

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B82B 1/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680009655.9

[43] 公开日 2008 年 4 月 2 日

[11] 公开号 CN 101155751A

[22] 申请日 2006. 3. 27

[21] 申请号 200680009655.9

[30] 优先权

[32] 2005. 3. 25 [33] US [31] 60/664,953

[86] 国际申请 PCT/CA2006/000458 2006. 3. 27

[87] 国际公布 WO2006/099749 英 2006. 9. 28

[85] 进入国家阶段日期 2007. 9. 25

[71] 申请人 国家科学研究所

地址 加拿大魁北克省

[72] 发明人 福莱迪克·拉罗杰

奥利弗·史密尔詹妮克

巴里·斯坦菲尔德

[74] 专利代理机构 北京三高永信知识产权代理有限公司

代理人 何文彬

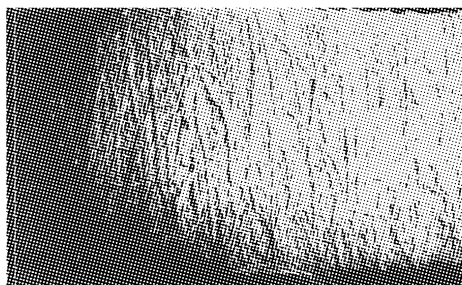
权利要求书 22 页 说明书 37 页 附图 24 页

[54] 发明名称

沉积纳米纤维结构物的方法和设备

[57] 摘要

本发明涉及一种沉积纳米纤维结构物的方法。该方法包括将含有该纳米纤维结构物的气相物通过一个空间，该空间由至少两个产生电场的电极之间所限定，以将上述的纳米纤维结构物沉积在至少一个电极之上；以及至少基本上防止了在沉积期间该纳米纤维结构物在所说的电极间搭桥。本发明还涉及用于沉积纳米纤维结构物的设备以及监测该纳米纤维结构物的生产的方法和设备，以及涉及纳米纤维结构物的宏观集合体。



1. 一种宏观纳米纤维结构物的宏观集合体, 所说的宏观集合体包含大量基本上以相同方向排列并结合在一起的微观集合体, 每个所说的微观集合体包含大量成员, 成员之间限定有很多空间, 每个所说的成员包含纳米纤维结构物或成束的纳米纤维结构物, 其中所说的宏观集合体的密度为小于约 $8\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

2. 一种纳米纤维结构物的宏观集合体, 所说的宏观集合体包含/大量基本上以相同方向排列并结合在一起的微观集合体, 每个所说的微观集合体包含大量成员, 成员之间限定有很多空间, 其中每个所说的成员包含纳米纤维结构物或直径小于约 100nm 的成束的纳米纤维结构物, 以及其中所说的宏观集合体的形态为泡沫体。

3. 权利要求 2 所述的宏观集合体, 其中所说的宏观集合体的密度为小于约 $8\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

4. 权利要求 1-3 之任一项所述的宏观集合体, 其中所说的束的直径小于约 100nm , 优选小于约 50nm 。

5. 权利要求 1-3 之任一项所述的宏观集合体, 其中所说的束的直径小于约 30nm 。

6. 权利要求 1-3 之任一项所述的宏观集合体, 其中所说的束的直径小于约 2nm —约 25nm 。

7. 权利要求 1-6 之任一项所述的宏观集合体, 其中每个所说的微观集合体的长度至少为约 $10\mu\text{m}$ 。

8. 权利要求 1-6 之任一项所述的宏观集合体, 其中每个所说的微观集合体的长度至少为约 $50\mu\text{m}$ 。

9. 权利要求 1-6 之任一项所述的宏观集合体, 其中每个所说的微观集合体的长度至少为约 $100\mu\text{m}$ 。

10. 权利要求 1-6 之任一项所述的宏观集合体, 其中每个所说的微观集合体的长度为约 $10\mu\text{m}$ —约 $100\mu\text{m}$ 。

11. 权利要求 1-10 之任一项所述的宏观集合体, 其中一些金属颗粒和/或涂覆物质置于所说的成员之间。

12. 权利要求 1-11 之任一项所述的宏观集合体, 其中所说的集合体还包含其

它的成员，这些成员位于基本上与所说的成员垂直的位置。

13. 权利要求 1-12 之任一项所述的宏观集合体，其中所说的宏观集合体的形态为细丝体。

14. 权利要求 1-13 之任一项所述的宏观集合体，其中所说的宏观集合体的密度为小于约 $5\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

15. 权利要求 1-13 之任一项所述的宏观集合体，其中所说的宏观集合体的密度为小于约 $3\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

16. 权利要求 1-13 之任一项所述的宏观集合体，其中所说的宏观集合体的密度为约 $0.8\text{ mg}/\text{cm}^3$ -约 $6\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

17. 权利要求 1-16 之任一项所述的宏观集合体，其中所说的宏观集合体包含至少 10^4 个纳米纤维结构物。

18. 权利要求 1-17 之任一项所述的宏观集合体，其中所说的宏观集合体结合在一起，基本上形成分形的型式。

19. 权利要求 1-17 之任一项所述的宏观集合体，其中所说的宏观集合体结合在一起且基本上沿着纵轴的方向排列。

20. 权利要求 1-20 之任一项所述的宏观集合体，其中所说的宏观集合体结合在一起且基本上沿着纵轴的方向按下述方式排列：至少两个邻近的微观成员的主要部分基本上以相同的方向排列。

21. 权利要求 1-20 之任一项所述的宏观集合体，其中所说的纳米纤维结构物是碳纳米管。

22. 权利要求 1-20 之任一项所述的宏观集合体，其中所说的纳米纤维结构物是单壁碳纳米管。

23. 一种包含纳米纤维结构物的宏观集合体的泡沫体，所说的宏观集合体包含大量基本上以相同方向排列并结合在一起的微观集合体，每个所说的微观集合体包含大量成员，成员之间限定有很多空间，其中每个所说的成员包含单个的纳米纤维结构物或直径小于约 100nm 的成束的纳米纤维结构物。

24. 权利要求 23 所述的泡沫体，其中所说的宏观集合体的密度为小于约 $8\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

25. 权利要求 23 或 24 所述的泡沫体，其中所说的束的直径小于约 50nm 。

26. 权利要求 23 或 24 所述的泡沫体，其中所说的束的直径小于约 30nm 。

27. 权利要求 23 或 24 所述的泡沫体, 其中所说的束的直径小于约 2nm-约 25nm。

28. 权利要求 23-27 之任一项所述的泡沫体, 其中每个所说的微观集合体的长度至少为约 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 。

29. 权利要求 23-27 之任一项所述的泡沫体, 其中每个所说的微观集合体的长度至少为约 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 。

30. 权利要求 23-27 之任一项所述的泡沫体, 其中每个所说的微观集合体的长度至少为约 $100\text{ }\mu\text{ m}$ 。

31. 权利要求 23-27 之任一项所述的泡沫体, 其中每个所说的微观集合体的长度为约 $10\text{ }\mu\text{ m}$ -约 $100\text{ }\mu\text{ m}$ 。

32. 权利要求 23-31 之任一项所述的泡沫体, 其中一些金属颗粒和/或涂覆物质置于各成员之间。

33. 权利要求 23-31 之任一项所述的泡沫体, 其中所说的集合体还包含其它的成员, 这些成员位于基本上与所说的成员垂直的位置。

34. 权利要求 23-33 之任一项所述的泡沫体, 其中所说的肉眼可见的集合体的形态为细丝体。

35. 权利要求 23-34 之任一项所述的泡沫体, 其中所说的宏观集合体的密度为小于约 5 mg/cm^3 。

36. 权利要求 23-34 之任一项所述的泡沫体, 其中所说的宏观集合体的密度为小于约 3 mg/cm^3 。

37. 权利要求 23-34 之任一项所述的泡沫体, 其中所说的宏观集合体的密度为约 0.8 mg/cm^3 -约 6 mg/cm^3 。

38. 权利要求 23-37 之任一项所述的泡沫体, 其中所说的宏观集合体包含至少 10^4 个纳米纤维结构物。

39. 权利要求 23-38 之任一项所述的泡沫体, 其中所说的宏观集合体结合在一起, 基本上形成分形的型式。

40. 权利要求 23-39 之任一项所述的泡沫体, 其中所说的宏观集合体结合在一起且基本上沿着纵轴的方向排列。

41. 权利要求 23-39 之任一项所述的泡沫体, 其中所说的宏观集合体结合在一起且基本上沿着纵轴的方向按下述方式排列: 至少两个邻近的微观集合体成员

的主要部分基本上以相同的方向排列。

42. 权利要求 23-39 之任一项所述的泡沫体, 其中所说的纳米丝状结构物是碳纳米管。

43. 权利要求 23-39 之任一项所述的泡沫体, 其中所说的纳米丝状结构物是单壁碳纳米管。

44. 权利要求 23-39 之任一项所述的泡沫体, 其中所说的纳米丝状结构物是掺杂的单壁碳纳米管。

45. 权利要求 44 所述的泡沫体, 其中的单壁碳纳米管包含掺杂的元素, 该元素选自 B、F、N、K、Na、Li、Si 以及它们的混合物, 所说的掺杂元素可选择为纳米颗粒的形式。

46. 一种包含纳米纤维结构物宏观集合体的细丝, 所说的宏观集合体包含大量基本上以相同方向排列并结合在一起的微观集合体, 每个所说的微观集合体包含大量成员, 成员之间限定有很多空间, 其中每个所说的成员包含纳米纤维结构物或直径小于约 100nm 的成束纳米纤维结构物。

47. 权利要求 46 所述的细丝, 其中所说的宏观集合体的密度为小于约 $8\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

48. 权利要求 46 或 47 所述的细丝, 其中所说的束的直径小于约 50nm。

49. 权利要求 46-48 之任一项所述的细丝, 其中所说的束的直径小于约 30nm。

50. 权利要求 46-48 之任一项所述的细丝, 其中所说的束的直径小于约 2nm-约 25nm。

51. 权利要求 46-50 之任一项所述的细丝, 其中每个所说的微观集合体的长度至少为约 $10\mu\text{m}$ 。

52. 权利要求 46-50 之任一项所述的细丝, 其中每个所说的微观集合体的长度至少为约 $50\mu\text{m}$ 。

53. 权利要求 46-50 之任一项所述的细丝, 其中每个所说的微观集合体的长度至少为约 $100\mu\text{m}$ 。

54. 权利要求 46-50 之任一项所述的细丝, 其中每个所说的微观集合体的长度为约 $10\mu\text{m}$ -约 $100\mu\text{m}$ 。

55. 权利要求 46-54 之任一项所述的细丝, 其中一些金属颗粒和/或涂覆物质置于所说的成员之间。

56. 权利要求 46-55 之任一项所述的细丝, 其中所说的集合体还包含其它的成员, 这些成员位于基本上与所说的成员垂直的位置。

57. 权利要求 46-56 之任一项所述的细丝, 其中所说的宏观集合体的密度为小于约 $5\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

58. 权利要求 46-56 之任一项所述的细丝, 其中所说的宏观集合体的密度为小于约 $3\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

59. 权利要求 46-56 之任一项所述的细丝, 其中所说的宏观集合体的密度为约 $0.8\text{ mg}/\text{cm}^3$ -约 $6\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

60. 权利要求 46-59 之任一项所述的细丝, 其中所说的宏观集合体包含至少 10^4 个纳米纤维结构物。

61. 权利要求 46-60 之任一项所述的细丝, 其中所说的宏观集合体结合在一起, 基本上形成分形的型式。

62. 权利要求 46-60 之任一项所述的细丝, 其中所说的宏观集合体结合在一起且基本上沿着纵轴的方向排列。

63. 权利要求 46-60 之任一项所述的细丝, 其中所说的宏观集合体结合在一起且基本上沿着纵轴的方向按下述方式排列: 至少两个邻近的微观集合体成员的主要部分基本上以相同的方向排列。

64. 权利要求 46-63 之任一项所述的细丝, 其中所说的纳米丝状结构物是碳纳米管。

65. 权利要求 46-63 之任一项所述的细丝, 其中所说的纳米丝状结构物是单壁碳纳米管。

66. 权利要求 46-63 之任一项所述的细丝, 其中所说的纳米丝状结构物是掺杂的单壁碳纳米管。

67. 权利要求 66 所述的细丝, 其中的单壁碳纳米管包含掺杂的元素, 该元素选自 B、F、N、K、Na、Li、Si 以及它们的混合物, 所说的掺杂元素可选择为纳米颗粒的形式。

68. 一种包含大量缠绕的细丝的缠结体, 所说的细丝如权利要求 46-67 之任一项所述。

69. 一种纳米纤维结构物的宏观集合体, 所说的宏观集合体包含大量缠绕的纳米纤维结构物, 和/或其基本上以相同的方向排列并结合在一起的成束体, 其

中所说的宏观集合体的密度为小于约 $8\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

70. 权利要求 69 所述的宏观集合体,其中所说的成束体的直径小于约 100nm , 优选小于约 50nm 。

71. 权利要求 69 所述的宏观集合体,其中所说的成束体的直径小于约 30nm 。

72. 权利要求 69 所述的宏观集合体,其中所说的成束体的直径小于约 2nm —约 25nm 。

73. 权利要求 69–72 之任一项所述的宏观集合体,其中一些金属颗粒和/或涂覆物质置于所说的纳米纤维结构物和/或其成束体之间。

74. 权利要求 69–73 之任一项所述的宏观集合体,其中所说的集合体还包含其它的成员,这些成员位于基本上与所说的成员垂直的位置。

75. 权利要求 69–74 之任一项所述的宏观集合体,其中所说的宏观集合体为细丝体。

76. 权利要求 69–74 之任一项所述的宏观集合体,其中所说的宏观集合体的密度为小于约 $5\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

77. 权利要求 69–74 之任一项所述的宏观集合体,其中所说的宏观集合体的密度为小于约 $3\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

78. 权利要求 69–74 之任一项所述的宏观集合体,其中所说的宏观集合体的密度为约 $0.8\text{ mg}/\text{cm}^3$ –约 $6\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

79. 权利要求 69–74 之任一项所述的宏观集合体,其中所说的宏观集合体包含至少 10^4 个纳米纤维结构物。

80. 权利要求 69–79 之任一项所述的宏观集合体,其中所说的宏观集合体结合在一起,基本上形成分形的型式。

81. 权利要求 69–80 之任一项所述的宏观集合体,其中所说的宏观集合体结合在一起且基本上沿着纵轴的方向排列。

82. 权利要求 69–81 之任一项所述的宏观集合体,其中所说的纳米纤维结构物是碳纳米管。

83. 权利要求 69–81 之任一项所述的宏观集合体,其中所说的纳米纤维结构物是单壁碳纳米管。

84. 一种包含大量纳米纤维结构物微观集合体的宏观集合体,所说宏观集合体是由下述的方法得到的:将含有所说的纳米纤维结构物的气相物通过由至少两

个产生电场的电极之间所限定的空间, 所说纳米纤维结构物的微观集合体在此空间形成、基本上与电场的方向一致地排列并集合在一起, 然后沉积在至少一个所说的电极上, 由此而形成所说的宏观集合体。

85. 权利要求 1-22 和 69-84 之任一项所述的宏观集合体, 其中所说的纳米纤维结构物是单壁碳纳米管, 以及其中所说的宏观集合体的纯度按重量计至少为约 25%。

86. 权利要求 1-22 和 69-84 之任一项所述的宏观集合体, 其中所说的纳米纤维结构物是单壁碳纳米管, 以及其中所说的宏观集合体的纯度按重量计至少为约 40%。

87. 权利要求 1-22 和 69-84 之任一项所述的宏观集合体, 其中所说的纳米纤维结构物是单壁碳纳米管, 以及其中所说的宏观集合体的纯度按重量计至少为约 50%。

88. 权利要求 1-22 和 69-84 之任一项所述的宏观集合体, 其中所说的纳米纤维结构物是单壁碳纳米管, 以及其中所说的宏观集合体的纯度按重量计至少为约 75%。

89. 权利要求 1-22 和 69-84 之任一项所述的宏观集合体, 其中所说的纳米纤维结构物是单壁碳纳米管, 以及其中所说的宏观集合体中的单壁碳纳米管的含量按重量计至少为约 25%。

90. 权利要求 1-22 和 69-84 之任一项所述的宏观集合体, 其中所说的纳米纤维结构物是单壁碳纳米管, 以及其中所说的宏观集合体中的单壁碳纳米管的含量按重量计至少为约 40%。

91. 权利要求 1-22 和 69-84 之任一项所述的宏观集合体, 其中所说的纳米纤维结构物是单壁碳纳米管, 以及其中所说的宏观集合体中的单壁碳纳米管的含量按重量计至少为约 50%。

92. 权利要求 1-22 和 69-84 之任一项所述的宏观集合体, 其中所说的纳米纤维结构物是单壁碳纳米管, 以及其中所说的宏观集合体中的单壁碳纳米管的含量按重量计至少为约 75%。

93. 权利要求 1-22 和 69-92 之任一项所述的宏观集合体, 其中在所说的宏观集合体中, 至少一部分成员是基本上平行而且是隔开的成员。

94. 权利要求 1-22 和 69-93 之任一项所述的宏观集合体, 其中所说的宏观集

合体和/或所说的成员的排列与电场一致。

95. 权利要求 1-22 和 69-94 之任一项所述的宏观集合体, 其中在所说的气相中使用的纳米丝状结构体是已经长成的纳米丝状结构体。

96. 一种制备纳米纤维结构物的宏观集合体的方法, 包括将含有所说的纳米纤维结构物的气相物通过由至少两个产生电场的电极之间所限定的空间, 所说的微观纳米纤维结构物的集合体在此空间形成、基本上与电场的方向一致地排列、集合在一起, 并沉积在至少一个所说的电极上, 由此而形成所说的宏观集合体。

97. 一种制备权利要求 1-22 和 69-95 之任一项所述的纳米纤维结构物的宏观集合体的方法, 包括将含有所说的纳米纤维结构物的气相物通过由至少两个产生电场的电极之间所限定的空间, 所说纳米纤维结构物的微观集合体在此空间形成、基本上与电场的方向一致地排列并集合在一起, 然后沉积在至少一个所说的电极上, 由此而形成所说的宏观集合体。

98. 权利要求 96 或 97 所述的方法, 其中所说的微观集合体是基本上沿着电场的方向集合在一起的。

99. 权利要求 96-97 之任一项所述的方法, 其中所说的纳米纤维结构物是单壁碳纳米管。

100. 权利要求 96-99 之任一项所述的方法, 其中所说的方法通过下述的条件实现: 在沉积过程中, 基本上防止所说的沉积的纳米纤维结构物在所说的电极间搭桥。

101. 权利要求 1-22 和 69-95 之任一项所述的宏观集合体用作催化剂载体、电极、超级电容器膜、过滤材料或用作组合材料的添加剂的用途。

102. 权利要求 1-22 和 69-95 之任一项所述的宏观集合体在制备催化剂载体、电极、超级电容器膜、过滤材料或组合材料的添加剂中的用途。

103. 权利要求 23-45 之任一项所述的泡沫体用作催化剂载体、电极、超级电容器膜、过滤材料或用作组合材料的添加剂的用途。

104. 权利要求 23-45 之任一项所述的泡沫体在制备催化剂载体、电极、超级电容器膜、过滤材料或组合材料的添加剂中的用途。

105. 一种沉积纳米纤维结构物的方法, 该方法包括:

- 将含有所说的纳米纤维结构物的气相物通过由至少两个产生电场的电极之间所限定的空间, 以便将所说的纳米纤维结构物沉积在至少一个所说的电极之

上；以及

- 在所说的沉积期间，至少基本上防止所说的沉积的纳米纤维结构物在所说的电极之间搭桥。

106. 一种沉积纳米纤维结构物的方法，该方法包括：

- 将含有所说的纳米纤维结构物的气相物通过由至少两个产生电场的电极之间所限定的空间，以便将所说的纳米纤维结构物沉积在至少一个所说的电极之上；以及

- 在所说的纳米纤维结构物的沉积期间，通过从与其接触的所说电极之一除去这些结构物的至少一部分，至少基本上从这些位置上除去了将所说的至少两个电极搭桥的任何结构物。

107. 一种连续将纳米纤维结构物沉积在电极上的方法，包括以下步骤：

a) 提供一种装置，它包括：

- 入口；

- 包含入口和至少两个出口的阀门，所说的出口适合于选择性地置于在流体流动中与阀门的入口相通的位置，所说的阀门的入口在流体流动中与该装置的入口相通；

- 至少两个沉积单元，每个所说的单元包含至少两个的一组电极，第一电极和第二电极之间所限定的空间，所说的空间在流体流动中与该阀门的出口之一相通，并且该空间的尺寸可容纳含有所说的纳米纤维结构物的气相物；

b) 将所说的气相物通过所说装置的入口、所说的阀门和选择的沉积单元；在选择的沉积单元的电极之间施加电压差，从而将纳米纤维结构物沉积在至少一个电极上；以及

c) 选择另一沉积单元并重复步骤 (b)。

108. 一种监测纳米纤维结构物生产的方法，该方法包括：

- 将含有所说的纳米纤维结构物的气相物通过由至少两个产生电场的电极之间所限定的空间，以便使所说的电极之间的电流升高；以及

- 分析预定时间内的电流特征和/或所说的纳米纤维结构物或其聚集体的大小、密度或形状。

109. 权利要求 108 所述的方法，其中所说的电流特征的分析是通过分析电流作为时间的函数的导数来进行的。

110. 权利要求 108 或 109 所述的方法,其中所说的电流特征的分析是通过分析电流作为时间的函数的平均趋势及其标准偏差来进行的。

111. 权利要求 108 或 109 所述的方法,其中所说的电流特征的分析是通过分析电流作为时间的函数的电阻来进行的。

112. 权利要求 108 所述的方法,其中所说的纳米纤维结构物的尺寸、密度或形状,优选其密度,的分析是通过分析在气相中的纳米纤维结构物的光吸收来进行的。

113. 权利要求 112 所述的方法,其中所说的纳米纤维结构物的分析是通过光学探针来进行的。

114. 权利要求 113 所述的方法,其中所说的光学探针选自激光光束、红外光束、可见光束或紫外光束及其混合光束。

115. 权利要求 108 所述的方法,其中所说的纳米纤维结构物或其聚集体的尺寸、密度或形状的分析是通过用照相机监测该纳米纤维结构物的沉积来进行的。

116. 权利要求 108-111 之任一项所述的方法,其中的分析是在将所说的气相物通过所说的空间时,通过监测所说的电流或电阻随时间的变化在实时进行的。

117. 权利要求 116 所述的方法,其中所说的分析是在小于约 100 秒的时间范围内实时进行的。

118. 权利要求 116 或 117 所述的方法,其中所说的分析与标准图进行比较,以确定所说的纳米纤维结构物是否存在和/或评价所说的纳米纤维结构物的质量。

119. 权利要求 96-100 和 105-118 之任一项所述的方法,其中所说的电极相互之间相对旋转或直线运动,以防止所说的纳米纤维结构物的沉积物在电极之间搭桥。

120. 权利要求 96-100 和 105-119 之任一项所述的方法,其中的第一电极包括一个限定的内腔的长形部件,用以容纳第二电极。

121. 权利要求 120 所述的方法,其中所说的第一和第二电极是基本上相互平行的。

122. 权利要求 120 所述的方法,其中所说的第二电极与第一电极按纵向排列在一起。

123. 权利要求 120 所述的方法,其中所说的第二电极以基本上同轴对准的方

向放入所说的内腔。

124. 权利要求 109 所述的方法,其中所说的第二电极基本上以垂直于所说的长形部件的方式放入所说的内腔。

125. 权利要求 96-100 和 105-119 之任一项所述的方法,其中所说的电极之一是适合于旋转的,因此所说的纳米纤维结构物的沉积至少部分地围绕着所说的电极卷起。

126. 权利要求 96-100 和 119 之任一项所述的方法,其中所说的第二电极以预定的速度旋转,由此防止了所说的沉积物在所说的电极间搭桥。

127. 权利要求 96-100 和 105-119 之任一项所述的方法,其中至少所说的电极之一是适合于旋转的,因此所说的纳米纤维结构物的沉积至少部分地围绕着所说的电极卷起。

128. 权利要求 96-100 和 105-119 之任一项所述的方法,其中通过使至少所说的电极之一旋转而防止了所说的纳米纤维结构物在电极间搭桥,因此所说的纳米纤维结构物的沉积至少部分地围绕着所说的电极卷起。

129. 权利要求 125-128 之任一项所述的方法,其中所说的电极以约 10^{-2} -约 200rpm 的速度旋转。

130. 权利要求 129 所述的方法,其中所说的电极以约 0.1-约 100rpm 的速度旋转。

131. 权利要求 130 所述的方法,其中所说的电极以约 1-约 30rpm 的速度旋转。

132. 权利要求 96-100 和 105-131 之任一项所述的方法,其中所说的电极是平板电极或直角棱柱状电极。

133. 权利要求 96-100 和 105-132 之任一项所述的方法,其中对所说的电极施加的电流密度的强度为约 0.01-约 $500\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

134. 权利要求 96-100 和 105-133 之任一项所述的方法,其中所说的电流密度的强度为约 0.1-约 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

135. 权利要求 96-100 和 105-134 之任一项所述的方法,其中所说的电场是强度为约 $1 \times 10^4\text{V}/\text{m}$ -约 $1 \times 10^7\text{V}/\text{m}$ 的宏观电场。

136. 权利要求 96-100 和 105-134 之任一项所述的方法,其中所说的电场是强度为约 $1 \times 10^5\text{V}/\text{m}$ -约 $5 \times 10^6\text{V}/\text{m}$ 的宏观电场。

137. 权利要求 96-100 和 105-136 之任一项所述的方法, 其中所说的气相物包括载体气。

138. 权利要求 137 所述的方法, 其中所说的载气选自 He、Ar、H₂、H₂O、H₂S、CO₂、CO、N₂、Kr、Xe、Ne 或它们的混合物。

139. 权利要求 138 所述的方法, 其中所说的载气是 Ar、He 或它们的混合物。

140. 权利要求 96-100 和 105-139 之任一项所述的方法, 其中在所说的气相物中, 纳米纤维结构物的密度为约 1×10^6 -约 1×10^{12} /cm³。

141. 权利要求 96-100 和 105-139 之任一项所述的方法, 其中在所说的气相物中, 纳米纤维结构物的密度为约 1×10^7 -约 1×10^{11} /cm³。

142. 权利要求 96-100 和 105-139 之任一项所述的方法, 其中在所说的气相物中, 纳米纤维结构物的密度为约 1×10^8 -约 1×10^{10} /cm³。

143. 权利要求 105-142 之任一项所述的方法, 其中将另一种气体注入所说的空间, 以减慢所说的纳米纤维结构物在该空间中的通过和/或增加悬浮颗粒的局部密度。

144. 权利要求 143 所述的方法, 其中所说的另一种气体以逆流的方式注入所说的气相物中。

145. 权利要求 143 或 144 所述的方法, 其中所说的另一种气体的密度低于所说的气相物的密度。

146. 权利要求 143-145 之任一项所述的方法, 其中所说的气体是氦。

147. 权利要求 143-145 之任一项所述的方法, 其中所说的气体包含氦和氩。

148. 权利要求 96-100 和 105-147 之任一项所述的方法, 其中所说的施加到所说电极之间的电压差是 DC 电压。

149. 权利要求 96-100 和 105-147 之任一项所述的方法, 其中所说的施加到所说电极之间的电压差是 AC 电压。

150. 权利要求 96-100 和 105-147 之任一项所述的方法, 其中所说的方法同时使用 DC 和 AC 电流。

151. 权利要求 96-100 和 105-150 之任一项所述的方法, 其中在将包含所说的纳米纤维结构物的所说气相物通过所说的空间之前, 对该气相物进行处理, 使含在其中的纳米纤维结构物在其极化之前电离。

152. 权利要求 96-100 和 105-151 之任一项所述的方法, 其中在实施所说的

方法的过程中,在气相物中再加入添加的气体,以改进、抑制或有利于该纳米纤维结构物的电离。

153. 权利要求 96-100 和 105-152 之任一项所述的方法,其中在实施所说的方法的过程中,将含有 B、F、N、K 或其混合物的化合物掺杂到纳米纤维结构物中,以改进、抑制或有利于该纳米纤维结构物的电离。

154. 权利要求 152 或 153 所述的方法,其中所说的添加气体选自 N_2 、 SF_6 、 O_2 、 H_2O 、 HF 、 H_2S 、 CH_3SH 、 CH_3CH_2SH 、 CO_2 、 CO 及它们的混合物。

155. 权利要求 152 或 153 所述的方法,其中所说的气体是 N_2 、 SF_6 、 O_2 、 CO 或 H_2O 。

156. 权利要求 151-155 之任一项所述的方法,其中所说的电离是光致电离,通过由磁场产生的感应电流来完成,或用一组电流通过其间的电极来完成。

157. 权利要求 151-156 之任一项所述的方法,其中所说的电离是利用 AC 或脉冲电流、DC 电流或光子源来完成的。

158. 权利要求 96-100 和 105-107 之任一项所述的方法,其中所说的方法还包括检测或监测存在于所说的气相物中的纳米纤维结构物的步骤。

159. 权利要求 158 所述的方法,其中所说的检测在所说的气相物引入之前进行。

160. 权利要求 158 或 159 所述的方法,其中所说的检测是通过分析所说的电流在预定的一段时间内的特征,和/或分析沉积的纳米纤维结构物或其聚集体的大小、密度或形状来完成的。

161. 权利要求 158-160 之任一项所述的方法,其中所说的检测或监测步骤是在邻近而又与所说的空间相通的室内完成的。

162. 权利要求 158-161 之任一项所述的方法,其中所说的监测或检测步骤是在实时进行的。

163. 权利要求 105-162 之任一项所述的方法,其中所说的纳米纤维结构物的沉积物中,包含了大量由所说的纳米纤维结构物一起形成的似网状结构的微观细丝。

164. 权利要求 105-162 之任一项所述的方法,其中所说的纳米纤维结构物的沉积物中,包含了大量由所说的纳米纤维结构物一起所形成的该结构的宏观集合体,优选该集合体的形式是细丝的缠结体。

165. 权利要求 105-162 之任一项所述的方法,其中所说的纳米纤维结构物包括纳米线、纳米杆、纳米纤维、纳米带、纳米管或它们的成束体,或是它们的混合物。

166. 权利要求 105-162 之任一项所述的方法,其中所说的纳米纤维结构物是单壁碳纳米纤维结构物。

167. 权利要求 105-162 之任一项所述的方法,其中所说的纳米纤维结构物选自单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、碳纳米纤维和它们的混合物。

168. 权利要求 105-162 之任一项所述的方法,其中所说的纳米纤维结构物选自单壁碳纳米管、多壁碳纳米管和它们的混合物。

169. 权利要求 105-162 之任一项所述的方法,其中所说的纳米纤维结构物是单壁碳纳米管。

170. 权利要求 105-162 之任一项所述的方法,其中所说的纳米纤维结构物是一维的纳米结构物,例如纳米线、纳米杆、纳米纤维、纳米带或纳米管或它们的成束体,该结构物是用优先选自 C、BN、B、Si、Ge、Bi、Sn、Te、Se、Hg、 Si_3N_4 、 V_2O_3 、 MX_2 、InP、InAs、GaN、GaP、GaAs、 Ga_2O_3 、ZnO、 In_2O_3 、 $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、MgO、CdO、 SiO_2 、 SnO_2 、CuO、 $(\text{SN})_x$ 、 Cu_2S 、 $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 、 NiCl_2 、InS、ZnSe、CdS、CdSe、 Ag_2Se 、SiC、 B_4C 、 M_2MoX_6 的成分涂覆的结构物和它们的混合物;其中 MX_2 中的 M 是 Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W 或 Re,以及 X 是 S、Se 或 Te; M_2MoX_6 中的 M 是 Li 或 Na, X 是 Se 或 Te。

171. 一种沉积纳米纤维结构物的方法,该方法包括至少部分地电离包含在气相物中的纳米纤维结构物,使其极化,并将此气相物通过限定在至少两个产生电场的电极之间的空间,以便将该纳米纤维结构物沉积在至少一个电极上。

172. 一种沉积纳米纤维结构物的设备,包括:

限定一个内腔的箱室,入口和出口,所说的入口和所说的出口在流体流动中与所说的腔相通;

放置在所说内腔中的第一电极和第二电极,所说第一电极与第二电极之间限定了一个空间,其尺寸能容纳所说的纳米纤维结构物,所说的第一电极与所说的腔连接,所说的第二电极与邻接于该腔的支撑部件连接,所说的电极适合于产生电场以将所说的纳米纤维结构物沉积在至少一个所说的电极上;以及

至少基本上防止所说的沉积的纳米纤维结构物在所说的电极上搭桥的

器件。

173. 一种沉积纳米纤维结构物的设备，包括：

限定一个内腔的箱室，入口和出口，所说的入口和所说的出口在流体流动中与所说的腔相通；

放置在所说内孔中的第一电极和第二电极，所说第一电极与第二电极之间限定了一个空间，其尺寸能容纳所说的纳米纤维结构物，所说的第一电极与所说的腔连接，所说的第二电极与邻接于该腔的支撑部件连接，所说的电极的相互之间在相对旋转，而且适合于产生电场以将所说的纳米纤维结构物沉积在至少一个所说的电极上。

174. 一种沉积纳米纤维结构物的设备，包括：

限定一个内腔的箱室，入口和出口，所说的入口和所说的出口在流体流动中与所说的内腔相通；

放置在所说内腔中的第一电极和第二电极，第一电极与第二电极之间限定了一个空间，其尺寸能容纳所说的纳米纤维结构物，所说的第一电极与所说的腔连接，所说的第二电极与邻接于该腔的支撑部件连接，所说的电极适合于产生电场以将所说的纳米纤维结构物沉积在至少一个所说的电极上；以及

包含用来产生电流、感应电流或光致电离的工具的电离单元，所说的电离单元在流体流动中与所说的腔和所说的第一和第二电极的上游相通，所说的单元在所说的结构物进入所说的空间并极化之前，能够有效地使该结构物电离。

175. 一种沉积纳米纤维结构物的设备，包括：

- 至少一个入口，其尺寸选定为可接收包含所说的纳米纤维结构物的气相物；

- 至少一个选择的器件，它包括一个入口和至少两个出口，所说的出口适合置于在流体流动中与选择器件的入口相通的位置，所说的选择器件的入口在流体流动中与设备的入口相通；以及

- 至少两个沉积单元，每个所说的单元包含一组至少两个的电极，第一电极和第二电极之间限定了一个空间，其尺寸可接收所说的气相物，所说的空间在流体流动中与选择器件的一个出口相通，所说的电极适合于产生电场以将所说的纳米纤维结构物沉积在该电极的至少一个上。

176. 权利要求 172、173 或 75 所述的装置还进一步包括电离的单元，该单元

包含用来产生电流、感应电流或光致电离的器件，并且在流体流动中与所说的腔、所说的第一和第二电极的上游相通，所说的单元在所说的结构物被接收入所说的空间并极化之前，能够有效地使该结构物电离。

177. 权利要求 172、173 或 175 所述的设备，其中所说的电极的相互之间是相对旋转或直线运动的，以至少基本上防止所述的结构物在它们之间搭桥。

178. 权利要求 172-177 之任一项所述的设备，其中所说的箱室是长形的部件。

179. 权利要求 178 所述的设备，其中所说的长形的部件是所说的第一电极。

180. 权利要求 178 或 179 所述的设备，其中所说的第二电极与所说的长形部件成纵向排列。

181. 权利要求 178 或 179 之任一项所述的设备，其中所说的第二电极基本上平行于所说的第一电极。

182. 权利要求 180 所述的设备，其中所说的第二电极以基本上与长形的部件同轴的直线方向放置。

183. 权利要求 178 或 179 所述的设备，其中所说的第二电极以基本上垂直于所说的长形部件的直线方向放入所说的内腔。

184. 权利要求 181 所述的设备，其中所说的第二电极可旋转地安装在所说的支撑部件上。

185. 权利要求 184 所述的设备，其中所说的支撑部件包括用来使第二电极旋转的电动机。

186. 权利要求 172 所述的设备，其中所说的至少基本上防止所说的沉积的纳米纤维结构物在所说的电极之间搭桥的器件包括：使至少一个所说的电极相对于另一电极旋转的电动机，或切割在电极上搭桥的上述结构物的器件。

187. 权利要求 172-186 之任一项所述的设备，其中所说的第一或第二电极是平板电极或直角棱柱状电极。

188. 权利要求 178 或 187 之任一项所述的设备，其中所说的长形的部件还包括观察窗。

189. 权利要求 178 或 188 之任一项所述的设备，其中所说的出口包含过滤器。

190. 权利要求 176 所述的设备，其中所说的产生电流的器件包括线圈或至少一对电极，电荷由此发射，以便使存在于气相物中的纳米纤维结构物电离。

191. 权利要求 174 或 176 所述的设备,其中所说的产生光致电离的器件包括光子源。

192. 权利要求 191 所述的设备,其中所说的光子源是闪烁灯、汞灯或紫外灯。

193. 权利要求 190 所述的设备,其中所说的电离单元包括 AC 或脉冲电流或 DC 电流。

194. 权利要求 172-193 之任一项所述的设备,其中所说的设备还包括监测的装置,在需要时,该装置适合于在流体流动中与所说的空间相通,以检测存在的纳米纤维结构体,从而监测所说的纳米纤维结构物在气相物中的密度或所说的纳米纤维结构物的入口供入速度。

195. 权利要求 172-194 之任一项所述的设备,其中所说的装置还包括分析在所说的气相物中的纳米纤维结构物的光吸收的器件。

196. 权利要求 195 所述的设备,其中所说的分析光吸收的器件包括光学探针。

197. 权利要求 196 所述的设备,其中所说的光学探针选自激光光束、红外光束、可见光束或紫外光束以及它们的混合光束。

198. 权利要求 172-193 之任一项所述的设备,其中所说的设备还包括监测的仪器,该仪器适合于检测存在的纳米纤维结构物,从而监测所说的纳米纤维结构物在气相物中的密度或所说的纳米纤维结构物的入口供入速度。

199. 权利要求 172-198 之一项所述的设备还包括收集所说的沉积在至少一个所说电极上的纳米纤维结构物的器件。

200. 权利要求 199 所述的设备,其中所说的器件包括适合于除去沉积在至少一个所说电极上的纳米纤维结构物的刮具。

201. 权利要求 199 或 200 所述的设备还包括收集室,需要时,可选择使其在流体流动中与所说的空间相通,用以收集从至少一个所说的电极上除去的纳米纤维结构物。

202. 权利要求 201 所述的设备,其中所述的收集室维持在惰性气氛之下,以防止或减少所说的纳米纤维结构物暴露在 氧气或湿气之下的可能性。

203. 权利要求 172 所述的设备,其中的电极适合于相互之间相对地旋转,以便至少部分地使沉积的结构物围绕着至少一个所说的电极卷起,由此至少基本上防止了沉积的纳米纤维结构物在电极上搭桥。

204. 权利要求 172 所述的设备,其中所说的基本上防止沉积的纳米纤维结构物在电极间搭桥的器件的特征在于,至少所说的电极之一适合于旋转以便至少部分地将所说的纳米纤维结构物卷起在该电极上,由此至少基本上防止了沉积的纳米纤维结构物在电极上搭桥。

205. 权利要求 172 所述的设备,其中所说的设备还包括监测的装置,在需要时,该装置适合于在流体流动中与所说的空间相通,以检测存在的纳米纤维结构体,从而监测所说的纳米纤维结构物在气相物中的密度或所说的纳米纤维结构物的入口供入速度。

206. 权利要求 205 所述的设备,其中所说的监测装置包括至少两个电极,它们之间所限定的空间可容纳所说的包含纳米纤维结构物的气相物,该电极适合于产生电场,用以将纳米纤维结构物沉积在至少一个电极上;以及用于分析电极之间的电流在预定的一段时间内的特征。

207. 权利要求 172-206 之任一项所述的设备,其中所说沉积的纳米纤维结构物包含大量由所说纳米纤维结构物在一起形成的微观类网结构的细丝。

208. 权利要求 172-206 之任一项所述的设备,其中所说沉积的纳米纤维结构物包含大量所说的纳米纤维结构物在一起形成的该结构物的宏观集合体,优选所说的集合体形成细丝的缠结体。

209. 权利要求 172-206 之任一项所述的设备,其中所说的纳米纤维结构物包括纳米线、纳米杆、纳米纤维、纳米带、纳米管或它们的成束体,或者它们的混合物。

210. 权利要求 172-206 之任一项所述的设备,其中所说的纳米纤维结构物是碳纳米纤维结构物。

211. 权利要求 172-206 之任一项所述的设备,其中所说的纳米纤维结构物选自单壁碳纳米管或其成束体、多壁碳纳米管、碳纳米纤维,以及它们的混合物。

212. 权利要求 172-206 之任一项所述的设备,其中所说的纳米纤维结构物选自单壁碳纳米管或其成束体、多壁碳纳米管,以及它们的混合物。

213. 权利要求 172-206 之任一项所述的设备,其中所说的纳米纤维结构物是单壁碳纳米管或其成束体。

214. 权利要求 172-206 之任一项所述的设备,其中所说的纳米纤维结构物是一维的纳米结构物,例如纳米线、纳米杆、纳米纤维、纳米带或纳米管,或它

们的成束体,该结构物是用优先选自C、BN、B、Si、Ge、Bi、Sn、Te、Se、Hg、 Si_3N_4 、 V_2O_3 、 MX_2 、InP、InAs、GaN、GaP、GaAs、 Ga_2O_3 、ZnO、 In_2O_3 、 $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、MgO、CdO、 SiO_2 、 SnO_2 、CuO、 $(\text{SN})_x$ 、 Cu_2S 、 $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 、 NiCl_2 、InS、ZnSe、CdS、CdSe、 Ag_2Se 、SiC、 B_4C 、 M_2MoX_6 的成分涂覆的结构物和它们的混合物;其中 MX_2 中的M是Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W或Re,以及X是S、Se或Te; M_2MoX_6 中的M是Li或Na,X是Se或Te。

215. 权利要求174或176所述的设备,其中用以产生电流或感应电流的器件包括一对电极,线圈,电磁体,螺形线圈或永磁动线圈。

216. 一种监测纳米纤维结构物的生产的方法,该方法包括检测包含所说纳米纤维结构物的气相物,以定量和/或定性的方式分析在所说的气相物中形成的该结构物。

217. 权利要求216所述的方法,其中所说的分析是通过分析纳米纤维结构物聚集体的大小、密度或形状而进行的。

218. 权利要求216所述的方法,其中纳米纤维结构物的密度的分析是通过分析存在于气相物中的该纳米纤维结构物的光吸收来进行的。

219. 权利要求216-218之任一项所述的方法,其中所说的检测是在实时进行的。

220. 权利要求216-219之任一项所述的方法,其中所说的检测步骤是用光学探针完成的。

221. 权利要求220所述的方法,其中所说的光学探针选自激光光束、红外光束、可见光束或紫外光束及其混合光束。

222. 一种在纳米纤维结构物的生产期间监测该结构物形成的方法,该方法包括用光学探针实时检测所说生产的纳米纤维结构物的样品来分析所说的结构物。

223. 权利要求222所述的方法,其中所说的分析是通过分析纳米纤维结构物或其聚集体的大小、密度或形状,优选分析其密度,而进行的。

224. 权利要求216-223之任一项所述的方法,其中所说的检测步骤在监测室进行,该监测室与生产所说的结构物的室或装置不同。

225. 一种生产纳米纤维结构物的方法,包括生产所说的纳米纤维结构物、沉积所说的纳米纤维结构物,然后回收所说的纳米纤维结构物的步骤,其中改进之处是在沉积所说的纳米纤维结构物之前,将该结构物电离,以利于其极化,因此

便于其聚集或沉积。

226. 权利要求 225 所述的方法,其中所说的电离能够至少使部分所说的结构物电离。

227. 一种生产纳米纤维结构物的方法,包括生产所说的纳米丝状结构物、沉积所说的纳米纤维结构物,然后回收所说的纳米纤维结构物的步骤,其中改进之处是在沉积所说的纳米纤维结构物之前,需要时,在选定的一段时间内,将一份所说生产的结构物引入监测室,以使用光学探针按定量和/或定性的方式分析所说结构物的生产,和/或分析电流的特征。

228. 权利要求 227 所述的方法,其中所说的分析通过检验发射功率作为时间的函数的变化来进行。

229. 权利要求 227 或 228 所述的方法,其中所说的光学探针是激光光束、红外光束、可见光束或紫外光束及其混合光束。

230. 一种用于生产纳米纤维结构物的装置,包括形成所说的结构物的反应室,其中的改进之处是将该反应室与监测室结合在一起,该监测室包括(i)使所说的结构物可以或不可以通入所说的监测室的器件,以便需要时实时监测所说结构物的生产,(ii)需要时,可使所说的结构物从所说的监测室排出的器件,以及(iii)用于检测所说结构物的光学探针。

231. 一种回收纳米纤维结构物的方法,该方法包括以下步骤:

- 将含有所说的纳米纤维结构物的气相物通过限定在至少两个产生电场的电极之间的空间,以便将所说的纳米纤维结构物沉积在至少一个所说的电极之上;以及
- 在惰性气氛下,从至少一个所说的电极上收集所说的沉积的纳米纤维结构物。

232. 权利要求 231 所述的方法,其中所述的方法还包括在所说的惰性气氛下包装所说的纳米纤维结构物。

233. 权利要求 231 或 232 所述的方法,该方法还包括在进行所说的收集步骤之前,中止所说电极之间的电压差。

234. 权利要求 231-233 之任一项所述的方法,其中在所说的纳米纤维结构物的沉积期间,通过与该结构物接触的所说电极之一除去这些结构物的至少一部分,至少基本上从这些位置上除去了在所说的至少两个电极间搭桥的任何结构

物。

235. 权利要求 231-233 之任一项所述的方法，该方法还包括下述步骤：在所说的沉积期间，至少基本上防止所说沉积的纳米纤维结构物在所说的电极之间搭桥。

236. 权利要求 231-233 之任一项所述的方法，该方法还包括下述步骤：分析所说的电流在预定的一段时间内的特征，和/或分析纳米纤维结构物或其聚集体的大小、密度或形状。

237. 一种形成纳米纤维结构物的聚集体的方法，该方法包括将包含所说纳米纤维结构物的气相物通过限定在至少两个产生电场的电极之间的空间，以便将该气相物中所说的纳米纤维结构物聚集。

238. 权利要求 237 所述的方法，该方法还包括将该聚集体沉积在表面上的步骤。

239. 权利要求 238 所述的方法，该方法还包括将所说的聚集体压缩。

240. 权利要求 96-100 和 94-171 之任一项所述的方法，其中所说的气相物通过基本上垂直于电极产生的电场的所说空间。

241. 一种监测纳米纤维结构物生产的设备，该设备包括：

- 一个箱室，它限定了可容纳所说结构物的内腔，并有与所说的内腔相通的入口和出口；以及
- 在流体流动中与所说的孔相通的器件，用以分析所说的电流在预定的一段时间内的特征。

242. 权利要求 241 所述的设备，其中所说的用以分析所说电流的特征的器件包括一组至少两个的电极。

243. 一种监测纳米纤维结构物生产的设备，该设备包括：

- 一个箱室，它限定了可容纳所说结构物的内室的腔，并有与所说的室相通的入口和出口；以及
- 用以分析在气相物中所说的纳米纤维结构物或其聚集体的大小、密度或形状，优选分析其密度，的器件。

244. 权利要求 243 所述的设备，其中所说的用于分析所述的纳米纤维结构物的密度的器件包括光学探针。

245. 权利要求 244 所述的设备，其中所说的光学探针选自激光光束、红外

光束、可见光束或紫外光束及其混合光束。

246. 权利要求 243-245 之任一项所述的设备，其中所说的设备还包括至少两个电极。

247. 权利要求 243-246 之任一项所述的设备，其中所说用以分析所说的纳米纤维结构物或其聚集体的大小、密度或形状，的器件放置在所说的室内。

248. 权利要求 243-246 之任一项所述的设备，其中所说用以分析所说的纳米纤维结构物或其聚集体的大小、密度或形状，的器件放置在所说的入口内或邻近所说的入口。

249. 权利要求 241-248 之任一项所述的设备，其中所说的入口在需要时，在流体流动中可与生产所说的纳米纤维结构物的设备相通。

250. 权利要求 249 所述的设备，其中所说的入口包含一个阀门，该阀门能够选择性地使所说的内室与生产纳米纤维结构物的设备之间相通，或不相通。

沉积纳米纤维结构物的方法和设备

技术领域

本发明涉及纳米纤维结构物生产领域的改进,更具体是本发明涉及沉积纳米纤维结构物如单壁碳纳米管或多壁碳纳米管的方法和设备。本发明还涉及能用于纳米纤维结构物生产的各种其它方法和设备,并涉及这些纳米纤维结构物的宏观集合体。

背景技术

近十年来,已经合成了几种纳米纤维结构物。事实上,这些一维结构已极大地提高了人们的兴趣,在一维结构物的合成,特性,特征,聚集以及应用上都已付出很大的努力和取得了进展。下述文章报道了一些新近的进展(J. Liu, S. Fan and H. Dai, J, MRS Bull. 24 (2004), 244; JSloan et al., MRS Bull. 24 (2004), 265; Walt A. de Heer, MRS Bull. 24 (2004), 281; Y. Xia et al., Advanced Materials 15(2003), 353.), 这些文献在此全部引入供作参考。但就所提出的方法中仍有改进余地。因为许多这些纳米纤维结构物有特别强的挥发性,不遭受至少部分损失很难将他们沉积或回收。直到现在,纳米纤维结构物的沉积大多数是通过热作用进行的,这项技术一般需要大块的水冷表面作为产品的收集器。这项技术不适用于大规模生产,它经常导致形成比较难于回收的粉状的或膜状的沉积。因此提供一种能防止上述缺点的方法和设备是有必要的。

在一维纳米纤维结构物中,碳纳米管已显示了很令人感兴趣的特性。可获得的碳纳米管有多壁纳米管或单壁纳米管。多壁碳纳米管具有一些特殊的性质如优良的电和热的传导性。它们已在许多领域中应用,如氢的储存(C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus, Science 286(1999), 1127; M. S. Dresselhaus, K. A. Williams, P. C. Eklund, MRS Bull. (1999), 45)或其它气体的储存,吸附式热泵,材料加固或纳电子学(M. Menon, D. Srivastava, Phy. Rev. Lett. 79(1997), 4453)。另一方面,单一壁碳纳米管具有显著优于

多壁纳米管的特性。对任一种工业应用,比如储存或材料加固,每天要生产的单壁碳纳米管的量必须至少几千克。对于单一壁碳纳米管合成所碰到的一个困难,特别是回收步骤的困难在于它们的高度挥发性,在合成过程中会丢失。使用已知的生产单一壁纳米管的方法会得到粉状的或膜状的产物,同时为了沉积携带在气体中的纳米管需要大流量的冷却液。

至今在已提出的生产纳米纤维结构物的方法和设备中,还没有能有效地解决测定合成过程中产生的结构物的质量和/或数量的方法,事实上,这种分析只有当生产停止时才能进行,这样就使对合成过程引入某些改进或检测某些变化的工作变得复杂,因为这种改进的结果或其影响只有当回收纳米纤维结构物后才能证实或知道。这样就没有可靠的方法来测知在合成过程中是否已经产生的一定量的结构物正越来越多地受到低质量结构物的污染。也没有可靠的方法来测知是否在合成的全过程中都保持着该生产效率(即产生的结构物的数量),或是否在某个时刻效率降低了或大大减小了。

就纳米纤维结构物的合成已经提出了许多方法,这些方法是将结构物沉积在一个冷表面上,比如金属板表面。但使用这些方法会导致粉状物的形成,并且需要大流量的冷却液。事实上几种类型的纳米纤维结构物都有形成细粉状或膜状化合物的倾向,使回收复杂化,同时还有消散在空气中的倾向。这种细粉是危害人类健康的一些有毒产物,因此十分需要提供一种没有上述缺点的、可以保障健康的、和回收纳米纤维结构物的方法。

US6,889,945 叙述了一种三维单壁碳纳米管固块材料,即所谓的巴基石材料。报告说这种材料是很坚实的,刚性的,一般是不会折弯的,并已有效的适用于盔甲。此文件说这种材料的密度为 0.7205g/cm^3 。

US 6,979,709 叙述了一种聚集碳纤维,它包含至少捆绑在一起的、通常是平行取向的约 10^6 单壁碳纳米管。单壁碳纳米管排列形成规则的三角格子,即以紧密包装的结构体的形式排列。这种聚集的碳纤维是通过一种生长技术获得的。该项技术中半球形的富勒烯帽先从阵列中管状碳分子的上端除去,然后此管状碳分子的上端与一种催化的金属接触,再向阵列的端部供给气相的碳源,同时向阵列端部供给局部能量以便将端部加热到温度约 500°C 至约 1300°C 的范围。

另一个至今已提出的碳纳米管合成中的主要缺点是生产方法的非连续性。事实上,要得到一个连续生产碳纳米管的方法,其合成和沉积和/或回收都必须以

连续的方式进行。

发明内容

因此,本发明的一个目的是为克服上述缺点。

本发明的另一个目的是提供一种沉积纳米纤维结构物的方法,使合成期间所制备的结构物能够以令人满意的比例方便的回收。

本发明的另一个目的是提供一种沉积纳米纤维结构物的设备,使合成期间所制备的结构物能够以令人满意的比例方便的回收。

本发明的另一个目的是提供一种连续的沉积纳米纤维结构物的方法。

本发明的另一个目的是提供一种沉积纳米纤维结构物的设备,使沉积纳米纤维结构物可以连续进行。

本发明的另一个目的是提供一种方法,以便可以更好地,实时地测定合成过程中产生的纳米管的质量和/或数量。

本发明的另一个目的是提供一种设备,以便可以更好地测定合成过程中产生的纳米管的质量和/或数量。

本发明的另一个目的是提供一种沉积纳米纤维结构物的方法,以便可以减少暴露于纳米纤维结构物的工作人员的危险。

本发明的另一个目的是提供一种沉积纳米纤维结构物的设备,以便可以减少暴露于纳米纤维结构物的工作人员的危险。

本发明的另一个目的是提供一种沉积纳米纤维结构物的设备,使合成期间所制备的结构物能够以令人满意的比例方便地被回收。

本发明的另一个目的是提供一种特别形式的纳米纤维结构物,以便避免生产挥发性粉末或膜形式的纳米纤维结构物时所碰到的一些缺点。

本发明的另一个目的是提供一种纳米纤维结构物的聚集体,这些聚集体可用作催化剂支持物,用于锂电池电极,燃料电池电极, Ni/MH 电池电极,超容量膜,过滤材料或用于散布在一种基质材料如多聚物基质中以制备组合材料。

按照本发明的一个方面,提供了一个沉积纳米纤维结构物的方法,该方法包括:

- 将包含有纳米纤维结构物的气相或气相混合物通过一个产生电场的至少两个电极间所限定的空间,以便在至少其中一个电极上沉积纳米纤维结构物;

- 至少基本上防止沉积过程中沉积的纳米纤维结构物在电极间搭桥;

按照本发明的另一个方面, 提供了一种沉积纳米纤维结构物的方法, 该方法包括:

- a) 提供包含至少两个电极的一组电极, 即在其间限定一个空间的第一电极和第二电极;
- b) 在电极间施加电位差以产生电场;
- c) 含有纳米纤维结构物的气相通过上述空间, 使纳米纤维结构物沉积在其中至少一个电极上; 以及
- d) 基本上防止沉积的纳米纤维结构物在沉积过程中在电极间搭桥。

按照本发明的另一个方面, 提供了一种沉积纳米纤维结构物的方法, 该方法包括:

- 含有纳米纤维结构物的气相通过一个产生电场的至少两个电极间限定的空间, 使纳米纤维结构物沉积在其中至少一个电极上;
- 在纳米纤维结构物沉积过程中, 通过从与纳米纤维结构物接触的一个电极上除去至少部分结构物的方式, 基本上从该处除去在至少两个电极上搭桥的任何结构物。

按照本发明的另一个方面, 提供了一种沉积纳米纤维结构物的方法, 该方法包括:

- 含有纳米纤维结构物的气相通过一个产生电场的至少两个电极间限定的空间, 使纳米纤维结构物沉积在其中至少一个电极上;
- 在纳米纤维结构物沉积过程中, 通过从与纳米纤维结构物接触的一个电极上除去至少部分结构物的方式, 基本上从该处除去同时与至少两个电极接触的任何结构物。

按照本发明的另一个方面, 提供了一种沉积纳米纤维结构物的方法, 该方法包括:

- a) 提供至少包含两个电极的一组电极, 即在其间限定一个空间的第一电极和第二电极;
- b) 在电极间施加电位差以产生电场;
- c) 含有纳米纤维结构物的气相通过上述空间, 使纳米纤维结构物沉积在其中至少一个电极上;

此中,在纳米纤维结构物沉积过程中,通过从与纳米纤维结构物接触的一个电极上除去至少部分结构物的方式,将在至少两个电极上搭桥的任何结构物从该处基本上去除。

已发现,使用本发明的后五种沉积纳米纤维结构物的方法,由于它们提供了有效的沉积和简单的回收,就能够大大简化这些结构物的生产。事实上,使用这些方法已证实,由于容许迅速地回收纳米纤维结构物并且可以用低的成本完成此项工作,从而可提高所用方法和设备的生产能力。使用本发明的沉积纳米纤维结构物的方法,与现有技术所提出的方法相比,可以在一个更长的时期内进行结构物的生产。特别是当使用至少基本上可防止结构物在电极间搭桥的方法时,可以避免许多事件如短路,阻塞,拥堵等的发生,从而容许在更长的时期内进行合成过程(纳米纤维结构物的生产)。这些方法的确能容许纳米纤维结构物的合成以连续的方式进行。因此生产这些结构物的过程的效率得到明显的提高,而且显著地降低了生产这些结构物的成本。

按照本发明的另一个方面,提供了一种沉积纳米纤维结构物的连续的方法,该方法包括:

a) 提供一种设备,它包含:

- 一个入口;
- 包含一个入口和至少两个出口的阀门,设置的出口在流体流动中可选择性地与阀门的入口相通,阀门的入口与设备的入口在流体流动中通;
- 至少两个沉积单元,每一个包含一组至少两个电极,第一电极和第二电极,这两个电极限定了它们之间的空间,该空间在流体流动中与阀门的出口之一相连通并且其大小设定为可容纳含纳米纤维结构物的气相;

b) 使气相通过设备的入口、阀门和选择的一个沉积单元;在选择沉积单元的电极间施加一电位差,从而使纳米纤维结构物沉积在其中至少一个电极上;

c) 选择另一个沉积单元,重复步骤(b)。

按照本发明的另一个方面,提供了一种将纳米纤维结构物沉积在电极上的连续的方法,该方法包括将含有纳米纤维结构物的气相 3222 通过所选择的产生电场的一组电极(即第一组)的至少两个电极间,使纳米纤维结构物沉积在该组的至少一个电极上;然后,在所需要的时间点,选择另一组电极(即第二组),它包含

至少两个电极,并将气相物通过这两电极间,使纳米纤维结构物沉积在该另一组的至少一个电极上。此方法优选包含下述步骤:在回收一组电极的沉积结构物的同时,另一组电极在进行结构物的沉积。本技术领域的技术人员懂得,如果有至少两组电极时此种方法是可以进行的。有利的方式是使用多个不同组的电极(优选3至10个,更优选4至8个),这样当结构物在另一组电极上沉积时就能及时地从其它几组电极上回收已沉积的物质。也可以更有效地将不同样品或不同批次的沉积结构物分开,这些结构物可能会有不同水平的纯度。事实上,在生产这种结构物的过程中,最好尽可能保持其恒定的质量,尺寸,和其它特性;

通过使用后两种方法发现,以一种连续的方式沉积纳米纤维结构物,如在气相合成过程中产生的那些结构物,是可能的。使用这种方法可以在无需停止其生产或无需关闭用气相合成法进行生产该结构物的设备的同时,进行沉积纳米纤维结构物的生产和回收。

按照本发明的另一个方面,提供了一种回收纳米纤维结构物的方法,该方法包括:

— 将含有纳米纤维结构物的气相通过一个产生电场的至少两个电极间限定的空间,使纳米纤维结构物沉积在其中至少一个电极上;

— 在惰性气体的氛围中,从至少一个电极上收集沉积的纳米纤维结构物。

此方法可进一步包含纳米纤维结构物在惰性气体氛围中的包装。此方法也包括在进行收集步骤前关掉电极之间的电位差。在纳米纤维结构物沉积期间,任何搭桥于至少两个电极的结构物可通过从与其接触的其中一个电极上除去至少部分结构物的方式,基本上从该处将附着的结构物去除。此外,此方法可进一步包含结构物沉积过程中防止沉积的纳米纤维结构物在电极上搭桥的步骤。此方法还能进一步包含在预定的时间范围内分析电流特征和/或分析纳米纤维结构物或其聚集体的大小,密度或形状。

使用后一种方法发现,可以将纳米纤维结构物沉积在电极上,由此可以以一个令人满意的比例回收到气相合成过程中产生的纳米纤维结构物。还发现这种方法因极大地降低了暴露于氧或湿气的危险从而可避免所产生的结构物的特性发生改变。还发现这种方法减少了工作人员暴露于纳米纤维结构物的危险,这些结构物可能是有毒的,会危害人类的健康。

按照本发明的进一步的方面,提供了一种沉积纳米纤维结构物的设备,此设

备包含：

一个箱室，最好是一个长形的部件，此长形的部件设置有一个内腔，一个入口和一个出口，入口和出口与内腔之间在流体流动中是连通的，以及

设置于内腔的第一电极和第二电极，该第一和第二电极限定了两者间的空间，空间的体积能容纳含纳米纤维结构物的气相物。第一电极与长形的部件连接，第二电极与邻接长形部件的承载部件连接，设制这些电极使其适合于产生一个电场，使纳米纤维结构物沉积在至少其中一个电极上。

使用后一种设备发现，该设备可以以令人满意的比例回收到气相合成过程中产生的纳米纤维结构物。

按照本发明的还有一个方面，提供了一种沉积纳米纤维结构物的设备，此设备包含：

一个箱室，该箱室设置了一个内腔，一个入口和一个出口，入口和出口与内腔之间在流体流动中是连通的；

设置于内腔的第一电极和第二电极，该第一和第二电极限定了两者间的空间，空间的体积能容纳下含纳米纤维结构物的气相。第一电极与箱室连接，第二电极与邻接箱室的承载部件连接，设置这些电极使其适合于产生一个电场，使纳米纤维结构物沉积在至少其中一个电极上。

一个电离单元，它包含产生电流、感生电流或光致电离的装置，并且在流体流动中与内腔以及第一和第二电极上游之间是连通的，该单元能有效地将结构物在进入空间和在内腔内极化前就发生电离。

发现使用后一种设备，可以以令人满意的比例回收到气相合成过程中产生的纳米纤维结构物，尤其发现这种电离单元可使纳米纤维结构物的聚集或沉积变得更方便。

按照本发明的进一步的方面，提供了一个沉积纳米纤维结构物的设备，此设备包含：

一个箱室，该箱室设有一个内腔，一个入口和一个出口，入口和出口与内腔之间在流体流动中是连通的；以及

设置于内腔的第一电极和第二电极，这第一和第二电极限定了两者间的空间，空间的体积能容纳下含纳米纤维结构物的气相。第一电极与箱室连接，第二电极与一个邻接箱室的承载部件连接，设制这些电极使其适合产生一个电场，

使纳米纤维结构物沉积在至少其中一个电极上；以及

用于至少基本上能防止沉积的纳米纤维结构物在电极上搭桥的装置。

按照本发明的进一步的方面,提供了一种沉积纳米纤维结构物的设备,此设备包含:

至少两个电极,它们限定了两者间的空间,空间的体积能容纳下含纳米纤维结构物的气相,设置这些电极使其适合产生一个电场,使纳米纤维结构物沉积在至少其中一个电极上;

用于至少基本上能防止沉积的纳米纤维结构物在电极上搭桥的器件。

按照本发明的进一步方面,提供了一种沉积纳米纤维结构物的设备,此设备包含:

一个箱室,该箱室设有一个内腔,一个入口和一个出口,入口和出口与内腔之间在流体流动中是连通的;以及

设置于内腔的第一电极和第二电极,该第一和第二电极限定了两者间的空间,空间的体积能容纳下含纳米纤维结构物的气相。第一电极与箱室连接,第二电极与一个邻接箱室的承载部件连接,电极相互间是相对旋转的并使适合于产生一个电场,使纳米纤维结构物沉积在至少其中一个电极上;

还发现,与现有技术中的方法相比,使用后三种设备可以在一个更长的时间内运行纳米纤维结构物的沉积。使用这些设备,由于可以将结构物有效的沉积和方便的回收,因而极大地便利了结构物的生产。这些设备因为容许迅速回收纳米纤维结构物并以低成本实现生产,因而提高了设备生产纳米纤维结构物的生产能力。特别是当使用至少基本上可防止结构物在电极上搭桥的方法时,可以避免许多事件如短路,阻塞,拥堵等的发生,从而容许在更长的时期内进行合成过程(纳米纤维结构物的生产)。这样,显著降低了生产这些结构物的成本。

按照本发明的进一步的方面,提供了一种沉积纳米纤维结构物的设备,此设备包含:

- 至少一个入口,其尺寸容许含有纳米纤维结构物的气相进入;
- 至少一个选择性的装置,它包含一个入口和至少两个出口,设置出口使之在流体流动中适合于可选择性地与该选择性的装置的入口之间相连通,选择性装置的入口在流体流动中与设备的入口相通;以及
- 至少两个沉积单元,每一个含有一组至少两个的电极,第一电极和第二

电极,两者间限定了一个空间,空间的体积可容纳进入的气相,此空间与选择性器件中的一个出口在流体流动中是相通的,这些电极则适合于产生一个电场,使纳米纤维结构物沉积在至少其中一个电极上。

发现使用后种设备可以以连续的方式沉积和回收纳米纤维结构物。换句话说,可以以连续的方式进行生产。实际上,这些方法可以按连续的方法实施。使用这些设备,由于容许结构物有效地沉积和方便地回收,因而可以便于结构物的生产。这些设备由于容许迅速地回收纳米纤维结构物并且可以用低的成本完成此项工作,从而可提高设备生产纳米纤维结构物的生产能力。

按照本发明的进一步的方面,提供了一种形成纳米纤维结构物的聚集体的方法,该方法包括将含有纳米纤维结构物的气相通过一个产生电场的至少两个电极间限定的空间,由此聚集在气相中纳米纤维结构物。此方法可进一步包含凝结聚集体和/或将聚集体沉积在一个表面上的步骤。

按照本发明的进一步的方面,提供了一种沉积纳米纤维结构物的方法,此方法包含将含有纳米纤维结构物的气相或气相混合物通过一个产生电场的至少两个电极间限定的空间,使纳米纤维结构物沉积在至少其中一个电极上,其中,在沉积纳米纤维结构物之前,结构物至少部分电离以便使之极化,由此方便它们的聚集或沉积。电离作用优先容许至少部分结构物发生电离。

按照本发明的进一步的方面,提供了一种沉积纳米纤维结构物的方法,该方法包括至少部分的电离包含在气相中的纳米纤维结构物以便极化结构物,并将气相物通过一个产生电场的至少两个电极间限定的空间,使纳米纤维结构物沉积在其中至少一个电极上。

按照本发明的进一步的方面,提供了一种生产纳米纤维结构物的方法,此方法包括产生纳米纤维结构物、沉积纳米纤维结构物、然后回收纳米纤维结构物的步骤。其中的改进之处即,沉积纳米纤维结构物之前,电离结构物,以便使其极化,由此方便了结构物的聚集或沉积。电离作用优先容许至少部分结构物发生电离。

按照本发明的进一步的方面,提供了一种生产纳米纤维结构物的方法,此方法包括产生纳米纤维结构物、沉积纳米纤维结构物、然后回收纳米纤维结构物的步骤。其中的改进即,当需要时,在某个选定的时间期间,在沉积纳米纤维结构物之前,可通过将部分产生的结构物引入监测室,借助电流特征和/或光探

针,以定量和/或定性方式进行分析来实时监测结构物的产生。分析可以通过检测电流特征和/或发射功率作为时间函数的变化情况分别进行。

按照本发明的进一步的方面,提供了一种生产纳米纤维结构物的装置,该装置包含一个沉积室,这是结构物形成的地方,其中改进之处是将沉积室与监测室相配合使用,监测室包括(i)实时监测器件,按需要可容许或不容许结构物进入监测室进行结构物产生的监测,(ii)需要时,容许结构物撤出监测室的器件,和(iii)检测该结构物的光探针。

按照本发明的进一步的方面,提供了一种监测纳米纤维结构物生产的方法,此方法包括:

— 将含有纳米纤维结构物的气相通过一个产生电场的至少两个电极间限定的空间,使引起电极间电流的增加;

— 分析在一个预定的时间范围内的电流特征和/或分析纳米纤维结构物的及由其形成的聚集体的大小,密度或形状。然后将分析得到的结果与标准的图像比较就可以测知产生的结构物的质量和数量。

按照本发明的进一步的方面,提供了一种监测纳米纤维结构物生产的方法,此方法包括检测含有纳米纤维结构物的气相以定量分析气相中携带的结构物。该项分析优选分析气相中悬浮的纳米纤维结构物的密度的方法进行。而纳米纤维结构物的密度的分析则优选分析存在于气相中的纳米纤维结构物的光吸收的方法进行。检测优选实时进行,检测步骤优选采用光探针进行。

按照本发明的进一步的方面,提供了一种结构物产生期间监测纳米纤维结构物形成的方法。此方法包括采用光探针实时检测产生的纳米纤维结构物的样品以便分析结构物。此分析可以通过分析纳米纤维结构物密度的方法进行。检测步骤可以在一个监测室内进行,此监测室与产生结构物的生产室或生产装置不同。它也可以在生产室入口的上游处进行,在该上游区域没有电场,这样就可以检测设备产生纳米纤维结构物的生产效率。

还发现使用后三种方法可以实时监测和检测气相中存在的纳米纤维结构物。这些方法是特别有用的,因为它们容许实时评价产生的结构物的质量和/或数量,如果在这个选定的时间生产的结构物的质量和/或数量不能满足某些要求时,容许在某个选定的时间停止生产。通过如此操作就可以迅速地检测出合成期间发生的问题 并避免劣质的结构物污染沉积的结构物。此外,这些方法容许

迅速地和有效地评价引入生产过程的某些改革对产生的纳米纤维结构物的质量和/或数量的影响。

按照本发明的进一步的方面, 提供了一个监测纳米纤维结构物生产的设备, 该设备包括:

- 设置了一个适合于容纳结构物的内腔的箱室, 并设有与内腔相连通的入口和出口; 以及
- 在流体流动中与内腔相通的, 可供在一个预定的时间范围内分析电流特征的器件。

分析电流行为的器件可包含含有至少两个电极的一组电极。此设备可进一步包含供分析纳米纤维结构物的或其聚集体的大小, 密度或形状的器件, 如一个相机或一个光探针。此光探针可选自激光光束、红外光束、可见光束或紫外光束及其混合光束。分析结构物或其聚集体的大小、密度或形状的器件可以设置在腔内或邻近腔的位置。分析结构物或其聚集体的大小、密度或形状的器件也可以设置在设备的入口内。当需要时, 此入口适合于在流体流动中与生产纳米纤维结构物的设备相通。此入口可包含一个阀门, 该阀门可选择性地使内室与产生纳米纤维结构物的设备之间相通或不通。

按照本发明进一步的方面, 提供了一种监测纳米纤维结构生产的设备, 该设备包括:

- 设置了一个适合于容纳结构物的内腔的箱室, 并设有与内腔相连通的入口和出口;
- 分析气相中纳米纤维结构或其聚集体的大小、密度或形状的器件。

供分析纳米纤维结构密度的器件可包含光探针。此光探针可选自激光光束、红外光束、可见光束或紫外光束及其混合的光束。当需要时, 入口能调至使其在流体流动时与生产纳米纤维结构的设备相通。此入口可含有一个阀门, 此阀门可选择性地使内室与产生纳米纤维结构的设备相通或不相通。分析结构物或其聚集体的器件可以安置在腔内或邻接腔的位置。分析结构物或其聚集体的器件也可以设置在设备的入口内。此设备可进一步包括含有至少两个电极的一组电极。

按照本发明进一步的方面, 提供了一种监测纳米纤维结构生产的设备, 该设备包括:

- 设置了一个适合于容纳结构物的内腔的箱室，并设有与内腔相连通的入口和出口；
- 分析气相中纳米纤维结构或其聚集体的大小、密度或形状的器件；
- 在流体流动中与内腔相通的、可用于在预定的时间范围内分析电流特征的器件。

还发现使用后三种设备可以实时监测和检测气相中纳米纤维结构的存在。这些设备是特别有用的，因为它们容许实时评价产生的结构物的质量和/或数量，而且，如果在某个选定的时间所生产的结构物的质量和/或数量不能满足某些需要时，则容许在该选定的时间停止生产。它们也容许迅速地实时评价引入合成过程的那些改进或变化所产生的影响。因此不再需要花时间去等待对某种改进或变化是否有利于结构物的生产作出判断，然后再决定是否回收纳米纤维结构。

按照本发明的一个方面，提供了一种沉积纳米纤维结构的方法，包括将含有纳米纤维结构的气相通过一个产生电场的至少两个电极间限定的空间，由此使纳米纤维结构沉积在其中至少一个电极上。

按照本发明的另一个方面，提供了一种将纳米纤维结构沉积在电极上的的方法，它包括以下步骤：

- a) 提供至少包含两个电极的一组电极，即限定其之间的空间的第一个电极和第二个电极；
- b) 在电极间施加电位差以产生电场；
- c) 含有纳米纤维结构的气相通过上述空间，由此使纳米纤维结构沉积在其中至少一个电极上。

发现使用后两种方法就能够以回收到一份令人满意的气相合成过程中产生的纳米纤维结构。

还发现本发明中的方法和设备是适用于多方面的，因为它们可以与很多方法和设备组合来制备纳米纤维结构。事实上，本发明中的方法和设备可使用于等离子炬（射频，或感应等离子炬，转移弧光等离子炬，直流电弧等离子炬，微波等离子炬等）、HiPco、激光汽化、气相化学蒸汽沉积、激光烧蚀和电弧等，实际上，可使用于任何纳米直径结构的气相合成等。本发明中的方法和设备可以与2005年3月25日注册的US60/664,592以及与2006年3月23日注册的题

为“纯化碳纤维结构物的方法和设备”的一项国际申请(PCT/CA)中限定的纯化方法和设备结合使用,由此这些文件在此全部引入供参考。

按照本发明的另一个方面,提供了肉眼可见的纳米纤维结构的聚集体。肉眼可见的聚集体包含大量纳米纤维结构以基本上同一个方向排列并连接或聚集在一起的微观集合体。每一个微观集合体包含大量的成员,这些成员之间限定了很多空间或空穴。每一个成员包含至少一个纳米纤维结构或至少一束纳米纤维结构。宏观集合体的密度为低于约 $8\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

按照本发明的另一个方面,提供了纳米纤维结构的宏观集合体。此集合体包含大量纳米纤维结构以基本上同一个方向排列并连接在一起的微观集合体。每一个微观集合体包含大量的成员,这些成员之间限定了很多空间或空穴。每一个成员包含至少一个纳米纤维结构或至少一束纳米纤维结构。其中所述的宏观集合体是以泡沫体的形式存在。

按照本发明的另一个方面,提供了纳米纤维结构的合宏观集合体。宏观集合体包含大量纳米纤维结构以基本上同一个方向排列并连接或聚集在一起的微观集合体。每一个微观集合体包含大量的成员,这些成员之间限定了很多空间或空穴。每一个成员包含至少一个纳米纤维结构或至少一束纳米纤维结构。成束的纳米纤维结构的直径为小于约 100nm 。

按照本发明的另一个方面,提供了包含大量纳米纤维结构的微观集合体的宏观集合体,该宏观集合是通过将包含纳米纤维结构的气相物通过产生电场的至少两个电极间限定的空间获得的,在该空间形成了纳米纤维结构的微观集合体,该微观集合体基本上按电场方向排列,并集合在一起,沉积在至少一个电极上,由此形成了宏观集合体。优选微观集合体基本上沿着电场线聚集在一起。

已发现本发明的纳米纤维结构的宏观集合体具有独特的特性。这些宏观集合体的密度特别低,从而造成其泡沫状的外观。这些宏观集合体也包含极大量的空穴或空隙,这就使它们具有高的孔隙度和高的比面积。本发明的纳米纤维结构物的宏观集合体还具有高度的吸收性能。这些特点和特性使它们在例如催化剂载体、锂电池电极、燃料电池电极、Ni/MH 电池电极,以及将其分散于一种基质材料,如多聚物基质中,以制备组合材料等方面的应用特别受到关注。从其泡沫外观的角度看,它们还能用于取代各种催化剂,例如用于电化学的催化剂。还发现这种具有大体积的纳米纤维结构物聚集体能够清楚地和迅速地与通常的纳米纤

维结构物相区别,后者通常是粉状的或膜状的,比如单-壁碳纳米管。事实上本发明的宏观集合体是泡沫形式的,与粉状或膜状呈鲜明的对比。已知这种泡沫形式能减少因操作产品而招致的对健康的危害,因为它们的挥发趋势较低。

按照本发明的另一个方面,提供了一种包含纳米纤维结构物的宏观集合体的泡沫体。此宏观集合体包含大量纳米纤维结构物以基本上同一个方向排列并连接或聚集在一起的微观集合体。每一个微观集合体包含大量的成员,这些成员之间限定了很多空间或空穴。每一个成员包含至少一个纳米纤维结构物或至少一束纳米纤维结构物。成束纳米纤维结构的直径为小于约 100nm。

按照本发明的另一个方面,提供了一种纳米纤维结构物的宏观集合体。该宏观集合体包括大量缠绕的纳米纤维结构物,及其基本上以相同的方向排列并结合在一起的成束物,其中该宏观集合体的密度为低于 $8\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

按照本发明的另一个方面,提供了一种包含至少一个本发明所定义的纳米纤维结构物的宏观集合体的细丝。

按照本发明的另一个方面,提供了一种包含至少一个纳米纤维结构物的宏观集合体细丝。此宏观集合体包含大量彼此连接的纳米纤维结构物的微观集合体。每一个微观集合体包含大量基本上以同一个方向排列的成员,这些成员之间限定了很多空间或空穴内。每一个成员包含至少一个纳米纤维结构物或至少一束纳米纤维结构物。成束纳米纤维结构的直径为小于约 100nm。

按照本发明的另一个方面,提供了一种缠绕的纳米纤维结构物及其形成的结构束,其中的缠绕物的密度低于约 $8\text{mg}/\text{cm}^3$ 。

按照本发明的另一个方面,提供了一种缠绕的纳米纤维结构物,它包含大量本发明所叙述的细丝。

按照本发明的另一个方面,提供了一种细丝以和长形部件的组合物,该组合物包含至少一条本发明所定义的细丝和一个长形部件。至少的一条细丝是绕着长形部件卷起的。此组合物也可包含绕着长形部件卷起的缠绕的细丝。长形部件优选为电极。

按照本发明的另一个方面,提供了一种制备纳米纤维结构物的宏观集合体的方法,该方法包括将含有纳米纤维结构物的气相物通过产生电场的至少两个电极间限定的空间,在该空间形成了纳米纤维结构的微观集合体,这些纳米纤维结构的微观集合体基本上依照与电场一致或沿电场方向排列,聚集在一起,

沉积在至少一个电极上，由此形成了肉眼可见的聚集体。优选微观集合体基本上沿着电场线聚集在一起。

按照本发明的另一个方面，提供了一个制备本发明定义的纳米纤维结构物宏观集合体的方法，此方法包括将含有纳米纤维结构物的气相物通过产生电场的至少两个电极间限定的空间，在该空间形成了纳米纤维结构的微观集合体，这些纳米纤维结构物的微观集合体基本上依照电场的方向排列，聚集在一起，沉积在至少一个电极上，由此形成了肉眼可见的聚集体。优选微观集合体基本上沿着电场线聚集在一起。

发现后两种方法容许制备具有非常重要的特性，比如低密度，高比表面积，和高孔隙度的纳米纤维结构物宏观集合体。这种方法显著不同于通常用于制备纳米纤维结构物的生长工艺。在碳纳米管的生长工艺中，生长是在底物上或由种子实现的。事实上，纳米管是从催化剂颗粒上生长或从已有纳米管的聚集体上继续生长的。当含碳的气体与催化剂颗粒或纳米管的聚集体一接触，生长过程随即开始。于是，碳就加到颗粒或聚集体上，以形成新的纳米管。然后，更多的碳被掺入到结构物中，形成更长的纳米管或其聚集体等。但在本发明的方法中，气相中的纳米纤维结构（优选单一壁碳纳米管）是已经生长好的，随后它们依照电场方向排列，聚集或彼此连接，并沉积在电极上。因此这后两种方法不是一个生长过程。这种方法也容许产生一种具有可减少危害人类健康的形态的纳米纤维结构，因为这些宏观聚集体的挥发趋势较弱。

其中使用的词语“纳米纤维结构”指一维纳米结构。优选这些结构物在荷电时有大的偶极距，因为这种纳米结构的外形比（长度/直径）大，优选比值在10以上。优选直径小于约100nm，这样可使结构物的顶部或其表面上的局部电场显著增加，致使结构物能容易地因电场作用或肖特基（Schottky）发射效应而发射电子。

其中提到纳米纤维结构时所使用的词语“微观的类网结构”是指一个尺寸大于1cm的类网结构，其中的纳米纤维结构及其聚集体是缠绕并通过静电力和/或极化作用力，如Van der Waals力，连接在一起的。

其中提到纳米纤维结构时所使用的词语“宏观的类网结构”是指一个1cm或更小尺寸的类网结构，其中的纳米纤维结构及其聚集体是缠绕并通过静电力和/或极化作用力，如Van der Waals力，连接在一起的。

其中提到纳米纤维结构时所使用的词语“聚集体”是指大量纳米纤维结构和/或其结构束的聚集体,它们可沿着一个优势的方向按某种排列缠绕而形成宏观细丝。优选这种聚集体含有大比例的空穴,并且是在电场感应的凝聚过程中得到的。

本发明的方法和设备中,纳米纤维结构可包含纳米线、纳米杆、纳米纤维、纳米带纳米管或它们形成的束,或它们的混合物。优选的纳米纤维结构是碳纳米纤维结构。更优选的纳米纤维结构选自单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、碳纳米纤维和它们的混合物。特别优选单壁碳纳米管。此外,纳米纤维结构可以是某个成分涂覆的结构物或其混合物的一维纳米结构物(如纳米线、纳米杆、纳米纤维纳米带、纳米管或由它们形成的束),该成分优选自C、BN、B、Si、Ge、Bi、Sn、Te、Se、Hg、 Si_3N_4 、 V_2O_3 、 MX_2 、InP、InAs、GaN、GaP、GaAs、 Ca_2O_3 、ZnO、 In_2O_3 、 $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、MgO、CdO、 SiO_2 、 SnO_2 、CuO、 $(\text{SN})_x$ 、 Cu_2S 、 $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 、 NiCl_2 、InS、ZnS、ZnSe、CdS、CdSe、 Ag_2Se 、SiC、 B_4C 、 M_2MoX_6 ;其中, MX_2 中的M是Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W或Re,X是S、Se或Te; M_2MoX_6 中的M是Li或Na,X是Se或Te。

本发明的方法和设备中使用的气相物或气相混合物可包含一种载体气体和纳米纤维结构。它的密度为约 1×10^6 – 1×10^{12} ,优选 1×10^6 – 1×10^{12} ,更优选 5×10^8 – 5×10^{10} 纳米纤维结构物/ cm^3 。载体气体可选自He、Ar、 H_2 、 H_2O 、 H_2S 、 CO_2 、CO、 N_2 、Kr、Xe、Ne及其混合物。优选的载气是Ar、He或它们的混合物。优选将气相或气相混合物喷射注入或以基本上垂直于电场的方向通过空间。还可以将另一种气体喷射注入气相,优选以逆电的方向注入。另一种气体可以喷射通过空间(由电极之间限定)以降低纳米纤维结构物通过空间的速度和/或增加悬浮颗粒的局部密度。优选另一种气体的密度低于气相的密度。该另一种气体优选为氩气、氦气或其混合物。

在本发明的有关制备纳米纤维结构沉积物的方法和设备中,沉积物可包含大量细丝。每一条细丝可包含大量本发明定义的纳米纤维结构物或其聚集物的宏观聚集体。这些细丝可缠在一起形成微观类网结构。此外该细丝也能形成宏观类网结构。

沉积的纳米纤维结构物和纳米纤维结构物的聚集体可有很低的密度。例如,碳纳米纤维结构物,如单壁碳纳米管,其形成的宏观类网结构的密度的低限可为

约 $1.3\text{mg}/\text{cm}^3$, 因为它几乎是飘浮在空气中的。沉积过程中, 由于碳纳米管间的范德瓦耳力, 沉积物易于压紧。一克原料沉积物操作后占据的体积约为 125cm^3 , 使沉积物的密度可达到约 $8\text{mg}/\text{cm}^3$ 的上限。因此上述操作后沉积物的密度增加, 达到了约 $8\text{mg}/\text{cm}^3$ 的上限值。

本发明的方法和设备中, 当使用电极时, 此电极可以是平板电极或是直角棱柱形的电极。也可以是圆柱形的电极。优选一种施加于电极的电流密度其强度为约 0.01 -约 500 , 更优选约 0.1 - $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。此电场可以是数值为约 $1\times 10^4\text{V}/\text{m}$ -约 $1\times 10^7\text{V}/\text{m}$ 的宏观电场, 优选 $1\times 10^5\text{V}/\text{m}$ - $5\times 10^6\text{V}/\text{m}$ 。施加于电极间的电位差可以是直流(DC)电位。施加于电极间的电位差也可以是交流(AC)电位。此外还可以同时使用直流和交流电位。在含有纳米纤维结构物的气相物通过空间之前, 可对气相物进行处理, 使其中含有的纳米纤维结构物在极化前就发生电离。电离可使用磁场产生的感应电流进行, 或使用一组正有电流流通的电极进行。它还可以通过光致电离作用进行。磁场可由线圈, 永久性磁铁, 电磁铁, 或螺线管产生。电离可使用交流电(优选其频率为 1kHz 以上)或直流电进行。光电离可使用某种光源如闪光灯、水银灯、紫外灯或类似的灯进行。进一步还可将添加的气体加至气相物中, 用以改进、抑制或帮助纳米纤维结构物的电离。纳米纤维结构也可以掺入一种含有 B、F、N、K 或其混合物的化合物, 以便改变进、抑制或帮助纳米纤维结构的电离。添加的气体可选自 N_2 、 SF_6 、 O_2 、 H_2O 、 HF 、 H_2S 、 CH_3SH 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ 、 CO_2 、 CO 及其混合物。优选的添加气体是 N_2 、 SF_6 、 O_2 、 CO 或 H_2O 。

在本发明的方法和设备中, 当使用到电极时, 这些电极可以是互相间相对旋转旋转的, 以便防止纳米纤维结构的沉积物在电极间搭桥。事实上, 因电极处于相对旋转的状态致使部分沉积的结构物会缠绕在某一个电极上, 由此至少基本上防止了沉积的纳米纤维结构物在电极间搭桥。第一个电极包含一个限定尺寸的内腔、使之能容纳第二个电极的长形部件。第一和第二个电极基本上是互相平行的。第二个电极可以与第一个电极纵向排列。优选第二个电极按基本上同轴对准的位置安置到内腔内。或者, 第二个电极可以按基本上垂直于长形部件的方式安置到内腔内。优选至少一个电极是适合于作旋转的, 由此纳米纤维结构的沉积物可至少部分绕着这个电极卷起。第二个电极可以按预定的速度旋转, 由此防止沉积物在电极间搭桥。电极可以以约 10^{-2} 至约 200rpm 的速度旋转, 优选约 0.1 至约 100rpm , 更优选 1 至 30rpm 的旋转速度。

在本发明的方法和设备中,优选对气相物中存在的纳米纤维结构物进行检测和监测。这种检测和监测步骤可以在气相被引入电极间的空间之前或在沉积结构物之前进行。检测和监测步骤可以通过分析在预定的时间范围内的电流特征和/或分析纳米纤维结构物或其聚集体的大小、密度或形状进行。检测和监测步骤可以在一个邻接并与空间连通的室内进行。优选检测和监测实时进行,更优选在少于100秒的时间内进行。电流特征的分析可以通过分析电流作为时间函数的导数来进行。电流征也可以通过分析电流作为时间函数的电流平均强度及其标准偏差,或分析电流作为时间函数的电阻来进行。纳米纤维结构物的密度可以通过分析气相中纳米纤维结构物的光吸收进行。优选采用光探针来分析纳米纤维结构物。光探针可选自激光光束、红外光束、可见光束或紫外光束及它们构成的混合光束。沉积的纳米纤维结构或其聚集体的大小、密度或形状的分析可通过采用相机监测纳米纤维结构的沉积来进行。优选在气相物通过空间的同时,实时监测电流的变化或电阻随时间的变化来进行分析。优选实时分析在少于100秒的时间内进行。在分析过程中可将所得数据与标准曲线图作比较以判断纳米纤维结构存在与否。举个例子,说明电流或电阻与时间的函数关系的曲线图可用于判断和证实所需结构物的产生。尤其是,该分析可以通过与经此前分析所标定的标准曲线图比较的方法进行。热解重量分析(TGA),透射电子显微镜(TEM),扫描电子显微镜(SEM)和拉曼光谱均可用于测定沉积物的质量。在实施沉积纳米纤维结构物的方法时,检测步骤或分析可以在制备沉积物的主室内进行,或在邻接主室并在流体流动中与其相通的副室进行。副室的使用是特别有好处,因为它通过定期地检测刚刚产生的结构物,从而可以对新产生的结构物进行分析。事实上,通过在副室中的采样分析就可实时监测产生的结构物的质量和/或数量。在副室中所做的分析仅与在某个选定的时刻引入其内的结构物有关,因此按要求的时间间隔重复进行副室中的分析,就可以更准确地测知生产过程中什么时候产生的结构物的质量或数量发生了改变。这样最终将容许检测出是否产生了质量不够要求的结构物,使用者就能在已沉积的一定量的结构物进一步被低质量的结构物污染之前停止生产。副室可选择在某个需要的时间,如在两个批次的检测之间,进行清理。

在本发明的方法和设备中,电极可以是互相之间相对旋转的。它们也可适合于产生电场使纳米纤维结构物沉积在其中至少一个电极上。箱室是长形部件

的形式。此长形部件可以是第一电极。此长形部件可进一步包含至少一个观察窗。第二电极与长形部件可纵向排列。优选第二电极基本上平行于第一电极。更优选第二个电极按基本上与长形部件同轴对准的位置安置。或者，第二个电极可以基本上以垂直于长形部件的方向安置到内腔中。第二电极以可旋转的方式安置在支撑部件上。此支撑部件可包含一个驱动第二电极旋转的马达，以及可至少基本上防止沉积的纳米纤维结构物在电极间搭桥（或可基本上除去在至少两个电极间搭桥的结构物）的器件，该器件包含至少一个适合于旋转的电极，以致结构物可绕着这个电极卷起。可至少基本上防止沉积的纳米纤维结构在电极上搭桥的器件，其特征在于至少一个电极是适合于作旋转的，从而可绕着此电极卷起至少部分纳米纤维结构物，由此至少基本上防止沉积的纳米纤维结构物在电极间搭桥。至少基本上防止沉积的纳米纤维结构物在电极上搭桥的器件还包括切割纳米纤维结构体的器件。通过切割沉积的结构物就可防止沉积物在电极上搭桥。切割纳米纤维结构物的器件可以是刀片、激光束等。至少其中一个电极可适合于接受平移运动或移动的信号，由此容许至少基本上将在至少两个电极上搭桥的任何结构物从该位置除去。事实上，平移运动信号传送至两个电极中的一个就可以切割搭桥的结构物，或至少从与结构物接触的一个电极上将它部分去除。这些电极可设置成信号互通，由此容许至少基本上防止结构物在电极上搭桥。

本发明也包含了一个使至少一个电极旋转的马达。第一和第二个电极可以是平板电极或直角棱柱形的电极，它们也可以是圆柱形的电极。

本发明的设备中，优选进一步包含一个电离单元。优选这个电离单元包含产生电流的器件，产生磁场的器件或光电离器件，并且在流体流动中可与内腔以及第一和第二电极的上游相通。此单元可安置在腔内或邻接腔的位置。此单元能使结构物在进入空间并在其中极化前有效地电离。优选产生磁场的器件包括一对电极、线圈、永久性磁铁、电磁铁、或螺线管。优选设备的出口包含一个过滤器。优选电离单元包含至少一对电极，电荷从电极发出以便电离存在于气相物中的纳米纤维结构物。电离单元可包含交流电流（优选的频率为 1KHz 以上）或直流电流。该设备可进一步包含一监测装置或副室，在流体流动中，当需要时，该副室可与空间连通以检测纳米纤维结构的存在，监测气相物中纳米纤维结构物的密度或入口的纳米纤维结构物供给速率。监测装置可包含至少两个电

极，这些电极限定了其间的空间，使该空间的体积能容纳下含有纳米纤维结构物的气相物，设置这些电极使产生电场供纳米纤维结构沉积在至少其中一个电极上。监测装置还包括分析在一个预定的时间范围内的电极间电流特征的器件和/或分析沉积的纳米纤维结构及其聚集体的大小，密度或形状的器件。此监测装置还包括分析气相物中纳米纤维结构物的光吸收的器件。分析光吸收的手段包括一个光探针，此探针优选自激光光束、红外光束、可见光束或紫外光束及其混合光束。优选此监测装置可适合于检测纳米纤维结构的存在，以监测气相物中纳米纤维结构的密度或入口的纳米纤维结构供给速率。此监测装置可进一步包括收集沉积在其中至少一个电极上的纳米纤维结构物的手段。收集结构物的器件可包括一个适合于去除沉积在至少一个电极上的纳米纤维结构的刮具。此刮具，在其锐利时，可以从至少一个电极上刮除沉积的结构物。此刮具可以是各种形状的。可以以可滑行的方式安置在一个电极上或与其邻接的构件上，当需要时此刮具就可用来刮除电极上的结构物。此设备可进一步包括一个收集室，需要时，在流体流动中可与空间连通，用于收集从至少一个电极上去除的纳米纤维结构物。优选保持收集室在惰性气体的氛围中以防止或减少纳米纤维结构物暴露于氧或湿气会产生的危险。

在本发明的宏观集合体及由其制备细丝、缠结体、泡沫体和细丝与长形部件的组合体的方法中，纳米纤维结构物的宏观集合体优选泡沫的形式。用于气相物中的纳米纤维结构物优选已经生长的纳米纤维结构物。至少基本上以同一方向排列的部分微观集合体是基本上相平行的并且是隔开的。至少部分微观集合体可以是基本上缠在一起的或处于一种缠结体的形式。优选使微观集合体沿着电场线集合在一起。宏观集合体的密度可低于 $8\text{mg}/\text{cm}^3$ ，优选低于约 $7\text{mg}/\text{cm}^3$ ，更优选低于约 $5\text{mg}/\text{cm}^3$ ，甚至更优选低于约 $3\text{mg}/\text{cm}^3$ 。或者，宏观集合体的密度为约 $0.8\text{--}6\text{ mg}/\text{cm}^3$ ，优选为 $1.0\text{--}5.8\text{ mg}/\text{cm}^3$ ，更优选为 $1.3\text{--}5.5\text{ mg}/\text{cm}^3$ 。宏观集合体的直径可小于约 100nm ，优选小于 50nm ，更优选小于 30nm 。或者，直径可以是 $1\text{nm}\text{--}100\text{nm}$ ，优选 $2\text{nm}\text{--}75\text{nm}$ ，更优选 $5\text{nm}\text{--}50\text{nm}$ 。宏观集合体能包含至少 10^4 个纳米纤维结构物。在宏观集合体中，优选的纳米纤维结构物是碳纳米管，更优选单壁碳纳米管。微观集合体的长度为至少约 $10\mu\text{m}$ ，优选至少为 $50\mu\text{m}$ ，更优选至少为 $100\mu\text{m}$ 。连接在一起的微观集合体可基本上形成某种图案的形式。优选微观集合体是连接在一起的并且基本上沿着纵轴排列。更优选微观集合体

是连接在一起并且基本上沿着纵轴以如下的方式排列,即至少一大部分两个邻接的微观集合体的成员是以同一个方向排列的。优选每一个成员包含单个纳米纤维结构物或单束纳米纤维结构物。纳米纤维结构的宏观集合体的纯度按重量比为至少约 25%,优选至少为约 40%,更优选为至少约 45%,甚至更优选为至少约 50%,再进一步优选为约 55%的纯度。它们甚至可能有至少为约 60%或至少为约 75%的纯度。

某些金属颗粒和/或某种涂覆物质(如无定形碳,石墨碳,富勒烯,或其混合物)可置于两个微观集合体成员之间。其它的成员可以置于基本上垂直于微观集合体成员的位置。优选宏观集合体为细丝和/或泡沫状。纳米纤维结构可以是掺杂的单壁碳纳米管。单壁碳纳米管可含有一种掺杂的元素,这些元素选自 B、F、N、K、Na、Li、Si 及其混合物,并可以以纳米颗粒的形式掺入。

细丝的长度为至少约 1cm,优选至少约 20cm,更优选约 100cm。优选缠结体中,细丝至少大部分是绕着一个长形的部件缠绕的。优选的长形部件是一个电极。制备纳米纤维结构物集合体的方法,优选采用基本上防止在沉积过程中沉积的纳米纤维结构物在电极上搭桥的方法。优选细丝的缠结体形成一种宏观的类网结构。

本发明中叙述的方法和设备优选采用下游气相合成过程,因为它们适合于在气相中处理纳米纤维结构。如果生产纳米纤维结构物的设备或方法不产生按气相合成法生成的那种结构物,可收回纳米纤维结构物,再把它们加入到气相中,这样就可以使用本发明叙述的方法和设备进行生产。此外,可以通过将高质量纳米纤维结构物与载气掺和在一起从而构成一种气相的方法来生产本发明所述的宏观集合体、泡沫体、细丝、缠结体及其混合物。随后该气相物可采用本发明所述的方法进行处理,从而获得所要求的,本发明所述的宏观集合体、泡沫体、细丝、缠结体及其混合物。

本领域的技术人员会懂得,所有此前给出的优选的实施例,如果适合,都可以使用本发明中的任一设备和方法。

按照本发明的另一个方面,提供了一种制备本发明所定义的纳米纤维结构物宏观集合体的方法。该方法包括将含有纳米纤维结构物的气相物通过一个产生电场的至少由两个电极间所限定的空间,使纳米纤维结构沉积在其中至少一个电极上,由此形成纳米纤维结构物的宏观集合体。

按照本发明的另一个方面,提供了一种泡沫型的纳米纤维结构物。

附图简述

从下述优选的具体实施方式的叙述,本发明的进一步的特点和优点就变得更加容易明白了。这些实施方式是采用附图中的例子来说明的,其中:

图 1 是按本发明的优选实施方案的一个系统的正面剖视图的示意图,该系统包括一个产生碳纳米管的设备和一个沉积纳米纤维结构物的设备;

图 2 是按本发明的另一优选实施方案的另一个系统的正面剖视图的示意图,该系统包含一个产生碳纳米管的设备和一个沉积纳米纤维结构物的设备;

图 3 是按本发明的另一优选实施方案的另一个系统的正面剖视图的示意图,该系统包含一个产生碳纳米管的设备和一个沉积纳米纤维结构物的设备;

图 4 是一个系统的正面剖视图的示意图,详细地示明图 1—3 所示意表明的沉积纳米纤维结构物的设备;

图 5 是按照本发明另一个优选实施方案中的电极的示意正视图;

图 6 是按本发明的另一个优选的实施方案中的沉积纳米纤维结构物的设备的立视图;

图 7 是图 6 所示设备的侧视图;

图 8 是按照本发明的优选的实施方案,使用沉积纳米纤维结构的方法和设备得到的单壁碳纳米管的微观类网结构的照片;

图 9 是展示按本发明的另一个优选的实施方案的宏观组装纳米纤维结构物细丝的照片,其中的细丝环绕着一个长形的部件卷起,以及其中的纳米纤维结构物是按本发明的优选的实施例中沉积纳米纤维结构的方法和设备制得的单一壁碳纳米管;

图 10 是图 9 中所示的纳米纤维结构物(单壁碳纳米管)的宏观集合体中细丝的更精细的视图;

图 11 是按本发明的另一个优选的实施方案进行纳米纤维结构沉积时得到的显示电流随时间变化的曲线图,其中沉积的是单壁碳纳米管;

图 12 是一个设备的截面视图的示意图,这是按本发明的另一个优选的实施方案的沉积纳米纤维结构的设备,其中的沉积设备包括一个按本发明的另一个优选的实施方案的监测纳米纤维结构物生产的设备;

图 13 是一正面剖视图的示意图，详细地示明由图 12 所示意表明的监测纳米纤维结构物生产的设备；

图 14 是一个设备的正面剖视图的示意图，这是按本发明的另一个优选的实施方案的沉积纳米纤维结构物的设备，其中的设备可包括各种类型的电离装置；

图 15 是一正面剖视图的示意图，详细地示明由图 14 所示意表示的、按本发明的另一个优选的实施方案进行电离纳米纤维结构物的电离装置或设备；

图 16 是一正面剖视图的示意图，详细地示明由图 14 所示意表示的、按本发明的另一个优选的实施方案的一个电离装置；

图 17 是按本发明的另一个优选的实施方案沉积纳米纤维结构物的一种设备的正面剖视图的示意图；

图 18 是一照片，显示在按本发明的另一个优选的实施方案的沉积纳米纤维结构物的设备中，流动于气相物中的纳米纤维结构物的聚集体，其中的结构物是单壁碳纳米管；

图 19 是一照片，显示按本发明的一个优选的实施方案的形成宏观类网结构的纳米纤维结构物的宏观集合体，这是在一个按本发明的另一个优选的实施方案的沉积纳米纤维结构物的设备中产生的，其中已故意使防止结构物在电极上搭桥的器件失效，以便显示设备中搭桥于两电极上的结构物，其中沉积的结构物是单壁碳纳米管；

图 20 是沉积的纳米纤维结构物的透射电子显微镜(TEM)图像，该结构物是用本发明的一个优选的实施方案中沉积纳米纤维结构物的方法和设备所制备的，其中沉积的结构物是单一壁碳纳米管；

图 21 是纳米纤维结构物的拉曼光谱，该纳米纤维结构是按本发明的一个优选的实施方案中沉积纳米纤维结构的方法和设备所回收到的，其中沉积的结构物是单壁碳纳米管；

图 22 是图 21 中分析的纳米纤维结构物的热解重量分析(TGA)的曲线图；

图 23 是显示电流随时间变化的曲线图，是实施按本发明的另一个优选的实施方案中监测纳米纤维结构产生的方法时得到的，其中的结构物是单壁碳纳米管；

图 24A 是显示电流随时间变化的曲线图，是实施按本发明的另一个优选的实施方案中监测纳米纤维结构产生的方法时得到的，其中的结构物是单壁碳纳米

管, 以及其中的曲线图显示在正常的和有效的生产单壁碳纳米管期间的电流特征;

图 24B 是显示电流随时间变化的曲线图, 是实施按本发明的另一个优选的实施方案中监测纳米纤维结构产生的方法时得到的, 其中的结构物是单壁碳纳米管, 以及其中的曲线图显示在一个有问题的和无效的生产单壁碳纳米管期间的电流特征;

图 25 是显示监测设备的电阻随时间变化的曲线图, 由图 24A 和 24B 的曲线图得到;

图 26 是光吸收曲线图, 表示发射功率与时间的函数关系, 这是按本发明的另一个优选的实施方案的监测纳米纤维结构物产生期间通过光学装置得到的, 其中的光学装置包括一个激光 He-Ne632.8nm, 并其中的结构物是单壁碳纳米管;

图 27 是显示按本发明一个优选的实施方案的纳米纤维结构物微观集合体的照片, 其中的结构物是单壁碳纳米管;

图 28 是显示按本发明一个优选的实施方案的纳米纤维结构宏观集合体的照片, 其中的宏观集合体包含大量示于图 27 的微观集合体。

具体实施方式

下述的例子是以非限定的方式说明本发明优选的实施方案。

首先参看图 1, 图中展示了生产纳米纤维结构物物的系统 9, 该系统包括配有等离子管 14 的等离子炬 12, 此等离子管 14 携带一等离子体放出端 16。当需要的纳米纤维结构物是碳纳米管时, 等离子炬可产生比如包含一部分电离的惰性气体原子、含碳的物质和金属催化剂的等离子体 18。该系统也包含一个石英管 20, 在流体流动中, 此管与等离子体放出端 16 见是可连通的。管 20 置于烘炉 22 上。沉积纳米纤维结构物的设备放置在管 20 的下游, 在流体流动中, 此两者也是可连通的。包含在等离子体 18 中的已电离的颗粒进入烘炉 22。当使用该系统产生碳纳米管时, 在烘炉 22 中碳原子或分子与金属催化剂原子凝缩, 形成包含纳米纤维结构物物如单壁碳纳米管, 多壁碳纳米管或其混合物的气相物。特别优选单壁纳米管。随后气相或气相混合物被引入设备 24, 在此设备中纳米纤维结构物物发生沉积并进一步被回收。

正如从图 2 和图 3 可看到的, 生产纳米纤维结构物的系统 10 和 11 与系统 9

是类似的，不同的是系统 10 和 11 每一个都包含两个沉积纳米纤维结构物的设备 24（或沉积单元）。此外系统 10 和 11 每一个都包含一个分配装置或选择装置 26。系统 10 和系统 11 之间的不同在于它们选择沉积单元的器件不同，或其它方面，如其分别选用阀门 28 和 29 的不同。系统 10 和 11 两者都可以借助分配装置有选择地供给其两个设备或沉积单元中的任一个。

图 4 中详示的设备 24 包含一个长形部件或限定内腔的沉积室 30，该室有一个入口 32 和一个出口 34。优选长形部件起第一电极的作用，第二电极 36 通过长形部件 30 插入。电极 30 和 36 在是隔开的，并界定了它们之间的空间 38。电极 30 和 36 基本上是相互平行的，优选平行，更优选基本上共轴排列。在电极 30 和 36 间施加电位差以产生电场。电极 36 是可旋转地安置在一个带有马达 40 的支撑部件 39 上。图 5 表示电极 37，这是图 4 所示的电极 36 的变体。

图 6 和 7 给出了设备 109 的图片，它与图 4 所示的设备 24 是类似的。设备 24 和 109 之间的主要区别是后一设备设有观察窗 42，44 和 46，这就容许使用者观察纳米纤维结构物在电极 37 上的沉积。

图 12 呈现的是沉积纳米纤维结构物的设备 124。该设备包含一个长形部件或限定了一个内腔并具有一个入口 132 和一个出口 134 的箱室。入口 132 与用于产生纳米纤维结构物物如碳纳米管特别是单壁碳纳米管的等离子炬（未示出）的石英管 120 在流体流动中是相通的。长形部件 130 起第一电极的作用，第二电极 136 通过长形部件 130 插入。电极 130 和 136 在是隔开的并界定了它们之间的空间 138。入口 132 与空间 138 以及出口 134 在流体流动中是相通的。电极 130 和 136 基本上是相互平行的，优选平行，更优选基本上共轴排列。在电极 130 和 136 间施加电位差。此设备还包含光探针 121，光探针包括产生光束 123 的激光 122，和光检测仪 125。优选将光探针 121 放置在管 120 和入口 132 之间，并调整使其发射的光束 123 与在管 120 中流动的结构物和入口 132 的相通是可视的。该设备也配备了一个监测装置 237，通过操作阀门 229，此装置在流体流动中可选择性地与空间 138 和入口 132 相通。本领域的技术人员将清楚的懂得这样一种设备适合于沉积碳纳米管以及此前定义的很多其它纳米纤维结构物。

本领域的技术人员也会懂得设备 124 是适合于安置在任何类型的离子炬上以及安置在用于产生纳米纤维结构物如 HiPco、激光汽化、气相化学蒸汽沉积、电弧和火焰的任何设备的下游。事实上，它可以安装于纳米纤维结构物的任何气

相合成中。

正如图 13 中详示的, 监测装置 237 包含一长形部件或限定了一个内腔并具有一个入口 232 和一个出口 234 的箱室。入口与阀门 229 在流体流动中是相通的。优选长形部件 230 起第一电极的作用, 第二电极 236 通过长形部件 230 插入。电极 230 和 236 是隔开的并界定了它们之间的空间 238。入口 232 与空间 238 以及出口 234 之间在流体流动中是相通的。电极 230 和 236 基本上是相互平行的, 优选平行, 更优选基本上共轴排列。在电极 230 和 236 间施加电位差以产生一个电场。电极 236 是可旋转地安装在一带有马达 240 的支撑部件 239 上。光探针或装置 221 安装在邻接入口 232 的位置, 入口 232 与阀门 229 以及空间 138 之间在流体流动中是相通的。装置 221 包含产生激光束 223 的激光 222 和光检测仪 225。装置 221 还设有窗 227 容许激光束 223 通过部件 230。

正如图 14 所示, 沉积纳米纤维结构物的设备 324 包含一个长形部件或限定了一个内腔并具有一个入口 332 和一个出口 334 的箱室。入口 332 在流体流动中与电离单元 335 或 335' 的输入口 337 之间是相通的, 此电离单元有一个适合于从制备纳米纤维结构物的设备接受该结构物的入口 333。这个设备的纳米纤维结构物合成过程与 HiPco, 激光汽化, 气相化学蒸汽沉积, 电弧和火焰的不同。实际上, 它可以安装于纳米纤维结构物的任何气相合成中。事实上两种型的电离单元 335 或 335' 都可使用(见图 15 和 16)。长形部件 330 起第一电极的作用, 第二电极 336 是通过长形部件 330 插入的。电极 330 和 336 是隔开的并界定了它们之间的空间 338。入口 332 与空间 338 以及入口 334 之间在流体流动中是相通的。电极 330 和 336 基本上是相互平行的, 优选平行, 更优选基本上共轴排列。在电极 330 和 336 间施加电位差。电极 336 可旋转地安装在一带有马达 340 的支撑部件 339 上。

正如图 15 详示的, 电离单元 335 包含有入口 333, 出口 337 和 一对电极 342 和 344。正如图 16 详示的, 电离单元 335' 包含有入口 333, 出口 337 和一个产生及时可变磁场的线圈。

图 17 显示沉积纳米纤维结构物的设备 424, 它包含一个长形部件或限定一内腔, 并有一个入口 432 和一个出口 434 的箱室 430。优选长形部件起第一电极的作用, 第二电极 436 插入长形部件 430。电极 430 和 436 在是隔开的, 并界定了它们之间的空间 438。入口 432 在流体流动中与空间 438 以及出口 434 之间

相通。入口 432 适合于容纳来自产生纳米纤维结构物的设备的含有该结构物的气相物。入口包含一个阀门 447, 可选择性的容许结构物从生产结构物的设备 (未显示) 通过并进入到设备 424。设备 424 还含有一个包括部件 442 和 444 的刮具。部件 442 以可滑行的方式安装在设备 424 中, 并调整使之能引发部件 444 刮除沉积在电极 436 上的结构物。当部件 442 向下移动时就能有效地刮除沉积在电极 430 上的结构物。设备 424 进一步包含收集单元 439, 此单元包括收集室 441 和接收室 443。在收集室 441 和接收室 443 之间有一阀门 445, 当需要时, 阀门就容许结构物通过并进入室 441。收集单元 439 还包含传送结构物进入室 441 的器件, 如活塞 449。这类器件也可以是以种气流 (优选一种惰性气流如氩气或氦气) 或是一种加压系统。设备 424 还有几个观察窗。

在系统 9 中 (图 1), 含有纳米纤维结构物的气相物在通过空间 38 之前首先被引入到设备 24 的入口 32 中 (图 4)。通过施加在电极 30 和 36 之间的电位差在空间 38 内产生了一个电场。当纳米纤维结构物被送入这样一个电场时, 便会在自动集成成大的纤维结构之前就趋向于在气相中聚集。过程开始时几乎不存在电流, 因为气相中没有电离的颗粒悬浮。当纳米纤维结构物被送入这样一个电场时, 纳米纤维结构物便易于电离。随后这些电离的颗粒将发生聚集, 因为这些高宽比很大的一维结构物携带的电荷会诱导大的 (或较大的) 电偶极矩。例如 $5\mu\text{m}$ 长的由 5—10 个纳米管组成的单壁碳纳米管束, 携带了总电荷为 q 的 4 个电子, 其偶极矩 μ 的大小可以进行计算。在这样一个实例中发现其偶极矩值比水的偶极矩 ($\mu_{\text{水}}=6.0\times 10^{-30}\text{Cm}$) 大 10^5-10^6 倍:

$$\mu=qL=4 \times 1.6\times 10^{-19}\text{C} \times 5\mu\text{m}=5.3 \times 10^5\mu_{\text{水}}$$

如此高的偶极矩是异常的; 这是由于纳米结构物很大的外形比值 (长/直径) 引起的。如此的偶极容许不同碳纳米管的聚集, 因为偶极的相互作用能将能克服分开一几个微米数量级距离的热能, 这就解释了为什么观察纳米管的聚集, 临界的密度是必要的。因聚集过程发生于气相就使聚集变得更易受库仑相互作用的影响, 因为与库仑相互作用 ($\propto 1/r^2$) 比较, 偶极相互作用 ($\propto 1/r^3$) 的相对强度随聚集体之间的分开距离的增加而减小, 产生的颗粒将扩散并被引向电极或其它相反极性的聚集体。此过程将持续直到碳纳米管的聚集体集成大的宏观细丝 (长于 1 厘米), 宏观细丝将试图在电极上搭桥。当带有永久的或诱导的电偶极矩的颗粒悬浮气相中时, 可观察到类似的现象, 如在 Abrahamson 等在 Journal of

Electrostatics 55, (2002), 43-63; Tang 等在 Science 297, (2002), 237-240; Schleicher 等在 Journal of Colloid and Interface Science 180, (1996), 15-21 中所述。所有上述的这些文献在此均被引入供参考。

因为纳米纤维结构物具有纳米尺寸（即直径小于约 100nm），这就容许在结构物顶部或表面的局部电场有显著的增加，这样由于电场效应或肖特基发射效应使结构物易于发射电子。即使纳米纤维结构物是绝缘体、半导体或导体都存在这种效应。

在设备 24 中，当纳米纤维颗粒逐渐沉积到电极 36 上时，鉴于场效应或肖特基效应，电场和电流都会增大。同一现象也发生于设备 24, 124, 237, 324, 和 424。局部电场会大到足以使颗粒尖端崩裂，由此发生雪崩并扩展至形成纳米纤维结构物的宏观集合体，最终形成该宏观集合体的细丝。随后大量细丝形成细丝缠结体，此缠结体具有如图 19 所示的类网结构或构型，这样就得到了宏观的类网结构。这种缠结体或类网结构包含纳米纤维结构物及其聚集体，聚集体是相互缠结并通过静电力和极化力连结在一起的。随后的加热也能形成更强的化学键。由于电极间的放电，可以看到单壁碳纳米管网；因此它与放电的电流光具有相同的结构。实际上，单壁碳纳米管聚集体是按电场线排列的，类似于磁场线中的铁屑。这就得以产生本发明所述的宏观集合体。大量的这种集合体构成一种如网的构型的网络（见图 8 微观类网结构和图 19 宏观类网结构）这种构型物的形成指示了碳纳米管的存在，因为无定型碳不足以把局部电场增强到形成网的构型，当仅有无定型碳存在时只能形成小薄片。包含在气流中不沉积的颗粒从设备 24 通过出口 34 排出。这个出口也包含一个过滤器（未显示）以阻止有害颗粒的逸出。

因为沉积的纳米纤维结构物的细丝有在电极 30 和 36 上搭桥的趋势，经过一定的时间后最终会阻塞电极间（空间 38）的通道，因此优选电极 36 是旋转式的以便可以连续操作。电极 36 的旋转将导致细丝形成缠结体或环绕电极 36 缠绕的类网结构，这就防止了沉积物在电极上搭桥并最终阻塞空间 38。因此，沉积物看上去不再像一个网。这样一个缠绕的构型类似于棉花糖的构型，并已清楚地示于图 9 和 10。示于图 5 的电极 37 已具有优选的构型，最适于沉积物环绕电极缠绕。用这种方法得到的缠结体与内电极 36 或 37 一样长。此外，所获得的单壁碳纳米管宏观集合体的细丝是高度排齐的。并有很低的密度，这就构成了很重要的

特征。当使用这些集合体体制备传导材料时,这种特性是特别重要得的。沉积也可以使用不旋转的电极 36 或 37 进行,但空间 38 在经历长时间运转后易于被堵塞。

通过使用分别示于图 2 和 3 的系统 10 或 11,纳米纤维结构物的合成可以以一种连续的方式进行。当气相物从管 20 流出引入分配装置 26 时,可通过阀门 28 或 29 选择性地将它导至设备 24 中的任何一个。如把气相物供给设备 24 中的某一个,使其在此中沉积纳米纤维结构物时,就可关闭另一个设备 24 的电位差,以便回收沉积在这些设备的电极 36 或 37 上的纳米纤维结构物。在这种情况下,可将马达 40 和电极 36 移出设备 24。此步骤完成后,该设备 24 可再使用于沉积纳米纤维结构物。因此沉积可在每个设备 24 中交替进行。

示于图 12 的设备 124 与示于图 4 的设备 24 是类似的,不同的是它带有一个光探针 121 和一个监测装置 237。这样,此中的纳米纤维结构物可以与前面就设备 24 所述的类似的方式沉积至监测装置 237 中(在长形部件或沉积室 130 中)。就探针 121 和监测装置 237 而言,设备 124 工作如下:产生的纳米纤维结构物先通过管 120 和入口 132,进入设备 124,更具体的是进入空间 138,然后沉积在电极上,特别优选沉积在电极 136 上。在结构物进入空间 138 和暴露于电场之前,使用激光光束选择性地检测结构物以进行对它们的分析。从该检测步骤可获得许多信息,如结构物的密度和结构物的产生速率。监测装置 237(见图 12 和 13)在需要时,在流体流动中可与空间 138 连通以便规律地检测或探测从入口 132 进入的气相物。因此在一个选定的时间内阀门 229 是开着的以便得到新鲜产生的含有所需结构物的气相样品。一旦阀门 229 关闭,就对中心电极 236 施加电场以产生依赖于纳米纤维结构物密度的电流-时间特征,其中的纳米纤维结构物例如是悬浮于监测室的碳纳米管。从上述性质的特征,通过与此前测定所标定的标准曲线图相比较的方法,就可以监测气相中包含的碳纳米管的密度和质量,上面所说的测定包括热解重量分析(TGA),扫描电子显微镜(SEM),透射电子显微镜(TEM)。通过使用偏振的或非偏振的光探针检测还可能获得更多的关于气相物的信息。得到的其它信息可以是密度、生产速率、悬浮结构物的特性和排列程度。于是就可用监测装置产生如图 23 至 26 所示的曲线图。一旦完成分析就可以关闭电场;在重新打开阀门得以进行新鲜气流样品的取样之前,可使中心电极 236 旋转,使之卷起搭桥于电极上的纳米管细丝。在每次气相探测间,可以清洁监测装置 237。也

可以选择使用多个监测装置。

监测过程开始时, 监测装置或沉积设备的电极间的电流可以忽略不计, 因悬浮流中没有显著量的电离颗粒。当含有碳纳米管的气相或气相混合物进入类似图 12 的设备的入口时, 由于这些碳颗粒可发射电子而更容易带上电荷, 电流便升高了。于是随着设备中碳纳米管密度的增高, 电流发生戏剧性的增强。例如, 当含碳纳米管的气相物引入后, 电流可从 $10\ \mu\text{A}$ 增大至大于 1mA 。其他的碳颗粒也会增高电流, 但永不会到达纳米管所到达的水平。

需注意的重要点是, 当纳米管达到临界密度时会发生显著的电流升高。在到达此阈值的密度时, 碳纳米管聚集成大细丝的过程便发生了, 而细丝会试图在电极上搭桥。当这些大的纳米管细丝悬浮在气相中时电流就增大了。当阻止这些结构物在电极 130 和 136 上搭桥时, 比如使它们卷在中心电极上, 则电流仍然保持高的水平。显然, 如果让细丝自由地在电极上搭桥, 电流将极大地增加, 甚至增加 10 到 20 倍以上。这些有趣的效应可用来检测碳纳米管的存在, 也可以用于比较合成实验中碳纳米管的产生速率。的确, 碳纳米管的不同的产生速率将导致不同密度的悬浮颗粒, 这将影响电极间产生的电流。电流行为已试验性地应用于等离子矩合成过程条件的优化。

监测装置 237 中电流对时间关系的分析可通过定量参数进行。平均电流, 其标准偏差, 电极间电阻, 以及纳米管聚集过程中电流升高的导数都能用于监测碳纳米管的产生。高的平均电流值是与监测装置的气相中碳纳米管的高密度相伴随的。电流标准偏差对其平均值的比是与电极间形成的碳纳米管细丝的缠绕相关的。实际上, 当气相中形成的细丝浓度高时它更容易卷起, 因为细丝更长。在低浓度时, 小的纳米管细丝趋向于仍然悬浮在气相中和两个电极上, 而不是缠绕。通常这种情况将导致电极 136 旋转期间产生更多的电流峰值, 即电流标准偏差对电流平均值的比值较高。

从电流特征也可以计算监测室电极间的电阻。就现在的监测装置 237, 在没有生产纳米管时会给出一个高于 $50\text{M}\Omega$ 的电阻, 然而有良好的纳米管生产状况下, 其电阻则低于 $50\text{M}\Omega$ 。如果不防止细丝在电极上搭桥的话, 那么取决于监测装置的大小, 电阻甚至可能会达到很低的几个 $\text{k}\Omega$ 的值。聚集过程开始后电流的急剧升高可以通过求电流对时间的微分来度量。在监测装置中的颗粒产生速率相同的情况下, 对于纯度更高的生产而言, 电流升高, 即导数将会更大, 因为它导致气

相中产生更高密度的碳纳米管。

监测装置的响应时间是由其体积和纳米管产生速率决定的,因为在观察其电流特征的特征性“签字”之前,需要达到临界的密度。因此,如图 12 所示那样,至少有一个监测装置在流体流动中与沉积室相通,使之可规则地探测或检测碳纳米管的产生是有很大的好处的。此外这样的监测装置还可以避免电流分析中的人为因素。

在监测纳米纤维结构物的产生时,电流分析是很重要的。也可以同时使用光探针作为补充,因为光吸收可监测产生速率或恰好在聚集过程发生前评价悬浮的纳米纤维结构物的密度。可使用一个或多个光探针。正如图 12 所示,一个光学装置可安装在靠近沉积设备 124 的入口的没有施加电场的区域。另一个光学装置可安装在靠近监测装置的入口的位置,如图 13 所示。在监测装置中光吸收随颗粒密度的增加而增加,当到达时临界密度时便突然下降。因此使用该最大吸收来评价纳米纤维结构物,如碳纳米管,的密度时,需要得到这些结构物的聚集体。这种测量法与在制备所需结构物过程中注入的含碳物质,以及与悬浮结构物间的偶极反应能是相容的。如图 13 所示,位于监测室的施加电场区域的激光光束可用来进行光吸收的测量。由 He-Ne 激光和光探测器所获得的代表性的透射功率示于图 26。其它类型的激光如氩气(488 和 514nm),YAG(532 和 1064nm),红宝石(694 nm),染料激光器和激光二极管也能使用。事实上,任何在紫外的,可见的和红外光谱范围的激光都能使用。激光光束也能在探测悬浮结构物前偏振化。从这些资料,使用如 Beer-Lambert 与透射功率 I 的关系式,可粗略地估算悬浮结构物,如碳纳米管,的密度:

$$I = I_0 e^{-\frac{n_{\text{swnt}} \cdot N_{\text{swnt}} \cdot \sigma R}{N_A}}$$

$$\Rightarrow n_{\text{swnt}} = \frac{N_A}{N_{\text{swnt}} \sigma R} \ln(I_0 / I)$$

在 Beer-Lambert 关系式中的参数有: I_0 是初始传送功率, n_{swnt} 是悬浮碳纳米管的密度, N_{swnt} 是每个纳米管的碳原子数(约 10^6 个原子/ μm 纳米管), N_A 是 Avogadro 数 ($6 \times 10^{23}/\text{mole}$), σ 是光吸收截面, R 是以 cm 表示的光径。光吸收截面值按 Islam 等发表在 Physical Review Letters, 93, 2004, 037404 中的方法测定,该值取决于光能和悬浮碳纳米管的取向分布,上文也已纳入供参考。图 26

所示的结果相当于纳米管密度在 $10^9/\text{cm}^3$ 的范围。光吸收结果的确定可能需要标定才能给出准确的绝对密度。无论如何,该技术是很灵敏的,对于相对比较纳米纤维结构物生产中的不同样品是很有用的。已观察到聚集过程开始后透射功率缓慢下降,这可能是由观察窗有时会被碳层遮盖这一事实引起的,为避免这种情况的发生,可以使用气流冲击观察窗来防止碳颗粒遮盖,使光束得以通过。这些供监测的方法和设备可适用于很多纳米纤维结构物如等离子炬(射频,或感应电弧,转移电弧,DC,微波等),HiPco,激光汽化,气相化学蒸汽沉积,电弧和火焰的合成方法和设备。事实上,它可以安装于任何纳米纤维结构物的气相合成。

示于图 14 的设备 324 与示于图 4 的设备 24 类似,不同的是它包含一个电离单元 335 或 335'。纳米纤维结构物以前面就设备 24 所述的类似的方式沉积到设备 324 中。对于电离单元 335 或 335' (见图 15 和 16),设备 324 是如下工作的:首先需指出就相同的电极长度和施加电压,电离单元是用于增加其沉积设备效率的。当气相物被引入电离单元 335 或 335' 时,此中的结构物就服从于电极 342 和 344(在单元 335 中)间的电流或由线圈 346(在单元 335' 中)所产生磁场的感应电流。将电离和沉积步骤分开就更便于同步荷电,因此可以在气相进入空间 338 之前就极化悬浮于其中的结构物。当电流通过携带在气相中的颗粒时就发生了电离。因为大部分颗粒荷电,随着空间 338 中的气体流向出口,加快了类网结构的纳米管的集合速度。由于增加了电离单元,纳米纤维结构物也可以于沉积室中在较低的电功率下沉积,因为电离悬浮颗粒已消耗了所需的那部分功率。因此这也有助于防止沉积期间损伤结构物。

示于图 17 的设备 424 类似于图 4 所示的设备 24,不同的是它包含一个收集室 441,一个接受元件 443 和一个活塞 449。纳米纤维结构物以在设备 24 中所述的类似的方式沉积在电极上(优选电极 436)。当结构物的生产停止时,使用刮具 440 将沉积在电极 436 上的纳米纤维结构物刮除。部件 442 是下行的以便接触部件 444 并引发部件 444 刮除沉积在电极 436 上的结构物。这种滑行也引发部件 442 刮除沉积在电极 430 上的结构物。从电极 430 和 436 除去的结构物由接收室 443 回收,然后借助活塞 449 输送至收集室 441。结构物也可以包装后进入收集室 441。优选保持收集单元处于惰性氛围中以减少结构物暴露于氧或湿气中的危险。

按本发明,纳米纤维结构物的宏观集合体可形成细丝(见图 28),尤其形成细丝的缠结体。纳米纤维结构物的宏观集合体是由大量示于图 27 的微观集合体组

成的。宏观集合体可以是泡沫的形态。可以说此结构物是类似于类-气凝胶结构的结构物，类-气凝胶结构是在气溶胶-气凝胶转型过程中形成的(见 Lushnikov et al. *Chemical Physics Letters* 175, (1991), 138-142; Schleicher et al. *Journal of Colloid and Interface Science* 180, (1996), 15-21)。此结构物是单个的和/或成捆的纳米管的集合体，成捆的纳米管则是在宏观网架中以一定程度排齐的缠绕在一起的结构物。此结构物含显著比例的空穴或孔隙，从而导致材料具有很低的密度。例如，电极间形成的细丝可能有一种类似于闪电形式的分形结构，并且可能具有极其低的密度以至于可飘浮在气流或空气中，这表明其密度已略低于 $1.3\text{mg}/\text{cm}^3$ 。当细丝集合并缠绕在中心电极上时，由于通过非共价键如 Van der Waals 力或氢键或这两种力结合的结合，它们被紧缩至低于 $5\text{mg}/\text{cm}^3$ 的密度。此后的操作也会使结构紧缩但通常保持约 $8\text{mg}/\text{cm}^3$ 或低于此的密度。应注意这些密度是对非纯化样品而言的，样品中含有约 15—20% 重量的铁催化剂纳米颗粒。这种具有泡沫形或类-气凝胶结构的集合体机械抗性低，容易变形和被压紧。不过经过处理可以改变弱交联键从而加强其结构。这些处理可以是退火，欧姆加热，紫外照射。纳米纤维结构物如碳纳米管的宏观集合体也可以末端功能化或侧壁功能化以形成共价的和离子的交联。

以下实施例仅说明本发明的优选实施方案。

实施例 1：纳米纤维结构物的沉积

按照本发明的优选实施方案，采用沉积纳米纤维结构物的设备进行实验。该实验中使用类似图 4 所示意的设备。上述用来沉积丝状结构物的设备作为产生单壁碳纳米管的等离子炬的下游，以沉积该结构物。该等离子炬类似于 US2003/0211030 的图 1 所示的等离子炬，该专利在此全部引入作为参考。有关此等离子炬的全部参数都用计算机通过软件 LABVIEW® 控制。该参数也可以用手工控制。用于产生主要等离子体的惰性气体是氩气，金属催化剂是二茂铁，含碳的气体是乙稀，以及冷却气体是氦。另外还向排出等离子体的一端注入氦气，以防止碳的沉积。先将二茂铁加热至 $80-100^\circ\text{C}$ ，然后注入。氩气流为约 3200sccm (每分钟标准立方分米)。两种氦流均稳定在约 3250sccm，乙烯流为 50-100sccm。炉温保持在约 $900-1000^\circ\text{C}$ ，并用高温计进行测定。电磁辐射(微波)源的功率为 1500W，反射的功率约为 200W。耐热管件由石英制成。等离子体管由黄铜制成。

进料管由不锈钢制成。金属催化剂（二茂铁）与含碳物质（乙烯）的用量比按原子比计，即金属原子/碳原子，为 0.02-0.06。实验在大气压及惰性的气氛（氩和氦）下进行。

内电极以 3-200rpm 的速度旋转。该内电极的极性为 1000-2000V。中心电极周围的电场强度约为 $2.5 \times 10^5 \text{V/m}$ 。注入的逆流氦流约为 1500sccm。通过使用这种具有旋转电极的沉积设备，可以观察到包含单壁碳纳米管宏观集合体的细丝的形成，而且电极的旋转防止了单壁碳纳米管细丝在两个电极之间搭桥。因此，电流保持在大约 1-10mA 的相对低的值。实际上这些细丝是围绕着电极卷起来，其沉积类似于图 9 和 10 中所示的沉积。在 1 小时内可以得到大约 500g 单壁碳纳米管，纯度按重量计约为 40-50%。所得的宏观集合体的密度约为 5mg/cm^3 。沉积物的形式是泡沫体。用上述等离子炬技术所得的单壁碳纳米管的宏观集合体的纯度（或按重量计的单壁碳纳米管的含量）按重量计至少为 25%，优选按重量计至少为 40%，更优选按重量计至少为 45%，甚至更优选按重量计至少为 50%，还甚至更优选按重量计至少为 55%。还可以达到按重量计至少为 60%或至少 75%的纯度。采用在 2005 年 3 月 25 日提出申请的 US60/664, 952 以及在 2006 年 3 月 23 日提出申请的题为“纯化碳纤维结构物的方法和设备”的国际申请（PCT/CA）中所述的纯化方法和/或设备，并结合本发明的方法和设备，所得单壁碳纳米管的宏观集合体的纯度至少为 60%。

实施例 2：纳米纤维结构物的沉积

本实施例采用类似于图 12 所示的沉积纳米纤维结构物的设备来实现。更具体地说，该沉积纳米纤维结构物的设备位于用来产生单壁碳纳米管（如图 1 所示）的等离子炬的下游。所用的等离子炬类似于 US2003/0211030 中的图 2 所述的等离子炬。对该等离子炬的操作方式类似于实施例 1 中所述。

在等离子炬工艺中，单壁碳纳米管的生产一开始，即将含有合成的颗粒或纳米纤维结构物的气相物送入沉积设备的入口管。该气相物类似烟并积累在沉积室，在沉积室的中心电极施加电压，以便产生电场。在本实施例中，在直径为 0.3cm 的内电极和直径为 25cm 的外电极之间施加了 3000V 的负电势差，该电势差相当于约 $2.3 \times 10^5 \text{V/m}$ 的宏观电场强度。沉积设备的电极之间的电流流动与时

间的关系如图 11 所示。

在悬浮碳纳米管的密度达到临界密度后的 1 或 2 分钟之后，电流急骤升高，这是因为悬浮的碳纳米管在进行聚集的过程，并形成小的碳纳米管聚集体（长度在厘米的范围（参见图 18））。随后，形成单壁碳纳米管的宏观集合体，从而获得大的细丝，该细丝具有在沉积设备的电极之间搭桥的能力。这些形成的细丝的长度受到电极 130 和 136 之间空隙的限制（如图 19 所示，约 10cm）。由于中心电极是在旋转的，这些细丝然后就卷起在中心电极上，形成卷起的细丝的缠结体，如在图 9 和 10 中所示。纳米纤维结构物（在本实施例中为单壁碳纳米管）的集合体的外观为泡沫状。在本实施例中，旋转速度约为 30RPM。优选足够慢的旋转速度，以便使细丝卷起的条件最佳化，该细丝卷起形成的时间比例为秒的范围。该时间比例根据电极间的空隙、纳米管在气相物中和在长形部件或沉积室中的密度、以及所施加的电压而不同。

上述过程的效率可以根据沉积室的长度、流动的速率、纳米管产生的速率、纳米管的纯度、旋转速度、以及施加的电场强度而改变。

未沉积的颗粒在被过滤器（未示出）截留之前会流到排出口，从生产的观点看，会看作为损失。在本实施例中，沉积效率达到 98% 以上，沉积的长度为 60cm，流动速率为 10SLM，以及生产率为 0.2g/hour。

对所得的单壁碳纳米管进行了某些分析。事实上，透射电子显微镜（TEM）（图 20）、拉曼光谱（图 21）、热解重量分析（TGA）（图 22）清楚地表明单壁碳纳米管的存在。这些分析也确认了沉积在电极上的纳米管的纯度。实际上，卷绕在电极上的缠绕细丝（参见图 9 和 10）的影像图（参见图 20）表明单壁碳纳米管的直径为 1nm，并组成直径约为 5nm 的小管束。在用碳纳米管进行合成的过程中，也能看到所产生的无定形碳和铁催化剂纳米颗粒。用激光在 785nm 发射得到的示于图 21 的拉曼光谱也证实了单壁碳纳米管的存在，因为在该图的后面部分，可看到该纳米管在低频率范围内典型的径向放气模式（RBM）的特征。用图 22 的 TGA 评价单壁碳纳米管沉积样品的总纯度，按重量计为 50% 以上，实验参数如下：斜升率 5°C/mjn，气体流动 55sccm，样品质量 4mg，气体组分 95%N₂ 和 5%O₂。如图 22 所示，常用作表示沉积纯度的灰分含量的值为 27%。这样得到的单壁碳纳米管的宏观集合体的密度约为 5mg/cm³。

实施例 3：纳米纤维结构物生产的监测

本实施例采用类似图 13 所示的设备来实现。更具体地说，用来监测纳米纤维结构物生产的设备安装在类似于图 12 所示的用于沉积纳米纤维结构物的设备之上。上述用于沉积纳米纤维结构物的设备位于生产单壁碳纳米管的等离子炬的下游，该等离子炬如图 1 所示、以及如在实施例 2 中所述。本实施例中，在受到电场作用时，利用悬浮在气相物中的碳纳米管的特定性能，以便检测并监测纳米管的生产。

在对合成步骤所用的等离子体作了修改的情况下，合成单壁碳纳米管的最佳条件也要改变。例如，如果等离子炬的冷却参数有较大的修改，则必须对实验参数进行迭代，以找出最佳的条件。通过使用类似图 13 所示设备的监测装置，在同一实验中的很多实验参数的迭代就能迅速完成，直至达到纳米管合成的最佳条件：即，为达到同样的生产率，此时在监测装置的电极之间的平均电流流动最大，而且在气相中形成了大的细丝。因此，所用的设备和方法能够快速找出合成纳米管的合适条件。此外，在获得合适的条件之前，不需进行多次的试验即可实时进行修改。由图 23 可以看到，在合成条件太差以致不能形成碳纳米管之前的 8 分钟，电流的水平非常低。由 8 分钟至 13 分钟，通过改变实验参数，例如惰性气体流和注入等离子炬的二茂铁与乙烯的比率，改善了电流的状况。在这阶段，出现低密度的小纳米管细丝聚集体（如图 18），但就在 13 分钟后即达到了最佳条件，即形成大的细丝（如图 19）和监测设备中的高电流。

一旦合成纳米管的参数达到最佳化，该生产即可用同样的装置进行监测，以确保该生产在所有时间和每次新的实验中的质量。对于正常的生产，通常可观察到较高的平均电流（参见图 24A），与有问题的生产（参见图 24B）相比，在正常的生产中，有高质量的碳纳米管沉积。在纳米管的相对量较低时，平均电流的标准偏差（图 24 中的 SD）的比率（在图 8 中用百分数表示）较大。

根据电流的特征，还对监测室的电极之间的电阻进行了计算。在图 25 中，计算了图 24A 和图 24B 的碳纳米管正常生产和有问题的生产的电阻，以表明在正常生产中电阻达到低的水平。在聚集过程的开始，电流的急骤升高可通过求出电流对时间的微分来测定。图 24A 与图 24B 相比，前者的斜率较高，可以认为这是因为碳纳米管的正常生产与有问题的生产的电流升高有差别的原因。

实施例 4：用电离单元沉积纳米纤维结构物

在本实施例中，采用配备了电离单元的设备来沉积纳米纤维结构物。为达到本实施例的目的所采用的设备类似于图 14 的示意图所示的设备，该设备还配备了与图 15 的示意图类似的电离单元。所用的电离单元包括一组电极，电流在这组电极之间流动（参见图 15），以便使气相中载有的纳米管颗粒电离。如图 15 所示，对该电离单元中的电极供给低功率忒斯特线圈动力源（ $<30\text{W}$ ），该动力源给出高频（ $\sim 0.5\text{MHz}$ ）和高压（ $10\text{--}50\text{kV}$ ）的信号。可以看到，在某种方法或装置中利用电离单元如实施例 2 所详述来沉积纳米纤维结构物，可以改进这种方法或设备沉积纳米纤维结构物的效率。实际上，对于与实施例 2 所述相同的生产参数（纳米管生产率和纯度），即使施加在沉积设备的电极上的电压已由 3000V 降低至 2000V ，其沉积效率可由 70% 提高至 90% 以上。通过添加电离单元，在沉积设备中，纳米管可以在较低的电源功率下沉积。使电源的功率减到最小是十分有利的，因为高的功率会对产生的纳米管造成破坏。

本案涉及的所有文件在此引入作为参考。

虽然本发明已通过有详细参考的实施方案的例子作了说明，但应该知道，在本领域的技术人员看来，对本发明会有很多修改之处，因此，以上的说明和附图应看作对本发明的说明而不是限制的含义。

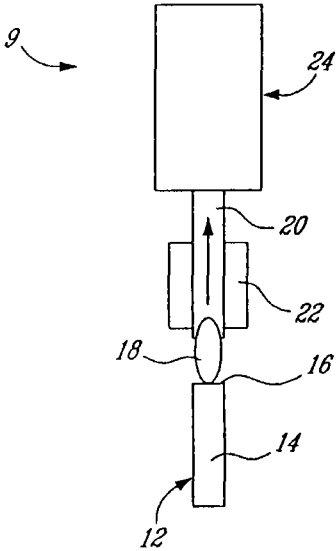


图1

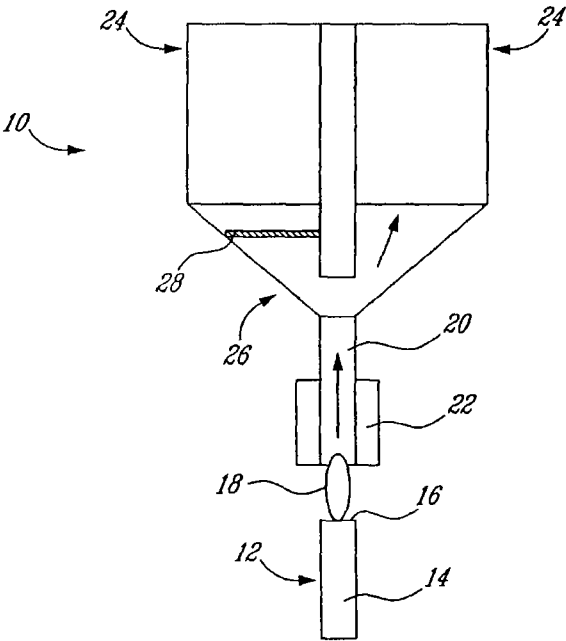


图2

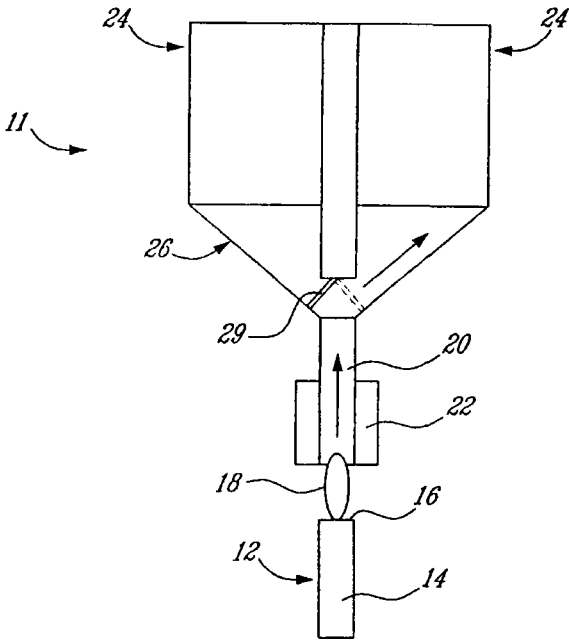


图3

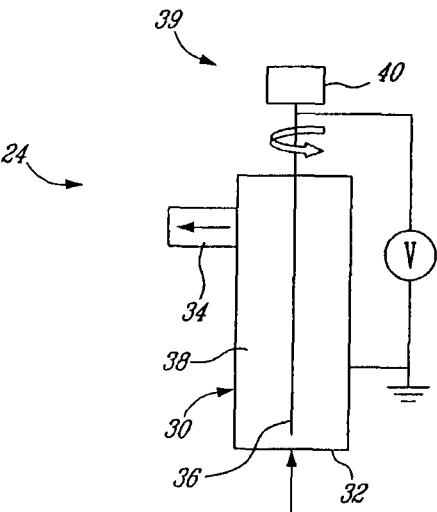


图4

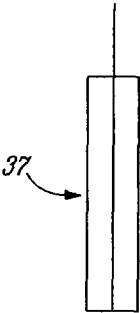


图5

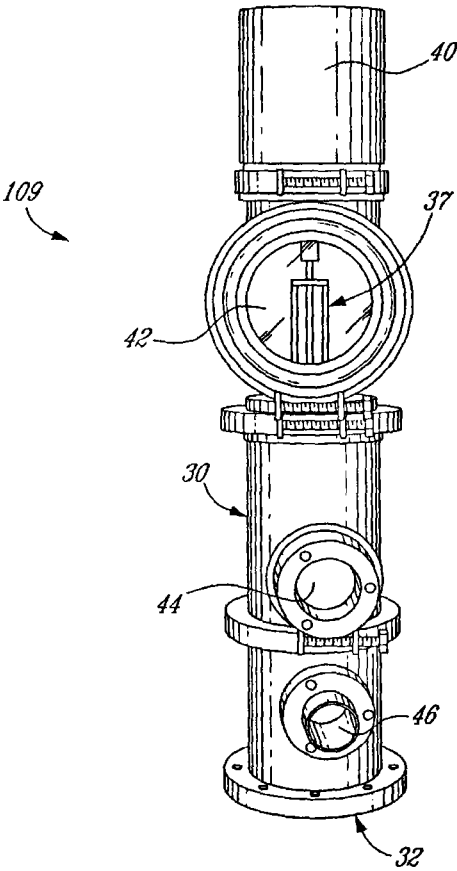


图6

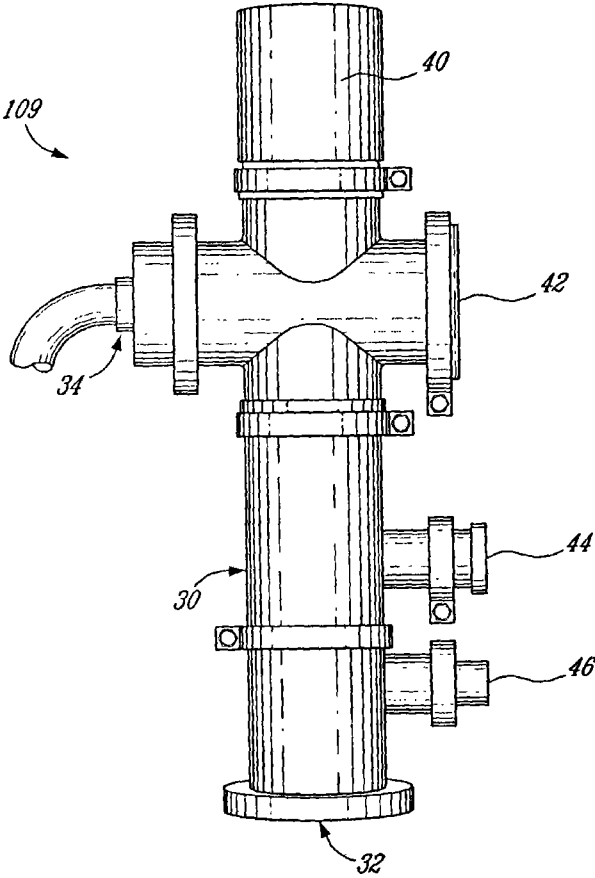


图7

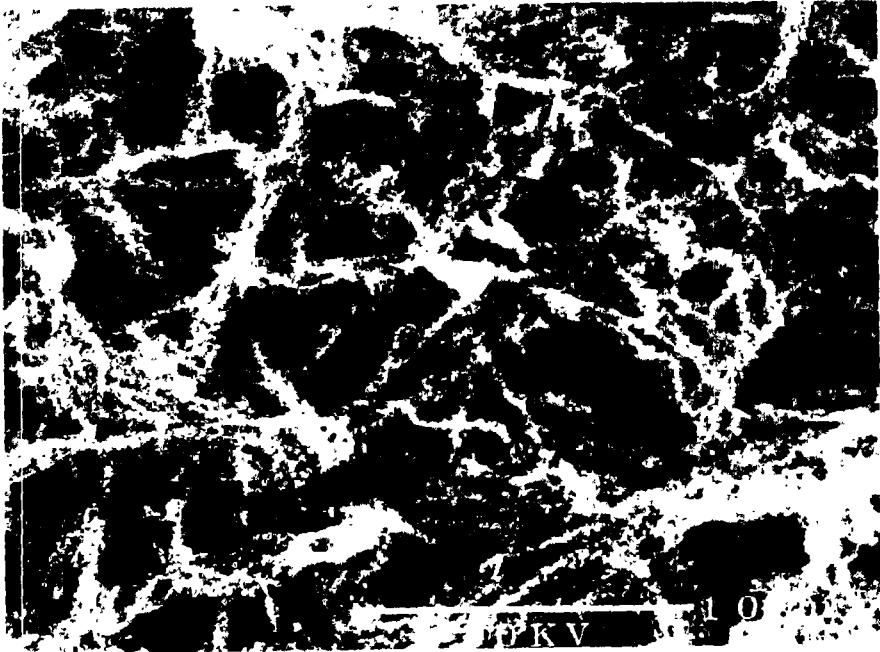


图8



图9

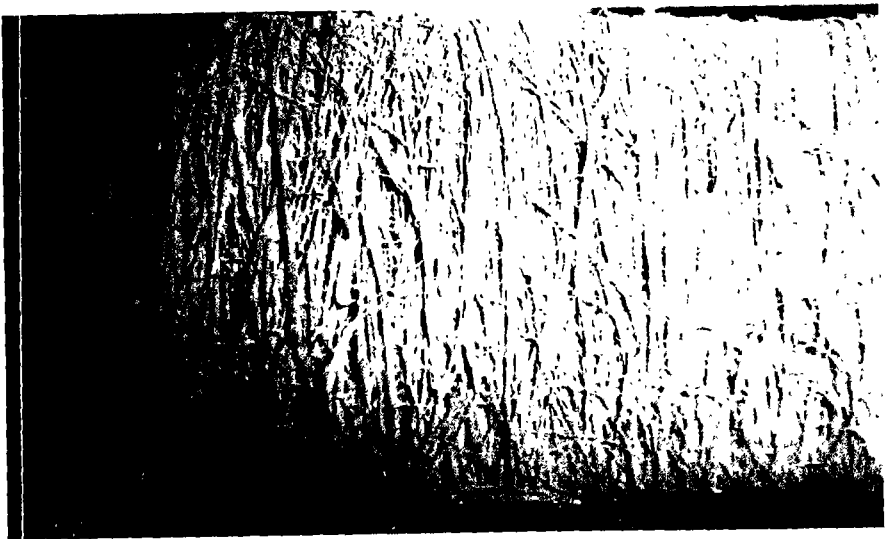


图10

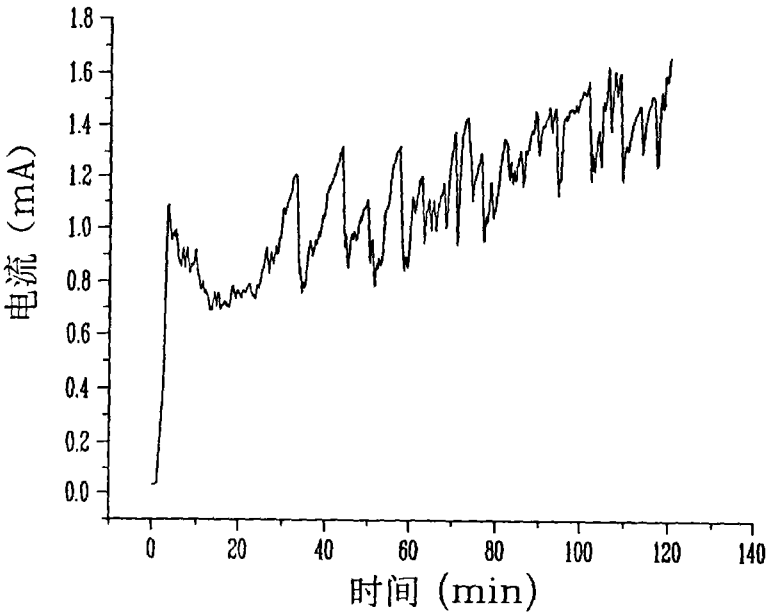


图11

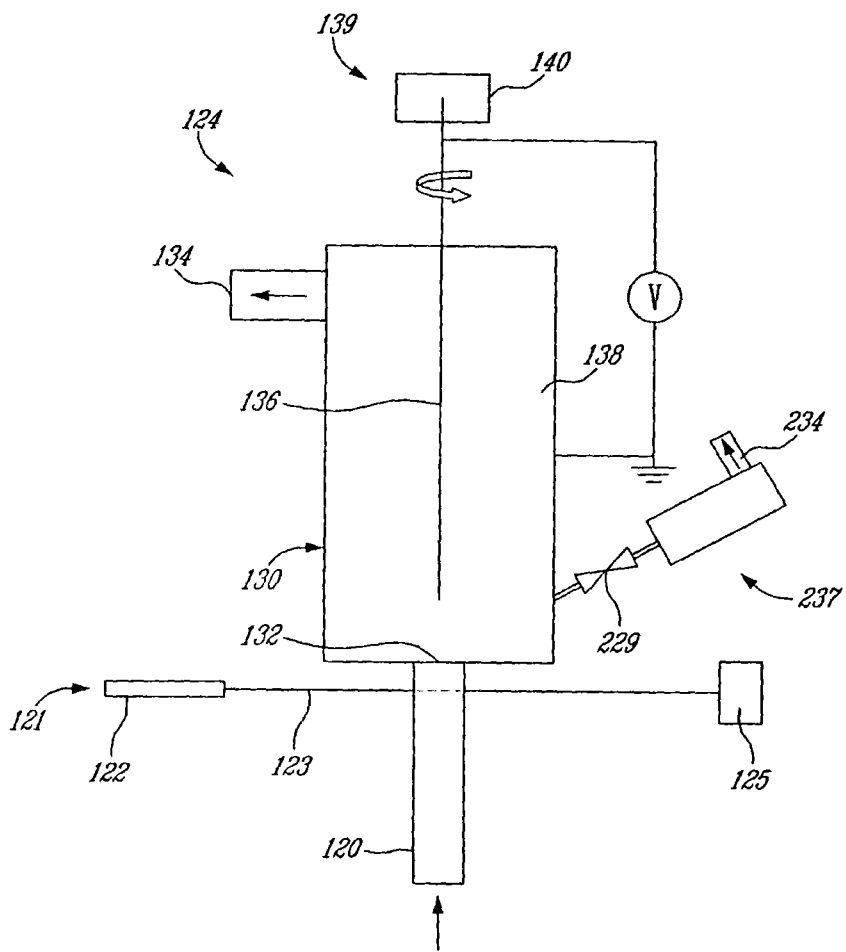


图12

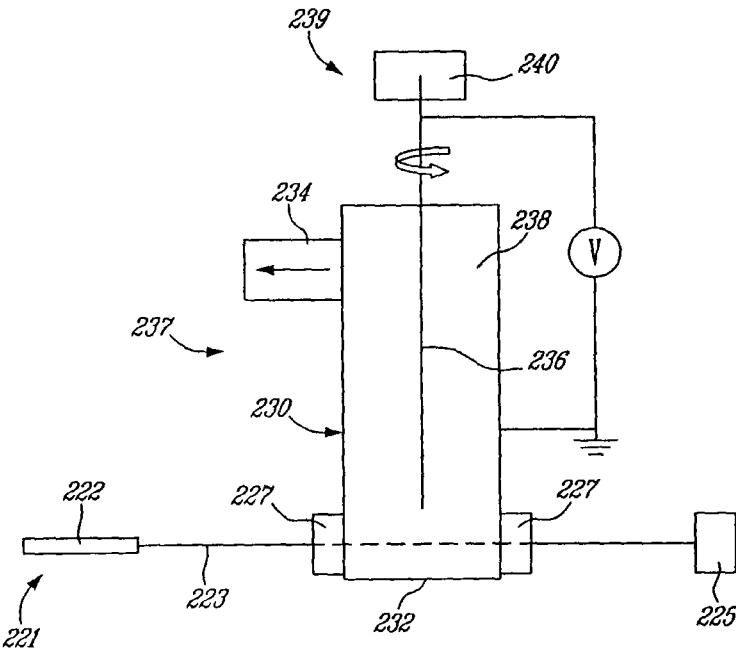


图13

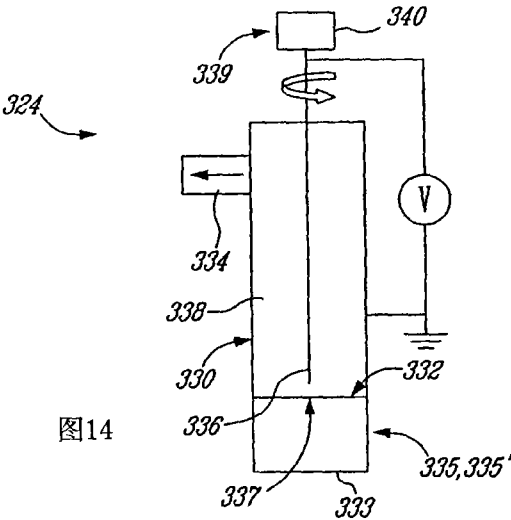


图14

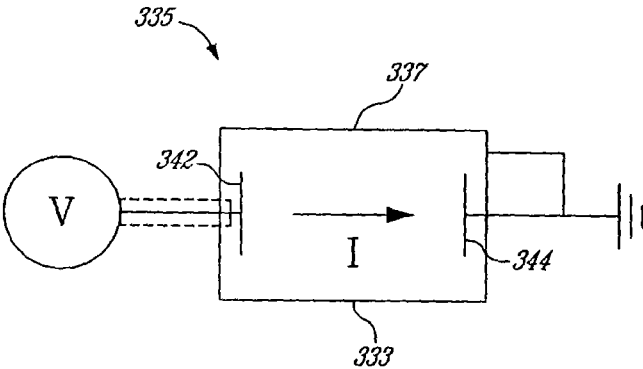


图15

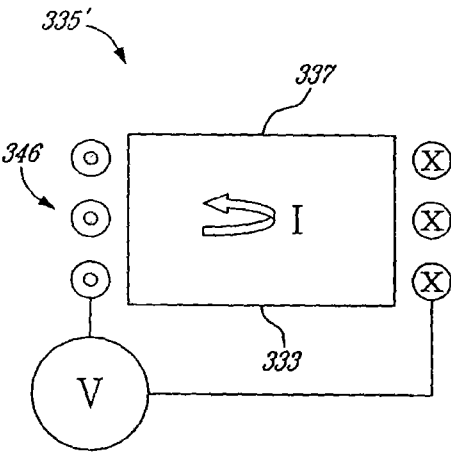


图16

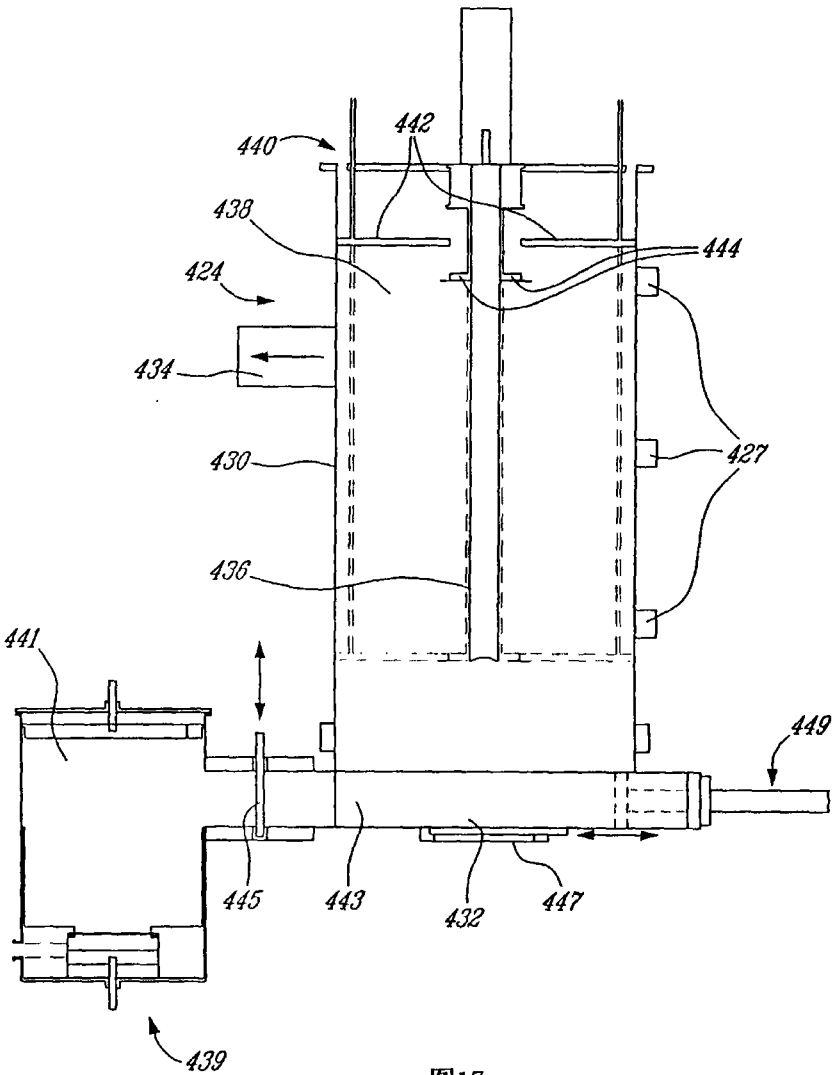


图17

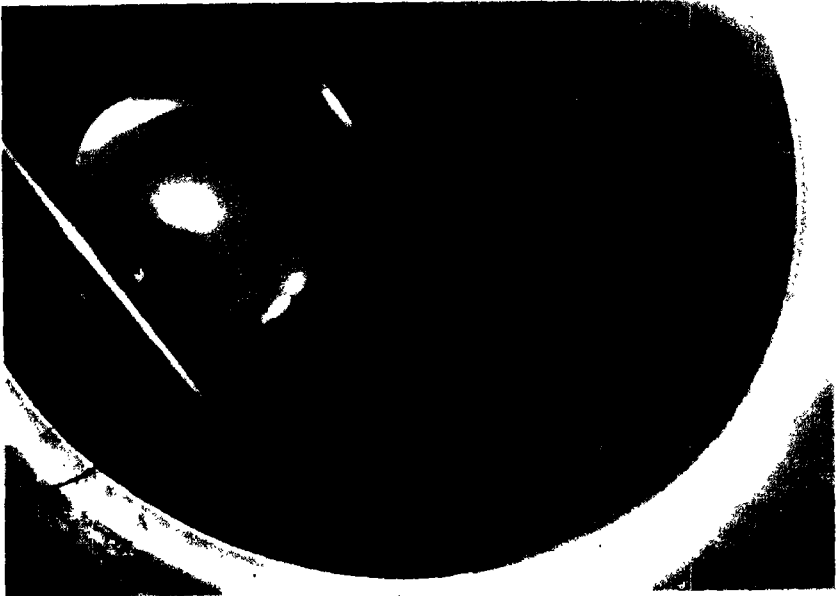


图18



图19

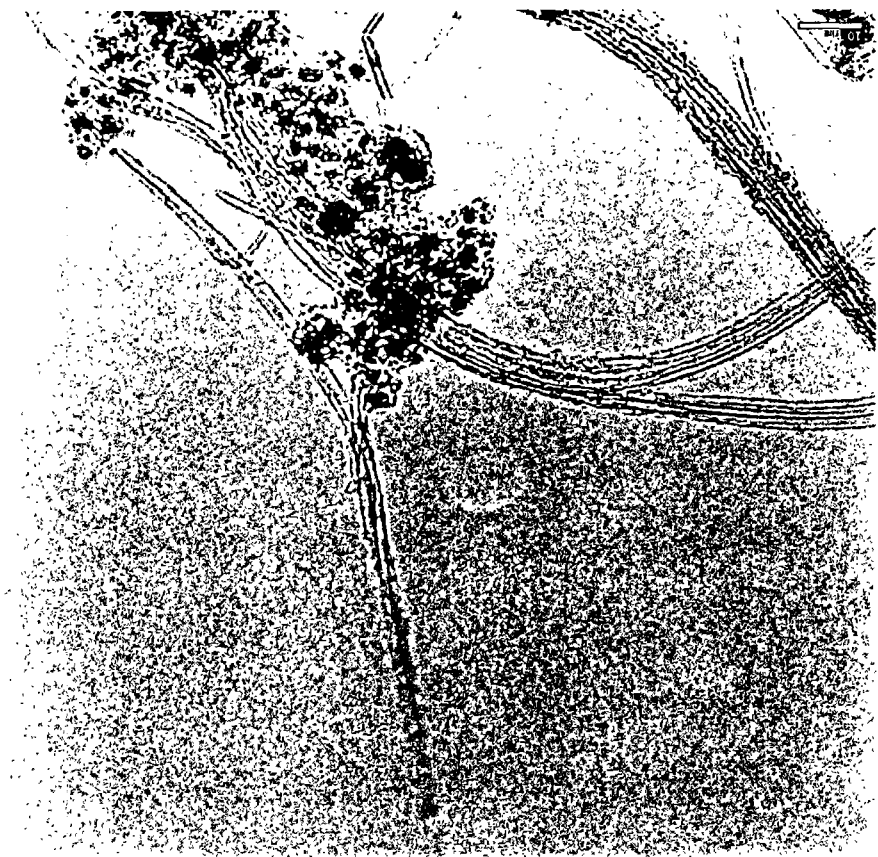


图20

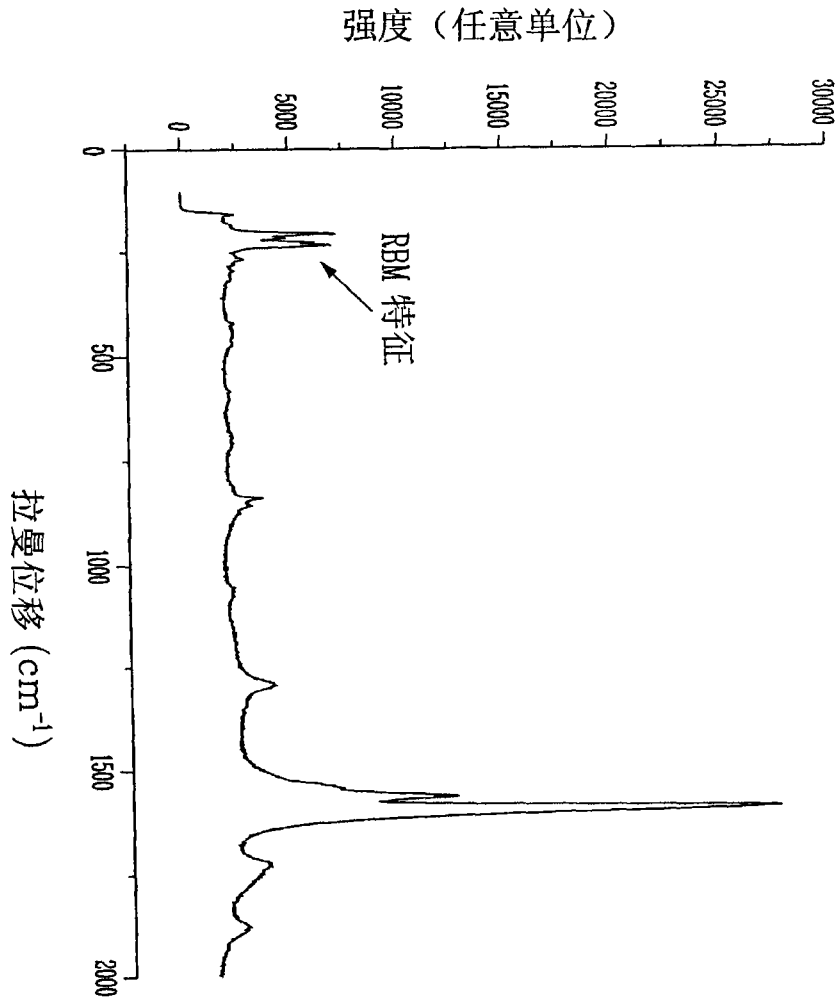


图21

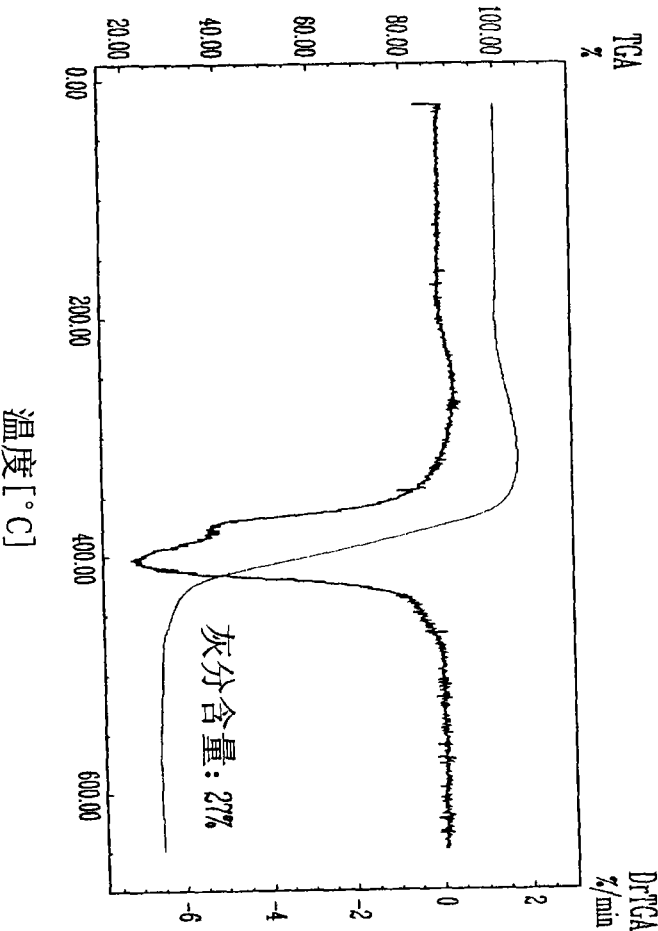
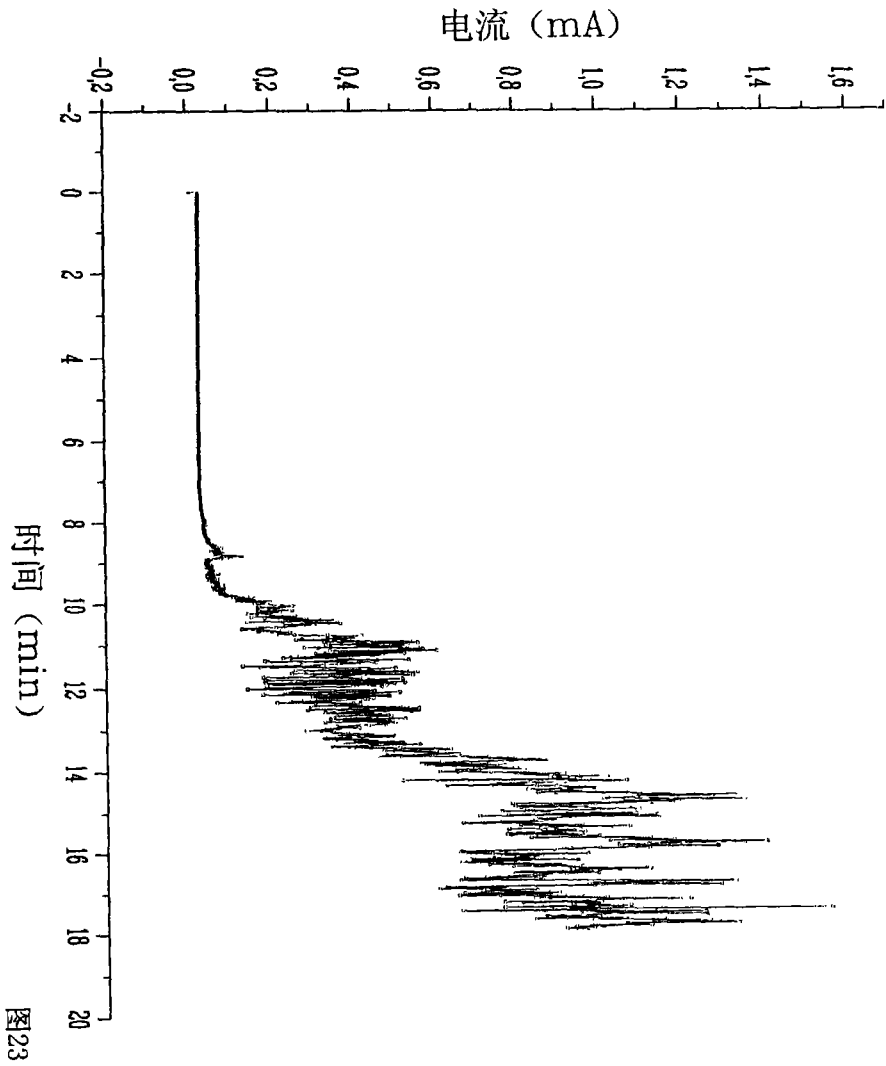
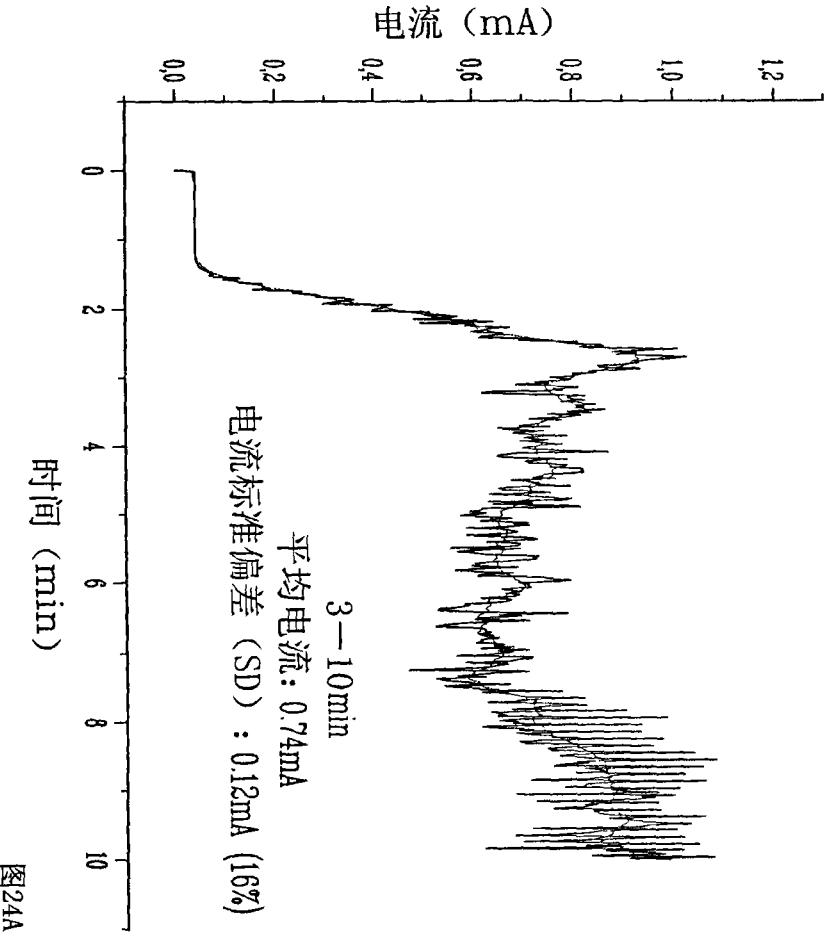


图22





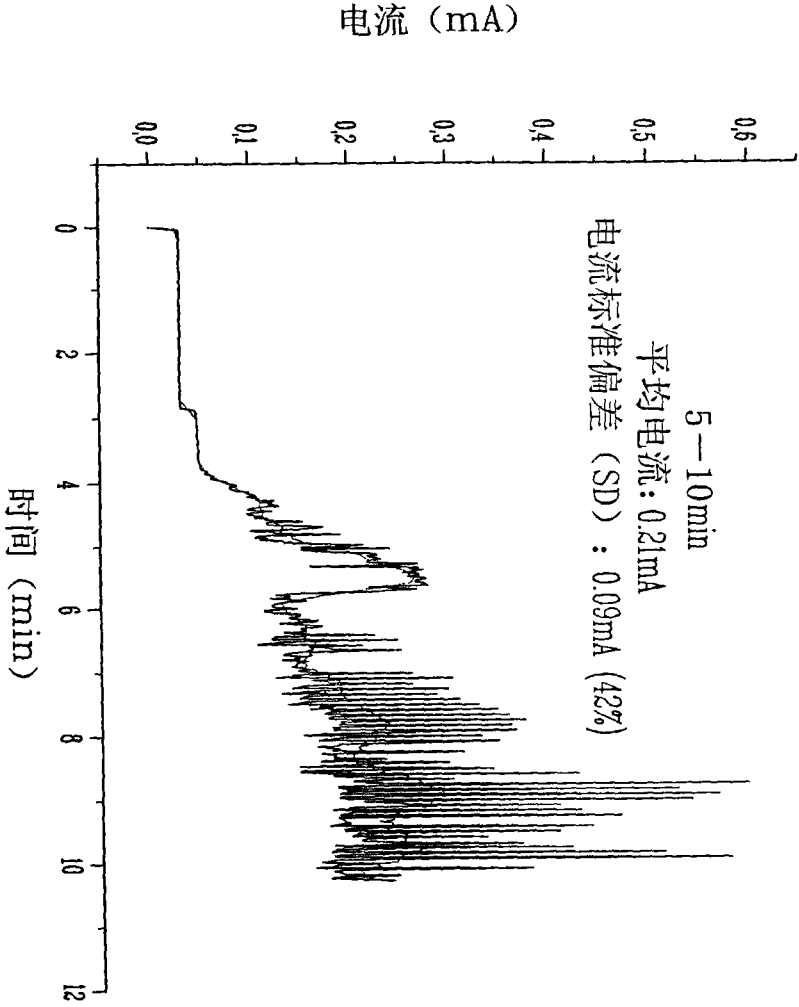


图24B

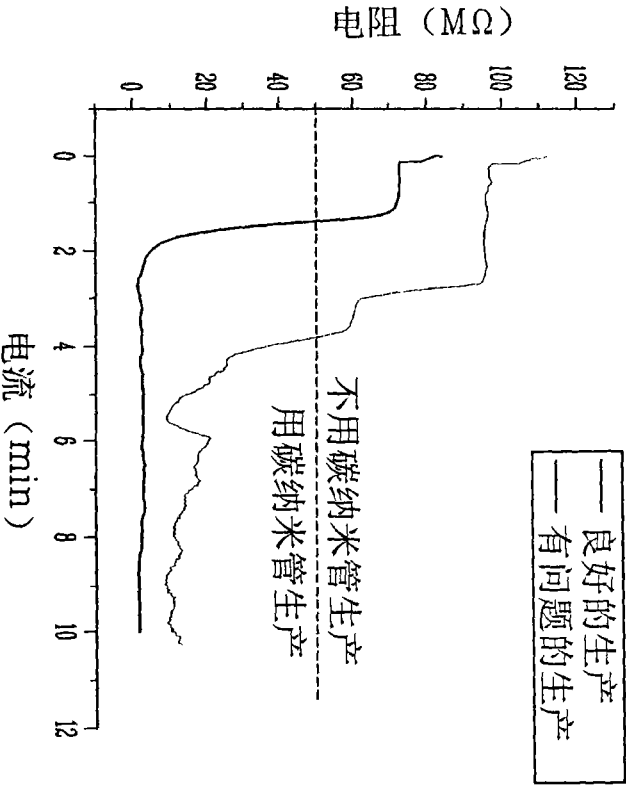


图25

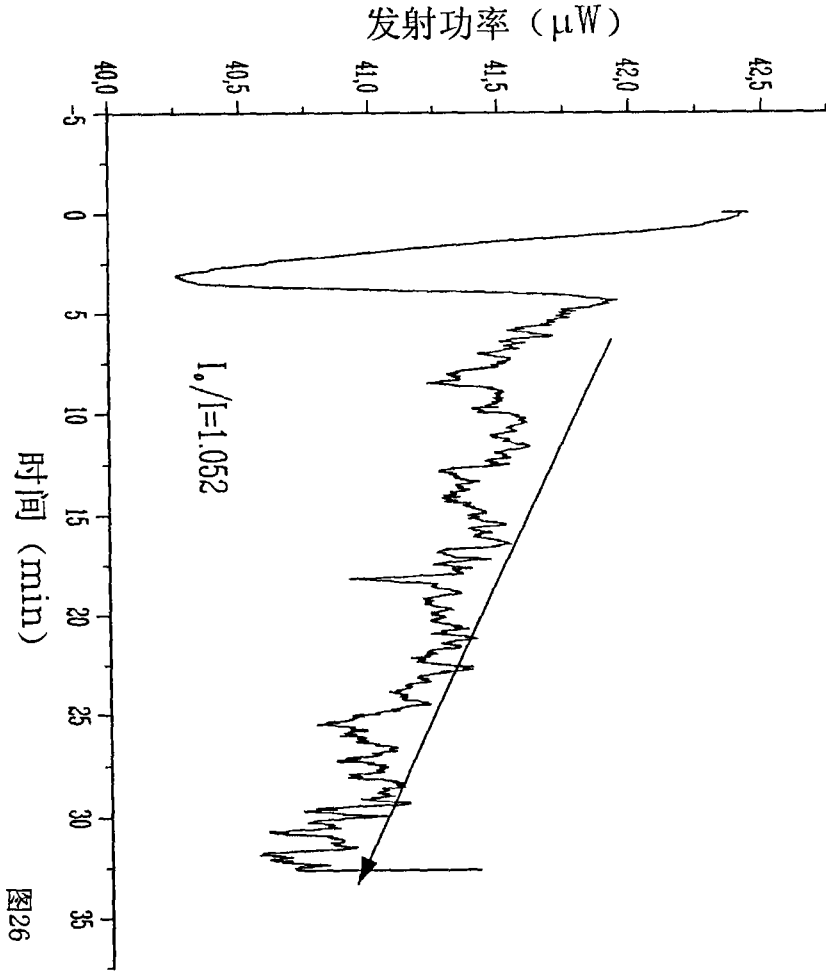


图26

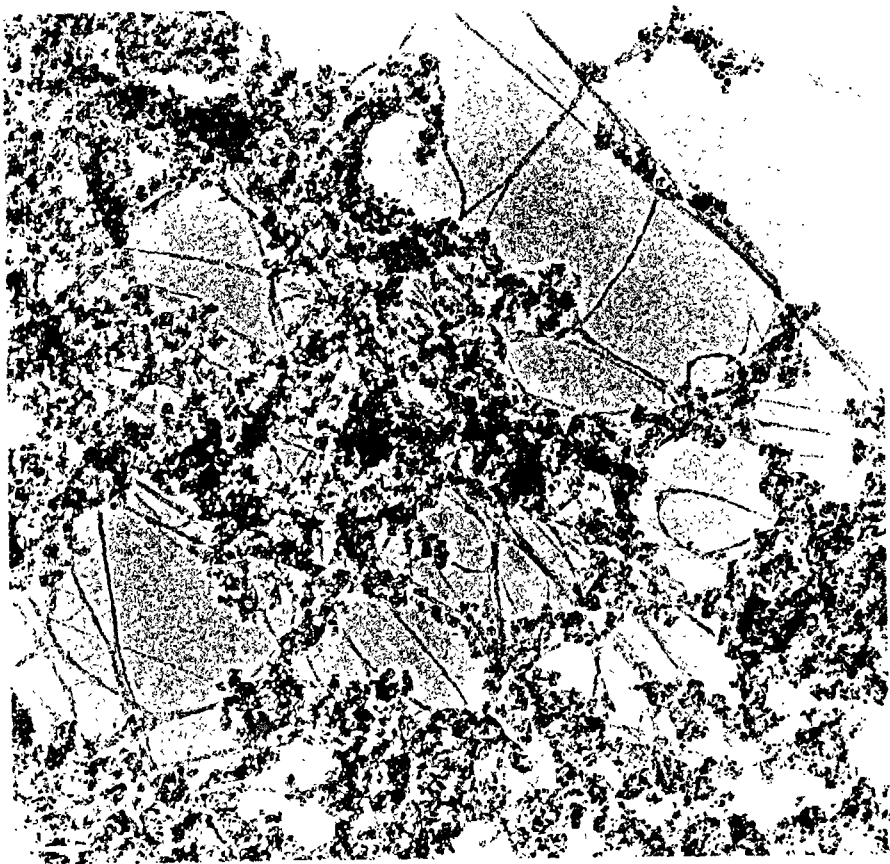


图27



图28