



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111215030 B

(45) 授权公告日 2023. 01. 10

(21) 申请号 202010125981.8
(22) 申请日 2011.03.23
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111215030 A
(43) 申请公布日 2020.06.02
(30) 优先权数据
 2010-077883 2010.03.30 JP
 2011-009456 2011.01.20 JP
(62) 分案原申请数据
 201110070984.7 2011.03.23
(73) 专利权人 索尼公司
 地址 日本东京
(72) 发明人 饭田广范 山之井俊 凑屋街子
 田畑诚一郎 山田心一郎
(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
 责任公司 11240
 专利代理师 余刚

(51) Int.Cl.
 B01J 20/20 (2006.01)
 B01D 53/02 (2006.01)
 C02F 1/28 (2006.01)
 C02F 1/30 (2006.01)
 C02F 1/50 (2006.01)
 B01J 20/30 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)
B01J 27/188 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
A01N 59/16 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)
A01P 1/00 (2006.01)

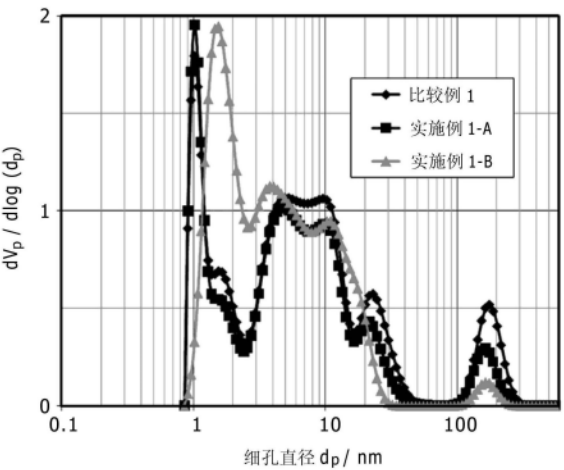
(56) 对比文件
CN 1724146 A, 2006.01.25
CN 1494944 A, 2004.05.12
JP 2009101286 A, 2009.05.14
JP S58223439 A, 1983.12.26
CN 101160169 A, 2008.04.09
CN 101541676 A, 2009.09.23
US 2002006865 A1, 2002.01.17
JP S59151882 A, 1984.08.30
US 2007149397 A1, 2007.06.28
JP 2006055746 A, 2006.03.02
US 2006166811 A1, 2006.07.27
JP 2006055746 A, 2006.03.02
CA 2659765 A1, 2008.10.16
CN 1923333 A, 2007.03.07 (续)

审查员 刘丹

权利要求书1页 说明书19页 附图11页

(54) 发明名称
 杀菌剂、光催化复合材料、吸附剂和净化剂

(57) 摘要
 本发明提供了杀菌剂、光催化复合材料、吸附剂和净化剂。更具体地，本文公开了净化剂，包括：多孔碳材料；和粘附至所述多孔碳材料的有机材料，其中，基于氮Brunauer、Emmett和Teller方法的比表面积的值大于等于10m²/g，并且基于Barrett、Joyner和Halenda方法和Micro Pore方法的细孔的容积大于等于0.1cm³/g；并且所述有机材料吸附金属或有害物质。



[接上页]

(56) 对比文件

In-Soo Park et al. High-performance titanium dioxide photocatalyst on ordered mesoporous carbon support.《Chemical Physics Letters》.2008,第456卷

陈孝云.可见光响应TiO₂与TiO₂/活性炭复合材料的合成与表征.《中国优秀博硕士学位论文全文数据库(硕士) 工程科技I辑》.2008,(第03期),

甘礼华 et al.掺铁TiO₂-活性炭复合材料

的制备及其光催化活性.《同济大学学报(自然科学版)》.2008,

陈曦.TiO₂/活性炭复合材料的Sol-Gel法制备及表征.《中国优秀博硕士学位论文全文数据库(硕士)工程科技I辑》.2008,

Yazi Liu et al. Low-temperature preparation and microwave photocatalytic activity.《Journal of Hazardous Materials》.2006,

1. 一种光催化复合材料,包括:

多孔碳材料;和

粘附至所述多孔碳材料的光催化材料,

其中,基于氮Brunauer、Emmett和Teller方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,并且基于Barrett、Joyner和Halenda方法和MicroPore方法的细孔的容积大于等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$,

在通过非定域密度泛函理论方法确定的细孔直径分布中,具有在3nm至20nm范围内的至少一个峰且具有在3nm至20nm范围内的细孔直径的细孔的总容积的比率大于等于所有细孔总容积的0.2,

所述多孔碳材料具有孔径为2nm至50nm的中位细孔和孔径小于2nm的微小细孔,并且

所述光催化材料由掺杂有阳离子或阴离子的氧化钛构成。

2. 根据权利要求1所述的光催化复合材料,其中,所述光催化材料吸收波长为200nm至600nm的光的能量。

3. 一种制备光催化复合材料的方法,所述光催化复合材料包括:

多孔碳材料;和

粘附至所述多孔碳材料的光催化材料,

其中,基于氮Brunauer、Emmett和Teller方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,基于Barrett、Joyner和Halenda方法和Micro Pore方法的细孔的容积大于等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$,

在通过非定域密度泛函理论方法确定的细孔直径分布中,具有在3nm至20nm范围内的至少一个峰且具有在3nm至20nm范围内的细孔直径的细孔的总容积的比率大于等于所有细孔总容积的0.2,

所述多孔碳材料具有孔径为2nm至50nm的中位细孔和孔径小于2nm的微小细孔,并且

所述光催化材料由掺杂有阳离子或阴离子的氧化钛构成,并且

所述制备光催化复合材料的方法包括:

基于其中使用在其内包含阳离子或阴离子的气体物质与气体的氧化钛原料实施晶体生长的方法,或者

基于其中在合成氧化钛之后基于湿法将阳离子或阴离子负载到氧化钛表面上的方法,使氧化钛掺杂有阳离子或阴离子。

4. 根据权利要求3所述的制备光催化复合材料的方法,其中,所述光催化材料吸收波长为200nm至600nm的光的能量。

杀菌剂、光催化复合材料、吸附剂和净化剂

[0001] 本申请是申请日为2011年3月23日、分案提交日为2017年5月11日、申请号为201710330172.9、发明名称为“杀菌剂、光催化复合材料、吸附剂和净化剂”的分案申请的再次分案申请,其中申请号为201710330172.9的分案申请是申请日为2011年3月23日、分案提交日为2015年7月13日、申请号为201510409535.9、发明名称为“杀菌剂、光催化复合材料、吸附剂和净化剂”的分案申请的再次分案申请,其中申请号为201510409535.9的分案申请是申请日为2011年3月23日、申请号为201110070984.7、发明名称为“杀菌剂、光催化复合材料、吸附剂和净化剂”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种由多孔碳材料复合体制成的杀菌剂(杀真菌剂, fungicide)、光催化复合材料(photo catalytic composite material)、吸附剂(adsorbent)和净化剂(deplicative)。

背景技术

[0003] 其中将物理性能和物化性能如光吸收性能以及对于特定物质的吸附能力给予(赋予, give)多孔材料的功能材料是一种令人感兴趣的材料,因为该功能材料具有高比表面积以及该功能材料所具有的物质性能。这里,氧化铝、碳、硅土等能够作为多孔材料给出。另外,由金属如Fe、Co、Ni、Au、Ag、Pt或Cu,它们的合金,氧化物如 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 TiO_2 或 ZnO_2 ,化合物如CdS、CdSe、ZnS、 CaCO_3 或 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 等制成的微粒或薄膜,或其中包含许多氨基的聚合物膜或单分子膜能够作为具有光吸收性能和对于特定物质的吸附能力的功能材料给出。

[0004] 对于这样的功能材料,例如,预期应用于吸附剂和催化剂、用于能量装置和传感装置的电极。这例如在日本专利临时公开No.2006-167694中进行了描述。另外,尽管几乎植物如蔬菜和谷物的未利用部分被抛弃,但是这些未利用部分的有效利用对于维护和改善全球环境来说是迫在眉睫的。碳化处理作为有效利用植物的未利用部分的一种实例给出。而且,其中通过使这样的植物来源材料经受碳化处理而制造的碳材料用于染料吸附剂的一种实例从非专利文献Dyes and Pigments, Vol.66, 2005, pp.123 to 128是已知的。另外,基于植物材料制造具有脱臭能力、离子交换能力和催化能力的碳化物的一种方法从日本专利临时公开No.2000-211910也是熟知的。

[0005] 另外,例如,杀菌剂能够作为这样的功能性材料的应用给出。在汗液中包含的组分如脂肪酸和甘油发生分解并变成低级脂肪酸等,由此产生狐臭(axillary odor)。至今,商业上已经提供了其内包含银(Ag)的沸石。其内包含Ag的沸石为由沸石负载的Ag离子接触常驻真菌(如表皮葡萄球菌(*Staphylococcus epidermidis*)或类白喉菌(*diphtheroid fungus*))以阻止真菌的作用,由此切断香味的来源。

发明内容

[0006] 对于消除所产生的香味的气味消除、以及分解和改变汗液组分的真菌的灭菌(或

消毒)很重要,以防止产生狐臭。然而,很难说上述的含Ag沸石在臭味消除和灭菌方面具有足够的性能。另外,具有光吸收性能,其中二氧化钛(TiO_2)由多孔材料负载的功能性材料,涉及这样的问题,即该关注的功能性材料几乎不吸收可见光区中的光并因此不会表现出高分解反应。或者,这种情况下的功能性材料可能涉及这样的问题,即所关注的多孔碳材料几乎不吸附金属。

[0007] 形成了本发明以解决上述问题,并因此期望提供一种由多孔碳材料制成并且具有优异臭味消除和灭菌效果的杀菌剂、一种吸收可见光区中的光并且表现出分解反应的光催化复合材料、一种吸附金属的吸附剂、以及一种净化剂。

[0008] 为了达到上述期望,根据本发明的一个实施方式,提供了一种杀菌剂,包括:多孔碳材料;和粘附至该多孔材料的银构件(silver member)(银材料),其中基于氮BET,即Brunauer、Emmett和Teller方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,并且基于BJH,即Barrett、Joyner和Halenda方法和MP,即Micro Pore方法的细孔(fine pore)的容积(体积, volume)大于等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0009] 根据本发明的另一个实施方式,提供了一种光催化复合材料,包括:多孔碳材料;和粘附至该多孔碳材料的光催化材料,其中基于氮BET方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,并且基于BJH方法和MP方法的细孔的容积大于等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$;并且该光催化材料由掺杂有阳离子或阴离子的氧化钛构成。

[0010] 根据本发明的又一个实施方式,提供了一种吸附剂或净化剂,包括:多孔碳材料;以及粘附至该多孔碳材料的有机材料,其中基于氮BET方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,并且基于BJH方法和MP方法的细孔的容积大于等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$;并且该有机材料吸附金属。

[0011] 本发明的杀菌剂、光催化复合材料、吸附剂和净化剂在一些情况下在下文将统称为“本发明的多孔碳材料复合体”。另外,粘附至多孔碳材料的银构件、光催化材料和有机材料每一个在一些情况下在下文将统称为“功能材料”。另外,构成本发明实施方式的杀菌剂、光催化复合材料、吸附剂和净化剂的多孔碳材料在一些情况下将统称为“本发明实施方式中的多孔碳材料”。

[0012] 在本发明实施方式的杀菌剂、光催化复合材料、吸附剂和净化剂每一个中,基于氮BET方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 并且基于BJH方法和MP方法的细孔的容积大于等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 。这些要求能够通过多孔碳材料达到。另外,功能材料粘附至这样的多孔碳材料,由此使得有可能增加每单位重量的多孔碳材料粘附的功能材料的量。而且,有可能获得具有高性能和高功能性的多孔碳材料复合体。

[0013] 而且,在本发明实施方式的杀菌剂中,能够获得高吸附性能和高灭菌(性能),因为银构件粘附至多孔碳材料。因此,杀菌剂也能够被用作除臭产品、除臭剂、抗微生物剂(antimicrobial agent)或防腐剂。另外,在本发明实施方式的光催化复合材料中,光催化材料由掺杂有阳离子或阴离子的氧化钛构成。因此,本发明实施方式的光催化复合材料能够有效地吸收可见光,并因此给予电荷分离性能(charge separation property)、可见光吸收性能、紫外线吸收性能和催化剂性能。因此,本发明实施方式的光催化复合材料由于光催化作用而能够用作有害材料分解剂,以及有害材料去除剂(harmful material remover)。另外,在本发明实施方式的吸附剂和净化剂每一个中,金属(金属原子或金属离子)能够被有效吸附,因为该有机材料被粘附(负载、吸附或粘结)至多孔碳材料。

[0014] 此外,本发明实施方式的多孔碳材料在其细孔容积上被调整,并且除了现有活性炭具有的在微小区域(<2nm)中的细孔外,具有不能在现有活性炭中实现的在中位区域(meso region)(在2nm至50nm的范围)中的细孔。而且,本发明实施方式的杀菌剂由于这样的细孔尺寸而对于作为香味来源的分子具有高吸附能力。除此之外,真菌通过具有多孔碳材料的大细孔(>50nm)吸附并分散,由此还抑制真菌的生长。另外,在本发明实施方式的光催化复合材料中,光催化材料能够基于如上所述的细孔尺寸而非常有效地粘附至多孔碳材料,并因此能够有效地引起基于光催化作用的分解。另外,在作为用于环境净化材料的本发明实施方式光催化复合材料、吸附剂和净化剂每一个中,预期如上所述的细孔尺寸有效地作用于有害材料的吸附。同时,光催化材料或有机材料能够非常有效地粘附至多孔碳材料,并因此能够有效地引起有害材料的分解和解毒(detoxification)。另外,促进有害材料在多孔碳材料内部的扩散,这导致能够更有效地引起分解,并且能够非常有效地实现水的净化、以及空气的净化。

附图说明

[0015] 图1是实施例1-A和实施例1-B的杀菌剂、以及比较例1的样本的电子显微镜照片;

[0016] 图2A~2C以及2D是实施例1-A和实施例1-B的杀菌剂、以及比较例1的样本的X-射线衍射结果的图,其每一个分别通过利用粉末X-射线衍射测量、以及X-射线衍射分析中Ag的标准数据获得;

[0017] 图3A和3B是分别代表实施例1-A和实施例1-B的杀菌剂、以及比较例1的样本中中位细孔的细孔分布、以及微小细孔的细孔分布的曲线;

[0018] 图4是代表关于实施例1-A、实施例1-B和比较例1的细孔直径分布的测量结果的曲线,其通过利用非定域密度泛函理论方法(non localized density functional theory method)获得;

[0019] 图5是示意图,示意性地示出了其中实施例2的光催化复合材料中光催化材料吸收光能的一种状态;

[0020] 图6是代表 TiO_2 的光吸收特性的曲线;

[0021] 图7是代表实施例2-A和实施例2-B的样本中细孔(中位细孔)分布的测量结果的曲线;

[0022] 图8是代表关于实施例2-A和实施例2-B的细孔直径分布的测量结果的曲线,其通过利用非定域密度泛函理论方法获得;

[0023] 图9是代表其中实施例2-A的光催化复合材料和比较例2的样本中的每一个随时间分解单宁酸溶液的状态的曲线;

[0024] 图10是代表实施例2-B的光催化复合材料和比较例2的样本中的每一个随时间分解甲基橙溶液的状态的曲线;

[0025] 图11A是代表基于实施例2-B的样本和商购多孔碳的关于微小胱氨酸(micro cystine)的分解试验的结果的曲线,而图11B是解释实施例2-B中微小胱氨酸的分解的示意图;

[0026] 图12是示意图,示意性地示出了其中作为有机材料的聚乙烯亚胺粘附至实施例3的吸附剂和净化剂中的多孔碳材料的状态;

[0027] 图13是示意图,示意性地示出了其中实施例3的吸附剂和净化剂,离子交换能力能够通过实施利用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的处理而被增强的状态;

[0028] 图14是代表其中实施例3的吸附剂和净化剂以及比较例3的活性炭吸附铬酸盐的状态的曲线;

[0029] 图15是示意图,示意性地示出了其中实施例3的吸附剂和净化剂吸附铬酸盐离子的状态;以及

[0030] 图16是代表关于实施例3和比较例3的细孔直径分布的测量结果的曲线,其通过利用非定域密度泛函理论方法获得。

具体实施方式

[0031] 下文将参考附图详细描述本发明的实施例。然而,本发明绝不局限于这些实施例,并且实施例中的各种数值和材料仅为举例。注意,以下的描述将依照以下顺序进行。

[0032] 1、关于本发明实施方式的杀菌剂、光催化复合材料、吸附剂和净化剂的整体描述

[0033] 2、实施例1(本发明实施方式的杀菌剂)

[0034] 3、实施例2(本发明实施方式的光催化复合材料)

[0035] 4、实施例3(本发明实施方式的吸附剂和净化剂),以及其他

[0036] [关于本发明一个实施方式的杀菌剂、光催化复合材料、吸附剂和净化剂的整体描述]

[0037] 在本发明一个实施方式的杀菌剂中,银构件(银材料)能够由其内包含银离子的离子,其内包含银、银合金或银离子的颗粒,或其内包含银、银合金或银离子的薄膜构成。这里,作为银合金,能够例举银和钨的合金、银和铈的合金、银和钼的合金、银和金的合金、银和铂的合金、银和钴的合金、银和镍的合金、或银和铜的合金。而且,作为银离子,能够例举硝酸银的形式、氯化银的形式、或硫酸银的形式。作为将银构件粘附至多孔碳材料的方法,能够例举诸如浸渍在银盐水溶液中、或通过利用还原剂还原和沉淀银的方法。

[0038] 另外,在本发明实施方式的光催化复合材料中,光催化复合材料能够具有吸收波长为200nm至600nm的光的能量的构成。光催化材料由掺杂有阳离子(正离子)或阴离子(负离子)的氧化钛构成。这里,作为阳离子的具体实例,能够例举铬离子、铁离子、银离子、铂离子、铜离子、钨离子、或,钴离子或镍离子。而且,作为阴离子的具体实例,能够例举氮离子、碳离子或硫离子。作为将氧化钛掺杂阳离子或阴离子的方法,能够例举其中在其内包含阳离子或阴离子的物质,与氧化钛的原料彼此混合的状态下实施晶体生长的方法;其中从其内包含阳离子或阴离子的气体形式的物质,与气体形式的氧化钛的原料实施晶体生长的方法;或其中在完成氧化钛的合成之后,将阳离子或阴离子负载到氧化钛表面上的方法。作为氧化钛与多孔碳材料的粘附形式,能够例举微粒(细颗粒, fine particle)状态下的粘附、或薄膜状态下的粘附。注意,代替使用氧化钛,也能够使用氧化锌(ZnO)。

[0039] 净化剂能够从本发明实施方式的光催化复合材料获得。对于有害物质的分解和去除,可见光必须照射到本发明的光催化复合材料。作为有害,能够给出水中或空气中存在的各种有害物质。具体地,有可能例举微小胱氨酸类或作为各种病毒或变应原的来源的物质。净化剂充当水的净化剂,或者充当空气的净化剂,并因此例如能够用作空气净化设备的滤

器。作为本发明实施方式的光催化复合材料(净化剂)的使用形式,能够例举以片(板)状形式使用、以填充到柱子或滤筒(cartridge)中的状态使用、以通过利用粘结剂等形成为期望形状的状态使用、或以粉末形式使用。另外,当光催化复合材料作为分散在溶液中的净化剂或吸附剂使用时,该光催化复合材料能够通过使其表面经受水胶体处理(hydrocolloid treatment)或经受疏水处理而使用。

[illegible]

[0041] 这里,本发明实施方式的吸附剂和净化剂每一个例如充当用于水的净化剂,并且例如还能够应用于过滤器。而且,作为使用形式,能够例举以片(板)状形式使用、以填充到柱子或滤筒中的状态使用、以通过利用粘结剂等形成为期望形状的状态使用、或以粉末形式使用。另外,本发明实施方式的吸附剂和净化剂每一个还能够吸附气体如烟雾中包含的金属。

[0042] 当其内包含硅(Si)的植物来源材料用作本发明中的多孔碳材料的原料时,具体地,尽管不通过任何方式进行限制,但是优选地,该多孔碳材料具有其中硅(Si)的含量比率大于等于5wt%的植物来源材料作为原料。在这种情况下,硅(Si)的含量比率小于等于5wt%,优选小于等于3wt%,并且更优选小于等于1wt%。

[0043] 例如,植物来源材料在400℃至1400℃下碳化之后,所得材料通过利用酸或碱进行处理,由此获得多孔碳材料。之后,将功能材料粘附至所得多孔碳材料,由此使得有可能制造本发明实施方式的多孔碳材料复合体。在制造本发明实施方式的这样的多孔碳材料的方法(下文在一些情况下简称为“制造多孔碳材料的方法”)中,在通过利用酸或利用碱处理之前,通过在400℃至1400℃下碳化植物来源材料获得的材料称为“多孔碳材料前体”或称为“碳质材料(或含碳材料)”。

[0044] 在制造多孔碳材料的方法中,在完成利用酸或利用碱进行处理之后,能够包含在功能材料粘附至多孔碳材料之前的用于实施活化处理的工艺,或可以在对多孔碳材料实施活化处理之后实施利用酸或利用碱的处理。另外,在制造包括这样的优选形式的多孔碳材料的方法中,尽管取决于所使用的植物来源材料,但是在植物来源材料被碳化之前,植物来源材料可以经受在其中切断氧的状态下,在比碳化低的温度(例如在400℃至700℃范围内)下的热处理(初步碳化处理)。作为结果,能够提取将会在碳化过程中产生的焦油成分。作为

结果,能够减少或去除碳化过程中将会产生的焦油成分。注意,例如,制备惰性气体如氮气或氩气的气氛,或制备真空气氛,或植物来源材料设置成一种烘烤状态(escaloped state),由此使得有可能达到其中切断氧的状态。另外,在制造多孔碳材料的方法中,尽管取决于所使用的植物来源材料,但是为了减少植物来源材料中包含的矿物成分和水的目的,以及为了防止碳化过程中产生臭味(off-flavor)的目的,植物来源材料可以浸渍在醇(如甲醇、乙醇或异丙醇)中。注意,在制造多孔碳材料的方法中,之后,可以实施初步碳化处理。产生大量木醋酸(如焦油或轻油含量)的植物,例如,能够作为优选经受在惰性气体中进行处理的材料给出。另外,其内包含大量碘或各种矿物的海草,例如,能够作为优选经受利用醇进行预处理的材料给出。

[0045] 在制造多孔碳材料的方法中,植物来源材料在400℃至1400℃下进行碳化。这里,碳化通常是指有机材料(本发明实施方式中的多孔碳材料)经受热处理而转化成碳质材料(例如,参考JIS M0104-1984)。注意,切断氧的气氛能够作为用于碳化的气氛给出。具体地,有可能给出真空气氛、惰性气体如氮气或氩气的气氛、或其中使植物来源材料经受一种烘烤状态的气氛。尽管没有特别限制,但是在这样的气氛中作为升温速率,能够给出1℃/分钟以上,优选地3℃/分钟以上,或更优选地5℃/分钟以上,直至达到碳化温度。另外,尽管10小时,优选7小时,并且更优选5小时能够作为碳化时间的上限,但是本发明绝不局限于此。而且,碳化时间的下限必须设置为植物来源材料可靠地发生碳化的时间。另外,如果需要,植物来源材料可以被压碎成每一个具有期望颗粒尺寸的碎片,或者可以被分类。植物来源材料可以预先进行清洗。或者,如果需要,所得多孔碳材料前体或多孔碳材料可以被压碎成每一个具有期望颗粒尺寸的碎片,或者可以被分类。或者,如果需要,在完成活化处理之后多孔碳材料可以压碎成每一个具有期望颗粒尺寸的碎片,或者可以被分类。另外,对于最终获得的多孔碳材料可以实施灭菌处理。对用于碳化的炉子的类型、结构和构造没有限制。也就是说,可以使用连续炉子,或者也能够使用批次炉子。

[0046] 在制造多孔碳材料的方法中,如前所述,当植物来源材料经受活化处理时,有可能增加各自孔径小于2nm的微小细孔(后文进行描述)的数量。气体活化方法或药物活化方法能够作为用于活化处理的方法给出。这里,气体活化方法是指这样的方法,其中氧气、水蒸汽、二氧化碳气体、空气等用作活化剂,并且多孔碳在700℃至1400℃,优选在700℃至1000℃,并且更优选在800℃至1000℃下加热几十分钟至几小时,由此细小结构通过多孔碳材料中的挥发性成分和碳分子形成。注意,更具体地,加热温度可以依据植物来源材料的种类、气体的种类、气体的浓度等进行合适选择。药物活化方法是指这样的方法,其中植物来源材料通过利用氯化锌、氯化铁、磷酸钙、氢氧化钙、碳酸镁、碳酸钾、硫酸等代替使用在气体活化方法中使用的氧气或水蒸汽进行活化,通过利用盐酸进行漂洗,通过利用碱水溶液调整pH,然后干燥。

[0047] 在制造多孔碳材料的方法中,在完成碳化之后植物来源材料中的硅成分通过实施利用酸或碱的处理而除去。这里,为硅成分,能够作给出氧化硅如二氧化硅、被氧化的硅(oxidized silicon)、以及氧化硅盐。完成碳化之后的植物来源材料中的硅成分以上述方式除去,从而有可能获得具有高比表面积的多孔碳材料,并且也有可能增加每单位重量的多孔碳材料粘附的功能材料的量。完成碳化之后,植物来源材料中包含的硅成分可以根据情况基于干蚀刻方法除去。

[0048] 也就是说,在本发明实施方式中的多孔碳材料的优选形式中,其中包含硅(Si)的植物来源材料用作原料。然而,当植物来源材料转化成多孔碳材料前体或转化成碳质材料时,植物来源材料在高温(例如,在400℃至1400℃的范围内)下被碳化,从而植物来源材料中包含的硅不会变成碳化硅(SiC),而是作为硅成分(硅氧化物)如二氧化硅(SiO_2)、氧化硅和硅氧化物盐存在。为此,通过利用酸或利用碱在下一个工艺中实施处理,由此去除硅成分(硅氧化物)如二氧化硅、氧化硅和硅氧化物盐。作为结果,有可能获得基于氮BET方法的大比表面积的值。

[0049] 另外,在本发明实施方式中的多孔碳材料的优选形式中,本发明实施方式中的多孔碳材料是天然产物来源的环境调和材料。通过利用酸或利用碱处理作为植物来源材料的原料中之前包含的硅成分(硅氧化物)以去除硅成分而获得多孔碳材料的细小结构。因此,细孔的排列保持植物具有的生物体规则性。

[0050] 如上所述,在多孔碳材料中,植物来源材料能够用作原料。这里,作为植物来源材料,能够给出稻壳或稻草(水稻植物)、大麦、小麦、黑麦、稗(barnyard grass)、粟(millet)等、咖啡豆、茶叶(如绿茶或红茶的叶子)、甘蔗类(更具体地,甘蔗类的甘蔗渣)、谷物类(更具体地,谷物类的核)、或水果的皮(如桔子或橡胶的皮)、或芦苇或褐海藻的茎。然而,本发明绝不局限于此。或者,例如,有可能给出维管植物(vascular plant)、蕨类植物(pteridophyte)、或在陆地上生长的苔藓植物(bryophyte)、藻类或海藻。注意,这些材料也可以以单个形式或多种材料彼此混合的形式而用作原料。另外,植物材料的形状和形式没有特别限制。例如,可以使用稻壳或稻草本身,或者也可以使用通过式植物来源材料经受干燥处理而获得的产物。另外,有可能使用经受各种处理如用于食物或饮料如啤酒、葡萄酒和白酒加工中的发酵处理、焙烧处理和提取处理的产物。尤其是,从回收工业废物的角度看,优选使用在完成加工如脱粒后的稻草和稻壳。在完成加工之后这些稻草和稻壳例如可大量获得并且从农业合作社、酒精饮料制造公司、食品公司或食物加工公司易于获得。

[0051] 在本发明实施方式的多孔碳材料复合体中,尽管取决于功能材料的种类、构成、结构和形式,但是如上所述,作为功能材料粘附至多孔碳材料的形式,能够给出其中功能材料作为离子粘附的状态、其中功能材料作为微粒粘附至多孔碳材料的表面(包括细孔的内侧)的状态、其中功能材料作为微粒粘附至多孔碳材料的表面(包括细孔的内侧)的状态、其中功能材料以薄膜形式粘附的状态、其中功能材料以海/岛形式(当多孔碳材料的表面被视为“海”时,功能材料对应于“岛”)的状态。注意,粘附是指不同种类材料之间的粘附现象。尽管取决于功能材料,但是作为将功能材料粘附至多孔碳材料的一般方法,能够给出其中多孔碳材料浸渍在其中包含功能材料或其前体的溶液中由此将功能材料沉淀在多孔碳材料表面上的方法、其中功能材料通过利用非电解镀方法(化学镀法)或化学还原反应而沉淀在多孔碳材料表面上的方法、或其中多孔碳材料浸渍在其中包含功能材料的前体的溶液中,并实施热处理由此将功能材料沉淀在多孔碳材料表面上的方法。或者,作为将功能材料粘附至多孔碳材料的一般方法,能够给出其中多孔碳材料浸渍在其中包含功能材料的前体的溶液中,并实施超声照射处理,由此将功能材料沉淀在多孔碳材料表面上的方法,或者其中多孔碳材料浸渍在其中包含功能材料前体的溶液中,并实施溶胶/凝胶反应,由此将功能材料沉淀在多孔碳材料表面上的方法。

[0052] 非金属元素如镁(Mg)、钾(K)、钙(Ca)、磷(P)或硫(S),或金属元素如过渡元素可以

包含在本发明实施方式中的多孔碳材料中。作为镁(Mg)的含量比率,能够给出0.01wt%以上3wt%以下,作为钾(K)的含量比率,能够给出0.01wt%以上3wt%以下,作为钙(Ca)的含量比率,能够给出0.05wt%以上3wt%以下,作为磷(P)的含量比率,能够给出0.01wt%以上3wt%以下,以及作为硫(S)的含量比率,能够给出0.01wt%以上3wt%以下。注意,尽管这些元素的含量比率根据本发明实施方式的多孔碳材料复合体的应用而不同,但是从增加比表面积的值的角度看,优选地,这些元素的含量比率每一个为较低。不用说,多孔碳材料可以包含不同于上述元素的任何元素,并且上述各种元素的含量比率的范围能够根据本发明实施方式的多孔碳材料的应用而改变。

[0053] 在本发明中,关于各种元素的分析能够通过利用能量分散性X-射线分析仪(如有JAPAN ELECTRON OPTICS LABORATORY CO.,LTD.制造的JED-220F)依据能量分散方法(EDS)实施。这里,测量条件例如必须以扫描电压为15kV并且照射电流为10 μ A的方式设置。

[0054] 本发明实施方式的多孔碳材料具有许多细孔。孔径为2nm至50nm的“中位细孔”、和孔径小于2nm的“微小细孔(micro fine pore)”作为细孔包含在多孔碳材料复合体中。具体地,多孔碳材料复合体,例如其内包含作为中位细孔的各自孔径为20nm以下的许多细孔,特别地,其内包含各自孔径为10nm以下的许多细孔。另外,多孔碳材料复合体,例如,其内包含作为微小细孔的各自孔径为约1.9nm的许多细孔、各自孔径为约1.5nm的许多细孔、以及各自孔径为0.8nm至1nm的许多细孔。尽管在本发明的多孔体复合体中,基于BJH方法和MP方法的细孔的容积大于等于0.1cm³/g,但是更优选地,大于等于0.3cm³/g。或者,基于BJH方法的细孔的容积优选大于等于0.1cm³/g,更优选大于等于0.3cm³/g,并且更优选为大于等于0.5cm³/g。

[0055] 在本发明实施方式的多孔碳材料复合体中,为了获得更优异的功能的目的,期望基于氮BET方法的比表面积的值(在一些情况下,下文简称为“比表面积的值”)优选大于等于50m²/g,更优选大于等于100m²/g,并且更优选大于等于400m²/g。

[0056] 氮BET方法是指这样的方法,其中吸附等温线通过将氮气分子吸附至吸附剂(在这种情况下多孔碳材料)和从该吸附剂解吸作为吸附的分子的氮气分子进行检测,并且通过该测量获得的数据基于通过公式(1)表示的BET公式进行分析。因此,比表面积、细孔容积等能够基于氮BET方法进行计算。具体地,当比表面积的值通过利用氮BET方法进行计算时,首先,吸附等温线通过将氮气分子吸附至吸附剂(多孔碳材料复合体)和从该吸附剂解吸作为吸附的分子的氮气分子而获得。而且, $[p/\{V_a(p_0-p)\}]$ 是基于公式(1)或基于公式(1)转化得到的公式(1')从所得吸附等温线计算的,并且关于 $[p/\{V_a(p_0-p)\}]$ 的数据然后针对平衡相对压力(p/p_0)绘图。而且,将基于数据描图获得的线视为直线,并且斜率 $s(=[(C-1)/(C \cdot V_m)])$ 和截距 $i(=[1/(C \cdot V_m)])$ 基于最小二乘法计算。而且, V_m 和 C 从基于公式(2-1)和公式(2-2)由此获得的斜率 s 和截距 i 计算。另外,比表面积 a_{SBET} 基于公式(3)从 V_m 计算。这种计算例如在由BEL JAPAN, INC.制成的BELSORP-mini和BELSORP分析软件手册第62至66页中描述。应当注意,氮BET方法是符合JIS R 1626-1996“基于对于细陶瓷粉末的气体吸附BET方法测量比表面积的方法(A method of measuring a specific surface area based on a gas adsorption BET method for fine ceramics powder)”的测量方法。

[0057] $V_a = (V_m \cdot C \cdot p) / [(p_0 - p) \{1 + (C - 1)(p/p_0)\}] \quad \dots (1)$

[0058] $[p/\{V_a(p_0 - p)\}] = [(C - 1)/(C \cdot V_m)](p/p_0) + [1/(C \cdot V_m)] \quad \dots (1')$

$$[0059] \quad V_m = 1/(s+i) \quad \dots (2-1)$$

$$[0060] \quad C = (s/i) + 1 \quad \dots (2-2)$$

$$[0061] \quad a_{\text{sBET}} = (V_m \cdot L \cdot \sigma) / 22414 \quad \dots (3)$$

[0062] 其中 V_a 是吸附量, V_m 是单分子层的吸附量, p 是氮平衡相中的压力, p_0 是饱和蒸汽压, L 是阿伏伽德罗常数(Avogadro's number),而 σ 是氮气的吸附截面(adsorption cross section)。

[0063] 当细孔容积 V_p 基于氮BET方法进行计算时,例如,在由此获得的吸附等温线上的吸附数据线性内插,由此获得在细孔容积计算相对压力中设置的相对压力下的吸附量 V 。细孔容积 V_p 能够基于公式(4)从吸附量 V 计算。这种计算例如在由BEL JAPAN, INC. 制成的BELSORP-mini和BELSORP分析软件手册第62至66页中描述。注意,基于氮BET方法的细孔容积在一些情况下在下文将简称为“细孔容积”。

$$[0064] \quad V_p = (V/22414) \times (M_g/\rho_g) \quad \dots (4)$$

[0065] 其中 V 是在相对压力下的吸附量, M_g 是氮气的分子量,而 ρ_g 是氮气的密度。

[0066] 中位细孔的孔径例如基于BJH方法从细孔容积对孔径的变化比率以细孔分布的形式进行计算。BJH方法是广泛用作细孔分布分析方法的方法。当细孔分布分析基于BJH方法实施时,首先,吸附等温线通过氮气分子吸附至吸附剂(多孔碳材料复合体)并将作为吸附的分子的氮气分子从吸附剂解吸而获得。而且,当吸附的分子逐步从其中细孔被吸附分子(例如氮气分子)填充的状态吸附和解吸时的吸附层的厚度,以及在这种情况下产生的每个细孔的内径(其为半径的2倍)基于所得吸附等温线获得,细孔半径 r_p 基于公式(5)计算,并且细孔容积基于公式(6)计算。而且,细孔容积对细孔直径 $2r_p$ 的变化比率(dV_p/dr_p)从细孔半径和细孔容积进行描图,由此获得细孔分布曲线。这种计算,例如在由BEL JAPAN, INC. 制成的BELSORP-mini和BELSORP分析软件手册第85至88页中描述。

$$[0067] \quad r_p = t + r_k \quad \dots (5)$$

$$[0068] \quad V_{pn} = R_n \cdot dV_n - R_n \cdot dt_n \cdot c \cdot \Sigma A_{pj} \quad \dots (6)$$

$$[0069] \quad R_n = r_{pn}^2 / (r_{kn} - 1 + dt_n)^2 \quad \dots (7)$$

[0070] 其中 r_p 是细孔半径,而 r_k 是当具有厚度 t 的吸附层在其内设定的压力下吸附至具有细孔半径 r_p 的细孔内壁时,核的内半径(内直径/2), V_{pn} 是当产生第 n 轮氮气分子的吸附和解吸时的细孔容积,而 dV_n 是此时的变化率。而且, dt_n 是当产生第 n 轮氮气分子的吸附和解吸时的吸附层的厚度 t_n 的变化率, r_{kn} 是此时的核半径, c 是固定值, r_{pn} 是当产生第 n 轮氮气分子的吸附和解吸时的细孔半径,而 ΣA_{pj} 表示细孔壁表面积从 $j=1$ 至 $j=n-1$ 的积分值。

[0071] 微小细孔的孔径例如基于MP方法从细孔容积对孔径的变化比率以细孔分布形式进行计算。当细孔分布分析基于MP方法实施时,首先吸附等温线通过将氮气分子吸附至吸附剂(多孔碳材料复合体)获得。而且,将吸附等温线转化成相对于吸附层的厚度 t 的细孔容积(t -描图)。而且,细孔分布曲线能够基于曲率(相对于吸附层厚度 t 的改变量,细孔容积的改变量)获得。这种计算例如在由BEL JAPAN, INC. 制成的BELSORP-mini和BELSORP分析软件手册第72和73页以及低82页中描述。

[0072] 在JIS Z8831-2:2010“A fine pore distribution and fine pore characteristics of powder(solid)-the second part:A method of measuring a meso fine pore and a macro fine pore based on gas adsorption”和JIS Z8831-3:2010“A

fine pore diameter distribution and fine pore characteristics of powder (solid)-the third part:A method of measuring a micro fine pore based on gas adsorption”In the Non Localized Density Functional Theory method (NLDFT method) 中规定的非定域密度泛函理论方法 (NLDFT方法) 中,与BEL JAPAN, INC.制造的自动化比表面积/细孔分布测量设备一起出现的软件用作分析软件。形成模型以具有圆柱形状并且炭黑 (CB) 假定为前提条件,并且细孔分布参数的分布函数设置为“无假设 (no-assumption)”。对于所得分布数据进行十次平滑化。

[0073] 这里,当本发明实施方式的杀菌剂基于非定域密度泛函理论方法进行规定时,用于达到上述期望的本发明实施方式的杀菌剂包括:

[0074] (A) 多孔碳材料;和

[0075] (B) 粘附至多孔碳材料的银构件 (银材料)。

[0076] 另外,当本发明实施方式的催化材料基于非定域密度泛函理论方法进行规定时,用于达到上述期望的本发明实施方式的催化材料包括:

[0077] (A) 多孔碳材料;和

[0078] (B) 粘附至多孔碳材料的催化材料,并且

[0079] 该催化材料由掺杂有阳离子或阴离子的氧化钛构成。

[0080] 当本发明实施方式的吸附剂或净化剂基于非定域密度泛函理论方法进行规定时,用于达到上述期望的本发明实施方式的吸附剂或净化剂包括:

[0081] (A) 多孔碳材料;和

[0082] (B) 粘附至多孔碳材料的有机材料,并且

[0083] 该有机材料吸附金属。

[0084] 而且,在本发明实施方式的杀菌剂、本发明实施方式的催化材料、以及本发明实施方式的吸附剂或净化剂中,基于氮BET方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,并且基于非定域密度泛函理论方法获得的直径在 1×10^{-9} 至 $5 \times 10^{-7}\text{m}$ 范围内的细孔的总容积大于等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 。或者,基于氮BET方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,并且在基于非定域密度泛函理论方法获得的细孔直径分布中,具有在 3nm 至 20nm 范围内的至少一个峰、且具有在 3nm 至 20nm 范围内的细孔直径的细孔的总容积的比率大于等于所有细孔总容积的 0.2 。

[0085] 多孔碳材料前体通过利用酸或碱进行处理。在这种情况下,作为具体处理方法,例如,能够给出将多孔碳材料前体浸渍在酸或碱的水溶液中的方法、或使多孔碳材料前体和酸或碱在气相中彼此发生反应的方法。更具体地,当多孔碳材料前体通过利用酸进行处理时,作为酸,能够给出表现出酸性性能的氟化合物,如氟化氢、氢氟酸、氟化铵、氟化钙或氟化钠。当使用氟化合物时,氟元素在其量上必须为多孔碳材料前体中包含的硅成分中硅元素的 4 倍大。因此,优选地,氟化合物水溶液的浓度大于等于 $10\text{wt}\%$ 。当多孔碳材料前体中包含的硅成分 (如二氧化硅) 通过利用氢氟酸去除时,二氧化硅与如化学式 (A) 或化学式 (B) 中所示的氢氟酸反应而作为六氟硅酸 (H_2SiF_6) 或四氟化硅 (SiF_4) 被除去,由此使得有可能获得多孔碳材料。而且,之后,必须实施漂洗和干燥。

[0086] $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \quad \dots \text{(A)}$

[0087] $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \quad \dots \text{(B)}$

[0088] 在另一方面,当多孔碳材料前体通过利用碱进行处理时,作为碱,例如能够给出氢

氧化钠。当使用碱的水溶液时,该水溶液的pH必须大于等于11。当多孔碳材料前体中包含的硅化合物(例如二氧化硅)通过利用氢氧化钠水溶液除去时,二氧化硅通过加热氢氧化钠水溶液如化学式(C)所示与氢氧化钠反应而作为硅酸钠(Na_2SiO_3)被除去,由此使得有可能获得多孔碳材料。而且,当多孔碳材料前体进行处理以在气相中与氢氧化钠水溶液反应时,二氧化硅通过加热氢氧化钠固体物质如化学式(C)中所示与氢氧化钠反应而作为硅酸钠 Na_2SiO_3 被除去,由此使得有可能获得多孔碳材料。而且,之后,必须实施漂洗和干燥。

[0089] $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad \dots (\text{C})$

[0090] 或者,多孔碳材料,例如,在日本专利临时公开No.2010-106007中公开的并且包括具有三维规则性的空隙,也能够用作本发明实施方式中的多孔碳材料。具体地,包括平均直径为 $1 \times 10^{-9}\text{m}$ 至 $1 \times 10^{-5}\text{m}$ 和三维设置的球形空隙,并且具有大于等于 $3 \times 10^2\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积的多孔碳材料,优选地,其中宏观地,空隙布置成对应于晶体结构的位置状态,或宏观地,空隙以对应于面心立体结构中的(111)表面取向的位置状态,布置在多孔碳材料的表面上的多孔碳材料也能够用作本发明实施方式中的多孔碳材料。

[0091] [实施例1]

[0092] 实施例1涉及本发明实施方式的杀菌剂。实施例1的杀菌剂包括:

[0093] (A) 多孔碳材料,具体地,具有作为原料的其内包含硅的植物来源材料,更具体地,具有作为原料的其内包含含量比率为5wt%以上的硅的植物来源材料的多孔碳材料,其中硅的含量比率小于等于1wt%;和

[0094] (B) 粘附至该多孔碳材料的银构件(银材料)

[0095] 在这种情况下,基于氮BET方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,并且基于BJH方法和MP方法的细孔的容积大于等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0096] 或者,实施例1的杀菌剂包括:

[0097] (A) 多孔碳材料;和

[0098] (B) 粘附至多孔碳材料的银构件(银材料),并且

[0099] 基于氮BET方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,而基于非定域密度泛函理论方法获得的直径在 $1 \times 10^{-9}\text{m}$ 至 $5 \times 10^{-7}\text{m}$ 范围内的细孔的总容积大于等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 。或者,基于氮BET方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,并且基于非定域密度泛函理论方法获得的细孔直径分布中,具有在3nm至20nm范围内的至少一个峰并且细孔直径在3nm至20nm范围内的细孔的总容积的比率大于等于所有细孔总容积的0.2。

[0100] 在实施例1中,水稻(水稻植物)的稻壳用作作为多孔碳材料的原料的植物来源材料。而且,作为原料的稻壳被碳化而转化成碳质材料(多孔碳材料前体),并且所得碳质材料然后经受酸处理,由此获得实施例1中的多孔碳材料。而且在多孔碳材料以上述方式获得之后,将功能材料粘附(负载、吸附或粘结)至该多孔碳材料,由此使得有可能获得多孔碳材料复合体(杀菌剂)。具体地,在实施例1中,银构件由银(金属银)构成,并且以微粒的形式和形状粘附至多孔碳材料的表面(包括细孔的内侧)。下文中,将描述制造实施例1的杀菌剂的方法。

[0101] [工艺100-A]

[0102] 在制造实施例1的杀菌剂中,首先在将植物来源材料在 400°C 至 1400°C 下碳化之后,所得材料通过利用酸或碱进行处理,由此获得多孔碳材料。也就是说,首先,稻壳经受在

惰性气体中的加热处理(初步碳化处理)。具体地,稻壳在氮气流中在500℃下加热5小时以发生碳化,由此获得碳化物。注意,通过实施这样的处理,在接下来的碳化过程将要产生的焦油成分能够被减少或去除。之后,将10g碳化物放入氧化铝制成的坩埚中,并在氮气流(5l/min)以5℃/min的升温速率使10g碳化物的温度升高至800℃。而且,碳化物在800℃碳化1小时而被转化成碳质材料(多孔碳材料前体)之后,所得多孔碳材料前体冷却至室温。注意,在碳化和冷却过程中,氮气连续流动。接着,在多孔碳材料前体浸渍在46vol%氢氟酸水溶液中整夜,由此实施酸处理之后,碳质材料通过利用水和乙醇进行漂洗直至获得pH 7。注意,为了方便,由此获得的多孔碳材料称为“多孔碳材料-A”。接着,在由此获得的多孔碳材料在120℃下干燥之后,多孔碳材料在蒸汽流中在900℃加热3小时以实施活化处理,由此使得有可能获得期望的多孔碳材料。注意,为了方便,由此获得的多孔碳材料称为“多孔碳材料-B”。

[0103] [工艺-110A]

[0104] 接着,将银材料粘附(负载、吸附或粘结)至所得的多孔碳材料-B。注意,用于将功能材料粘附至多孔碳材料的处理在一些情况下在下文中将称为“复合处理(compound treatment)”。具体地,将0.43g多孔碳材料-B加入到182ml蒸馏水中,并实施搅拌30分钟。而且,在向其中加入8ml的5mmol/l硝酸银水溶液,并实施搅拌1小时之后,向其中加入10ml的40mmol/l硼氢化钠,并实施搅拌整夜。在所得粉末通过利用过滤器过滤然后通过利用蒸馏水漂洗之后,在120℃实施干燥,由此获得实施例1-A的杀菌剂。

[0105] [工艺-110B]

[0106] 或者,通过利用不同于上述的方法而将银构件粘附(负载、吸附或粘结)至所得的多孔碳材料-B。具体地,将0.215g多孔碳材料-B加入到1.33mmol/l的15ml硝酸银水溶液中,并实施搅拌30分钟。之后,在100℃下实施加热并确认沸腾等之后,滴加20mmol/l的5ml柠檬酸三钠水溶液,并实施回流15分钟。而且,在所得粉末通过利用过滤器过滤,然后通过利用蒸馏水漂洗之后,在120℃实施干燥,由此获得实施例1-B的杀菌剂。

[0107] 另外,使用多孔碳材料-B作为比较例1用于各种试验。

[0108] 通过利用能量色散X-射线分析仪,基于能量色散方法实施关于实施例1-A、实施例1-B和比较例1的元素分析。分析结果在表1中示出。

[0109] [表1]

[0110]

	实施例 1		实施例 2		比较例 1	
元素	质量%	At. %	质量%	At. %	质量%	At. %
C	98.84	99.74	91.60	94.23	97.36	98.62
N	-	-	6.35	5.38	-	-
O	-	-	-	-	1.51	1.12
F	0.07	0.04	-	-	-	-
Na	-	-	0.01	0.01	-	-
Mg	-	-	-	-	0.01	0.01
Al	-	-	-	-	-	-
Si	0.17	0.07	0.10	0.04	0.19	0.08
P	0.01	-	0.02	0.01	-	-
S	-	-	-	-	0.03	0.01
Cl	-	-	-	-	-	-
K	-	-	-	-	0.02	-
Ca	-	-	-	-	0.05	0.01
Sc	-	-	-	-	0.05	0.01
Ti	-	-	-	-	0.03	0.01
V	-	-	0.04	0.01	0.06	0.02
Cr	-	-	0.02	0.01	-	-
Mn	0.04	0.01	-	-	-	-
Fe	-	-	0.04	0.01	0.03	0.01
Co	-	-	-	-	0.02	-
Ni	0.04	0.01	0.11	0.02	0.01	-
Cu	-	-	0.27	0.05	0.12	0.02
Zn	0.09	0.02	0.09	0.02	0.25	0.05
Ga	0.26	0.04	0.66	0.11	-	-
Ge	0.14	0.02	0.35	0.06	0.01	-
As	0.12	0.02	0.14	0.02	0.06	0.01
Se	-	-	-	-	0.08	0.01
Br	-	-	-	-	0.06	0.01
Ag	0.21	0.02	0.19	0.02	0.06	0.01
共计	100	100	100	100	100	100

[0111] 由于在实施例1-A和实施例1-B的杀菌剂的每一个中,银的组成比率增大,所以估计银构件通过实施[工艺-110A]或[工艺-110B]中的银沉淀处理而粘附(负载,吸附或粘结)至多孔碳材料。

[0112] 图1示出了实施例1-A、实施例1-B的杀菌剂以及比较例1的样本的电子显微照片。其中实施例1-A和实施例1-B的杀菌剂每一个,各自粒径为约几十纳米的微粒被沉淀的情形从这些电子显微照片得到确认。

[0113] 另外,产物的鉴定、以及粒径的估算(参考图2A、2B、2C和2D)基于X-射线衍射分析进行。这里,使用由RIGAKU CORPORATION制造的X-射线衍射系统(RINT-TTRII),并且Cu-K α 射线用作X-射线源。注意,波长为0.15405nm。另外,施加的电压设置为50kV,并且扫描步距设置为0.04°。在Ag标准数据中出现的衍射线能够从实施例1-A和实施例1-B的杀菌剂每一个得到确认,并因此从这种确认表明形成了碳和Ag的复合体。另外,发现根据Scherrer's方程,在实施例1-A和实施例1-B的杀菌剂每一个中沉淀的银的粒径为约40nm。

[0114] BELSORP-mini(由BEL JAPAN INC.制造)用作用于获得比表面积的值以及细孔容积的检测仪器,并且实施用于吸附和解吸氮气的试验。对于检测条件,检测平衡相对压力(p/p_0)设置在0.01至0.99的范围内。而且,比表面积的值以及细孔容积基于BELSORP分析软件进行计算。另外,通过使用上述检测仪器实施用于吸附和解吸的试验,由此利用BELSORP

分析软件,基于BJH方法和MP方法计算中位细孔和微小细孔的细孔直径分布。注意,在后面将要描述的实施例和比较例中,比表面积的值和细孔容积、以及中位细孔和微小细孔的细孔直径分布通过利用与以上情形相同的方法进行检测。另外,与由BEL JAPAN, INC.制造的自动化比表面积/细孔分布检测设备“BELSORP-MAX”一起出现的分析软件用于基于非定域密度泛函理论方法的分析。注意,对于检测,在200℃下干燥3小时作为对于样本的预处理。

[0115] 关于实施例1-A和实施例1-B的杀菌剂、以及比较例1的样本(多孔碳材料-B),检测比表面积的值、以及细孔容积,并且作为结果,获得表2中所示的结果。另外,检测中位细孔和微小细孔的细孔直径分布,并且作为结果,获得图3A和3B中所示的结果。注意在表1中,“比表面积”和“整个细孔容积”分别表示基于氮BET方法的比表面积(单位: m^2/g)和整个细孔容积,而“BJH(T)”和“MP(T)”分别表示基于BJH方法和MP方法的累积细孔容积的容积(单位: m^3/g)。另外,图4示出了通过利用非定域密度泛函理论方法获得的关于实施例1-A、实施例1-B以及比较例1的细孔直径分布的检测结果。在这种情况下,在所有细孔的总容积中,细孔直径在3nm至20nm范围内的细孔的容积的比率为如下。注意,由于对于比较例1制备了多孔碳材料-B,所以在实施例1-A和实施例1-B、以及比较例1之间没有观察到显著的细孔总容积的比率上的大差异。

[0116] 实施例1-A:0.435(所有细孔的总容积: $1.381\text{cm}^3/\text{g}$)

[0117] 实施例1-B:0.538(所有细孔的总容积: $1.293\text{cm}^3/\text{g}$)

[0118] 比较例1:0.435(所有细孔的总容积: $1.533\text{cm}^3/\text{g}$)

[0119] [表2]

[0120] [实施例1-A]

[0121] 比表面积:1169

[0122] 细孔容积:1.04

[0123] BJT(T):0.64

[0124] MP(T):0.50

[0125] [实施例1-B]

[0126] 比表面积:1217

[0127] 细孔容积:1.08

[0128] BJT(T):0.66

[0129] MP(T):0.52

[0130] [比较例1(多孔碳材料-B)]

[0131] 比表面积:1300

[0132] 细孔容积:1.16

[0133] BJT(T):0.76

[0134] MP(T):0.48

[0135] [多孔碳材料-A]

[0136] 比表面积:566

[0137] 细孔容积:0.60

[0138] BJT(T):0.47

[0139] MP(T):0.17

[0140] 比表面积的值以及整个细孔容积、细孔容积在实施复合处理的实施例1-A和实施例1-B的杀菌剂每一个中比在没有实施复合处理的比较例1的样本中小。认为这种检测结果是由于通过实施复合处理,多孔碳材料的细孔通过粘附(沉淀)银颗粒而被填充,或者通过粘附(沉淀)银颗粒而重量增加导致的。

[0141] 根据图3A和3B,总体地观察到细孔容积减小。尤其是,在图3A所示的中位细孔的区域中,相比于比较例1的情形,细孔容积的减小显著局限于实施例1-A和实施例1-B的杀菌剂每一个中。这认为是由于沉淀功能材料导致的。

[0142] 另外,在实施例1-A和实施例1-B的多孔碳材料复合体每一个中,硅(Si)的含量比率显著降低。作为结果,表明多孔碳材料前体通过利用酸进行处理而除去其中包含的硅成分如二氧化硅,这有助于增大比表面积的值。另外,证实了中位细孔和微小细孔的数量通过实施利用酸处理而增大。这也适用于下文将要描述的实施例。而且,在多孔碳材料中也获得相同的结果,其通过实施例利用碱如氢氧化钠水溶液代替利用氢氟酸水溶液的处理获得的。

[0143] 在实施例1的杀菌剂中,使用的多孔碳材料为其中基于氮BET方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,该多孔碳材料,具体地,硅的含量比率小于等于 $1\text{wt}\%$,并且基于BJH方法和MP方法的细孔的容积大于等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$,并且银材料粘附至所涉及的多孔碳材料,从而有可能增加每单位重量的多孔碳材料粘附的银材料的量。因此,有可能获得高除臭能力和高灭菌效果。这里,实施例1的杀菌剂也能够用作除臭产品、除臭剂、抗微生物剂、或防腐剂。

[0144] [实施例2]

[0145] 实施例2涉及本发明实施方式的光催化复合材料。实施例2的光催化复合材料(或基于该光催化复合材料的净化剂)包括:

[0146] (A) 多孔碳材料,具体地,具有其内包含硅的植物来源材料作为原料,更具体地,具有作为原料的其内包含含量比率为 $5\text{wt}\%$ 以上的硅的植物来源材料的多孔碳材料,其中硅的含量比率小于等于 $1\text{wt}\%$;和

[0147] (B) 粘附至该多孔碳材料的光催化材料,

[0148] 在这种情况下,基于氮BET方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,并且基于BJH方法和MP方法的细孔的容积大于等于 $1\text{cm}^3/\text{g}$,

[0149] 而且,光催化材料由掺杂有阳离子或阴离子的氧化钛构成。

[0150] 或者,实施例2的光催化复合材料(或基于该光催化复合材料的净化剂)包括:

[0151] (A) 多孔碳材料;和

[0152] (B) 粘附至该多孔碳材料的光催化材料,并且

[0153] 该光催化材料由掺杂有阳离子或阴离子的氧化钛构成。而且,基于氮BET方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,而通过利用非定域密度泛函理论方法获得的直径在 $1\times 10^{-9}\text{m}$ 至 $3\times 10^{-7}\text{m}$ 范围内的细孔的总容积大于等于 $0.1\text{m}^3/\text{g}$ 。或者,在实施例2的光催化复合材料(或基于该光催化复合材料的净化剂)中,基于氮BET方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,并且在通过利用非定域密度泛函理论方法获得的细孔直径分布中,至少一个峰在 3nm 至 20nm 范围内且细孔直径在 3nm 至 20nm 范围内的细孔的总容积的比率大于等于所有细孔总容积的 0.2 。

[0154] 这里,在实施例2中,如已经描述的,光催化材料(功能材料)由充当光催化剂的氧

化钛 (TiO_2) 构成。氧化钛粘附 (负载、吸附或粘结) 至多孔碳材料。作为结果, 多孔碳材料复合体提供电荷分离性能、紫外线吸收性能、以及催化剂性能。因此, 该光催化复合材料能够被用作有害材料分解剂, 以及由于光催化作用而能够半永久使用的有害材料去除剂。另外, 由于氧化钛掺杂有阳离子或阴离子, 所以例如, 氧化钛能够吸收波长为200nm至600nm的光的能量, 或可见光的能量。注意, 图5中示出了能量吸收的示意图。另外, 氧化钛 (TiO_2) 的光吸收特性在图6中示出。

[0155] 尽管在实施例2中, 由掺杂有阳离子或阴离子的氧化钛构成的功能材料粘附 (负载、吸附或粘结) 至上述多孔碳材料-B, 但具体地, 复合处理实施如下。

[0156] 也就是说, 将0.5g多孔碳材料-B、4.57ml乙酸和适量原钛酸四异丙基酯 (TIPO) 加入到100ml乙醇中, 并实施搅拌1小时。之后, 实施离心分离, 抛弃上清液, 向固体相材料加入少量乙醇并慢慢地加入100ml纯水, 同时向纯水施加超声波。之后, 再次实施离心分离, 并将所得到的固体相材料在100℃下进行干燥。注意, 在这个阶段获得的样本用作“比较例2”的样本。接着, 在氨气气氛中在400℃下实施晶体生长以使氧化钛掺杂由氮构成的阴离子, 由此使得有可能获得实施例2-A的光催化复合材料 (净化剂)。

[0157] 或者, 制备这样的水溶液, 其中0.24g的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在150ml纯水中, 并通过利用盐酸获得pH 2。而且, 在将实施例2-A由此获得的光催化复合材料分散在水溶液中, 并实施搅拌1小时之后, 通过利用过滤器过滤该光催化复合材料, 并在蒸馏水中进行漂洗。之后, 光催化复合材料在150℃下进行干燥, 由此使得有可能获得实施例2-B的光催化复合材料 (净化剂)。注意, 这样的处理是实施用于使氧化钛掺杂作为阳离子的铁离子的目的的处理。

[0158] 通过实施X-射线衍射分析 (XRD), 有可能确认氧化钛 (TiO_2) 包含在实施例2-A和实施例2-B的样本每一个中。另外, 比表面积和整个细孔容积基于氮BET方法、BJH方法和MP方法进行检测, 并且检测结果在表3中示出。另外, 细孔 (中位细孔) 的检测结果在图7中示出。另外, 图8示出了通过利用非定域密度泛函理论方法获得的关于实施例2-A和实施例2-B的细孔直径分布的检测结果。在这种情况下, 在所有细孔的总容积中, 细孔直径在3nm至20nm范围内的细孔的总容积的比率为如下。

[0159] 实施例2-A: 0.561

[0160] 实施例2-B: 0.367

[0161] [表3]

	实施例 2-A	实施例 2-B
(TiO_2) 的含量比率 (wt%)	23.1	29.1
比表面积 (m^2/g)	1235	934
[0162] 整个细孔容积 (m^3/g)	0.9404	0.7088
JBT(T) (m^3/g)	0.5468	0.4254
MP(T) (m^3/g)	0.4993	0.4439
NFDLT(T) (m^3/g)	1.1354	0.9796

[0163] 用于评价,将13mg实施例2-A的光催化复合材料、和13mg比较例2的样本各自加入到50ml的0.08mmol/l单宁酸水溶液中。在过去24小时之后,对其照射模拟太阳光(假太阳光,pseudo solar light)。照射结果在图9中示出。因此,在实施例2-A的情况下,有可能可靠地分解单宁酸水溶液。

[0164] 另外,用于评价,将15mg实施例2-B的光催化复合材料、和15mg比较例2的样本各自加入到50ml的0.15mmol/l甲基橙水溶液中,并对其照射模拟太阳光。照射结果在图10中示出。因此,在实施例2-B的情况下,有可能证实在从照射模拟太阳光开始过去8小时之后,几乎所有甲基橙都发生分解。

[0165] 另外,实施一个实验以使1.5mg实施例2-B的样本(光催化复合材料)、和1.5mg多孔碳材料-B(比较例2')各自加入到5ml水中,每24小时向其装载100 μ g的微小胱氨酸,并每12小时重复地实施模拟太阳光的照射和遮挡。实验结果在图11A中示出。在多孔碳材料-B(比较例2')的情况下,微小胱氨酸在第3轮装载时几乎没有被吸收,而在实施例2-B的样本的情况下,多次观察到尖锐吸收。根据这些实验结果,有可能证实在实施例2-B的样本中,微小胱氨酸被吸收到中位细孔中,并且之后通过照射模拟太阳光而发生分解。这在图11B的示意图中示出。注意,在图11B中,由实线指示的锯齿波形示出了关于实施例2-B的样本的实验结果,而由虚线指示的波形示出了关于比较例2'的样本的实验结果。

[0166] 实施例1中的多孔碳材料,更具体地,是天然产物来源的环境调和材料,并且其第一结构通过利用酸或碱处理作为植物来源材料的原料中之前包含的硅成分(硅氧化物)以除去这些硅成分而获得。因此,细孔具有在现有活性炭中不能实现的尺寸和中位区域(在2nm至50nm范围内)。另外,细孔的排列保持植物具有的生物体规则性。在实施例2的光催化复合材料中,通过这样的细孔尺寸和排列,光催化材料能够非常有效地粘附至多孔碳材料,并因此能够有效地引起基于光催化作用的分解。另外,认为即使在基于作为环境纯化材料的实施例2的光催化复合材料的净化剂中,这样的细孔尺寸和排列也有效地作用于有害材料的吸附。同时,光催化材料能够非常有效地粘附至多孔碳材料,并因此能够有效地引起光催化作用的分解和脱毒。另外,促进有害物质在净化剂内侧的扩散,并因此能够更有效地引起基于光催化作用的分解,并因此能够非常有效地实施水的纯化。另外,由于实施例2的光催化复合材料能够吸收可见光的能量,所以有可能提供表现出优异分解反应的光催化复合材料。

[0167] [实施例3]

[0168] 实施例3涉及本发明实施方式的吸附剂和净化剂。实施例3的吸附剂和净化剂包括:

[0169] (A) 光催化复合材料,具体地,具有作为原料的其内包含硅的植物来源材料的多孔碳材料,更具体地,具有作为原料的其内包含含量比率为5wt%以上的硅的植物来源材料的多孔碳材料,其中硅的含量比率为小于等于1wt%;和

[0170] (B) 粘附至该多孔碳材料的有机材料,

[0171] 在这种情况下,基于氮BET方法的比表面积的值大于等于10m²/g,并且基于BJH方法和MP方法的细孔的容积大于等于0.1cm³/g,

[0172] 而且,该有机材料吸附金属。

[0173] 或者,实施例3的吸附剂或净化剂包括:

[0174] (A) 多孔碳材料;和

[0175] (B) 粘附至该多孔碳材料的光催化材料,并且

[0176] 有机材料吸附金属。而且,基于氮BET方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,并且通过利用非定域密度泛函理论方法获得的直径在 $1 \times 10^{-9}\text{m}$ 至 $3 \times 10^{-7}\text{m}$ 范围内的细孔的总容积大于等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 。或者,在实施例3的吸附剂或净化剂中,基于氮BET方法的比表面积的值大于等于 $10\text{m}^2/\text{g}$,并且在通过利用非定域密度泛函理论方法获得的细孔直径分布中,具有在3nm至20nm范围内的至少一个峰并且细孔直径在3nm至20nm范围内的细孔的总容积的比率大于等于所有细孔总容积的0.2。

[0177] 在实施例3中,聚乙烯亚胺用作有机材料。其中聚乙烯亚胺粘附(负载、吸附或粘结)至多孔碳材料的状态在图12中示意性地示出。另外,铬(Cr)离子作为金属被吸附。在实施例3中的吸附剂和净化剂中,0.3g上述的多孔碳材料-B、和1.5g聚乙烯亚胺分散在100ml纯水中,并实施搅拌1小时,由此将聚乙烯亚胺粘附(负载、吸附或粘结)至多孔碳材料-B的中位区域中的细孔。之后,通过过滤获得的固体相材料装载到其中0.5g的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在100ml纯水中的水溶液中,并实施搅拌1小时。而且,在所得粉末通过利用过滤器过滤,然后通过利用蒸馏水漂洗之后,在 120°C 下实施干燥,由此获得实施例3的吸附剂和净化剂。注意,利用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的处理以这样的方式实施,由此使得有可能增强离子交换能力。这种状态在图13中示出。

[0178] 在将10mg实施例3的样本、和10mg商购活性炭(比较例3)分散在5ml各种浓度的铬酸钾每一个中,并实施搅拌1小时之后,检测吸光度。检测结果在图14中示出。有可能证实,实施例3的吸附剂和净化剂(图14中由“A”指示)具有的吸附性能为商购活性炭(图14中由“B”指示)的吸附性能的20倍大。也就是说,实施例3的吸附剂和净化剂能够有效地吸附金属(如金属原子或金属离子),因为有机材料粘附(负载、吸附或粘结)至多孔碳材料。注意,其中实施例3的吸附剂和净化剂吸附铬酸钾离子的状态在图15中示意性地示出。另外,比表面积和整个细孔容积基于氮BET方法、BJH方法和MP方法进行检测,并且检测结果在表4中示出。另外,图16示出了通过利用非定域密度泛函理论方法获得的关于实施例3和比较例3的细孔直径分布的检测结果。在这种情况下,在所有细孔的总容积中,细孔直径在3nm至20nm范围内的细孔的总容积的比率为如下。

[0179] 实施例3:0.415

[0180] 比较例3:0.134

[0181] [表4]

	实施例 3	比较例 3
比表面积 (m^2/g)	957	1184
整个细孔容积 (m^3/g)	0.7817	0.05731
JBT(T) (m^3/g)	0.4948	0.0816
MP(T) (m^3/g)	0.3743	0.5702
NFDLT(T) (m^3/g)	1.0511	0.7557

[0182]

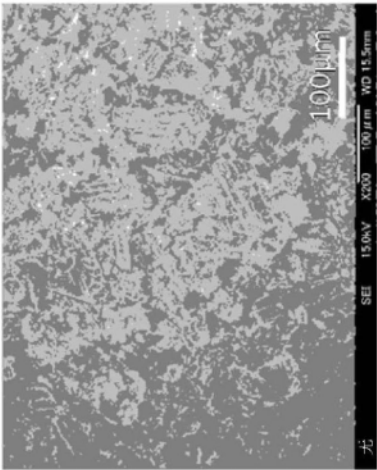
[0183] 尽管本发明到此基于实施例进行了描述,但是本发明绝不局限于此,并且能够形成各种改变。尽管在实施例1至4的每一个中,对于其中稻壳用作多孔碳材料的原料的情形进行了描述,但是任何其他合适植物也可以用作所述原料。这里,作为任何其他合适植物,能够给出稻草、芦苇或茎秆褐海藻 (kukiwakame)、维管植物、蕨类植物或在陆地上生长的苔藓植物、水草或海藻。这些材料可以单独使用或以彼此混合的多种材料形式使用。

[0184] 具体地,例如,水稻植物的稻草(例如来自鹿儿岛辖区的sehkari)用作作为多孔碳材料原料的植物来源材料。而且,作为原料的稻草被碳化而转化成碳质材料(多孔碳材料前体),并且所得多孔碳材料前体然后经受酸处理,由此使得有可能获得多孔碳材料。或者,禾本芦苇用作作为多孔碳材料的原料的植物来源材料,并且禾本芦苇被碳化而转化成碳质材料(多孔碳材料前体)。接着,所得多孔碳材料前体经受酸处理,由此使得有可能获得多孔碳材料。另外,即使在利用碱如氢氧化钠液体溶液代替利用氢氟酸液体溶液的处理中获得的多孔碳材料中也获得相同的结果。应当注意,制造多孔碳材料复合体的方法可以为与实施例1至实施例3的每一个中的方法一样。

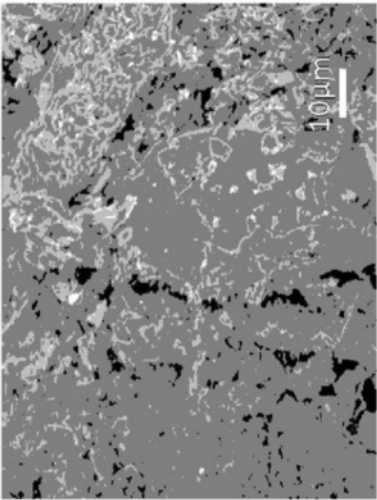
[0185] 或者,茎秆褐海藻 (kukiwakame) (来自Iwate辖区的Sanriku) 用作作为多孔碳材料原料的植物来源材料,并且作为原料的茎秆褐海藻 (kukiwakame) 被碳化而转化成碳质材料(多孔碳材料前体)。接着,所得多孔碳材料前体经受酸处理,由此使得有可能获得多孔碳材料。具体地,首先,例如,茎秆褐海藻 (kukiwakame) 在约500℃的温度下加热以发生碳化。注意,在加热之前,例如,作为原料的茎秆褐海藻 (kukiwakame) 可以通过利用醇进行处理。作为具体处理方法,给出将作为原料的茎秆褐海藻 (kukiwakame) 浸渍在乙醇等中的方法。作为结果,有可能降低原料中包含的水,并且也有可能洗脱不同于碳的元素,以及在最终获得的多孔碳材料中包含所有的矿物成分。另外,通过实施利用醇的处理,有可能抑制碳化阶段中产生的气体。更具体地,将茎秆褐海藻 (kukiwakame) 浸渍在乙醇中达48小时。注意,在乙醇中优选实施超声处理。接着,将茎秆褐海藻 (kukiwakame) 在氮气流中在500℃下加热5小时以发生碳化,由此获得碳化物。注意,通过实施这样的处理(初步碳化处理),在接下来的碳化过程中将会产生的焦油成分能够被减少或去除。之后,将10g碳化物放入由氧化铝制成的坩埚中,在氮气流(10l/min)中以5℃/min的升温速率使10g碳化物的温度升高到1000℃。而且,在碳化物在1000℃下碳化5小时而转化成碳质材料(多孔碳材料前体)之后,将所得多孔碳材料前体冷却至室温。注意,在碳化和冷却过程中,氮气连续流动。接着,在多孔碳材料前体浸渍在46vol%氢氟酸水溶液中整夜,由此实施酸处理之后,多孔碳材料通过利用水和乙醇进行漂洗直至获得pH 7。而且,最后,实施干燥,由此使得有可能获得多孔碳材料。之后,必须实施在实施例1至实施例3的每一个中描述的复合处理和活化处理。

[0186] 本申请包含与于2010年3月30日向日本专利局提交的日本在先专利申请JP 2010-077883和2011年1月20日向日本专利局提交的日本在先专利申请JP 2011-009456中公开的主题相关的主题,将其全部内容结合于此供参考。

比较例 1



实施例 1-B



实施例 1-A

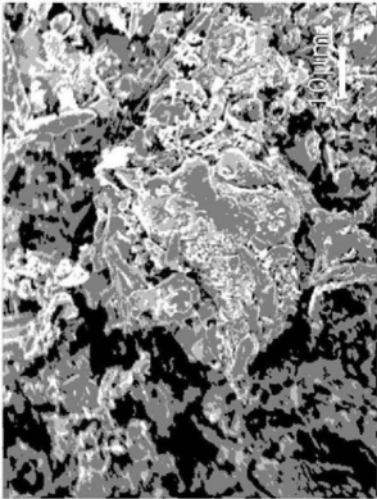


图1

实施例 1-A

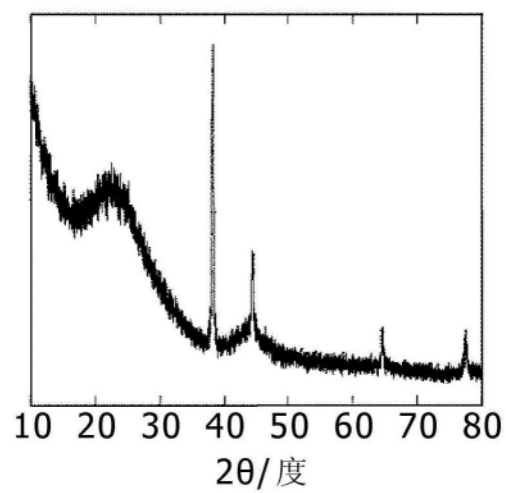


图2A

实施例 1-B

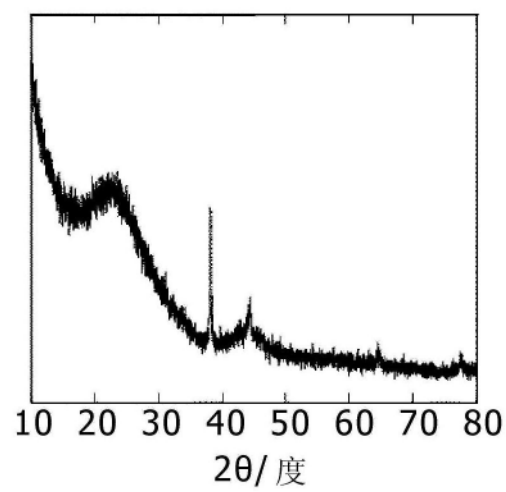


图2B

比较例 1

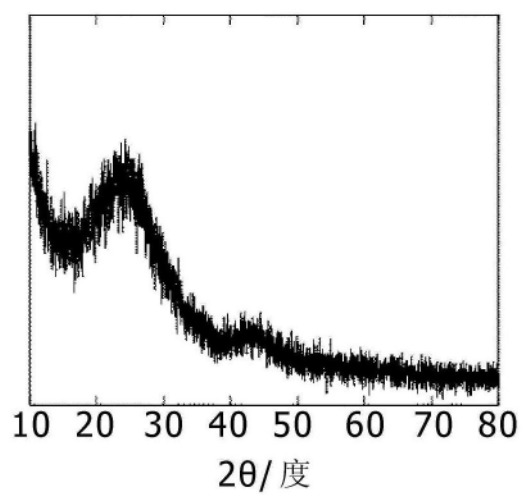


图2C

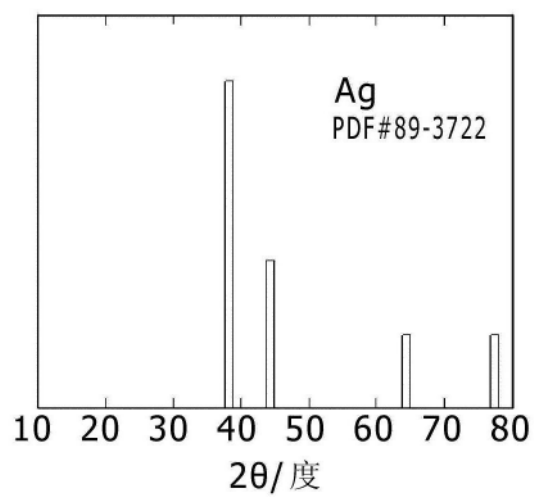


图2D

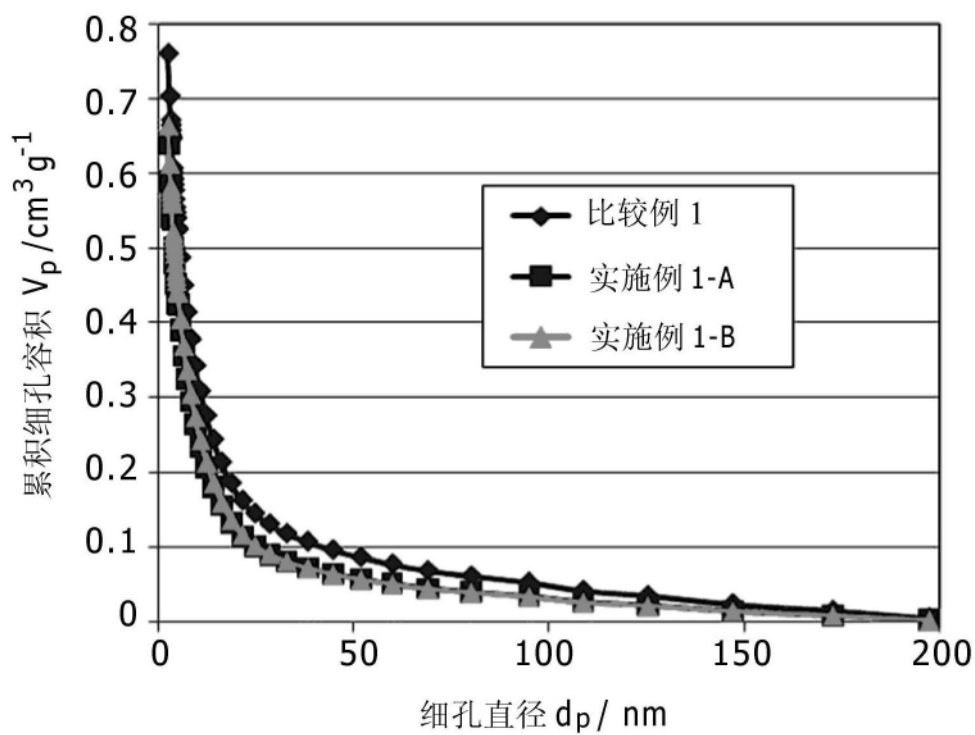


图3A

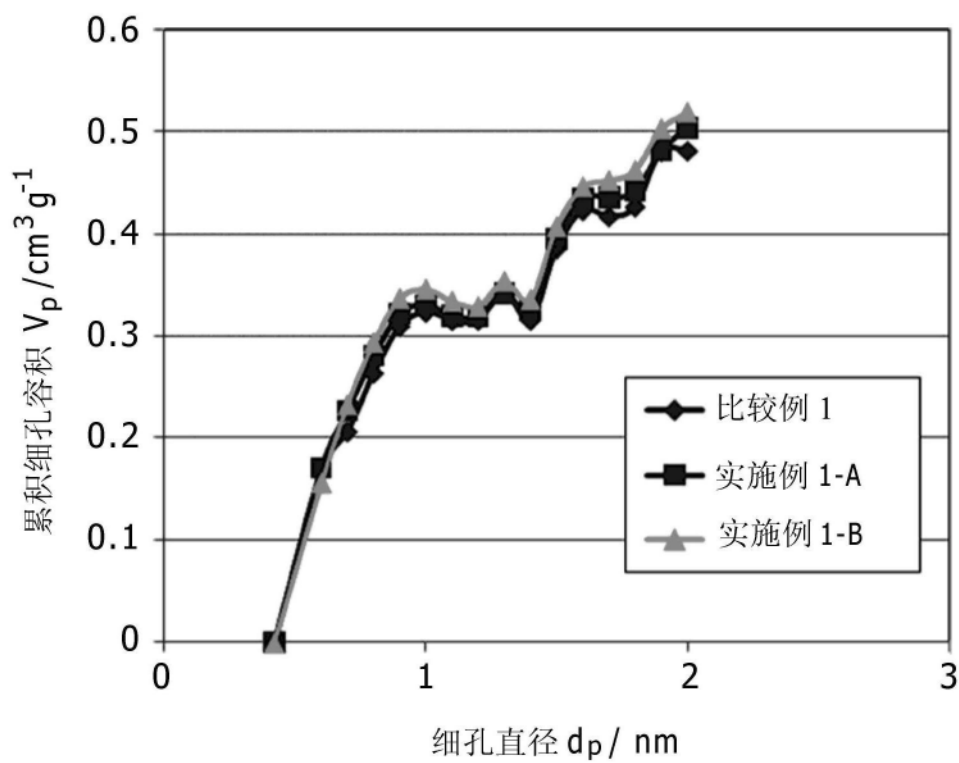


图3B

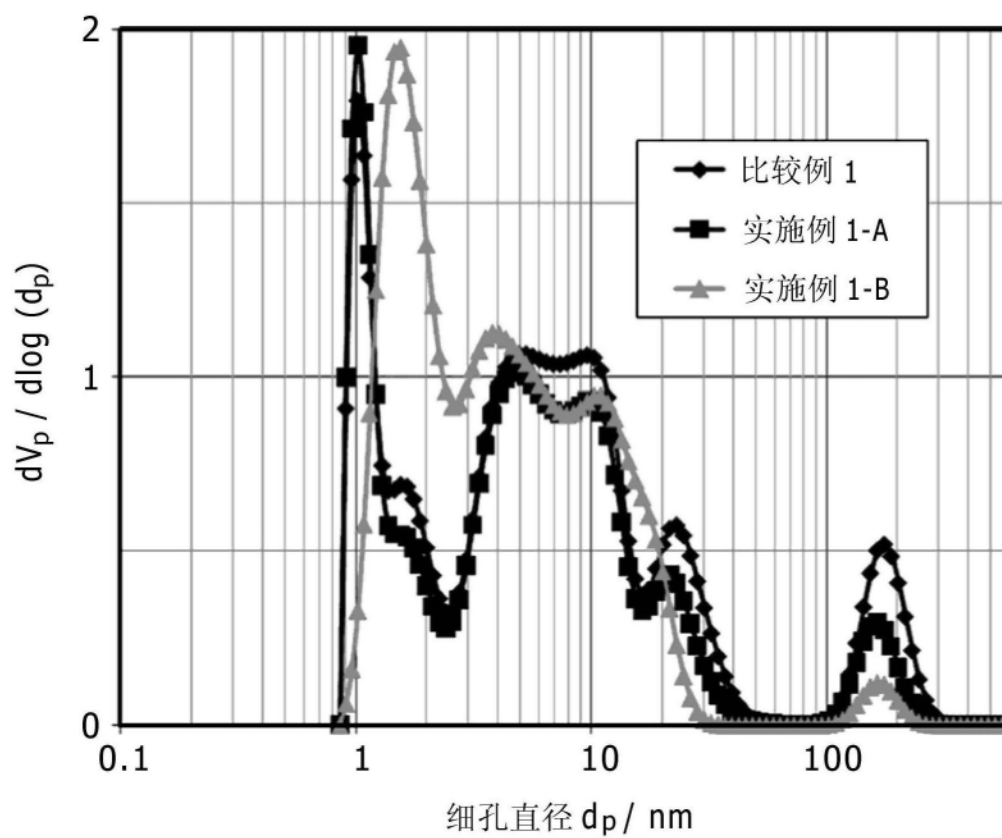


图4

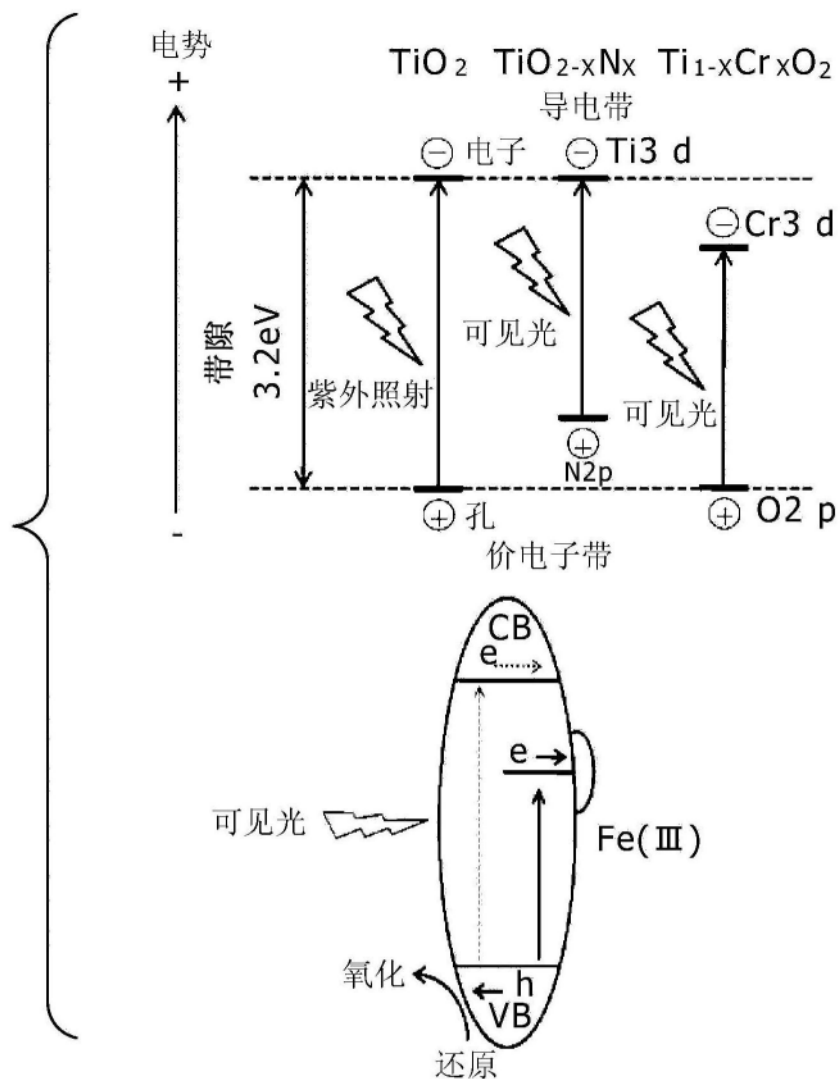


图5

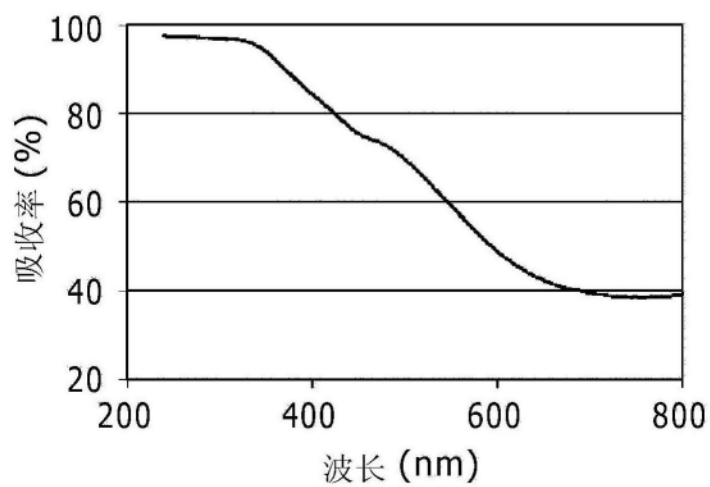


图6

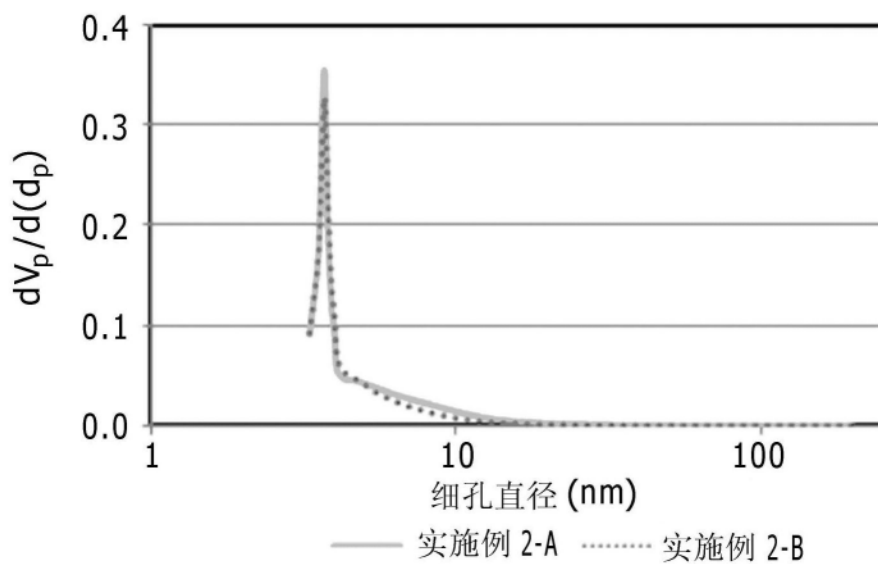


图7

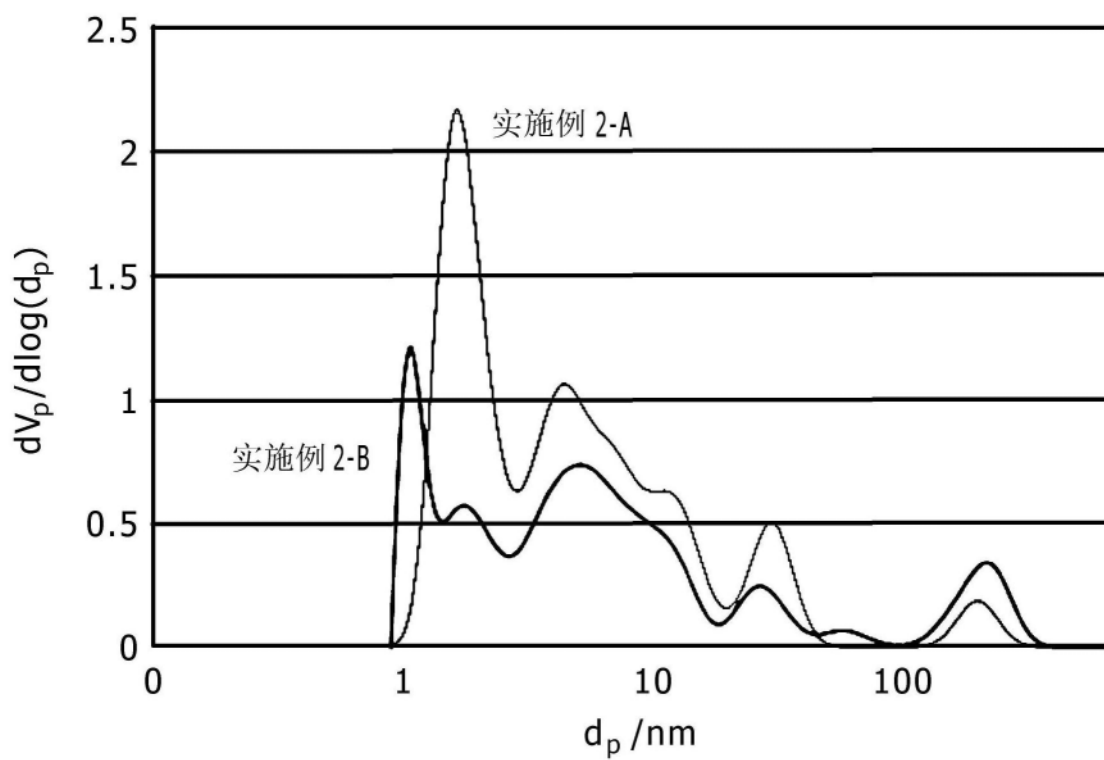


图8

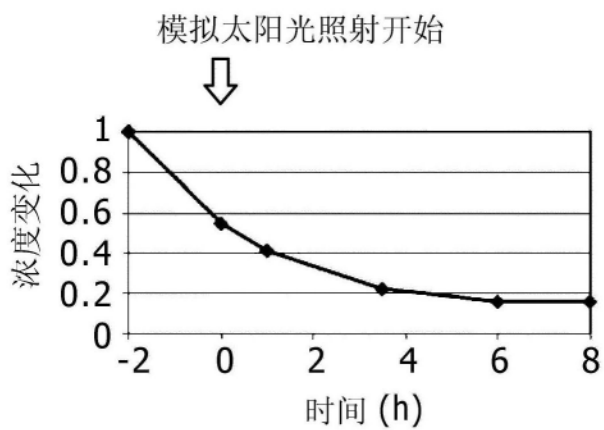


图9

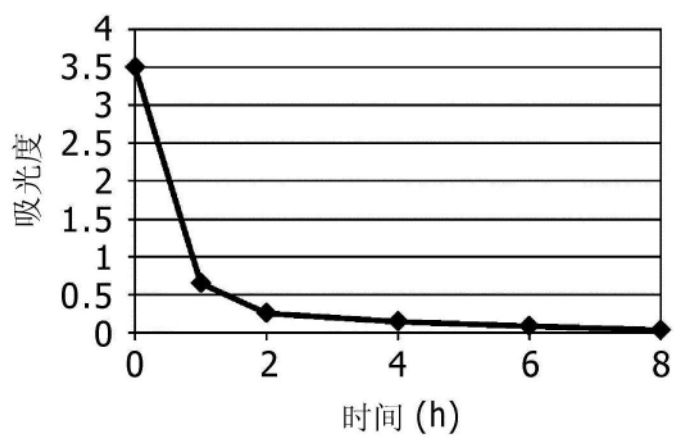


图10

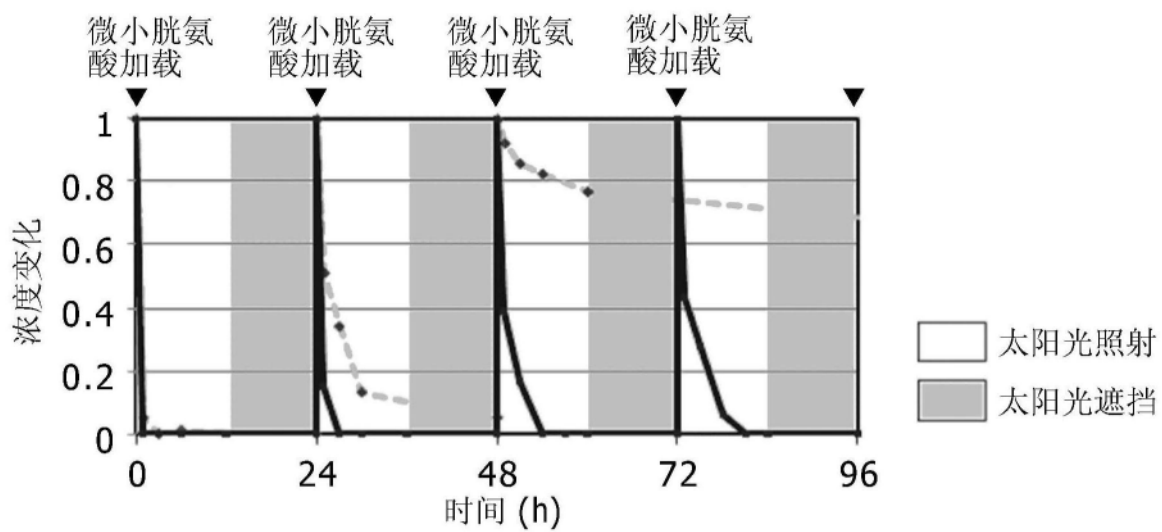


图11A

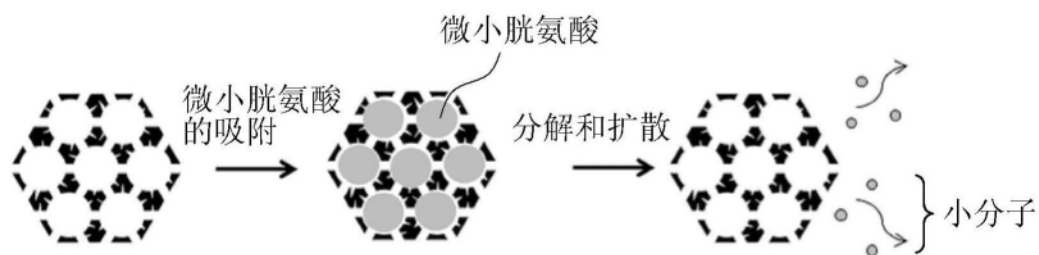


图11B

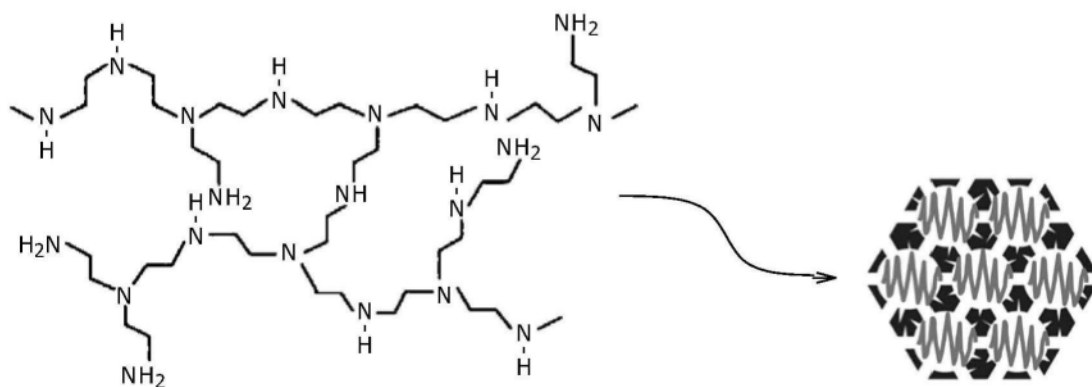


图12

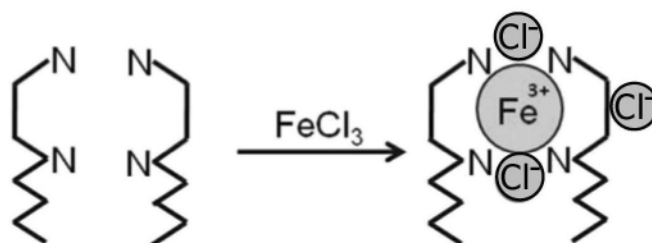


图13

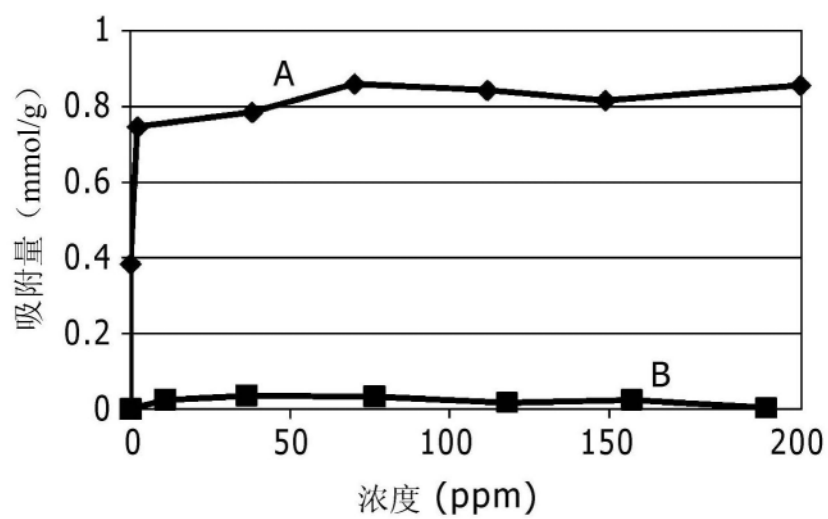


图14

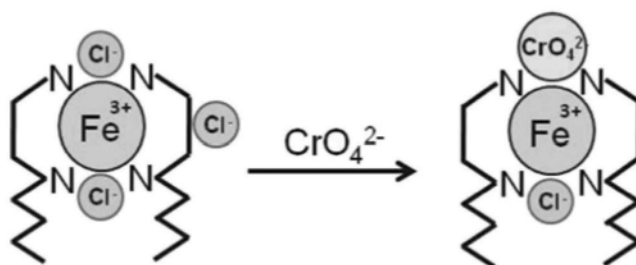


图15

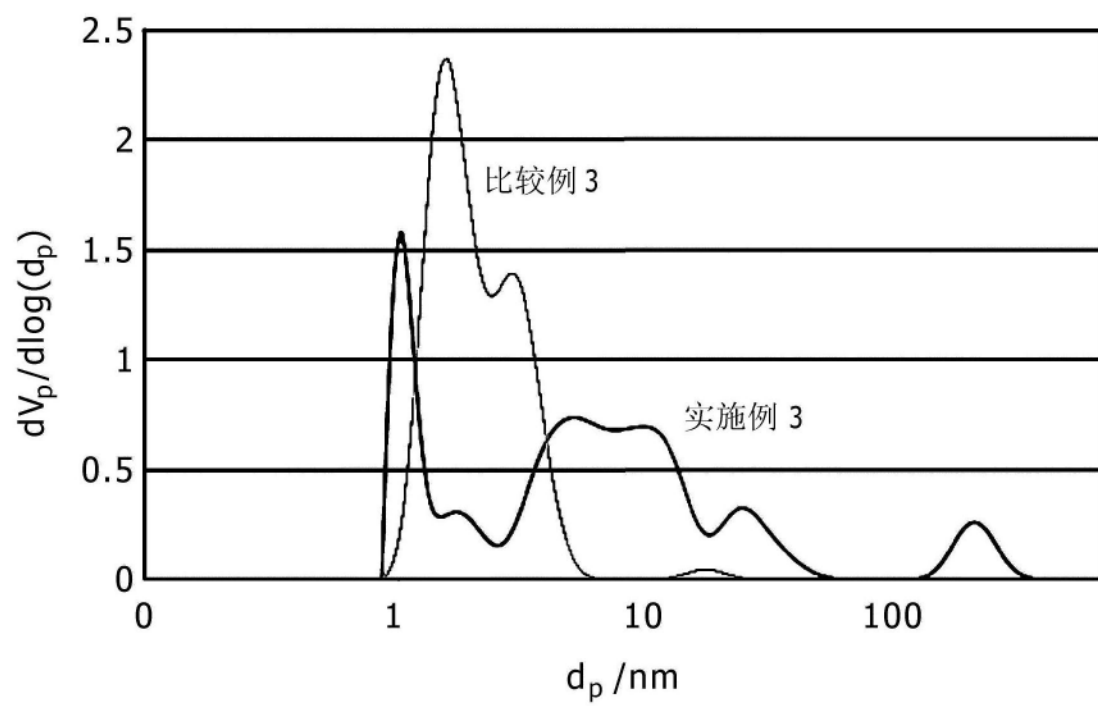


图16