

(43) 国際公開日
2006年8月3日 (03.08.2006)

PCT

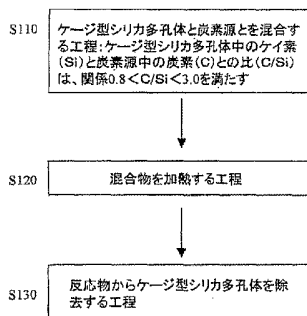
(10) 国際公開番号
WO 2006/080536 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/301596
- (22) 国際出願日: 2006年1月25日 (25.01.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-022234 2005年1月28日 (28.01.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): ビヌ アジャヤン (VINU, Ajayan) [IN/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千
- 現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 有賀 克彦 (ARIGA, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 宮原 雅彦 (MIYAHARA, Masahiko) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 森 利之 (MORI, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 森竹 義昭, 外 (MORITAKE, Yoshiaki et al.); 〒1030027 東京都中央区日本橋3丁目2番11号 北八重洲ビル3階 東京知財事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,

/ 続葉有 /

(54) Title: CARBON POROUS MATERIAL, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, ADSORBENT AND BIOMOLECULE DEVICE

(54) 発明の名称: 炭素多孔体、炭素多孔体を製造する方法、吸着剤および生体分子素子



S110- STEP OF MIXING A CAGE-TYPE SILICA POROUS MATERIAL WITH A CARBON SOURCE: RATIO BETWEEN SILICON(Si) OF THE CAGE-TYPE SILICA POROUS MATERIAL AND CARBON (C) OF THE CARBON SOURCE, C/Si, SATISFY THE RELATIONSHIP $0.8 < C/Si < 3.0$

S120- STEP OF HEATING THE MIXTURE

S130- STEP OF REMOVING THE CAGE-TYPE SILICA POROUS MATERIAL FROM THE REACTION PRODUCT

(57) Abstract: A carbon porous material having a large pore volume and specific surface area and being suitable for inward diffusion of adsorbent substances; and a process for producing the same. There is provided a process for producing a carbon porous material, comprising the steps of mixing a cage-type silica porous material with a carbon source; heating the resultant mixture; and removing the cage-type silica porous material from the reaction product. The cage-type silica porous material comprises a silica skeleton, multiple pores defined by the silica skeleton and channels interlinking the multiple pores which are also defined by the silica skeleton. The multiple pores are positioned in three-dimensionally regular and symmetric fashion, and the diameter of multiple pores, d_1 and the diameter of channels, d_2 satisfy the relationship $d_1 > d_2$. The cage-type silica porous material and carbon source are mixed together so that the molar ratio between silicon (Si) of the cage-type silica porous material and carbon (C) of the carbon source, C/Si, satisfy the relationship $0.8 < C/Si < 3.0$.

/ 続葉有 /



WO 2006/080536 A1



SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 大きな孔容量と比表面積とを有し、吸着物質の内部への拡散に好適な炭素多孔体、および、その製造方法を提供する。炭素多孔体を製造する方法は、ケージ型シリカ多孔体と炭素源とを混合する工程と、得られた混合物を加熱する工程、反応物からケージ型シリカ多孔体を除去する工程とを包含する。ケージ型シリカ多孔体は、シリカ骨格と、シリカ骨格によって形成された複数の孔と、複数の孔のそれぞれを相互に結合する、シリカ骨格によって形成されたチャンネルとを含む。複数の孔は、三次元に規則的かつ対称に位置し、複数の孔の直径 d_1 と、チャンネルの径 d_2 とは、関係 $d_1 > d_2$ を満たす。ケージ型シリカ多孔体と炭素源とは、ケージ型シリカ多孔体中のケイ素 (Si) と炭素源中の炭素 (C) とのモル比 (C/Si) が、関係 $0.8 < C/Si < 3.0$ を満たすように混合される。

明 細 書

炭素多孔体、炭素多孔体を製造する方法、吸着剤および生体分子素子

技術分野

本発明は、炭素多孔体およびその製造方法に関し、より詳細には、熱および水に対して安定であり、かつ、大きな孔容量と比表面積とを有する炭素多孔体と、その製造方法、それを用いた吸着剤および生体分子素子に関する。

背景技術

近年、有害物質の吸着除去、有益物質の吸着回収および生体物質の固定化のため、多孔体材料が研究されている。中でも、水熱条件下（例えば、高温水中）において安定である炭素多孔体（メソポーラスカーボン）が注目されている。鑄型を用いてこのような炭素多孔体を製造する方法が提案されている（例えば、特許文献1を参照）。

図12は、従来技術による炭素分子体の製造方法を示すフローチャートである。以下この製造方法を段階ごとに説明する。

段階S1210：シリカオリゴマー、縮重合されうる炭素含有化合物である炭素前駆物質および液状のキャリアを含む混合物を、鑄型（メソポーラスシリカ）の気孔（空孔）に含浸させる。鑄型は、鑄型内の気孔が不規則に三次元的に連結された構造、中型気孔が微細気孔に互いに連結された構造を有している。炭素前駆物質は、炭水化物またはモノマーである。シリカオリゴマーは、得られる炭素分子体中の気孔率を上昇させるために含まれる。液状のキャリアは、鑄型への混合物の含浸を促進するためである。

段階S1220：鑄型に含浸された混合物中に含まれた炭素前駆物質を重合する。重合は、熱処理によって行われ、鑄型の気孔内に炭素前駆物質重合体が形成される。この熱処理により液状のキャリアは乾燥する。

段階S1230：気孔内に形成されている炭素前駆物質重合体を熱分解して炭化する。この熱分解においても、残留している液状のキャリアは除去される。

段階S1240：鑄型とシリカオリゴマーとを選択的に溶解させる溶液で処理してこれらを除去する。これによって微細気孔を有する炭素分子体が得られる。

参考文献；

特許文献1：特開2004-244311号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

しかしながら、特許文献1に示される技術によって得られる炭素分子多孔体(炭素多孔体)は、シリカオリゴマーを用いることによって多数の微細気孔を設けて大比表面積を達成することはできるが、孔(気孔)容量は限られていた(例えば、 $1.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下)。このため、炭素多孔体が吸着できる物質の大きさは限られており、所望の物質を吸着できない場合がある。また、特許文献1で用いられる鑄型(レプリカ)の構造により、得られた炭素多孔体は、ロッド構造が集積したもの(例えば、ヘキサゴナル構造)となっており、吸着物質の内部への拡散に不利であった。したがって、本発明の目的は、より大きな孔容量と比表面積とを有し、吸着物質の内部への拡散に好適な炭素多孔体、および、その製造方法を提供することである。本発明のさらなる目的は、上述の炭素多孔体を用いたアプリケーション(吸着剤および生体分子素子)を提供することである。

課題を解決するための手段

本発明による炭素多孔体(I C Y)を製造する方法は、ケージ型シリカ多孔体と炭素源とを混合する工程であって、前記ケージ型シリカ多孔体は、シリカ骨格と、前記シリカ骨格によって形成された複数の孔と、前記複数の孔のそれぞれを相互に結合する、前記シリカ骨格によって形成されたチャンネルとを含み、前記複数の孔は、三次元に規則的かつ対称に位置し、前記複数の孔の直径 d_1 と、前記チャンネルの径 d_2 とは、関係 $d_1 > d_2$ を満たし、前記ケージ形シリカ多孔体と前記炭素源とを、前記ケージ形シリカ多孔体中のケイ素(S i)と前記炭素源中の炭素(C)とのモル比($C/S i$)が、関係 $0.8 < C/S i < 3.0$ を満たすように混合する、工程と、前記混合する工程によって得られた混合物を加熱する工程と、前記加熱する工程によって得られた反応物から前記ケージ形シリカ多孔体を除去する工程とを包含し、これにより上記目的を達成する。

前記ケージ形シリカ多孔体は、KIT-5であり得る。

前記KIT-5の比表面積 s は、 $450 < s \text{ (m}^2/\text{g)} < 690$ であり得る。

前記KIT-5の距離 d_2 は、 $4 < d_2 \text{ (nm)} < 6$ であり得る。

前記KIT-5の距離 d_1 は、 $10 < d_1 \text{ (nm)} < 14$ であり得る。

前記炭素源は、化学式 $C_lH_mO_n$ (ただし、 l 、 m 、 n は、0または正の整数であり、 $l \neq 0$ である)を満たしてもよい。

前記化学式 $C_lH_mO_n$ を満たす炭素源は、糖類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、エーテル類、および、炭化水素類からなる群から選択

され得る。

前記糖類は、ショ糖またはブドウ糖であり得る。

前記アルコール類は、オクタノール、ヘキサンジオール、および、ベンジルアルコールからなる群から選択され得る。

前記アルデヒド類は、アセトアルデヒドまたはブチルアルデヒドであり得る。

前記ケトン類は、ジブチルケトンまたはシクロヘキサノンであり得る。

前記カルボン酸類は、酪酸または吉草酸であり得る。

前記エーテル類は、ジブチルエーテルまたはジオキサンであり得る。

前記炭化水素類は、ドデカン、アダマンタン、および、ナフタレンからなる群から選択され得る。

前記ケージ形シリカ多孔体中のケイ素 (Si) と前記炭素源中の炭素 (C) とのモル比 (C/Si) は、関係 $0.85 \leq C/Si \leq 0.95$ を満たしてもよい。

前記加熱する工程は、第1の温度で前記混合物を重合化する工程と、前記第1の温度よりも高い第2の温度で前記混合物を炭化する工程とをさらに包含してもよい。

前記重合化する工程は、大気中、 $70^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲から選択される前記第1の温度で5時間～8時間、前記混合物を加熱してもよい。

前記重合化する工程は、大気中、 $140^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ の温度範囲から選択される温度で5時間～8時間、前記混合物をさらに加熱してもよい。

前記炭化する工程は、窒素雰囲気下または不活性ガス雰囲気下、 $700^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度範囲から選択される前記第2の温度で4時間～8時間、前記混合物を加熱してもよい。

前記除去する工程は、フッ酸またはアルカリ水溶液を用いて前記反応物をろ過してもよい。

前記除去する工程の後に、前記反応物を洗浄し、乾燥する工程をさらに包含してもよい。

本発明による炭素原子を含む炭素骨格からなる炭素多孔体（ICY）は、前記炭素骨格は、炭素主部と前記炭素主部のそれぞれを相互に結合する炭素結合部とを含み、前記炭素主部間の距離 D_1 と、前記炭素結合部間との距離 D_2 とは、関係 $D_1 < D_2$ を満たし、前記炭素主部は、三次元に規則的かつ対称に位置し、前記炭素多孔体の比表面積は $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ／または、前記炭素多孔体の孔容量は $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、これにより上記目的を達成する。

前記距離 D_1 と前記距離 D_2 とは、それぞれ、 $4 \leq D_1\text{ (nm)} \leq 6$ 、および、 $9 \leq D_2\text{ (nm)} \leq 15$ であり得る。

前記炭素主部は、面心立方となるように位置し得る。

前記炭素多孔体の比表面積は、 $1600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ／または、前記炭素多孔体の孔容量は $2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であってもよい。

本発明による炭素原子を含む炭素骨格からなる炭素多孔体（ICY）を含む吸着剤は、前記炭素骨格は、炭素主部と前記炭素主部のそれぞれを相互に結合する炭素結合部とを含み、前記炭素主部間の距離 D_1 と、前記炭素結合部間との距離 D_2 とは、関係 $D_1 < D_2$ を満たし、前記炭素主部は、三次元に規則的かつ対称に位置し、前記炭素多孔体の比表面積は $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ／または、前記炭素多孔体の孔容量は $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、これにより上記目的を達成する。

前記距離 D_1 と前記距離 D_2 とは、それぞれ、 $4 \leq D_1\text{ (nm)} \leq 6$ 、および、 $9 \leq D_2\text{ (nm)} \leq 15$ であってもよい。

前記炭素主部は、面心立方となるように位置し得る。

前記炭素多孔体の比表面積は、 $1600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ／または、前記炭素多孔体の孔容量は $2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であってもよい。

本発明による生体分子素子は、炭素原子を含む炭素骨格からなる炭素多孔体（ICY）と、前記炭素多孔体に固定された生体分子とを含み、前記炭素骨格は、炭素主部と前記炭素主部のそれぞれを相互に結合する炭素結合部とを含み、前記炭素主部間の距離 D_1 と、前記炭素結合部間との距離 D_2 とは、関係 $D_1 < D_2$ を満たし、前記炭素主部は、三次元に規則的かつ対称に位置し、前記炭素多孔体の比表面積は $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ／または、前記炭素多孔体の孔容量は $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、前記生体分子は、前記炭素主部と前記炭素結合部とによって形成された孔内に固定されており、前記生体分子は、所定の物質と反応し、これにより上記目的を達成する。

前記距離 D_1 と前記距離 D_2 とは、それぞれ、 $4 \leq D_1 \text{ (nm)} \leq 6$ 、および、 $9 \leq D_2 \text{ (nm)} \leq 15$ であってもよい。

前記生体分子は、タンパク質、核酸、および、多糖類からなる群から選択され得る。

前記所定の物質は、タンパク質であり得る。

前記タンパク質は、酵素であり得る。

前記酵素は、リゾチームであり得る。

前記炭素主部は、面心立方となるように位置し得る。

前記炭素多孔体の比表面積は、 $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ／または、前記炭素多孔体の孔容量は $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であってもよい。

発明の効果

本発明による製造方法によれば、複数の孔が三次元的に規則的かつ対称に位置したケージ型シリカ多孔体をレプリカとして用いる。このようなケージ型シリカ多孔体は、従来用いられているレプリカの比表面積および孔容量よりも小さな比表面積および孔容量を有するため、得られる炭素多孔体は、従来よりも大きな孔容量および比表面積を有することができる。また、このようなケージ型シリカ多孔体と炭素源とは、所定のモル比（すなわち、 $0.8 < \text{C}/\text{Si} < 3.0$ ）を満たすように混合されるので、炭素同士の癒着のない規則性の高い炭素多孔体が得られる。このようにして得られた炭素多孔体は、従来よりも吸着力を向上させることができるとともに、従来吸着できなかった大きな物質をも吸着することができる。また、炭素多孔体内への吸着物質の拡散も容易となり得る。

図面の簡単な説明

図1；本発明による炭素多孔体（ICY）の製造方法を示すフローチャート

図2；KIT-5の模式的構造を示す図

図3；本発明による炭素多孔体（ICY）の模式図

図4；本発明による生体分子素子の模式図

図5；(a) 焼成温度の異なるケージ型シリカ多孔体KIT-5（KIT-5-150、KIT-5-130およびKIT-5-100）それぞれのX線回折パターン、

(b) ICY（ICY-1、ICY-2およびICY-1'）それぞれのX線回折パターンとを示す図

図6；ICY-1の(a)空孔に平行な面、および、(b)断面の顕微鏡写真

図7；ICY-1、ICY-2およびICY-1'の(a)窒素吸脱着等温線および(b)細孔分布を示す図

図8；ICY-1、ICY-3、ICY-4およびICY-2'のX線回折パターンを示す図

図9；ICY-1、ICY-3、ICY-4およびICY-2'の窒素吸脱着等温線を示す図

図10；ICY-3およびICY-4のタンパク質(リゾチーム)の吸着特性を示す図

図11；ICY-3によるタンパク質(リゾチーム)の吸着前後における赤外吸収スペクトルを示す図

図12；従来技術による炭素分子体の製造方法を示すフローチャート

符号の説明

200． ケージ型シリカ多孔体

210． シリカ骨格

220． 孔

230． チャネル

300 炭素多孔体(ICY)

310 炭素主部

320 炭素結合体

400 生体分子素子

410 生体分子材料

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。

(実施の形態1)

図1は、本発明による炭素多孔体(ICY)の製造方法を示すフローチャートである。工程ごとに説明する。

工程S110：ケージ型シリカ多孔体と炭素源とを混合する。ここで、ケージ型シリカ多孔体中のケイ素(Si)と炭素源中の炭素(C)とのモル比(C/Si)は、関係 $0.8 < C/Si < 3.0$ を満たす。

図2は、KIT-5の模式的構造を示す図である。

ケージ型シリカ多孔体の一例としてKIT-5の模式的構造200を示す。ケージ型シリカ多孔体の一例であるKIT-5は、シリカからなるシリカ骨格210と、複数の孔220と、チャネル230とを含む。複数の孔220およびチャネル230は、シリカ骨格210によって形成されている。

複数の孔 2 2 0 は、三次元的（図では簡単のため二次元のみを示す）に規則的かつ対称に位置している。チャンネル 2 3 0 は、複数の孔 2 2 0 のそれぞれを相互に結合している。複数の孔 2 2 0 のそれぞれの直径 d_1 と、チャンネル 2 3 0 の径 d_2 とは、関係 $d_1 < d_2$ を満たす。このように、ケージ型シリカ多孔体は、内部にケージ型（鳥かご状）の空間を有しており、その空間は空間の入り口よりも空間の内径の方が大きい構造を有している。

ケージ型シリカ多孔体として K I T-5 を用いた場合、複数の孔 2 2 0 は、面心立方 $Fm\bar{3}m$ の対称性を有している。このような K I T-5 は、例えば、K l e i t z らの J. P h y s. C h e m. 1 0 7, 1 4 2 9 6 (2 0 0 3) に記載される技術を用いて製造され得る。

なお、K I T-5 の比表面積、格子定数、直径 d_1 、および、径 d_2 等は、製造条件（例えば、焼成温度）によって大きく異なる。

好ましい K I T-5 の比表面積 s (m^2/g)、格子定数 a_0 (nm)、直径 d_1 およびチャンネル径 d_2 (nm) は、それぞれ、 $450 < s$ (m^2/g) < 690 、 $17 < a_0$ (nm) < 22 、 $10 < d_1$ (nm) < 14 、および、 $4 < d_2$ (nm) < 6 である。

これらの条件のうち、少なくとも、比表面積 s およびチャンネル径 d_2 の条件を満たしていることが望ましい。これは、比表面積 s に対してチャンネル径 d_2 が小さすぎると、K I T-5 が安定なレプリカとして機能しないためである。

もっとも好ましくは、K I T-5 が、これらすべての条件を満たすことである。

得られる炭素多孔体 (I C Y) の構造は、選択されたケージ型シリカ多孔体の構造に依存することに留意されたい。したがって、ケージ型シリカ多孔体を適宜選択することによって、所望の形状、孔径および比表面積を有する炭素多孔体が得られ得る。

再度、図 1 の工程 S 1 1 0 を参照する。炭素源は、炭素と、水素および酸素の一部および全部とからなる化合物 $C_lH_mO_n$ である (l, m, n は 0 または正の整数であり、 $l \neq 0$ である)。このような炭素源は、糖類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、エーテル類、および、炭化水素類からなる群から少なくとも 1 つ選択される。

より好ましくは、糖類は、ショ糖または／およびブドウ糖であり得る。アルコール類は、オクタノール、ヘキサンジオールおよびベンジルアルコールからなる群から選択される。アルデヒド類は、アセトアルデヒドまたは／およびブチルア

ルデヒドであり得る。ケトン類は、ジブチルケトンまたは／およびシクロヘキサノンであり得る。カルボン酸は、酪酸または／および吉草酸であり得る。エーテル類は、ジブチルエーテルまたは／およびジオキサンであり得る。炭化水素類は、ドデカン、アダマンタンおよびナフタレンからなる群から選択される。炭素源は、上述の材料の1つ以上を組み合わせ用いてもよい。また、炭素源は、上述の材料に限定されない。

本発明で用いられるケージ型シリカ多孔体は、従来用いられているシリカ多孔体に比べて比表面積および孔容積が小さい。したがって、従来の炭素多孔体の製造方法を適用した場合、炭素源不足によってケージ型シリカ多孔体内に炭素源を十分に充填できない、または、炭素源過剰によってケージ型シリカ多孔体を除去した後に炭素同士の癒着が生じる等の問題が発生し、孔構造が規則的な炭素多孔体が得られない。つまり、ケージ型シリカ多孔体に対する炭素源の割合が重要である。本発明では、ケージ型シリカ多孔体と炭素源とは、ケージ型シリカ多孔体中のケイ素 (Si) と炭素源中の炭素 (C) とのモル比 (C/Si) が、関係 $0.8 < \text{C}/\text{Si} < 3.0$ を満たすように混合される。

この範囲内であれば、孔構造が規則的な炭素多孔体 (ICY) が得られ得る。

より好ましくは、 $0.85 \leq \text{C}/\text{Si} \leq 0.95$ である。また、上述の範囲内でモル比を調整することによって、得られる炭素多孔体の孔構造 (すなわち、孔容積、表面積、孔径 (後述の距離 D_1 に相当) および内部ケージ空間の直径 (後述の距離 D_2 に相当)) を制御することができる。

工程 S120: 工程 S110 で得られた混合物を加熱する。これによって、混合物が反応し、炭素多孔体を得られ得る。より詳細には、第1の温度で混合物を重合化し、次いで、第1の温度よりも高い第2の温度で混合物を炭化する。

重合化は、大気中、 $70^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲から選択される第1の温度で5時間～8時間加熱することによって行われる。加熱には、オープンやホットプレート等の任意の加熱手段が用いられ得る。この加熱によって混合物のうち炭素源が重合化される。次いで、これらを攪拌することによってケージ型シリカ多孔体の細孔に炭素源が位置することになる。重合化は、 $140^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ の温度範囲から選択される温度でさらに5時間～8時間加熱してもよい。これにより、重合をより確実に行うことができる。

炭化は、窒素雰囲気下または不活性ガス雰囲気下、 $700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲から選択される第2の温度で4時間～8時間加熱することによって行われる。加熱には、電気炉等の任意の加熱手段が用いられ得る。この加熱によって、重合化された炭素源が炭化される。このようにして、ケージ型シリカ多孔体の細孔内に得られた反応物が、炭素多孔体 (ICY) である。

なお、炭化する前に、重合化によって得られた重合体を乾燥させ、微粒子化してもよい。これによって炭化時間を短縮させることができる。

工程 S 1 3 0 : 工程 S 1 2 0 で得られた反応物からケージ型シリカ多孔体を除去する。フッ酸またはアルカリ水溶液を用いてケージ型シリカ多孔体をろ過することによって、反応物である I C Y のみを抽出することができる。なお、ケージ型シリカ多孔体を溶解させることができる任意のアルカリ水溶液を用いることができる。

工程 S 1 3 0 の後、抽出された反応物を洗浄し乾燥してもよい。洗浄には、純水、蒸留水、または、エタノールが用いられる。乾燥は、オーブンやホットプレート等の任意の加熱手段を用いて行われ得る。

本発明による製造方法によれば、レプリカとして複数の孔が三次元的に規則的かつ対称に位置したケージ型シリカ多孔体を用いて、新規なケージ型炭素多孔体が得られ得る。

このようなケージ型シリカ多孔体は、従来用いられているレプリカの比表面積および孔容量よりも小さな比表面積および孔容量を有するため、得られる炭素多孔体は、従来よりも大きな比表面積および孔容量を有することができる。

また、本発明による製造方法によれば、ケージ型シリカ多孔体と炭素源とは、上述の所定のモル比を満たすように混合されるので、炭素同士の癒着のない、ケージ型シリカ多孔体の構造を反映した規則性の高い炭素多孔体が得られる。

図 3 は、本発明による炭素多孔体 (I C Y) の模式図である。

図 3 に示される炭素多孔体 (I C Y) 3 0 0 は、図 1 を参照して説明した本発明による方法においてケージ型シリカ多孔体として K I T - 5 を用いた場合の例示である。I C Y 3 0 0 の構造は、図示される構造に限定されないことを理解されたい。

本発明による炭素多孔体 (I C Y) 3 0 0 は、炭素骨格から構成されている。I C Y 3 0 0 は、炭素主部 3 1 0 と炭素主部 3 1 0 のそれぞれを相互に結合する炭素結合部 3 2 0 とを含む。炭素主部 3 1 0 は、三次元的 (図では簡単のため二次元のみを示す) に規則的かつ対称に位置している。炭素主部 3 1 0 間の距離 D_1 と、炭素結合部 3 2 0 間の距離 D_2 とは、関係 $D_1 < D_2$ を満たす。

このように、I C Y 3 0 0 は、炭素骨格が厚く細い孔を形成している部分 (炭素主部 3 1 0 間) によって、広い空間 (炭素結合部 3 2 0 間) がつながれている構造を取る。炭素主部 3 1 0 は、好ましくは、面心立方となるように位置してい

る。距離 D_1 (nm) は、好ましくは、4 nm以上6 nm以下である。距離 D_2 (nm) は、好ましくは、9 nm以上15 nm以下である。

なお、図1を参照して説明した本発明による方法によって、比表面積 $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、および/または、孔容量 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上のICY300を得ることができる。

ケージ型シリカ多孔体を適宜選択することによって、比表面積が $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、および/または、孔容量が $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であるICY300が得られ得る。

本発明によるICY300によれば、距離 D_2 で示されるケージ径を有する空間内に、従来よりも大きな種々のタンパク質等の物質を効率的に固定化（吸着）することができる。

また、図3を参照して説明したように、本発明によるケージ型シリカ多孔体は、細い孔と広い内部空間とを有しており、触媒反応を行うに適した構造を有している。

本発明による炭素多孔体は、燃料電池におけるアノードまたはカソードに用いられる触媒として利用可能である。本発明による炭素多孔体を用いれば、従来技術に比べて大きな比表面積および/または孔容量を有するため、触媒活性の向上、および、分散度を高めることができる。したがって、本発明による炭素多孔体を用いれば、燃料電池に用いられるべき触媒量を従来よりも低下させることができ、小型化できる。

さらに、本発明による炭素多孔体は、吸着剤として利用可能である。特に、シリカ多孔体と異なり、疎水性の高い炭素多孔体は、疎水基を有する有害物質の吸着に有効であり得る。そのような有害物質には、例えば、PCB、内分泌攪乱物質である環境ホルモン、臭い物質が挙げられる。

次に、実施の形態1で説明した本発明によるケージ型シリカ多孔体を生体分子素子（生体分子認識素子）に応用した例を示す。

（実施の形態2）

図4は、本発明による生体分子素子の模式図である。

生体分子素子400は、ケージ型シリカ多孔体300と、ケージ型シリカ多孔体300の内壁面に吸着した生体分子材料410とを含む。

生体分子素子400は、ケージ型シリカ多孔体300に生体分子材料を固定化

するだけで製造され得る。生体分子材料 410 は、特定の物質と選択的に反応する物質（レセプタ）、特定の物質に選択的に触媒作用をもたらす物質、特定の物質以外の物質を不活性化する物質等であり得る。

生体分子材料 410 は、例えば、タンパク質、核酸、および、多糖類からなる群から選択される。

また、上述の特定の物質は、タンパク質である。より詳細には、酵素であり、さらに詳細には、リゾチームである。

生体分子材料 410 の固定化は、上述の生体分子材料 410 が溶解した溶液に本発明によるケージ型シリカ多孔体 300 を浸漬させることによって、溶液中の生体分子材料 410 がケージ型シリカ多孔体 300 に吸着し得る。なお、生体分子材料が吸着したケージ型シリカ多孔体 300 を適宜乾燥させて、不要な溶媒を除去してもよい。

このようにして得られた生体分子素子 400 の動作を説明する。

生体分子素子 400 は、例えば、検知手段(図示せず)とともに用いられ得る。検知手段は、生体分子素子 400 が特定の物質を検知したことを電流、電圧、光量、質量、熱量等の何らかの変化として表示できれば任意であり得る。なお、生体分子素子 400 の生体分子材料 410 自身が、そのような変化を可視できる材料であれば、検知手段を省略してもよい。

被検体溶液が生体分子素子 400 に提供される。

被検体溶液は、生体分子素子 400 内を通過し、排出される。その際、被検体溶液が、上述の生体分子材料 410 に対して何らかの反応を示す物質を含み得る場合、生体分子材料 410 は、被検体溶液中の物質と反応する、その物質に対して触媒作用をもたらす、または、その物質以外の物質を不活性化する等し得る。

そのような変化を生体分子素子 400 が特定の物質を検知したことを示す信号（すなわち、電流、電圧、光量、質量、熱量等の変化に相当する信号）を検知手段に通知する。検知手段は、生体分子素子 400 からの信号に基づいて、被検体溶液に特定の物質が存在することを表示し得る。

被検体溶液が、上述の生体分子材料 410 に対して反応を示す物質を含み得ない場合、生体分子材料 410 は、特定の物質を検知しなかったことを示す信号（すなわち、電流、電圧、光量、質量、熱量等の変化ゼロに相当する信号）を検知手段に通知する。検知手段は、生体分子素子 400 からの信号に基づいて被検体溶液に特定の物質が存在しないことを表示し得る。

なお、異なる物質に対して反応する生体分子材料 410 をそれぞれ固定化させ

た、複数の生体分子素子400を組み合わせることによって、同時に数種類の物質を検出することも可能である。

次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

実施例1；

図1を参照して説明した本発明による製造方法を用いて、炭素多孔体を製造した。ケージ型シリカ多孔体として150℃で作製されたKIT-5（以降ではKIT-5-150と示す）1g、炭素源としてショ糖0.75gを準備し、これらを濃硫酸0.8gおよび水2.5gに混合させた。ここで、シリカ多孔体中のケイ素（Si）と炭素源中の炭素（C）とのモル比は、 $C/Si=1.5$ であった。次いで、混合物を大気中100℃、6時間、オーブン中で加熱した。さらに、160℃まで昇温し、6時間保持して、完全に重合させた。得られた重合体を50ml/分で窒素フローしながら、877℃で6時間保持し、炭化させた。5重量%フッ酸を用いて、KIT-5-150を溶解除去した後、反応物ICY（以降ではICY-1と称する）をエタノールで数回洗浄し、120℃で乾燥させた。

得られた反応物ICY-1について、X線回折装置（Siemens D5005、Brucker AXS、UK）を用いて構造解析を行った。X線回折装置の動作条件は、Cu-K α 線を用いて、40kV/50mA、 $0.5^\circ 2\theta$ /分の走査速度であった。用いたKIT-5-150のX線回折パターンと、ICY-1のX線回折パターンとを比較した。

高分解能透過型電子顕微鏡（JEOL-3000FおよびJEOL-3100FEF、日本電子、Japan）を用いて、ICY-1の観察を行った。ICY-1を、乳鉢を用いて粒子状にし、それをCu製格子の上に位置する穴の開いた炭素膜上に分散させて試料を調整した。透過型電子顕微鏡の動作条件は、加速電圧300kV、分解能15万～120万倍であった。

比表面積・細孔分布測定装置（Autosorb 1、Quantachrome、USA）を用いて窒素吸脱着等温線を測定した。ICY-1を523Kで圧力10-5hPa以下で3時間脱気した後、77Kにて測定した。吸脱着等温線を測定することにより、細孔有無、細孔の形状および大きさが分かる。以上の結果を以下図5～図9に示し詳述する。

実施例2；

ケージ型シリカ多孔体として130℃で作製されたKIT-5（以降ではKIT-5-130と示す）を用いた以外は、実施例1と同様の製造条件、製造プロセスに基づいてICYを製造した。

得られた反応物 I C Y (以降では I C Y-2 と表す) について、実施例 1 と同様、X 線回折装置を用いた構造解析、および、比表面積・細孔分布測定装置を用いた窒素吸脱着等温線測定を行った。以上の結果を以下図 5 および図 7 に示し詳述する。

比較例 1 ;

ケージ型シリカ多孔体として 100℃ で作製された K I T-5 (以降では K I T-5-100 と示す) を用いた以外は、実施例 1 と同様の製造条件、同様の製造プロセスによって処理した。得られた反応物 I C Y (以降では I C Y-1' と示す) について、X 線回折装置を用いた構造解析、および、比表面積・細孔分布測定装置を用いた窒素吸脱着等温線測定を行った。以上の結果を以下図 5 および図 7 に示し詳述する。

実施例 3 ;

炭素源としてショ糖を 0.45 g 用いた以外は、実施例 1 と同様であるため説明を省略する。この場合のシリカ多孔体中のケイ素 (S i) と炭素源中の炭素 (C) との関係は、 $C/Si = 0.9$ であった。この実施例 3 で得られた反応物 I C Y (以降では I C Y-3 と示す) について、X 線回折装置を用いた構造解析、および、比表面積・細孔分布測定装置を用いた窒素吸脱着等温線測定を行った。

次いで、I C Y-3 のタンパク質 (リゾチーム) 吸着特性を調べた。pH 11 のリゾチーム緩衝水溶液 (濃度は $17 \mu\text{mol/L}$ から $280 \mu\text{mol/L}$ の範囲) 4 g に、20 mg の I C Y-3 を分散させた。分散液を 20℃、速度 160 回/分で攪拌させながら約 96 時間保持した。吸着平衡に達した後、上澄み液の紫外光吸収 (281.5 nm) を、紫外可視分光光度計 (Shimadzu UV-3150、島津製作所、Japan) で測定した。なお、参考のために、既知の炭素多孔体 CMK の吸着特性と、I C Y-3 の吸着特性とを比較した。

さらに、I C Y-3 によって吸着されたタンパク質の安定性を調べるために、タンパク質の吸着前後における赤外吸収スペクトルをフーリエ変換赤外分光光度計 (Nicolet Nexus 670、Thermo Electron、USA) を用いて測定した。測定波長領域は、 $400 \text{ cm}^{-1} \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ であった。以上の結果を以下図 8 ~ 図 11 に示し詳述する。

実施例 4 ;

炭素源としてショ糖を 1.2 g 用いた以外は、実施例 1 と同様であるため説明を省略する。この場合のシリカ多孔体中のケイ素 (S i) と炭素源中の炭素 (C) との関係は、 $C/Si = 2.4$ であった。実施例 4 で得られた反応物 I C Y (以降では I C Y-4 と示す) について、X 線回折装置を用いた構造解析、比表面積・細孔分布測定装置を用いた窒素吸脱着等温線測定、および、紫外可視分光光度計

を用いたリゾチームの吸着特性測定を行った。以上の結果を以下図8～図10に示し詳述する。

比較例2；

炭素源としてショ糖を2.0g用いた以外は、実施例1と同様であるため説明を省略する。この場合のシリカ多孔体中のケイ素(Si)と炭素源中の炭素(C)との関係は、 $C/Si = 4.0$ であった。比較例2で得られた反応物ICY(以降ではICY-2'と示す)について、X線回折装置を用いた構造解析、および、比表面積・細孔分布測定装置を用いた窒素吸脱着等温線測定を行った。以上の結果を以下図8～図9に示し詳述する。

図5は、(a) 焼成温度の異なるケージ型シリカ多孔体KIT-5(KIT-5-150、KIT-5-130およびKIT-5-100)それぞれのX線回折パターンと、(b) ICY(ICY-1、ICY-2およびICY-1')それぞれのX線回折パターンとを示す図である。

図5(a)に示されるように、実施例1、3～4、および、比較例2で用いた焼成温度150℃のKIT-5-150、実施例2で用いた焼成温度130℃のKIT-5-130、および、比較例1で用いた焼成温度100℃のKIT-5-100のいずれも、 $2\theta = 0.7 \sim 3$ の範囲において、面心立方格子(空間群Fm3m)の(111)、(200)および(220)の回折に相当するピークが確認された。なお、焼成温度が高温になるにしたがって、回折ピークは低角側にシフトするとともに回折強度は大きくなった。

回折ピーク(111)から格子定数 a_0 を求めた。それぞれの結果を表1に示す。表1に示されるように、KIT-5-100、KIT-5-130およびKIT-5-150の格子定数 a_0 は、それぞれ、18.1nm、19.0nmおよび20.7nmであった。焼成温度が高温になるにしたがって、格子定数 a_0 は長くなっていることが分かった。用いたKIT-5の比表面積、孔容量、直径 d_1 (図2の直径 d_1 に相当)、および、径 d_2 (図2の径 d_2 に相当)について調べた結果も表1に示す。

表 1 ;

KIT-5	焼成温度 (°C)	格子定数 a_0 (nm)	比表面積 s (m ² /g)	孔容量 v (cm ³ /g)	直径 d_1 (nm)	チャネル径 d_2 (nm)
KIT-5-100	100	18.1	701	0.44	10.8	3.8
KIT-5-130	130	19.0	675	0.69	12.3	4.3
KIT-5-150	150	20.7	470	0.75	13.5	5.7

表 1 から分かるように、焼成温度が高温になるにしたがって、ミクロ細孔（ミクロポア）が除かれ比表面積が減少する一方で、 d_1 や d_2 の値が増加し孔容積が増大することが分かった。なお、このようなKIT-5の構造上の差異は、詳細な焼成条件（昇温速度、焼成雰囲気、焼成時間等）によっても生ずることに留意されたい。

図 5 (b) に示されるように、図 5 (a) の回折パターンと同様の面心立方格子（空間群 $Fm\bar{3}m$ ）の (111) 、 (200) および (220) の回折に相当するピークが確認された。しかしながら、いずれもピークはブロードであり、回折強度も低下した。KIT-5 と同様に、用いたKIT-5 に依存して、回折ピークのシフト、および、回折強度の変化が確認された。同様に回折ピーク (111) から格子定数 a_0 を求めた。それぞれの結果を表 2 に示す。ICY-1、ICY-2 および ICY-1' の格子定数 a_0 は、それぞれ、20.68 nm、18.2 nm および 16.8 nm であった。いずれも用いたKIT-5 の格子定数と同様の値を有していることが分かった。このことは、レプリカであるケージ型シリカ多孔体（実施例ではKIT-5）を除去した後も、レプリカの規則構造を維持していることを示す。

なお、図 5 (b) に示される回折パターンが残留KIT-5 によるものでないことを確認するため、酸素雰囲気中でICYについて熱重量測定を行った。いずれのICY-1、ICY-2 および ICY-1' も残留KIT-5 は、1 重量%～1.5 重量%程度であることが分かった。このことより、図 5 (b) のX線回折パターンは、残留KIT-5 によるものではないことを確認した。

以上より、用いるKIT-5 によって得られるICYの格子定数が異なることが分かった。より詳細には、格子定数 a_0 の大きなKIT-5 を選択することによって、格子定数の大きなICYを得ることができることが分かった。好ましいKIT-5 の格子定数 a_0 の範囲は、 $17 < a_0$ (nm) < 22 である。

図6は、ICY-1の(a)空孔に平行な面、および、(b)断面の顕微鏡写真である。図6において、コントラストの明るい縞は、細孔壁(例えば、図3の310または320)を示し、コントラストの暗い縞は、細孔(例えば、図3の距離 D_2 で示される空間)を示す。図6(a)および(b)より得られたICY-1が、規則性の高い構造と、細孔分布とを有していることが分かった。

なお、これらの像には、明るいスポットが規則正しく並んでおり(図6中の挿入図)、ケージ型の多孔性構造を有していることが確認された。なお、ICY-2においても同様の顕微鏡写真が得られたが、ICY-1'は、細孔がつぶれており規則性は見られなかった。これは、比較的低温で焼成したKIT-5-100を用いた場合、内部に残存するミクロポアによって、KIT-5-100がレプリカとして安定に機能しなかったためである。

図7は、ICY-1、ICY-2およびICY-1'の(a)窒素吸脱着等温線および(b)細孔分布を示す図である。図7(a)に示されるように、ICY-1およびICY-2の窒素吸脱着等温線は、H2型(IUPAC分類におけるIV型)のヒステリシスを示した。このことは、ICY-1およびICY-2中にメソポア(2~50 nmの直径を有する細孔)が存在し、相対圧力0.5~0.8において毛管凝縮に起因する窒素吸着が生じていることを示唆している。

一方、ICY-1'の窒素吸脱着等温線は、I1型(IUPAC分類)であり、ヒステリシスを示さなかった。このことは、ICY-1'中に細孔がないか、または、マイクロポア(2 nm以下の直径を有する細孔)が存在するかを示している。このことは、ICY-1'の窒素吸着量が、ICY-1およびICY-2の窒素吸着量に比べて大幅に少ないことに寄与している。

次いで、図7(a)の窒素吸脱着等温線それぞれよりBETの式を用いて、ICY-1、ICY-2およびICY-1'の比表面積および孔容量を求めた。それらの結果を表2に示す。

ICY-1'は、細孔がないか、または、マイクロポアが存在する程度であるため、比表面積は $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、孔容量は $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であった。しかしながら、内部にメソポアを有するICY-1およびICY-2は、 $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比較的大きな比表面積、および、 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の比較的大きな孔容量を有していることが分かった。特に、 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の孔容量を有するICY-1は、従来の炭素多孔体よりも孔容量が大きく、生体分子等の大きな構造を有する物質の吸着(固定)に有利であり得る。再度、表1および表2を参照すると、比表面積が小さいKIT-5を用いるほど、大きな比表面積を有するICYが得られたこと分かった。

また、これにともなって、大きな孔容量のKIT-5を用いるほど、大きな孔容量を有するICYが得られたことが分かった。好ましくは、用いるKIT-5の比表面積 s は、 $450 < s \text{ (m}^2/\text{g)} < 690$ の範囲を満たす。

図7(b)は、図7(a)の窒素吸脱着等温線それぞれの孔容量から求めた細孔分布である。ここで求めた細孔径 D_1 は、図3を参照して説明した距離 D_1 と同様である。この結果を表2に示す。

図7(b)より、ICY-1の細孔径 D_1 は、5.2 nmであり、ICY-2の細孔径 D_1 は、4.0 nmであることが分かった。一方、ICY-1'は、明瞭な細孔分布を示さなかった。図7(a)および(b)、ならびに、顕微鏡写真(図示せず)から、ICY-1'は、細孔(わずかにマイクロポアを含む)を有さず、その構造が一部崩壊していることが分かった。

これは、表1を参照して、用いたKIT-5-100のチャネル径がその比表面積に対して小さすぎたため、KIT-5-100がレプリカとして安定に機能しなかったためである。したがって、図3に示すような安定した構造を有するICYを確実に得るためには、上述のKIT-5の好ましい比表面積に加えて、 $4 < d_2 \text{ (nm)} < 6$ の好ましいチャネル径の範囲を満たすKIT-5を用いることである。

次いで、細孔径 D_1 からケージ径 D_2 (すなわち、図3の距離 D_2 に相当)を次式(1)を用いて求めた。

$$D_2 = a_0 \times (6\varepsilon / \pi \nu)^{1/3} \quad \dots (1)$$

式(1)において、 a_0 はICYの格子定数(nm)、 ε は細孔の体積分率、 ν は単位格子中の細孔の数(空間群 F_{m3m} の場合 $\nu = 4$ である)である。得られた結果を表2に示す。

ICY-1のケージ径 D_2 は、13.5 nmであり、ICY-2のケージ径 D_2 は、12.3 nmであった。少なくとも上記の比表面積およびチャネル径の条件を満たすKIT-5を用いれば、実用の際する細孔径 D_1 およびケージ径 D_2 (すなわち、 $4 \leq D_1 \text{ (nm)} \leq 6$ 、および、 $9 \leq D_2 \text{ (nm)} \leq 15$)を有するICYが得られる。

以上、実施例1、2および比較例1より、シリカ多孔体中のケイ素(Si)と炭素源中の炭素(C)とのモル比が一定である(例えば、 $C/Si = 1.5$)場合、安定であり、比表面積および孔容量の大きなICYを得るためには、適切なレプリカを選択することが重要であることが示唆された。特に、比表面積、孔容量およびケージ径の大きなICYを得るためには、格子定数の大きなレプリカを用いることが有効であり得る。より詳細には、比表面積 s が、 $450 < s \text{ (m}^2$

／g) < 690 の範囲を満たし、かつ、チャネル径 d_2 が、 $4 < d_2 \text{ (nm)} < 6$ を満たすKIT-5 をレプリカとして用いることが望ましい。

図8は、ICY-1、ICY-3、ICY-4およびICY-2' のX線回折パターンを示す図である。図5 (b) に示したICY-1と同様に、ICY-3およびICY-4において、 $2\theta = 0.7 \sim 3$ の範囲において、面心立方格子(空間群Fm3m)の(111)、(200)および(220)の回折に相当するピークを有するX線回折パターンが確認された。これらのX線回折パターンにおいて回折ピークの実質的なシフトは見られなかった。一方、ICY-2' は、面心立方格子のX線回折パターンを示さなかった。

回折ピーク(111)から格子定数 a_0 を求めた。

それぞれの結果を表2に示す。図5および表2を参照して上述したように、用いたレプリカ(ここではKIT-5-150)の格子定数 a_0 は20.7 nmであった。ICY-1、ICY-3およびICY-4の格子定数 a_0 は、それぞれ20.68 nm、19.98 nmおよび19.48 nmとKIT-5の格子定数と同様の値を有していた。

一方、ICY-2' の格子定数 a_0 は、7.03 nmとKIT-5の構造を反映していないことが分かった。以上より、同一のレプリカを用いた場合、シリカ多孔体中のケイ素(Si)と炭素源中の炭素(C)とのモル比が結晶構造の安定性に寄与していることが示唆された。

図9は、ICY-1、ICY-3、ICY-4およびICY-2' の窒素吸脱着等温線を示す図である。図9に示されるように、いずれの窒素吸脱着等温線も、H2型(IUPAC分類におけるIV型)のヒステリシスを示した。このことは、ICY-1、ICY-3、ICY-4およびICY-2' 中にメソポア(2~50 nmの直径を有する細孔)が存在し、相対圧力0.5~0.8において毛管凝縮に起因する窒素吸着が生じていることを示唆している。しかしながら、図8で説明したように、ICY-2' は、KIT-5に基づく構造を有しておらず、KIT-5とは異なる構造のメソポアを有しているものと思われる。

これら窒素吸脱着等温線に基づいて、比表面積、孔容量、細孔径 D_1 ならびにケージ径 D_2 を求めた。それらの結果を表2に示す。表2に示されるように、ICY-1、ICY-3およびICY-4の比表面積、孔容量、細孔径 D_1 およびケージ径 D_2 は、それぞれ、 $1515 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 5.2 nm および 15.0 nm 、 $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $2.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 5.2 nm および 14.5 nm 、および $1365 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 5.6 nm および 14.0 nm であった。特に、ICY-3は、従来知られている炭素多孔体の中で最も大きな比表面積および孔容量を有していることが分かった。

これらの結果から、同一のレプリカを用いた場合、シリカ多孔体中のケイ素（Si）と炭素源中の炭素（C）とのモル比を変化させることによって、ICYの構造、特に、比表面積および孔容量が変化し得ることがわかった。詳細には、シリカ多孔体中のケイ素（Si）に対して炭素源中の炭素（C）が多くなるにしたがって、比表面積および孔容量ともに減少することが分かった。このことから、KIT-5を用いた場合、上記モル比は、関係 $0.8 < C/Si < 3.0$ を満たし、より好ましくは、関係 $0.85 \leq C/Si \leq 0.95$ を満たす。

表 2；

実施例	格子定数 a_0 (nm)	ショ糖/KIT-5 モル比(C/Si)	比表面積 (m^2/g)	孔容量 (cm^3/g)	細孔径 D_1 (nm)	ケージ径 D_2 (nm)
実施例1	20.68	1.5	1515	2.0	5.2	15.0
実施例2	18.2	1.5	1410	1.5	4.0	12.8
比較例1	16.8	1.5	475	0.35	—	9.4
実施例3	19.98	0.9	1600	2.10	5.2	14.5
実施例4	19.48	2.4	1365	1.80	5.6	14.0
比較例2	7.03	4.0	1125	1.47	5.8	—

図10は、ICY-3およびICY-4のタンパク質（リゾチーム）の吸着特性を示す図である。いずれの吸着特性も、次式（2）の吸着等温線に一致した。

$$n_s = K n_m c / (1 + K c) \quad \dots (2)$$

式（2）において、 n_s は炭素多孔体へのリゾチームの吸着量、 K はLangmuir定数、 n_m は単分子層の飽和吸着量、 c はリゾチーム濃度である。上記式（2）から求めたICY-3およびICY-4の飽和吸着量は、それぞれ $26.5 \mu mol/g$ および $23.8 \mu mol/g$ であった。一方、既知のCMKの飽和吸着量は $22.9 \mu mol/g$ であった。

上記 $26.5 \mu mol/g$ の飽和吸着量は、従来の炭素多孔体で得られている最高値よりも15%以上高いものであった。このことから、孔容量・比表面積の大きな炭素多孔体は、サイズの大きな生体分子（タンパク質、核酸、多糖類）の吸着、回収、除去、固定化に優れたものであることがわかる。

図11は、ICY-3によるタンパク質（リゾチーム）の吸着前後における赤外吸収スペクトルを示す図である。図11において吸着前のリゾチームの赤外吸収スペクトルを一点鎖線で示し、ICY-3に吸着されたリゾチームの赤外吸収スペクトルを点線で示す。図11より、ICY-3に吸着後のリゾチームの赤外吸収スペクトルは、吸着前のリゾチームの赤外吸収スペクトルとほぼ同様であっ

た。また、アミド I およびアミド I I 帯域における吸高度の吸着前後における変化は見られなかった。これにより、I C Y に吸着したリゾチームは、吸着後も I C Y と反応することなく安定であることが示唆された。このことは、I C Y に吸着後のリゾチームを用いて、リゾチームに特定の反応を示す物質を検出する、分子認識素子として応用可能であることを示唆している。また、上述の生体分子を固定化したものは、固定化後も生体分子が安定に維持されるので、汚染物質を消化するリアクターや有害物質の高感度検出に向けたセンサーなどへの応用が期待される。

産業上の利用可能性

本発明による製造方法によれば、複数の孔が三次元的に規則的かつ対称に位置したケージ型シリカ多孔体をレプリカとして用いる。このようなケージ型シリカ多孔体は、従来用いられているレプリカの比表面積および孔容量よりも小さな比表面積および孔容量を有するため、得られる炭素多孔体は、従来よりも大きな孔容量および比表面積を有することができる。また、このようなケージ型シリカ多孔体と炭素源とは、所定のモル比（すなわち、 $0.8 < C/S_i < 3.0$ ）を満たすように混合されるので、炭素同士の癒着のない規則性の高い炭素多孔体が得られる。このようにして得られた炭素多孔体は、従来よりも吸着力を向上させることができるとともに、従来吸着できなかった大きな物質をも吸着することができる。また、炭素多孔体内への吸着物質の拡散も容易となり得る。このような炭素多孔体は、吸着剤、燃料電池の電極、分子認識素子等のセンサーに応用可能である。

請 求 の 範 囲

1. 炭素多孔体（ICY）を製造する方法であって、
 ケージ型シリカ多孔体と炭素源とを混合する工程であって、前記ケージ型シリカ多孔体は、シリカ骨格と、前記シリカ骨格によって形成された複数の孔と、前記複数の孔のそれぞれを相互に結合する、前記シリカ骨格によって形成されたチャネルとを含み、前記複数の孔は、三次元に規則的かつ対称に位置し、前記複数の孔の直径 d_1 と、前記チャネルの径 d_2 とは、関係 $d_1 > d_2$ を満たし、前記ケージ形シリカ多孔体と前記炭素源とを、前記ケージ形シリカ多孔体中のケイ素（Si）と前記炭素源中の炭素（C）とのモル比（C/Si）が、関係 $0.8 < C/Si < 3.0$ を満たすように混合する、工程と、
 前記混合する工程によって得られた混合物を加熱する工程と、
 前記加熱する工程によって得られた反応物から前記ケージ形シリカ多孔体を除去する工程とを包含する、方法。
2. 前記ケージ形シリカ多孔体は、KIT-5である、請求項1に記載の方法。
3. 前記KIT-5の比表面積 s は、 $450 < s \text{ (m}^2/\text{g)} < 690$ である、請求項2に記載の方法。
4. 前記KIT-5の距離 d_2 は、 $4 < d_2 \text{ (nm)} < 6$ である、請求項3に記載の方法。
5. 前記KIT-5の距離 d_1 は、 $10 < d_1 \text{ (nm)} < 14$ である、請求項4に記載の方法。
6. 前記炭素源は、化学式 $C_lH_mO_n$ （ただし、 l 、 m 、 n は、0または正の整数であり、 $l \neq 0$ である）を満たす、請求項1に記載の方法。
7. 前記化学式 $C_lH_mO_n$ を満たす炭素源は、糖類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、エーテル類、および、炭化水素類からなる群から選択される、請求項6に記載の方法。
8. 前記糖類は、ショ糖またはブドウ糖である、請求項7に記載の方法。
9. 前記アルコール類は、オクタノール、ヘキサンジオール、および、ベンジルアルコールからなる群から選択される、請求項7に記載の方法。
10. 前記アルデヒド類は、アセトアルデヒドまたはブチルアルデヒドである、請求項7に記載の方法。

1 1. 前記ケトン類は、ジブチルケトンまたはシクロヘキサノンである、請求項 7 に記載の方法。

1 2. 前記カルボン酸類は、酪酸または吉草酸である、請求項 7 に記載の方法。

1 3. 前記エーテル類は、ジブチルエーテルまたはジオキサンである、請求項 7 に記載の方法。

1 4. 前記炭化水素類は、ドデカン、アダマンタン、および、ナフタレンからなる群から選択される、請求項 7 に記載の方法。

1 5. 前記ケージ形シリカ多孔体中のケイ素 (S i) と前記炭素源中の炭素 (C) とのモル比 ($C/S i$) は、関係 $0.85 \leq C/S i \leq 0.95$ を満たす、請求項 1 に記載の方法。

1 6. 前記加熱する工程は、第 1 の温度で前記混合物を重合化する工程と、前記第 1 の温度よりも高い第 2 の温度で前記混合物を炭化する工程とをさらに包含する、請求項 1 に記載の方法。

1 7. 前記重合化する工程は、大気中、 $70^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲から選択される前記第 1 の温度で 5 時間～8 時間、前記混合物を加熱する、請求項 1 6 に記載の方法。

1 8. 前記重合化する工程は、大気中、 $140^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ の温度範囲から選択される温度で 5 時間～8 時間、前記混合物をさらに加熱する、請求項 1 7 に記載の方法。

1 9. 前記炭化する工程は、窒素雰囲気下または不活性ガス雰囲気下、 $700^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度範囲から選択される前記第 2 の温度で 4 時間～8 時間、前記混合物を加熱する、請求項 1 6 に記載の方法。

2 0. 前記除去する工程は、フッ酸またはアルカリ水溶液を用いて前記反応物をろ過する、請求項 1 に記載の方法。

2 1. 前記除去する工程の後に、前記反応物を洗浄し、乾燥する工程をさらに包含する、請求項 1 に記載の方法。

2 2. 炭素原子を含む炭素骨格からなる炭素多孔体 (I C Y) であって、
前記炭素骨格は、炭素主部と前記炭素主部のそれぞれを相互に結合する炭素結合部とを含み、前記炭素主部間の距離 D_1 と、前記炭素結合部間との距離 D_2 とは、

関係 $D_1 < D_2$ を満たし、前記炭素主部は、三次元に規則的かつ対称に位置し、
前記炭素多孔体の比表面積は $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ／または、前記炭素多孔体の孔容量は $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である、炭素多孔体。

23. 前記距離 D_1 と前記距離 D_2 とは、それぞれ、 $4 \leq D_1 (\text{nm}) \leq 6$ 、および、 $9 \leq D_2 (\text{nm}) \leq 15$ である、請求項22に記載の炭素多孔体。

24. 前記炭素主部は、面心立方となるように位置している、請求項22に記載の炭素多孔体。

25. 前記炭素多孔体の比表面積は、 $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ／または、前記炭素多孔体の孔容量は $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である、請求項22に記載の炭素多孔体。

26. 炭素原子を含む炭素骨格からなる炭素多孔体（ICY）を含む吸着剤であって、前記炭素骨格は、炭素主部と前記炭素主部のそれぞれを相互に結合する炭素結合部とを含み、前記炭素主部間の距離 D_1 と、前記炭素結合部間との距離 D_2 とは、関係 $D_1 < D_2$ を満たし、前記炭素主部は、三次元に規則的かつ対称に位置し、前記炭素多孔体の比表面積は $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ／または、前記炭素多孔体の孔容量は $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である、吸着剤。

27. 前記距離 D_1 と前記距離 D_2 とは、それぞれ、 $4 \leq D_1 (\text{nm}) \leq 6$ 、および、 $9 \leq D_2 (\text{nm}) \leq 15$ である、請求項26に記載の吸着剤。

28. 前記炭素主部は、面心立方となるように位置している、請求項26に記載の吸着剤。

29. 前記炭素多孔体の比表面積は、 $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ／または、前記炭素多孔体の孔容量は $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である、請求項26に記載の吸着剤。

30. 炭素原子を含む炭素骨格からなる炭素多孔体（ICY）と、前記炭素多孔体に固定された生体分子とを含む生体分子素子であって、前記炭素骨格は、炭素主部と前記炭素主部のそれぞれを相互に結合する炭素結合部とを含み、前記炭素主部間の距離 D_1 と、前記炭素結合部間との距離 D_2 とは、関係 $D_1 < D_2$ を満たし、前記炭素主部は、三次元に規則的かつ対称に位置し、前記炭素多孔体の比表面積は $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ／または、前記炭素多孔体の孔容量は $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、

前記生体分子は、前記炭素主部と前記炭素結合部とによって形成された孔内に固定されており、前記生体分子は、所定の物質と反応する、生体分子素子。

31. 前記距離 D_1 と前記距離 D_2 とは、それぞれ、 $4 \leq D_1 \text{ (nm)} \leq 6$ 、および、 $9 \leq D_2 \text{ (nm)} \leq 15$ である、請求項30に記載の生体分子素子。
32. 前記生体分子は、タンパク質、核酸、および、多糖類からなる群から選択される、請求項30に記載の生体分子素子。
33. 前記所定の物質は、タンパク質である、請求項30に記載の生体分子素子。
34. 前記タンパク質は、酵素である、請求項33に記載の生体分子素子。
35. 前記酵素は、リゾチームである、請求項34に記載の生体分子素子。
36. 前記炭素主部は、面心立方となるように位置している、請求項30に記載の生体分子素子。
37. 前記炭素多孔体の比表面積は、 $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ/または、前記炭素多孔体の孔容量は $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である、請求項30に記載の生体分子素子。

Fig. 1

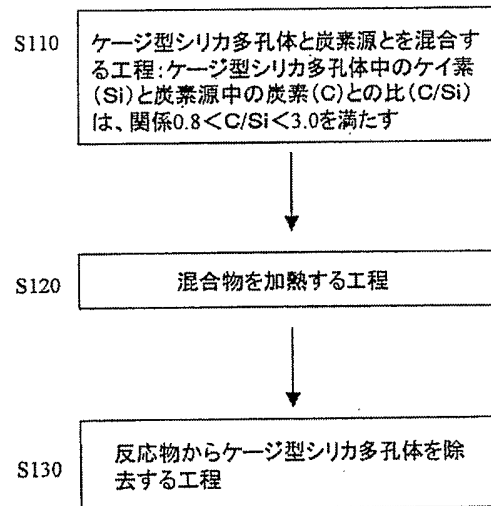


Fig. 2

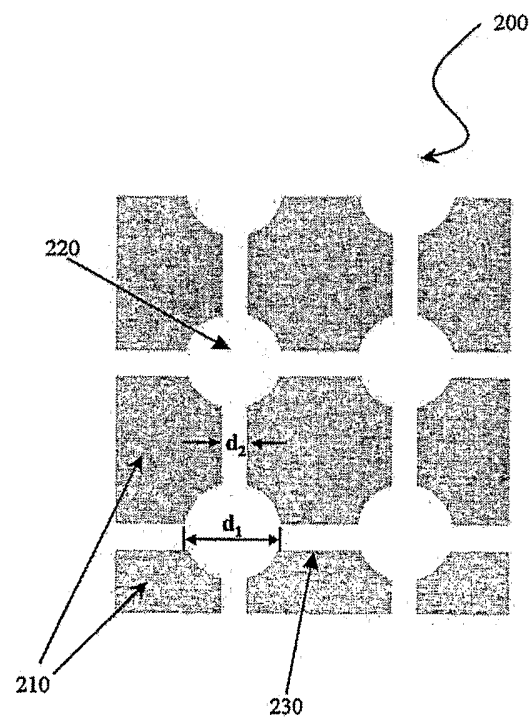


Fig. 3

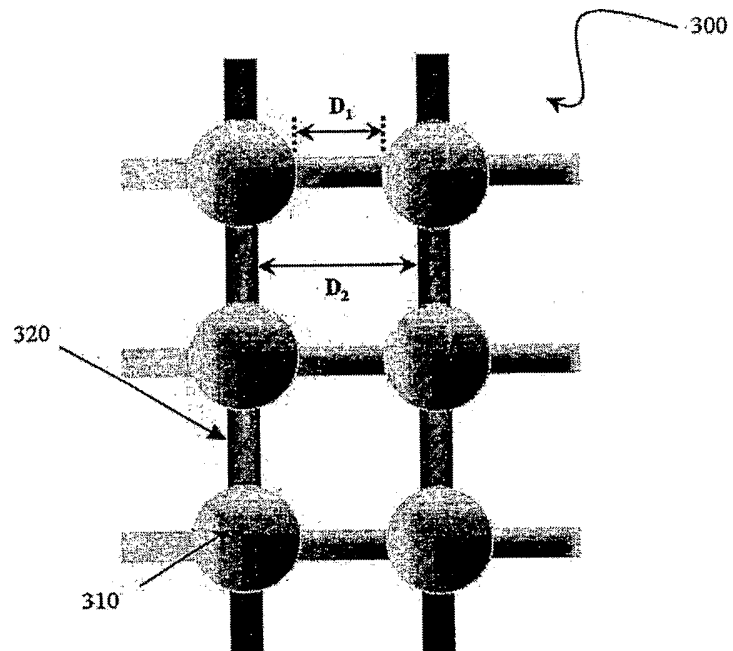


Fig. 4

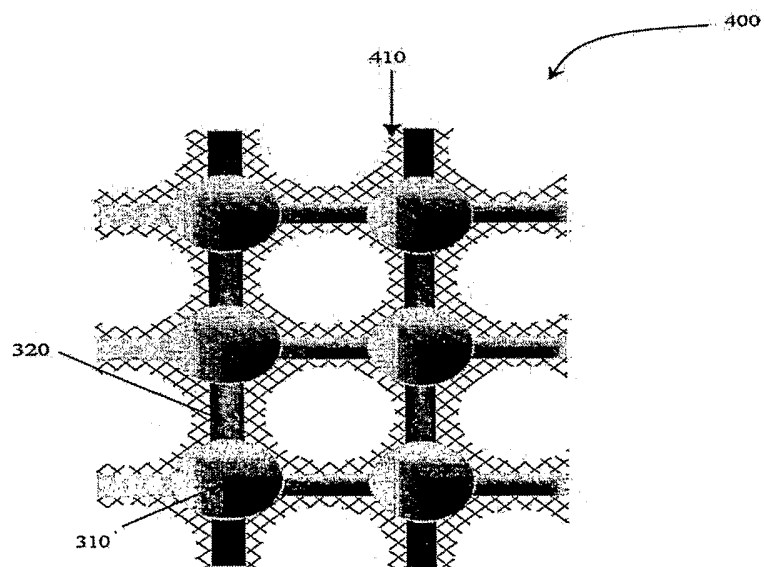


Fig. 5

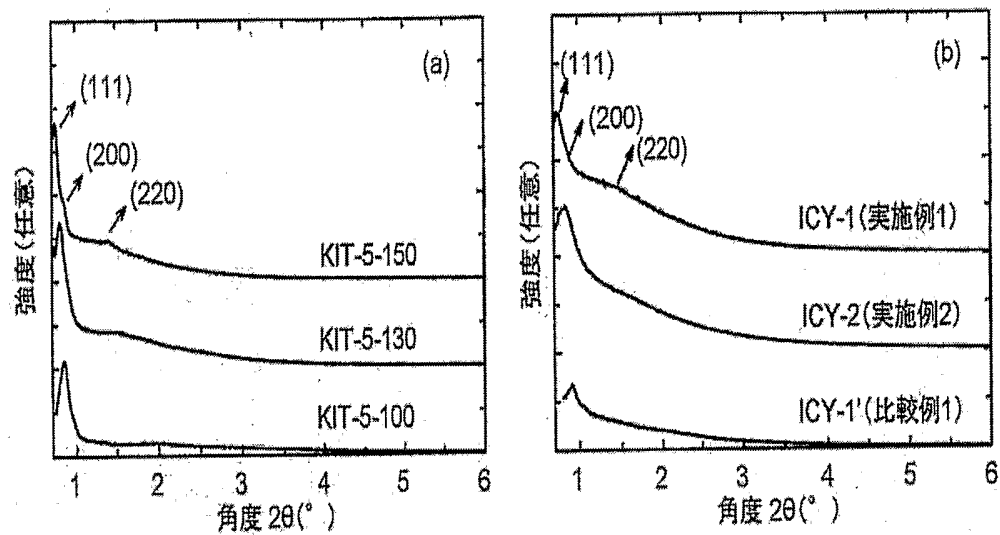


Fig. 6

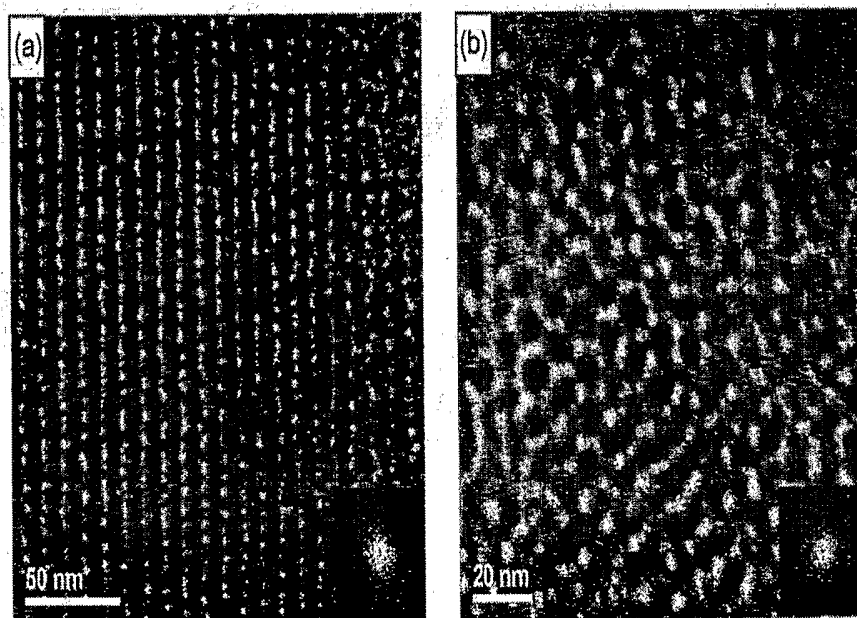


Fig. 7

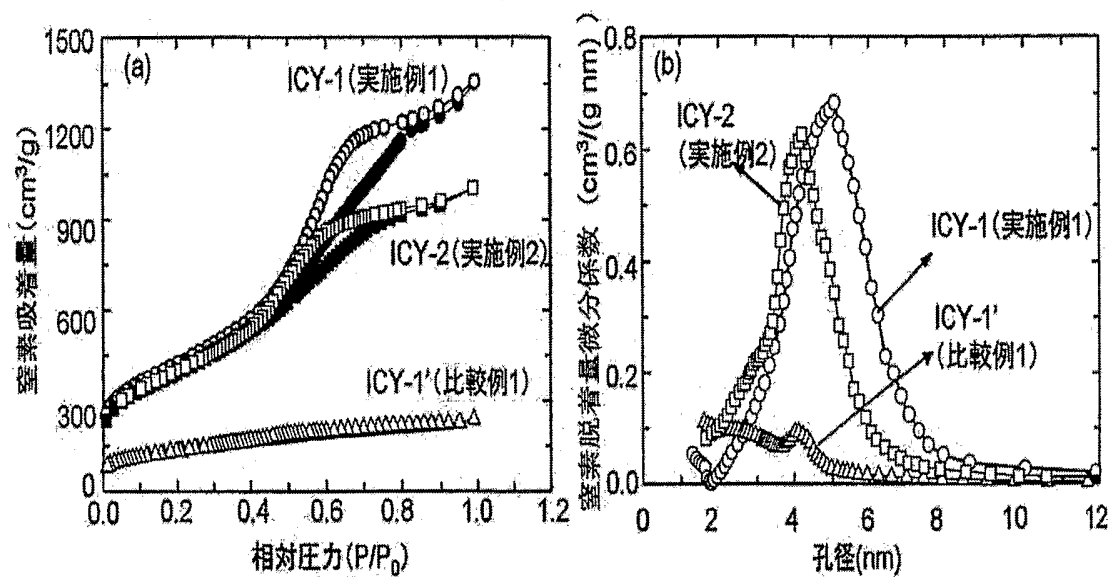


Fig. 8

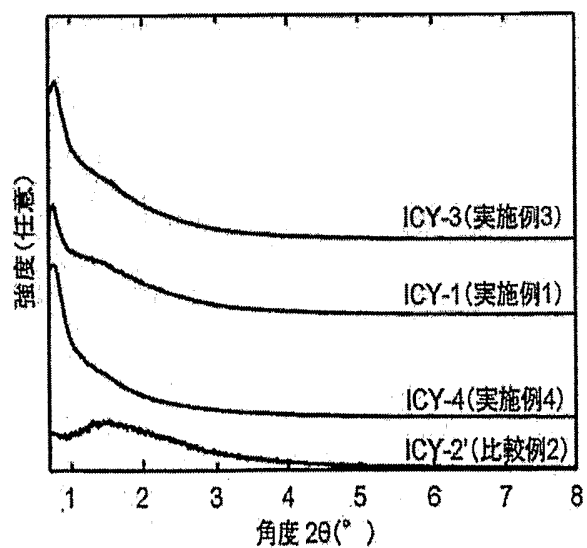


Fig. 9

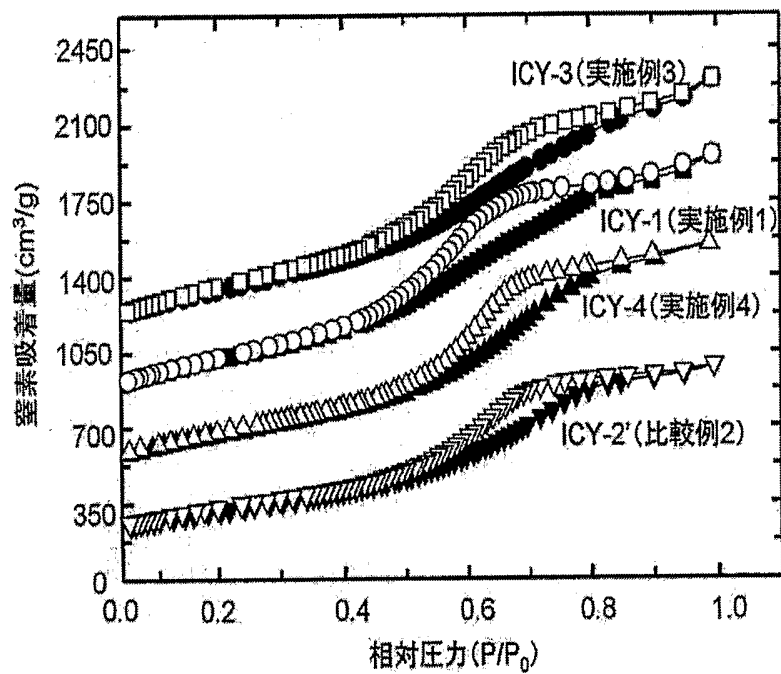


Fig. 10

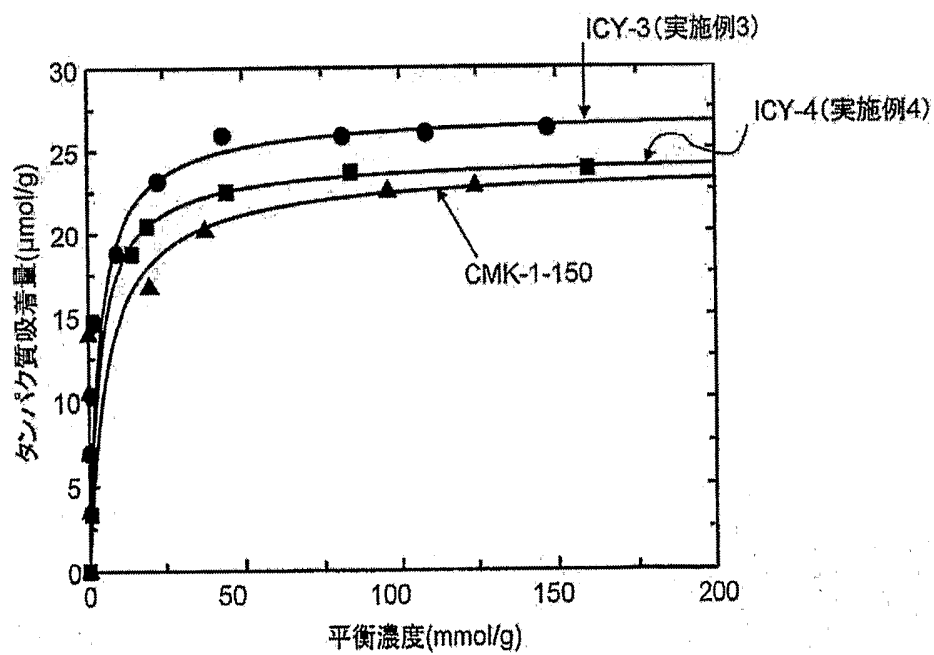


Fig. 11

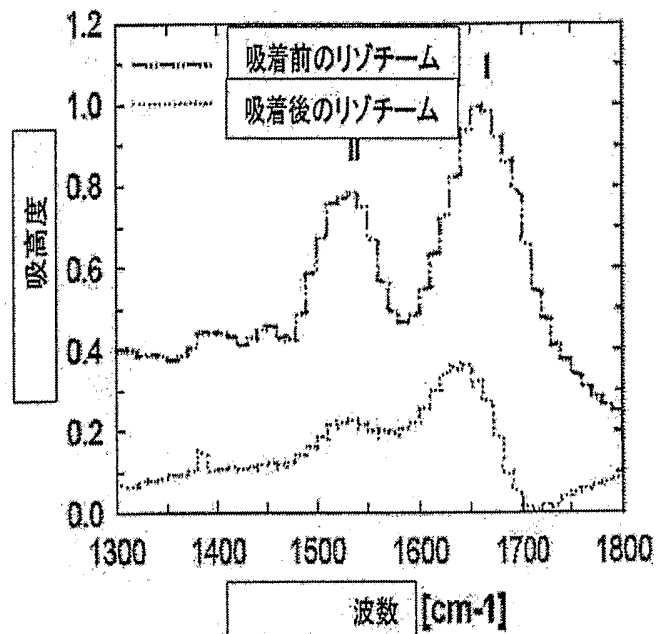
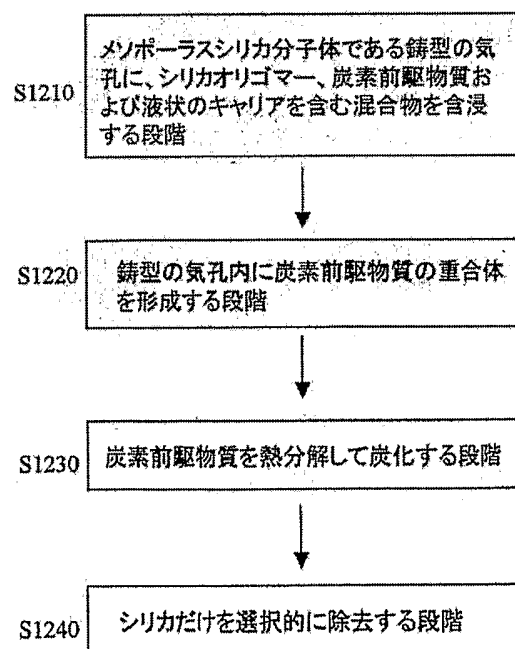


Fig. 12



従来技術

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01), **B01J20/20**(2006.01), **H01M4/86**(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J20/20, C01B31/02, H01M4/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus(JDream2), Science Citation Index Expanded (Web of Science)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-244311 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 02 September, 2004 (02.09.04), Full text & US 6812187 B1 & CN 1521877 A & KR 2004073119 A	1-37
A	JP 2004-161590 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), Full text & US 2004/091415 A1 & KR 2004042142 A	1-37
A	JP 2003-231099 A (Sony Corp.), 19 August, 2003 (19.08.03), Full text (Family: none)	1-37

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
25 April, 2006 (25.04.06)

Date of mailing of the international search report
16 May, 2006 (16.05.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301596

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Jie FAN et al., Cubic Mesoporous Silica with Large Controllable Entrance Sizes and Advanced Adsorption Properties, ANGEW.CHEM.INT.ED., 2003, Vol.42, pages 3146 to 3150	1-37
A	Freddy KLEITZ et al., Large Cage Face-Centered-Cubic Fm3m Mesoporous Silica: Synthesis and Structure, J.PHYS.CHEM. B, 2003, Vol.107, pages 14296 to 14300	1-37
P,X	Ajayan VINU et al., Large pore cage type mesoporous carbon, carbon nanocage: a superior adsorbent for biomaterials, J.MATER.CHEM., 2005, Vol.15, pages 5122 to 5127	1-37

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B31/02 (2006.01), B01J20/20 (2006.01), H01M4/86 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J 20/20, C01B 31/02, H01M 4/86

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDream2), Science Citation Index Expanded (Web of Science)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-244311 A (三星電子株式会社) 2004.09.02 全文、& US 6812187 B1 & CN 1521877 A & KR 2004073119 A	1-37
A	JP 2004-161590 A (三星電子株式会社) 2004.06.10 全文、& US 2004/091415 A1 & KR 2004042142 A	1-37
A	JP 2003-231099 A (ソニー株式会社) 2003.08.19 全文、(ファミリーなし)	1-37

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 4 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 5 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

9 2 7 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Jie FAN et al, Cubic Mesoporous Silica with Large Controllable Entrance Sizes and Advanced Adsorption Properties, ANGEW.CHEM.INT.ED., 2003, vol.42, p.3146-3150	1-37
A	Freddy KLEITZ et al, Large Cage Face-Centered-Cubic Fm3m Mesoporous Silica: Synthesis and Structure, J.PHYS.CHEM. B, 2003, vol.107, p.14296-14300	1-37
P,X	Ajayan VINU et al, Large pore cage type mesoporous carbon, carbon nanocage: a superior adsorbent for biomaterials, J.MATER.CHEM., 2005, vol.15, p.5122-5127	1-37