がとくに定義されない限り、直鎖または分岐、およびこれらの組み合わせであってもよい炭素鎖を意味する。アルキル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-およびtert-ブチル、ペンチル、ヘキシリル、ヘプチル、オクチル、ノニル、等が挙げられる。例えばC<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>の、特定の数の炭素原子が可能である場合、アルキルの語はシクロアルキル基、およびシクロアルキル構造と組み合わされた直鎖または分岐アルキル鎖の組み合わせも含む。炭素原子の数が特定されない場合、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>が意図される。

## 【0120】

「シクロアルキル」は、アルキルの部分集合であり、特定の数の炭素原子を有する飽和炭素環を意味する。シクロアルキルの例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシリル、シクロヘプチル、シクロオクチル、等が挙げられる。シクロアルキル基は一般的には、とくに記載されない限り、単環式である。シクロアルキル基は、とくに定義されない限り、飽和である。

## 【0121】

「アルコキシ」の語は、特定の数（例えば、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシ）、またはこの範囲内のいずれかの数〔すなわち、メトキシ(MeO-)、エトキシ、イソプロポキシ、等〕の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルコキシドを指す。

## 【0122】

「アルキルチオ」の語は、特定の数（例えば、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルチオ）、またはこの範囲内のいずれかの数〔すなわち、メチルチオ(MeS-)、エチルチオ、イソプロピルチオ、等〕の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキルスルフィドを指す。

## 【0123】

「アルキルアミノ」の語は、特定の数（例えば、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルアミノ）、またはこの範囲内のいずれかの数〔すなわち、メチルアミノ、エチルアミノ、イソプロピルアミノ、t-ブチルアミノ、等〕の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキルアミンを指す。

## 【0124】

「アルキルスルホニル」の語は、特定の数（例えば、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルスルホニル）、またはこの範囲内のいずれかの数〔すなわち、メチルスルホニル(MeSO<sub>2</sub><sup>-</sup>)、エチルスルホニル、イソプロピルスルホニル、等〕の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキルスルホンを指す。

## 【0125】

「アルキルスルフィニル」の語は、特定の数（例えば、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルスルフィニル）、またはこの範囲内のいずれかの数〔すなわち、メチルスルフィニル(MeSO<sub>2</sub><sup>-</sup>)、エチルスルフィニル、イソプロピルスルフィニル、等〕の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキルスルホキシドを指す。

## 【0126】

「アルキルオキシカルボニル」の語は、特定の数（例えば、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルオキシカルボニル）、またはこの範囲内のいずれかの数〔すなわち、メチルオキシカルボニル(MeCO<sup>-</sup>)、エチルオキシカルボニル、またはブチルオキシカルボニル〕の炭素原子を有する本発明のカルボン酸誘導体の直鎖または分岐鎖エステルを指す。

## 【0127】

「アリール」とは、炭素環原子を含有する単または多環式芳香族環系を意味する。好適なアリールは、単環式または二環式6~10員芳香族環系である。フェニルおよびナフチルは好適なアリールである。最も好適なアリールはフェニルである。

## 【0128】

「ヘテロシクリル」とは、O、SおよびNから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含有し、硫黄の酸化形態、すなわちSOおよびSO<sub>2</sub>をさらに含む飽和または不飽和非芳香族環または環系を指す。ヘテロ環式化合物の例としては、テトラヒドロフラン(THF)

10

20

30

40

50

F)、ジヒドロフラン、1,4-ジオキサン、モルホリン、1,4-ジチアン、ピペラジン、ピペリジン、1,3-ジオキソラン、イミダゾリジン、イミダゾリン、ピロリン、ピロリジン、テトラヒドロピラン、ジヒドロピラン、オキサチオラン、ジチオラン、1,3-ジオキサン、1,3-ジチアン、オキサチアン、チオモルホリン、2-オキソピペリジン-1-イル、2-オキソピロリジン-1-イル、2-オキソアゼチジン-1-イル、1,2,4-オキサジアジン-5(6H)-オン-3-イル、等が挙げられる。

## 【0129】

「ヘテロアリール」とは、O、SおよびNから選択される少なくとも1つの環ヘテロ原子を含有する芳香族または部分芳香族ヘテロ環を意味する。ヘテロアリールはよって、芳香族ではないアリール、シクロアルキルおよびヘテロ環のようない他の種類の環と縮合したヘテロアリールを含む。ヘテロアリール基の例としては：ピロリル、イソキサゾリル、イソチアゾリル、ピラゾリル、ピリジル、オキサゾリル、オキサジアゾリル（とくに、1,3,4-オキサジアゾール-2-イルおよび1,2,4-オキサジアゾール-3-イル）、チアジアゾリル、チアゾリル、イミダゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、フリル、トリアジニル、チエニル、ピリミジル、ベンジソキサゾリル、ベンゾキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾチアジアゾリル、ジヒドロベンゾフラニル、インドリニル、ピリダジニル、インダゾリル、イソインドリル、ジヒドロベンゾチエニル、インドリジニル、シンノリニル、フタラジニル、キナゾリニル、ナフチリジニル、カルバゾリル、ベンゾジオキソリル、キノキサリニル、ブリニル、フラザニル、イソベンジルフラニル、ベンジミダゾリル、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル、キノリル、インドリル、イソキノリル、ジベンゾフラニル、等が挙げられる。3～15個の原子を含有するヘテロシクリルおよびヘテロアリール基、環および環系が含まれ、1～3つの環が形成される。

10

20

30

## 【0130】

「ハロゲン」とは、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素を指す。塩素およびフッ素が一般的には好ましい。ハロゲンがアルキルまたはアルコキシ基について置換される場合、フッ素が最も好ましい（例えば、CF<sub>3</sub>OおよびCF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O）。

## 【0131】

「組成物」の語は、本明細書において用いられる場合、特定の量の特定の成分を含む生成物および、特定の量の特定の成分の組み合わせから、直接または間接的にもたらされりずれかの生成物を包含することが意図される。医薬組成物に関するこうした語は、担体を構成する活性成分および不活性成分を含む生成物、ならびにいずれかの2つ以上の成分の組み合わせ、錯体化もしくは凝集から、または成分の1つ以上の解離から、または成分の1つ以上の他のタイプの反応もしくは相互作用から、直接または間接的にもたらされりずれかの生成物を包含することが意図される。したがって、本発明の医薬組成物は、本発明の化合物および医薬的に許容可能な担体を混合することにより生成されるいずれかの組成物を包含する。「医薬的に許容可能」または「許容可能」とは、担体、希釈剤または賦形剤が製剤の他の成分と相溶性であるべきであり、その受容者に有害であるべきでないことを意味する。

## 【0132】

「増殖培地」の語は、微生物または細胞の増殖を支持するように設計された液体またはゲルを意味することが意図される。2つの主要なタイプの増殖培地：植物、昆虫または動物のような真核多細胞生物に由来する特定の細胞タイプを用いる細胞培養、ならびに細菌、真菌または藻のような、微生物の増殖に用いられる微生物培養に用いられるものがある。微生物の最も一般的な増殖培地はニュートリエントプロスおよび寒天プレートであり；微生物および細胞培養増殖には特殊な培地が時には必要である。選好性生物と呼ばれるいくつかの生物は、複雑な栄養要件のため、特殊な環境を必要とする。例えば、ウイルスは偏性細胞内寄生体であり、生細胞を含有する増殖培地を必要とする。よって、「増殖培地」の語は、その中の微生物、細胞またはウイルスの増殖または維持に必要ないずれかおよびすべての栄養物または化合物を含むことが意図される。

40

## 【0133】

50

「反応媒体」または「反応溶液」の語は、化学反応が起こるためのすべての必要な成分を含有する媒体または溶液を意味することが意図される。例えば、媒体または溶液は、塩または鉱物、特定のpHを維持するための化学物質（例えば、緩衝試薬）、化学因子および共因子、等を含有してもよく、そのすべてを水のような溶媒またはその他の適切な溶媒に溶解してもよい。ある実施形態によると、その反応は酵素反応であってもよい。

#### 【0134】

「発酵媒体」の語は、その中で発酵が適切な微生物の存在下で容易に起こり得る、媒体または溶液を意味することが意図される。上記「増殖」媒体と同様に、発酵媒体は、その中の微生物または細胞の生存を支持するのに必要なすべての成分（栄養物）を含有してもよい。

10

#### 【0135】

「ビリオン」または「ウイルス」としても知られる「ウイルス粒子」の語は、2つまたは3つの部分：i) 遺伝情報を伝える長い分子であるDNAまたはRNAのいずれかから生成される遺伝物質；ii) これらの遺伝子を保護するタンパク質コート；およびいくつかの場合iii) それらが細胞の外側にある際にタンパク質コートを囲む脂質のエンベロープからなる粒子を意味することが意図される。ウイルスの形状は単純な螺旋および正二十面体形態からより複雑な構造に及ぶ。平均的なウイルスは平均的な細菌のサイズの約100分の1である。ほとんどのウイルスは光学顕微鏡で直接見るには小さすぎる。

#### 【0136】

「細胞」の語は、すべての既知の生きた生物の基本構造、機能、および生物学的単位を意味することが意図される。細胞は、独立して複製することができ、しばしば「生命の構成単位」と呼ばれる、生命の最小単位である。本発明によると、細胞は、細菌細胞または古細菌細胞、および昆虫、植物、真菌、哺乳動物、またはその他の細胞のような、原核または真核生物起源のいずれの細胞であってもよい。

20

#### 【0137】

本発明について詳しく説明する前に、いくつかの用語を定義する。本明細書において用いられる場合、単数形「a」、「an」、および「the」は、文脈にとくに明記がない限り、複数の指示物を含む。

#### 【0138】

「好適には」、「一般的には」、および「典型的には」のような語は、本明細書において、特許請求される発明の範囲を限定、または特定の特徴が特許請求される発明の構造もしくは機能にとって重大、必須、または重要でもあることを示唆するためには用いられないことが留意される。むしろ、これらの用語は、本発明の特定の実施形態において用いることができる、またはできない、代替または追加の特徴を単に強調することが意図されるにすぎない。

30

#### 【0139】

本発明を説明および定義する目的で、「実質的に」の語は、本明細書において、いずれかの定量的比較、値、測定、または他の表現が帰し得る、内在する不確定度を表すために用いられることが留意される。「実質的に」の語は、本明細書において、問題の主題の基本的な機能を変更することなく、定量的表現が定められた基準から変動することができる程度を表すためにも用いられる。

40

#### 【0140】

主題の特徴および利点は、添付の図面において示されるように、選択される実施形態の下記の詳細な説明に照らしてより明らかとなる。理解されるように、開示および特許請求される主題は、すべて特許請求の範囲から逸脱することなく、さまざま点で変更が可能である。したがって、図面および説明は限定的ではなく本質的に例示的であり、主題の全範囲は特許請求の範囲に記載されているとみなされるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0141】

本開示のさらなる特徴および利点は、添付の図面と組み合わされて考慮される、下記の

50

詳細な説明から明らかとなる。

【図1】シリカナノ粒子で覆われたグラフェン薄片のSEM画像および対応するEDSスペクトルを示す。

【図2】本発明の実施形態(表1)に従って、プラズマ堆積プロセスを用いて製造されたグラフェンシートのTEM画像を示す。

【図3】本発明の実施形態(表2)に従って、プラズマ堆積プロセスを用いて製造されたa)シリカマイクロカプセルおよびb)シリカ-グラフェンマイクロ粒子のSEM画像を示す。

【図4】窒素前駆体としてa)NH<sub>3</sub>およびb)N<sub>2</sub>を用いるプラズマ堆積プロセスによって窒素含有官能基で官能化されたシリカ-グラフェン複合材料のSEM画像を示す。 10

【図5】窒素前駆体としてNH<sub>3</sub>およびN<sub>2</sub>を用いるプラズマ堆積プロセスによって窒素含有官能基で官能化されたシリカ-グラフェン複合材料のXPSスペクトルを示す。

【図6】窒素前駆体であるa)NH<sub>3</sub>およびb)N<sub>2</sub>からの試料からのN1sピークのXPS高解像度スペクトルを示す。

【図7】400倍に拡大されたa)担体を含まないおよびb)シリカマイクロカプセルを含む細菌の光学顕微鏡写真を示す。

【図8】a)1000倍およびb)100倍に拡大されたLB培地で予備洗浄されたシリカマイクロカプセルの存在下での細菌の光学顕微鏡写真を示す。

【図9】担体としてシリカマイクロカプセルおよびキトサンを含む細菌の使用におけるメタンの生物学的生成を示す。 20

【図10】シリカマイクロカプセルの存在下での発酵から得られるプロテアーゼの酵素活性を示す。

【図11】a)48時間のインキュベーション後、左から右へ試料1~6; b)30分の沈殿後、左から右へ試料1~6; およびc)倒置による生理食塩水洗浄後、左から右へ試料2~6の、シリカマイクロカプセルを含む酵母発酵を示す。

【図12】a)100倍およびb)1000倍に拡大されたシリカ-炭素同素体複合マイクロ粒子と24時間インキュベートされた枯草菌(*bacillus subtilis*)の光学顕微鏡写真を示す。

【図13】シリカマイクロカプセルを含むおよび含まない硝化細菌共同体を用いるアンモニア消費を示す。 30

【図14】プラズマトーチ装置の概略図であるスキーム1を示す。

【図15】シリカマイクロカプセル上へのグラフェンの堆積に用いられる異なる構造の概略図であるスキーム2を示す。添付の図面を通して、同じ特徴は同じ参照符号により識別されることが留意される。

#### 【0142】

本発明は以下に記載される2つの部分からなる。第1部分において、異なる炭素同素体-シリカ複合材料が提供される。上記炭素同素体は、黒鉛、グラフェン、炭素ナノファイバー、炭素ナノチューブ、C60フラーレン、C70フラーレン、等から選択することができる。これらの複合材料の調製について、化学的または物理的プロセスに基づく異なるアプローチが考慮された。これらのアプローチとしては：

- 国際特許出願公開第WO2013/078551号から得られるシリカマイクロカプセルの炭素の同素体での化学的グラフト

- ゾル-ゲルプロセスによる炭素同素体の表面上でのシリカナノ粒子のin situ合成

- プラズマ堆積を用いるシリカマイクロカプセル上の炭素同素体の形成およびin situコーティング

- プラズマ堆積を用いるシリカマイクロカプセル上の官能化炭素同素体の形成およびin situコーティング

が挙げられる。

#### 【0143】

10

20

30

40

50

本発明の第2部分は、国際特許出願公開第WO2013/078551号に記載される  
ように得られたシリカマイクロカプセルまたは上記で得られたシリカ-炭素同素体複合体  
の、先端材料（例えばシリカ-炭素同素体マイクロ粒子の電気および/または熱伝導充填  
剤）としての使用ならびに、バイオプロセスにおける（例えば微生物を含むいずれかのタ  
イプの細胞、多細胞生物、酵素および/またはウイルス粒子に由来する真核細胞の担体と  
しての）、または特定の分子の吸着のためのそれらの使用について記載する。

[ 0 1 4 4 ]

## シリカ - 炭素同素体複合材料の調製

本発明は、多数の特殊な用途において用いることが意図されたさまざまなシリカ-炭素同素体複合材料を提供する。この目的のため、さまざまな形態をもたらす異なる化学的または物理的アプローチが考慮された。

( 0 1 4 5 )

化学的プロセス

ある実施形態によると、第1アプローチは、シリカマイクロカプセルの、黒鉛、グラフエン、炭素ナノファイバー、炭素ナノチューブ、C60、C70、C76、C82およびC84フラーレン、等、ならびにそれらの組み合わせを含む炭素同素体での化学的グラフトを含む。国際特許出願公開第WO2013/078551号に記載されるように製造される初期シリカマイクロカプセルは中空であり、それらのサイズは意図された用途に応じて0.2～1500ミクロンの範囲とすることができます。これらのシリカマイクロカプセルは本質的にそれらの表面上にヒドロキシル基を含有し、これは官能性オルガノシランを用いるさらなる表面修飾（アミノ、ビニル、エポキシ、ジスルフィド、等を含む官能基の結合）を可能にする。シリカ粒子の表面上でのこれらの官能基の存在は、炭素同素体の共有結合の基本である。シリカマイクロ粒子と結合される前に、炭素同素体は、周知のハマー法（Hummers, W. and Offeman, R.; J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1339）により記載されるように、強い酸化条件（HNO<sub>3</sub>、KClO<sub>3</sub>、KMnO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、等）下で酸化されなければならない。これはヒドロキシル、カルボキシルおよびエポキシ基を含むさまざまな酸化物含有種の形成をもたらす。結果として、得られる官能基は、共有結合シリカ-炭素同素体複合材料を得るため、シリカ粒子の表面上に存在するものと共有結合的に反応することができる。例として、酸化炭素同素体の表面上に存在するカルボン酸を利用し、さまざまな結合反応を考慮することができる。これらの結合反応は、塩化チオニル(SOCl<sub>2</sub>)、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド(EDC)、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)、ヘキサフルオロリン酸2-(7-アザ-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)-1,1,3,3-テトラメチルウロニウム(HATU)、等を用いるカルボン酸基の活性化を必要とする。シリカ表面上で利用可能なアミンまたはヒドロキシル基のような求核種とのその後の反応は、アミドまたはエステルの形成によって共有結合を生成する。カルボン酸に加えて、酸化炭素同素体の表面上に存在するエポキシ基は、アミン官能化シリカマイクロカプセルを用いるさまざまな条件下での開環反応によって容易に修飾することができる。

【 0 1 4 6 】

本発明において用いてもよいマイクロカプセルは約0.2μm～約1500μmの平均直径を有する。マイクロカプセルの直径は、約0.2μm～約1500μm、または約0.2μm～約1000μm、または約0.2μm～約900μm、または約0.2μm～約800μm、または約0.2μm～約700μm、または約0.2μm～約600μm、または約0.2μm～約500μm、または約0.2μm～約400μm、または約0.2μm～約300μm、または約0.2μm～約200μm、または約0.2μm～約100μm、または約0.2μm～約90μm、または約0.2μm～約80μm、または約0.2μm～約70μm、または約0.2μm～約60μm、または約0.2μm～約50μm、または約0.2μm～約40μm、または約0.2μm～約30μm、または約0.2μm～約20μm、または約0.2μm～約15μm、または約0.2μm～





m～約600μm、または約70μm～約500μm、または約70μm～約400μm、または約70μm～約300μm、または約70μm～約200μm、または約70μm～約100μm、または約70μm～約90μm、または約70μm～約80μm、または約80μm～約150μm、または約80μm～約100μm、または約80μm～約900μm、または約80μm～約800μm、または約80μm～約700μm、または約80μm～約600μm、または約80μm～約500μm、または約80μm～約400μm、または約80μm～約300μm、または約80μm～約200μm、または約80μm～約100μm、または約80μm～約1500μm、または約90μm～約1000μm、または約90μm～約900μm、または約90μm～約800μm、または約90μm～約700μm、または約90μm～約600μm、または約90μm～約500μm、または約90μm～約400μm、または約90μm～約300μm、または約90μm～約200μm、または約90μm～約100μm、または約100μm～約1500μm、または約100μm～約1000μm、または約100μm～約900μm、または約100μm～約800μm、または約100μm～約700μm、または約100μm～約600μm、または約100μm～約500μm、または約100μm～約400μm、または約100μm～約300μm、または約100μm～約200μm、または約200μm～約1000μm、または約200μm～約900μm、または約200μm～約800μm、または約200μm～約700μm、または約200μm～約600μm、または約200μm～約500μm、または約200μm～約400μm、または約200μm～約300μm、または約300μm～約1500μm、または約300μm～約1000μm、または約300μm～約900μm、または約300μm～約800μm、または約300μm～約700μm、または約300μm～約600μm、または約300μm～約500μm、または約300μm～約400μm、または約400μm～約1500μm、または約400μm～約1000μm、または約400μm～約900μm、または約400μm～約800μm、または約400μm～約600μm、または約400μm～約500μm、または約500μm～約1500μm、または約500μm～約1000μm、または約500μm～約900μm、または約500μm～約800μm、または約500μm～約700μm、または約500μm～約600μm、または約600μm～約1500μm、または約600μm～約1000μm、または約600μm～約900μm、または約600μm～約800μm、または約600μm～約700μm、または約700μm～約1500μm、または約700μm～約1000μm、または約700μm～約900μm、または約700μm～約800μm、または約800μm～約1500μm、または約800μm～約1000μm、または約800μm～約900μm、または約900μm～約1500μm、または約900μm～約1000μm、または約1000μm～約1500μm、または約0.2μm～約500μmであってもよい。

【 0 1 4 7 】

本発明において用いてもよいマイクロカプセルのシェルの厚さは、 $50\text{ nm} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 、好適には約 $50\text{ nm} \sim$ 約 $240\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内で変動してもよい。後官能化法を用いる官能性表面層の厚さは数ナノメートル( $1 \sim 10\text{ nm}$ )である。マイクロカプセルの密度は、 $0.001\text{ g/cm}^3$ 、ほとんどのプラスチック、複合体、ゴム、および繊維製品の密度の約 $1/1000$ と低くすることができる。マイクロカプセルの密度は、約 $0.001\text{ g/cm}^3 \sim$ 約 $1.0\text{ g/cm}^3$ 、または約 $0.005\text{ g/cm}^3 \sim$ 約 $1.0\text{ g/cm}^3$ 、または約 $0.01\text{ g/cm}^3 \sim$ 約 $1.0\text{ g/cm}^3$ 、または約 $0.02\text{ g/cm}^3 \sim$ 約 $1.0\text{ g/cm}^3$ 、または約 $0.03\text{ g/cm}^3 \sim$ 約 $1.0\text{ g/cm}^3$ 、または約 $0.04\text{ g/cm}^3 \sim$ 約 $1.0\text{ g/cm}^3$ 、または約 $0.05\text{ g/cm}^3 \sim$ 約 $1.0\text{ g/cm}^3$ 、または約 $0.06\text{ g/cm}^3 \sim$ 約 $1.0\text{ g/cm}^3$ 、または約 $0.07\text{ g/cm}^3 \sim$ 約 $1.0\text{ g/cm}^3$ 、または約 $0.08\text{ g/cm}^3 \sim$ 約 $1.0\text{ g/cm}^3$ 、または約 $0.1\text{ g/cm}^3 \sim$ 約 $1.0\text{ g/cm}^3$ 、または約 $0.9\text{ g/cm}^3 \sim$ 約 $1.0\text{ g/cm}^3$ 、または約 $0.1\text{ g/cm}^3 \sim$ 約 $1.0\text{ g/cm}^3$ 。





【 0 1 4 8 】

ある実施形態によると、シェルは約 0 % ~ 約 70 % の Q 3 構造（すなわちケイ素原子が 3 つの隣接原子とシロキサン結合を形成する）、約 30 % ~ 約 100 % の Q 4 構造（ケイ素原子が 4 つの隣接原子とシロキサン架橋を形成する）からなる。別の実施形態によると、シェルは約 40 % の Q 3 構造および約 60 % の Q 4 構造からなる。別の実施形態によると、シェルは約 10 % 未満の Q 3 構造および約 90 % 超の Q 4 構造からなる。好適な実施形態によると、シェルは 100 % の Q 4 構造からなる。

【 0 1 4 9 】

別の実施形態によると、本発明において用いてもよいマイクロカプセルのシェルは、約0%～約60%のT2形態シリカおよび約40%～約100%のT3形態シリカからなつてもよい。

[ 0 1 5 0 ]

別の実施形態によると、シェルはそのTおよびO構造の組み合せからなってもよい。

[ 0 1 5 1 ]



約 90 nm、または約 20 nm ~ 約 90 nm、または約 30 nm ~ 約 90 nm、または約 40 nm ~ 約 90 nm、または約 50 nm ~ 約 90 nm、または約 60 nm ~ 約 90 nm、または約 70 nm ~ 約 90 nm、または約 80 nm ~ 約 90 nm、または約 5 nm ~ 約 80 nm、または約 10 nm ~ 約 80 nm、または約 20 nm ~ 紦 80 nm、または約 30 nm ~ 紺 80 nm、または約 40 nm ~ 紺 80 nm、または約 50 nm ~ 紺 80 nm、または約 60 nm ~ 紺 80 nm、または約 70 nm ~ 紺 80 nm、または約 5 nm ~ 紽 70 nm、または約 10 nm ~ 紽 70 nm、または約 20 nm ~ 紽 70 nm、または約 30 nm ~ 紽 70 nm、または約 40 nm ~ 紽 70 nm、または約 50 nm ~ 紽 70 nm、または約 60 nm ~ 紽 70 nm、または約 70 nm ~ 紽 70 nm、または約 5 nm ~ 紽 60 nm、または約 10 nm ~ 紽 60 nm、または約 20 nm ~ 紽 60 nm、または約 30 nm ~ 紽 60 nm、または約 40 nm ~ 紽 60 nm、または約 50 nm ~ 紽 60 nm、または約 5 nm ~ 紽 50 nm、または約 10 nm ~ 紽 50 nm、または約 20 nm ~ 紽 50 nm、または約 30 nm ~ 紽 50 nm、または約 40 nm ~ 紽 50 nm、または約 50 nm ~ 紽 50 nm、または約 10 nm ~ 紽 40 nm、または約 20 nm ~ 紽 40 nm、または約 30 nm ~ 紽 40 nm、または約 40 nm ~ 紽 40 nm、または約 50 nm ~ 紽 40 nm、または約 5 nm ~ 紽 30 nm、または約 10 nm ~ 紽 30 nm、または約 20 nm ~ 紽 30 nm、または約 30 nm ~ 紽 30 nm、または約 40 nm ~ 紽 30 nm、または約 50 nm ~ 紽 30 nm、または約 5 nm ~ 紽 20 nm、または約 10 nm ~ 紽 20 nm、または約 20 nm ~ 紽 20 nm、または約 30 nm ~ 紽 20 nm、または約 40 nm ~ 紽 20 nm、または約 50 nm ~ 紽 20 nm、または約 5 nm ~ 紽 10 nm、または約 10 nm ~ 紽 10 nm、または約 20 nm ~ 紽 10 nm、または約 30 nm ~ 紽 10 nm、または約 40 nm ~ 紽 10 nm、または約 50 nm ~ 紽 10 nm、または約 10 nm ~ 紽 5 nm、または約 20 nm ~ 紽 5 nm、または約 30 nm ~ 紽 5 nm、または約 40 nm ~ 紽 5 nm、または約 50 nm ~ 紽 5 nm、または約 10 nm ~ 紽 4 nm、または約 20 nm ~ 紽 4 nm、または約 30 nm ~ 紽 4 nm、または約 40 nm ~ 紽 4 nm、または約 50 nm ~ 紽 4 nm、または約 10 nm ~ 紽 3 nm、または約 20 nm ~ 紽 3 nm、または約 30 nm ~ 紽 3 nm、または約 40 nm ~ 紽 3 nm、または約 50 nm ~ 紽 3 nm、または約 10 nm ~ 紽 2 nm、または約 20 nm ~ 紽 2 nm、または約 30 nm ~ 紽 2 nm、または約 40 nm ~ 紽 2 nm、または約 50 nm ~ 紽 2 nm、または約 10 nm ~ 紽 1 nm、または約 20 nm ~ 紽 1 nm、または約 30 nm ~ 紽 1 nm、または約 40 nm ~ 紽 1 nm、または約 50 nm ~ 紽 1 nm、または約 10 nm ~ 100 nm の直径を有する。シリカナノ粒子の in situ 合成は、予備酸化炭素同素体の極性溶媒（水、アルコール、DMF、DMSO、等）中での分散、その後のアルコキシシラン（メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、イソプロポキシシラン、アリールオキシシラン、テトラメトキシシラン（TMOS）、テトラエトキシシラン（TEOS）、テトラプロポキシシラン（TPoS）、またはアミノプロピルシラン、アミノエチルアミノプロピルシラン、ビニルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、グリシドキシプロポキシルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - (2 - アミノエチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、3 - [2 - (2 - アミノエチルアミノ) エチルアミノ] プロピルトリメトキシシラン、[2 (シクロヘキセニル) エチル] トリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランもしくは上記のいずれか 2 つ以上の混合物を含む官能性トリメトキシ、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン）およびゾル - ゲル反応の触媒（塩酸、硫酸、アンモニア、水酸化ナトリウム、等）の、攪拌または超音波処理下での添加により行われる。これは炭素同素体（グラフェン、黒鉛、炭素ナノファイバー、炭素ナノチューブ、等）の表面を修飾するシリカナノ粒子とのさまざまなハイブリッド材料をもたらす。酸化炭素同素体上でヒドロキシル基の存在およびアルコキシシランとの反応後のカルボニル基（C = O）の Si - O - C 結合への変換により、共有結合が可能である。

### 【0152】

#### 物理的プロセス

本発明の別の実施形態によると、シリカ - 炭素同素体複合材料は物理的プロセスを用いて調製してもよい。このアプローチに従って、炭素同素体は、シリカマイクロスフェアの存在下、プラズマ堆積プロセスを用いて直接形成される。

### 【0153】

DC（直流）アークまたは誘導結合RF（無線周波数）放電により生成される熱プラズマは、炭素ナノ構造体の製造における周知の強力なプロセスである。これらの技術を用い、グラフェン、炭素ナノファイバー、炭素ナノチューブ、等を含むさまざまな炭素同素体は 20 年間うまく合成してきた（Nature, 1991, 354, 56 - 58; Science, 1998, 282, 1105 - 1107; Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 830 - 832）。また、プラズマ処理によって、ヘテロ原子（例えば窒素、硫黄）は、それらの電子および物理化学特性を修飾するため、炭素ナノ材料にう

10

20

30

40

50

まく導入された (Carbon, 2010, 48, 255-259; Plasma Chem. Plasma Process, 2011, 31, 393-403; 国際特許第WO2014000108A1号)。本発明において、焦点は、RFプラズマ堆積プロセスの汎用性を利用した、シリカマイクロカプセルおよび炭素ナノ構造体からなる新規複合材料の開発に当てられた。

【 0 1 5 4 】

5 , 7 9 kPa ~ 約 4 1 3 , 6 9 kPa 、または約 3 1 0 , 2 6 kPa ~ 約 4 1 3 , 6 9 kPa 、または約 3 4 4 , 7 4 kPa ~ 約 4 1 3 , 6 9 kPa 、または約 3 7 9 , 2 1 kPa ~ 約 4 1 3 , 6 9 kPa 、または約 1 7 2 , 3 7 kPa ~ 約 3 7 9 , 2 1 kPa 、または約 2 0 6 , 8 4 kPa ~ 約 3 7 9 , 2 1 kPa 、または約 2 4 1 , 3 2 kPa ~ 約 3 7 9 , 2 1 kPa 、または約 2 7 5 , 7 9 kPa ~ 約 3 7 9 , 2 1 kPa 、または約 3 1 0 , 2 6 kPa ~ 約 3 7 9 , 2 1 kPa 、または約 3 4 4 , 7 4 kPa ~ 約 3 7 9 , 2 1 kPa 、または約 1 7 2 , 3 7 kPa ~ 約 3 4 4 , 7 4 kPa 、または約 2 0 6 , 8 4 kPa ~ 約 3 4 4 , 7 4 kPa 、または約 2 4 1 , 3 2 kPa ~ 約 3 4 4 , 7 4 kPa 、または約 2 7 5 , 7 9 kPa ~ 約 3 4 4 , 7 4 kPa 、または約 3 1 0 , 2 6 kPa ~ 約 3 4 4 , 7 4 kPa 、または約 1 7 2 , 3 7 kPa ~ 約 3 1 0 , 2 6 kPa 、または約 2 0 6 , 8 4 kPa ~ 約 3 1 0 , 2 6 kPa 、または約 2 4 1 , 3 2 kPa ~ 約 3 1 0 , 2 6 kPa 、または約 2 7 5 , 7 9 kPa ~ 約 3 1 0 , 2 6 kPa 、または約 1 7 2 , 3 7 kPa ~ 約 2 7 5 , 7 9 kPa 、または約 2 0 6 , 8 4 kPa ~ 約 2 7 5 , 7 9 kPa 、または約 2 4 1 , 3 2 kPa ~ 約 2 7 5 , 7 9 kPa 、または約 1 7 2 , 3 7 kPa ~ 約 2 4 1 , 3 2 kPa 、または約 2 0 6 , 8 4 kPa ~ 約 2 4 1 , 3 2 kPa 、または約 1 7 2 , 3 7 kPa ~ 約 2 0 6 , 8 4 kPa の範囲内、好適には約 2 7 5 , 7 9 kPa ~ 約 4 1 3 , 6 9 kPa ( 約 4 0 ~ 約 6 0 p s i ) の範囲内の圧力でチャンバーに注入することができる。セントラルプラズマガスの流量は、0 . 1 ~ 1 . 5 標準リットル / 分 ( s l p m ) 、または約 0 . 2 ~ 1 . 5 s l p m 、または約 0 . 3 ~ 1 . 5 s l p m 、または約 0 . 4 ~ 1 . 5 s l p m 、または約 0 . 5 ~ 1 . 5 s l p m 、または約 0 . 6 ~ 1 . 5 s l p m 、または約 0 . 7 ~ 1 . 5 s l p m 、または約 0 . 8 ~ 1 . 5 s l p m 、または約 0 . 9 ~ 1 . 5 s l p m 、または約 1 . 0 ~ 1 . 5 s l p m 、または約 1 . 1 ~ 1 . 5 s l p m 、または約 1 . 2 ~ 1 . 5 s l p m 、または約 1 . 3 ~ 1 . 5 s l p m 、または約 1 . 4 ~ 1 . 5 s l p m 、または約 0 . 2 ~ 1 . 4 s l p m 、または約 0 . 3 ~ 1 . 4 s l p m 、または約 0 . 4 ~ 1 . 4 s l p m 、または約 0 . 5 ~ 1 . 4 s l p m 、または約 0 . 6 ~ 1 . 4 s l p m 、または約 0 . 7 ~ 1 . 4 s l p m 、または約 0 . 8 ~ 1 . 4 s l p m 、または約 0 . 9 ~ 1 . 4 s l p m 、または約 1 . 0 ~ 1 . 4 s l p m 、または約 1 . 1 ~ 1 . 4 s l p m 、または約 1 . 2 ~ 1 . 3 s l p m 、または約 0 . 3 ~ 1 . 3 s l p m 、または約 0 . 4 ~ 1 . 3 s l p m 、または約 0 . 5 ~ 1 . 3 s l p m 、または約 0 . 6 ~ 1 . 3 s l p m 、または約 0 . 7 ~ 1 . 3 s l p m 、または約 0 . 8 ~ 1 . 3 s l p m 、または約 0 . 9 ~ 1 . 3 s l p m 、または約 1 . 0 ~ 1 . 3 s l p m 、または約 1 . 1 ~ 1 . 3 s l p m 、または約 1 . 2 ~ 1 . 3 s l p m 、または約 0 . 2 ~ 1 . 2 s l p m 、または約 0 . 3 ~ 1 . 2 s l p m 、または約 0 . 4 ~ 1 . 2 s l p m 、または約 0 . 5 ~ 1 . 2 s l p m 、または約 0 . 6 ~ 1 . 2 s l p m 、または約 0 . 7 ~ 1 . 2 s l p m 、または約 0 . 8 ~ 1 . 2 s l p m 、または約 0 . 9 ~ 1 . 2 s l p m 、または約 1 . 0 ~ 1 . 2 s l p m 、または約 1 . 1 ~ 1 . 2 s l p m 、または約 0 . 2 ~ 1 . 1 s l p m 、または約 0 . 3 ~ 1 . 1 s l p m 、または約 0 . 4 ~ 1 . 1 s l p m 、または約 0 . 5 ~ 1 . 1 s l p m 、または約 0 . 6 ~ 1 . 1 s l p m 、または約 0 . 7 ~ 1 . 1 s l p m 、または約 0 . 8 ~ 1 . 1 s l p m 、または約 0 . 9 ~ 1 . 1 s l p m 、または約 1 . 0 ~ 1 . 1 s l p m 、または約 0 . 2 ~ 1 . 0 s l p m 、または約 0 . 3 ~ 1 . 0 s l p m 、または約 0 . 4 ~ 1 . 0 s l p m 、または約 0 . 5 ~ 1 . 0 s l p m 、または約 0 . 6 ~ 1 . 0 s l p m 、または約 0 . 7 ~ 1 . 0 s l p m 、または約 0 . 8 ~ 1 . 0 s l p m 、または約 0 . 9 ~ 1 . 0 s l p m 、または約 0 . 2 ~ 0 . 9 s l p m 、または約 0 . 3 ~ 0 . 9 s l p m 、または約 0 . 4 ~ 0 . 9 s l p m 、または約 0 . 5 ~ 0 . 9 s l p m 、または約 0 . 6 ~ 0 . 9 s l p m 、または約 0 . 7 ~ 0 . 9 s l p m 、または約 0 . 8 ~ 0 . 9 s l p m 、または約 0 . 2 ~ 0 . 8 s l p m 、または約 0 . 3 ~ 0 . 8 s l p m 、または約 0 . 4 ~ 0 . 8 s l p m 、または約 0 . 5 ~ 0 . 8 s l p m 、または約 0 . 6 ~ 0 . 8 s l p m 、または約 0 . 7 ~ 0 . 8 s l p m 、または約 0 . 2 ~ 0 . 7 s l p m 、または約 0 . 3 ~ 0 . 7 s l p m 、または約 0 . 4 ~ 0 . 7 s l p m 、または約 0 . 5 ~ 0 . 7 s l p m 10  
20  
30  
40  
50

pm、または約0.6~0.7s1pm、または約0.2~0.6s1pm、または約0.3~0.6s1pm、または約0.4~0.6s1pm、または約0.2~0.5s1pm、または約0.3~0.5s1pm、または約0.4~0.5s1pm、または約0.2~0.4s1pm、または約0.3~0.4s1pm、または約0.2~0.3s1pm、好適には約0.4~0.9s1pmの範囲とすることができる。

### 【0155】

典型的には不活性ガス(窒素、アルゴン、等)、より好適にはアルゴンであるシースガスは、堆積プロセス中のセントラルガスの流跡線の拘束を可能にする。実際には、セントラルプラズマガスがシースガスポットに導入される場合、炭素同素体を形成することができない。シースガスは、1~50s1pm、より好適には6~35s1pmの流量で、約172,37kPa~約517,11kPa[25~75ポンド/平方インチ(psi)]、または約206,84kPa~約517,11kPa、または約241,32kPa~約517,11kPa、または約275,79kPa~約517,11kPa、または約310,26kPa~約517,11kPa、または約344,74kPa~約517,11kPa、または約379,21kPa~約517,11kPa、または約413,69kPa~約517,11kPa、または約448,16kPa~約517,11kPa、または約482,63kPa~約517,11kPa、または約206,84kPa~約482,63kPa、または約241,32kPa~約482,63kPa、または約275,79kPa~約482,63kPa、または約310,26kPa~約482,63kPa、または約344,74kPa~約482,63kPa、または約413,69kPa~約482,63kPa、または約448,16kPa~約482,63kPa、または約172,37kPa~約448,16kPa、または約206,84kPa~約448,16kPa、または約241,32kPa~約448,16kPa、または約275,79kPa~約448,16kPa、または約310,26kPa~約448,16kPa、または約344,74kPa~約448,16kPa、または約413,69kPa~約448,16kPa、または約448,16kPa~約448,16kPa、または約172,37kPa~約413,69kPa、または約206,84kPa~約413,69kPa、または約241,32kPa~約413,69kPa、または約275,79kPa~約413,69kPa、または約310,26kPa~約413,69kPa、または約344,74kPa~約413,69kPa、または約413,69kPa~約413,69kPa、または約206,84kPa~約344,74kPa、または約241,32kPa~約344,74kPa、または約275,79kPa~約344,74kPa、または約310,26kPa~約344,74kPa、または約344,74kPa~約344,74kPa、または約172,37kPa~約241,32kPa、または約206,84kPa~約241,32kPa、または約241,32kPa~約241,32kPa、または約172,37kPa~約275,79kPa、または約206,84kPa~約275,79kPa、または約241,32kPa~約275,79kPa、または約310,26kPa~約275,79kPa、または約344,74kPa~約275,79kPa、または約413,69kPa~約275,79kPa、または約448,16kPa~約275,79kPaの範囲内、好適には約275,79kPa~約413,69kPa(約40~約60psi)の範囲内の圧力を注入することができる。

### 【0156】

本明細書において用いられる場合、キャリアガスの語は、炭素または他の前駆体のセン

10

20

30

40

50

トランガス、およびシースガスの間で形成されるガスを意味することが意図される。キャリアガスは典型的には、（硫黄または窒素含有前駆体のような、他の前駆体を含有してもよいが）不活性ガス、好適にはアルゴン中に希釈された、炭化水素蒸気（脂肪族、環状または分岐炭化水素の蒸気）、好適にはメタンからなる。キャリアガス中の炭化水素の濃度は、約 1 . 7 % ~ 約 8 % v / v、または約 2 % ~ 約 8 %、または約 3 % ~ 約 8 %、または約 4 % ~ 約 8 %、または約 5 % ~ 約 8 %、または約 6 % ~ 約 8 %、または約 7 % ~ 約 8 %、または約 1 . 7 % ~ 約 7 %、または約 2 % ~ 約 7 %、または約 3 % ~ 約 7 %、または約 4 % ~ 約 7 %、または約 5 % ~ 約 7 %、または約 6 % ~ 約 7 %、または約 1 . 7 % ~ 約 6 %、または約 2 % ~ 約 6 %、または約 3 % ~ 約 6 %、または約 4 % ~ 約 6 %、または約 5 % ~ 約 6 %、または約 1 . 7 % ~ 約 5 %、または約 2 % ~ 約 5 %、または約 3 % ~ 約 5 %、または約 4 % ~ 約 5 %、または約 1 . 7 % ~ 約 4 %、または約 2 % ~ 約 4 %、または約 3 % ~ 約 4 %、または約 1 . 7 % ~ 約 3 %、または約 2 % ~ 約 3 %、または約 1 . 7 % ~ 約 2 %、好適には 4 ~ 8 % (v / v) の範囲内とすることができる。

10

[ 0 1 5 7 ]

国際特許出願公開第WO 2013 / 078551号に記載されるようなシリカマイクロカプセルは、典型的には溶液中で用いてもよい。この溶液は、水、有機溶媒（極性または非極性溶媒）、植物油およびこれらの組み合わせで構成することができる。炭素同素体の合成およびマイクロ粒子上でのその後の*in situ*堆積は、約13,33kPa～約61,33kPa（100～460トル）、または約26,66kPa～約61,33kPa、または約40,00kPa～約61,33kPa、または約53,33kPa～約61,33kPa、または約13,33kPa～約53,33kPa、または約40,00kPa～約53,33kPa、または約13,33kPa～約40,00kPa、または約26,66kPa～約40,00kPa、または約13,33kPa～約26,66kPaの作動圧力で起こる。

20

〔 0 1 5 8 〕

別の実施形態によると、作動圧力は好適には約 24 kPa～約 42, 66 kPa(180～320トル)、または約 26, 66 kPa～約 42, 66 kPa、または約 29, 33 kPa～約 42, 66 kPa、または約 32, 00 kPa～約 42, 66 kPa、または約 34, 66 kPa～約 42, 66 kPa、または約 37, 33 kPa～約 42, 66 kPa、または約 40, 00 kPa～約 42, 66 kPa、または約 24 kPa～約 40, 00 kPa、または約 26, 66 kPa～約 40, 00 kPa、または約 29, 33 kPa～約 40, 00 kPa、または約 32, 00 kPa～約 40, 00 kPa、または約 34, 66 kPa～約 40, 00 kPa、または約 37, 33 kPa～約 40, 00 kPa、または約 24 kPa～約 37, 33 kPa、または約 26, 66 kPa～約 37, 33 kPa、または約 29, 33 kPa～約 37, 33 kPa、または約 32, 00 kPa～約 37, 33 kPa、または約 34, 66 kPa～約 37, 33 kPa、または約 24 kPa～約 34, 66 kPa、または約 26, 66 kPa～約 34, 66 kPa、または約 29, 33 kPa～約 34, 66 kPa、または約 32, 00 kPa～約 34, 66 kPa、または約 24 kPa～約 32, 00 kPa、または約 26, 66 kPa～約 32, 00 kPa、または約 29, 33 kPa～約 32, 00 kPa、または約 24 kPa～約 29, 33 kPa、または約 26, 66 kPa～約 29, 33 kPa、または約 24 kPa～約 26, 66 kPa の範囲内である。

30

【 0 1 5 9 】

シリカマイクロ粒子上での炭素電素体の堆積は、反応器において懸濁液を炭素同素体が形成される近くに注入することにより起こる。それらの機械的および化学的完全性を保持しながらシリカマイクロ粒子間の相互作用を促進するため、シリカマイクロ粒子懸濁液の注入点を制御することにより、シリカマイクロ粒子およびプラズマトーチの間の相互作用のレベルを制御することが可能である。シリカマイクロ粒子上での炭素同素体の  $i$  n  $s$   $i$  t  $u$  堆積には 3 つの構造が可能である（スキーム 2）。第 1 構造は、注入がプローブにおいて行われ、中心を共有してプラズマトーチに注入される、主要および補助管型反応器

からなる。第2構造において、マイクロ粒子の懸濁液は主要反応器の上部フランジを通して注入され、トーチのスカートとの部分的な相互作用を可能にする。第3構造において、マイクロ粒子の懸濁液は、主要反応器の底部で、底部フランジからブルームの周囲中へ注入される。

#### 【0160】

本発明の別の実施形態によると、シリカマイクロスフェアは、硫黄、酸素、窒素、またはハロゲン含有官能基で官能化された炭素同素体に混合または結合することができる。これらの官能基は、酸素、窒素、ハロゲンもしくは硫黄前駆体またはこれらの組み合わせを共導入することにより、プラズマ反応器における増殖中に炭素同素体に添加することができる。窒素、酸素、ハロゲンまたは硫黄前駆体は、固相、液相もしくは気相またはこれらの組み合わせとすることができます。ある実施形態によると、窒素含有官能基は、アミン基、ケチミン基、アルジミン基、イミド基、アジド基、アゾ基、シアネット基、イソシアネット基、ニトレート基、ニトリル基、ニトライド基、ニトロソ基、ニトロ基、ピリジル基およびこれらの組み合わせであってもよい。ある実施形態によると、硫黄含有官能基は、スルフヒドリル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルフィニル基、スルホニル基、スルホ基、チオシアネット基、カルボノチオイル基およびこれらの組み合わせであってもよい。ある実施形態によると、酸素含有官能基は、ヒドロキシル基、カルボニル基、アルデヒド基、カルボキシレート基、カルボキシル基、エステル基、メトキシ基、ペルオキシ基、エーテル基、炭酸エステルおよびこれらの組み合わせであってもよい。ある実施形態によると、ハロゲン含有官能基は、フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨードおよびこれらの組み合わせである。

10

20

30

40

#### 【0161】

窒素、酸素、ハロゲンまたは硫黄前駆体はプラズマプローブを用いて注入され、炭素前駆体またはキャリアガスのいずれかと混合することができる。窒素、酸素、ハロゲンまたは硫黄前駆体は、約0.1～約10s1pm、または約0.1～約9s1pm、または約0.1～約8s1pm、または約0.1～約7s1pm、または約0.1～約6s1pm、または約0.1～約5s1pm、または約0.1～約4s1pm、または約0.1～約3s1pm、または約0.1～約2s1pm、または約0.1～約1s1pm、または約1～約10s1pm、または約1～約9s1pm、または約1～約8s1pm、または約1～約7s1pm、または約1～約6s1pm、または約1～約5s1pm、または約1～約4s1pm、または約1～約3s1pm、または約1～約2s1pm、または約2～約10s1pm、または約2～約9s1pm、または約2～約8s1pm、または約2～約7s1pm、または約2～約6s1pm、または約2～約5s1pm、または約2～約4s1pm、または約2～約3s1pm、または約3～約10s1pm、または約3～約9s1pm、または約3～約8s1pm、または約3～約7s1pm、または約3～約6s1pm、または約3～約5s1pm、または約3～約4s1pm、または約4～約10s1pm、または約4～約9s1pm、または約4～約8s1pm、または約4～約7s1pm、または約4～約6s1pm、または約4～約5s1pm、または約5～約10s1pm、または約5～約9s1pm、または約5～約8s1pm、または約5～約7s1pm、または約5～約6s1pm、または約6～約10s1pm、または約6～約9s1pm、または約6～約8s1pm、または約6～約7s1pm、または約7～約10s1pm、または約7～約9s1pm、または約7～約8s1pm、または約8～約10s1pm、または約8～約9s1pm、または約9～約10s1pm、好適には約1～約6s1pmの流量で注入される。前駆体の分解は、0～90%v/v(還元ガスの体積/窒素または硫黄前駆体の体積)の濃度で炭素、窒素、ハロゲンまたは硫黄前駆体と共に注入されるH<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、COのような、還元ガスの存在により補助することができる。

#### 【0162】

##### 潜在用途

ある実施形態によると、得られるシリカ-炭素同素体複合材料は多数の用途において用いてよい。それらは、電子機器、太陽電池、静電荷散逸コーティング、熱伝導材料、電

50

気伝導材料、低 CTE (熱膨張率) 材料、等における用途のためプラスチック、複合体、ゴム、接着剤またはシリコーンを含むさまざまなマトリックスに組み込んでもよい。また、それらの超低密度はポリマーおよび複合材料の軽量化充填剤としてのそれらの使用を可能にする。

#### 【0163】

本発明の炭素同素体 - シリカハイブリッド材料は、吸着および固定化用途にも有用であり得る。実際には、炭素同素体の超高相対面積（例えばグラフェンでは  $2630\text{ m}^2/\text{g}$  の理論値）のため、炭素同素体 - シリカマイクロ粒子は、高密度の結合分析物分子をもたらすことができる高性能吸着剤として用いてもよい。また、シリカマイクロカプセルまたはシリカ - 炭素同素体マイクロ粒子の表面上での官能基の存在は、共有または非共有結合によるさまざまな化学または生物学的種の固定化に役立ち得る。10

#### 【0164】

より具体的な用途について、本発明による中空シリカ粒子から得られるハイブリッド材料は、蛍光分子、磁気粒子、触媒分子、生体小および高分子を含む官能種に充填することができる。例えば、シリカおよび炭素同素体は低い磁化率を有し、シリカカプセルのコアにおける磁気ナノ粒子（磁鉄鉱、磁赤鉄鉱、等）の組み込みは磁気特性を必要とする用途に有益であり得る。

#### 【実施例】

#### 【0165】

ポリマーおよびポリマー系複合体の熱伝導および / または電気伝導充填剤としてのシリカ - 炭素同素体マイクロ粒子の使用20

本発明のシリカ - 炭素同素体マイクロ粒子は、プラスチック、ゴムもしくはポリマー系複合体、またはそれらの加工段階における製品に導入してもよい。それらは溶液中に、または大量に最終製品の全体もしくは一部に分散させることができる。熱および電気伝導性に関して、本発明のシリカ - 炭素同素体マイクロ粒子は、低、中および高密度ポリエチレン（LD または HDPE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、ポリカルボネート（PC）、ポリウレタン（PU）、ポリブタジエン（PB）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリオキシメチレン（POM）ポリメタクリレート（PMA）、ポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）、ナイロン、ポリ塩化ビニル（PVC）、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）、ポリアセチド（PLA）、ポリ塩化ビニリデン、およびポリエーテルエーテルケトン（PEK）、等を含む、多数の極性および非極性ポリマー樹脂およびポリマーブレンドの優れた熱および / または電気伝導充填剤であってもよい。例えば、これらのシリカ - 炭素同素体複合材料は、半導体において用いられる熱伝導材料（TIM）のような、高い熱伝導性を有する材料を必要とする用途について非常に興味深くあり得る。30

#### 【0166】

微生物および酵素の担体としてのシリカマイクロカプセルおよびシリカ - 炭素同素体複合マイクロ粒子の使用

別の用途によると、国際特許出願公開第 WO 2013 / 078551 号に記載されるプロセスから得られるシリカマイクロカプセルまたは上記シリカ - 炭素同素体複合マイクロ粒子は、微生物および酵素の担体として用いることができる。得られるマイクロ粒子は、化学および生化学産業（精製および汎用化学製品の生物有機合成）において、ならびにこれらに限定されないが、生物学的廃水処理、工業的発酵および酵素使用、医薬的発酵および酵素使用、バイオガス生成、食品産業における発酵および酵素使用、ガスの生物濾過、等のような生物学的用途に用いることができる。40

#### 【0167】

本発明の実施形態によると、原核細胞（すなわち微生物由来）、ならびに多細胞生物、酵素、およびウイルスに由来する真核細胞のような細胞の担体は、その上で微生物、酵素またはウイルス粒子が固定化され得る粒子として定義される。こうした担体はまた、これらに限定されないが、固定化支持体または固定化媒体と称してもよい。固定化の語は、吸

着、物理吸着、共有結合固定化およびバイオフィルム支持固定化を含む。

【0168】

ある実施形態によると、適切な細菌細胞は下記門：アシドバクテリア (*Acidobacteria*)、アクチノバクテリア (*Actinobacteria*)、アクイフェクス (*Aquificae*)、バクテロイデス (*Bacteroidetes*)、カルディセリクム (*Caldisericia*)、クラミジア (*Chlamydiae*)、クロロビウム (*Chlorobi*)、クロロフレクサス (*Chloroflexi*)、クリシオゲネス (*Chrysioxygenes*)、シアノバクテリア (*Cyanobacteria*)、デフェリバクター (*Deferrribacteres*)、デイノコッカス・サーマス (*Deinococcus-Thermus*)、ディクチオグロムス (*Dictyoglomi*)、エルシミクロビウム (*Elusimicrobia*)、フィブロバクター (*Fibrobacteres*)、フィルミクテス (*Firmicutes*)、フソバクテリウム (*Fusobacteria*)、ゲマティモナス (*Gemmatimonadetes*)、レンティスファエラ (*Lentisphaerae*)、ニトロスピラ (*Nitrospira*)、プランクトミセス (*Planctomycetes*)、プロテオバクテリア (*Proteobacteria*)、スピロヘータ (*Spirochaetes*)、シネルギステス (*Synergistetes*)、テネリクテス (*Tenericutes*)、サーモデスルフォバクテリア (*Thermodesulfobacteria*)、サーモトガ (*Thermotogae*)、ベルコミクロビウム (*Verrucomicrobia*)から選択してもよい。より具体的には、本発明で用いることができる適切な種は、これらに限定されないが、下記属：シュードモナス (*Pseudomonas*)、ロドシュードモナス (*Rhodopseudomonas*)、アシネットバクター (*Acinetobacter*)、マイコバクテリウム (*Mycobacterium*)、コリネバクテリウム (*Corynebacterium*)、アルスロバクター (*Arthrobacter*)、バチルス (*Bacillus*)、フラボバクテリウム (*Flavobacterium*)、ノカルジア (*Nocardia*)、アクロモバクテリウム (*Achromobacterium*)、アルカリゲネス (*Alcaligenes*)、ビブリオ (*Vibrio*)、アゾトバクター (*Azotobacter*)、ベイジェリンキア (*Beijerinckia*)、キサントモナス (*Xanthomonas*)、ニトロソモナス (*Nitrosomonas*)、ニトロバクター (*Nitrobacter*)、メチロシナス (*Methylosinus*)、メチロコッカス (*Methylococcus*)、放線菌 (*Actinomycetes*)およびメチロバクター (*Methylobacter*)、等から選択してもよい。酵母のような適切な真菌は、これらに限定されないが、下記属：サッカロミセス (*Saccharomyces*)、ピキア (*Pichia*)、ブレタノミセス (*Brettanomyces*)、ヤロウイア (*Yarrowia*)、カンジダ (*Candida*)、シゾサッカロミセス (*Schizosaccharomyces*)、トルラスpora (*Torulaspora*)、ジゴサッカロミセス (*Zygosaccharomyces*)、等から選択することができる。適切な真菌は下記門：コウマクノウキン (*Blastocladiomycota*)、ツボカビ (*Chytridiomycota*)、グロムス (*Glomeromycota*)、微胞子虫 (*Microsporidia*)、ネオカリマスティクス (*Neocallimastigomycota*)、子囊菌 (*Ascomycota*)、担子菌 (*Basidiomycota*)から選択することができる。より具体的には、カビのような適切な真菌は、これらに限定されないが、下記属：アスペルギルス (*Aspergillus*)、リゾpus (*Rhizopus*)、トリコデルマ (*Trichoderma*)、モナスカス (*Monascus*)、ペニシリウム (*Penicillium*)、フザリウム (*Fusarium*)、ゲオトリクム (*Geotrichum*)、ニューロスpora (*Neurospora*)、リゾムコール (*Rhizomucor*)、およびトリポクラジウム (*Tolypocladium*)から選択することができる。適切な真菌はキノコ分岐群から選択することもできる。

【0169】

10

20

30

40

50

ある実施形態によると、適切な原生動物は下記門：ペルコロゾア（*Perozoa*）、ユーグレノゾア（*Euglenozoa*）、纖毛虫（*Ciliophora*）、ミオザ（*Mioza*）、ジノザ（*Dinoza*）、アピコンプレックス（*Apicomplexa*）、オパリナ（*Opalozoa*）、動菌（*Mycetozoa*）、放散虫（*Radiozoa*）、太陽虫（*Heliozoa*）、根足虫（*Rhizopoda*）、ネオサルコジナ（*Neosarcodina*）、レチクローサ（*Reticulosa*）、襟鞭毛虫（*Choanozoa*）、粘液胞子虫（*Myxosporida*）、略胞子虫（*Haplosporida*）、バラミクシア（*Paramyxia*）から選択してもよい。

#### 【0170】

微生物は細菌および真菌に限定されず、藻および原生動物のような他の既知の微生物を含むように拡張してもよい。微生物は、芽胞形成状態を含む、それらのライフサイクルのすべての状態を含む。

10

#### 【0171】

真核細胞は、これらに限定されないが、ショウジョウバエ（*Drosophila*）S2細胞、ツマジロクサヨトウ（*Spodoptera frugiperda*）Sf21およびSf9細胞、等のような昆虫細胞も含む。植物細胞、およびCHO細胞、HeLa細胞、HEK293細胞、等のような哺乳動物細胞も含まれる。

#### 【0172】

適切な酵素は、これらに限定されないが、下記クラス：オキシドレダクターゼ、トランスフェラーゼ、ヒドロラーゼ、リアーゼ、イソメラーゼ、リガーゼ、ポリメラーゼから選択することができる。例としては、アミラーゼ、リバーゼ、プロテアーゼ、エステラーゼ、等がある。

20

#### 【0173】

シリカマイクロカプセルおよび本発明のシリカ-炭素同素体複合マイクロ粒子は、これらに限定されないが、発酵バッチ反応器、酵素バッチ反応器、硝化反応器、消化反応器、膜生物反応器（MBR）、移動床生物反応器（MBBR）、流動床反応器（FBR）、連続攪拌反応器（CSTR）、管型反応器（PFR）および連続バッチ反応器（SBR）のような生物学的反応器に適している。それらはまた上向流または下向流固定膜システムにおいて用いてもよい。反応器およびバイオプロセスは嫌気および好気条件下で使用することができる。

30

#### 【0174】

例えば廃水の生物学的処理において、特殊な代謝能力を有する異なる微生物を用い、マイクロ粒子に接着することができ、よって標的化合物の生物分解の生体触媒として機能することができる。この生物分解プロセス中、pH、酸素化、栄養濃度、温度、塩分濃度、等のようなパラメータは、微生物の増殖にとってより良好な条件をもたらすように適合させてもよい。

#### 【0175】

栄養物を反応器に導入し、微生物の増殖を向上させ、よって汚染物質の生物分解プロセスを触媒することができる。ある実施形態によると、栄養物は、微生物担体としての使用前にシリカマイクロカプセル中に充填してもよい。本発明に従って微生物により分解することができる廃水汚染物質としては、これらに限定されないが、芳香族化合物、炭化水素化合物、ハロゲン化有機化合物、フェノール化合物、アルコール化合物、ケトン化合物、カルボン酸化合物、アンモニア含有化合物、硝酸塩化合物、窒素有機化合物、アルデヒド化合物、エーテル化合物、エステル化合物、有機硫黄化合物、ナフテン酸化合物、有機リン化合物およびこれらの組み合わせが挙げられる。

40

#### 【0176】

シリカマイクロカプセルおよび本発明のシリカ-炭素同素体複合マイクロ粒子は、生物接種剤および生物肥料として用いられる農業に適している。水処理および工業バイオテクノロジーと同様に、シリカマイクロカプセルおよびシリカ-炭素同素体複合マイクロ粒子は微生物を固定化するのに用いられる。

50

## 【0177】

細胞固定化の用途および利点の例としては：細胞固定化、芽胞固定化、細胞ウォッシュアウトの低減、バイオマス沈殿の増加、細胞再利用、予備培養物体積の低減、ダウンタイムの低減、力価（g / L）の増加、変換率（基質g / 生成物g）の増加、生産性の増加（g / (L / h)）がある。

## 【0178】

酵素固定化の用途の利点の例としては：酵素固定化、バッチプロセスの連続プロセスへの変換、複数のバッチへの酵素再使用、酵素安定性の増加、酵素消費コストの低減、酵素再利用、酵素ウォッシュアウトの低減、等がある。

## 【0179】

分析物または毒性分子の吸着剤としてのシリカマイクロカプセルおよびシリカ - 炭素同素体複合マイクロ粒子の使用

別の実施形態によると、それらの高表面積およびそれらの化学的官能化のため、シリカマイクロカプセルおよびそれらの対応する本発明のシリカ - 炭素同素体マイクロ粒子は、異なる化学および生物学的種の優れた吸着剤として用いることができる。上記種は水中または空気中に存在する極性または非極性汚染物質（例えば重金属、硫酸塩、リン酸塩、フェノール、染料、芳香族化合物、炭化水素、ハロゲン化有機化合物、タンパク質、H<sub>2</sub>S、等）とすることができます。

## 【0180】

芽胞形成誘導剤としてのシリカ - 炭素同素体マイクロ粒子の使用

ある実施形態によると、特定の条件において、炭素同素体部分の表面化学に応じて、シリカ - 炭素同素体マイクロ粒子は、固定化担体の代わりに芽胞形成誘導剤として用いてよい。芽胞形成誘導特性は、これらに限定されないが、工業的発酵、食品産業、環境バイオテクノロジー、等のような生物学的用途において用いることができる。

## 【0181】

芽胞形成に用いられる本発明のシリカ - 炭素同素体複合マイクロ粒子は、これらに限定されないが、発酵バッチ反応器、膜生物反応器（MBR）、移動床生物反応器（MBBR）、流動床反応器（FBR）、連続攪拌反応器（CSTR）、管型反応器（PFR）、等のような生物学的反応器に適している。反応器およびバイオプロセスは嫌気および好気条件下で使用することができる。本発明のシリカ炭素同素体複合体は反応器に、発酵前、中または後のいずれの瞬間でも添加することができる。

## 【0182】

本発明は、その範囲を限定するためではなく本発明を例示するために提供される下記実施例を参照することにより、容易に理解される。

## 【0183】

実施例 1

シリカマイクロカプセル上の酸化グラフェンの化学コーティング

使用前に、改良型ハマー法（Hummers, W. and Offeman, R. ; J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1339）を用い、黒鉛薄片から酸化グラフェン（GO）を製造した。国際特許出願公開第WO2013/078551号に従ってアミノ官能化シリカマイクロカプセルを製造した。

## 【0184】

第1ステップにおいて、2 gのGOを、超音波処理により500 mLのDMF中に分散させた後、9 gのアミノ官能化シリカマイクロカプセルおよび2 gのDCC（N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド）を添加した。混合物を次に50°Cで18時間攪拌した後、未結合GOを除去するため水およびメタノールで数回洗浄し、最後に乾燥させ、灰色粉末を得た。

## 【0185】

実施例 2

グラフェンシートの表面上でのシリカナノ粒子のin situ化学合成

10

20

30

40

50

使用前に、改良型ハマー法 (Hummers, W. and Offeman, R.; J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1339) を用い、黒鉛薄片から酸化グラフェン (GO) を製造した。

#### 【0186】

1 g の GO および 17 g の TEOS を 150 mL のエタノール中に別々に分散させた。得られた安定な懸濁液を混合し、40 °C で 15 分間攪拌した。次のステップにおいて、2.5 g のアンモニア溶液 (28% w/w) を前記混合物に添加し、40 °C で 20 時間攪拌した。得られた生成物を水およびエタノールで数回洗浄し、最後に乾燥させ、灰色粉末を得た。シリカナノ粒子で覆われたグラフェン薄片の SEM 画像および対応するスペクトルを図 1 に示す。

10

#### 【0187】

##### 実施例 3

##### プラズマ堆積プロセスを用いるグラフェンの合成

シリカ - グラフェン複合材料製造ステップ前に、以前報告された方法 (Plasma Chem. Plasma Process (2011) 31: 393 - 403) に従って、プラズマ堆積プロセス (スキーム 1) 用いてグラフェンを単独で合成した。

#### 【0188】

このプロセスにおいて、プラズマは、8 ~ 20 kW の範囲の電力で作動される誘導結合無線周波数トーチを用いて生成される。典型的な実験において、炭素源およびセントラルプラズマガスとして用いるのにメタンが選択され、シースガスとしてアルゴンが用いられた。キャリアガスは、1.7 ~ 8% v/v の範囲の異なる濃度でアルゴン中に希釈されたメタンで構成された。プラズマ堆積プロセスによるグラフェンの合成に用いられる詳細な作動パラメータを表 1 に記載し、代表的なグラフェン TEM 画像を図 2 に示す。

20

#### 【0189】

#### 【表 1】

表 1 : プラズマ堆積プロセスによるグラフェンの合成に用いられる作動パラメータ

エントリ	電力 (kW)	圧力 (kPa)	CH <sub>4</sub> / (CH <sub>4</sub> +Ar)	CH <sub>4</sub> 入口ポート	シースガス (slpm)	セントラル ル/プラ ズマガス (slpm)	プローブ /キャリ アガス (Slpm)	作動 時間 (分)
1	8.2	14.00	4.5	セントラル	12-Ar	CH <sub>4</sub>	—	180
2	11.9	13.33	7.9	セントラル	6-Ar	CH <sub>4</sub>	—	40
3	15	13.33	5.1	セントラル	10-Ar	CH <sub>4</sub>	—	40
4	12.1	13.33	3.7	セントラル	10-Ar	CH <sub>4</sub> +Ar	—	45
5	13.8	24.00	4.5	プローブ	12-Ar	0.5-Ar	CH <sub>4</sub>	35
6	20.2	61.33	1.7	プローブ	35-Ar	0.5-Ar	CH <sub>4</sub>	20

30

#### 【0190】

##### 実施例 4

##### プラズマ堆積を用いるシリカマイクロカプセルの表面上でのグラフェンの in situ 形成

使用前に、国際特許出願公開第 WO 2013 / 078551 号に記載されるようにシリカマイクロカプセルを製造した。シリカマイクロカプセル (好適には純粋なヘプタンまたは水 : ヘプタン混合物である溶媒中 4 ~ 7 wt % の典型的な濃度のマイクロ粒子) の懸濁液は、蠕動ポンプを用いてチャンバーに注入される。炭素同素体の合成およびその後のマイクロ粒子上での in situ 堆積は、13, 33 kPa ~ 80, 00 kPa (100

40

50

~ 600トル)で作動されるチャンバーにおいて起こる。シリカマイクロ粒子上での炭素電素体の堆積は、反応器において懸濁液を炭素同素体が形成される近くに注入することにより起こる。シリカマイクロ粒子上での炭素同素体のin situ堆積には3つの構造が可能である(スキーム2)。第1構造は、注入がプローブにおいて行われ、中心を共有してプラズマトーチに注入される、主要および補助管型反応器からなる。第2構造において、マイクロ粒子の懸濁液は主要反応器の上部フランジを通じて注入され、トーチのスカートとの部分的な相互作用を可能にする。第3構造において、マイクロ粒子の懸濁液は、主要反応器の底部で、底部フランジからブルームの周囲中へ注入される。これらの実験に用いられる詳細な作動パラメータを表2に記載し、得られたシリカ-グラフェン複合材料の代表的なTEM画像を図3に示す。

10

## 【0191】

## 【表2】

表2：プラズマ堆積プロセスによるシリカマイクロ粒子の表面上でのグラフェンの堆積に用いられる作動パラメータ

エントリ	電力 (kW)	圧力 (kPa)	CH <sub>4</sub> / (CH <sub>4</sub> +Ar)	シースガス (slpm)	セントラル/ プラズマガス (slpm)	プローブ/ キャリアガス (Slpm)	作動 時間 (分)
構造1							
1	11.5	24,00	4.4	12-Ar	0.5-Ar	CH <sub>4</sub>	15
2	10.9	40,00	3	25-Ar	0.5-Ar	CH <sub>4</sub>	15
3	10.9	42,66	3.4	22.5-Ar	0.5-Ar	CH <sub>4</sub>	10
構造2							
4	12.4	26,66	4.6	12-Ar	0.5-Ar	CH <sub>4</sub>	5
5	12.9	30,66	4.7	8-Ar	0.1-Ar	CH <sub>4</sub>	5
構造3							
6	12.9	30,66	4.7	8-Ar	0.1-Ar	CH <sub>4</sub>	6

20

30

## 【0192】

## 実施例5

プラズマ堆積プロセス：窒素含有官能基のドーピングを用いるシリカマイクロカプセルの表面上でのグラフェンのin situ形成および官能化

使用前、国際特許出願公開第WO2013/078551号に記載されるようにシリカマイクロカプセルを製造した。本発明の実施例4に記載される設定に加えて、プラズマプローブを用いて窒素前駆体をメタンと共に注入した。窒素前駆体であるメタンおよびアンモニア(NH<sub>3</sub>、エントリ1、表3)を反応器に8CH<sub>4</sub>:5NH<sub>3</sub>の比で注入した。N<sub>2</sub>が前駆体として用いられる場合、16CH<sub>4</sub>:17N<sub>2</sub>:10H<sub>2</sub>の比が用いられた。N<sub>2</sub>の分解およびその後の黒鉛構造上の窒素官能基の形成を促進するためH<sub>2</sub>を添加した。シリカマイクロカプセル(好適には純粋なヘプタンまたは水:ヘプタン混合物である溶媒中4~7wt%の典型的な濃度のマイクロ粒子)の懸濁液は、蠕動ポンプを用い、チャンバー(構造3)の底部入口を通じて注入され、反応器においてArキャリアガスを用いて噴霧される。作動パラメータを表3に挙げる。

40

## 【0193】

粉末を補助反応器における反応器の壁、およびフィルターで回収した。シリカマイクロスフェア官能化グラフェン複合体の代表的な走査電子顕微鏡観察(SEM)顕微鏡写真は

50

、窒素前駆体であるNH<sub>3</sub>およびN<sub>2</sub>の両方について、マイクロスフェアが炭素ナノプレートレットで均一に覆われていることを示す(図4)。すべての場合において、SEM観察は、マイクロカプセルの分解、融解または崩壊の兆候を示さなかった。表3のパラメータを用いて製造された試料はX線光電子分光法を用いて調査した。

#### 【0194】

スペクトル調査を図5に示し、窒素前駆体を用いて製造された試料について窒素(399eVでN1sピーク)、炭素(284.7eVでC1sピーク)およびケイ素(130.3eVでSi2pおよび149eVでSi2s)の存在を確認する。XPS調査から、炭素に対する窒素含有量は、それぞれ、NH<sub>3</sub>およびN<sub>2</sub>を用いる場合、2.5at.%および2.3at.%と評価される。エントリ1および2(表3)に記載されるパラメータに従って製造された試料からのN1sピークの高解像度スペクトルを図6に示す。N1sピークのフィッティングは、シアニド(399.2eV)、ピロール(400.2eV)、ピリジン(401.1eV)および第4級(402.3eV)を含む、グラフェンマトリックスとのさまざまな形態の窒素結合の存在を強調する。

#### 【0195】

#### 【表3】

表3：シリカマイクロ粒子上での官能化グラフェンの堆積中のRFプラズマパラメータ

(RT=作動時間)

設定：構造3(スキーム2)

エン トリ	試料	電力 (kW)	圧力 (kPa)	プローブ/反 応ガス比	シース ガス	セントラル /プラズマ ガス	シリカ懸濁液噴霧		RT (分)
							モル流量 (slpm)	Ar (slpm)	
1	グラフェン- NH <sub>3</sub> /シリカ	19.4	80	8CH <sub>4</sub> :5NH <sub>3</sub>	42	2	6.5	20	10
2	グラフェン- N <sub>2</sub> /シリカ	19.6	80	16CH <sub>4</sub> :17N <sub>2</sub> :10 H <sub>2</sub>	42	2	6.5	20	10

#### 【0196】

#### 実施例6

化学または生物学的種の吸着剤として用いられるシリカマイクロカプセルおよびシリカ-グラフェンマイクロ粒子

吸着実験のため、国際特許出願公開第WO2013/078551号に記載されるように製造されたシリカマイクロカプセルまたは本発明のシリカ-グラフェンマイクロ粒子50mgを、ファルネソール(テルペン)、カテコール(ポリフェノール)、酪酸、バニリン、グルコース、フルフラールおよびタンパク質(ウシ血清アルブミン)を含む、異なる化学または生物学的種50mgを含有する溶液と混合した。5分の攪拌後、得られた混合物を遠心分離し、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて上澄みを分析した。表4にまとめる結果は、分子および吸着剤のタイプに応じて非常に高い吸着率(250~750mg/g)を示す。

10

20

30

40

50

【0197】

【表4】

表4：国際特許出願公開第WO 2013/078551号に記載されるように製造されたシリカマイクロカプセルおよび本発明のシリカーグラフェンマイクロ粒子の吸着性能

化合物	吸着剤	吸着率 (mg/g)
テルペン (ファルネソール)	シリカーグラフェンマイクロ粒子	258
ポリフェノール (カテコール)	シリカマイクロカプセル	340
酪酸	シリカマイクロカプセル	405
バニリン	シリカマイクロカプセル	355
グルコース	シリカマイクロカプセル	312
フルフラール	シリカマイクロカプセル	299
リン酸塩	シリカマイクロカプセル	400
アンモニア	シリカマイクロカプセル	310
タンパク質 (ウシ血清アルブミン)	シリカマイクロカプセル	721

10

20

30

40

50

【0198】

実施例7

#### 細菌固定化の担体としてのシリカマイクロカプセル

細菌の固定化の担体としてのシリカマイクロカプセルの使用を示すため、シリカマイクロカプセルの存在の有無およびLB培地（栄養豊富な培地）の使用の有無を考慮し、いくつかの実験を行った。使用前に、10gのトリプトン、5gの酵母エキス、および10gのNaClを1Lの水に添加することによりLB培地を調製し、混合物をオートクレーブにおいて殺菌した。9gのNaClおよび1gのペプトンを1Lの水に添加することにより対照媒体であるペプトン水を調製した後、オートクレーブにおいて殺菌した。国際特許出願公開第WO 2013/078551号に従って、水中7.4%w/wのシリカを含有するスラリーとしてシリカマイクロカプセルを製造した。

【0199】

#### シリカマイクロカプセルを含まないペプトン水中の細菌

30%のグリセロール中に -80°で保存された25μLの枯草菌 (Bacillus subtilis) を100mLのペプトン水に添加し、37°で攪拌下インキュベートした。24時間後、500μLの試料を取り出し、光学顕微鏡により観察した（図7a）。この写真ではいずれのバイオフィルム形成も観察される。

【0200】

#### シリカマイクロカプセルの存在下でのペプトン水中の細菌

4, 25gのシリカマイクロカプセルスラリーを下記ステップに従ってペプトン水で予備洗浄した。シリカマイクロカプセルおよび所定の体積のペプトン水を含有する溶液を10分間5000gで遠心分離した。この洗浄ステップを2回行った後、オートクレーブにおける殺菌ステップを行った。得られた溶液を10分間5000gで再度遠心分離し、上澄みを無菌条件において取り出した。次のステップにおいて、得られたシリカマイクロカプセルを100mLのペプトン水中に分散させた。25μLの枯草菌を次に100mLの得られたシリカマイクロカプセル溶液に添加し、37°で攪拌下インキュベートした。24時間後、500μLの試料を取り出し、光学顕微鏡により観察した（図7b）。この写真は、シリカマイクロカプセルの表面上での細菌の固定化およびバイオフィルムの形成をはっきりと示す。

## 【0201】

シリカマイクロカプセルの存在下でのLB培地中の細菌

4, 25 g のシリカマイクロカプセルスラリーを下記ステップに従ってLB培地で予備洗浄した。シリカマイクロカプセルおよび所定の体積のLB水を含有する溶液を10分間5000 g で遠心分離した。この洗浄ステップを2回行った後、オートクレーブにおける殺菌ステップを行った。得られた溶液を10分間5000 g で再度遠心分離し、上澄みを無菌条件において取り出した。次のステップにおいて、得られたシリカマイクロカプセルを100 mL のペプトン水中に分散させた。次に、25 μL の枯草菌をこの溶液に添加し、37 ℃ で攪拌下インキュベートした。24時間後、500 μL の試料を取り出し、光学顕微鏡により観察した(図8)。これらの画像では、長い分岐を有する緻密なバイオフィルムがシリカマイクロカプセル上に形成された。

10

## 【0202】

実施例8

メタン生成の増加のための微生物の担体としてのシリカマイクロカプセル

嫌気条件下でのメタン生成の増加のためのシリカマイクロカプセルの可能性を評価するため、シリカマイクロカプセルを、ラボスケール実験において微生物を含む廃水に添加し、生化学的メタンの可能性を試験した。実験は合成廃水を用いて行った。

## 【0203】

合成廃水は、630 mg / L のグルコース、220 mg / L の粉ミルク、14 mg / L のグルタミン酸、80 mg / L の硫酸アンモニウム、5 mg / L の塩化アンモニウム、10 mg / L の硫酸マグネシウム、3 mg / L の硫酸マンガン、3 mg / L の塩化カルシウム、0.3 mg / L の塩化第二鉄、14 mg / L のリン酸カリウム(一塩基)、28 mg / L のリン酸カリウム(二塩基)の組成物である。

20

## 【0204】

用いられる微生物は、上向流嫌気性スラッジプランケット(UASB)反応器からのフロックである。フロックは接種源としての使用前に粉碎される。

## 【0205】

実験は125 mL の作動体積を有する250 mL フラスコにおいて行った。フラスコは2分毎にN<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub>(80% N<sub>2</sub>、20% CO<sub>2</sub>)でバージする。実験は37 ℃、200 rpmで25日間行う。各試験条件について5 g のUASB微生物を接種源として用いる。

30

## 【0206】

3つの条件を評価する。第1条件はマイクロカプセルを含まない合成廃水におけるUASB微生物からなり、第2条件は1 g / L シリカマイクロカプセルを含む合成廃水におけるUASB微生物であり、第3条件は1 g / L のキトサンを含む合成廃水におけるUASB微生物である。各条件での実験を3回ずつ行う。

## 【0207】

ゼロ時間から30日目までの累積メタン生成を図9に示す。この図は、30日後、シリカマイクロカプセルと組み合わされた微生物が、シリカマイクロカプセルを含まない微生物より30%多くのメタンを生成したことを示す。

40

## 【0208】

実施例9

バイロット生物反応器における生体分子生成を増加するための細菌の担体としてのシリカマイクロカプセル

生体分子生成の増加の可能性を示すため、プロテアーゼを生成するバチルス・リケニフォルミス(*Bacillus licheniformis*)の発酵をシリカマイクロカプセルの存在下で行った。

## 【0209】

3つの条件を試験した。第1条件は対照(マイクロカプセルなし)である。第2条件は高マイクロカプセル条件(3 g / L)である。第3条件は低マイクロカプセル溶液(0.

50

6 g / L ) である。

【 0 2 1 0 】

培養ニュートリエントプロスは次のとおりであった： 14.9 g / L の大豆加水分解物、 11.36 g / L の Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、 9.6 g / L の NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、 0.16 g / L の MgSO<sub>4</sub> 七水和物、 0.374 g / L の CaCl<sub>2</sub> 二水和物および 4.8 g / L のグルコース。 pH は細菌添加後 7.5 に調節した。

【 0 2 1 1 】

マイクロカプセルは予備培養物に導入する。マイクロカプセルおよびグルコースはともに、ニュートリエントプロスの残部とは別に調製し、その後調製物に添加する。予備培養物は 37 度で 24 時間、 250 rpm でインキュベートする。

10

【 0 2 1 2 】

1 L 生物反応器にはまず 60 ml の予備培養物を接種する。生物反応器条件は： 37 、 pH 制御なし、 1 L / 分の曝気、酸素要求量に応じて 300 ~ 650 rpm の攪拌である。

【 0 2 1 3 】

試料は、 22 、 26 、 30 、 46 、 48 、 50 および 52 時間で生物反応器から取り出し、細菌から生成されるプロテアーゼの酵素活性を測定する。酵素活性測定は酵素生成の間接測定として用いる。酵素活性はプロテアーゼ酵素活性定量化の Sigma Aldrich 法を用いて定量化する。 3 つの異なる条件の酵素活性を図 10 に示す。

20

【 0 2 1 4 】

図 10 において、 0.6 g / L は 3 g / L より多くの酵素をもたらすことが示される。以前の結果は、細胞が高粒子濃度により生成される高せん断応力により分離されるため、多すぎるマイクロカプセルを用いる場合シリカマイクロカプセルの利点が失われることを示した。 0.6 g / L では、酵素活性はシリカマイクロカプセルを用いることにより、マイクロカプセルなしでの発酵と比較して約 25 % 高い。条件は最適化されていないが、結果は、シリカマイクロカプセルを用いることにより生体分子生成が増加する可能性をはっきりと示す。

【 0 2 1 5 】

実施例 10

酵母固定化のための担体としてのシリカマイクロカプセルおよび接着強度の定性的表示

30

実施例 6 と同様に、シリカマイクロカプセルを用いる増殖培地において微生物を増殖させた。細菌を用いる代わりに、酵母を用いた（出芽酵母： *saccharomyces cerevisiae* ）。

【 0 2 1 6 】

試料番号 1 はマイクロカプセルを含まない酵母からなる。試料 2 ~ 試料 4 は増加する濃度のマイクロカプセルを含む酵母からなる。試料 5 はマイクロカプセルを含むが酵母を含まない増殖培地である。試料 6 は水中のマイクロカプセルからなる。

【 0 2 1 7 】

48 時間のインキュベーション後、 10 ml の各試料を 15 ml ファルコンチューブに移す。試料は次に沈殿を発生させるため 30 分間室温で静置する。上澄みを取り出し、試料を次に、細胞を分離することができるかを評価するため、生理食塩水 ( 0.9 % NaCl ) で洗浄する。洗浄は激しいチューブ倒置により行う。

40

【 0 2 1 8 】

写真は、定性分析のため、インキュベーション直後（図 11 a ）、沈殿後（図 11 b ）および洗浄後（図 11 c ）に撮る。試料番号 1 は、マイクロカプセルを含有しないため、沈殿を発生させることができず、洗浄することができなかつたので、図 11 c には含まれない。

【 0 2 1 9 】

試料番号 1 から試料番号 4 へ、培養プロスが褐色から淡褐色に変色し、バイオマス密度の増加を示すことがわかる（図 11 a ）。これにより、マイクロカプセル濃度の増加がよ

50

り高いバイオマス密度をもたらしたと推定される。試料番号 6 は変色がマイクロカプセルによるものではないことを示す。

#### 【0220】

図 11 b はマイクロカプセルが重力により上澄みから分離されたことを示し、これはマイクロカプセルが重力分離の良好な可能性を有することを確認する。

#### 【0221】

図 11 c は、洗浄溶液が透明であり、マイクロカプセルと洗浄溶液とは明らかに区別されることを示す。これはマイクロカプセルが細胞および培地顔料の両方に強力に結合することを示す。

#### 【0222】

#### 実施例 1 1

##### 芽胞形成誘導剤として用いられるシリカ - 炭素同素体複合マイクロ粒子

芽胞形成誘導剤としてのシリカ - 炭素同素体複合マイクロ粒子の使用を示すため、枯草菌をペプトン水中で増殖させた。1つの製剤がシリカ - 炭素同素体複合マイクロ粒子を含有した以外、同じ成分を含有した2つの細菌製剤を製造した。マイクロ粒子を含まない細菌製剤は陽性対照と定義される。実験は細菌を含まず、シリカ - 炭素同素体複合マイクロ粒子を含まない製剤も含有し、これは陰性対照と定義される。

#### 【0223】

ペプトン水は 9 g / L の NaCl および 1 g / L のペプトンを含有した。マイクロ粒子は 2 . 5 g / L の濃度で用いた。枯草菌接種源は 30 % グリセロール中、 - 80 で保存した。細菌製剤は 100 ml のペプトン水に添加された 25 μl の接種源で構成した。実験は、 500 ml 無菌三角フラスコにおいて、 200 回転 / 分 ( r p m ) の攪拌下、 37 で行った。インキュベーションは 24 時間持続させた。芽胞形成評価は 100 および 1000 倍の光学顕微鏡観察で行った（図 12）。

#### 【0224】

光学顕微鏡観察は、マイクロカプセルを含む細菌製剤が芽胞を含有することを示した。陽性対照であるマイクロカプセルを含まない細菌製剤は、細菌を含有したが、芽胞を含有しなかった。陰性対照において増殖は観察されなかった。

#### 【0225】

#### 実施例 1 2

##### - アミラーゼ固定化の担体としてのシリカマイクロカプセル

酵素固定化実験のため、アミラーゼ（バチルス・リケニフォルミス由来）を、 20 mM のリン酸ナトリウムおよび 6 . 7 mM の塩化ナトリウムを含有する pH 6 . 9 の緩衝溶液中 1 ユニット / mL の濃度で添加した。この溶液に、国際特許出願公開第 WO 2013 / 078551 号に記載されるように製造されたシリカマイクロカプセルを 2 . 5 mg / mL の濃度で添加した後、 5 分間攪拌した。酵素を自然に起こる吸着によりシリカマイクロカプセルに固定化する。

#### 【0226】

酵素活性を測定するのに用いられる標準的な方法は、酵素供給業者（Sigma-Aldrich）から入手した。Sigma-Aldrich 法は名前の付いた - アミラーゼの酵素アッセイであり、 P . Bernfeld 法 (Methods in Enzymology, 1955) に基づく。遊離および固定化酵素の両方の酵素活性を、 pH 7 、 20 の温度で評価した。これはシリカマイクロカプセルを含まない对照酵素溶液と比較した。結果は 5 回の反復から計算される平均酵素固定化率 95 % を示す。固定化率は遊離酵素活性に対する固定化酵素活性として定義された。

#### 【0227】

#### 実施例 1 3

##### グルコースオキシダーゼ固定化の担体としてのシリカマイクロカプセル

実施例 1 2 と同様に、過酸化水素を生成する酵素であるグルコースオキシダーゼを、 同様の条件を用いてシリカマイクロカプセル上に固定化した。

10

20

30

40

50

**【0228】**

実施例10において、固定化は単純な吸着により行った。この実施例において、固定化は吸着により行い、グルタルアルデヒドのさまざまな溶液(20~1000mmol/L)を添加することにより、より強固となる。この実施例では酵素安定性が試される。グルコースオキシダーゼは酵素機能を決定する過酸化水素を生成する。

**【0229】**

最良の固定化条件は123%の固定化率をもたらした。固定化率は遊離酵素活性に対する固定化酵素活性として定義された。すべての条件について、固定化酵素は遊離酵素より生産性が高かった。固定化酵素の生産性の増加は、シリカマイクロ粒子細孔における固定化による安定性の増加によるものである。安定性の増加のような酵素固定化の利点については科学文献において十分に定義される。

10

**【0230】****実施例14**

硝化を増加するための細菌の担体として用いられるシリカマイクロカプセル

好気条件下での硝化反応器の生産性の増加についてのシリカマイクロカプセルの可能性を評価するため、シリカマイクロカプセルをラボスケール実験において廃水に添加し、アンモニアの消費を評価した。用いられる微生物は硝化共同体であった。実験は合成廃水を用いて行った。

20

**【0231】**

実験は125mlの作動体積を有する250mlフラスコにおいて行った。実験は、室温、115rpmで、160日間行う。安定なpHを維持するため、炭酸カリウムを添加する。

20

**【0232】**

2つの条件を評価した。第1条件はシリカマイクロカプセルを含まない合成廃水における共同体からなり、第2条件は1g/Lのシリカマイクロカプセルを含む合成廃水における共同体である。

30

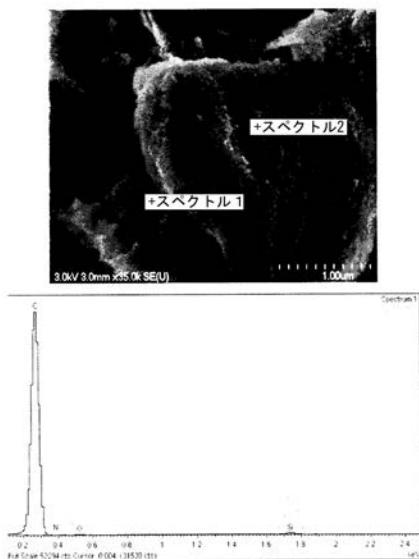
**【0233】**

ゼロ時間から160日目までの累積アンモニア消費を図13に示す。この図はマイクロカプセルを含まない共同体が一貫性のないアンモニア消費率を有することを示す。他方で、シリカマイクロカプセルを用いることにより、アンモニア累積消費は一定となり、総アンモニア消費は90日目から160日目まで顕著に25~65%大きくなる。

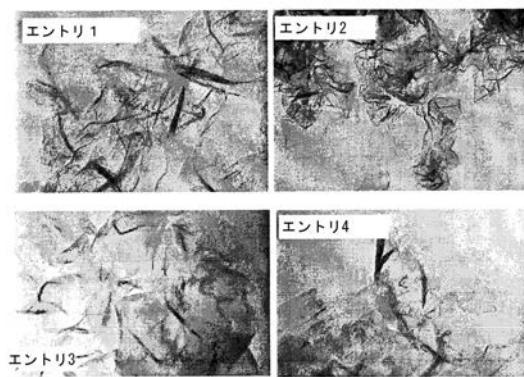
**【0234】**

以上で好適な実施形態について記載され、添付の図面において例示されたが、本開示から逸脱することなく変更を行ってもよいことは当業者には明らかとなる。こうした変更は本開示の範囲に含まれる潜在的な変形とみなされる。

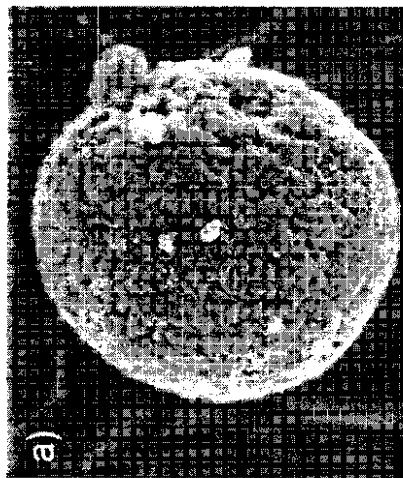
【図1】



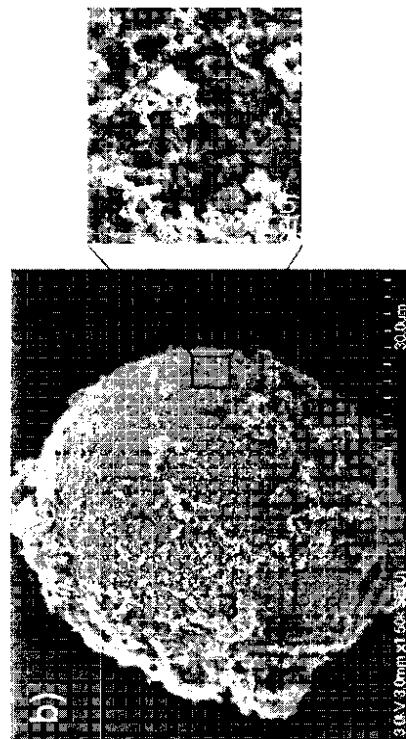
【図2】



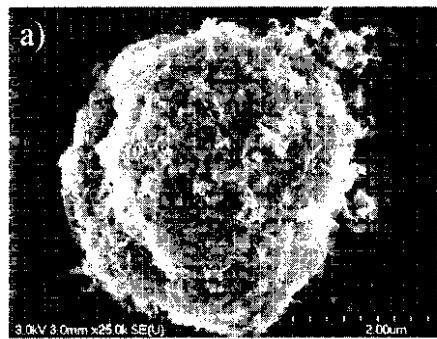
【図3 a )】



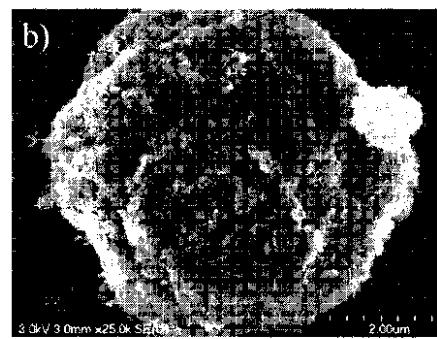
【図3 b )】



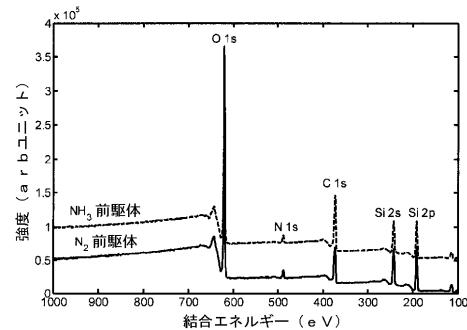
【図 4 a )】



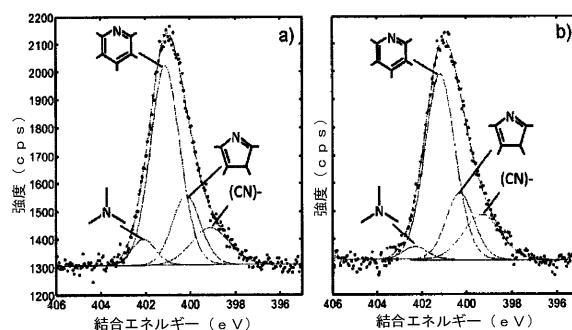
【図 4 b )】



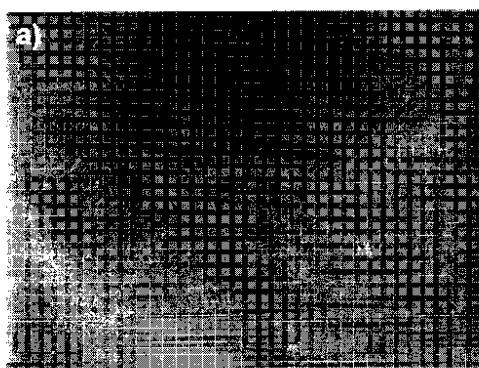
【図 5】



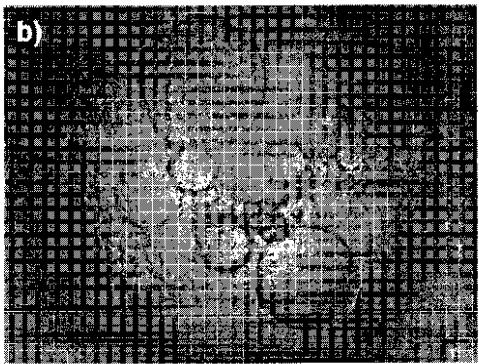
【図 6】



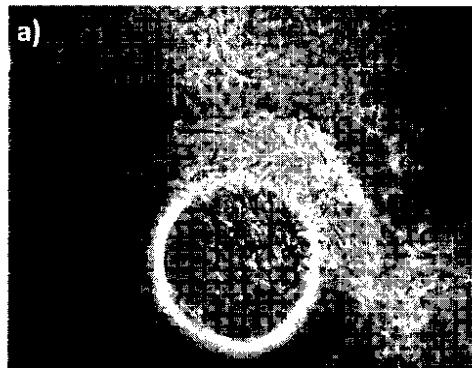
【図 7 a )】



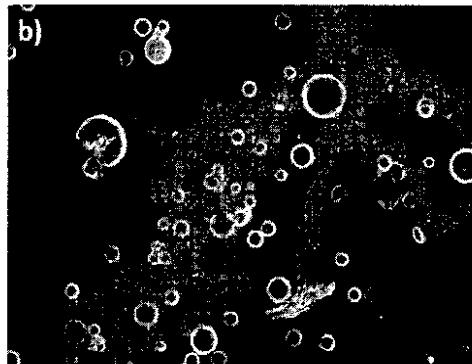
【図 7 b )】



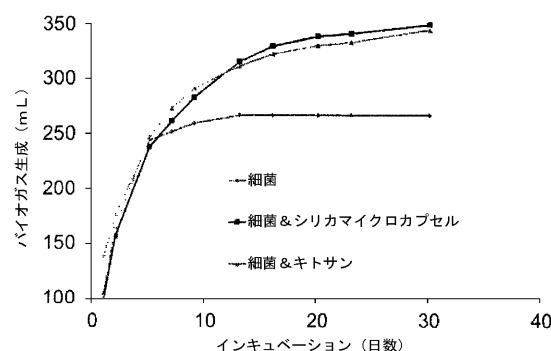
【図 8 a )】



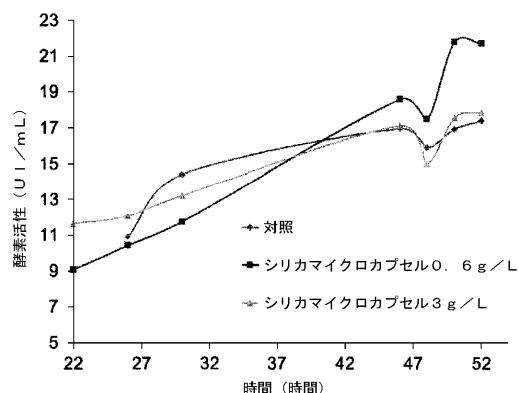
【図 8 b )】



【図 9】



【図 10】



【図 11】

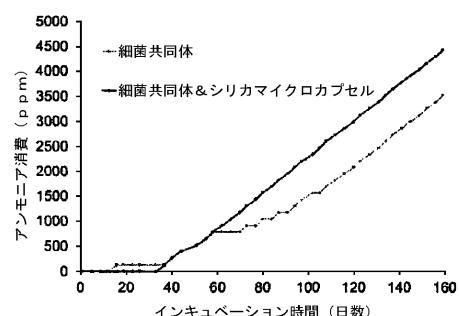


FIG. 11

【図 12 a)】



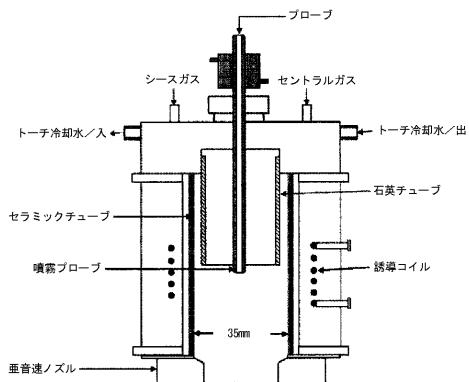
【図 13】



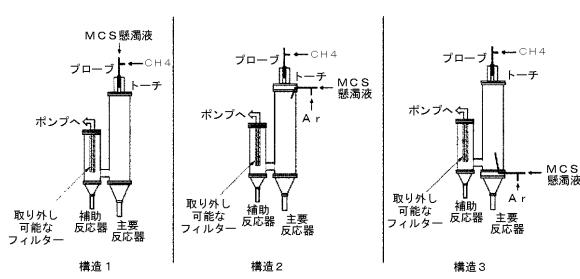
【図 12 b)】



【図14】



【図15】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/CA2015/000155</b>												
<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>            IPC: <b>B01J 13/00</b> (2006.01), <b>A62D 3/02</b> (2007.01), <b>C01B 31/02</b> (2006.01), <b>C01B 33/12</b> (2006.01),  <b>C02F 3/00</b> (2006.01), <b>C12N 11/00</b> (2006.01) (more IPCs on the last page)</p>														
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)            B01J 13/00 (2006.01), A62D 3/02 (2007.01), C01B 31/02 (2006.01), C01B 33/12 (2006.01), C02F 3/00 (2006.01),            C12N 11/00 (2006.01), C12N 11/14 (2006.01), C12N 3/00 (2006.01), C12P 1/00 (2006.01), C12M 1/40 (2006.01)</p>														
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>														
<p>Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used)            Questel, FamPat and Canadian Patent Database keywords: silica micro_capsule*, carbon allotrope; fullerene; graphite; graphene; nano*; carbon nano_fiber; carbon nano_tube*</p>														
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">WO 2013/078551 A1 (Les Innovations Materium) 06 June 2013 (06-06-2013) *[0093]; claims 1, 4, 13 &amp; 14*</td> <td style="padding: 2px;">1, 3-5, 6-22 (when 6-22 depend on claim 1), 44-64 and 65-109 (when 65-109 depend on claim 1)</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">WO 2011/081787 A2 (FMC Corporation) 07 July 2011 (07-07-2011) *abstract; claims 1 &amp; 3*</td> <td style="padding: 2px;">1, 3-5, 6-22 (when 6-22 depend on claim 1), 44-64 and 65-109 (when 65-109 depend on claim 1)</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US2011/0177951 A1 (Sol-Gel Technologies Ltd.) 21 July 2011 (21-07-2011) *abstract; [0065]*</td> <td style="padding: 2px;">1, 3-5, 6-22 (when 6-22 depend on claim 1), 44-64 and 65-109 (when 65-109 depend on claim 1)</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	WO 2013/078551 A1 (Les Innovations Materium) 06 June 2013 (06-06-2013) *[0093]; claims 1, 4, 13 & 14*	1, 3-5, 6-22 (when 6-22 depend on claim 1), 44-64 and 65-109 (when 65-109 depend on claim 1)	A	WO 2011/081787 A2 (FMC Corporation) 07 July 2011 (07-07-2011) *abstract; claims 1 & 3*	1, 3-5, 6-22 (when 6-22 depend on claim 1), 44-64 and 65-109 (when 65-109 depend on claim 1)	A	US2011/0177951 A1 (Sol-Gel Technologies Ltd.) 21 July 2011 (21-07-2011) *abstract; [0065]*	1, 3-5, 6-22 (when 6-22 depend on claim 1), 44-64 and 65-109 (when 65-109 depend on claim 1)
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	WO 2013/078551 A1 (Les Innovations Materium) 06 June 2013 (06-06-2013) *[0093]; claims 1, 4, 13 & 14*	1, 3-5, 6-22 (when 6-22 depend on claim 1), 44-64 and 65-109 (when 65-109 depend on claim 1)												
A	WO 2011/081787 A2 (FMC Corporation) 07 July 2011 (07-07-2011) *abstract; claims 1 & 3*	1, 3-5, 6-22 (when 6-22 depend on claim 1), 44-64 and 65-109 (when 65-109 depend on claim 1)												
A	US2011/0177951 A1 (Sol-Gel Technologies Ltd.) 21 July 2011 (21-07-2011) *abstract; [0065]*	1, 3-5, 6-22 (when 6-22 depend on claim 1), 44-64 and 65-109 (when 65-109 depend on claim 1)												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 2px;">* "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</td> <td style="width: 50%; padding: 2px;">" "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 "&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> </table>			* "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	" "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										
* "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	" "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													
Date of the actual completion of the international search 14 April 2015 (14-04-2015)		Date of mailing of the international search report 01 June 2015 (01-06-2015)												
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 001-819-953-2476		Authorized officer  Nancy McMartin (819) 934-3598												

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/CA2015/000155</b>
<b>Box No. II</b>	<b>Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of the first sheet)</b>	
<p>This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <input checked="" type="checkbox"/> Claim Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:</li> <li>2. <input checked="" type="checkbox"/> Claim Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:</li> <li>3. <input checked="" type="checkbox"/> Claim Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).</li> </ol>		
<b>Box No. III</b>	<b>Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)</b>	
<p>This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:</p> <p>Group A - Claims 1, 3-5, 6-22 (when 6-22 depend on claim 1), 44-64 and 65-109 (when 65-109 depend on claim 1) are directed to a carbon allotrope-silica composite material and method for making same comprising: a silica microcapsule with a carbon allotrope attached to the silica microcapsule;</p> <p>Group B - Claims 2, 6-22 (when 6-22 depend on claim 2) and 65-109 (when 65-109 depend on claim 2) are directed to a carbon allotrope-silica composite material comprising: a carbon allotrope attached to a silica moiety comprising a silica nanoparticle having a diameter from about 5-1000 nm wherein an exterior surface of the silica nanoparticle is covered by a functional group;</p> <p style="text-align: right;">Additional groups listed on extra sheet.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <input checked="" type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.</li> <li>2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.</li> <li>3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claim Nos.:</li> <li>4. <input checked="" type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim Nos.: 1, 3-5, 6-22 (when 6-22 depend on claim 1), 44-64 and 65-109 (when 65-109 depend on claim 1)</li> </ol>		
<b>Remark on Protest</b>	<input checked="" type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee. <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation. <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			International application No. <b>PCT/CA2015/000155</b>
Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
WO2013078551A1	06 June 2013 (06-06-2013)	WO2013078551A1 AU2012344690A1 CN104010722A EP2785444A1 IL232893D0 JP2015506816A KR20140107352A US2014341958A1	06 June 2013 (06-06-2013) 24 July 2014 (24-07-2014) 27 August 2014 (27-08-2014) 08 October 2014 (08-10-2014) 31 July 2014 (31-07-2014) 05 March 2015 (05-03-2015) 04 September 2014 (04-09-2014) 20 November 2014 (20-11-2014)
WO2011081787A2	07 July 2011 (07-07-2011)	WO2011081787A2 WO2011081787A3 AU2010337229A1 CA2783245A1 CN103153050A EA201290500A1 EP2512234A2 EP2512234A4 IL220269D0 JP2013513663A KR20130024877A MX2012007046A US2012295790A1	07 July 2011 (07-07-2011) 13 October 2011 (13-10-2011) 05 July 2012 (05-07-2012) 07 July 2011 (07-07-2011) 12 June 2013 (12-06-2013) 30 January 2013 (30-01-2013) 24 October 2012 (24-10-2012) 08 April 2015 (08-04-2015) 31 July 2012 (31-07-2012) 22 April 2013 (22-04-2013) 08 March 2013 (08-03-2013) 21 February 2013 (21-02-2013) 22 November 2012 (22-11-2012)
US2011177951A1	21 July 2011 (21-07-2011)	US2011177951A1 AU2009277962A1 CA2732368A1 CN102112219A EA201170271A1 EP2307129A2 IL210430D0 JP2011529392A KR20110084151A MX2011000682A WO2010013250A2 WO2010013250A3	21 July 2011 (21-07-2011) 04 February 2010 (04-02-2010) 04 February 2010 (04-02-2010) 29 June 2011 (29-06-2011) 31 October 2011 (31-10-2011) 13 April 2011 (13-04-2011) 31 March 2011 (31-03-2011) 08 December 2011 (08-12-2011) 21 July 2011 (21-07-2011) 25 March 2011 (25-03-2011) 04 February 2010 (04-02-2010) 15 July 2010 (15-07-2010)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
**PCT/CA2015/000155**

Box III continued:

Group C - Claims 23-43 are directed to a process for the preparation of a carbon allotrope-silica composite material in solution comprising: contacting an oxidized carbon allotrope with a silica microcapsule or a silica precursor in a polar solvent in the presence of a catalyst for a sol-gel reaction; and

Group D - Claims 65-109 (when 65-109 are not dependent on claims in other groups) are directed to a material and process for preparing same comprising: a silica microcapsule and a cell, enzyme, viral particle or a combination thereof, or a molecule.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. <b>PCT/CA2015/000155</b>
---

*CI2N 1I/14* (2006.01), *CI2N 3/00* (2006.01), *CI2P 1/00* (2006.01), *CI2M 1/40* (2006.01)

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 1 2 N 9/96 (2006.01)	C 1 2 N 9/96	4 G 1 4 6
C 0 1 B 32/15 (2017.01)	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
C 0 1 B 32/18 (2017.01)	B 0 1 J 13/06	
C 0 1 B 32/182 (2017.01)	B 0 1 J 13/20	
B 0 1 J 13/06 (2006.01)		
B 0 1 J 13/20 (2006.01)		

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,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,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,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,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,Th,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 マティルダ ゴスラン  
カナダ国 ケベック ジェイ0エイチ 0ティー1 グランビー シュマン ジアール 177

(72)発明者 セ ギント ギャミーズ  
カナダ国 ケベック ジェイ2ジー 2エル4 グランビー リュ ポワヴァン 488

(72)発明者 ナーディ ブレイディ  
カナダ国 ケベック ジェイ1エヌ 0エイチ7 シャーブルック ス ボワ 3277

(72)発明者 ジーン フランソワ ルメイ  
カナダ国 ケベック ジー9ティー 4ケイ3 グラン メール 第8 リュ 460

(72)発明者 コシ イー ベア  
カナダ国 ケベック ジェイ1エル 1エス1 シャーブルック リュ フォトワー 88

(72)発明者 チャールズ ゴードウロート  
カナダ国 ケベック ジェイ0イー 2エヌ0 ウォータールー リュ ルヴィ ウエスト 83  
アパ - トメント 6

F ターム(参考) 4B033 NA11 NA12 NA22 NB02 NB13 NB23 NB24 NC03 ND01 ND20  
4B050 CC10 KK01 LL03 LL05 LL10  
4B065 AA01X AA15X AA19X AA57X AA83X AA87X AA95X BC42 CA46 CA56  
CA60  
4G005 AA01 AB13 BA01 BB02 BB12 BB25 DA05Z DC11Y DC58Y EA03  
EA04 EA06  
4G072 AA25 AA41 BB05 BB15 CC05 CC08 DD05 DD06 DD07 GG02  
GG03 HH30 JJ23 JJ39 KK01 KK03 LL06 LL11 LL15 MM01  
MM02 MM03 MM21 MM22 MM31 PP17 QQ06 QQ09 RR05  
RR12 RR15 SS01 SS04 SS10 SS12 TT01 TT02 TT04 TT08  
UU15 UU30  
4G146 AA03 AB07 AD05 AD06 AD17 BA12 BA44 BA48 BC09 BC16  
BC23 BC26 BC27