



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106413874 B

(45)授权公告日 2020.05.15

(21)申请号 201580024616.5

(22)申请日 2015.03.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106413874 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(30)优先权数据

61/951,228 2014.03.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.11.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2015/000155 2015.03.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/135068 EN 2015.09.17

(73)专利权人 LES创新材料公司

地址 加拿大魁北克省

(72)发明人 玛蒂尔德·戈瑟兰

采·甘托·加米斯 纳迪·布瑞迪

(续)

(74)专利代理机构 北京三高永信知识产权代理  
有限责任公司 11138

代理人 闫小刚

(51)Int.Cl.

B01J 13/00(2006.01)

A62D 3/02(2007.01)

C01B 32/154(2017.01)

C01B 32/16(2017.01)

C01B 32/15(2017.01)

C01B 32/184(2017.01)

C01B 32/205(2017.01)

C01B 33/12(2006.01)

C02F 3/00(2006.01)

C12N 11/00(2006.01)

(续)

(56)对比文件

JP 2010037150 A, 2010.02.18,

WO 2011108530 A1, 2011.09.09,

CN 103579625 A, 2014.02.12,

JP 2004142097 A, 2004.05.20,

审查员 曹发

权利要求书3页 说明书33页 附图8页

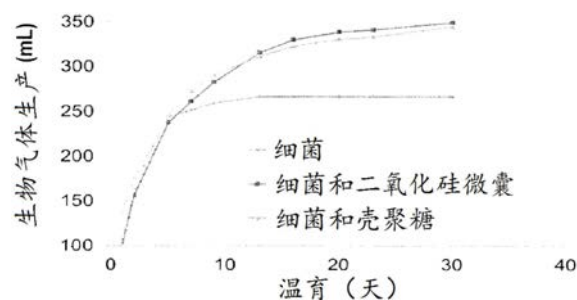
### (54)发明名称

用于制备二氧化硅-碳同素异形体复合材料及其使用方法

### (57)摘要

本文件描述了碳同素异形体-二氧化硅复合材料,所述碳同素异形体-二氧化硅复合材料包含二氧化硅微胶囊和附着于所述二氧化硅微胶囊的碳同素异形体,所述二氧化硅微胶囊包含具有约50nm至约500  $\mu\text{m}$ 的厚度的二氧化硅壳体和多个孔,所述壳体形成具有约0.2  $\mu\text{m}$ 至约1500  $\mu\text{m}$ 的直径,并且具有约0.001g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>的密度的胶囊,其中所述壳体包含约0%至约70%的Q3构型,和约30%至约100%的Q4构型,或其中所述壳体包含约0%至约60%的T2构型和约40%至约100%的T3构型,或其中所述壳体包含其T和Q构型的组合,并且其中所述胶囊的外表面

被官能团覆盖。还描述了碳同素异形体-二氧化硅复合材料,所述碳同素异形体-二氧化硅复合材料包含附着于二氧化硅部分的碳同素异形体,所述二氧化硅部分包含具有约5nm至约1000nm的直径的二氧化硅纳米颗粒,其中所述二氧化硅纳米颗粒的外表面被官能团覆盖。



[转续页]

[接上页]

(72)发明人 让-弗朗西斯·勒梅  
科西·E·贝雷  
查尔斯·戈德罗特

(51)Int.Cl.  
*C12N 11/14*(2006.01)  
*C12N 3/00*(2006.01)  
*C12P 1/00*(2006.01)

1. 一种用于在溶液中制备包含二氧化硅微胶囊和附着于所述二氧化硅微胶囊的碳同素异形体的碳-同素异形体二氧化硅复合材料的方法, 包括:

a) 在足够的温度下使氧化碳同素异形体与下列物质接触足够的时间, 以在液相中获得形成的碳-同素异形体二氧化硅复合材料:

- 二氧化硅微胶囊, 或
- 在存在用于溶胶-凝胶反应的催化剂的情况下在极性溶剂中的二氧化硅前体,

其中所述二氧化硅微胶囊包含二氧化硅壳体, 所述二氧化硅壳体具有50nm至500 $\mu$ m的厚度和多个孔,

所述壳体形成具有0.2 $\mu$ m至1500 $\mu$ m的直径, 并且具有0.001g/cm<sup>3</sup>至1.0g/cm<sup>3</sup>的密度的胶囊,

其中所述壳体包含0%至70%的Q3构型和30%至100%的Q4构型, 或

其中所述壳体包含0%至60%的T2构型和40%至100%的T3构型, 或

其中所述壳体包含其T和Q构型的组合, 并且

其中所述胶囊的外表面被官能团覆盖。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述催化剂是酸性或碱性催化剂。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述极性溶剂是水、乙醇、丙酮、二甲基甲酰胺、二甲亚砷或其组合。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述二氧化硅前体是烷氧基硅烷。

5. 根据权利要求4所述的方法, 其中所述烷氧基硅烷是甲氧基硅烷、乙氧基硅烷、丙氧基硅烷、异丙氧基硅烷、芳氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷, 或官能性三甲氧基、三乙氧基硅烷、包括氨基丙基硅烷、氨基乙基氨基丙基硅烷的三丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、巯基丙基三乙氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷、氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷、3-[2-(2-氨基乙基氨基)乙基氨基]丙基三甲氧基硅烷、[2(环己烯基)乙基]三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷或上述任何两项或更多项的混合物。

6. 根据权利要求2所述的方法, 其中所述酸性催化剂选自HCl、乙酸和硫酸或其组合。

7. 根据权利要求2所述的方法, 其中所述碱性催化剂选自氢氧化钠、氢氧化钾和氨气或其组合。

8. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述足够的时间是15分钟至48小时。

9. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述足够的温度是24℃至100℃。

10. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述氧化碳同素异形体选自氧化石墨、氧化石墨烯、氧化碳纳米纤维、氧化碳纳米管、氧化C60富勒烯、氧化C70富勒烯、氧化C76富勒烯、氧化C82富勒烯、氧化C84富勒烯及其组合。

11. 根据权利要求2所述的方法, 进一步包括步骤a) 后的步骤b):

b) 清洗所述形成的碳-同素异形体二氧化硅复合材料以除去所述酸性或碱性催化剂和其它杂质, 以获得清洗过的碳-同素异形体二氧化硅复合材料。

12. 根据权利要求11所述的方法, 进一步包括步骤b) 后的步骤c):

c) 从所述液相分离所述清洗过的碳-同素异形体二氧化硅复合材料。

13. 根据权利要求12所述的方法, 进一步包括步骤c) 后的步骤d):

d) 干燥所述清洗过的碳-同素异形体二氧化硅复合材料以获得干燥的碳-同素异形体二氧化硅复合材料。

14. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述二氧化硅微胶囊的所述厚度是50nm至240 $\mu$ m。

15. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述二氧化硅微胶囊的所述直径是0.2 $\mu$ m至500 $\mu$ m。

16. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述二氧化硅微胶囊的所述密度是0.01g/cm<sup>3</sup>至0.5g/cm<sup>3</sup>。

17. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述壳体包含40%Q的构型和60%的Q4构型, 或100%Q4构型。

18. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述孔具有0.5nm至100nm的孔径。

19. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述官能团是羟基基团、氨基基团、苄基氨基基团、氯丙基基团、二硫化物基团、环氧基基团、巯基基团、甲基丙烯酸酯基团、乙烯基基团及其组合。

20. 根据权利要求19所述的方法, 其中所述官能团由有机硅烷提供, 所述有机硅烷选自官能性三甲氧基硅烷、官能性三乙氧基硅烷、官能性三丙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、二-(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷、甲基三乙氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷及其组合。

21. 一种使用等离子体沉积方法制备包含二氧化硅微胶囊和附着于所述二氧化硅微胶囊的碳同素异形体的碳-同素异形体二氧化硅复合材料的方法, 包括:

a) 在存在氮前体、氧前体、或硫前体、或其组合的情况下以足够的功率、浓度和足够的压力使二氧化硅微胶囊与包含碳前体的等离子体生成气体, 或碳前体接触足够的时间, 将碳同素异形体沉积到所述二氧化硅微胶囊的表面上以形成所述碳-同素异形体二氧化硅复合材料;

其中所述二氧化硅微胶囊包含二氧化硅壳体, 所述二氧化硅壳体具有50nm至500 $\mu$ m的厚度和多个孔,

所述壳体形成具有0.2 $\mu$ m至1500 $\mu$ m的直径, 并且具有0.001g/cm<sup>3</sup>至1.0g/cm<sup>3</sup>的密度的胶囊,

其中所述壳体包含0%至70%的Q3构型和30%至100%的Q4构型, 或

其中所述壳体包含0%至60%的T2构型和40%至100%的T3构型, 或

其中所述壳体包含其T和Q构型的组合, 并且

其中所述胶囊的外表面被官能团覆盖。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述碳前体选自环烃、脂肪族烃、支链烃、卤化烃、及其混合物。

23. 根据权利要求22所述的方法, 其中所述脂肪族烃是甲烷。

24. 根据权利要求23所述的方法, 其中以172, 37kPa至517, 11kPa的压力注射所述碳前体。

25. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述等离子体生成气体的流速是0,1slpm至1.5slpm。

26. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述等离子体生成气体的所述流速是0,4slpm至0,9slpm。

27. 根据权利要求21所述的方法, 进一步包括在所述等离子体生成气体中注射含硫的前体、含氮的前体、含氧的前体、含卤素的前体、或其组合。

28. 根据权利要求27所述的方法, 其中所述含硫的前体选自硫酸盐、过硫酸盐、硫化物、亚硫酸盐、氧化硫、有机硫化物、亚硫酸化合物、硫代硫酸盐、硫氰酸盐、异硫氰酸盐、硫酰基化合物、铊化合物、或其组合。

29. 根据权利要求27所述的方法, 其中所述含氮的前体选自氮气、氨气、胺、酰胺、亚胺、铵化合物、叠氮化物、氰酸盐、氰化物、肼、硝酸盐、亚硝酸盐、氮化物、亚硝酰基化合物、异氰酸盐、卤化氮、有机氮化合物、硫氰酸盐、硫脲或其组合。

30. 根据权利要求27所述的方法, 其中所述含氧的前体选自氧气、氧化物、过氧化物、醇、醚、酮、醛、羧酸、醚、酸酐、酰胺、或其组合。

31. 根据权利要求27所述的方法, 其中所述含卤素的前体选自溴化物化合物、氯化物化合物、氟化物化合物、碘化物化合物、卤化物、卤间化合物、或其组合。

32. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述方法包括鞘气体, 并且所述鞘气体选自He、Ne、Ar、Xe、N<sub>2</sub>及其组合。

33. 根据权利要求32所述的方法, 其中所述鞘气体是Ar。

34. 根据权利要求32所述的方法, 其中以172,37kPa至517,11kPa的压力注射所述鞘气体。

35. 根据权利要求34所述的方法, 其中以275,79kPa至413,69kPa的压力注射所述鞘气体。

36. 根据权利要求21所述的方法, 其中载气包含1.7%至8%v/v碳前体蒸气。

37. 根据权利要求36所述的方法, 其中所述载气包含4%至8%v/v碳前体蒸气。

38. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述足够的功率是1至50kW。

39. 根据权利要求38所述的方法, 其中所述足够的功率是5至20kW。

40. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述足够的压力是13,33kPa至61,33kPa。

41. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述足够的时间是1至60分钟。

## 用于制备二氧化硅-碳同素异形体复合材料及其使用方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2014年3月11日提交的美国临时专利申请61/951,228的35USC§119(e)下的优先权,其说明书通过引用方式特此并入。

### 背景技术

#### (a) 技术领域

[0003] 公开的主题主要涉及碳同素异形体-二氧化硅复合材料、其制备方法和其使用方法。

#### (b) 相关现有技术

[0005] 由于其独特的生物化学特性,碳同素异形体已经作为易于在许多专门应用中具有深远影响的新材料出现。作为一个例子,石墨烯(其是六角形排列中的碳原子的一原子厚的片层)具有在室温的约 $5000\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的记录热导率(高于钻石和碳纳米管)、极高的比面积(理论值 $2630\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )、高内在迁移率( $200,000\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )、独特的杨氏模量(约 $1.0\text{TPa}$ )和显著的光学透射率(97.7%)。在这方面,碳同素异形体可以考虑作为用于在其表面上装配感兴趣的颗粒的选择模板。实际上,用特定的化合物和结构,如二氧化硅纳米颗粒或微粒装饰碳同素异形体可以增加其表面官能性和其特性的可调谐性。可以在许多应用中使用所得的材料,所述应用包括电子学、电化学、太阳能电池、生物技术等。然而,至今报告的关于二氧化硅-碳同素异形体复合材料的不同研究主要聚焦于致密二氧化硅颗粒,而不是中空的。

[0006] 在制作此类复合材料中仍然需要设计和使用中空二氧化硅颗粒,其可以充当不同活性剂的储库,所述活性剂包括催化剂、聚合物添加剂和具有特定特性的其它有机、无机或金属化合物。

### 发明内容

[0007] 在制作此类复合材料中使用中空二氧化硅颗粒是非常令人感兴趣的,因为终产物是轻得多的,并且其可以充当不同活性剂的储库,所述活性剂包括催化剂、聚合物添加剂和具有特定特性的其它有机、无机或金属化合物。就应用而言,在本发明中已经特别关注从先前报告的方法(国际专利申请公开文本No.WO2013/078551)获得的二氧化硅微胶囊或上文提及的二氧化硅-碳同素异形体微粒作为先进材料的用途和其在生物技术中作为微生物和酶的载体和用于吸附应用的用途。

[0008] 根据一个实施方案,提供了碳同素异形体-二氧化硅复合材料,所述碳同素异形体-二氧化硅复合材料包含:

[0009] -二氧化硅微胶囊,和

[0010] -使用化学方法(原位或溶液中的后官能化)或物理方法(等离子体沉积)而附着于所述二氧化硅微胶囊的碳同素异形体,

[0011] 所述二氧化硅微胶囊包含二氧化硅壳体,所述二氧化硅壳体具有约50nm至约500μ

m的厚度和多个孔,所述壳体形成具有约0.2 $\mu\text{m}$ 至约1500 $\mu\text{m}$ 的直径并且具有约0.001g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>的密度的胶囊,

[0012] 其中所述壳体可以包含约0%至约70%Q3构型,和约30%至约100%Q4构型,或

[0013] 其中所述壳体可以包含约0%至约60%T2构型和约40%至约100%T3构型,

[0014] 或其中所述壳体可以包含其T和Q构型的组合,并且

[0015] 其中所述胶囊的外表面可以被官能团覆盖。

[0016] 根据另一个实施方案,提供了用于制备碳-同素异形体二氧化硅复合材料的方法,所述方法包括:

[0017] a) 在足够的温度使氧化碳同素异形体与下列物质接触足够的时间,以在液相中获得的形成的碳-同素异形体二氧化硅复合材料:

[0018] -二氧化硅微胶囊,或

[0019] -在存在用于溶胶-凝胶反应的催化剂的情况下在极性溶剂中的二氧化硅前体。

[0020] 根据另一个实施方案,提供了用于制备二氧化硅-碳同素异形体复合材料的等离子体沉积方法,所述方法包括:

[0021] -使预先分散于水溶液或有机溶液中的二氧化硅微胶囊与

[0022] -碳同素异形体前体在足够的时间、压力、浓度和功率下接触以获得粉末形式的形成的二氧化硅-碳同素异形体复合材料。

[0023] 根据另一个实施方案,提供了碳同素异形体-二氧化硅复合材料,所述碳同素异形体-二氧化硅复合材料包含:

[0024] -二氧化硅微胶囊,

[0025] -附着于所述二氧化硅微胶囊的碳同素异形体

[0026] 所述二氧化硅微胶囊包含二氧化硅壳体,所述二氧化硅壳体具有约50nm至约500 $\mu\text{m}$ 的厚度和多个孔,

[0027] 所述壳体形成具有约0.2 $\mu\text{m}$ 至约1500 $\mu\text{m}$ 的直径并且具有约0.001g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>的密度的胶囊,

[0028] 其中所述壳体包含约0%至约70%Q3构型和约30%至约100%Q4构型,或

[0029] 其中所述壳体包含约0%至约60%T2构型和约40%至约100%T3构型,或

[0030] 其中所述壳体包含其T和Q构型的组合,并且

[0031] 其中所述胶囊的外表面可以被官能团覆盖。

[0032] 根据另一个实施方案,提供了碳同素异形体-二氧化硅复合材料,所述碳同素异形体-二氧化硅复合材料包含:

[0033] -附着于二氧化硅部分的碳同素异形体,所述二氧化硅部分包含具有约5nm至约1000nm的直径的二氧化硅纳米颗粒,其中所述二氧化硅纳米颗粒的外表面可以被官能团覆盖。

[0034] 二氧化硅微胶囊的厚度可以是约50nm至约240 $\mu\text{m}$ 。

[0035] 二氧化硅微胶囊的c直径可以是约0.2 $\mu\text{m}$ 至约500 $\mu\text{m}$ 。

[0036] 二氧化硅微胶囊的密度可以是约0.01g/cm<sup>3</sup>至约0.5g/cm<sup>3</sup>。

[0037] 碳同素异形体可以以共价键的形式附着于所述二氧化硅颗粒的所述官能团。

[0038] 碳同素异形体可以非以共价键的形式附着于所述二氧化硅颗粒的表面。

[0039] 二氧化硅颗粒的官能团可以是羟基基团、羧酸基团、硫醇基团、氨基基团、苄基氨基基团、氯丙基基团、二硫化物基团、环氧基基团、巯基基团、甲基丙烯酸酯基团、乙烯基基团及其组合。

[0040] 碳同素异形体可以是官能化的或非官能化的。

[0041] 碳同素异形体的官能团是含氮的官能团、含氧的官能团、含硫的官能团、含卤素的官能团及其组合。

[0042] 含氮的官能团可以是胺基团、酮亚胺基团、醛亚胺基团、酰亚胺基团、叠氮化物基团、偶氮基团、氰酸酯基团、异氰酸酯基团、硝酸酯基团、腈基团、亚硝酸酯基团、亚硝基基团、硝基基团、吡啶基基团及其组合。

[0043] 含硫的官能团可以是硫氢基基团、硫化物基团、二硫化物基团、亚硫酰基基团、磺酰基基团、磺基基团、硫氰酸酯基团、硫羰基基团、硫羧基基团及其组合。

[0044] 含氧的官能团可以是羟基基团、羰基基团、醛基团、羧酸酯基团、羧基基团、酯基团、甲氧基基团、过氧基基团、醚基团、碳酸酯及其组合。

[0045] 含卤素的官能团可以是氟、氯、溴、碘及其组合。

[0046] 碳同素异形体可以是选自石墨、石墨烯、碳纳米纤维、碳纳米管、C60富勒烯、C70富勒烯、C76富勒烯、C82富勒烯、C84富勒烯及其组合。

[0047] 二氧化硅微胶囊的二氧化硅壳体可以包含约40%Q3构型和约60%Q4构型,或约100%Q4构型。

[0048] 二氧化硅微胶囊的孔具有约0.5nm至约100nm的孔径。

[0049] 二氧化硅微胶囊的官能团可以是羟基基团、氨基基团、苄基氨基基团、氯丙基基团、二硫化物基团、环氧基基团、巯基基团、甲基丙烯酸酯基团、乙烯基基团及其组合。

[0050] 官能团由有机硅烷提供,有机硅烷选自官能性三甲氧基硅烷、官能性三乙氧基硅烷、官能性三丙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、二-(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷、甲基三乙氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷及其组合。

[0051] 碳同素异形体-二氧化硅复合材料可以负载有分子。

[0052] 分子可以是荧光分子、磁性颗粒、催化剂分子、生物大分子或其组合。

[0053] 磁性分子可以是磁性纳米颗粒。

[0054] 根据另一个实施方案,可以提供用于在溶液中制备碳-同素异形体二氧化硅复合材料的方法,所述方法包括:

[0055] a) 在足够的温度使氧化碳同素异形体与下列物质接触足够的时间,以在液相中获得形成的碳-同素异形体二氧化硅复合材料:

[0056] • 二氧化硅微胶囊,或

[0057] • 在存在用于溶胶-凝胶反应的催化剂的情况下在极性溶剂中的二氧化硅前体。

[0058] 催化剂可以是酸性或碱性催化剂。

[0059] 极性溶剂可以是水、醇、丙酮、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)或其组合。

[0060] 二氧化硅前体可以是烷氧基硅烷。

[0061] 所述烷氧基硅烷可以是甲氧基硅烷、乙氧基硅烷、丙氧基硅烷、异丙氧基硅烷、芳



氧基硅烷、四甲氧基硅烷(TMOS)、四乙氧基硅烷(TEOS)、四丙氧基硅烷(TPOS)或官能性三甲氧基、三乙氧基硅烷、三丙氧基硅烷包括氨基丙基硅烷、氨基乙基氨基丙基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、缩水甘油氧基丙氧基三甲氧基硅烷、缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、巯基丙基三乙氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷、氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷、3-[2-(2-氨基乙基氨基)乙基氨基]丙基三甲氧基硅烷、[2(环己烯基)乙基]三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷或上述任何两项或更多项的混合物。

[0062] 酸催化剂可以选自HCl、乙酸和硫酸、或其组合。

[0063] 碱催化剂可以选自氢氧化钠、氢氧化钾和氨气、或其组合。

[0064] 足够的时间可以是约15分钟至约48小时。

[0065] 足够的温度可以是约室温(24℃)至约100℃。

[0066] 氧化碳同素异形体可以是选自氧化石墨、氧化石墨烯、氧化碳纳米纤维、氧化碳纳米管、氧化C60富勒烯、氧化C70富勒烯、氧化C76富勒烯、氧化C82富勒烯、氧化C84富勒烯及其组合。

[0067] 方法可以进一步包括步骤a)后的步骤b)：

[0068] b)清洗形成的碳-同素异形体二氧化硅复合材料以除去酸性或碱性催化剂和其它杂质,以获得清洗过的碳-同素异形体二氧化硅复合材料。

[0069] 方法可以进一步包括步骤b)后的步骤c)：

[0070] c)从所述液相分离清洗过的碳-同素异形体二氧化硅复合材料。

[0071] 方法可以进一步包括步骤c)后的步骤d)：

[0072] d)干燥清洗过的碳-同素异形体二氧化硅复合材料以获得干燥的碳-同素异形体二氧化硅复合材料。

[0073] 二氧化硅微胶囊可以包含：

[0074] • 具有约50nm至约500μm的厚度的二氧化硅壳体和多个孔，

[0075] 所述壳体形成具有约0.2μm至约1500μm的直径,并且具有约0.001g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>的密度的胶囊,其中所述壳体包含约0%至约70%Q3构型,和约30%至约100%Q4构型,或其中所述壳体包含约0%至约60%T2构型和约40%至约100%T3构型,或其中所述壳体包含其T和Q构型的组合,并且

[0076] 其中所述胶囊的外表面可以被官能团覆盖；

[0077] 二氧化硅微胶囊的厚度可以是约50nm至约240μm。

[0078] 二氧化硅微胶囊的直径可以是约0.2μm至约500μm。

[0079] 二氧化硅微胶囊的密度可以是约0.01g/cm<sup>3</sup>至约0.5g/cm<sup>3</sup>。

[0080] 壳体可以包含约40%Q3构型和约60%Q4构型,或约100%Q4构型。

[0081] 孔可以具有约0.5nm至约100nm的孔径。

[0082] 官能团可以是羟基基团、氨基基团、苄基氨基基团、氯丙基基团、二硫化物基团、环氧基基团、巯基基团、甲基丙烯酸酯基团、乙烯基基团及其组合。

[0083] 官能团可以由有机硅烷提供,所述有机硅烷选自官能性三甲氧基硅烷、官能性三乙氧基硅烷、官能性三丙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙

烯基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、二-(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷、甲基三乙氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷及其组合。

[0084] 根据另一个实施方案,提供了使用等离子体沉积方法制备碳-同素异形体二氧化硅复合材料的方法,所述方法包括:

[0085] a) 在存在氮前体、氧前体、或硫前体、或其组合的情况下以足够的功率、浓度和足够的压力使二氧化硅微胶囊与包含碳前体的等离子体生成气体,或碳前体接触足够的时间,所述功率、浓度、压力和时间足以将碳同素异形体沉积到所述二氧化硅微胶囊的表面上以形成所述碳-同素异形体二氧化硅复合材料。

[0086] 碳前体可以是选自环烃、脂肪族烃、支链烃、卤化烃、及其混合物。

[0087] 脂肪族烃可以是甲烷。

[0088] 可以以约172,37kPa至约517,11kPa的压力注射碳前体

[0089] 等离子体生成气体的流速可以是约0,1slpm至约1.5slpm。

[0090] 等离子体生成气体的流速可以是约0,4slpm至约0,9slpm。

[0091] 方法可以进一步包括在等离子体生成气体中注射含硫的前体、含氮的前体、含氧的前体、含卤素的前体、或其组合。

[0092] 含硫的前体可以选自硫酸盐、过硫酸盐、硫化物、亚硫酸盐、氧化硫、有机硫化化合物、亚硫酸化合物、硫代硫酸盐、硫氰酸盐、异硫氰酸盐、硫酰基化合物、硫化化合物、或其组合。

[0093] 含氮的前体可以选自氮气(气体N<sub>2</sub>)、氨气、胺、酰胺、亚胺、铵化合物、叠氮化物、氰酸盐、氰化物、肼、硝酸盐、亚硝酸盐、氮化物、亚硝酰基化合物、异氰酸盐、卤化氮、有机氮化合物、硫氰酸盐、硫脲或其组合。

[0094] 含氧的前体可以选自氧气(气体O<sub>2</sub>)、氧化物、过氧化物、醇、醚、酮、醛、羧酸、醚、酸酐、酰胺、或其组合。

[0095] 含卤素的前体可以选自溴化物化合物、氯化物化合物、氟化物化合物、碘化物化合物、卤化物、卤间化合物、或其组合。

[0096] 方法可以包括鞘气体,并且所述鞘气体可以选自He、Ne、Ar、Xe、N<sub>2</sub>及其组合。

[0097] 鞘气体可以是Ar。

[0098] 可以以约172,37kPa至约517,11kPa的压力注射鞘气体。

[0099] 可以以约275,79kPa至约413,69kPa的压力注射鞘气体。

[0100] 载气可以约1.7%至约8%v/v碳前体蒸气。

[0101] 载气可以包含约4%至约8%v/v碳前体蒸气。

[0102] 足够的功率可以是约1至约50kW。

[0103] 足够的功率可以是约5至约20kW。

[0104] 足够的压力可以是约13,33kPa至约61,33kPa。

[0105] 足够的时间可以是约1至约60分钟。

[0106] 根据另一个实施方案,提供了材料,所述材料包含:

[0107] -根据本发明的碳同素异形体-二氧化硅复合材料,

[0108] -二氧化硅微胶囊,

- [0109] 或其组合,以及
- [0110] -细胞、酶、病毒颗粒或其组合,
- [0111] 所述二氧化硅微胶囊包含二氧化硅壳体,所述二氧化硅壳体具有约50nm至约500 $\mu$ m的厚度和多个孔,
- [0112] 所述壳体形成具有约0.2 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m的直径,并且具有约0.001g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>的密度的胶囊,
- [0113] 其中所述壳体可以包含约0%至约70%Q3构型,和约30%至约100%Q4构型,或
- [0114] 其中所述壳体可以包含约0%至约60%T2构型和约40%至约100%T3构型,或
- [0115] 其中所述壳体可以包含其T和Q构型的组合,并且
- [0116] 其中所述胶囊的外表面可以被官能团覆盖。
- [0117] 材料可以用于携带细胞、酶、病毒颗粒或其组合。
- [0118] 细胞可以是原核细胞或真核细胞。
- [0119] 原核细胞可以选自细菌细胞和古细菌细胞。
- [0120] 真核细胞可以选自真菌细胞、原生动物细胞、昆虫细胞、植物细胞和哺乳动物细胞。
- [0121] 壳体可以包含约40%Q3构型和约60%Q4构型,或约100%Q4构型。
- [0122] 二氧化硅微胶囊的孔具有约0.5nm至约100nm的孔径。
- [0123] 官能团可以是羟基基团、氨基基团、苄基氨基基团、氯丙基基团、二硫化物基团、环氧基基团、巯基基团、甲基丙烯酸酯基团、乙烯基基团及其组合。
- [0124] 官能团可以由有机硅烷提供,所述有机硅烷选自官能性三甲氧基硅烷、官能性三乙氧基硅烷、官能性三丙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、二-(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷、甲基三乙氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷及其组合。
- [0125] 根据另一个实施方案,提供了用于制备材料的方法,所述方法包括:
- [0126] a) 使
- [0127] -本发明的碳同素异形体-二氧化硅复合材料,或
- [0128] -二氧化硅微胶囊,
- [0129] 或其组合,
- [0130] 与细胞、酶、或病毒颗粒接触,并且温育以使微生物、酶、或病毒颗粒结合至所述碳同素异形体-二氧化硅复合材料、所述二氧化硅微胶囊或所述其组合足够的时间,
- [0131] 所述二氧化硅微胶囊包含二氧化硅壳体,所述二氧化硅壳体具有约50nm至约500 $\mu$ m的厚度和多个孔,
- [0132] 所述壳体形成具有约0.2 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m的直径,并且具有约0.001g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>的密度的胶囊,
- [0133] 其中所述壳体可以包含约0%至约70%Q3构型,和约30%至约100%Q4构型,或
- [0134] 其中所述壳体可以包含约0%至约60%T2构型和约40%至约100%T3构型,
- [0135] 或其中所述壳体可以包含其T和Q构型的组合,并且
- [0136] 其中所述胶囊的外表面可以被官能团覆盖。

[0137] 壳体可以包含约40%Q3构型和约60%Q4构型,或约100%Q4构型。

[0138] 二氧化硅微胶囊的孔可以具有约0.5nm至约100nm的孔径。

[0139] 官能团可以是羟基基团、氨基基团、苄基氨基基团、氯丙基基团、二硫化物基团、环氧基基团、巯基基团、甲基丙烯酸酯基团、乙烯基基团及其组合。

[0140] 官能团可以由有机硅烷提供,所述有机硅烷选自官能性三甲氧基硅烷、官能性三乙氧基硅烷、官能性三丙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、二-(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷、甲基三乙氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷及其组合。

[0141] 细胞可以选自原核细胞或真核细胞。

[0142] 原核细胞可以选自细菌细胞,和古细菌细胞。

[0143] 真核细胞可以选自真菌细胞、原生动物细胞、昆虫细胞、植物细胞和哺乳动物细胞。

[0144] 细菌细胞可以选自以下门:酸杆菌门、放线菌门、产水菌门、拟杆菌门、嗜热丝菌门、衣原体门、绿菌门、绿弯菌门、产金菌门、蓝藻门、脱铁杆菌门、异常球菌-栖热菌门、网团菌门、迷踪菌门、纤维杆菌门、厚壁菌门、梭杆菌门、芽单胞菌门、黏胶球形菌门、硝化螺旋菌门、浮霉菌门、变形菌门、螺旋体门、互养菌门、无壁菌门、热脱硫杆菌门、热袍菌门、疣微菌门、或其组合。

[0145] 细菌细胞可以选自以下的属:假单胞菌属、红假单胞菌属、不动杆菌属、分枝杆菌属、棒杆菌属、节杆菌属、芽胞杆菌属、黄杆菌属、诺卡尔菌属、无色菌属、产碱菌属、弧菌属、固氮菌属、拜叶林克氏菌属、黄单胞菌属、亚硝化单胞菌属、硝化杆菌属、甲基弯曲菌属、甲基球菌属、放线菌属和甲基杆菌属。

[0146] 古细菌细胞可以是选自以下门:阔古细菌门(Euryarchaeota)、圆齿古细菌门(Crenarchaeota)、硅古细菌门(Korarchaeota)、纳古菌门(Nanoarchaeota)、或其组合。

[0147] 真菌细胞可以是选自以下门,包括芽枝霉门、壶菌亚门、球胶囊菌门、微孢子门、新丽鞭毛菌门、子胶囊菌门、担子菌门、或其组合。

[0148] 真菌细胞可以选自以下属:酵母属、毕赤酵母属、酒香酵母属、耶氏酵母属、假丝酵母属、裂殖酵母属、有孢圆酵母属、接合糖酵母菌曲霉属、根霉属、木霉属、红曲霉属、青霉素、镰孢酶属、地丝菌属、链孢霉属、根毛霉菌属和弯颈霉属。

[0149] 原生动物细胞可以选自以下门:透色门(Percolozoa)、眼虫门、纤毛虫门、米奥塔门(Mioza)、迪脑拉门(Dinoza)、顶复门、奥帕拉泽阿门(Opalozoa)、粘菌虫门、放射虫门、太阳虫门、根足门、新肉足门、网针海绵门、领鞭虫门、粘孢子虫门、单孢子门、无孔目门(Paramyxia)。

[0150] 真核细胞可以是藻类。

[0151] 酶可以选自氧化还原酶、转移酶、水解酶、裂合酶、异构酶、连接酶、聚合酶或其组合。

[0152] 可以在生物反应器中实施所述方法。

[0153] 生物反应器可以选自发酵分批反应器、酶促分批反应器、硝化反应器、消化器反应器、膜生物反应器(MBR)、移动床生物反应器(MBBR)、流化床反应器(FBR)、连续搅拌反应器

(CSTR)、活塞流反应器 (PFR) 和序贯分批反应器 (SBR)。

[0154] 方法可以是厌氧或需氧方法。

[0155] 根据另一个实施方案,提供了从本发明的方法获得的材料。

[0156] 根据另一个实施方案,提供了细胞生长的方法,所述方法包括在无菌生长培养基中温育根据本发明的材料以获得细胞。

[0157] 根据另一个实施方案,提供了用于进行酶促反应的方法,所述方法包括在反应培养基中温育根据本发明的材料。

[0158] 根据另一个实施方案,提供了用于进行发酵反应的方法,所述方法包括在发酵反应培养基中温育根据本发明的材料以获得发酵产物。

[0159] 生长可以是孢子形成反应以获得孢子。

[0160] 根据另一个实施方案,提供了用于被污染的流体的去污的方法,所述方法包括在所述被污染的流体中温育根据本发明的材料。

[0161] 可以在生物反应器中实施方法。

[0162] 生物反应器可以选自发酵分批反应器、酶促分批反应器、硝化反应器、消化器反应器、膜生物反应器 (MBR)、移动床生物反应器 (MBBR)、流化床反应器 (FBR)、连续搅拌反应器 (CSTR)、活塞流反应器 (PFR) 和序贯分批反应器 (SBR)。

[0163] 根据另一个实施方案,提供了用于制备材料的方法,所述方法包括:

[0164] a) 使

[0165] -根据本发明的碳同素异形体-二氧化硅复合材料,或

[0166] -二氧化硅微胶囊

[0167] 或其组合,

[0168] 与分子接触以将所述分子吸附到所述碳同素异形体-二氧化硅复合材料、所述二氧化硅微胶囊或所述其组合,

[0169] 所述二氧化硅微胶囊包含二氧化硅壳体,所述二氧化硅壳体具有约50nm至约500 $\mu$ m的厚度和多个孔,

[0170] 所述壳体形成具有约0.2 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m的直径,并且具有约0.001g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>的密度的胶囊,

[0171] 其中所述壳体可以包含约0%至约70%Q3构型,和约30%至约100%Q4构型,或

[0172] 其中所述壳体可以包含约0%至约60%T2构型和约40%至约100%T3构型,

[0173] 或其中所述壳体可以包含其T和Q构型的组合,并且

[0174] 其中所述胶囊的外表面可以被官能团覆盖。

[0175] 二氧化硅微胶囊的厚度可以是约50nm至约240 $\mu$ m。

[0176] 二氧化硅微胶囊的直径可以是约0.2 $\mu$ m至约500 $\mu$ m。

[0177] 二氧化硅微胶囊的密度可以是约0.01g/cm<sup>3</sup>至约0.5g/cm<sup>3</sup>。

[0178] 壳体可以包含约40%Q3构型和约60%Q4构型,或约100%Q4构型。

[0179] 二氧化硅微胶囊的孔可以具有约0.5nm至约100nm的孔径。

[0180] 官能团可以是羟基基团、氨基基团、苄基氨基基团、氯丙基基团、二硫化物基团、环氧基基团、巯基基团、甲基丙烯酸酯基团、乙烯基基团及其组合。

[0181] 官能团可以由有机硅烷提供,所述有机硅烷选自官能性三甲氧基硅烷、官能性三

乙氧基硅烷、官能性三丙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、二-(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫烷、甲基三乙氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷和苯基三甲氧基硅烷及其组合。

[0182] 分子可以是荧光分子、磁性颗粒、催化剂分子、生物大分子或其组合。

[0183] 下文定义了以下术语。

[0184] 定义

[0185] “烷基”以及具有前缀“烷”的其它基团，如烷氧基和烷酰基意指可以是线性或支链的碳链，及其组合，除非碳链另有定义。烷基基团的例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲和叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基，等等。在规定的碳原子数允许例如C<sub>3-10</sub>的情况下，术语烷基还包括环烷基基团，和直链或支链烷基链与环烷基结构组合的组合。在未规定碳原子数量时，是指C<sub>1-6</sub>。

[0186] “环烷基”是烷基的子集，并且是指具有碳原子的规定数目的饱和碳环状环。环烷基的实例包括环丙基，环丁基，环戊基，环己基，环庚基，环辛基，等等。环烷基通常是单环，除非另有说明。环烷基是饱和的，除非另有定义。

[0187] 术语“烷氧基”指规定的碳原子数(例如，C<sub>1-6</sub>烷氧基)，或此范围内的任何数目[即，甲氧基(MeO-)，乙氧基，异丙氧基等等]的直链或支链烷氧化物。

[0188] 术语“烷基硫代”指规定的碳原子数(例如，C<sub>1-6</sub>烷基硫代)，或此范围内的任何数目[即，甲基硫代(MeS-)，乙基硫基，异丙基硫基等]的直链或支链烷基硫化物。

[0189] 术语“烷基氨基”指规定的碳原子数(例如，C<sub>1-6</sub>烷基氨基)，或此范围内的任何数目[即，甲基氨基、乙基氨基、异丙基氨基、叔丁基氨基等]的直链或支链烷基胺。

[0190] 术语“烷基磺酰基”指规定的碳原子数(例如，C<sub>1-6</sub>烷基磺酰基)，或此范围内的任何数目[即，甲基磺酰基(MeSO<sub>2</sub>·)，乙基磺酰基、异丙基磺酰基等]的直链或支链烷基磺。

[0191] 术语“烷基亚磺酰基”指规定的碳原子数(例如，C<sub>1-6</sub>烷基亚磺酰基)，或此范围内的任何数目[即，甲基亚磺酰基(MeSO-)、乙基亚磺酰基、异丙基亚磺酰基等]的直链或支链烷基亚磺。

[0192] 术语“烷基氧基(烷氧基)羰基”指规定的碳原子数(例如，C<sub>1-6</sub>烷基氧基羰基)，或此范围内的任何数目[即，甲基氧基羰基(MeOCO-)、乙基氧基羰基、或丁基氧基羰基]的本发明的羧酸衍生物的直链或支链酯。

[0193] “芳基”指含有碳环原子的单或多环芳香族环系统。优选的芳基是单环或双环6-10成员芳香族环系统。苯基和萘基是优选的芳基。最优选的芳基是苯基。

[0194] “杂环基”指含有至少一个选自O、S和N的杂原子，进一步包括硫的氧化形式，即SO和SO<sub>2</sub>的饱和或不饱和非芳香族环或环系统。杂环的实例包括四氢呋喃(THF)、二氢呋喃、1,4-二噁烷、吗啉、1,4-二噻烷、哌嗪、哌啶、1,3-二氧戊环、咪唑烷(imidazolidine)、咪唑啉、吡咯啉、吡咯烷(pyrrolidine)、四氢吡喃、二氢吡喃、氧硫杂环戊烷(oxathiolane)、二硫戊环(dithiolane)、1,3-二噁烷、1,3-二噻烷、氧硫杂环己烷(oxathiane)、硫代吗啉、2-氧代哌啶-1-基、2-氧代吡咯烷-1-基、2-氧代氮杂环丁烷-1-基(2-oxoazetidin-1-yl)、1,2,4-噁二噻-5(6H)-酮-3-基(1,2,4-oxadiazin-5(6H)-one-3-yl)，等。

[0195] “杂芳基”是指含有至少一个选自O、S和N的杂原子的芳香族或部分芳香族杂环。

因此,杂芳基包含与不是芳香族的其它种类的环,如芳基、环烷基和杂环基稠合的杂芳基。杂芳基基团的实例包括:吡咯基、异噁唑基(isoxazolyl)、异噻唑基(isothiazolyl)、吡唑基(pyrazolyl)、吡啶基(pyridyl)、噁唑基(oxazolyl),噁二唑基(oxadiazolyl)(特别是,1,3,4-噁二唑-2-基(1,3,4-oxadiazol-2-yl)和1,2,4-噁二唑-3-基(1,2,4-oxadiazol-3-yl)),噻二唑基(thiadiazolyl),噻唑基(thiazolyl),咪唑基(imidazolyl),三唑基(triazolyl),四唑基(tetrazolyl),呋喃基(furyl),三嗪基(triazinyl),噻吩基(thienyl),嘧啶基(pyrimidyl),苯并异噁唑基(benzisoxazolyl),苯并噁唑基(benzoxazolyl),苯并噻唑基(benzothiazolyl),苯并噻二唑基(benzothiadiazolyl),二氢苯并呋喃基(dihydrobenzofuranyl),二氢吲哚基(indolyl),吡嗪基(pyridazinyl),吲唑基(indazolyl),异吲哚基(isoindolyl),二氢苯并噻吩基(dihydrobenzothienyl),吲哚基(indolizyl),噌啉基(cinnolyl),酞嗪(phthalazinyl),喹唑啉基(quinazolinyl),萘啶基(naphthyridinyl),咔唑基(carbazolyl),苯并二氧戊环基(benzodioxolyl),喹喔啉基(quinoxalyl),嘌呤基(purinyl),呋咱基(furazanyl),异苄基呋喃基(isobenzylfuranyl),苯并咪唑基(benzimidazolyl),苯并呋喃基(benzofuranyl),苯并噻吩基(benzothienyl),喹啉基(quinolyl),吲哚基(indolyl),异喹啉基(isoquinolyl),二苯并呋喃基(dibenzofuranyl)等。对于杂环基和杂芳基基团,包括含有3-15个原子的环和环系统,形成1-3个环。

[0196] “卤素”指氟、氯、溴和碘。氯化物和氟化物一般是优选的。当在烷基或烷氧基基团上取代卤素时,氟化物是最优选的(例如CF<sub>3</sub>O和CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)。

[0197] 如本文中使用的,术语“组合物”意指涵盖包含规定量的规定成分的产物,以及直接或间接源自规定量的规定成分的组合的任何产物。所述术语就药物组合物而言意图涵盖包含活性成分和构成载体的惰性成分的产物,以及直接或间接源自任何两种或更多种成分的组合、复合或聚集,或者一种或多种成分的解离,或者一种或多种成分的其他类型的反应或相互作用的任何产物。因而,本发明的药物组合物涵盖通过混合本发明的化合物和药学可接受载体制备的任何组合物。通过“药学可接受”或“可接受”,意指载体、稀释剂或赋形剂必须与配制剂的其他成分相容,并且对其接受者无害。

[0198] 术语“生长培养基”是指设计为支持微生物或细胞的生长的液体或凝胶。有两大类生长培养基:那些用于细胞培养物的培养基,该培养基使用源自真核多细胞生物体,如植物、昆虫或动物的特定细胞类型,和用于微生物培养的培养基,该培养基用于培养微生物,如细菌、真菌或藻类。用于微生物的最常见的生长培养基是营养肉汤和琼脂板;专门培养基有时是微生物和细胞培养物生长需要的。称作难养生物体的一些生物体由于复杂的营养要求而需要专门的环境。例如,病毒是专性胞内寄生物,并且需要含有活细胞的生长培养基。因此,术语“生长培养基”是指包括对于其中的微生物、细胞或病毒的生长或维持必需的任何和所有营养物或化合物。

[0199] 术语“反应培养基”或“反应溶液”是指含有发生化学反应的所有必需成分的培养基或溶液。例如,培养基或溶液可以含有盐或矿物质、维持特定pH的化学品(例如缓冲试剂)、化学因子和辅因子等,它们全部可以溶解于溶剂,如水或任何其它合适的溶剂中。根据一个实施方案,反应可以是酶促反应。

[0200] 术语“发酵培养基”是指在存在合适的微生物的情况下可以容易发生发酵的培养

基或溶液。与上文的“生长”培养基相似,发酵培养基可以含有对于支持其中的微生物或细胞的存活必需的所有必需成分(营养物)。

[0201] 术语“病毒颗粒”,又称为“病毒体”或“病毒”意图指由两个或三个部分构成的颗粒:i)由DNA或RNA,即携带遗传信息的长分子生成的遗传材料;ii)保护这些基因的蛋白质壳体;和在一些情况中iii)当它们在细胞外部时围绕蛋白质壳体的脂质包膜。病毒的形状从简单的螺旋和二十面体形式变化为更复杂的结构。平均病毒是平均细菌的的大小的约百分之一。大多数病毒太小以致于不能用光学显微镜直接看到。

[0202] 术语“细胞”是指所有已知的活生物体的基本结构、功能和生物学单元。细胞是可以独立复制,并且经常称作“生命的构件块”的生命的的最小单元。根据本发明,细胞可以是来自原核或真核起源的任何细胞,如细菌细胞或古细菌细胞,以及昆虫、植物、真菌、哺乳动物、或任何其它细胞。

[0203] 在详细描述本发明前,将定义许多术语。如本文中使用的,单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括复数提及物,除非上下文另有明确叙述。

[0204] 注意到,如“优选地”、“通常”和“典型地”等术语在本文中不用于限制要求保护的发明的范围或者暗示某些特征对于要求保护的发明的结构或功能至关重要、必要、或甚至重要。确切地,这些术语仅仅意图突出备选或另外的特征,其可以或可以不在本发明的具体的实施方案中利用。

[0205] 为了描述和限定本发明,注意到术语“基本上”在本文中用于代表固有的不确定性程度,其可以归因于任何定量比较、数值、测量或其它呈现。术语“基本上”在本文中也用于代表定量呈现可以与叙述的参照有所变化,而不导致讨论的主题的基础功能的变化程度。

[0206] 根据选择的实施方案的以下详细描述,如附图中显示,其主题的特征和优点将变得更加明显。如应当认识到,公开和要求保护的主体能够在均不偏离权利要求书范围的前提下在各个方面中修改。因而,应当认为图和描述本质上是阐述性的,而非限制性的,主题的全部范围在权利要求书中列出。

## 附图说明

[0207] 本公开的其它特征和优点在与附图结合理解的以下详细描述出发将变得明显,其中:

[0208] 图1显示了覆盖有二氧化硅纳米颗粒的石墨烯薄片的SEM图像和相应的EDS谱;

[0209] 图2显示了根据本发明的实施方案(表1),使用等离子体沉积方法制备的石墨烯片层的TEM图像;

[0210] 图3显示了根据本发明的实施方案(表2),使用等离子体沉积方法制备的a)二氧化硅微胶囊和b)二氧化硅-石墨烯微粒的SEM图像;

[0211] 图4显示了使用a)  $\text{NH}_3$ 和b)  $\text{N}_2$ 作为氮前体通过等离子体沉积方法用含氮的官能团官能化的二氧化硅-石墨烯复合材料的SEM谱;

[0212] 图5显示了使用 $\text{NH}_3$ 和 $\text{N}_2$ 作为氮前体通过等离子体沉积方法用含氮的官能团官能化的二氧化硅-石墨烯复合材料的XPS谱;

[0213] 图6显示了从a)  $\text{NH}_3$ 和b)  $\text{N}_2$ 作为氮前体来自样品的N 1s峰的XPS高分辨率谱;



[0214] 图7显示了400x放大率的a) 没有载体和b) 具有二氧化硅微胶囊的细菌的光学显微照片;

[0215] 图8显示了a) 1000x和b) 100x放大率的在存在用LB培养基预清洗的二氧化硅微胶囊的情况下的细菌的光学显微照片;

[0216] 图9显示了在用二氧化硅微胶囊和壳聚糖(chitosan) 作为载体的情况下使用细菌中的甲烷的生物生成;

[0217] 图10显示了在存在二氧化硅微胶囊的情况下从发酵获得的蛋白酶的酶促活性;

[0218] 图11显示了用二氧化硅微胶囊的酵母发酵:a) 在温育48小时后,从左到右为样品1至6;b) 在沉积30分钟后,从左到右为样品1至6和c) 在通过颠倒进行盐水清洗后,从左向右为样品2至6;

[0219] 图12显示了a) 100X和b) 1000X放大率的与二氧化硅-碳同素异形体复合微粒一起温育24小时的枯草芽孢杆菌(bacillus subtilis)的光学显微术显微照片;

[0220] 图13显示了在用和不用二氧化硅微胶囊的情况下使用细菌的硝化聚生体的氨气消耗;

[0221] 图14显示了方案1,其是等离子焊炬设备的示意图;

[0222] 图15显示了方案2,其是用于将石墨烯沉积到二氧化硅微胶囊上的不同配置的示意图。

[0223] 应当注意到,贯穿附图,类似的特征以类似的参考数字标识。

## 具体实施方式

[0224] 本发明包括如下描述的两个部分。在第一个部分中,提供了不同的碳同素异形体-二氧化硅复合材料。上文提及的碳同素异形体可以选自石墨、石墨烯、碳纳米纤维、碳纳米管、C60富勒烯、C70富勒烯等。为了制备这些复合材料,已经考虑基于化学或物理方法的不同方法。这些方法包括:

[0225] -用碳同素异形体化学接枝获自国际专利申请公开No.WO2013/078551的二氧化硅微胶囊。

[0226] -通过溶胶-凝胶方法将二氧化硅纳米颗粒对碳同素异形体的表面上的原位合成。

[0227] -使用等离子体沉积的碳同素异形体对二氧化硅微胶囊上的形成和原位包被。

[0228] -使用等离子体沉积的官能化的碳同素异形体对二氧化硅微胶囊上的形成和原位包被。

[0229] 本发明的第二个部分描述了如国际专利申请公开No.WO2013/078551中描述的方式获得的二氧化硅微胶囊或上文获得的二氧化硅-碳同素异形体复合物作为先进材料(例如用于二氧化硅-碳同素异形体微粒的导电和/或导热填充物)的用途和其在生物过程(例如,作为任何类型的细胞的载体,包括微生物,和源自多细胞生物体的真核细胞、酶和/或病毒颗粒)中或用于吸附特定分子的用途。

[0230] 二氧化硅-碳同素异形体复合材料的制备

[0231] 本发明提供了意图用于多种专门应用的各种二氧化硅-碳同素异形体复合材料。为此,已经考虑了产生各种形态学的不同化学或物理方法。

[0232] 化学方法

[0233] 根据一个实施方案,第一种办法牵涉用碳同素异形体化学接枝二氧化硅微胶囊,所述碳同素异形体包括石墨、石墨烯、碳纳米纤维、碳纳米管、C60、C70、C76、C82和C84富勒烯等及其组合。如以国际专利申请公开No.WO2013/078551中描述的方式制备的初始的二氧化硅微胶囊是中空的,并且根据意图的应用,它们的大小范围可以为0.2至1500微米。这些二氧化硅微胶囊在本质上含有其表面上的羟基基团,其允许使用官能性有机硅烷进一步表面修饰(附着官能团,包括氨基、乙烯基、环氧基、二硫化物等)。二氧化硅颗粒表面上的这些官能团的存在对于碳同素异形体的共价连接(covalent tethering)是至关重要的。在用二氧化硅微粒附着前,必须在强氧化条件( $\text{HNO}_3$ 、 $\text{KClO}_3$ 、 $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 等)下氧化碳同素异形体,如由公知的汉默斯方法(Hummers, W. and Offeman, R.; J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1339)描述。这导致各种含有氧化物的种类的形成,包括羟基、羧基和环氧基基团。因而,所得的官能团可以与那些存在于二氧化硅颗粒表面上的官能团共价起反应以获得共价连接的二氧化硅-碳同素异形体复合材料。作为一个例子,利用氧化碳同素异形体表面上存在的羧基,可以考虑各种偶联反应。这些偶联反应需要激活羧酸基团,方法是使用亚硫酰氯( $\text{SOCl}_2$ )、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)-碳二亚胺(EDC)、N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)、2-(7-氮杂-1H-苯并三唑-1-基)-1,1,3,3-四甲基脒六氟磷酸酯(HATU)等。用二氧化硅表面上可用的亲核种如胺或羟基基团,随后的反应经由酰胺或酯的形成而产生共价键合。除了羧酸外,可以通过使用胺官能化的二氧化硅微胶囊在各种条件下的开环反应容易地修饰氧化碳同素异形体表面上存在的环氧基基团。

[0234] 可以用于本发明的微胶囊具有约0.2 $\mu\text{m}$ 至约1500 $\mu\text{m}$ 的平均直径。微胶囊的直径可以是约0.2 $\mu\text{m}$ 至约1500 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约1000 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约1500 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约900 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约800 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约700 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约600 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约500 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约400 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约300 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约200 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约90 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约80 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约70 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约60 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约50 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约40 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约30 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约20 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约15 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约10 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约5 $\mu\text{m}$ ,或约0.2 $\mu\text{m}$ 至约2 $\mu\text{m}$ ,0.5 $\mu\text{m}$ 至约1500 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约1000 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约1500 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约900 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约800 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约700 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约600 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约500 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约400 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约300 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约200 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约90 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约80 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约70 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约60 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约50 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约40 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约30 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约20 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约15 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约10 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约5 $\mu\text{m}$ ,或约0.5 $\mu\text{m}$ 至约2 $\mu\text{m}$ ,1 $\mu\text{m}$ 至约1500 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约1000 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约1500 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约900 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约800 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约700 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约600 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约500 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约400 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约300 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约200 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约90 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约80 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约70 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约60 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约50 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约40 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约30 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约20 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约15 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约10 $\mu\text{m}$ ,或约1 $\mu\text{m}$ 至约5 $\mu\text{m}$ 或约1 $\mu\text{m}$ 至约2 $\mu\text{m}$ ,2 $\mu\text{m}$ 至约1500 $\mu\text{m}$ ,或约2 $\mu\text{m}$ 至约1000 $\mu\text{m}$ ,或约2 $\mu\text{m}$ 至约1500 $\mu\text{m}$ ,或约2 $\mu\text{m}$ 至约900 $\mu\text{m}$ ,或约2 $\mu\text{m}$ 至约800 $\mu\text{m}$ ,或约2 $\mu\text{m}$ 至约700 $\mu\text{m}$ ,或约2 $\mu\text{m}$ 至约600 $\mu\text{m}$ ,或约2 $\mu\text{m}$ 至约500 $\mu\text{m}$ ,或约2 $\mu\text{m}$ 至约400 $\mu\text{m}$ ,或约2 $\mu\text{m}$ 至约300 $\mu\text{m}$ ,或约2 $\mu\text{m}$ 至约200 $\mu\text{m}$ ,或约2 $\mu\text{m}$ 至约100 $\mu\text{m}$ ,或约2 $\mu\text{m}$ 至约90 $\mu\text{m}$ ,或约2 $\mu\text{m}$ 至约80 $\mu\text{m}$ ,或约2 $\mu\text{m}$ 至约

70μm,或约2μm至约60μm,或约2μm至约50μm,或约2μm至约40μm,或约2μm至约30μm,或约2μm至约20μm,或约2μm至约15μm,或约2μm至约10μm,或约2μm至约5μm,3μm至约1500μm,或约3μm至约1000μm,或约3μm至约1500μm,或约3μm至约900m,或约3μm至约800μm,或约3μm至约700μm,或约3μm至约600μm,或约3μm至约500μm,或约3μm至约400μm,或约3μm至约300μm,或约3μm至约200μm,或约3μm至约100μm,或约3μm至约90μm,或约3μm至约80μm,或约3μm至约70μm,或约3μm至约60μm,或约3μm至约50μm,或约3μm至约40μm,或约3μm至约30μm,或约3μm至约20μm,或约3μm至约15μm,或约3μm至约10μm,或约3μm至约5μm,4m至约1500μm,或约4μm至约1000μm,或约4μm至约1500μm,或约4μm至约900μm,或约4μm至约800μm,或约4μm至约700μm,或约4μm至约600μm,或约4μm至约500μm,或约4μm至约400μm,或约4μm至约300μm,或约4μm至约200μm,或约4μm至约100μm,或约4μm至约90μm,或约4μm至约80μm,或约4μm至约70μm,或约4μm至约60μm,或约4μm至约50μm,或约4μm至约40μm,或约4μm至约30μm,或约4μm至约20μm,或约4μm至约15μm,或约4μm至约10μm,或约4μm至约5μm,5μm至约1500μm,或约5μm至约1000μm,或约5μm至约1500μm,或约5μm至约900μm,或约5μm至约800μm,或约5μm至约700μm,或约5μm至约600μm,或约5μm至约500μm,或约5μm至约400μm,或约5μm至约300μm,或约5μm至约200μm,或约5μm至约100μm,或约5μm至约90μm,或约5μm至约80μm,或约5μm至约70μm,或约5μm至约60μm,或约5μm至约50μm,或约5μm至约40μm,或约5μm至约30μm,或约5μm至约20μm,或约5μm至约15μm,或约5μm至约10μm,或10μm至约1500m,或约10μm至约1000μm,或约10μm至约1500μm,或约10μm至约900μm,或约10μm至约800μm,或约10μm至约700μm,或约10μm至约600μm,或约10μm至约500μm,或约10μm至约400μm,或约10μm至约300μm,或约10μm至约200μm,或约10μm至约100μm,或约10μm至约90μm,或约10μm至约80μm,或约10μm至约70μm,或约10μm至约60μm,或约10μm至约50μm,或约10μm至约40μm,或约10μm至约30μm,或约10μm至约20μm,或约10μm至约15μm,15μm至约1500μm,或约15μm至约1000μm,或约15μm至约1500μm,或约15μm至约900μm,或约15μm至约800μm,或约15μm至约700μm,或约15μm至约600μm,或约15μm至约500μm,或约15μm至约400μm,或约15μm至约300μm,或约15μm至约200μm,或约15μm至约100μm,或约15μm至约90μm,或约15μm至约80μm,或约15μm至约70μm,或约15μm至约60μm,或约15μm至约50μm,或约15μm至约40μm,或约15μm至约30μm,或约15μm至约20μm,20μm至约1500μm,或约20μm至约1000μm,或约20μm至约1500μm,或约20μm至约900μm,或约20μm至约800μm,或约20μm至约700μm,或约20μm至约600μm,或约20μm至约500μm,或约20μm至约400μm,或约20μm至约300μm,或约20μm至约200μm,或约20μm至约100μm,或约20μm至约90μm,或约20μm至约80μm,或约20μm至约70m,或约20μm至约60μm,或约20μm至约50μm,或约20μm至约40μm,或约20μm至约30μm,30μm至约1500μm,或约30μm至约1000μm,或约30μm至约1500μm,或约30μm至约900μm,或约30μm至约800μm,或约30μm至约700μm,或约30μm至约600μm,或约30μm至约500μm,或约30μm至约400μm,或约30μm至约300μm,或约30μm至约200μm,或约30μm至约100μm,或约30μm至约90μm,或约30μm至约80μm,或约30μm至约70μm,或约30μm至约60μm,或约30μm至约50μm,或约30μm至约40m,40μm至约1500μm,或约40μm至约1000μm,或约40μm至约1500μm,或约40μm至约900μm,或约40μm至约800μm,或约40μm至约700μm,或约40μm至约600μm,或约40μm至约500μm,或约40μm至约400μm,或约40μm至约300μm,或约40μm至约200μm,或约40μm至约100μm,或约40μm至约90μm,或约40μm至约80μm,或约40μm至约70μm,或约40μm至约60μm,或约40μm至约50μm,50μm至约1500μm,或约50μm至约1000μm,或约50μm至约1500μm,或约50μm至约900μm,

m,或约50 $\mu$ m至约800 $\mu$ m,或约50 $\mu$ m至约700 $\mu$ m,或约50 $\mu$ m至约600 $\mu$ m,或约50 $\mu$ m至约500 $\mu$ m,或约50 $\mu$ m至约400 $\mu$ m,或约50 $\mu$ m至约300 $\mu$ m,或约50 $\mu$ m至约200 $\mu$ m,或约50 $\mu$ m至约100 $\mu$ m,或约50 $\mu$ m至约90 $\mu$ m,或约50 $\mu$ m至约80 $\mu$ m,或约50 $\mu$ m至约70 $\mu$ m,或约50 $\mu$ m至约60 $\mu$ m,60 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约60 $\mu$ m至约1000 $\mu$ m,或约60 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约60 $\mu$ m至约900 $\mu$ m,或约60 $\mu$ m至约800 $\mu$ m,或约60 $\mu$ m至约700 $\mu$ m,或约60 $\mu$ m至约600 $\mu$ m,或约60 $\mu$ m至约500 $\mu$ m,或约60 $\mu$ m至约400 $\mu$ m,或约60 $\mu$ m至约300 $\mu$ m,或约60 $\mu$ m至约200 $\mu$ m,或约60 $\mu$ m至约100 $\mu$ m,或约60 $\mu$ m至约90 $\mu$ m,或约60 $\mu$ m至约80 $\mu$ m,或约60 $\mu$ m至约70 $\mu$ m,70 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约70 $\mu$ m至约1000 $\mu$ m,或约70 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约70 $\mu$ m至约900 $\mu$ m,或约70 $\mu$ m至约800 $\mu$ m,或约70 $\mu$ m至约700 $\mu$ m,或约70 $\mu$ m至约600 $\mu$ m,或约70 $\mu$ m至约500 $\mu$ m,或约70 $\mu$ m至约400 $\mu$ m,或约70 $\mu$ m至约300 $\mu$ m,或约70 $\mu$ m至约200 $\mu$ m,或约70 $\mu$ m至约100 $\mu$ m,或约70 $\mu$ m至约90 $\mu$ m,或约70 $\mu$ m至约80 $\mu$ m,80 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约80 $\mu$ m至约1000 $\mu$ m,或约80 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约80 $\mu$ m至约900 $\mu$ m,或约80 $\mu$ m至约800 $\mu$ m,或约80 $\mu$ m至约700 $\mu$ m,或约80 $\mu$ m至约600 $\mu$ m,或约80 $\mu$ m至约500 $\mu$ m,或约80 $\mu$ m至约400 $\mu$ m,或约80 $\mu$ m至约300 $\mu$ m,或约80 $\mu$ m至约200 $\mu$ m,或约80 $\mu$ m至约100 $\mu$ m,或约80 $\mu$ m至约90 $\mu$ m,90 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约90 $\mu$ m至约1000 $\mu$ m,或约90 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约90 $\mu$ m至约900 $\mu$ m,或约90 $\mu$ m至约800 $\mu$ m,或约90 $\mu$ m至约700 $\mu$ m,或约90 $\mu$ m至约600 $\mu$ m,或约90 $\mu$ m至约500 $\mu$ m,或约90 $\mu$ m至约400 $\mu$ m,或约90 $\mu$ m至约300 $\mu$ m,或约90 $\mu$ m至约200 $\mu$ m,或约90 $\mu$ m至约100 $\mu$ m,100 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约100 $\mu$ m至约1000 $\mu$ m,或约100 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约100 $\mu$ m至约900 $\mu$ m,或约100 $\mu$ m至约800 $\mu$ m,或约100 $\mu$ m至约700 $\mu$ m,或约100 $\mu$ m至约600 $\mu$ m,或约100 $\mu$ m至约500 $\mu$ m,或约100 $\mu$ m至约400 $\mu$ m,或约100 $\mu$ m至约300 $\mu$ m,或约100 $\mu$ m至约200 $\mu$ m,200 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约200 $\mu$ m至约1000 $\mu$ m,或约200 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约200 $\mu$ m至约900 $\mu$ m,或约200 $\mu$ m至约800 $\mu$ m,或约200 $\mu$ m至约700 $\mu$ m,或约200 $\mu$ m至约600 $\mu$ m,或约200 $\mu$ m至约500 $\mu$ m,或约200 $\mu$ m至约400 $\mu$ m,或约200 $\mu$ m至约300 $\mu$ m,300 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约300 $\mu$ m至约1000 $\mu$ m,或约300 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约300 $\mu$ m至约900 $\mu$ m,或约300 $\mu$ m至约800 $\mu$ m,或约300 $\mu$ m至约700 $\mu$ m,或约300 $\mu$ m至约600 $\mu$ m,或约300 $\mu$ m至约500 $\mu$ m,或约300 $\mu$ m至约400 $\mu$ m,400 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约400 $\mu$ m至约1000 $\mu$ m,或约400 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约400 $\mu$ m至约900 $\mu$ m,或约400 $\mu$ m至约800 $\mu$ m,或约400 $\mu$ m至约700 $\mu$ m,或约400 $\mu$ m至约600 $\mu$ m,或约400 $\mu$ m至约500 $\mu$ m,500 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约500 $\mu$ m至约1000 $\mu$ m,或约500 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约500 $\mu$ m至约900 $\mu$ m,或约500 $\mu$ m至约800 $\mu$ m,或约500 $\mu$ m至约700 $\mu$ m,或约500 $\mu$ m至约600 $\mu$ m,600 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约600 $\mu$ m至约1000 $\mu$ m,或约600 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约600 $\mu$ m至约900 $\mu$ m,或约600 $\mu$ m至约800 $\mu$ m,或约600 $\mu$ m至约700 $\mu$ m,700 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约700 $\mu$ m至约1000 $\mu$ m,或约700 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约700 $\mu$ m至约900 $\mu$ m,或约700 $\mu$ m至约800 $\mu$ m,800 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约800 $\mu$ m至约1000 $\mu$ m,或约800 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约800 $\mu$ m至约900 $\mu$ m,900 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m,或约900 $\mu$ m至约1000 $\mu$ m,1000 $\mu$ m至约1500 $\mu$ m。优选地,约0.2 $\mu$ m至约500 $\mu$ m。

[0235] 可以在本发明中使用的微胶囊的壳体的厚度可以在50nm至500 $\mu$ m,并且优选约50nm至约240 $\mu$ m的范围内变化。使用后官能化方法的官能性表面层的厚度是几纳米的(1-10nm)。微胶囊的密度可以低到0.001g/cm<sup>3</sup>,大多数塑料、复合物、橡胶和纺织品产品的密度的约1/1000。微胶囊的密度范围为约0.001g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>,或约0.005g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>,或约0.01g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>,或约0.02g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>,或约0.03g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>,或约0.04g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>,或约0.05g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>,或约0.06g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>,或约0.07g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>,或约0.08g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>,或约0.09g/cm<sup>3</sup>至约1.0g/cm<sup>3</sup>。

[illegible]

0.07g/cm<sup>3</sup>至约0.3g/cm<sup>3</sup>,或约0.08g/cm<sup>3</sup>至约0.3g/cm<sup>3</sup>,或约0.09g/cm<sup>3</sup>至约0.3g/cm<sup>3</sup>,或约0.1g/cm<sup>3</sup>至约0.3g/cm<sup>3</sup>,或约0.2g/cm<sup>3</sup>至约0.3g/cm<sup>3</sup>,或约0.001g/cm<sup>3</sup>至约0.2g/cm<sup>3</sup>,或约0.005g/cm<sup>3</sup>至约0.2g/cm<sup>3</sup>,或约0.01g/cm<sup>3</sup>至约0.8g/cm<sup>3</sup>,或约0.02g/cm<sup>3</sup>至约0.2g/cm<sup>3</sup>,或约0.03g/cm<sup>3</sup>至约0.2g/cm<sup>3</sup>,或约0.04g/cm<sup>3</sup>至约0.2g/cm<sup>3</sup>,或约0.05g/cm<sup>3</sup>至约0.2g/cm<sup>3</sup>,或约0.06g/cm<sup>3</sup>至约0.2g/cm<sup>3</sup>,或约0.07g/cm<sup>3</sup>至约0.2g/cm<sup>3</sup>,或约0.08g/cm<sup>3</sup>至约0.2g/cm<sup>3</sup>,或约0.09g/cm<sup>3</sup>至约0.2g/cm<sup>3</sup>,或约0.1g/cm<sup>3</sup>至约0.2g/cm<sup>3</sup>,或约0.001g/cm<sup>3</sup>至约0.1g/cm<sup>3</sup>,或约0.005g/cm<sup>3</sup>至约0.1g/cm<sup>3</sup>,或约0.01g/cm<sup>3</sup>至约0.8g/cm<sup>3</sup>,或约0.02g/cm<sup>3</sup>至约0.1g/cm<sup>3</sup>,或约0.03g/cm<sup>3</sup>至约0.1g/cm<sup>3</sup>,或约0.04g/cm<sup>3</sup>至约0.1g/cm<sup>3</sup>,或约0.05g/cm<sup>3</sup>至约0.1g/cm<sup>3</sup>,或约0.06g/cm<sup>3</sup>至约0.1g/cm<sup>3</sup>,或约0.07g/cm<sup>3</sup>至约0.1g/cm<sup>3</sup>,或约0.08g/cm<sup>3</sup>至约0.1g/cm<sup>3</sup>,或约0.09g/cm<sup>3</sup>至约0.1g/cm<sup>3</sup>,或约0.001g/cm<sup>3</sup>至约0.09g/cm<sup>3</sup>,或约0.005g/cm<sup>3</sup>至约0.09g/cm<sup>3</sup>,或约0.01g/cm<sup>3</sup>至约0.8g/cm<sup>3</sup>,或约0.02g/cm<sup>3</sup>至约0.09g/cm<sup>3</sup>,或约0.03g/cm<sup>3</sup>至约0.09g/cm<sup>3</sup>,或约0.04g/cm<sup>3</sup>至约0.09g/cm<sup>3</sup>,或约0.05g/cm<sup>3</sup>至约0.09g/cm<sup>3</sup>,或约0.06g/cm<sup>3</sup>至约0.09g/cm<sup>3</sup>,或约0.07g/cm<sup>3</sup>至约0.09g/cm<sup>3</sup>,或约0.08g/cm<sup>3</sup>至约0.09g/cm<sup>3</sup>,或约0.001g/cm<sup>3</sup>至约0.08g/cm<sup>3</sup>,或约0.005g/cm<sup>3</sup>至约0.08g/cm<sup>3</sup>,或约0.01g/cm<sup>3</sup>至约0.8g/cm<sup>3</sup>,或约0.02g/cm<sup>3</sup>至约0.08g/cm<sup>3</sup>,或约0.03g/cm<sup>3</sup>至约0.08g/cm<sup>3</sup>,或约0.04g/cm<sup>3</sup>至约0.08g/cm<sup>3</sup>,或约0.05g/cm<sup>3</sup>至约0.08g/cm<sup>3</sup>,或约0.06g/cm<sup>3</sup>至约0.08g/cm<sup>3</sup>,或约0.07g/cm<sup>3</sup>至约0.08g/cm<sup>3</sup>,或约0.001g/cm<sup>3</sup>至约0.07g/cm<sup>3</sup>,或约0.005g/cm<sup>3</sup>至约0.07g/cm<sup>3</sup>,或约0.01g/cm<sup>3</sup>至约0.8g/cm<sup>3</sup>,或约0.02g/cm<sup>3</sup>至约0.07g/cm<sup>3</sup>,或约0.03g/cm<sup>3</sup>至约0.07g/cm<sup>3</sup>,或约0.04g/cm<sup>3</sup>至约0.07g/cm<sup>3</sup>,或约0.05g/cm<sup>3</sup>至约0.07g/cm<sup>3</sup>,或约0.06g/cm<sup>3</sup>至约0.07g/cm<sup>3</sup>,或约0.001g/cm<sup>3</sup>至约0.06g/cm<sup>3</sup>,或约0.005g/cm<sup>3</sup>至约0.06g/cm<sup>3</sup>,或约0.01g/cm<sup>3</sup>至约0.8g/cm<sup>3</sup>,或约0.02g/cm<sup>3</sup>至约0.06g/cm<sup>3</sup>,或约0.03g/cm<sup>3</sup>至约0.06g/cm<sup>3</sup>,或约0.04g/cm<sup>3</sup>至约0.06g/cm<sup>3</sup>,或约0.05g/cm<sup>3</sup>至约0.06g/cm<sup>3</sup>,或约0.001g/cm<sup>3</sup>至约0.05g/cm<sup>3</sup>,或约0.005g/cm<sup>3</sup>至约0.05g/cm<sup>3</sup>,或约0.01g/cm<sup>3</sup>至约0.8g/cm<sup>3</sup>,或约0.02g/cm<sup>3</sup>至约0.05g/cm<sup>3</sup>,或约0.03g/cm<sup>3</sup>至约0.05g/cm<sup>3</sup>,或约0.04g/cm<sup>3</sup>至约0.05g/cm<sup>3</sup>,或约0.001g/cm<sup>3</sup>至约0.04g/cm<sup>3</sup>,或约0.005g/cm<sup>3</sup>至约0.04g/cm<sup>3</sup>,或约0.01g/cm<sup>3</sup>至约0.8g/cm<sup>3</sup>,或约0.02g/cm<sup>3</sup>至约0.04g/cm<sup>3</sup>,或约0.03g/cm<sup>3</sup>至约0.04g/cm<sup>3</sup>,或约0.001g/cm<sup>3</sup>至约0.03g/cm<sup>3</sup>,或约0.005g/cm<sup>3</sup>至约0.03g/cm<sup>3</sup>,或约0.01g/cm<sup>3</sup>至约0.03g/cm<sup>3</sup>,或约0.02g/cm<sup>3</sup>至约0.03g/cm<sup>3</sup>,或约0.001g/cm<sup>3</sup>至约0.02g/cm<sup>3</sup>,或约0.005g/cm<sup>3</sup>至约0.02g/cm<sup>3</sup>,或约0.01g/cm<sup>3</sup>至约0.02g/cm<sup>3</sup>,或约0.001g/cm<sup>3</sup>至约0.01g/cm<sup>3</sup>,或约0.005g/cm<sup>3</sup>至约0.01g/cm<sup>3</sup>,或约0.001g/cm<sup>3</sup>至约0.005g/cm<sup>3</sup>。优选地,密度是约0.01g/cm<sup>3</sup>至约0.5g/cm<sup>3</sup>。

[0236] 根据一个实施方案,壳体包含约0%至约70%的Q3构型(即,硅原子与3个近邻形成硅氧烷键),和约30%至约100%的Q4构型(硅原子与4个近邻形成硅氧烷桥)。根据另一个实施方案,壳体包含约40%Q3的构型和约60%的Q4构型。根据另一个实施方案,壳体包含小于约10%的Q3构型和大于约90%的Q4构型。根据一个优选的实施方案,壳体包含100%的Q4构型。

[0237] 根据另一个实施方案,可以在本发明中使用的微胶囊的壳体可以包含约0%至约60%的T2形式二氧化硅和约40%至约100%的T3形式二氧化硅。

[0238] 根据另一个实施方案,壳体可以包含其T和Q构型的组合。

[0239] 根据另一个实施方案,第二种化学办法牵涉使用溶胶方法在氧化碳同素异形体表

面上原位合成的纳米级二氧化硅颗粒。所述二氧化硅纳米颗粒具有约5nm至约1000nm,或约10nm至约1000nm,或约20nm至约1000nm,或约30nm至约1000nm,或约40nm至约1000nm,或约50nm至约1000nm,或约60nm至约1000nm,或约70nm至约1000nm,或约80nm至约1000nm,或约90nm至约1000nm,或约100nm至约1000nm,或约200nm至约1000nm,或约300nm至约1000nm,或约400nm至约1000nm,或约500nm至约1000nm,或约600nm至约1000nm,或约700nm至约1000nm,或约800nm至约1000nm,或约900nm至约1000nm,或约5nm至约900nm,或约10nm至约900nm,或约20nm至约900nm,或约30nm至约900nm,或约40nm至约900nm,或约50nm至约900nm,或约60nm至约900nm,或约70nm至约900nm,或约80nm至约900nm,或约90nm至约900nm,或约100nm至约900nm,或约200nm至约900nm,或约300nm至约900nm,或约400nm至约900nm,或约500nm至约900nm,或约600nm至约900nm,或约700nm至约900nm,或约800nm至约900nm,或约5nm至约800nm,或约10nm至约800nm,或约20nm至约800nm,或约30nm至约800nm,或约40nm至约800nm,或约50nm至约800nm,或约60nm至约800nm,或约70nm至约800nm,或约80nm至约800nm,或约90nm至约800nm,或约100nm至约800nm,或约200nm至约800nm,或约300nm至约800nm,或约400nm至约800nm,或约500nm至约800nm,或约600nm至约800nm,或约700nm至约800nm,或约5nm至约700nm,或约10nm至约700nm,或约20nm至约700nm,或约30nm至约700nm,或约40nm至约700nm,或约50nm至约700nm,或约60nm至约700nm,或约70nm至约700nm,或约80nm至约700nm,或约90nm至约700nm,或约100nm至约700nm,或约200nm至约700nm,或约300nm至约700nm,或约400nm至约700nm,或约500nm至约700nm,或约600nm至约700nm,或约5nm至约600nm,或约10nm至约600nm,或约20nm至约600nm,或约30nm至约600nm,或约40nm至约600nm,或约50nm至约600nm,或约60nm至约600nm,或约70nm至约600nm,或约80nm至约600nm,或约90nm至约600nm,或约100nm至约600nm,或约200nm至约600nm,或约300nm至约600nm,或约400nm至约600nm,或约500nm至约600nm,或约5nm至约500nm,或约10nm至约500nm,或约20nm至约500nm,或约30nm至约500nm,或约40nm至约500nm,或约50nm至约500nm,或约60nm至约500nm,或约70nm至约500nm,或约80nm至约500nm,或约90nm至约500nm,或约100nm至约500nm,或约200nm至约500nm,或约300nm至约500nm,或约400nm至约500nm,或约5nm至约400nm,或约10nm至约400nm,或约20nm至约400nm,或约30nm至约400nm,或约40nm至约400nm,或约50nm至约400nm,或约60nm至约400nm,或约70nm至约400nm,或约80nm至约400nm,或约90nm至约400nm,或约100nm至约400nm,或约200nm至约400nm,或约300nm至约400nm,或约5nm至约300nm,或约10nm至约300nm,或约20nm至约300nm,或约30nm至约300nm,或约40nm至约300nm,或约50nm至约300nm,或约60nm至约300nm,或约70nm至约300nm,或约80nm至约300nm,或约90nm至约300nm,或约100nm至约300nm,或约200nm至约300nm,或约5nm至约200nm,或约10nm至约200nm,或约20nm至约200nm,或约30nm至约200nm,或约40nm至约200nm,或约50nm至约200nm,或约60nm至约200nm,或约70nm至约200nm,或约80nm至约200nm,或约90nm至约200nm,或约100nm至约200nm,或约5nm至约100nm,或约10nm至约100nm,或约20nm至约100nm,或约30nm至约100nm,或约40nm至约100nm,或约50nm至约100nm,或约60nm至约100nm,或约70nm至约100nm,或约80nm至约100nm,或约90nm至约100nm,或约5nm至约90nm,或约10nm至约90nm,或约20nm至约90nm,或约30nm至约90nm,或约40nm至约90nm,或约50nm至约90nm,或约60nm至约90nm,或约70nm至约90nm,或约80nm至约90nm,或约5nm至约80nm,或约10nm至约80nm,或约20nm至约80nm,或约30nm至约80nm,或约

40nm至约80nm,或约50nm至约80nm,或约60nm至约80nm,或约70nm至约80nm,或约5nm至约70nm,或约10nm至约70nm,或约20nm至约70nm,或约30nm至约70nm,或约40nm至约70nm,或约50nm至约70nm,或约60nm至约70nm,或约5nm至约60nm,或约10nm至约60nm,或约20nm至约60nm,或约30nm至约60nm,或约40nm至约60nm,或约50nm至约60nm,或约5nm至约50nm,或约10nm至约50nm,或约20nm至约50nm,或约30nm至约50nm,或约40nm至约50nm,或约5nm至约40nm,或约10nm至约40nm,或约20nm至约40nm,或约30nm至约40nm,或约5nm至约30nm,或约10nm至约30nm,或约20nm至约30nm,或约5nm至约20nm,或约10nm至约20nm,或约5nm至约10nm,并且优选10至100nm的直径。通过在极性溶剂(水、醇、DMF、DMSO等)中分散预氧化碳同素异形体,接着随后在搅拌或超声处理下添加烷氧基硅烷(甲氧基硅烷、乙氧基硅烷、丙氧基硅烷、异丙氧基硅烷、芳氧基硅烷、四甲氧基硅烷(TMOS)、四乙氧基硅烷(TEOS)、四丙氧基硅烷(TPOS)或官能性三甲氧基、三乙氧基硅烷、三丙氧基硅烷,包括氨基丙基硅烷、氨基乙基氨基丙基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酸酯基氧丙基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、缩水甘油氧基丙氧基三甲氧基硅烷、缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、巯基丙基三乙氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷、氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷、3-[2-(2-氨基乙基氨基)乙基氨基]丙基三甲氧基硅烷、[2-(环己烯基)乙基]三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷或上述的任何两种或更多种的混合物)和用于溶胶-凝胶反应的催化剂(氯酸(chloridric acid)、硫酸、氨气、氢氧化钠等)进行二氧化硅纳米颗粒的原位合成。这提供具有装饰碳同素异形体(石墨烯、石墨、碳纳米纤维、碳纳米管等)表面的二氧化硅纳米颗粒的各种杂合材料。由于氧化碳同素异形体上存在羟基基团和与烷氧基硅烷反应后羰基基团(C=O)转化为Si-O-C键合,以共价键的形式附着是可能的。

#### [0240] 物理方法

[0241] 根据本发明的另一个实施方案,也可以使用物理方法制备二氧化硅-碳同素异形体复合材料。遵循此办法,在存在二氧化硅微球的情况下使用等离子体沉积方法直接形成碳同素异形体。

[0242] 通过DC(直流)弧或感应耦合RF(射频)放电产生的热等离子体是制备碳纳米结构中的公知且有力的方法。使用这些技术,已经成功合成各种碳同素异形体,包括石墨烯、碳纳米纤维、碳纳米管等达20年(Nature,1991,354,56-58;Science,1998,282,1 105-1 107;Appl.Phys.Lett.,2000,77,830-832)。此外,通过等离子体处理,已经在碳纳米材料中成功引入杂原子(例如氮,硫)以修饰其电子和物理化学特性(Carbon,2010,48,255-259;Plasma Chem.Plasma Process,201 1,31,393-403;国际专利No.WO2014000108A1)。在本发明中,已经关注利用RF等离子体沉积方法的通用性开发由二氧化硅微粒和碳纳米结构制成的新复合材料。

[0243] 根据一个实施方案,可以使用感应耦合射频炬产生等离子体,所述感应耦合射频炬使用在1至50kW,或约5至50kW,或约10至50kW,或约15至约50kW,或约20至50kW,或约25至约50kW,或约30至约50kW,或约35至约50kW,或约40至约50kW,或约45至约50kW,或约5至45kW,或约10至45kW,或约15至约45kW,或约20至45kW,或约25至约45kW,或约30至约45kW,或约35至约45kW,或约40至约45kW,或约5至40kW,或约10至40kW,或约15至约40kW,或约20



至40kW,或约25至约40kW,或约30至约40kW,或约35至约40kW,或约5至35kW,或约10至35kW,或约15至约35kW,或约20至35kW,或约25至约35kW,或约30至约35kW,或约5至30kW,或约10至30kW,或约15至约30kW,或约20至30kW,或约25至约30kW,或约5至25kW,或约10至25kW,或约15至约25kW,或约20至25kW,或约5至20kW,或约10至20kW,或约15至约20kW,或约5至15kW,或约10至15kW,或约5至10kW的范围中,优选在5至20kW的范围中的功率操作。用于合成碳同素异形体的碳前体可以是能够在本发明的温度和压力反应条件下汽化的任何碳源。碳源可以选自烃,包括芳香烃(苯、甲苯、二甲苯等)、脂肪族烃(甲烷、丙烷、己烷、庚烷等)、支链烃(醚、酮、醇等)、氯化烃(氯仿、二氯甲烷、三氯烷等)和其混合物。在室温和大气压下,碳源可以是液体或气体的,尽管它通常在等离子体沉积方法中以蒸气形式,作为中心等离子体生成气体使用。根据另一个实施方案,中心等离子体生成气体优选是甲烷。中心等离子体生成气体可以在172,37kPa至约517,11kPa[25至75磅每平方英寸(psi)],或约206,84kPa至约517,11kPa,或约241,32kPa至约517,11kPa,或约275,79kPa至约517,11kPa,或约310,26kPa至约517,11kPa,或约344,74kPa至约517,11kPa,或约379,21kPa至约517,11kPa,或约413,69kPa至约517,11kPa,或约448,16kPa至约517,11kPa,或约482,63kPa至约517,11kPa,或约172,37kPa至约482,63kPa,或约206,84kPa至约482,63kPa,或约241,32kPa至约482,63kPa,或约275,79kPa至约482,63kPa,或约310,26kPa至约482,63kPa,或约344,74kPa至约482,63kPa,或约379,21kPa至约482,63kPa,或约413,69kPa至约482,63kPa,或约448,16kPa至约482,63kPa,或约172,37kPa至约448,16kPa,或约206,84kPa至约448,16kPa,或约241,32kPa至约448,16kPa,或约275,79kPa至约448,16kPa,或约310,26kPa至约448,16kPa,或约344,74kPa至约448,16kPa,或约379,21kPa至约448,16kPa,或约413,69kPa至约448,16kPa,或约172,37kPa至约413,69kPa,或约206,84kPa至约413,69kPa,或约241,32kPa至约413,69kPa,或约275,79kPa至约413,69kPa,或约310,26kPa至约413,69kPa,或约344,74kPa至约413,69kPa,或约379,21kPa至约413,69kPa,或约172,37kPa至约379,21kPa,或约206,84kPa至约379,21kPa,或约241,32kPa至约379,21kPa,或约275,79kPa至约379,21kPa,或约310,26kPa至约379,21kPa,或约344,74kPa至约379,21kPa,或约172,37kPa至约344,74kPa,或约206,84kPa至约344,74kPa,或约241,32kPa至约344,74kPa,或约275,79kPa至约344,74kPa,或约310,26kPa至约344,74kPa,或约172,37kPa至约310,26kPa,或约206,84kPa至约310,26kPa,或约241,32kPa至约310,26kPa,或约275,79kPa至约310,26kPa,或约172,37kPa至约275,79kPa,或约206,84kPa至约275,79kPa,或约241,32kPa至约275,79kPa,或约172,37kPa至约241,32kPa,或约206,84kPa至约241,32kPa,或约172,37kPa至约206,84kPa,并且优选约275,79kPa至约413,69kPa(约40至约60psi)的范围中的压力在室中注射。中心等离子体生成气体的流速的范围可以为0.1至1.5每分钟标准升(slp),或约0.2至1.5slpm,或约0.3至1.5slpm,或约0.4至1.5slpm,或约0.5至1.5slpm,或约0.6至1.5slpm,或约0.7至1.5slpm,或约0.8至1.5slpm,或约0.9至1.5slpm,或约1.0至1.5slpm,或约1.1至1.5slpm,或约1.2至1.5slpm,或约1.3至1.5slpm,或约1.4至1.5slpm,或约0.2至1.4slpm,或约0.3至1.4slpm,或约0.4至1.4slpm,或约0.5至1.4slpm,或约0.6至1.4slpm,或约0.7至1.4slpm,或约0.8至1.4slpm,或约0.9至1.4slpm,或约1.0至1.4slpm,或约1.1至1.4slpm,或约1.2至1.4slpm,或约1.3至1.4slpm,或约0.2至1.3slpm,或约0.3至1.3slpm,或约0.4至1.3slpm,或约0.5至1.3slpm,或约0.6至1.3slpm,或约0.7至1.3slpm,或约0.8至1.3slpm,或约0.9至

1.3slpm,或约1.0至1.3slpm,或约1.1至1.3slpm,或约1.2至1.3slpm,或约0.2至1.2slpm,或约0.3至1.2slpm,或约0.4至1.2slpm,或约0.5至1.2slpm,或约0.6至1.2slpm,或约0.7至1.2slpm,或约0.8至1.2slpm,或约0.9至1.2slpm,或约1.0至1.2slpm,或约1.1至1.2slpm,或约0.2至1.1slpm,或约0.3至1.1slpm,或约0.4至1.1slpm,或约0.5至1.1slpm,或约0.6至1.1slpm,或约0.7至1.1slpm,或约0.8至1.1slpm,或约0.9至1.1slpm,或约1.0至1.1slpm,或约0.2至1.0slpm,或约0.3至1.0slpm,或约0.4至1.0slpm,或约0.5至1.0slpm,或约0.6至1.0slpm,或约0.7至1.0slpm,或约0.8至1.0slpm,或约0.9至1.0slpm,或约0.2至0.9slpm,或约0.3至0.9slpm,或约0.4至0.9slpm,或约0.5至0.9slpm,或约0.6至0.9slpm,或约0.7至0.9slpm,或约0.8至0.9slpm,或约0.2至0.8slpm,或约0.3至0.8slpm,或约0.4至0.8slpm,或约0.5至0.8slpm,或约0.6至0.8slpm,或约0.7至0.8slpm,或约0.2至0.7slpm,或约0.3至0.7slpm,或约0.4至0.7slpm,或约0.5至0.7slpm,或约0.6至0.7slpm,或约0.2至0.6slpm,或约0.3至0.6slpm,或约0.4至0.6slpm,或约0.5至0.6slpm,或约0.2至0.5slpm,或约0.3至0.5slpm,或约0.4至0.5slpm,或约0.2至0.4slpm,或约0.3至0.4slpm,或约0.2至0.3slpm,并且优选0.4至0.9slpm。

[0244] 通常为惰性气体(氮气、氩气等)的鞘气体,更优选氩气允许约束沉积方法期间的中心气体轨迹。实际上,若在鞘气体端口中引入中心等离子体生成气体,则不能形成碳同素异形体。鞘气体可以以172,37kPa至约517,11kPa[25至75磅每平方英寸(psi)],或约206,84kPa至约517,11kPa,或约241,32kPa至约517,11kPa,或约275,79kPa至约517,11kPa,或约310,26kPa至约517,11kPa,或约344,74kPa至约517,11kPa,或约379,21kPa至约517,11kPa,或约413,69kPa至约517,11kPa,或约448,16kPa至约517,11kPa,或约482,63kPa至约517,11kPa,或约172,37kPa至约482,63kPa,或约206,84kPa至约482,63kPa,或约241,32kPa至约482,63kPa,或约275,79kPa至约482,63kPa,或约310,26kPa至约482,63kPa,或约344,74kPa至约482,63kPa,或约379,21kPa至约482,63kPa,或约413,69kPa至约482,63kPa,或约448,16kPa至约482,63kPa,或约172,37kPa至约448,16kPa,或约206,84kPa至约448,16kPa,或约241,32kPa至约448,16kPa,或约275,79kPa至约448,16kPa,或约310,26kPa至约448,16kPa,或约344,74kPa至约448,16kPa,或约379,21kPa至约448,16kPa,或约413,69kPa至约448,16kPa,或约172,37kPa至约413,69kPa,或约206,84kPa至约413,69kPa,或约241,32kPa至约413,69kPa,或约275,79kPa至约413,69kPa,或约310,26kPa至约413,69kPa,或约344,74kPa至约413,69kPa,或约379,21kPa至约413,69kPa,或约172,37kPa至约379,21kPa,或约206,84kPa至约379,21kPa,或约241,32kPa至约379,21kPa,或约275,79kPa至约379,21kPa,或约310,26kPa至约379,21kPa,或约344,74kPa至约379,21kPa,或约172,37kPa至约344,74kPa,或约206,84kPa至约344,74kPa,或约241,32kPa至约344,74kPa,或约275,79kPa至约344,74kPa,或约310,26kPa至约344,74kPa,或约172,37kPa至约310,26kPa,或约206,84kPa至约310,26kPa,或约241,32kPa至约310,26kPa,或约275,79kPa至约310,26kPa,或约172,37kPa至约275,79kPa,或约206,84kPa至约275,79kPa,或约241,32kPa至约275,79kPa,或约172,37kPa至约241,32kPa,或约206,84kPa至约241,32kPa,或约172,37kPa至约206,84kPa,并且优选约275,79kPa至约413,69kPa(约40至约60psi)的压力以1-50slpm,更优选6-35slpm的流速注射。

[0245] 如本文中使用,术语载气是指碳或其它前体的中心气体和鞘气体之间形成的气

体。载气通常由惰性气体,优选氩气中稀释的烃蒸气(脂肪族、环状或支链烃的蒸气),优选甲烷构成(但是其也可以含有其它前体,如含硫或氮的前体)。载气中的烃浓度可以在约1.7至约8% v/v,或约2%至约8%,或约3%至约8%,或约4%至约8%,或约5%至约8%,或约6%至约8%,或约7%至约8%,或约1.7%至约7%,或约2%至约7%,或约3%至约7%,或约4%至约7%,或约5%至约7%,或约6%至约7%,或约1.7%至约6%,或约2%至约6%,或约3%至约6%,或约4%至约6%,或约5%至约6%,或约1.7%至约5%,或约2%至约5%,或约3%至约5%,或约4%至约5%,或约1.7%至约4%,或约2%至约4%,或约3%至约4%,或约1.7%至约3%,或约2%至约3%,或约1.7%至约2%之间,并且优选在4-8% (v/v) 的范围中。

[0246] 如国际专利申请公开No. W02013/078551中描述的二氧化硅微胶囊通常可以在溶液中使用。此溶液可以由水、有机溶剂(极性或非极性溶剂)、植物油及其组合构成。在约13,33kPa至约61,33kPa (100-460托),或约26.66kPa至约61,33kPa,或约40,00kPa至约61,33kPa,或约53,33kPa至约61,33kPa,或约13,33kPa至约53,33kPa,或约26.66kPa至约53,33kPa,或约40,00kPa至约53,33kPa,或约13,33kPa至约40,00kPa,或约26.66kPa至约40,00kPa,或约13,33kPa至约26.66kPa的操作压力发生碳同素异形体的合成和随后在微粒上的原位沉积。

[0247] 根据另一个实施方案,操作压力优选在约24kPa至约42,66kPa (180-320托),或约26,66kPa至约42,66kPa,或约29,33kPa至约42,66kPa,或约32,00kPa至约42,66kPa,或约34,66kPa至约42,66kPa,或约37,33kPa至约42,66kPa,或约40,00kPa至约42,66kPa,或约24kPa至约40,00kPa,或约26,66kPa至约40,00kPa,或约29,33kPa至约40,00kPa,或约32,00kPa至约40,00kPa,或约34,66kPa至约40,00kPa,或约37,33kPa至约40,00kPa,或约24kPa至约37,33kPa,或约26,66kPa至约37,33kPa,或约29,33kPa至约37,33kPa,或约32,00kPa至约37,33kPa,或约34,66kPa至约37,33kPa,或约24kPa至约34,66kPa,或约26,66kPa至约34,66kPa,或约29,33kPa至约34,66kPa,或约32,00kPa至约34,66kPa,或约24kPa至约32,00kPa,或约26,66kPa至约32,00kPa,或约29,33kPa至约32,00kPa,或约24kPa至约29,33kPa,或约26,66kPa至约29,33kPa,或约24kPa至约26,66kPa的范围中。

[0248] 通过在形成碳同素异形体附近注射悬浮液在反应器中发生碳同素异形体在二氧化硅微粒上的沉积。可以通过控制二氧化硅微粒悬浮液的注射点控制二氧化硅微粒和等离子焊炬之间的相互作用水平以有利于二氧化硅微粒间的相互作用,而保留其机械和化学完整性。对于在二氧化硅微粒上原位沉积碳同素异形体(方案2),这些配置是可能的。第一种配置由主要和辅助管式反应器组成,其中在探头中实施注射,并且与等离子焊炬同心注射。在第二种配置中,经由主要反应器的上翼缘注射微粒的悬浮液,并且允许部分与焊炬的裙部相互作用。在第三种配置中,在主要反应器的底部部分,从底部翼缘注射微粒的悬浮液,并且注射入羽流周围。

[0249] 根据本发明的另一个实施方案,二氧化硅微球可以是混合的或结合至用含硫、氧、氮或卤素的官能团官能化的碳同素异形体。可以通过共引入氧、氮、卤素或硫前体或其组合在等离子体反应器中生长期间将这些官能团添加到碳同素异形体。氮、氧、卤素或硫前体可以为固相、液相或气相或其组合。根据一个实施方案,含氮的官能团可以是胺基团、酮亚胺基团、醛亚胺基团、酰亚胺基团、叠氮化物基团、偶氮基团、氰酸酯基团、异氰酸酯基团、硝酸

酯基团、腈基团、亚硝酸酯基团、亚硝基基团、硝基基团、吡啶基基团及其组合。根据一个实施方案,含硫的官能团可以是硫氢基基团、硫化物基团、二硫化物基团、亚硫酰基基团、磺酰基基团、磺基基团、硫氰酸酯基团、硫羰基基团、硫羧基基团及其组合。根据一个实施方案,含氧的官能团可以是羟基基团、羰基基团、醛基团、羧酸酯基团、羧基基团、酯基团、甲氧基基团、过氧基基团、醚基团、碳酸酯及其组合。根据一个实施方案,含卤素的官能团是氟、氯、溴、碘及其组合。

[0250] 氮、氧、卤素或硫前体使用等离子体探头注射,并且可以与碳前体或与载体气体混合。氮、氧、卤素或硫前体以约0.1和约10slpm,或约0.1和约9slpm,或约0.1和约8slpm,或约0.1和约7slpm,或约0.1和约6slpm,或约0.1和约5slpm,或约0.1和约4slpm,或约0.1和约3slpm,或约0.1和约2slpm,或约0.1和约1slpm,约1和约10slpm,或约1和约9slpm,或约1和约8slpm,或约1和约7slpm,或约1和约6slpm,或约1和约5slpm,或约1和约4slpm,或约1和约3slpm,或约1和约2slpm,约2和约10slpm,或约2和约9slpm,或约2和约8slpm,或约2和约7slpm,或约2和约6slpm,或约2和约5slpm,或约2和约4slpm,或约2和约3slpm,约3和约10slpm,或约3和约9slpm,或约3和约8slpm,或约3和约7slpm,或约3和约6slpm,或约3和约5slpm,或约3和约4slpm,约4和约10slpm,或约4和约9slpm,或约4和约8slpm,或约4和约7slpm,或约4和约6slpm,或约4和约5slpm,约5和约10slpm,或约5和约9slpm,或约5和约8slpm,或约5和约7slpm,或约5和约6slpm,约6和约10slpm,或约6和约9slpm,或约6和约8slpm,或约6和约7slpm,约7和约10slpm,或约7和约9slpm,或约7和约8slpm,约8和约10slpm,或约8和约9slpm,约9和约10slpm,和优选1和6slpm之间的速率注射。可以通过与0和90%v/v(还原性气体的体积/氮或硫前体的体积)之间的浓度的碳、氮、卤素或硫前体共注射的还原性气体,如 $H_2$ 、 $NH_3$ 、 $H_2O$ 、 $CO$ 的存在辅助前体的分解。

[0251] 潜在应用

[0252] 根据一个实施方案,可以在许多应用中使用获得的二氧化硅-碳同素异形体复合材料。它们可以掺入各种基质中,包括塑料、复合物、橡胶、粘合剂或硅酮,用于电子学、太阳能电池,静电荷耗散涂层,导热材料,导电材料,低CTE(热膨胀系数)材料等中的应用。此外,它们的超低密度允许其作为用于聚合物和复合材料的重量减轻填充物的用途。

[0253] 本发明的碳同素异形体-二氧化硅杂合材料也可以用于吸附和固定应用。实际上,由于碳同素异形体的超高比表面积(例如,石墨烯的理论值 $2630m^2/g$ ),碳同素异形体-二氧化硅微粒可以用作能够产生附着的分析物分子的高密度的高效吸附剂。另外,二氧化硅微粒或二氧化硅-碳同素异形体微粒表面上的官能团的存在可以经由共价或非共价键用来固定各种化学或生物种类。

[0254] 对于更具体的应用,从根据本发明的中空二氧化硅颗粒获得的杂合材料可以负载有功能性种类,包括荧光分子、磁性分子、催化剂分子、小和大生物分子。例如,由于二氧化硅和碳同素异形体具有低磁性易感性,在二氧化硅胶囊的核心中掺入磁性纳米颗粒(磁铁矿、磁赤铁矿等)可以有助于那些需要磁性性质的应用。

[0255] 应用的例子

[0256] 二氧化硅-碳同素异形体微粒作为导热性和/或导电性填充物用于聚合物和基于聚合物的复合物的用途

[0257] 可以将本发明的二氧化硅-碳同素异形体微粒引入塑料、橡胶或基于聚合物的复

合物,或在其处理阶段中的产物。自始至终或其部分,它们可以分散在溶液中或散装分散到终产物中。就导热性和导电性特征而言,本发明的二氧化硅-碳同素异形体微粒可以是用于许多极性和非极性聚合物树脂和聚合物混合物的优良的导热性和/或导电性填充物,包括低、中等和高密度聚乙烯(LD或HDPE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、聚氨酯(PU)、聚丁二烯(PB)、聚对苯二甲酸乙酯(PET)、聚对苯二甲酸酯(polybutylene terephthalate,PBT)、聚氧甲烯(POM)、聚甲基丙烯酸酯(PMA)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、尼龙,聚氯乙烯(PVC)、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、聚乳酸(PLA)、聚偏二氯乙烯和聚醚醚酮(PEK)等等。例如,这些二氧化硅-碳同素异形体复合材料对于需要具有高导热性的材料,如用于半导体的热界面材料(TIM)的应用可以是非常令人感兴趣的。

[0258] 二氧化硅微胶囊和二氧化硅-碳同素异形体复合物微粒作为微生物和酶的载体的用途

[0259] 根据另一种应用,从国际专利申请公开No.WO2013/078551中描述的方法获得的二氧化硅微胶囊或上文提及的二氧化硅-碳同素异形体复合物微粒可以用作微生物和酶的载体。获得的微粒可以用于化学和生物化学业(精细和商品化学品的生物有机合成)以及用于生物应用,诸如但不限于生物废水处理、工业发酵和酶用途、药物发酵和酶用途、沼气产生、食物产业中的发酵和酶用途、气体的生物过滤等。

[0260] 根据本发明的实施方案,用于细胞,如原核细胞(即,来自微生物),以及源自多细胞生物体的真核细胞、酶和病毒的载体定义为其上可以固定微生物、酶或病毒颗粒的颗粒。此类载体也可以称为但不限于固定支持物或固定介质。术语固定包括吸附、物理吸附、共价固定和生物膜支持的固定。

[0261] 根据一个实施方案,合适的细菌细胞可以选自以下门:酸杆菌门(Acidobacteria)、放线菌门(Actinobacteria)、产水菌门(Aquificae)、拟杆菌门(Bacteroidetes)、嗜热丝菌门(Caldisei)、衣原体门(Chlamydiae)、绿菌门(Chlorobi)、绿弯菌门(Chloroflexi)、产金菌门(Chrysiogenetes)、蓝藻门(Cyanobacteria)、脱铁杆菌门(Deferribacteres)、异常球菌-栖热菌门(Deinococcus-Thermus)、网团菌门(Dictyoglomi)、迷踪菌门(Elusimicrobia)、纤维杆菌门(Fibrobacteres)、厚壁菌门(Firmicutes)、梭杆菌门(Fusobacteria)、芽单胞菌门(Gemmatimonadetes)、黏胶球形菌门(Lentisphaerae)、硝化螺旋菌门(Nitrospira)、浮霉菌门(Planctomycetes)、变形菌门(Proteobacteria)、螺旋体门(Spirochaetes)、互养菌门(Synergistetes)、无壁菌门(Tenericutes)、热脱硫杆菌门(Thermodesulfobacteria)、热袍菌门(Thermotogae)、疣微菌门(Verrucomicrobia)。更具体地,可以与本发明一起使用的合适的物种可以是选自,但不限于以下属:假单胞菌属(Pseudomonas)、红假单胞菌属(Rhodopseudomonas)、不动杆菌属(Acinetobacter)、分枝杆菌属(Mycobacterium)、棒杆菌属(Corynebacterium)、节杆菌属(Arthrobacterium)、芽胞杆菌属(Bacillus)、黄杆菌属(Flavobacterium)、诺卡尔菌属(Nocardia)、无色菌属(Achromobacterium)、产碱菌属(Alcaligenes)、弧菌属(Vibrio)、固氮菌属(Azotobacter)、拜叶林克氏菌属(Beijerinckia)、黄单胞菌属(Xanthomonas)、亚硝化单胞菌属(Nitrosomonas)、硝化杆菌属(Nitrobacter)、甲基弯曲菌属(Methylosinus)、甲基球菌属(Methylococcus)、放线菌属(Actinomycetes)和甲基杆菌属(Methylobacter)等。合适的真菌,如酵母可以选自,但不限

于以下属:酵母属(*Saccaromyces*)、毕赤酵母属(*Pichia*)、酒香酵母属(*Brettanomyces*)、耶氏酵母属(*Yarrowia*)、假丝酵母属(*Candida*)、裂殖酵母属(*Schizosaccharomyces*)、有孢圆酵母属(*Torulaspora*)、接合糖酵母菌(*Zygosaccharomyces*)、等。可以选择来自以下门的合适的真菌:芽枝霉门(*Blastocladiomycota*)、壶菌亚门(*Chytridiomycota*)、球胶囊菌门(*Glomeromycota*)、微孢子门(微孢子门)、新丽鞭毛菌门(*Neocallimastigomycota*)、子胶囊菌门(*Ascomycota*)、担子菌门(*Basidiomycota*)。更具体地,合适的真菌,如霉菌可以选自,但不限于以下属:曲霉属(*Aspergillus*)、根霉属(*Rhizopus*)、木霉属(*Trichoderma*)、红曲霉属(*Monascus*)、青霉素(*Penicillium*)、镰孢酶属(*Fusarium*)、地丝菌属(*Geotrichum*)、链孢霉属(*Neurospora*)、根毛霉菌属(*Rhizomucor*)和弯颈霉属(*Tolupocladium*)。合适的真菌还可以选自蘑菇进化枝。

[0262] 根据一个实施方案,合适的原生动物可以是选自以下门:透色门(*Percolozoa*)、眼虫门(*Euglenozoa*)、纤毛虫门(*Ciliophora*)、米奥塔门(*Mioza*)、迪脑拉门(*Dinoza*)、顶复门(*Apicomplexa*)、奥帕拉泽阿门(*Opalozoa*)、粘菌虫门(*Mycetozoa*)、放射虫门(*Radiozoa*)、太阳虫门(*Heliozoa*)、根足门(*Rhizopoda*)、新肉足门(*Neosarcodina*)、网针海绵门(*Reticulosa*)、领鞭虫门(*Choanozoa*)、粘孢子虫门(*Myxosporida*)、单孢子门(*Haplosporida*)、无孔目门(*Paramyxia*)。

[0263] 微生物不限于细菌,和真菌,而是可以扩展到包括其它已知的微生物,如藻类,和原生动物。微生物包括其生存循环的所有状态,包括孢子形成状态。

[0264] 真核细胞还包括但不限于昆虫细胞,如果蝇属(*Drosophila*) S2细胞、草地贪夜蛾(*Spodoptera frugiperda*) Sf21和Sf9细胞等。还包括植物细胞,和哺乳动物细胞,如CHO细胞、HeL细胞、HEK293细胞等。

[0265] 合适的酶可以选自以下类,但不限于:氧化还原酶、转移酶、水解酶、裂合酶、异构酶、连接酶、聚合酶。实例是淀粉酶、脂肪酶、蛋白酶、酯酶等。

[0266] 本发明的二氧化硅微胶囊和二氧化硅-碳同素异形体复合微粒适合于生物反应器,诸如但不限于:发酵分批反应器、酶促分批反应器、硝化反应器、消化器反应器、膜生物反应器(MBR)、移动床生物反应器(MBBR)、流化床反应器(FBR)、连续搅拌反应器(CSTR)、活塞流反应器(PFR)和序贯分批反应器(SBR)。它们也可以用于上流或下流固定膜系统。反应器和生物过程可以在厌氧和需氧条件下运行。

[0267] 在例如废水的生物处理中,可以使用具有专门的代谢能力的不同微生物粘附微粒,并且因此充当用于靶化合物的生物降解的生物催化剂。在此生物降解过程期间,诸如pH、氧合、营养物浓度、温度、盐度等参数可以适合于提供用于微生物生长的较好条件。

[0268] 可以将营养物导入反应器中以增强微生物的生长,并且因此催化污染物降解过程。根据一个实施方案,可以在用作微生物载体前的二氧化硅微胶囊中负载营养物。可以通过根据本发明的微生物降解的废水污染物包括但不限于芳香族化合物、烃化合物、卤化有机化合物、酚化合物、醇化合物、酮化合物、羧酸化合物、含有氨的化合物、硝酸盐化合物、含氮有机化合物、醛化合物、醚化合物、酯化合物、有机硫化合物、环烷酸(naphtenic acid)化合物、有机磷化合物及其组合。

[0269] 本发明的二氧化硅微胶囊和二氧化硅-碳同素异形体复合微粒合适于农业,用作生物接种物和生物肥料。类似地,在水处理中和在产业生物技术中,使用二氧化硅微胶囊和

二氧化硅-碳同素异形体复合微粒固定微生物。

[0270] 细胞固定的应用和益处的实例是：细胞固定、孢子固定、减少的细胞洗出、增加的生物量沉积、细胞再循环、降低的预培养体积、停机时间缩短(down time reduction)、增加的升(g/L)、增加的转化(g底物/g产物)、增加的生产率(g/(L/h))。

[0271] 酶固定的应用和益处的实例是：酶固定、将批次方法转化为连续方法、对于多个批次的酶再使用、增加的酶稳定性、降低的酶消费成本、酶再循环、降低的酶洗出等。

[0272] 二氧化硅微胶囊和二氧化硅-碳同素异形体复合微粒作为分析物或毒性分析的吸附剂的用途

[0273] 根据另一个实施方案，由于其高比表面积和其化学官能化，本发明的二氧化硅微胶囊及其相应的二氧化硅-碳同素异形体微粒可以用作不同化学和生物种类的优良的吸附剂。提及的种类可以是存在于水或空气中的极性或非极性污染物质(例如重金属、硫酸盐、磷酸盐、酚、染料、芳香剂、烃、卤化有机化合物、蛋白质、H<sub>2</sub>S等)。

[0274] 二氧化硅-碳同素异形体微粒作为孢子形成诱导剂的用途

[0275] 根据一个实施方案，在某些条件中并且根据碳同素异形体部分的表面化学，二氧化硅-碳同素异形体微粒可以用作孢子形成诱导剂，而非固定载体。孢子形成诱导特性可以用于生物应用，诸如但不限于工业发酵、食品业、环境生物技术等。

[0276] 用于孢子形成的本发明的二氧化硅-碳同素异形体复合微粒合适于生物反应器，诸如但不限于发酵分批反应器、膜生物反应器(MBR)、移动床生物反应器(MBBR)、流化床反应器(FBR)、连续搅拌反应器(CSTR)、活塞流反应器(PFR)等。可以在厌氧和需氧条件下运行反应器和生物过程。可以在发酵之前、期间或之后的任何时刻将本发明的二氧化硅碳同素异形体复合物添加到反应器。

[0277] 通过参考以下实施例将更容易理解本发明，所述实施例是为了阐述本发明而非限制其范围而给予。

#### [0278] 实施例1

[0279] 在二氧化硅微胶囊上化学包被石墨烯氧化物

[0280] 在使用前，使用修改的汉默斯法(Hummers, W. and Offeman, R.; J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1339)从石墨薄片制备石墨烯氧化物(GO)。根据国际专利申请公开NO. W02013/078551制备氨基-官能化的二氧化硅微胶囊。

[0281] 在第一步中，将2g GO通过超声处理分散在500ml DMF中，接着添加9g氨基-官能化的二氧化硅微胶囊和2g DCC(N, N'-二环己基碳二亚胺)。然后，在50℃搅拌混合物18小时，之后用水和甲醇清洗数次以除去未结合的GO，并且最终干燥以获得灰色粉末。

#### [0282] 实施例2

[0283] 在石墨烯片层的表面上原位化学合成二氧化硅纳米颗粒

[0284] 在使用前，使用改进的汉默斯法(Hummers, W. and Offeman, R.; J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1339)从石墨薄片制备石墨烯氧化物(GO)。

[0285] 在150mL甲醇中分别分散1g GO和17g TEOS。将获得的稳定的悬浮液混合在一起，并且在40℃搅拌15min。在下一步中，将2.5g氨气溶液(28%w/w)添加到先前的混合物中，并且在40℃搅拌20小时。用水和乙醇将所得的产物清洗数次，并且最终干燥以产生灰色的粉末。图1中显示了覆盖有二氧化硅纳米颗粒的石墨烯薄片的SEM图像和相应的谱。

## [0286] 实施例3

[0287] 使用等离子体沉积方法合成石墨烯

[0288] 在制备二氧化硅-石墨烯复合材料的步骤前,使用等离子体沉积方法(方案1),根据先前报告的方法(Plasma Chem. Plasma Process (2011) 31:393-403)单独合成石墨烯。

[0289] 在此方法中,使用以范围为8至20kW的功率运行的感应耦合射频焰炬制备等离子体。在典型的实验中,选择甲烷用作碳源和中心等离子体生成气体,而氩气用作鞘气体。载气由以范围为1.7至8%v/v的不同浓度在氩气中稀释的甲烷构成。表1中描述了用于经由等离子体沉积方法合成石墨烯的详细操作参数,并且图2中显示了代表性石墨烯TEM图像。

[0290] 表1:用于经由等离子体沉积方法合成石墨烯的操作参数

条 目	功 率 (kW)	压 力 (kPa)	CH <sub>4</sub> / (CH <sub>4</sub> +Ar)	CH <sub>4</sub> 入口 端口	鞘 气 体 (slpm)	中心/等离子体源 气体(slpn)	探头/载气 (slpm)	运行时间 (min)
1	8.2	14.00	4.5	中心	12-Ar	CH <sub>4</sub>	-	180
2	11.9	13.33	7.9	中心	6-Ar	CH <sub>4</sub>	-	40
3	15	13.33	5.1	中心	10-Ar	CH <sub>4</sub>	-	40
4	12.1	13.33	3.7	中心	10-Ar	CH <sub>4</sub> + Ar	-	45
5	13.8	24.00	4.5	探头	12-Ar	0.5-Ar	CH <sub>4</sub>	35
6	20.2	61.33	1.7	探头	35-Ar	0.5-Ar	CH <sub>4</sub>	20

## [0292] 实施例4

[0293] 使用等离子体沉积在二氧化硅微胶囊表面上原位形成石墨烯

[0294] 在使用前,如国际专利申请公开No. W02013/078551中描述的方式制备二氧化硅微胶囊。使用腔室中的蠕动泵注射二氧化硅微胶囊的悬浮液(溶剂中的4-7%wt. 微粒的典型浓度,所述溶剂优选是纯庚烷或水:庚烷混合物)。碳同素异形体的合成及随后在微粒上的原位沉积在以13,33kPa和80.00kPa (100和600托)之间运行的腔室中发生。通过在形成碳同素异形体的地方附近注射悬浮液在反应器中发生碳同素异形体在二氧化硅微粒上的沉积。三种配置对于碳同素异形体在二氧化硅微粒上的原位沉积是可能的(方案2)。第一种配置由主管式反应器和辅助管式反应器组成,其中在探头中实施注射,并且与等离子焊炬同心注射。在第二种配置中,经由主要反应器的上翼缘注射微粒的悬浮液,并且允许部分与焊炬的裙部相互作用。在第三种配置中,在主要反应器的底部部分,从底部翼缘注射微粒的悬浮液,并且注射入羽流周围。

[0295] 表2中描述了用于这些实验的详细操作参数,并且图3中显示了获得的二氧化硅-石墨烯复合材料的代表性SEM图像。

[0296] 表2:用于经由等离子体沉积方法将石墨烯沉积到二氧化硅微粒的表面的操作参数



[0297]

条目	功率(kW)	压力(kPa)	CH <sub>4</sub> / (CH <sub>4</sub> +Ar)	鞘气体 (slpm)	中心/等离子 体源气体 (slpm)	探头/载气 (slpm)	运行时间 (min)
配置 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

[0298]

配置 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
配置 3							
6	12.9	30,66	4.7	8-Ar	0.1-Ar	CH <sub>4</sub>	6

#### [0299] 实施例5

[0300] 使用等离子体沉积方法在二氧化硅微胶囊表面上石墨烯的原位形成和官能化:用含氮的官能团掺杂

[0301] 在使用前,如国际专利申请公开No.W02013/078551中描述的方式制备二氧化硅微胶囊。除了本发明的实施例4中描述的设置外,使用等离子体探头与甲烷共注射氮前体。以8CH<sub>4</sub>:5NH<sub>3</sub>的比率在反应器中注射甲烷和氨气,氮前体(NH<sub>3</sub>,条目1,表3)。当使用N<sub>2</sub>作为前体时,使用16CH<sub>4</sub>:17N<sub>2</sub>:10H<sub>2</sub>的比率。添加H<sub>2</sub>以促进N<sub>2</sub>的分解和氮官能团在石墨结构上的随后形成。使用蠕动泵经由室的底部入口(配置3)注射二氧化硅微胶囊的悬浮液(溶剂中的4-7% wt. 微粒的典型浓度,所述溶剂优选是纯庚烷或水:庚烷混合物),并且使用Ar载气在反应器中喷雾。表3中列出了操作参数。

[0302] 在反应器的壁上,在辅助反应器中和在滤器上收集粉末。二氧化硅微球-官能化的石墨烯复合物的代表性扫描电子显微术(SEM)显微照片显示了用NH<sub>3</sub>和N<sub>2</sub>两者作为氮前体的片状纳米颗粒(nanoplatelets)对微球的一致覆盖(图4)。在所有情况中,SEM观察没有显示微胶囊的降解、熔解或瓦解的迹象。使用X射线光电子光谱学探查使用表3的参数产生的样品。

[0303] 图5中显示了谱测量,其确认了使用氮前体制备的样品的氮(在399eV的N 1s峰)、碳(在284.7eV的C 1s峰)和硅(在130.3eV的Si 2p和在149eV的Si 2s)的存在。通过XPS测量,相对于碳的氮含量在使用NH<sub>3</sub>和N<sub>2</sub>时分别估计为2.5%和2.3%。图6中显示了来自遵循条目1和2(表3)中描述的参数制备的样品的N 1s峰的高分辨率谱。N 1s峰的拟合突出显示了与石墨烯基质的各种形式的氮键的存在,包括氰化物(399.2eV)、吡咯(400.2eV)、吡啶(401.1eV)和四价(quaternary)(402.3eV)。

[0304] 表3:在将官能化的石墨烯沉积在二氧化硅微粒上的期间的RF等离子体参数(RT=运行时间)设置:配置3(方案2)

[0305]

条目	样品	功率 (kW)	压力 (kPa)	探头/反应物气 体比率	鞘气体	中心/ 等离子体源 气体	二氧化硅悬浮液喷 雾		RT (min)
				摩尔流动比率	Ar (slpm)	Ar (slpm)	喂料 mL/min	载气 Ar (slpm)	
1	石墨烯- NH <sub>3</sub> /二氧化硅	19.4	80	8 CH <sub>4</sub> :5 NH <sub>3</sub>	42	2	6.5	20	10
2	石墨烯-NH <sub>2</sub> /二 氧化硅	19.6	80	16 CH <sub>4</sub> :17 N <sub>2</sub> :10 H <sub>2</sub>	42	2	6.5	20	10

## [0306] 实施例6

[0307] 二氧化硅微胶囊和二氧化硅-石墨烯微粒用作化学或生物种类的吸附剂

[0308] 对于吸附实验,将50mg以国际专利申请公开No.W02013/078551中描述的方式制备的二氧化硅微胶囊或本发明的二氧化硅-石墨烯微粒与含有50mg不同化学或生物种类,包括法尼醇(萜)、儿茶酚(多酚)、丁酸、香草醛(vaniline)、葡萄糖、糠醛和蛋白质(胎牛血清清蛋白(Bovine Serum Albumine))的溶液混合。在搅拌5分钟后,离心获得的混合物,并且使用高效液相层析(HPLC)分析上清液。根据分子和吸附剂的类型,表4中汇总的结果显示了非常高的吸附率(250至750mg/g)。

[0309] 表4:以国际专利申请公开No.W02013/078551中描述的方式制备的二氧化硅微胶囊或本发明的二氧化硅-石墨烯微粒的吸附性能

[0310]

化合物	吸附剂	吸附率 (mg/g)
萜(法尼醇)	二氧化硅-石墨烯微粒	258
多酚(儿茶酚)	二氧化硅微胶囊	340
丁酸	二氧化硅微胶囊	405
香草醛	二氧化硅微胶囊	355
葡萄糖	二氧化硅微胶囊	312
糠醛	二氧化硅微胶囊	299
磷酸盐	二氧化硅微胶囊	400
氨气	二氧化硅微胶囊	310
胎牛血清清蛋白	二氧化硅微胶囊	721

## [0311] 实施例7

[0312] 二氧化硅微胶囊作为用于细菌固定的载体

[0313] 为了证明二氧化硅微胶囊作为用于细菌固定的载体的用途,已经在综合二氧化硅微胶囊的存在与否和LB培养基(营养富集培养基)的使用与否的情况下,进行了几项实验。在使用前,通过在1L水中添加10g胰蛋白胍、5g酵母提取物和10g NaCl来制备LB培养基,并且在高压灭菌器中灭菌混合物。通过在1L水中添加9g NaCl和1g蛋白胍制备蛋白胍水(其是对照培养基),然后在在高压灭菌器中灭菌。根据国际专利申请公开No.W02013/078551以含有水中的7.4%w/w二氧化硅的浆体制备二氧化硅微胶囊。

[0314] 没有二氧化硅微胶囊的蛋白胍水中的细菌

[0315] 在100mL蛋白胍水中添加在30%甘油中于-80℃贮存的25μL枯草芽孢杆菌,并且在搅拌下在37℃温育。在24小时后,然后采用500μL的样品,并且通过光学显微术观察(图7a)。

在此照片上观察到任何生物膜形成。

[0316] 在存在二氧化硅微胶囊的情况下的蛋白胨水中的细菌

[0317] 根据以下步骤用蛋白胨水预清洗4,25g二氧化硅微胶囊浆体。以5000g将含有二氧化硅微胶囊和给定体积的蛋白胨水的溶液离心10分钟。将此清洗步骤进行两次,接着在高压灭菌器中进行灭菌步骤。以5000g将所得的溶液再离心10分钟,并且在无菌条件下采集上清液。在下一步中,在100mL蛋白胨水中分散获得的二氧化硅微胶囊。然后,将25μL枯草芽孢杆菌添加到100mL所得的二氧化硅微胶囊溶液,并且在搅拌下于37℃温育。在24小时后,采集500μL的样品,并且通过光学显微术观察(图7b)。此照片清楚显示了二氧化硅微胶囊表面上的细菌固定和生物膜的形成。

[0318] 在存在二氧化硅微胶囊的情况下的LB培养基中的细菌

[0319] 根据以下步骤用LB培养基预清洗4,25g二氧化硅微胶囊浆体。以5000g将含有二氧化硅微胶囊和给定体积的LB水的溶液离心10分钟。将此清洗步骤进行两次,接着在高压灭菌器中进行灭菌步骤。以5000g将所得的溶液再离心10分钟,并且在无菌条件下采集上清液。在下一步中,在100mL蛋白胨水中分散获得的二氧化硅微胶囊。然后,将25μL枯草芽孢杆菌添加到此溶液,并且在搅拌下于37℃温育。在24小时后,采集500μL的样品,并且通过光学显微术观察(图8)。在这些图像上,在二氧化硅微胶囊上形成具有长分支的密集生物膜。

[0320] 实施例8

[0321] 二氧化硅微胶囊作为微生物的载体用于增加的甲烷生产

[0322] 为了评估二氧化硅微胶囊用于在厌氧条件下的增加的甲烷生产的潜力,在实验室规模实验中将二氧化硅微胶囊添加到具有微生物的废水以测试生物化学甲烷潜力。使用合成的废水完成实验。

[0323] 合成的废水的组成为:630mg/L葡萄糖、220mg/L奶粉、14mg/L谷氨酸、80mg/L铵硫酸盐、5氯化铵、10mg/L硫酸镁、3mg/L硫酸锰、3mg/L氯化钙、0.3mg/L三氯化铁、14mg/L磷酸钾(单碱)、28mg/L磷酸钾(二碱)。

[0324] 使用的微生物来自上流厌氧污泥床(UASB)反应器的絮状物。在用作接种物前挤压絮状物。

[0325] 在具有125ml工作体积的250ml烧瓶中完成实验。用N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>(80%N<sub>2</sub>,20%CO<sub>2</sub>)每2分钟对烧瓶扫气。在37℃在200rpm下在25天里完成实验。使用5克UASB微生物作为每个测试条件的接种物。

[0326] 评估了三种条件。第一种由没有微胶囊的合成废水中的UASB微生物组成,第二种是具有1g/L二氧化硅微胶囊的合成废水中的UASB微生物,并且第三种是具有1g/L壳聚糖的合成废水中的UASB微生物。一式三份完成每种条件。

[0327] 图9中显示了从时间0至第30天的积累甲烷生产。此图显示了在30天后,组合有二氧化硅微胶囊的微生物比没有二氧化硅微胶囊的微生物产生多30%的甲烷。

[0328] 实施例9

[0329] 二氧化硅微胶囊作为细菌的载体以增加引导生物反应器中的生物分子生产

[0330] 为了证明增加的生物分子生产的潜力,在存在二氧化硅微胶囊的情况下完成生产蛋白酶的地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*)的发酵。

[0331] 测试了三种条件。第一种是对照(无微胶囊)。第二种是高微胶囊条件(3g/L)。第三

种是低微胶囊溶液(0.6g/L)。

[0332] 培养营养物肉汤如下:14.9g/L大豆水解产物、11.36g/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、9.6g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、0.16g/L七水合 $\text{MgSO}_4$ 、0.374g/L二水合 $\text{CaCl}_2$ 和48g/L葡萄糖。在细菌添加后调整pH至7.5。

[0333] 在预培养物中导入微胶囊。从营养物肉汤的剩余部分分开将微胶囊和葡萄糖制备在一起,后来添加到制备物。以250rpm在37℃温育预培养物24h。

[0334] 首先,用60ml预培养物接种1L生物反应器。生物反应器条件是:37℃,无pH控制,1L/min充气,300至650rpm搅拌(根据氧气需要)。

[0335] 在22、26、30、46、48、50和52小时从生物反应器采集样品,并且用于测定从细菌生产的蛋白酶的酶促活性。使用酶促活性测定作为酶生产的间接测量。使用用于蛋白酶酶促活性量化的Sigma Aldrich法量化酶促活性。图10中显示了三种不同条件的酶促活性。

[0336] 在图10中显示了0.6g/L比3g/L产生更多的酶。先前的结果已经显示了二氧化硅微胶囊益处在使用过多的微胶囊时丧失,因为细胞通过由高颗粒浓度产生的高剪切力而分解。在0.6g/L,与没有微胶囊的发酵相比,使用二氧化硅微胶囊,酶促活性高约25%。虽然条件没有经优化,但是结果清楚地证明了,使用二氧化硅微胶囊增加的生物分子生产的潜力。

[0337] 实施例10

[0338] 二氧化硅微胶囊作为载体用于酵母固定和粘附力的定性证明

[0339] 类似于实施例6,使用二氧化硅微胶囊在生长培养基中培养微生物。使用酵母(酿酒酵母(*saccharomyces cerevisiae*)),以代替使用细菌。

[0340] 样品1由没有微胶囊的酵母组成。样品2至样品4由具有增加浓度的微胶囊的酵母组成。样品5是具有微胶囊但是不具有酵母的培养基。样品6由水中的微胶囊组成。

[0341] 在温育48小时后,将10ml每种样品转移到15ml隼(falcon)管。然后,让样品于室温静置30分钟,以发生沉积。取出上清液,然后用盐水(0.9%NaCl)清洗样品以评估是否可以分离细胞。通过有力的管颠倒来完成清洗。

[0342] 刚好在温育后(图11a),在沉积后(图11b)和在清洗后(图11c)拍摄照片以进行定性分析。样品1不在图11c中,因为它不能被洗出,这是因为由于样品不含微胶囊而不能发生沉积。

[0343] 从样品1到样品4可以看到,培养物肉汤颜色从褐色变化至淡褐色,表明生物量密度在增加(图11a)。这可能是,增加的微胶囊浓度产生较高的生物量密度。样品6显示了,颜色变化不是来自于微胶囊。

[0344] 图11b显示了已经通过重力将微胶囊与上清液分开,并且确认了微胶囊具有用于重力分离的良好潜力。

[0345] 图11c显示了清洗溶液是澄清的,并且在微胶囊和清洗溶液之间做出清楚区分。这表明,微胶囊同时强烈结合细胞和培养基色素两者。

[0346] 实施例11

[0347] 二氧化硅-碳同素异形体复合微粒用作孢子形成诱导剂

[0348] 为了证明二氧化硅-碳同素异形体复合微粒作为孢子形成诱导剂的用途,在蛋白胨水中培养枯草芽孢杆菌。制备两种细菌制备物,并且含有相同的成分,只是实际一种制备物含有二氧化硅-碳同素异形体复合微粒。没有微粒的细菌制备物定义为阳性对照。实验

还含有没有细菌和没有二氧化硅-碳同素异形体复合微粒的制备物,其定义为阴性对照。

[0349] 蛋白胨水含有9g/L NaCl和1g/L蛋白胨。以2.5g/L的浓度使用微粒。将枯草芽孢杆菌接种物于-80℃保持于30%甘油中。细菌制备物由添加到100ml蛋白胨水的25μl接种物组成。在每分钟200转(rpm)搅拌下于37℃在500ml无菌锥形瓶(Erlenmeyer flask)中进行试验。温育持续24小时。以100和1000X(倍)用光学显微术完成孢子形成评估(图12)。

[0350] 光学显微术观察表明,具有微胶囊的细菌制备物含有孢子。没有微胶囊的细菌制备物,即阳性对照,的确含有细菌,但是不含孢子。在阴性对照中没有观察到生长。

#### [0351] 实施例12

[0352] 二氧化硅微胶囊作为载体用于α-淀粉酶固定

[0353] 对于酶固定实验,在含有20mM磷酸钠和6.7mM氯化钠的缓冲溶液(pH 6.9)中以1个单位/mL的浓度添加淀粉酶(来自地衣芽孢杆菌)。对此溶液,以2.5mg/mL的浓度添加如国际专利申请公开No.W02013/078551中描述的方式制备的二氧化硅微胶囊,然后搅拌5分钟。通过自然发生的吸附将酶固定于二氧化硅微胶囊。

[0354] 从酶供应商(Sigma Aldrich)获得用于测定酶活性的标准方法。Sigma Aldrich的方法命名为α-淀粉酶的酶促测定法,并且它基于P.Bernfeld方法(Methods in Enzymology,1955)。在pH 7在20℃的温度评价游离的和固定的酶两者的酶促活性。这与没有二氧化硅微胶囊的对照酶溶液比较。结果表明,从5个重复计算的平均酶固定效率为95%。固定效率定义为相对于游离酶活性的固定酶活性。

#### [0355] 实施例13

[0356] 二氧化硅微胶囊作为载体用于葡萄糖氧化酶固定

[0357] 类似于实施例12,使用类似的条件在二氧化硅微胶囊上固定产生过氧化氢的酶,葡萄糖氧化酶。

[0358] 在实施例10中,通过简单吸附完成固定。在此实施例中,通过吸附完成固定,并且通过添加不同的戊二醛溶液(20至1000mmol/L)使其变得更固定。在此实施例中,考验酶稳定性。葡萄糖氧化酶产生对酶功能有害的过氧化氢。

[0359] 最佳的固定条件给出123%的固定效率。固定效率定义为相对于游离酶活性的固定酶活性。对于所有条件,固定酶比游离酶更具生产力。固定酶的增加的生产率是由于固定在二氧化硅微粒孔中,而提供了增加的稳定性。酶固定的益处,如增加的稳定性在科学文献中也已明确定义。

#### [0360] 实施例14

[0361] 二氧化硅微胶囊用作细菌载体以增加硝化(nitrification)

[0362] 为了评价二氧化硅微胶囊对于在需氧条件下增加的硝化反应器生产的潜力,在实验室规模实验中将二氧化硅微胶囊添加到废水中以评价氨气消耗。使用的微生物是消化聚生体。使用合成废水完成实验。

[0363] 在具有125ml工作体积的250ml烧瓶中完成实验。在室温以115rpm在160天期限里完成实验。添加碳酸钾以保持稳定的pH。

[0364] 评价两种条件。第一种由没有二氧化硅微胶囊的合成废水中的聚生体组成,第二种是具有1g/L二氧化硅微胶囊的合成废水中的聚生体。

[0365] 图13中显示了从时间0至第160天的累积氨气消耗。该图显示了没有微胶囊的聚生

体具有不一致的氨气消耗率。另一个方面,使用二氧化硅微胶囊,氨气累积消耗是稳定的,并且消耗的总计氨气从第90天到第160天显著增大了25至65%。

[0366] 虽然优选的实施方案已经在上文描述并且在附图中阐明,但是对于本领域技术人员而言其明显可以在不偏离公开的情况下做出修改。此类修改被认为是包含在公开的范围内的可能变型。

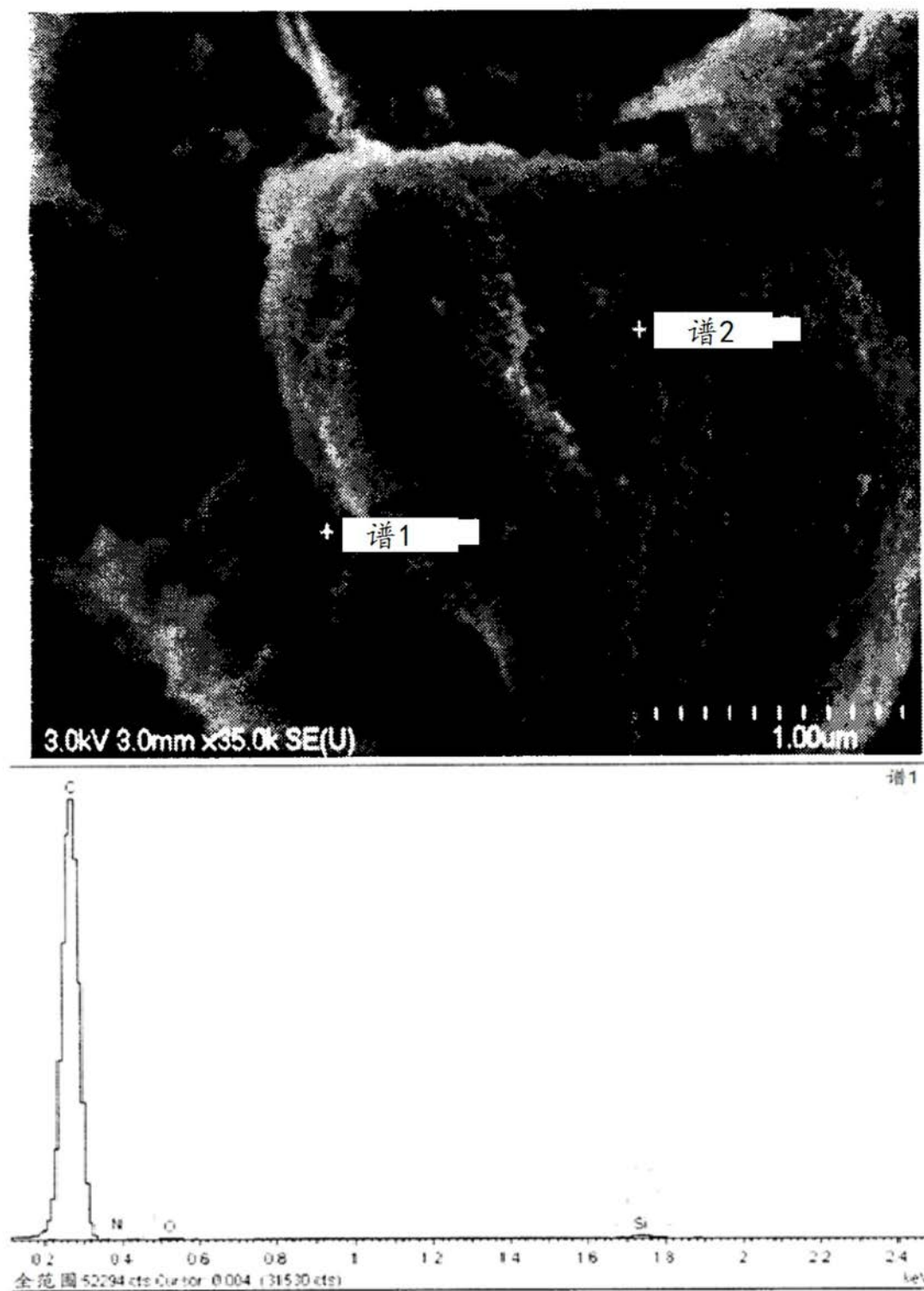


图1



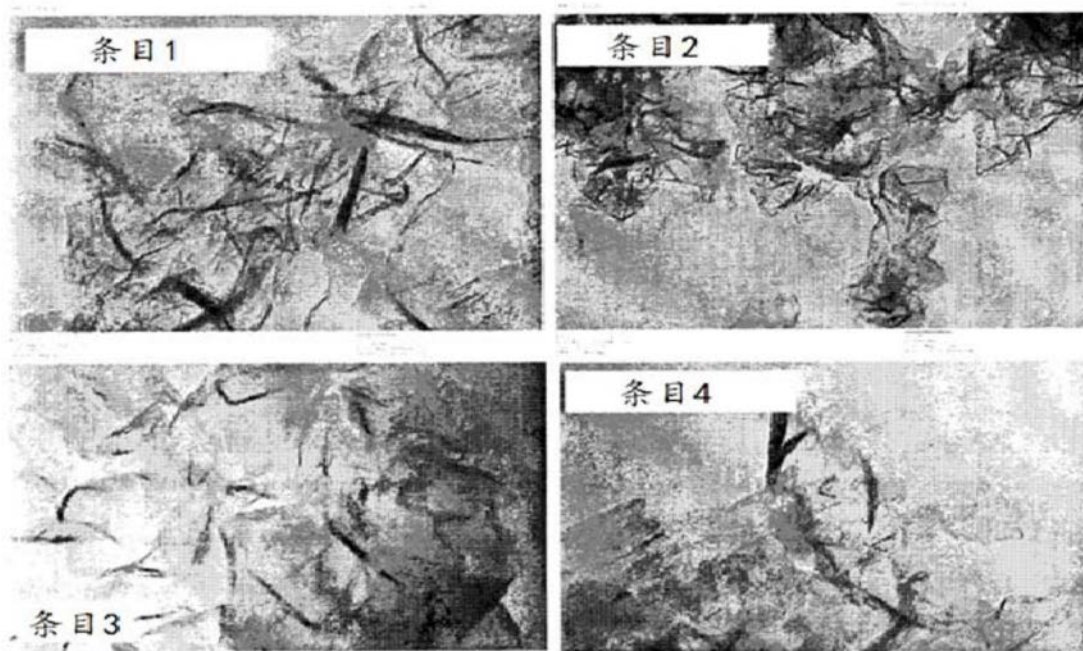


图2

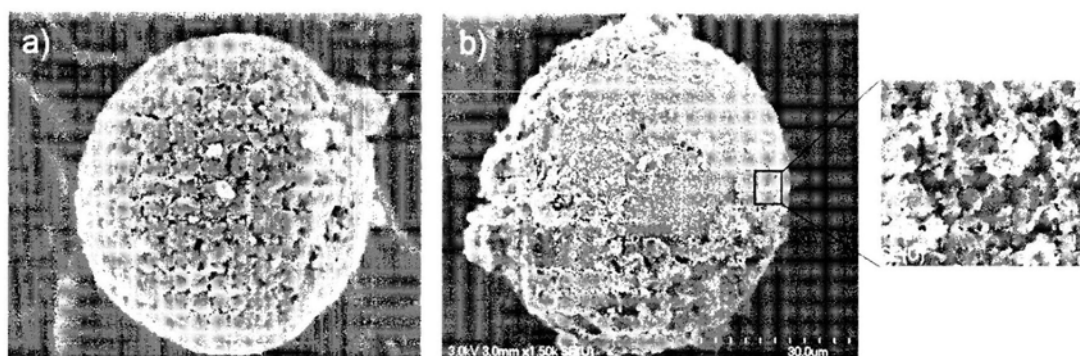


图3



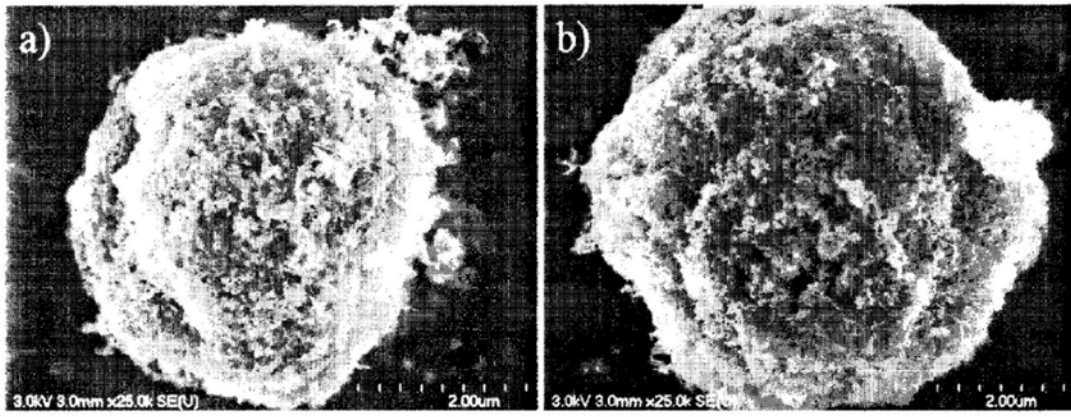


图4

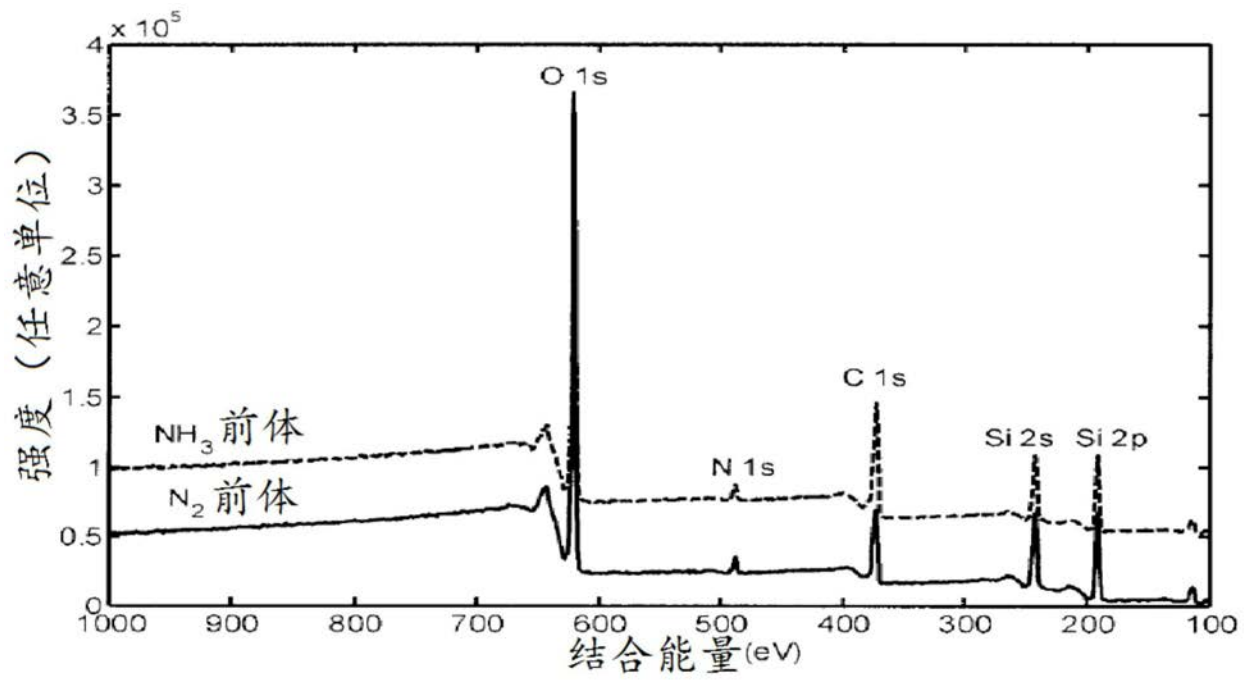


图5

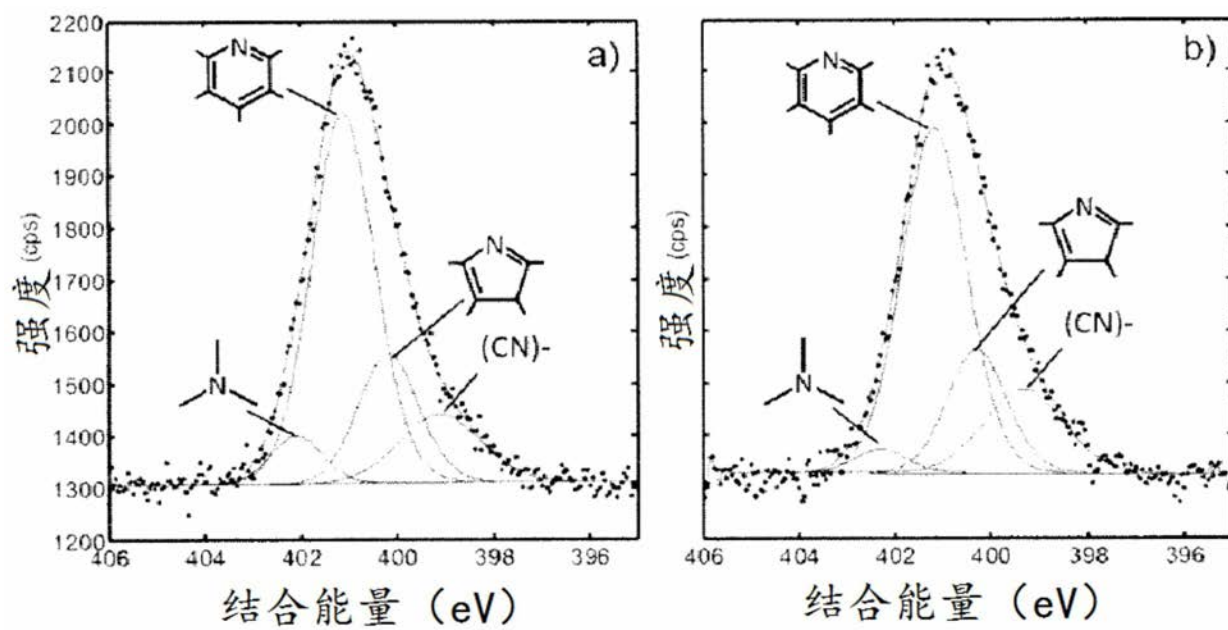


图6

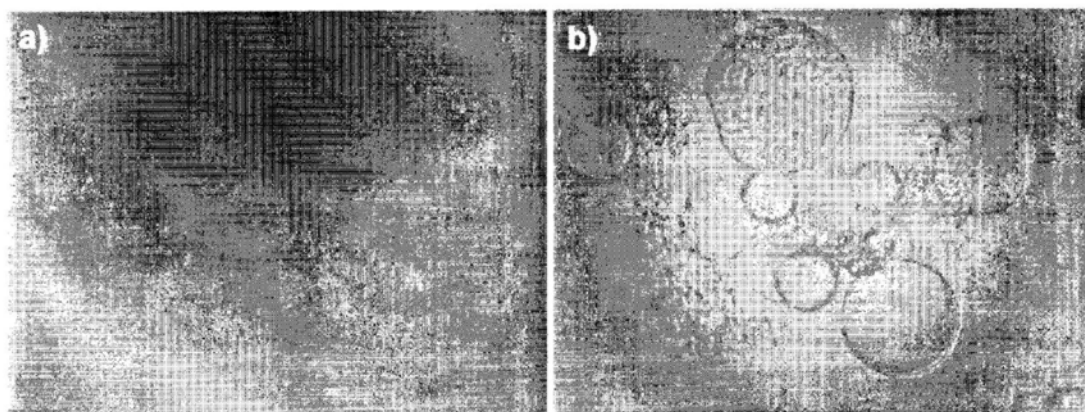


图7

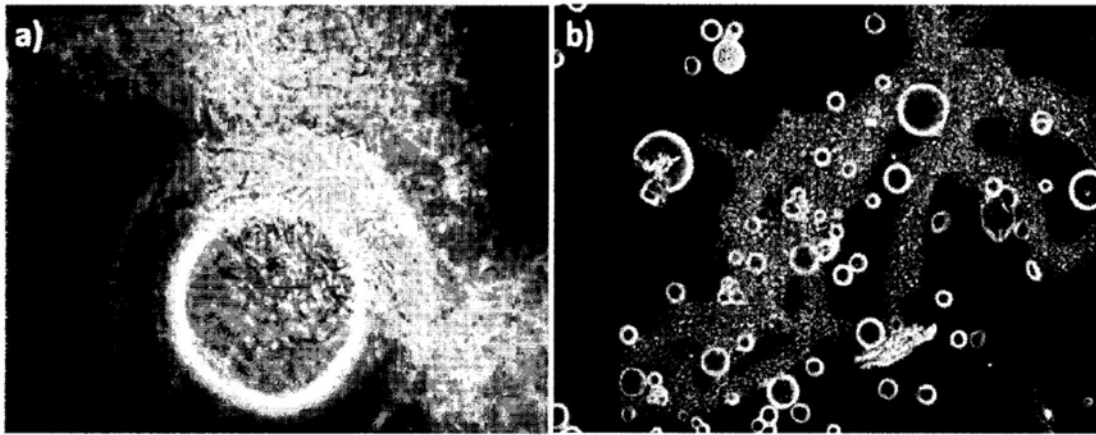


图8

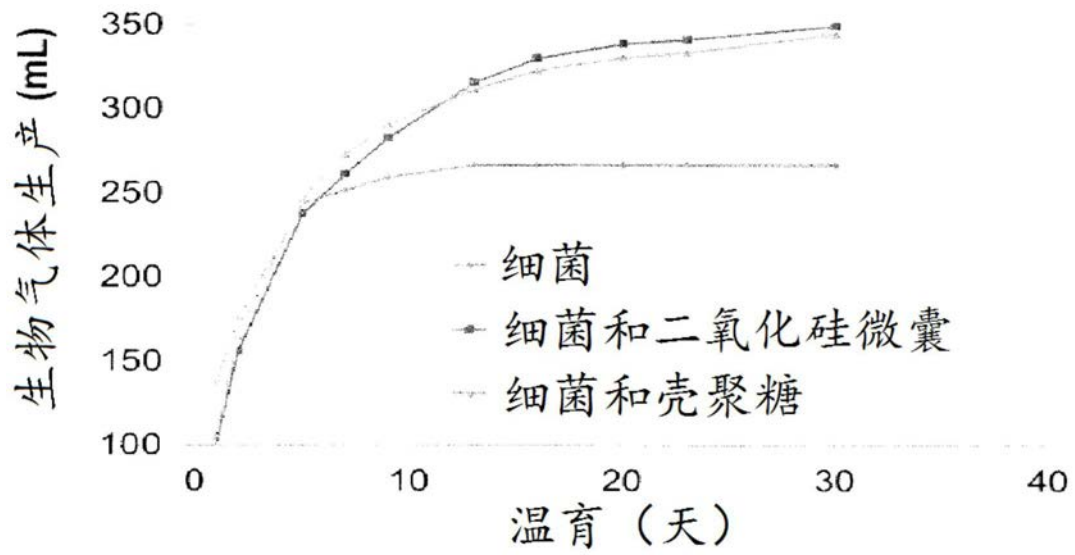


图9

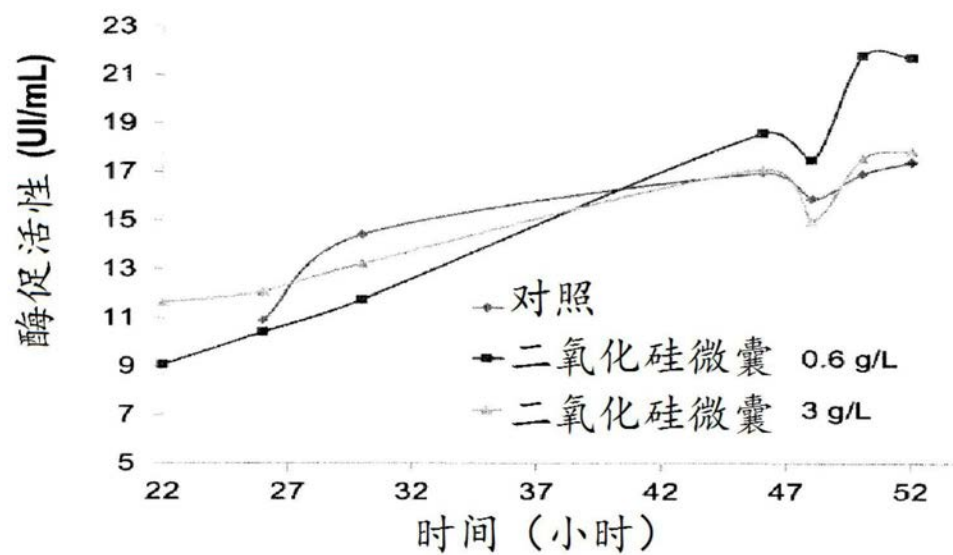


图10



图11



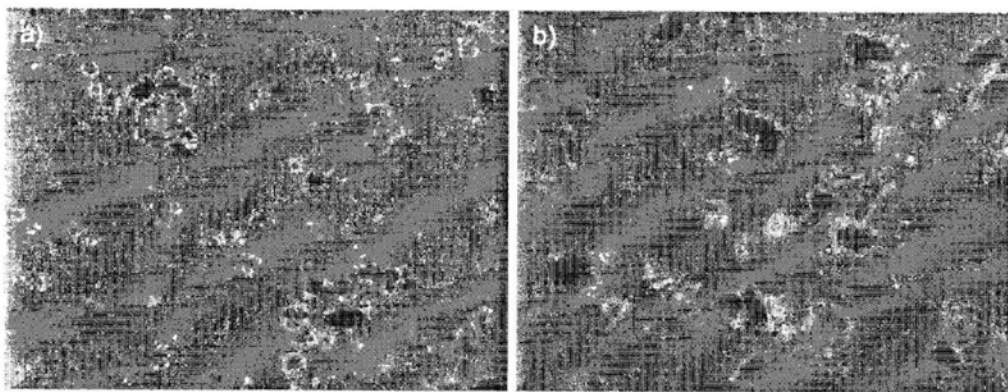


图12

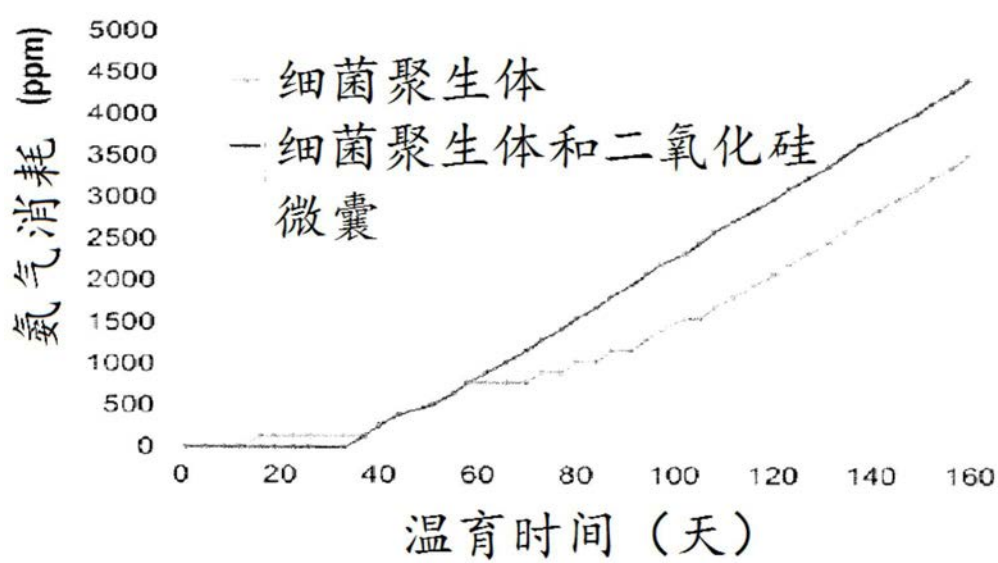


图13

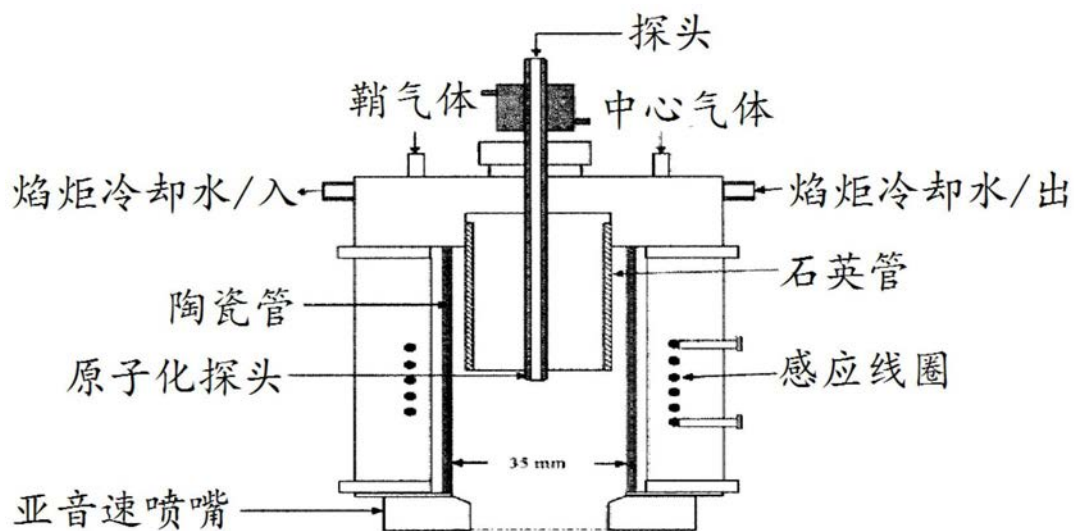


图14

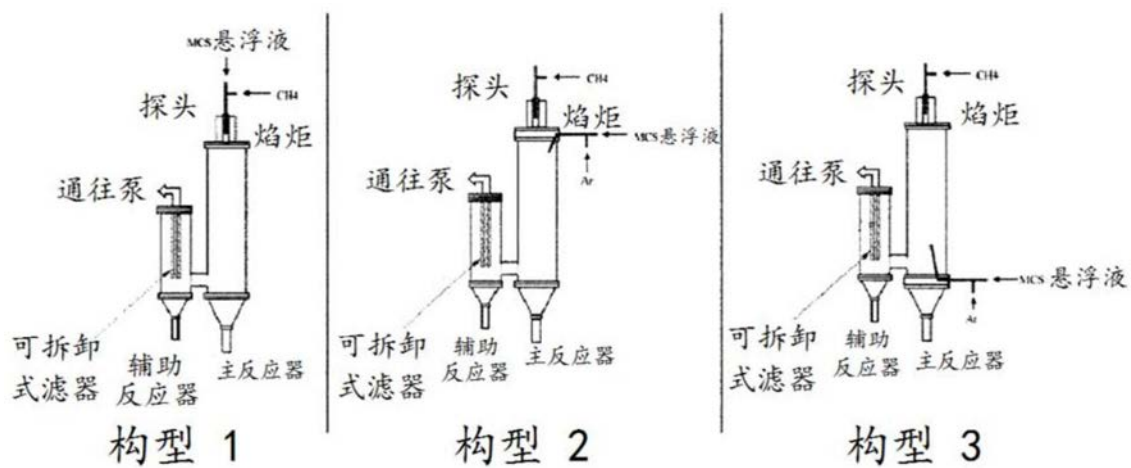


图15