



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105696138 B

(45)授权公告日 2019.02.01

(21)申请号 201510907494.6

(22)申请日 2005.11.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105696138 A

(43)申请公布日 2016.06.22

(30)优先权数据

60/626,314 2004.11.09 US

60/666,351 2005.03.30 US

60/702,444 2005.07.26 US

(62)分案原申请数据

200580046210.3 2005.11.09

(73)专利权人 得克萨斯大学体系董事会

地址 美国得克萨斯

(72)发明人 张梅 房少立 R·H·鲍曼

A·A·扎希多夫 K·R·阿特金森

A·E·阿利耶夫 S·利

C·威廉斯

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 曹珂琼

(51)Int.Cl.

D02G 3/16(2006.01)

D02G 3/28(2006.01)

B01L 3/00(2006.01)

B82Y 10/00(2011.01)

C01B 32/16(2017.01)

C04B 35/622(2006.01)

C04B 35/628(2006.01)

H01G 11/36(2013.01)

H01L 51/00(2006.01)

H01L 51/52(2006.01)

(56)对比文件

CN 1483667 A, 2004.03.24,

JP 特开2004-149996 A, 2004.05.27,

JP 特开2003-303540 A, 2003.10.24,

CN 1339810 A, 2002.03.13,

审查员 常杰

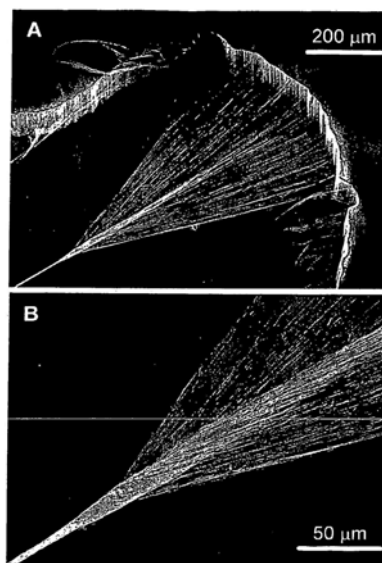
权利要求书2页 说明书111页 附图110页

(54)发明名称

纳米纤维纱线、带和板的制造和应用

(57)摘要

本发明涉及一种用于生成纳米纤维带或板的工艺,所述工艺包括以下步骤(a)布置纳米纤维以提供基本平行的纳米纤维阵列,该纳米纤维阵列在该纳米纤维阵列内具有纤维间连接性;以及(b)从所述纳米纤维阵列拉伸所述纳米纤维作为带或板,而基本上不对所述带或板加捻,其中所述带或板的宽度至少约1毫米。本发明还涉及纳米纤维纱线、带和板的制造工艺、装置及其应用。



1. 一种用于连续地生产纳米纤维板、带或者纱线的工艺,该工艺包括:

在基体上的炉生长区域中合成纳米纤维林,其中所述纳米纤维林包括纳米纤维的平行阵列,并且在所述纳米纤维林具有的基底面积中,由纳米纤维占据的最大百分比在4%之上;并且

从所述纳米纤维林中拉伸所述纳米纤维以形成初级组件,该初级组件为板、片或者纱线,其中所述基体从所述炉生长区域连续地运动到所述纳米纤维林中的纳米纤维被拉伸的区域中。

2. 根据权利要求1所述的工艺,其中,当所述初级组件是带或者板时,在没有加捻的情况下进行拉伸,当所述初级组件是纱线时,拉伸包括加捻。

3. 根据权利要求1所述的工艺,其中,所述基体相对于所述炉生长区域运动。

4. 根据权利要求1所述的工艺,其中,所述基体是柔性的。

5. 根据权利要求1所述的工艺,其中,所述基体是柔性带或者附装到运动带。

6. 根据权利要求1所述的工艺,其中,之上合成有所述纳米纤维林的所述基体是鼓,并且所述纳米纤维从所述鼓拉伸。

7. 根据权利要求1所述的工艺,还包括将所述初级组件卷绕或者沉积在第二基体上。

8. 根据权利要求1所述的工艺,其中,拉伸所述纳米纤维产生纳米纤维带,并且其中,所述纳米纤维带被层叠至第二纳米纤维带以形成纳米纤维板。

9. 根据权利要求8所述的工艺,其中,所述层叠涉及从包括化学结合剂、电子束、热处理、离子束、射频辐射、微波辐射及以上的组合的组中选择的层叠手段。

10. 根据权利要求1所述的工艺,其中,所述纳米纤维林通过化学气相沉积而合成。

11. 根据权利要求1所述的工艺,其中,所述纳米纤维林通过以下来致密化:吸收包括易挥发成分的液体,随后使所述液体的易挥发成分挥发。

12. 根据权利要求1所述的工艺,其中,所述纳米纤维从包括水铝英石纳米纤维、碳纳米管、掺杂碳纳米管、SiC纳米纤维、MgB₂纳米纤维、碳掺杂MgB₂纳米纤维、Bi纳米纤维、二元III-V族元素的纳米纤维、Si纳米纤维、ZnO纳米纤维、硒纳米纤维、氟化纳米纤维、Mo、S和I三者的化合物的纳米纤维、及以上的组合的组中选择。

13. 根据权利要求1所述的工艺,其中,所述纳米纤维包括碳纳米管。

14. 一种用于连续地生产纳米纤维板、带或者纱线的工艺,该工艺包括:

在基体上的炉生长区域中合成纳米纤维林,其中所述纳米纤维林包括纳米纤维的平行阵列,该阵列具有一定程度的纤维间互连性,并且在所述纳米纤维林具有的基底面积中,由纳米纤维占据的最大百分比在4%之上;并且

从所述纳米纤维林中拉伸所述纳米纤维以形成初级组件,该初级组件为板、片或者纱线,其中所述基体从所述炉生长区域连续地运动到所述纳米纤维林中的纳米纤维被拉伸的区域中;并且

用液体渗透所述初级组件,并随后从所述初级组件蒸发所述液体,其中所述渗透和蒸发至少部分致密化所述初级组件。

15. 根据权利要求14所述的工艺,其中,用液体渗透包括从由蒸气凝结、吸收液体、暴露到液体的气凝胶及以上的组合所组成的组中选择的方法。

16. 根据权利要求14所述的工艺,其中,所述液体包括水、丙酮、乙醇、甲醇、异丙醇、甲

苯、氯仿、氯苯及以上的组合中的至少一种。

17. 根据权利要求14所述的工艺,其中,所述基体是柔性的。

18. 根据权利要求14所述的工艺,其中,所述基体是柔性带或者附装至运动带。

19. 根据权利要求14所述的工艺,其中,所述基体是鼓。

20. 根据权利要求14所述的工艺,其中,当所述初级组件是带或者板时,在没有加捻的情况下进行拉伸,当所述初级组件是纱线时,拉伸包括加捻。

21. 根据权利要求14所述的工艺,其中,所述纳米纤维包括碳纳米管。

22. 一种用于生成纳米纤维板、带或纱线的工艺,所述工艺包括:

(a) 在基体上形成纳米纤维的图案化组件,其中,纳米纤维的图案化组件包括至少两个相邻的条的纳米纤维林,纳米纤维林包括基本上平行的纳米纤维,并且在所述纳米纤维林具有的基底面积中,由纳米纤维占据的最大百分比在4%之上,并且所述相邻的条的纳米纤维林由以下特性中的至少之一限定的区域分隔:基本上没有纳米纤维、不同类型的纳米纤维、不同高度的纳米纤维、存在涂层与否或涂层类型不同的纳米纤维、不同化学处理的纳米纤维、以及以上的组合;以及

(b) 从纳米纤维的图案化组件拉伸所述纳米纤维以形成是板、带或纱线的初级组件。

纳米纤维纱线、带和板的制造和应用

[0001] 本申请是于2013年4月27日提交的、申请号为201310153933.X 的发明专利申请的分案申请。

[0002] 本工作得到Defense Advanced Research Projects Agency/US Army Research Office grant W911NF-04-1-0174、Texas Advanced Technology Program grant 009741-0130-2003、以及Robert A.Welch Foundation的支持。

[0003] 相关申请的交叉引用

[0004] 本专利申请要求享有以下美国临时专利申请的优先权：2004年11月9日递交的No.60/626,314；2005年3月30日递交的No.60/666,351；2005年7月26日递交的No.60/702,444。

技术领域

[0005] 描述了用于对包括纳米纤维的高性能加捻、假捻和无捻纱线进行纺纱以及用于拉伸包括纳米纤维的板和带的方法和装置。描述了这些纱线、带和板的成形制品、复合物和应用。

背景技术

[0006] 商业合成方法用作为烟灰状材料的单壁碳纳米管 (SWNT) 或多壁碳纳米管 (MWNT) 生成纳米纤维。在此烟灰中单个碳纳米管的强度和弹性模量公知异常地高,对于约1.4nm直径的SWNT这两个参数分别为 $\sim 37\text{GPa}$ 和 $\sim 0.64\text{TPa}$ (R.H.Baughman, A.A.Zakhidov, and W. A.de Heer, Science 297, 787-792 (2002))。与需要强而轻材料的应用相关,单个SWNT的密度正则化模量和强度甚至更加令人印象深刻,分别比高拉伸强度钢丝的高 ~ 19 和 ~ 54 倍。

[0007] 阻碍这些和其它纳米纤维的应用的一个关键问题在于,需要用于将这些纳米纤维组装成有效利用纳米纤维特性的长纱线、板和成形制品的方法。因为这些纳米纤维可以产生除机械特性之外的其它功能性,所以需要方法来提高由纳米纤维制成的纤维的机械特性,而不会影响这些其它功能性。这些其它功能性与机械功能性结合起来使得纤维成为多功能的,其重要示例有电致变色、导电和导热、机电致动以及电能存储。

[0008] 已知用于在固体基体上生长作为平行排列纤维林的单壁和多壁纳米管、以及利用MWNT林用于制造纳米纤维组件的工艺的方法,参见K.Jiang et al., Nature 419, 801 (2002) 和美国专利申请公开No. 20040053780 (2004年3月18日)。但是,所得到的组件非常脆弱,所以它们无法用于需要任何较高水平拉伸强度的应用。

[0009] 尽管在对含SWNT或MWNT的聚合物溶液或聚合物熔融物进行纺纱中已经有了进步,但当纳米管含量高于10%很多时,熔融物粘度变得对于传统的熔融物或溶液纺纱过高。然而,对于聚合物溶液纺纱的SWNT已获得了令人印象深刻的机械特性,这很大程度上可以归因于纳米管的机械特性 (参见S.Kumar et al. Macromolecules 35, 9039 (2002) 和 T.V.Sreekumar et al., Advanced Materials 16, 58 (2004))。聚合物熔融物和聚合物溶液纺纱两者的另一问题是聚合物中纳米管的量不足以对诸如导热和导电性之类的特性有效

地作出贡献。此外,单个纳米管的独特机械特性被削弱,因为目前纤维的主要成分是聚合物。

[0010] A.Lobovsky等人(美国专利No.6,682,677)描述了一种鞘-核熔融纺纱工艺,试图避免由熔融纺纱纱线中碳纳米管的低浓度导致的常见限制。该工艺涉及在聚丙烯基体中熔融混合30%重量的极大直径碳MWNT(直径150—200nm且长度50—100微米)。该纳米管/聚合物混合物被成功纺为含聚丙烯作为核的鞘/核聚合物的鞘。尽管鞘中纳米管/聚合物的混合物具有高粘度且固化合成物是脆性的,但聚合物核的存在允许在鞘中对纳米管进行纺纱以及随后的局部对齐排列。聚丙烯的高温分解留下中空的纳米管纱线(外径0.015英寸且内径0.0084英寸)。为了增大中空纳米管纱线的强度,使用化学气相沉积(CVD)工艺涂覆碳。甚至在此CVD涂覆工艺之后,中空纳米管纱线仍具有低的强度和低的模量,并且相当脆(参见Lobovsky等人的美国专利 No.6,682,677)。

[0011] 一种基于凝胶的工艺使得能够对SWNT/聚乙烯醇复合物的连续纤维进行纺纱(B.Vigolo et al., Science 290,1331(2000); R.H. Baughman, Science 290,1310(2000); B.Vigolo et al., Applied Physics Letters 81,1210(2002); A.Lobovsky, J.Matrunich, M.Kozlov, R.C. Morris和R.H.Baughman, 美国专利No.6,682,677;以及A.B. Dalton et al., Nature 423,703(2003))。该工艺现有的问题来自以下情况,即纳米管与聚乙烯醇(PVA)同时相结合组装来形成凝胶纤维,这些凝胶纤维被转换为固体纳米管/PVA纤维。于是此PVA会干扰碳纳米管之间的电和热接触。可以通过高温分解去除PVA,但这严重影响了纤维的机械特性。

[0012] 不幸的是,由以上凝胶纺纱工艺制造的含聚合物纤维无法用于作为浸入电解液中的电极的应用,因为这些纤维显著膨胀(100%或更多)而失去了其大部分干燥状态下的模量和强度。该工艺意味着这些含聚合物纤维无法用于使用电解液的非常重要的应用中,例如在超级电容器和机电致动器中(R.H.Baughman, Science 290,1310(2000))。

[0013] 在另一工艺中(V.A.Davis等人,美国专利申请公开No. 20030170166),首先将SWNT在100%硫酸中分散并随后湿纺到乙醚凝结浴中。虽然是高导电的(W.Zhou et al., Journal of Applied Physics 95,649(2004)),但这样制备的纱线的特性会受到影响,部分由于与硫酸接触过长所导致的SWNT的部分劣化。该劣化可以部分通过真空中的高温热退火而逆转,但仍对实际的应用产生严重的阻碍。而且,直接形成聚合物组件的任何基于溶液或熔融物的处理方法都会由于与聚合物分散相关联的粘度增大以及纳米管卷绕所形成的具有很小纳米管方位的小球,而被限制到短的纳米管长度(通常几个微米)。

[0014] Y.Li等人(Science 304,276(2004))报道MWNT纱线可以在通过CVD合成纳米管的过程中直接从非定向碳纳米管气凝胶(aerogel)形成。虽然得到了加捻纱线,但纳米管长度($\sim 30\mu\text{m}$)对纱线直径的比值是大约一致的,这意味着无法获得由于加捻产生的横向力所导致的重要性质提高。

[0015] 将微米直径的纤维捻到一起制成机械特性提高的加捻纱线在现有技术中是公知的,并在几千年以来已经广泛使用。但是,在现有技术中还未设计出成功的装置用于对直径比现有技术的加捻纱线小一千倍或更多的纳米纤维实现纱线加捻的潜在优点。与典型商业毛(精纺的)和棉纱的横截面中有40—100个纤维相比,在 $5\mu\text{m}$ 直径的纱线的横截面中约有十万个单独的纳米纤维。将此庞大数量的纳米纤维组织起来形成由于加捻具有有用特性的

加捻纱线是一个巨大的挑战,本发明的教导将描述必须实现的结构特征以及如何实现。

[0016] 由于纳米纤维纱线的现有技术的这些问题,重要的应用还未在商业上实现,例如碳纳米管人造肌肉(R.H.Baughman et al., Science 284, 1340 (1999) 和美国专利No.6, 555,945)、碳纳米管纱线超级电容器、包括碳纳米管的结构复合物、以及包括高强度且高导电纳米纤维纱线的电子纺织品。

[0017] 现有技术中还未开发出用于连续生产没有聚合物或其它结合剂的强纳米管带和板的方法,尽管所述板对不同的应用相当有价值。现有技术的碳纳米管板一般使用古老造纸技术的变型来制造,通常通过分散在水中的纳米管进行长达一周的过滤并将干燥的纳米管作为层从过滤器剥离(参见A.G.Rinzler et al., Applied Physics A 67, 29 (1998) 和 M.Endo et al. Nature 433, 476 (2005))。过滤路线的有趣的变型提供了高透明且高传导的超薄纳米管板(参见Z.Wu et al., Science 305, 1273 (2004) 和 L.Hu, D.S.Hecht, G. **Grüner**, Nano Letters 4, 2513 (2004))。虽然过滤产生的板正常情况下在板平面内是各向同性的,但通过在过滤期间施加高磁场(J.E.Fischer et al., J. Applied Phys. 93, 2157 (2003))以及机械地摩擦竖直捕获在过滤器孔中的纳米管(W.A.De Heer et al., Science 268, 845 (1995))会得到部分纳米管对齐排列的板。在其它进展中,已经从无定向纳米管气凝胶制造出或者脆弱或者具有未报道强度的纳米管板(Y.Li, I.A.Kinloch, A.H.Windle, Science 304, 276 (2004), 通过Langmuir-Blodgett沉积(Y.Kim et al., Jpn. J. Appl. Phys. 42, 7629 (2003)), 通过从发烟硫酸铸塑(T.V. Sreekumar et al., Chem. Mater. 15, 175 (2003))以及通过旋涂(H. Ago, K. Petritsch, M.S.P. Shaffer, A.H.Windle, R.H.Friend, Adv. Mat. 11, 1281 (1999))。

[0018] 对于电子器件应用,需要结合透明度、导电性、柔性和强度的纳米纤维板。应用需求包括例如发光二极管(LED)、光伏电池、平板液晶显示器、“智能”窗户、电致变色伪装和相关应用。

[0019] Eikos公司开发了一种基于碳纳米管的透明导电涂层(P.J. Glatkowski and A.J.David, W02004/052559 A2 (2004))。他们使用涉及单壁碳纳米管墨水的基于溶液的技术。由N.Saran等人使用溶液沉积方法制成包括聚合物结合剂的透明碳纳米管(CNT)膜(Journal American Chemical Society Comm. 126, 4462-4463 (2003))。而且,已经由A.G.Rinzler和Z.Chen制成透明SWNT电极(美国专利申请公开No.US2004/0197546)。A.G.Rinzler注意到SWNT膜在可见光范围和近红外(NIR)范围(3-5 μ m)中的高透光性(A.G.Rinzler and Z.Chen, Transparent electrodes from single wall carbon nanotubes, US2004/0197546)。

[0020] 所有这些处理方法都是基于液体的,没有一种方法提供高强度的透明纳米纤维电极材料或者在透明时可以自支持的材料。而且,这些方法没有一种提供具有有用的面内各向异性特性的基于纳米管的电极,这些特性例如各向异性导电和导热性以及偏振光的能力。

[0021] 有报道关于在**Grätzel**光电化学电池中成功应用非透明碳纳米管膜作为反电极,该电池使用液相或固相电解质(参见K.-H.Jung et al., Chemistry Letters 864-865 (2002); 以及S.-R.Jang et al., Langmuir 20, 9807-9810 (2004))。但是,高强度的透明纳

米纤维电极还无法用于染料敏化太阳能电池 (dye solar cell, DSC), 尽管对其需求是明显的, 特别是对于柔性固态DSC。

[0022] 此外, 上述方法没有一种解决电荷从这种透明CNT涂层集中或注入有机电子器件的问题, 该有机电子器件包括有机发光二极管 (OLED)、光学场效应晶体管 (OFET)、太阳能电池等等。该问题要求用于电子注入的极低功函数 (w.f.) 或用于空穴注入的高w.f.。

[0023] 公知纳米纤维特别是碳纳米纤维可用作平板显示器、灯、提供过电压保护的气体放电管、以及x射线和微波发生器的电场发射源 (参见W.A.de Heer, A.Chatelain, D.Ugarte, Science 270, 1179 (1995); A.G. Rinzler et al., Science 269, 1550 (1995); N.S.Lee et al., Diamond and Related Materials 10, 265 (2001); Y.Saito and S.Uemura, Carbon 38, 169 (2000); R.Rosen et al., Appl.Phys.Lett.76, 1668 (2000); 以及H. Sugie et al., Appl.Phys.Lett.78, 2578 (2001))。含碳纳米管的电极与阳极之间施加的电势由于纳米纤维顶端的小半径和纳米纤维的长度而产生高的局部场。这些局部场使电子从纳米管顶端隧穿到真空。电场向着阳极引导场发射电子, 在阳极处所选的荧光体发出用于平板显示器应用的光, 并且 (对于更高的施加电压) 与金属靶的碰撞发出用于x射线管应用的x射线。

[0024] 已知用于在固体基体上产生作为平行排列纤维林的单壁和多壁纳米管、以及利用这些MWNT林作为阴极的方法 (S.Fan, Science 283, 512 (1999) and J.G.Wen et al., Mater.Res.16, 3246 (2001))。但是, 所得到的林组件在大电流负荷下具有各种不稳定性, 一个这种不稳定性是催化剂和碳的闪蒸, 接着是发生闪光和CNT从阴极转移到阳极, 从而摧毁阴极 (R.Nanjundaswamy et al., in Functional Carbon Nanotubes, edited by D.Carroll et al. (Mater.Res.Soc.Symp.Proc. 858E, Warrendale, PA, 2005))。尽管在玻璃基体上产生牢固的定向 CNT林方面已经有了进展 (例如摩托罗拉和三星), 但这样的林仍不是纳米纤维冷阴极的最佳解决方案。

[0025] 定向CNT阵列最具挑战性的问题之一是发射的非均匀性。由于屏蔽效应和CNT结构的偏差以及总的采样均匀性的问题, 在任何给定时间仅有非常少的一部分CNT进行发射。于是, 除非进行特殊处理 (例如化学或等离子), 来自这种CNT林阴极的发射通常主要是边缘发射和热点 (Y.Cheng, O.Zhou, C.R.Physique 4, (2003))。

[0026] 稳定性是仍待解决的第二个主要技术问题。通常有两个主要原因导致发射的不稳定, 即残余气体分子的吸附和CNT的焦耳加热 (J.-M. Bonard, et al., Appl.Phys.Lett.78, 2775 (2001), N.Y.Huang et al., Phys.Rev.Lett.93, 075501 (2004))。从CNT制造冷阴极的其它方法包括形成具有聚合物结合剂的复合物 (O.Zhou et al., Ace.Chem.Res. 35, 1045 (2002)), 其中CNT不是定向的。然而, 对于聚合物结合剂 /SWNT冷阴极已经获得了令人印象深刻的发射特性。场屏蔽效应似乎仅仅由于其统计分布而不会在随机定向的CNT中起关键作用。而且, 在这些类型的发射器中, 可能出现显著提高场发射特性的场致排列。但是, 在这些类型的发射器中也存在对CNT的定向林所存在的相同问题。

[0027] 聚合物结合剂/CNT阴极的问题是聚合物中纳米管的量不足以对场电子发射以及诸如导热和导电性之类的特性有效地作出贡献 (从而结合剂被热和电流破坏)。此外, 单个纳米管的独特电子特性被削弱, 因为目前阴极的主要成分是聚合物结合剂。于是, 稳定场发射电流的上限显著降低。

[0028] 阻碍这些碳纳米管 (CNT) 冷阴极的应用的一个关键问题是需要将这些纳米管组装到足够强且合适成形的宏观安装系统的框架中的方法,使得可以有效利用CNT用于场发射的特性。

发明内容

[0029] 本发明涉及纳米纤维纱线、制造所述纱线的方法和所述纱线的应用。另外的实施例提供用于拉伸纳米纤维带以及具有任意大宽度的板。重要的是,此纱线纺纱以及板和带拉伸技术可以扩展来生产不同纳米纤维材料的各种纱线、板和带,以用于多种应用和装置。

[0030] 在一些实施例中,本发明的用于纺织包括纳米纤维的纱线的工艺包括以下步骤:
(a) 将纳米纤维布置成阵列以提供绕其对齐轴线能够发生加捻的初级组件,所述阵列从包括 (i) 对齐阵列和 (ii) 向着绕所述对齐轴线的对齐收敛的阵列的组中选择; (b) 绕所述初级组件的所述对齐轴线加捻以生成加捻纱线;以及 (c) 通过从包括以下技术的组中选择的技术收集所述加捻纱线: (i) 将所述加捻纱线卷绕在锭子上, (ii) 将所述加捻纱线沉积在基体上,以及 (c) 将所述加捻纱线结合到另一结构中;其中 (i) 所述纳米纤维的主要部分在与纳米纤维轴线正交方向上的最大厚度小于约500nm, (ii) 所述纳米纤维在最薄的侧向厚度方向上的最小长度一厚度比值至少约为100, (c) 纳米纤维长度对加捻纱线周长的最小比值大于约为5,并且 (iv) 直径为D的所述加捻纱线在一个方向上每加捻纱线长度的最大引入捻度至少约 $0.06/D$ 转。在一些实施例中,布置的步骤涉及拉伸工艺。

[0031] 在纱线收集之前或之后,单股纱线中一个方向上的捻度可以在用于各种有用目的的处理中的另一阶段处由相反方向上的捻度补偿,这些目的例如 (a) 通过将它们折叠到自身上来层叠纱线以及 (b) 形成其中纳米管未加捻或最小加捻的复合或焊接结构。由初始引入的捻度提供的优点可以是纱线致密化和/或纱线强度的增大,这使得能够在初始处理期间在纱线上施加增大的力。

[0032] 在一些实施例中,本发明的用于纺纱纱线的工艺包括以下步骤: (a) 提供初级前组件,其中所述初级前组件包括基本平行的纳米纤维阵列; (b) 从所述初级前组件拉伸以提供具有对齐轴线的所述纳米纤维的初级组件,绕所述对齐轴线能够发生加捻,其中所述初级组件从包括以下的组中进行选择: (i) 对齐阵列和 (ii) 向着绕所述对齐轴线的对齐收敛的阵列;以及 (c) 绕所述初级组件的所述对齐轴线加捻以生成加捻纱线。

[0033] 在一些实施例中,本发明涉及一种用于生成包括纳米纤维的纱线的装置,所述装置可操作来执行包括以下步骤的工艺: (a) 提供初级前组件,其中所述初级前组件包括基本平行的纳米纤维阵列; (b) 从所述初级前组件拉伸以提供具有对齐轴线的纳米纤维的初级组件,绕所述对齐轴线能够发生加捻,其中所述初级组件从包括以下的组中进行选择: (i) 对齐阵列和 (ii) 向着绕所述对齐轴线的对齐收敛的阵列;以及 (c) 绕所述初级组件的所述对齐轴线加捻以生成加捻纱线。

[0034] 在一些实施例中,本发明涉及一种用于生成包括纳米纤维的纱线的装置,所述装置包括: (a) 初级前组件,其中所述初级前组件包括基本平行的纳米纤维阵列; (b) 附装到所述初级前组件的拉伸机构,其中所述拉伸机构可操作来从所述初级前组件拉伸以提供具有对齐轴线的纳米纤维的初级组件,绕所述对齐轴线能够发生加捻,其中所述初级组件从包括以下的组中进行选择: (i) 对齐阵列和 (ii) 向着绕所述对齐轴线的对齐收敛的阵列;以及

(c) 加捻机构,其中所述加捻机构可操作来绕所述初级组件的所述对齐轴线加捻以生成加捻纱线。

[0035] 在一些实施例中,本发明涉及一种用于生成纳米纤维带或板的工艺,所述工艺包括以下步骤:(a) 布置纳米纤维以提供在纳米纤维阵列内具有纤维间连接性的基本平行的纳米纤维阵列;以及(b) 从所述纳米纤维阵列拉伸所述纳米纤维作为带或板,而基本上不对所述带或板加捻,其中所述带或板的宽度至少约1毫米。

[0036] 在一些实施例中,本发明涉及一种用于生成纳米纤维带或板的装置,所述装置可操作来执行包括以下步骤的工艺:(a) 布置纳米纤维以提供在纳米纤维阵列内具有纤维间连接性的基本平行的纳米纤维阵列;以及(b) 从所述纳米纤维阵列拉伸所述纳米纤维作为带或板,而基本上不对所述带或板加捻,其中所述带或板的宽度至少约1毫米。

[0037] 在一些实施例中,本发明涉及一种用于生成纳米纤维带或板的装置,所述装置包括:(a) 基本平行的纳米纤维阵列,在纳米纤维阵列内具有纤维间连接性;以及(b) 拉伸机构,其中所述拉伸机构可操作来从所述纳米纤维阵列拉伸所述纳米纤维作为带或板,而基本上不对所述带或板加捻,其中所述带或板的宽度至少约1毫米。

[0038] 在一些实施例中,本发明涉及一种纳米纤维单股纱线,在纳米纤维单股纱线的1平方微米横截面中包括至少约1万根纳米纤维,其中:(a) 所述纳米纤维单股纱线的长度至少约1米;(b) 所述纳米纤维单股纱线的直径小于约10微米;并且(c) 所述纳米纤维单股纱线的形式从包括未合股、合股及以上的组合的组中选择。

[0039] 在一些实施例中,本发明涉及一种工艺,包括以下步骤:(a) 选择包括纳米纤维的多孔纱线;(b) 将所述纱线打结以形成打结纱线;以及(c) 通过将所述打结纱线暴露到物质中来获得对所述纱线的区域选择性材料操纵,所述物质从包括以下的组中选择:气体;蒸气;等离子体;液体;溶液;流体分散;超临界液体;熔融物;产生电化学沉积、电化学材料移除、电化学聚合的条件;及以上的组合。

[0040] 在一些实施例中,本发明涉及一种用于制造可变形纳米纤维板或带的工艺,包括以下步骤:(a) 从包括可弹性变形基体、可电变形基体及以上的组合的组中选择基体;(b) 伸长所述基体以形成变形基体,其中伸长从包括弹性伸长、电伸长及以上的组合的组中选择;(c) 将纳米纤维板或带粘性涂覆到所述变形基体;以及(d) 在所述粘性涂覆步骤之后使得所述伸长能够至少部分恢复。

[0041] 在一些实施例中,本发明涉及一种用于将可弹性变形纳米纤维板嵌入在两根弹性聚合物板之间的工艺,包括:

[0042] (a) 选择第一弹性聚合物板;(b) 弹性伸长所述第一弹性聚合物板以形成变形基体;(c) 将纳米纤维板粘性涂覆到所述变形基体;(d) 在所述粘性涂覆步骤之后使得所述弹性伸长能够至少部分恢复;(e) 当所述第一弹性聚合物板处于松弛或部分松弛状态时,将用于第二弹性聚合物板的树脂前驱体涂覆到所述纳米纤维板;以及(f) 在所述第一弹性聚合物板处于松弛或部分松弛状态的同时,使所述树脂前驱体固化以形成所述第二弹性聚合物板。

[0043] 在一些实施例中,本发明涉及一种用于纺织包括纳米纤维的纱线的工艺,所述工艺包括以下步骤:(a) 从纳米纤维林拉伸包括对齐纳米纤维的初级组件,其中拉伸方向与所述林中纳米纤维的对齐方向之间的角度在约90度到约5度之间;以及(b) 绕大体与所述初级

组件的纳米纤维对齐的轴线对纳米纤维的初级组件加捻,以生成加捻纳米纤维纱线。

[0044] 在一些实施例中,本发明涉及一种用于纺织包括纳米纤维的纱线的工艺,所述工艺包括以下步骤:(a)从所合成的纳米纤维的阵列拉伸以形成包括多个大体对齐纳米纤维的初级组件,其中来自所述纳米纤维阵列的纳米纤维在所述拉伸步骤期间依次相连、在所述拉伸步骤期间保持连接、或者以上的组合;以及(b)绕大体与所述纳米纤维对齐的轴线对对齐纳米纤维的初级组件加捻,以生成加捻纳米纤维纱线,其中主要的纳米纤维的长度至少是所述加捻纳米纤维纱线的周长的5倍。

[0045] 在一些实施例中,本发明涉及一种制造包括纳米纤维的加捻纱线的工艺,所述工艺包括以下步骤:(a)使用基于液体的方法纺出包括重量至少占20%的纳米纤维的纳米纤维纱线,以及(b)绕纱线方向加捻以提供加捻纱线。

[0046] 在一些实施例中,本发明涉及一种用于从纳米纤维林生成纳米纤维带或板的工艺,包括以下步骤:(a)生成包括纳米纤维的纳米纤维林,其中所述纳米纤维林适合于从所述纳米纤维林拉伸带或板,其中所述带或板的宽度至少约1毫米,并且其中所述纳米纤维林具有侧壁;(b)将附件连接到所述纳米纤维林的侧壁或侧壁附近;以及(c)通过在所述附件上拉伸而从所述纳米纤维林拉伸所述纳米纤维带或板。

[0047] 在一些实施例中,本发明涉及一种工艺,包括以下步骤:(a)生成包括纳米管的碳纳米管林,其中所述碳纳米管林适合于从所述碳纳米管林拉伸带或板,其中所述带或板的宽度至少约1毫米,并且其中所述碳纳米管林具有侧壁;(b)将附件连接到所述碳纳米管林的侧壁或侧壁附近;(c)通过在所述附件上拉伸而从所述碳纳米管林拉伸所述纳米纤维带或板,其中所述带或板是高定向的气凝胶带或板;以及(d)用液体渗透所述板或带,并随后从所述板或带蒸发所述液体,其中所述渗透和蒸发至少部分致密化所述板或带并形成致密化板或带。

[0048] 在一些实施例中,本发明涉及一种用于加强包括纳米纤维的纱线、带或板的工艺,其中所述工艺包括以下步骤:(a)将液体渗透到所述纱线、带或板中;以及(b)从所述纱线、带或板蒸发液体以加强所述纱线、带或板。

[0049] 在一些实施例中,本发明涉及一种加强包括纳米纤维的纱线的工艺,所述工艺包括以下步骤:(a)在第一方向上加捻所述纱线;以及(b)在第二方向上加捻所述纱线,其中所述第二方向与所述第一方向相反,且所述第一和第二方向上的净捻度约为零。

[0050] 在一些实施例中,本发明涉及一种用于生成加捻纳米纤维纱线的装置,其中所述装置包括:(a)纳米纤维的供应器;(b)用于将纳米纤维从所述供应器传输到收集器的传输管;(c)收集来自所述供应器的纳米纤维的收集器,其中所述收集器可旋转;以及(d)在所述收集器旋转的同时从所述收集器抽出加捻纳米纤维纱线的卷绕器,从而当从所述收集器抽出加捻纳米纤维纱线时,将所述收集器内的纳米纤维加捻以形成加捻纳米纤维纱线。

[0051] 在一些实施例中,本发明涉及一种用于生成加捻纳米纤维纱线的工艺,其中所述工艺包括:(a)连续供应纳米纤维到收集器;(b)旋转所述收集器以形成大体平行纳米纤维的组件;(c)从所述组件形成纳米纤维纱线;以及(d)从所述组件抽出所述纳米纤维纱线,其中由于所述收集器的旋转而对纱线加捻,以形成加捻纳米纤维纱线。

[0052] 在一些实施例中,本发明涉及一种用于生成加捻纳米纤维纱线的装置,所述装置可操作来执行包括以下步骤的工艺:(a)连续供应纳米纤维到收集器;(b)旋转所述收集器

以形成大体平行纳米纤维的组件；(c) 从所述组件形成纳米纤维纱线；以及 (d) 从所述组件抽出所述纳米纤维纱线，其中由于所述收集器的旋转而对纱线加捻，以形成加捻纳米纤维纱线。

[0053] 在一些实施例中，本发明涉及一种包括对齐传导通道的阵列的器件，其中 (a) 所述传导通道可操作于定向传输从包括电子、离子、声子及以上的组合的组中选择的种类；以及 (b) 所述传导通道由从包括带、板、纱线及以上的组合的组中选择的形式的纳米纤维提供。

[0054] 在一些实施例中，本发明涉及一种方法，包括以下步骤：(a) 提供从包括带、板、纱线及以上的组合的组中选择的形式的定向纳米纤维；以及 (b) 使用所述定向纳米纤维作为传导通道的阵列，以用于定向传输从包括电子、离子、声子及以上的组合的组中选择的种类。

[0055] 在一些实施例中，本发明涉及一种器件，包括：(a) 阴极，其中所述阴极包括从含纱线、带、板及以上的组合的组中选择的形式的纳米纤维；以及 (b) 阳极，其中低气压区域分隔所述阳极和所述阴极。

[0056] 在一些实施例中，本发明涉及一种器件，包括：(a) 可操作于场发射的冷阴极，所述冷阴极包括从含纱线、带、板及以上的组合的组中选择的形式的纳米纤维，其中所述形式通过包括以下步骤的工艺制成：(i) 将纳米纤维布置成对齐阵列以提供初级组件，所述阵列中具有足够的纤维间互连性；以及 (ii) 从所述初级组件拉伸作为电极材料的纳米纤维；以及 (b) 阳极，其中低气压区域分隔所述阳极和所述阴极。

[0057] 在一些实施例中，本发明涉及一种沿着长度图案化纳米纤维板的工艺，所述工艺包括从含以下技术的组中选择的图案化技术：光聚合；光刻；电子束诱导聚合物反应；压力诱导材料转移；液体、气相和等离子体处理以沉积、移除和转化材料；及以上的组合。

[0058] 在一些实施例中，本发明涉及一种光电子器件，包括：(a) 第一电极，所述第一电极包括从含纱线、带、板及以上的组合的组中选择的形式的纳米纤维；(b) 可操作地与所述第一电极相连的活性层；以及 (c) 可操作地与所述活性层和所述第一电极相连的第二电极。

[0059] 在一些实施例中，本发明涉及一种光电子器件，包括：(a) 第一电极，所述第一电极包括从含带、板及以上的组合的组中选择的形式的纳米纤维，其中所述形式通过包括以下步骤的工艺制成：(i) 将纳米纤维布置成对齐阵列以提供初级组件，所述阵列中具有足够的纤维间互连性；以及 (ii) 从所述初级组件拉伸作为电极材料的所述纳米纤维；(b) 可操作地与所述第一电极相连的活性层；以及 (c) 可操作地与所述活性层和所述第一电极相连的第二电极。

[0060] 在一些实施例中，本发明涉及一种用于制造光电子器件的方法，所述方法包括以下步骤：(a) 提供包括以下的部件：(i) 可操作用作第一电极的自立透明纳米纤维材料，其中所述材料的形式从包括纱线、带、板及以上的组合的组中选择，并且其中所述材料构成大于约 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 的表面积；(ii) 可操作地与所述第一电极相连的活性材料层；和 (iii) 可操作地与所述活性材料和所述第一电极相连的第二电极；和 (b) 组装所述部件以可操作地形成所述光电子器件。

[0061] 在一些实施例中，纳米管纱线包括碳纳米管。本发明的这些碳纳米管纱线提供了独特特性和特性组合，例如极高的韧度，对结头处失效的抵抗力，高的导热和导电性，高的

可逆能量吸收,与其它具有相似韧度的纤维的百分之几的失效应变(strain-to-failure)相比高达13%的失效应变,对蠕变的极高抗性,甚至在450℃下在空气中加热一个小时时都保持强度,以及甚至在空气中照射也极高的辐射和UV抗性。另外,这些纳米管纱线可以被纺成直径1微米的纱线,并随意合股以通过形成双股、四股和更多股的纱线来增大其线性密度(即每纱线长度的重量)。

[0062] 在一些实施例中,纳米纤维是纳米卷。在一些实施例中,纳米纤维在加捻纺纱或者带或板拉伸工艺之前或之后化学或物理改性。在一些实施例中,纳米纤维纱线用于形成复合物。

[0063] 本发明的纳米纤维纱线可以用于各种不同应用。在一些实施例中,纺纱技术可以扩展来生成不同材料的各种纳米纤维和纳米带,这可以扩展应用范围。本发明的纳米纤维纱线的应用包括纺织品;电子器件;导电导线和缆线;电化学器件,例如基于纤维的超级电容器、蓄电池、燃料电池、人造肌肉和电致变色制品;场发射和白炽灯器件;保护衣物;组织支架应用;以及机械和化学传感器。

[0064] 从下面给出的详细说明将更加清楚本发明的优点。但是,应该理解在示出本发明优选实施例的同时,这些详细说明和具体示例仅作为解释给出,因为从此详细说明本领域技术人员将清楚在本发明精神和范围内的各种变化和修改。

附图说明

[0065] 为了更完整地理解本发明及其优点,现在结合附图参考以下说明,在附图中:

[0066] 图1是示出从纳米管林拉伸且同时使用所示电机高速加捻的纳米管纤维的光学显微图。

[0067] 图2示出在从MWNT林拉伸一加捻纺纱期间拉伸带合并成加捻纱线在两个不同放大比例(A和B)下的扫描电子显微镜(SEM)显微照片,其中~600μm宽的林条形成所示3.2μm直径的加捻纳米纤维纱线。

[0068] 图3示出(A)单股、(B)双股和(C)四股碳MWNT纱线以及(D)织造和(E)打结碳MWNT单股纱线的SEM图像。

[0069] 图4提供的SEM图像示出加捻碳MWNT单股纱线(底部)和双股纱线(顶部)保持捻度直到由于拉伸失效发生断裂的点处。

[0070] 图5示出(a)碳MWNT单股纱线、(b)双股MWNT碳纳米管纱线和(c)PVA渗透MWNT单股纱线的直到断裂的工程应力—应变曲线。

[0071] 图6示出双股多壁碳纳米管纱线中具有与纱线大约相同直径的上行结的SEM显微照片。

[0072] 图7示出在之前的机械调节后,在1.5%的应变范围上卸载和重新加载双股碳MWNT纱线时观察到的滞后应力—应变曲线(1%/分钟应变速率)。

[0073] 图8示出对于图7中的应力—应变循环,对于1.5%的循环应变(方块)和0.5%的循环应变卸载时的每循环的能量损耗对初始应变的关系。

[0074] 图9示出双股碳MWNT纱线的有效杨氏模量作为滞后循环的阶段的函数,其中相对总拉伸应变画出对于图7所示应力—应变循环计算出的有效纱线模量,并且其中圆和方块分别是卸载开始和结束时的有效模量,并且菱形和三角形分别是重新加载的开始和结束时

的。

[0075] 图10示出在拉伸双股MWNT纱线(顶部)和单股MWNT纱线(底部)期间直径的百分比变化和长度的百分比变化之间的关系,其中所使用的符号是:空心圆(初始拉伸)、实心菱形(第一次应力降低)、实心封闭圆(第二次应力增大)、实心三角形(第二次应力降低)、以及实心方形(应力增大直到纱线断裂),其中曲线是视线导向。

[0076] 图11示出螺旋卷绕到1mm直径的中空毛细管上的所纺碳MWNT带的照片,其中高透明度(来自于抵抗提供下层的卷绕厚度)通过在纳米管带卷绕毛细管之后的纸板上的3/4点线的易辨认示出。

[0077] 图12示出单股MWNT加捻纱线中上行结的SEM显微照片,其中从结移除的位置处、结入口处和结出口处以及结的体部中的相对纱线尺寸提供了可用于选择性区域渗透和反应的区域密度差,并且其中所示出的从结和结的其它区域迁移的偏离纳米管可以可选地用化学方法(例如通过使纱线通过明火)移除,并且如果像电子场发射的应用需要,这些偏离纳米管的密度可以通过机械处理或化学处理(包括导致纳米纤维断裂的化学处理)在纱线的不同区域中选择性地增大。

[0078] 图13示出在一根双股MWNT纱线中打的上行结的SEM显微照片,使得该结包括第二双股MWNT纱线,其中初始独立纱线之间的这种交叉可以用作电结和微流体结,并且其中两根纱线之间的相互作用程度(电接触阻抗和对微流体混和的抗性)可以通过打紧结而变化。

[0079] 图14示出CVD生成的卷曲碳纳米纤维的SEM显微照片,其可用于生成高可延伸的纳米纤维纱线。

[0080] 图15示出通过CVD工艺生成的280微米高的卷曲且对齐的纳米纤维的一段的SEM显微照片。

[0081] 图16是提供用于功能器件(例如基体释放的电子夹)的对接点的织物的示意图。

[0082] 图17是所纺MWNT带的照片,该带沉积在玻璃显微镜滑块的一侧上以制成透明导电板,其中标识印刷在位于导电层下方的白纸板上。

[0083] 图18是在惰性气氛室中电加热到白炽的双股加捻多壁纳米管纱线的图像。

[0084] 图19是示出用于根据本发明的一些实施例生成MWNT纱线的优选纺纱系统的线图,其中该图示出如何能够在无需显著增大纱线中张力的环、钢丝圈或帽的情况下形成纱线。

[0085] 图20是示出基体支架的细节的示意图,该基体支架在此情况下可选地使用6个基体,而纳米管可选地涂覆在基体的两侧上。

[0086] 图21是用手从纳米管林以1米/分钟的平均速率拉伸的自支承3.4cm宽的几米长的MWNT板的照片,其中板透明度通过MWNT板之后的NanoTech Institute标识的可见度示出。

[0087] 图22是相对于林平面成35°角的扫描电子显微镜(SEM)图像,捕获了被拉伸成板的MWNT林。

[0088] 图23是示出林中MWNT的配合90°旋转以形成强碳纳米管板的SEM显微照片。

[0089] 图24示出相对于R(300K)正则化的在真空中材料的板阻抗R(T)对温度的关系。小图示出在致密化之前(实心矩形)和之后(空心圆)对于林拉伸板在拉伸方向上,对于致密化林拉伸板在正交方向上(菱形),和对于林生长MWNT的过滤制造板(实心圆)的几乎相同的板阻抗的温度依赖性。

[0090] 图25示出对于单个MWNT板在致密化之后和之后对于偏振和未偏振光的光学透射率与波长的关系,其中箭头从未致密化试样的数据指向致密化试样的。

[0091] 图26示出对于致密化林拉伸MWNT板(空心圆)的噪声过滤密度(在空气中对10mA偏压测量)对频率的关系,比较普通过滤生成的MWNT板(实心圆)和具有相同40欧电阻的SWNT板(实心三角形)。虚线是符合 $1/f^\alpha$ 对频率(f)依赖性的数据,其中 α 分别是 0.98 ± 0.04 、 0.97 ± 0.02 和 1.20 ± 0.02 。温度 T 下的下限噪声过滤($4k_B T$ 与试样电阻 R 的乘积,其中 k_B 是玻尔兹曼常数)由水平点线示出。

[0092] 图27是通过叠置四个纳米管板制造的二维重新加强结构的SEM 显微照片,其中相邻板之间的定向有 45° 的偏移。

[0093] 图28是示出致密化固态制造MWNT板内小纤维的分叉的SEM 显微照片。

[0094] 图29示出从一个原始板切下并堆叠到一起以使得它们具有共同的纳米管定向方向拉伸MWNT板条的机械特性测量结果。(A) 工程应力对应变,示出含堆叠到一起的含不同数量的板条的试样的最大应力的出乎意料的小的变化。(B) 对于(A)的试样,最大力和相应应变作为堆叠板条的数量的函数。

[0095] 图30是示出支承毫米级水滴、桔子汁和葡萄汁的拉伸纳米管板的照片,其中毫米尺寸的滴的质量是接触的纳米管板的高达50,000倍。

[0096] 图31是示出用作发射偏振辐射的平面状白炽光源的自立、未致密化MWNT板(16mm $\times$ 23mm),其中未加热板(A)和白炽板(B)的背景颜色不同,这是由于来自光源后的白纸板的反射白炽光。

[0097] 图32示出在初始拉伸方向上增加非弹性2.5%的伸展之后,在平行于($\parallel$)或垂直于($\perp$)拉伸的未致密化MWNT板的拉伸方向上的光谱辐射。小图示出半对数尺度上的此数据。下面的实线(大部分由于与数据点重合而看不清)和数据符合 $T=1410K$ 的假设黑体辐射。

[0098] 图33是通过微波加热夹在中间的拉伸MWNT板而焊接在一起的两个5mm厚的Plexiglas板的照片,其中此焊接工艺保持纳米管板的导电性、纳米管定向和透明度。

[0099] 图34提供包括附装到透明粘性带(来自3M Corporation的Scotch Packaging Tape)的未致密化MWNT板的导电和微波吸收贴花的照片,其中贴花的透明度通过标识和印在贴花下方的纸板上的“UTD”示出。此贴花在底部图中折叠(并使用纸夹保持在一起)作为试验,示出板电阻几乎不受折叠的影响。

[0100] 图35示出附装MWNT板的硅橡胶板的100%伸长导致MWNT 板的板电阻的很小变化(未对从伸展到收缩状态的几何形状变化校正)。

[0101] 图36是试样透明固态制造MWNT板作为孔注入电极的有机发光二极管(OLED)的照片。

[0102] 图37示出一个基体上的MWNT板中的MWNT可以机械转移以在另一基体上生成印刷图像(“UTD NanoTech”)。此转移在基本不损失纳米管定向的情况下发生。左边的图像示出在转移工艺之后附装到基体(非多孔纸)的纳米管板,而右边的图像示出具有转移图像的普通书写纸。

[0103] 图38示意性示出利用一个电动机同时且独立地改变纱线的加捻和卷绕速率的工艺。该工艺对所纺纱线施加最小的张力,这在纱线直径非常小时,当低强度纱线在随后的强

度加强之前被处理时,或者当需要具有高弹性变形能力的低强度纱线时特别有用。

[0104] 图39示出在从碳纳米管林的纱线的基于加捻的纺纱期间螺旋卷绕到纱筒(5mm直径的塑料管)上的多壁纳米管纱线的光学显微镜照片。

[0105] 图40示出CNT—毛复合纱线的两个光学显微镜照片,其中CNT 纤维和毛纤维在加捻纺纱期间引入。

[0106] 图41显示出纳米管板中纳米管的高定向程度,由所拉伸的四板堆叠的拉曼数据显示,其中所有的板具有相同的定向。使用VV构造(用于入射光和拉曼信号的平行偏振),其中偏振平行于($\parallel$)或垂直于($\perp$) 纳米管板的拉伸方向。

[0107] 图42是示出插入传统织物中的双股MWNT纱线(由12 μ m直径的单股纱线构成)的光学显微镜照片,该织物包括40 μ m直径的熔融纺织长丝。

[0108] 图43示意性示出将纳米纤维如碳纳米管转换成加捻纱线的转子纺纱器。

[0109] 图44示意性示出用于使用喷丝板致密化碳纳米管纱线的装置,其引入假捻,意味着没有净捻度。还示出了可选的用于另外致密化和插入添加剂的方法(注射器泵)。

[0110] 图45提供图44的引入假捻的喷丝板的细节。

[0111] 图46示意性示出纺纱装置,其中假捻喷丝板用于在引入净捻度(也称为真实捻度)之前对纳米管纱线致密化和提高强度。

[0112] 图47示出对于固态纺织MWNT纱线电阻对捻度水平(转/米)的依赖性。

[0113] 图48示出对于固态纺织MWNT纱线的最终拉伸应力作为纱线螺旋角的函数(相对于纱线方向)的依赖性,其中对应于空心圆的纱线试样是没有任何前置处理时加捻纺出的,而对应于空心方块的纱线试样通过液体渗透和液体蒸发初始致密化,以避免在降低捻回角时纳米管纱线强度的过分降低。

[0114] 图49示出对于图48的固态纺织MWNT纱线的失效应变作为纱线捻回角(相对于纱线方向)的依赖性。

[0115] 图50示出对于低和高捻度纱线的最终拉伸应力作为纱线直径的函数的依赖性。

[0116] 图51示出对于低和高捻度纱线的失效应变作为纱线直径的函数的依赖性。

[0117] 图52比较了以下纱线的SEM显微照片(a)纱线A:具有26000 转/米的顺时针捻度和(b)纱线B:首先引入顺时针的26000转/米的捻度,然后逆时针引入相同的捻度以松开捻度。

[0118] 图53示出一种工艺,其中可以拉伸纳米管板,附装到基体膜,通过浸入液体并蒸发此液体而致密化,然后卷绕到心轴上。

[0119] 图54示出一种工艺,其中可以拉伸纳米管板,附装到基体膜,通过暴露到蒸气而致密化,然后收集在心轴上。

[0120] 图55示出用于将纳米管板层叠在膜之间的工艺。

[0121] 图56对于可纺纱和实践中不可纺纱的纳米管林比较了生长基体的SEM显微照片(在移除纳米管之后),其中生长基体上的小直径坑对应于MWNT的生长点。

[0122] 图57提供了示出PVA渗透未破坏MWNT纱线的基于加捻的结构SEM显微照片。

[0123] 图58是示出约20根MWNT单股纱线的SEM显微照片,这些纱线已经被合股在一起以制成直径大约等于人头发的20股纱线。

[0124] 图59A—C示意性示出在制造矩阵可寻址热辐射计期间的部件和顺序阶段。A)示出自立纳米纤维板导体,其由于纳米纤维定向而具有高各向异性的导电性和导热性;B)示出

包括金属电极垫的阵列且具有矩形中心开口的框架,两个纳米纤维板导体(A中所示的类型)可以从相对的框架两侧悬挂在其上,使得纳米纤维板导体的定向方向正交。金属电极垫用温度敏感材料的薄膜覆盖。C)示出根据本发明的一些实施例附装到框架的相对两侧的两个正交对齐的纳米纤维板。

[0125] 图59D示出使用铁和康铜的薄导线(5911)作为灵敏热电耦的单板热辐射计的示例。

[0126] 图60示意性示出具有低的电阻热系数的各向异性电阻器,其可以沉积在平绝缘基体上或卷在绝缘圆柱基体上,以提供根据所利用转数确定的所需电阻。

[0127] 图61示意性示出在透明电磁(EM)屏蔽中对齐纳米纤维板,其可以有利地使用固态拉伸纳米纤维板可获得的柔性、导电性、透明度、射频和微波频率吸收、以及二色性(dichroism)。

[0128] 图62A示意性示出使用碳MWNT纳米管板的气体传感器,其灵敏度通过使用SWNT的沉积层而增大。虽然MWNT板在此示意性地用一系列平行线表示,但是应该认识到对于MWNT板有一定程度的侧向连接性,并且此侧向连接性的程度既增大板机械可靠性又降低板各向异性。图62B通过示出当SWNT板暴露到苯或乙醇蒸气时所产生的电阻的大变化来示出该器件概念的适用性。

[0129] 图63示意性示出由层叠在可选柔性或弹性的绝缘基体上的定向纳米纤维板制成的透明天线。

[0130] 图64示意性示出用于耗散来自微电子芯片的多余热量的基于纳米纤维板的热交换器。该纳米管板通过层叠连接到散热器(示为铜板)。

[0131] 图65A—D是示出使用初始拉伸工艺从碳纳米管林制造的不同类型的碳纳米管纱线阴极的SEM显微照片:(A)加捻单股纱线,(B)打结双股纱线,(C)打结到一起的多根纱线,以及(D)螺旋卷绕到玻璃毛细管上的单股纱线。

[0132] 图66A和66B分别示意性示出(A)侧向平面阴极的几何形状,以及(B)用于从MWNT加捻纱线的场发射的竖直单端阴极。

[0133] 图67是在竖直单端几何形状中来自MWNT纱线的场发射的典型电流—电压(I-V)图。施加短的(1ms)高电压脉冲(2kV)以竖直升高纱线。

[0134] 图68示出从单根MWNT纱线端部发射的光的光谱,以及此光谱对普朗克黑体辐射定律的符合(实线)。在高电流下,来自纳米管纱线的此光发射伴随着电子发射。小图示出当使用高电流时在碳纳米管纱线顶端上出现的白炽光源的照片。

[0135] 图69示出来自加捻多壁碳纳米管纱线的侧面的电子发射的电流对施加电压的关系。可以看到在第一电压循环期间由于滞后行为导致的开始电压的降低,表明此初始循环改善了电子发射。

[0136] 图70A和70B是示出多壁碳纳米管纱线在侧向几何形状中的发射均匀性(即侧向于纳米管纱线侧面的发射)的荧光屏图像。使用阴极和荧光屏阳极之间的1毫米间隙取得图像。所施加的电压对于A和B图像分别是1.5kV和3kV的负脉冲。

[0137] 图71是示出基于来自平的图案化几何形状的多壁纳米管纱线的电子发射的图案化字符数字显示器的原型的荧光屏图像。利用阴极和荧光屏阳极之间的1毫米间隙取得图像。对阴极施加3kV的电压脉冲。该脉冲的重复速率是1kHz并且占空因数是1%。

[0138] 图72示意性示出根据本发明的一些实施例的加捻纳米纤维纱线,其中主要从纳米纤维纱线的侧面发生电子场发射。纳米管和纳米管束从纱线侧面侧向伸出,并由此通过场线的集中而提供放大的场发射。这种侧向纳米管和纳米管束集中电场线(如来自阳极的箭头所示),由此增强场发射。

[0139] 图73示意性示出根据本发明的一些实施例,通过在高电场中解捻加捻纳米纤维纱线的端部增强的来自导电纳米纤维纱线的端部的场发射。此类纳米纤维纱线端部发射可以特别适合用作点型电子源。

[0140] 图74A和B示出场发射期间纱线的解绕在两个不同放大倍数(A和B)下的SEM显微照片,该场发射产生了具有多个纳米纤维端部顶端的“有毛”纱线,这种顶端特别适合于增强电子的场发射。

[0141] 图74C示意性示出由于在最靠近阳极的纱线区域上的电场效应而形成有毛纳米纤维纱线。所示的纳米纤维纱线绕导线或圆柱毛细管螺旋卷绕。

[0142] 图75A—D是示出在没有(A和B)和有(C—D)结的情况下,在侧向几何形状中来自基于纳米纤维纱线的阴极的光发射的荧光屏上的图像。在所示情况下,纱线阴极的打结部分显示出抑制的场导致发射,这可以用于来自纳米纤维纱线阴极的图案化电极发射。

[0143] 图76A和76B是自改善纱线冷阴极的电流对电压(A)和电流对时间(B)曲线,示出在工作时间增加时,电流密度的增加以及阈值和工作电压的降低。

[0144] 图77示出使用纺织品用于支承电子发射纳米纤维纱线的概念,其中两个导电纳米纤维纱线被正交织入否则基本不发射电子的纺织品中。此所得到的纺织品(或者包括无导电纳米纤维的导线的纺织品)提供了用于电子发射纳米纤维的柔性支承,并使得能够将其以图案化的方式布置在纺织品内以用于电子发射的目的。纺织品以及纺织品中的任一部件可以用于耗散所产生的热,并且可以通过改变所织造结构的密度和形貌来调节电流密度。

[0145] 图78是示出工作荧光灯的图片,其中电子发射元件是加捻碳 MWNT纱线。此纳米纤维纱线阴极绕位于玻璃圆筒中心处的铜线卷绕。

[0146] 图79示意性示出透明冷阴极电子发射器,其包括由透明绝缘基体(7902)或涂覆有透明导电膜的基体支承的碳纳米管板(7901)。对于接触基体绝缘的情况,透明纳米管板与电接触材料接触,该材料可以是导电带(7903)。

[0147] 图80示意性示出来自纳米管板的两个电子发射通路:(顶部)由于纳米纤维端部和侧面处的场增强导致的电子发射,以及(底部)来自板内纳米纤维的顶端(从板伸出的自由端)和来自侧面的电子发射。

[0148] 图81示意性示出在荧光显示器或灯的传统构造中所用的非透明电子发射器,其中阴极(8102电子发射器)在显示器或灯的背面,光仅在位于显示器或灯的前侧的荧光屏(8105)的前方方向上提供。

[0149] 图82示意性示出荧光显示器的另一传统构造中所用的电子发射器,其中阴极(8202电子发射器)在显示器的背面(即在荧光屏8205之后),并且电荷收集器是透明的ITO膜(8204)。在此几何形状中一些光向后照射。从显示器背面得到的反射产生各种问题,例如降低显示器对比度和分辨率。

[0150] 图83示意性示出了本发明的一种显示器体系结构,其中透明的纳米纤维板电子发射器(8303)在显示器前方,由荧光屏(8305)发射的光由阳极背板(8306)反射,并在通过透

明纳米纤维板阴极(8303)后到达观看者。

[0151] 图84示意性示出透明纳米管电子发射阴极如何可以用于产生传统液晶显示器(LCD)的有效背光源。背光源是偏振的(这是LCD工作所期望的),因为透明的冷阴极由于纳米管板中的高定向纳米管而用作偏振过滤器。

[0152] 图85示出了使用致密化透明碳纳米管(CNT)板作为阳极来代替通常使用的铟锡氧化物(ITO)的聚合物发光二极管(PLED)。由于碳纳米管板的柔性,如果基体是柔性的,则此PLED可以是高柔性的。

[0153] 图86示出使用碳纳米管板作为阳极有机发光二极管(OLED)。类似于PLED,此器件具有沉积在致密化透明纳米管板顶部上的活性低分子量有机层。由于碳纳米管板的柔性,如果基体是柔性的,则此OLED可以是高柔性的。

[0154] 图87示出具有自下而上结构的PLED,其以阴极层开始,随后沉积有机/聚合物功能层。最后层是碳纳米管板(阳极),通过冲压从另一基体或通过从器件上放置自立纳米管板而布置在器件上。

[0155] 图88示出在用于活性基质OLED的硅晶片上的图87中所述的自下而上结构。硅晶片可以包含铝/钙接触垫或晶体管。聚合物层首先沉积,接着是顶部的纳米管板阳极。

[0156] 图89示出一种透明PLED,其使用碳纳米管板作为阳极和阴极。结果,电极和器件自身都是透明的。该器件可以构造在柔性/弹性基体上,由此实现柔性/弹性显示器的最终目标。

[0157] 图90示出根据本发明的一些实施例,基于碳纳米管带作为顶部透明导电电极的太阳能电池或光电检测器。

[0158] 图91示出根据本发明的一些实施例,基于碳纳米管带作为底部透明导电电极的太阳能电池或光电检测器。还在左边示出部分碳纳米管带电极的SEM图像,在从器件中的对齐旋转90°后。

[0159] 图92示出根据本发明的一些实施例,基于碳纳米管带作为顶部和底部透明导电电极的串列太阳能电池或光电检测器。

[0160] 图93示出基于碳纳米管带作为上透明导电电极的串列太阳能电池或光电检测器。

[0161] 图94示出聚合物太阳能电池的光谱敏感度的示例,表明碳纳米管电荷收集器用于提高在UV和IR谱带中光吸收和电荷生成的附加功能。曲线1对应于ITO阳极,曲线2-4对应于碳纳米管板阳极,而曲线5对应于涂覆有非常薄Au/Pd层的碳纳米管板阳极。

[0162] 图95示意性示出一种太阳能电池,其基于共轭聚合物/富勒烯与透明纳米管板阳极(孔收集器)以及纳米集成为光敏电子收集器的聚合物/纳米管导线的光敏体施主-受体异质结。

[0163] 图96示意性示出在纳米尺度上集成在透明纳米管板的多孔结构内的100nm尺度(平均)孔内的共轭聚合物/纳米管复合物。填充孔中光产生的孔在聚合物的电荷收集长度(约100nm)内收集在板纳米管上,如箭头所示。

[0164] 图97示出利用透明定向碳纳米管板阳极的偏振敏感的光电池的电流对电压的曲线。

[0165] 图98示出碳纳米管板的SEM图像,其中非常薄的(5nm)Au/Pd膜溅射到纳米管顶部上。示出未涂层的纳米管板的SEM图像进行对比。

[0166] 图99示意性示出透明有机场效应晶体管 (OFET), 其具有由碳纳米管板和有机或聚合物半导体的活性通道制成的透明的栅、源和漏电极。此器件的透明度使得能够光调制源-漏电流, 这对于光学芯片-芯片的信息传递是有用的。

[0167] 图100是示出现有技术染料敏化太阳能电池的基本结构的示意图, 其中纳米纤维板可以用作阳极。

[0168] 图101示意性示出染料敏化太阳能电池 (DSC) 的新颖体系结构, 其中DSC的传统阳极用本发明实施例的透明纳米纤维板、带或纱线代替。阴极也可以使用由纳米多孔的氧化钛涂覆的透明纳米纤维板、带或纱线 (代替传统的ITO)。

[0169] 图102示出从液体沉积到使用本发明实施例的固态板制造工艺制成的多壁碳纳米管的透明板上的单壁碳纳米管的SEM图像。

[0170] 图103示出多结太阳能电池 (串列太阳能电池), 其中顶部透明电极 (10301) 以及一个或多个透明内互连电极板使得能够通过将所得到的光扩展到更宽范围的太阳能光谱而增大能力获得效率。

[0171] 图104示意性示出基于碳纳米管纱线的燃料电池。

[0172] 图105示意性示出基于碳纳米管纱线的热管。

[0173] 图106示意性示出用于将碳纳米管和其它纳米纤维连续纺成加捻纱线的装置, 其中使用两个电机来插入捻度并将纱线卷绕在纱筒上, 并且这些电机的相对转速确定每单位纱线长度所插的捻度。

具体实施方式

[0174] 本文所描述的本发明实施例提供了具有相当有用特性的纳米纤维纱线、带和板的新制造方法、物质成分和应用。例如, 本发明实施例的碳纳米管纱线提供以下独特特性和独特特性组合: (1) 可与用于防弹衣的纤维相比的韧度, (2) 对结头处失效的抵抗力 (与用于防弹衣的 **Kevlar®** 和 **Spectra®** 纤维对结头的敏感性相反), (3) 高的导热和导电性, (4) 高的可逆能量吸收, (5) 与其它具有相似韧度的纤维的百分之几的失效应变 (strain-to-failure) 相比高达13%的失效应变, (6) 对蠕变的极高抗性, (7) 甚至在450°C下在空气中加热一个小时时都保持强度, 以及 (8) 甚至在空气中照射也极高的辐射和UV抗性。

[0175] 而且, 本发明人 (即申请人) 示出这些纳米管纱线可以被纺成直径1微米的纱线 (或者直径低得多或高得多的纱线), 并随意合股成双股、四股和更多股的纱线。另外, 本发明人示出具有上述特性的新纱线可以使用碳SWNT或碳MWNT来纺成, 后者比前者制造便宜得多。

[0176] 本发明实施例还提供了以商业上有用的速率制造具有任意大宽度的纳米纤维板。这些板是光学透明的, 并且其重量测量的强度比最强的钢板以及 **Mylar®** 和 **Kapton®** 板更高, 后两种板当前由于其高的重量测量的强度而用于超轻飞行器。

[0177] 重要的是, 本发明人还教导了如何可以使用此技术来生产不同纳米纤维的各种纱线、板和带, 以及如何可以应用所生产的这些纳米纤维的纱线、板和带。

[0178] 为了最有效和清楚地描述本发明的实施例, 纳米纤维在这里定义为与纤维轴线垂直的最大厚度小于100nm的纤维或带。

[0179] 因为对于特定系统最小可能的纳米纤维可以形成束和束的聚集 (其也可能潜在

地落入上述纳米纤维的定义中), 本发明人由此定义本文所描述的纳米纤维是最小直径的纳米纤维, 其离散的本性对于预处理阵列的组装或所制造板、带或纱线的结构都是重要相关的。

[0180] 而且, 除非具体地相反指明, 在术语针织、编织和织造之间不作区分。忽略这些术语区别的原因是关于这些术语中任一个所作的叙述通常也大体适用于所有这些术语和相似术语。而且, 术语双股和双层以及类似的术语等同地用于合股(即多股)的纱线。

[0181] 本发明中将纳米纤维纺成加捻纱线的挑战在于减少现有技术中一般约1000股的纺纱, 以提供可以成功利用捻度的特殊几何形状。可选且优选地, 对于直径D的加捻纱线每单位纤维长度在一个方向上的最大总施加捻度至少约 $0.06/D$ 转, 并且纳米纤维的主要部分具有(i) 小于约500nm的最大宽度, (ii) 至少约100的最小长宽比, 以及(iii) 大于约5的纳米纤维长度对纱线周长的比值。

[0182] 为了通过固态拉伸工艺制造纳米管板和带, 可选且优选地, 纳米纤维的主要部分具有(i) 小于约500nm的最大宽度和(ii) 至少约100 的最小长宽比。

[0183] 净捻度定义为在从初始纤维组件到用于应用的产品的所有处理过程中引入的总捻度。导致退捻的处理包括在对净捻度的评价中。对于加捻纱线可选且优选地, 一个方向上的最大总捻度(未被相反方向上可能出现的捻度补偿的) 至少是 $0.06/D$ 。可选且优选地, 纳米纤维纱线的净捻度可以从忽略不计到以下值变化, 该值对于某些应用至少约 $0.12/D$ 转而对于其它应用至少 $0.18/D$ 。特别是为了其中需要没有断裂和低纱线强度的高可变形性的应用(例如对于纱线致动器, 其中致动材料主要是吸收到纱线中的材料), 净纱线捻度优选在 $0.18/D$ 之上。

[0184] 为了本发明的目的, 假捻在此定义为随后在相反方向上有基本相等捻度的一个方向上的捻度, 从而净捻度基本为零。该定义在此适用于通过简单地在中间位置处在纱线中加捻(从而捻度在捻位置的一侧引入, 并在捻位置的相反侧基本自动去除), 或通过首先在纱线的末端加捻并随后通过对同一纱线末端施加相等且相反的捻度来松开原来的捻度, 而引入接近零的净捻度。

[0185] 本发明人通过将带定义为宽度至少1毫米来区分带和带形纱线(也称为纱线)。

[0186] 为了基于拉伸的制造工艺, 本发明人在此定义初级前和初级纳米纤维组件。初级前纳米纤维组件是在制造定向纳米纤维纱线、加捻纳米纤维纱线(包括净捻度很小的假捻纱线)、纳米纤维带或纳米纤维板的工艺过程中纳米纤维定向方向经历很大改变的至少大约平行的纳米纤维(即定向纳米纤维)的组件。初级纳米纤维组件是定向纳米纤维阵列或在定向方向上收敛的纳米纤维阵列, 其中用于纱线、板或带形成的拉伸方向或者是纳米纤维定向的方向, 或者是正收敛的纳米管定向的方向。

[0187] 固态制造工艺是在纳米纤维纱线、带或板形成期间无需液体存在就可以进行的工艺。

[0188] 除非所需的纳米纤维特性明显不是碳纳米管可获得的特性, 碳纳米管是包括在用于本发明实施例的可选优选纳米纤维的组中的纳米纤维。而且, 将纳米纤维阵列变成板、带或纱线所用的制造方法优选是通过本发明实施例的固态制造方法。

[0189] 而且, 通过合股至少一根单股纱线而制成的纱线被理解为包括单股纱线。

[0190] 为了可以进一步理解本发明的实施例, 本发明人在此使用术语结用于数学上的结

和称为非结 (unknot) 的结, 因为非结可以在不使用绳或纱线的两端的情况下便宜地打结。非结的有用示例是滑结 (slip knot)。

[0191] 非结是重要的, 因为它们可以经济地产生, 例如在传统的织造工艺中, 并且因为解开作为滑结的非结 (通过对纱线两端施加应力) 是对给定重量的纳米纤维纱线增大失效之间能量耗散 (即纱线韧度) 的有用方法。

[0192] 1. 基于林的纳米纤维制造的发明实施例

[0193] (a) 从纳米纤维林纺成基于加捻的纱线

[0194] 本发明的一种优选工艺包括对来自纳米管林的碳纳米管进行基于加捻的纺纱, 称为纳米管林是因为纳米管从基体大体类似平行的树木生长并接近相同高度。用于纺纱的纳米纤维林的本性是十分重要的, 并将在另一节中详细描述。大多数纳米纤维林不适合于加捻纱线、带或板的制造。其它纳米纤维林产生太弱以至于无法用于大多数应用的纱线或带。例如, Jiang等人已经描述了用他们生长的纳米管林制造非常弱的无捻纱线 (在Nature 419, 801 (2002) 和美国专利申请公开No. 20040053780 (2004年3月18日) 中)。这些纱线是脆弱的, 这可能是因为所用碳纳米管林的低性能以及未实现将加捻工艺降低量级到纳米纤维以增大强度。

[0195] 在一些重要实施例中, 本发明的纱线在从纳米管林拉伸的同时加捻。图1示出在实验室中用于在拉伸过程中实现此加捻工艺的装置, 图2A和2B是示出在纺纱过程中进入纱线中的纳米管组件的SEM照片, 其中在从纳米管林拉出纳米管的同时对其加捻。图1中的元件101 是如示例1所述制备的纳米管林。元件102是硅生长基体, 元件103 是从林拉出的带, 而元件104是从对此带加捻产生的纳米管纱线, 该元件在3-D中观察时是楔形的并具有约等于纳米管林高度的最大楔厚度。元件104在传统纺织处理中常称为“纺纱三角”。纳米管楔和纱线两者的图像重叠是由于类似于镜子的硅基体中的反射导致的。元件 105是微型木制锭子的末端, 纳米管纤维绕该锭子卷绕。元件106是将此木制锭子附装到电机107的旋转杆上的粘性带。

[0196] 拉伸的方向非常接近于垂直于原始的纳米管方向并平行于图1中的硅基体。然而, 此纺纱工艺足够可靠, 以至于初始纳米管方向和拉伸方向之间的角度可以从 90° 降低到大约 0° 。尽管此纺纱工艺容易自动化来连续纺纱, 但示例2描述了通过用手从纳米管林拉伸同时使用在 $\sim 2000\text{rpm}$ 下工作的变速电机对其加捻而制备的纱线。加捻纱线的直径的范围从低于1微米到高于10微米, 并取决于纳米管林上从其拉出MWNT纱线的侧壁区域。所得到纱线的比纳米管长度 (约 $300\mu\text{m}$) 小几百倍的直径以及高捻度 (约80000转/米) 的组合使得纱线具有相当吸引人的特性。

[0197] 对于本发明实施例的用于纺纱的基于加捻的纳米纤维拉伸和其它纳米纤维拉伸工艺, 优选的是从纳米纤维林侧壁的基本整个高度同时拉出纳米纤维。

[0198] 本发明人发现从此加捻纺成的纳米量级纤维实现非常有用的特性需要优化满足多个条件, 并且这些条件提供了许多优选实施例的基础。这些条件在下面描述。

[0199] 第一, 纳米纤维的主要部分应该可选且优选具有小于约500nm的最大厚度。对于圆形纳米纤维, 此最大厚度对应于纳米纤维直径 (如果纳米纤维是纳米带, 则是纳米纤维宽度)。更可选且优选地, 所述纳米纤维的主要部分应该具有小于约100nm的最大厚度。最可选且优选地, 所述纳米纤维的主要部分应该具有小于约30nm的最大厚度。对于主要成分, 本发

明人指的是纳米纤维厚度分布中普遍到足以显著影响纱线特性的成分。

[0200] 第二, 纳米纤维可选且优选应该在最薄的横向段处具有至少约 100 的最小纵横比即纳米管长度对直径的比值。更优选地, 纳米纤维应该在最薄的横向方向上处具有至少约 1000 的最小纵横比。最优选地, 纳米纤维的主要重量部分应该在最薄的横向段中处具有至少约 10000 的纵横比。

[0201] 第三, 可选且优选地, 纱线中的纳米纤维应该具有大于约 5 的纳米纤维长度对纱线周长的最小比值。更优选地, 纱线中的纳米纤维具有大于约 20 的纳米纤维长度对纱线周长的最小比值。最优选地, 纳米纤维的主要重量部分具有大于约 50 的纳米纤维长度对纱线周长的比值。

[0202] 第四, 对于直径 D 的加捻纱线每单位纱线长度的最大施加捻度 (未被相反方向上可能施加的捻度补偿的) 可选且优选至少约为 $0.06/D$ 转。对于某些应用可选且更优选地, 对于直径 D 的加捻纱线的最大施加捻度至少约为 $0.12/D$ 转。对于某些应用可选且最优选地, 对于直径 D 的加捻纱线的最大施加捻度至少约为 $0.18/D$ 转。对于某些应用优选地, 最大施加捻度优选高于 $0.06/D$ 转且低于 $0.12/D$ 。

[0203] 纱线中重量平均的纳米纤维长度可选且优选的是纱线捻度 (按每单位纱线长度的转数度量) 倒数的至少约 2 倍。

[0204] 另外, 可选优选的是纱线中至少 20% 总重量的纳米纤维从接近纱线表面迁移到深入纱线内部, 并在小于纳米纤维长度的约 50% 的距离中返回到靠近纱线表面。更优选地, 纱线中占主要重量的纳米纤维从接近纱线表面迁移到深入纱线内部, 并在小于纳米纤维长度的约 20% 的距离中返回到靠近纱线表面。

[0205] 纳米纤维纱线的基于加捻的纺纱工艺优选通过将纳米纤维布置成大体对齐的阵列或向着对齐收敛的阵列以提供初级组件来实现。初级组件在上面定义为其中纳米管大体平行于拉伸方向排列或收敛到这种排列的组件。因此, 纳米管组件可能根据拉伸方向而从初级组件变为上面定义的初级前组件。

[0206] 此初级组件可以可选地根据拉伸方向从前体组件例如纳米管林形成, 该前体组件可以是初级组件或初级前组件。向着对齐收敛的纳米纤维可以通过从纳米管林拉出这些纳米纤维来形成。此纳米纤维林适合于形成初级组件, 或者作为初级组件可以位于平面或非平面基体上, 并且林中的纳米纤维可以沉积在基本整个基体表面上或仅仅沉积在部分表面上。而且, 不同类型的纳米管可以处于表面的不同区域, 或者它们可以在同一林区域中混合。

[0207] 为了便于纳米管纱线纺纱以及带和板的拉伸, 弯曲林基体的林占据区域的最小半径可选的是林的最大高度的超过 10 倍。

[0208] 制造纱线的加捻工艺可以非常接近初级前组件 (例如纳米纤维林) 实现 (如图 2 所示, 其中 B 比 A 具有更高的放大倍数)。在这些情况下, 矩形的纳米管带不会在加捻工艺之前形成。或者矩形的纳米管带可以从林拉出, 并在基本形成矩形带之后加捻成纱线。

[0209] 重要的是在图 2 中注意当纳米管从林拉出并逐渐收敛而形成具有基本圆形横截面的纱线时, 形成纺纱三角。纺纱三角小到纳米级的几何形状与选择用于纺纱的纳米纤维林侧壁 (即边缘) 的宽度、林高度、以及所纺纱线所需的螺旋角 (其由纱线加捻速率对纱线拉伸速率的比值确定) 相关。因为收敛区 (即纺纱三角) 中纳米纤维阵列的强度低于纱线的强度,

所以可选优选的是在约50毫米的纳米纤维林或任一类型的初级前组件内基本完成到具有大体圆形横截面的部分加捻纱线的收敛。可选且更优选地,在距纳米管林约5mm内发生此基本完成的收敛,以产生纺纱三角的顶端。优化的收敛距离还取决于林高度。可选且优选地,在距纳米纤维林小于纳米纤维林平均高度50倍的距离内基本完成到具有大体圆形横截面的部分加捻纱线的收敛。更加可选优选地,在小于纳米纤维林或任一类型的初级前组件的平均高度约5倍的距离内发生此基本完成的收敛。

[0210] 重要的是在图2中注意初始加捻核形成在拉伸过程中加捻的楔形的大约中心处很明显。可选优选的是纱线核形成出现在楔形末端到楔形顶点之间的距离的1/4到3/4处出现。还可选优选的是加捻纤维核在楔形的两个侧翼之间的侧向距离的1/4到3/4之间处出现。

[0211] 本发明人惊奇地发现,拉伸角(拉伸方向与林中纳米纤维的方向之间)可以有用地在90°和接近0°(接近垂直于基体和所附装林的平面)之间变化。对于某些纺纱工艺,拉伸角优选在约90°和60°之间,并且对于其它工艺拉伸角优选在约0°和50°之间。

[0212] 纳米纤维林可以可选地从生长基体上剥离并纺成纳米纤维纱线、带或板,而不附装到此生长基体。此剥离工艺可以可选地在纺纱工艺期间发生。在林基体不限制拉伸角的情况下,拉伸角可以可选且优选地在从林平面上方85°到林平面下方85°的范围中变化。

[0213] 从生长基体剥离的纳米纤维林可以可选地彼此堆积以提供层阵列,从此层阵列纺出纳米纤维纱线(参见示例43)。这些纳米纤维层可以可选地垂直于林平面机械压缩,以在相邻的纳米管林层中的纳米纤维之间提供一定程度的渗透。层叠纳米管林中的林层可以可选地包括具有相同高度和林内密度的纳米管,或者它们可以在纳米管高度和林内密度、纳米管的化学成分或结构、或者各个纳米管林内可选的涂层材料或摩擦辅助物中不同。

[0214] 相邻接触林中的纳米纤维可以可选地以反应基结束,这些反应基导致不同层中单个纳米纤维或纳米纤维束之间端对端或近端侧壁结合。这种结合过程可以允许比不这样更快的纺纱速率,并通过有效增加纳米纤维或纳米纤维束长度而改善纱线的特性。

[0215] 拉伸一加捻纺纱工艺可以方便且可选优选地在接近环境温度下进行,即普通的室温或不用有意加热或冷却就达到的温度。但是,在某些实施例中,可选优选的是在高于或低于环境温度下进行拉伸一加捻纺纱工艺。例如,这种更高或更低的温度可以可选地用于优化拉伸一加捻工艺的直接或间接纤维间结合程度。例如,可以可选地采用纤维间结合辅助物来对已从生长基体剥离的纳米管林提供自支承能力。可以有用地采用在靠近纳米纤维林边缘处的局部加热,以蒸发该结合辅助物或使此结合辅助物变成流体,从而拉伸加捻工艺可以最有成果地进行。而且,所述加热工艺可以用于与方便拉伸一加捻工艺或改进纱线特性的气相添加剂进行反应。此加热可以由各种装置实现,例如使用由可见、紫外、红外、射频或微波频率吸收感应加热,或者使用固相或气相接触加热(及其组合)的阻抗加热。加热或冷却工艺可选地提供在-200℃和2000℃之间的纳米纤维温度。可选且更优选地,加热或冷却工艺在-20℃和500℃之间。对于某些发明实施例可选且最优选地,形成加捻纳米纤维纱线的初始拉伸步骤和初始加捻步骤在低于60℃下进行。对于正纺纱的区域(例如纳米管林的边缘)的局部加热可以有用地通过在所纺纱线和纳米管源之间施加电压进行阻抗加热来实现,该电压导致沿着纳米纤维纱线电流。

[0216] 一个特别有利的布置是在表面上作为林来合成纳米纤维,该表面从炉区(在该处

使用CVD来作为林生长纳米纤维)连续运动进入其中林中的纳米纤维倍拉伸—加捻或者从纳米纤维林拉出纳米纤维带或板的区域中。在炉区中生长纳米纤维林的方法可以通过本领域已知的各种方法和这些方法的变型来进行,例如如示例1所示。

[0217] 在一种可选且优选的方法中,生长基体或者是柔性带或者附装到运动带。此运动带承载纳米纤维林从制造装置的林生长区域到其中加捻纺成纱线或纺成纳米纤维带或板的区域。加捻纺成的纳米纤维纱线、纳米纤维带或纳米管板可以可选地在连续工艺中转移到制造步骤,在这些制造步骤中,纳米纤维纱线带被可选地合股,纳米纤维带或板被层叠,并且纳米纤维纱线、带或板可选地用完成各种功能(例如增大纳米纤维之间的结合,提供电绝缘、或者对于电化学装置应用对这些纱线、带或板的使用提供离子传导)中任一个的试剂(例如聚合物)涂覆或渗透。

[0218] 适合作为带或鼓材料并适合于纳米管林生长的材料在文献中已知。例如,Ch.Emmenegger等人报道(*Applied Surface Science* 162-163, 452(2000))铝和钴是纳米管生长的合适基体。此外,L.Liang等人(美国专利申请公开No.20040184981 A1)描述了应用氧化表面或许多金属用于纳米管林的生长,其中金属氧化层的好处在于防止用于林生长的催化剂的钝化。

[0219] 另一合适鼓材料是无定形SiO₂或SiO₂晶体(石英),其已知为用于纳米管林生长、以及彼此叠置的至少八层林的生长的有效基体材料(X.Li et al.,*Nano Letters* 5,1997(2005)以及Y.Murakami,et al. *Science* 385,298(2004))。SiO₂还适合于在用于纳米管林生长的(且剥离以形成纱线、板和带)带上的应用,只要带上的SiO₂层相对于带曲率的最大半径(通常大约对应于用于使带运动的辊子的半径)足够薄,以使得不会出现SiO₂的断裂。

[0220] 在一些实施例中,可以通过采用旋转鼓来将制造初级或初级前阵列的纳米管合成、以及纳米管纺纱实现为连续工艺。此鼓的直径优选至少50厘米。在鼓的一侧上合成纳米纤维(例如由CVD工艺制造的林)之后,接着进行从旋转鼓的一个远离部分制造纱线或拉出带或板的纳米纤维纱线拉伸和随后的基于加捻、基于假捻或基于液体致密化的纺纱工艺。

[0221] 作为另一替代,初级或初级前纳米管阵列的制造以及纳米管纺纱可以在不同装置中实现,例如通过将含初级或初级前纳米纤维阵列的基体卷成卷筒。此卷筒随后可以作为单独的工艺解开,以用于进行纺纱、特别是拉伸—加捻纺纱工艺。

[0222] 示例37示出了这样一种工艺,其中林纺纱纳米管板附装到塑料膜基体,使用液体渗透和蒸发在此基体上致密化,然后通过从塑料膜基体拉出纳米管带并对此带加捻而拉伸—加捻纺成碳纳米管。

[0223] 初级组件或初级前组件上的纳米纤维可以可选地图案化,并且可以可选地采用同一基体上的不同纳米纤维的图案化沉积,且这些不同纳米纤维可以可选地纺成同一纱线或不同纱线。例如通过图案化沉积纳米纤维生长催化剂可以获得的这种纳米纤维的图案化沉积可以用于帮助确定加捻纱线的直径或所纺带的宽度。对于其中使用运动带或旋转鼓的所述本发明实施例中,此纳米纤维的图案化沉积优选作为在基体位移方向上延伸的平行条。

[0224] 作为纳米管图案化沉积的一个有用替代,纳米管可以在基体上均匀生长(例如通过在鼓或带的表面上CVD沉积纳米管林),并且激光修整可以用于图案化纳米管阵列以用于随后的拉伸—加捻纺纱。此激光修整可选且优选地使多个窄行的所移除纳米管分隔其中纳米纤维林在很大程度上未暴露到激光束下的平行区域。这些成行的移除纳米管优选平行于

鼓旋转或带平移所导致的平移方向。激光修整还可以用于均匀地降低纳米纤维林中纳米纤维的高度。沿着用于纺纱的纳米纤维林的条的长度对纳米纤维高度的这种修整的好处在于沿着拉伸—加捻纱线的长度控制纱线结构。沿着林条长度对纳米管高度的这种修整可以可选地周期性进行,从而使所产生的拉伸—加捻纤维沿着纤维长度在结构上具有周期性的变化。这种沿着纱线长度的纱线结构变化可以用于实现沿着此长度的特性变化例如电特性变化,或者用于通过提供能配合在较大直径纱线的多段之间的空闲空间中的细纱线段而增大纱线密度。沿着纱线长度具有变化的纱线结构优选是加捻纱线、假捻纱线、液体致密化纱线或无捻纱线,这些纱线中渗有提供纳米纤维间结合的试剂,例如有机聚合物。

[0225] 如下面将更详细描述,对纱线不同段的纳米纤维长度的以上变化的效果是改变加捻纱线的局部密度,并且此局部密度的变化可以用于引导将一个纱线段的电特性相对于另一纱线段进行选择性的转换的工艺。效果是可以沿着纱线长度制造各种电子器件,例如基于n—p结的二极管。各种工艺可以用于利用局部密度变化的此选择性区域图案化。特定纱线段的局部密度取决于该段中纳米纤维的长度,因为纳米管长度影响纤维间结合,并由此影响纱线的不同段之间的捻度的分布,该分布影响段的纱线密度(孔隙度)和局部纱线密度对所施加拉伸应变的依赖性。段的导电性、以及由通过纱线的电流导致的温度升高也受到段之间的孔隙度差别和每纳米管的纤维间接触的变化数量的影响。

[0226] 沿着纱线的孔隙度差别可以用于选择性地掺杂不同纱线段、选择性地化学改性、或保护一个纱线段不受影响其它纱线段的化学物暴露效果的影响(通过在不同纱线段中选择性地渗入保护化学物)。这些工艺形成器件实施例的纱线刻蚀工艺的初始基础,所述纱线刻蚀工艺使得能够在纳米纤维纱线中构造电子器件(参见节10(a))。具有不同结构的不同的纱线段之间的孔隙度差别可以通过改变施加到纱线的拉伸应力而进行调节。对这种新型的纱线刻蚀还有用的是,由于这些段的可选地差别和所产生的导电性差别而对不同纱线段的选择性加热可以用于对特定化学物与特定纱线段的选择性沉积、选择性反应或选择性移除。

[0227] 各种试剂可以用于对以下的特性及其之间的相互作用改性:处理期间的纳米管;最终的纱线、带或板;或者由所述纱线、带或板制成或包括其的中间或最终产品的特性。可以选择这些试剂以优化纱线特性,包括但不限于摩擦或结合、强度、导热和导电性、化学活性、以及表面能和化学。

[0228] 合适的试剂在固态、液态或吸附气态时可以提供期望的功能,并可以或者从气体、蒸气或液体状态、从气体等离子体、从悬浮液、溶液、分散液、乳状液或胶体、在电化学上从溶液施加,或者通过颗粒、纤维或层渗透及通过施加领域技术人员所熟悉的其它方法施加。这些试剂可以施加到类似纳米管林的初级前组件、施加到初级组件、或在形成加捻纱线、带或板之后施加。对用于纱线、板或带制造工艺的纳米管林中的碳纳米管和纳米管间相互作用进行化学或物理改性的试剂可选且优选地从气相、蒸气相或等离子态输送。

[0229] 可以选择用于对初级前组件、初级组件或者纱线、带或板改性的试剂,以物理或化学地修改纳米管纤维的表面,如同在氧化、还原或用官能团替换中一样,例如通过以下手段:(1)将分子、聚合体或离子种类共价结合到纳米管;(2)形成非共价结合,如在范德华和电荷转移结合中;(3)共价或非共价结合能够氢结合的种类;和/或(4)用聚合物、金属或金属合金、陶瓷或其它材料在物理上涂覆涂层。可以与结合无关地选择试剂以在纳米尺度上

至少部分封装、包围或涂覆单个纳米管或集束纳米管。

[0230] 与任何结合的本性无关,可以选择试剂以具有一个或多个与纳米管相似量级的物理尺寸,即具有纳米层、纳米纤维和纳米颗粒,并由此或相反置于纳米管之间而在其间产生多种物理或化学相互作用。这样的相互作用可以包括但不限于将纳米管锁定在一起、或者方便它们的相对运动、或者方便或限制它们之间的电或热或光或声能传递、或者方便或限制它们之间的张紧或压缩或剪切或转动力的传递。可以与其大小和其相互作用的本性无关地选择试剂,这些试剂介入以分隔纳米管并由此限制或方便其相互作用,或者这些试剂占据纳米管之间的空隙但不介入其间或将其分隔,由此或相反地允许或方便直接的管间接触。

[0231] 尽管目前所述试剂可应用于初级前组件、初级组件或者纱线、带或板内单个或集束纳米管之间的相互作用,但所有这些试剂也能够类似地方便或限制所述初级前组件、初级组件或者纱线、带或板之间的相互作用,并且外部物体包括但不限于纳米管所生长的基体、用于制造、操纵、处理或存储它们的工具和装备、以及它们所形成或包括它们的中间或最终产品(包括但不限于纱线、纺织品和合成物)。与外部物体的这种相互作用可以包括通过(但不限于)结合、焊接、附装、连接和连接领域技术人员所使用的其它方法而与外部物体的小心连接。所述相互作用还可以包括通过(但不限于)绝缘、隔离、掩模、降低敏感性或使其不兼容来小心地防止连接。

[0232] 可以选择试剂,以仅仅对期望这些试剂所用的操作施加并存在,并且随后在完成其功能后移除或以其它方式分离。这样的试剂可以用溶剂冲洗,通过热能液化、蒸发或分解,通过任何形式的辐射或化学处理分解或改变,或以其它方式使其可溶、可活动、不安定、可挥发或易变,从而这样的试剂可以全部或基本上从纳米管移除或离开纳米管。可以选择试剂,以对特定功能施加并存在,但随后或者不再用于其它目的、或继续用于其初始功能、或在随后的操作以及中间和最终产品中用于替代或附加的功能。这样的试剂可以保持完全不改变,或者可以经历化学或物理变化或者两种变化。这样一种试剂的示例是以下化学物,该化学物在其单体形式中用作纱线组件的润滑剂或摩擦改性剂,并随后原位聚合以提高或方便纳米管或纱线粘附和相互作用。

[0233] 本领域技术人员将认识到,此处所述的试剂完成传统纤维处理中应用的许多功能,并且可识别为包括但不限于填充剂、表面活性剂、润滑剂、改性剂、湿润剂、结合剂、筛选剂、联结剂、粘合剂、单体和聚合物的类型。本领域技术人员还将认识到将这些试剂应用到纳米管的初级前组件、初级组件或者纱线、带或板,或者应用到由它们制成或包括它们的中间或最终产品,向它们引入了独特且到目前为止未发现或未获得的质量和功能。

[0234] 初级前和初级纳米纤维组件以及最终的加捻纱线可以可选地包括:(1)具有基本不同长度或直径的纳米纤维,(2)或者连续或者长度受限的非纳米尺寸直径的纤维,(3)具有不同化学或物理表面处理的纳米纤维,或者(4)具有有效连续长度的纳米纤维。在加捻纱线中包括连续或有效连续的加捻纤维的一个优点在于,这些有效连续的纤维可以帮助将短长度的纳米纤维结合成机械上可靠的组件。可选且最优选地,这些有效连续纤维也是微细纤维(每9000米长度重量小于1克)或纳米纤维。这些具有有效无限长度的纳米纤维优选通过静电纺丝制成。这些连续或有效连续的纤维可选且优选地大部分包括金属或有机聚合物。

[0235] 纺织包括具有不同长度、不同化学成分、或不同涂层的纳米纤维的单股纱线的一种优选方法是从同一初级前或初级组件有效且同时拉伸—加捻这些纱线。此初级前或初级组件可选且优选是纳米纤维林。

[0236] 对选择应用可选且优选的是,包括不同纤维成分的加捻纳米纤维纱线以分离方式组装,例如在纳米纤维林中的交替条。

[0237] (b) 从纳米纤维林纺成基于假捻的纱线

[0238] 本发明人出乎意料地发现,由于纳米纤维的基于加捻的纺纱而导致的机械强度提高的主要部分可以通过使用假捻获得。假捻基本上是在一个方向上的捻度,接着在相反方向上的大约相等的捻度。此出乎意料的发现因为几个原因而具有巨大的实用重要性。首先,假捻可以非常快速地引入,这降低了纺纱工艺的成本。其次,假捻纳米纤维纱线可以有利地用于形成其中不需要捻度来提供纳米纤维间联结的纱线,这可能是其中纳米纤维长度非常长的纱线的情况以及其中渗入材料(例如聚合物)提供纳米纤维之间的机械联结的情况。例如,所发现的由于假捻导致的强度提高使得能够施加快速纺纱所需的更高应力,无论后来是否在纱线中引入捻度(一个方向上的净捻度)。最后,对于纳米管/聚合物复合纱线没有显著的真捻可以提高纱线韧度(使纱线断裂所需的能量),因为真正捻度的存在可能干扰如果不存在时会在大纱线变形中发生的能量耗散过程。

[0239] 示例40的试验表明捻度大大增加了纱线拉伸强度,即使随后通过相反方向上的相等捻度消除此捻度。在此试验中,从碳纳米管林拉出具有固定宽度的带。在没有捻度或假捻时,带的强度太低而无法测量。当加捻以形成 28° 的捻回角时,强度从此可忽略值增大到339MPa。但是,不像包括大直径纤维的纱线的情况,此强度增大的重要百分比(33%)在碳纳米管纱线随后被退捻与初始捻度相等的量时仍保持下来。注意,由于捻度去除(de-insetion)而导致的纱线直径的增加(比较图52的A和B的SEM显微照片)相对较小。

[0240] 因为非常期望强的未加捻纱线用于形成既有高强度又有高韧度的纳米管/聚合物复合纱线,所以假捻(插入捻度并接着去除捻度)可以大大增加纱线强度的此出乎意料的发现相当重要。该发现提供了图44—46所述假捻纺纱装置的动机。

[0241] 假捻工艺可以可选地对纱线应用多于一次,以提供纱线致密化和其它期望结果。而且,基于加捻的纺纱和基于液体致密化的纺纱(参见节1(e))可以可选且有利地在纳米纤维纱线纺纱期间应用。

[0242] (c) 从纳米纤维林制造板和带

[0243] 虽然在现有技术中已经描述了从碳纳米管林拉出纱线,但是这些纱线仅具有200 μ m的最大报道宽度,并且太脆弱以至于没有用处。本发明人在此示出可以从纳米管林拉出具有任意宽宽度的强板。

[0244] 纳米管林的结构本性对于从纳米管林拉出板和宽的带很重要,并且林的优选结构本性在节1(e)中描述。

[0245] 示例21示出从多壁纳米管(MWNT)林的侧壁拉出约5厘米宽度的透明纳米管板。使用粘性条接触从林侧壁梳理出的MWNT而启动拉伸。重要的是,同时从林侧壁中的不同高度处拉出集束纳米管,使得它们加入已经到达林的顶部和底部的集束纳米管,由此使所得到的小纤维中的断裂最少(图22和23)。示出了高达每分钟10米的板生产速率,其可以与商业上用于将毛线捻到一起以制成纱线的速率相比较。即使在板的测量面积密度仅有 $\sim 2.7\mu\text{g}/$

cm²时,长达几米的500 cm²板在拉伸期间也是自支承的。1厘米长、245μm高的林转换为约3米长的自立MWNT板。板制造工艺相当可靠,显然对板宽度和长度没有基本的限制:当拉伸速率为约5米/分钟或更低时,所得到的5cm 板宽度等于林的宽度。纳米管在拉伸方向上非常对齐,如图22的SEM 显微照片中的条纹所示。

[0246] 对于需要板或带透明的应用,碳纳米纤维板或带优选具有小于μg/cm²的面积密度。

[0247] 至于基于加捻的纳米纤维拉伸,优选从纳米纤维林侧壁(边缘) 的基本整个高度同时拉出纳米纤维。

[0248] 出于经济原因,带和板拉伸工艺可选且优选地以每分钟至少5米进行。而且,出于经济制造的原因,纳米管板可选地具有约5cm或更大的宽度。

[0249] 示例22示出示例21的固态拉伸纳米管板包括以前未知的一种新的有用的物质状态:包括高定向碳纳米管的气凝胶。从约2.7μg/cm²的测量面积密度和约18μm的板厚度,体积密度约为0.0015g/cm³。因此,所生产的板是透明且强度高的导电的、高各向异性的气凝胶。纳米管板中纳米管的高定向程度由图41的拉曼光谱显示,其表现出约 0.69到0.75的偏振度。光吸收的各向异性(图25) 也显示出纳米管板的高各向异性。忽略光散射的效应,所拉伸单个板对于平行和垂直偏振的吸收系数的比值在633nm处为4.1,并单调增大到2.2μm处的6.1。在图22的SEM显微照片中平行于拉伸方向的条纹提供了更多关于所拉伸纳米管板的纳米管高定向度的证据。

[0250] 对于某些应用,可选优选的是由本发明实施例制成的气凝胶板和带具有小于0.005g/cm³的密度。

[0251] 纳米纤维板的宽度可以可选地增大或减小到带式的宽度。这可以可选地通过控制在启动带拉伸时所接触的纳米管林侧壁(或其它初级前纳米纤维组件) 的宽度、图案化林沉积、或通过将宽的拉伸板分隔成带(例如通过机械或激光辅助切割) 来实现。带宽度可选优选地至少0.5mm。更可选且优选地,带宽度在1毫米以上。

[0252] 在本发明实施例的另一方法中,通过组装纳米纤维带或更窄的板获得任意大侧向范围的纳米纤维板,使得相邻的带或更窄的板至少部分重叠以提供带间结合。该组装可以在平面或非平面基体例如旋转鼓上实现。因为带间结合通常较低,所以可以可选地使用结合剂(例如像聚乙烯醇的聚合物) 来提高板中的带间结合。或者可以通过其它措施提高带间结合,例如通过使用电子束、微波或射频焊接(可选地在有结合剂的情况下)。将板浸泡在液体例如甲醇或异丙醇中并随后干燥是固定结合(带间结合和/或带和基体之间的结合) 的另一方法。

[0253] (d) 用于加强纳米管板和带的基于液体的致密化

[0254] 本发明人还出乎意料地发现,吸收液体并接着蒸发液体可以用于使纳米纤维板或带致密300倍,并可以用于增大强度和韧度(重量强度)。

[0255] 更具体地,示例23表明本发明人可以容易地使这些高各向异性的气凝胶板致密成为厚度50nm或更小且密度~0.5g/cm³的高定向板。在此具体例子中,通过接触将所生产的板简单地粘附到平面基体(例如玻璃、许多塑料、硅、金、铜、铝和钢)、将附装有MWNT板的基体浸入液体(例如乙醇)中、从液体中取出基体、然后允许蒸发,使它们获得360倍的密度增加。整个板或板内所选区域的致密化还可以类似地通过将这样一种液体滴或以其它方式喷

射到需要致密化的板区域上并允许蒸发而获得。对于如示例1所述制备的MWNT板,乙醇蒸发期间的表面张力效应使得气凝胶板厚度缩小到30—50nm。通过使所选区域与乙醇接触并允许蒸发以致密化气凝胶板,可以将气凝胶板有效地粘接到基体。粘附力增大,因为气凝胶厚度的缩小增大了纳米管和基体之间的接触面积。

[0256] 示例27表明致密化工艺大大提高了纳米管板的机械特性。未致密化的相同定向板的堆叠具有在120到144MPa/(g/cm³)之间的观测重量拉伸强度。含相同定向板的致密化堆叠具有465MPa/(g/cm³)的强度,当堆叠中相邻板被正交定向以形成致密双轴结构时该强度降低到175 MPa/(g/cm³)。这些密度正则化的强度可与用于超轻飞行器并提出用于空间应用中的太阳帆的**Mylar®**和**Kapton®**的~160MPa/(g/cm³) (参见 D.E.Edwards et al., High Performance Polymers 16,277 (2004))以及用于超高强度钢板(~125MPa/(g/cm³))和铝合金(~250MPa/(g/cm³))的那些相比或更高。

[0257] 示例35表明纳米管板是一种自组装纺织品,其中纳米纤维束分叉,然后与其它分叉重新组合以形成具有与拉伸方向正交的侧向连接性的网络。图28的SEM显微照片示出此分叉和分叉重新组合。小纤维的分叉在整个板中持续,由此形成侧向延伸且内在互连的小纤维网络。

[0258] (e) 从纳米纤维林进行的基于液体致密化的纺纱

[0259] 本发明人发现可以使用基于液体的致密化从纳米管林获得强的纳米管纱线,由此避免对于加捻或假捻的需要。虽然示例38示出了用于从林拉伸带的此工艺,但本发明人发现此工艺也可以用于窄的纱线。如果未施加捻度且纱线从林中拉出,则纱线机械强度太低以至于无法使用可用装置测量。液体处理(涉及液体吸收以及液体蒸发期间的长丝致密化)的效果是大大增加了强度以及增加韧度(参见示例20)。对于示例36中所述的带的情况,由于液体致密化所获得的强度是 215MPa。

[0260] 用于基于液体致密化的纳米管纺纱的液体的选择部分由表面能和液体内聚能考虑引导,因为期望所吸收的液体充分吸收进入纳米管板、带或纱线。因为纳米管的表面能可以显著受到化学衍生和表面涂层的影响(参见节7),所以此液体的选择取决于此衍生是否发生(例如,由于林合成期间的反应、纳米管林的合成后的处理、或者在初始拉伸纳米管带、板或纱线之后)。对于示例1的很大程度上非衍生的纳米管林,丙酮、乙醇、甲醇、异丙醇、甲苯、氯仿和氯苯作为用于板、带或纱线致密化的液体表现很好。对于特定类型的纳米管表现不好的液体的性能可以通过添加合适的表面活性剂来提高。例如,水对于致密化用示例22的方法从示例1的纳米管林制备的纳米管板不太令人满意。但是,表面活性剂/水混合物(水中0.7重量百分比的Triton X-100 或者水中1.2重量百分比的磺化十二烷基锂)是令人满意的致密剂(参见示例23)。对于用于致密化的液体选择的其它考虑是液体粘度(其影响液体渗入过程的速率)和在随后处理期间此液体可以挥发的容易程度。

[0261] 渗透的可选优选程度可选且优选地是在不必增加处理成本的情况下能够实现的。但是,有时有用的是获得其中仅将液体吸收到这些制品的外表面区域中的纱线、板和带。这种部分渗透的好处是获得主要对吸收区域的致密化。

[0262] 可以有用地采用各种方法来实现致密化液体进入纳米纤维纱线、带或板的渗透。这些除其它可能性外包括蒸气浓缩、浸入液体中、以及暴露到液体气凝胶。移除致密化液体优选通过蒸发。超临界流体也可以可选地用作用于实现纱线、板或带致密化的液体。

[0263] 用于致密化的液体可以可选地包含结合剂或其它功能上有用的试剂以提高纱线特性(参见节8),该试剂可以溶解在致密化试剂中或分散在其中作为胶体物质。有用类型的胶体颗粒包括催化剂颗粒和纳米纤维,尤其是主要未集束的单壁碳纳米管。

[0264] 在纱线纺纱期间可以以任意组合可选且有利地应用基于加捻的纺纱、基于液体致密化的纺纱(参见节1(e))和基于假捻的纺纱。而且,基于液体致密化的纺纱可以可选地同时与基于加捻的纺纱组合,并且可以在后面的纱线处理期间保持捻度或者随后部分或完全去除。本发明人在示例38中示出,在加捻之前对所拉伸带的致密化使得可以获得均匀加捻的单股纱线,即使所加捻度非常低(对应于 5° 的螺旋角)。在没有预先应用基于液体的纱线致密化的情况下应用这样低的捻度导致不均匀的捻度和纱线直径。

[0265] (f) 用于纱线、板或带生产的纳米纤维林类型的详细描述

[0266] 大多数纳米管林或者不适合于纺纱或者产生脆弱的纱线或带。用于纺纱的纳米管林或者在林中基本平行的纳米管直径具有一定程度的缠结或其它结合,或者在纺纱工艺中很早发展形成。林中集束的程度(其中一个纳米管在不同束之间曲折行进)可以通过使用示例1中所述类型的CVD林生长工艺获得。这样一种集束度和曲折行进是优选的。具体更加优选的是,林中的纳米管经历间断的集束,这意味着单个纳米管与沿着林高度的一个位置处的一小组相邻纳米管形成小的集束,且与沿着林高度的其它位置处的其它小组的相邻纳米管形成小的集束。

[0267] 可以通过用于纳米管林生长所用反应条件中相对很小的变化来导致从可纺纱到不可纺纱或难以纺纱的林的转变。甚至改变炉的尺寸和用于纺纱的类型可以重要地改变林的可纺纱性和拉伸林的容易程度。但是,现有林生长领域的普通技术人员将能够在生长条件中进行小的变化,以对纳米管板、带和纱线生产提供有用的纳米管林。

[0268] 林中纳米管的密度太低使得林难以纺纱。这在图56中示出,该图中对于可纺纱和实践中不可纺纱的纳米管林比较了生长基体的SEM显微照片(在移除纳米管之后),其中生长基体上的小直径坑对应于MWNT的生长点。纳米管直径(约10nm)对于这两种可纺纱和实践中不可纺纱的林大致相同。但是,本发明人观察到,高度可纺纱的纳米管林的纳米管林基底面积密度为900亿到2000亿个纳米管/ cm^2 ,而对于难以或不可能纺纱的低密度纳米管林为90亿到120亿个纳米管/ cm^2 。而且,本发明人还观察到,对于高度可纺纱的林的林基底面积中由纳米管占用的百分比与对于难以或不可能纺纱的纳米管林的1.1%到2.5%相比要高得多(7%到15%)。

[0269] 虽然使用基平面可以最方便地测量纳米管密度和林面积中被占用的比例的这些测量值,但是应该理解纳米管林密度可能不同于基平面值,这两者都增加了,这是因为单个纳米管过早停止生长且因为新的纳米管生长在林基底之上启动。可选且优选地,在基底面积上开始的纳米管的至少20%继续生长到基本上林的顶部。可选且更优选地,在基底面积上开始的纳米管的至少50%继续生长到基本上林的顶部。

[0270] 为反应这些复杂性,使用术语最大纳米管林密度和林面积的最大百分比,它们被定义为这些参数在平行于生长表面的平面上测量时的最大值。而且,在某些情况下,采用非平面生长表面是有用的。在此情况下,术语纳米管林密度和由纳米管占据的表面比例或者使用非平面生长表面或者对基本平行于生长表面的表面来定义。

[0271] 基于这些出乎意料的观察,当纳米管直径约为10nm时,直接用于纱线、带或板拉伸

的纳米管林优选具有至少200亿个纳米管/cm²的最大纳米纤维密度。对于这些和其它纳米管直径更一般的,直接用于纱线、带或板拉伸的纳米管林具有可选且优选在约4%之上的由纳米管占据的林面积的最大百分比。可选且更优选地,当纳米管直径约为 10nm时,直接用于纱线、带和板拉伸的纳米管林具有至少200亿个纳米管/cm²的林基底上纳米纤维密度。而且,可选且更优选地,直接用于纱线、带和板拉伸的纳米管林具有在约4%之上的由纳米管占据的林基底面积的百分比。

[0272] 林中纳米管密度过高和林中纳米管直径相互作用过大也可能使得纳米管林难以或无法纺纱。这里的问题是林内的相互作用很强,使得从林中纳米管定向到纱线和板中的拉伸导致的转换被中断,并且从林中主要拉出纳米管簇(clamp)。

[0273] 直接用于纱线、带和板拉伸的纳米管林具有可选且优选小于40%的由纳米管占据的林面积的最大百分比。而且,可选且更优选地,直接用于纱线、带和板拉伸的纳米管林具有低于约40%的由纳米管占据的林基底面积的百分比。

[0274] 当在林基底上测量时,林中每单位面积的纳米管数量和纳米管直径的乘积可选且优选在0.16和1.6之间的范围中,因为此参数范围对从碳纳米管林纺成的板、带和纱线特别有用。

[0275] 适合于形成初级组件或作为初级组件的此纳米纤维林可以在平面或非平面基体上,并且林中的纳米纤维可以沉积在基本整个基体表面上或者仅仅沉积在部分表面上。而且,不同类型的纳米管可以在表面的不同区域中,或者在相同的林区域中混合。

[0276] 为了便于帮助纳米管纱线纺纱以及带和板拉伸,弯曲林基体的林占据面积的最小半径可选地在林的最大高度的10倍以上。使用弯曲表面的基体(无论此基体随后是否在带或板拉伸之前移除)可以有利于拉伸非平面的带和板。为了拉伸这种带和板,用于开始纺纱或拉伸的工具应该优选具有匹配的形状,这意味着此工具在形状上与弯曲基体足够匹配,使得可以在每个地方都进行合适的接触以开始纺纱。

[0277] (g) 对于开始板、带和纱线拉伸的方法的详细描述

[0278] 示例46描述了用于启动使用粘性剂、销阵列、或粘性剂和销阵列的组合从纳米管林拉伸纳米管板、带、带阵列、纱线或纱线阵列的方法。有趣的是,本发明人发现粘性带与纳米管林的顶部或侧壁的接触对提供允许开始板拉伸的机械接触有用。大量施加到表面的不同粘性带和粘性剂中的任一种都是合适的,包括3M的各种 **Scotch®** 品牌的粘性带和3M **Post-it®** Notes的粘性条。直粘性条(使得粘性条与拉伸方向正交)的接触对于开始拉伸高结构完美板特别有效。原因在于,此顶部接触方法特别有利,因为纳米管林通常具有不直的侧壁,而使用直粘性条(或适当间隔开的销的直阵列)对于制造板的林拉伸提供了直的接触。

[0279] 还可以有用地采用紧密间隔开的销的阵列来开始板拉伸。在一个试验中,销阵列包括单行等距间隔开的销。纺纱所需的机械接触在此情况下通过将直线销阵列部分插入纳米管林中来启动(参见示例46)。销直径是100微米,销顶端小于1微米,而相邻销的边缘之间的间隔小于1毫米。使用在林高度的1/3到3/4之间的销穿透(在200到300 微米之间的范围中)实现了令人满意的板拉伸。

[0280] 可选且优选地,销阵列中相邻的销可以具有不同程度,从而它们插入到纳米管林

中的不同深度。而且,代替使用单个直线阵列的销,销阵列可以是在侧向范围中的两行。例如,销阵列可以有利地包括与拉伸方向垂直的两或三行销,其中相邻的行可选地在行方向上偏移行方向上的销间间距的一半距离。销阵列中的销可选且优选地与最近的相邻销大约等距。

[0281] 可以使用分隔成段的销的直线阵列或粘性片的直线阵列来类似地启动多个带或纱线的拉伸工艺。沿着直线阵列的长度的粘性片之间的分隔距离确定了带或纱线宽度。纱线随后可以通过例如基于加捻的纺纱、假捻纺纱、基于液体致密化的纺纱、或以上这些的任意组合来加强。在开始拉伸期间有用地采用直线阵列中的板条片或销片,以避免相邻带或纱线的处理期间例如引入捻度期间的干扰。

[0282] 可以有用地采用沿着条方向具有不同长度的粘性片(或销片),以例如拉伸一加捻相邻条来生产不同直径的纱线(其可以可选地组合来提供合股纱线,该合股纱线中的不同单股纱线具有不同直径)。可以对使用分段粘性剂或销条拉伸的不同的单股纱线方便且有用地施加不同的捻度或加捻方向,并且这些不同单股纱线随后可以可选地在包含自由选择数量的股数的纱线中合股到一起。重要的是,可以使用上述方法在合股纱线中引入不同直径的单股纱线,以生产具有提高密度的合股纱线,因为较小直径的单股纱线可以帮助填充较大直径单股纱线直径的空闲空间。

[0283] (h) 从自立或基体支承纳米管板和带纺出纳米管纱线

[0284] 本发明人已经示出纳米管板可以从纳米管林拉出、分成带,并且这些带可以随后加捻以制成纱线。类似地,本发明人示出从纳米管林拉出的带可以随后加捻以制成纱线。

[0285] 例如,示例36示出一个工艺,其中3cm宽的自立带沿着拉伸方向自身折叠,并随后加捻以制成50微米直径的纱线。

[0286] 示例37示出一个工艺,其中从林纺纱的纳米管板附装到塑料膜基体,使用液体渗透和蒸发在此基体上致密化,并随后通过从塑料膜基体拉出纳米管板带且对此带加捻而拉伸一加捻纺纱成碳纳米管纱线。

[0287] 示例52示出可以在纤维素薄纸(tissue paper)上形成液体致密化的纳米管板堆叠,可以容易地从此纤维素基体剥离纳米管板或带,并且可以加捻纺纱这些带以制成强的纳米管纱线。此示例表明各种多孔基体中的任一种(例如基于聚丙烯和聚乙烯的纸板)可以用作承载基体,以用于成卷存放和运输致密化纳米管纱线板、以及后来从基体分离纳米管板作为自立带或板来用于随后的应用,例如纱线的基于加捻的纺纱、薄层复合物的形成、以及使用带和板作为电极。

[0288] 聚合物渗透的纳米纤维纱线可以通过以下制成:(a) 将致密化或非致密化定向纳米纤维板(或单个定向纳米纤维板)布置在可熔的基体膜或膜条上,使得纳米纤维板共享共同的纳米纤维定向方向,(b) 可选地沿着纳米纤维定向方向切割或以其它方式划分所得到的薄层,以提供合适宽度(根据期望的纱线直径确定)的薄层带,(c) 当带薄层在定向方向上受张力或垂直于带表面施加压缩时加热带薄层,使得可熔材料附装且至少部分渗入纳米纤维板中,(d) 可选地当可熔材料处于其容易变形的温度下时拉伸带薄层,(e) 可选地当可熔材料处于其容易变形的温度下时对带加捻,然后(f) 将可熔材料冷却到室温。可熔基体优选是可熔的有机聚合物,纳米纤维板优选是碳纳米管板,并且碳纳米管板优选通过从碳纳米管林拉伸而制成。

[0289] 在另一有用工艺中, (a) 致密化或非致密化的纳米管板利用可熔板材料的一个或多个板层叠到一起来形成叠层, (b) 当叠层在定向方向上受张力或垂直于板表面受到压缩时, 将该叠层加热到发生点熔的温度之上, 以及 (c) 将叠层冷却到室温。该工艺可以可选地进行, 以使得可熔材料与纳米管板之间发生熔合, 所述纳米管板位于提供侧向压力的加热辊之间。该工艺的产品可以可选地切割成渗有可熔材料的带形纱线。可熔材料可选且优选的是有机聚合物。为此膜切割目的, 可以使用来自 Ito Seisakusho Co., Ltd (日本) 的微切条机合卷绕机设备, 其适合于将连续纳米管板转换成连续带和纱线。

[0290] (i) 使用光化学辐射和热处理的后纱线纺纱及后带和板制造工艺

[0291] 可以可选地采用各种措施用于节1 (a) 的加捻纱线、节1 (b) 的假捻纱线、节1 (d) 的液体致密化板和带、以及节1 (e) 的液体致密化纺纱纱线的后纺纱处理。

[0292] 这些方法包括在低于2500℃的温度下对多壁碳纳米管进行退火和在低于1700℃的温度下对单壁碳纳米管进行退火, 或者暴露到光化学辐射, 例如伽马射线、电子束、微波、或射频辐射。

[0293] 通常, 机械强度由于这样的处理而增大 (可能由于单壁碳纳米管的管间接合、以及单壁和多壁碳纳米管两者的管间共价结合), 随后随着进一步的处理而降低。热退火可以可选且有用地同时或顺序地组合, 并且热退火可以可选地通过阻抗加热进行, 该阻抗加热由使电流通过纳米管纱线和板而产生。通过这样的工艺最大化强度所需的条件很大程度上取决于纳米管类型, 但可以容易地由本领域普通技术人员对特定的纳米管类型和组件类型确定。关于这些方法的信息可以在例如 P. M. Ajayan and F. Hanhart, *Nature Materials* 3, 135 (2004)、T. J. Ihmolt et al., *Chem. Mater.* 15, 3969 (2003)、A. Kis et al., *Nature Materials* 3, 153 (2004)、以及 J. M. Tour et al. 的美国专利申请 2004/0222081 A1 中找到。

[0294] 2. 用于纱线、板或带制造的纳米纤维的合成和改性

[0295] MWNT 和 SWNT 可选且特别优选地用于本发明的实施例。激光沉积、CVD 和碳弧放电方法是用于制造碳纳米管的可选和优选方法, 并且这些方法在文献中是公知的 (R. G. Ding et al., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 1, 7 (2001) 和 J. Liu et al., *MRS Bulletin* 29, 244 (2004))。合成方法一般导致具有不同直径的纳米管的混合。使用催化剂用于尺寸接近单分散 (并且在用于合成的温度下尺寸稳定) 的纳米管合成可以大大减小 SWNT 直径中的多分散性, 并且具有此窄范围纳米管直径的纳米管可以用于本发明的实施例。S. M. Bachilo 等人在 *Journal of the American Chemical Society* 125, 11186 (2003) 中描述了这样一种方法。

[0296] 本发明的加捻 SWNT 纱线、纳米管板和纳米管带可以类似于这里对 MWNT 纱线所述的从纳米管林制造。但是, SWNT 林的制备不同于 MWNT 林的制备。成功地使用了醇-CVD 技术来合成 SWNT 林 (Y. Murakami et al., *Chem. Phys. Lett.* 385, 298 (2004))。K. Hata 等人在 *Science* 306, 1362 (2004) 中描述的林生长方法特别有用, 因为 SWNT 和 MWNT 林两者都从此方法产生, 并且林高度可以高于 2.5 mm。在此方法中, 通过 CVD 生长纳米管林期间精确控制的水蒸气的量来激励催化活性。

[0297] 对于 MWNT 林, 不是所有的 SWNT 林都可以有利地通过基于林的工艺用于纺织纱线以及制造纱线和带。为此, SWNT 林应该优选具有节1 (f) 中所述的特性。

[0298] 多个林层可以容易地在彼此上生长(例如,使用X.Li等人在 Nano Letters 5, 1998 (2005) 中所述的方法),并且这些不同的层(当优化用于林纺纱或者板或带拉伸时)可以同时利用,这优化了材料生产量。这些堆叠的林可以可选地在通过本发明的方法进行板、带或纱线制造之前从基体剥离。

[0299] 用于纺纱以及用于带和板制造的纳米纤维可以可选地包含卷曲(图14)或波纹状的纳米纤维(图15)。包括这种纳米纤维的一个好处是,由于卷曲或波纹状纳米纤维的有效断裂应变的增大而使得纳米纤维纱线的可延展性提高。用于将这种卷曲或波纹状纳米纤维纺成纱线的一种可选优选的方法是利用来自这种卷曲或波纹状纳米纤维构成的林的拉伸一加捻组件。具有钢锡氧化物作为催化剂的铁合金可以用于作为林生长卷曲或波纹状纳米管(参见M.Zhang et al., Jpn. J. Appl. Phys. 39, 1242 (2000))。

[0300] 根据电特性分离SWNT的各种方法可用于本发明的实施例,例如用于提高所实现的导电性。已知用于这种分离的方法的示例涉及:(1) 使用最容易与金属纳米管复合的电荷转移剂,(2) 与所选类型的DNA的复合,以及(3) 介电泳(R.Krupke et al., Nano Letters 3, 1019 (2003) 和R.C.Haddon et al., MRS Bulletin 29, 252-259 (2004))。

[0301] 还可以通过用提高机械、光学、磁或电特性的材料填充组分纳米管或纳米管卷(单个螺旋卷绕的石墨板)来优化纱线性能。各种方法可具体用于本发明的实施例来填充或部分填充纳米管。这些用于SWNT和MWNT的方法通常包括打开纳米管两端的第一步骤,这可以方便地使用气相氧化剂、其它氧化剂(例如氧化酸)或者机械切割来实现。打开的纳米管(以及成卷的纳米管)可以以各种方式填充,例如进入纳米管中的气相、液相、熔融相、或超临界相传输。用金属氧化物、金属卤化物和相关材料填充纳米管的方法可以类似于现有技术中用以下物质填充碳纳米管时所用的方法:KCl和UCl₄的混合物;Kl;AgCl与AgBr或AgI的混合物;CdCl₂;CdI₂;ThCl₄;LnCl₃;ZrCl₃;ZrCl₄;MoCl₃;FeCl₃和Sb₂O₃。在一个可选附加步骤中,如此填充(或部分填充)的纳米管可以可选地被处理以改变纳米管内的材料,例如通过将金属盐化学还原或热分解来生成金属,例如Ru、Bi、Au、Pt、Pd和Ag。M.Monthieux曾提供了(Carbon 40, 1809-1823 (2002))对这些填充和部分填充纳米管的方法的有用回顾,包括在纳米管合成期间填充纳米管。在J.Sloan et al., J. Materials Chemistry 7, 1089-1095 (1997) 中描述了可用于本发明实施例的各种其它材料的部分或完全填充。

[0302] 纳米纤维不需要包含碳以便可用于本发明实施例,并且在本领域中公知许多工艺来制造不基于碳的纳米纤维。一些示例是通过使单晶B纳米线与Mg的蒸气反应来生长超导MgB₂纳米线(Y.Wu et al., Advanced Materials 13, 1487 (2001))、通过在乙二醇中热分解乙酸铅来生长超导铅纳米线(Y.Wu et al., Nano Letters 3, 1163-1166 (2003))、从胶体颗粒以溶液相生长硒纳米线(B.Gates et al., J. Am. Chem. Soc. 122, 12582-12583 (2000) 和B.T.Mayer et al., Chemistry of Materials 15, 3852-3858 (2003))、以及通过使硅基体上的台阶或多孔膜中的通道内的铅发生模板反应来合成铅纳米线。后述方法和生成适合于本发明实施例实践的类型金属和半导体纳米线的各种其它方法在Wu et al., Nano Letters 3, 1163-1166 (2003) 中描述,并且在相关文献中详细描述。Y.Li等人(J. Am. Chem. Soc. 123, 9904-9905 (2001))已经示出如何制造铋纳米管。而且,X.Duan和C.M.Lieber(Advanced Materials 12, 298-302 (2000))已经示出可以使用激光辅助催化生长来制造大量高纯度的半导体纳米线。这些所获得的纳米线尤其可用于本发明实施例,并

包括二元Ⅲ-V族元素(GaAs、GaP、InAs、InP)、三元Ⅲ-V族物质(GaAs/P、InAs/P)、二元Ⅱ-VI族化合物(ZnS、ZnSe、CdS、和CdSe)、以及二元SiGe合金的单晶纳米纤维。Si纳米纤维和掺杂Si纳米纤维也可用于本发明实施例。通过激光消融(ablation)制备Si纳米纤维由B.Li等人(Phys.Rev.B 59,1645-1648(1999))描述。用于制造多种有用物质的纳米纤维的各种方法由R.Tenne在Angew. Chem.Int.Ed.42,5124-5132(2003)中描述。而且,GaN的纳米管可以有用地通过在ZnO纳米线上外延生长薄GaN层并接着移除ZnO来制成(参见J.Goldberger et al.,Nature 422,599-602(2003))。在优选复合物中优选包括商业上可从Mo6(Teslova 30,1000Ljubljana, Slovenia)获得的具有近似成分 $\text{MoS}_{9-x}\text{I}_x$ 的纳米纤维(特别是x在约4.5到6之间)。

[0303] 虽然这些上述非基于碳的纳米纤维中的某些没有对纳米纤维纺纱以及纳米纤维板和带的制造可选优选的尺寸特性,但是现有技术教导了合成在可选优选尺寸范围中的这些类型的纳米纤维的方法。例如,通过使阳极氧化铝发生模板反应来合成纳米纤维是公知的技术,并且可以通过适当选择阳极氧化铝的厚度和此阳极氧化铝中通道的直径来适当调节纳米纤维直径和纳米纤维长度。

[0304] 纳米卷(nanoscroll)对本发明实施例尤其有用,因为本发明人发现它们相对于多壁纳米管和其它非卷纳米纤维类型具有机械特性的优势。这些纳米卷是自动卷绕成卷的分层材料的单个板或板的薄的堆叠,该卷在结构上类似于果冻卷。几乎任何板状材料都可以自组装成卷,只要侧向板尺寸大到足以使来自卷的各层之间的非共价结合的能量增益能补偿形成该卷的弹性能量损耗。已经示出形成纳米卷的材料的一些示例是铋、BN、C、 V_2O_5 、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、氢氧化镓、氧化镓和氧化铟、CdSe、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、优质钙钛矿、InGa/GaAs和 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ /Si异层结构、以及类似 MTS_3 和 MT_2S_5 ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Pb}, \text{Bi}$ 等; $\text{T}=\text{Nb}, \text{Ta}$ 等)的混合层化合物。这种分层材料的成卷工艺的广泛性(从铋到碳和氮化硼)意味着有许多候选化合物可以选择用于纱线形成。因为卷可以通过简单地剥离当前以低成本大量制成的材料而制成,所以本发明的纱线也可以以低成本制成。已知合成多种分层材料的纳米卷的方法,并且这些方法可以用于本发明实施例(参见L.M Viculis, L.M., J.J.Mack, and R.B.Kaner, Science 299,1361-1361(2003); Z.L.Wang, Advanced Materials 15,432-436(2003); X.D.Wang et al., Advanced Materials 14,1732-(2002); W.L.Hughes and Z.L.Wang, Applied Physics Letters 82,2886-2888(2003); J.W.Liu et al., Journal of Physical Chemistry B 107,6329-6332(2003); 以及Y.B.Li, Y.Bando, and D.Golberg, Chemical Physics Letters 375,102-105(2003))。

[0305] 3. 适合于纱线、板或带制造的非林纳米纤维组件

[0306] 作为采用纳米管林作为初级前或初级组件的替代,可以采用各种其它纳米纤维阵列。

[0307] 例如,示例37描述了一种从致密化纳米管板加捻纺织碳纳米管纱线的方法。在此示例中,致密化纳米管板用作初级前阵列。将拉伸的自立MWNT板(在示例21中制成)布置在基体(例如玻璃、塑料或金属薄片)上,并使用液体致密化。最常使用类似Mylar膜的塑料基体。容易使用粘性带从基体拉出期望宽度的致密化板以开始拉伸工艺(其中通过从基体剥离纳米管来产生带的纳米纤维纱线)。通过将分离的板条的一端附装到电动机以在拉伸纱线的同时引入捻度,获得了均匀直径的所纺纱线。

[0308] 示例36示出固态制造的MWNT板可以方便地拉伸并纺成具有均匀直径的大直径纱线。在此示例中,致密化纳米管板用作初级阵列。将10.5cm长、3cm宽的拉伸纳米管板折叠到自身上以制成具有大约相同长度的准圆形组件。一端附装到锭子的顶端,而另一端附装到固定的铜丝。通过引入捻度,以 ~ 2000 转/米的捻度水平形成均匀纺织的纱线。

[0309] 尽管包括足够长碳纳米管的气凝胶适合于基于加捻的纱线纺织,但只有纳米纤维长度对纳米纤维周长的比值在5之上并优选在20之上才能实现侧向应力传递的优点。虽然纳米管纱线之前已经在CVD炉中在约 100°C 下纺成并同时或随后加捻,但所述试验(Y.Li et al., Science 304,276 (2004), I.A.Kinlock et.al., WO 2005/007926 A2, 以及M.Motta, Nano Letters 5,1529 (2005))提供了在1之下的纳米纤维长度对纱线周长的比值,这不足以实现加捻产生的侧向应力传递的优点。

[0310] 由合适长的纳米管构成的碳纳米管气凝胶可以用作初级前阵列以用于基于假捻的纱线纺织和基于液体致密化的纱线纺织,以及用于通过基于液体致密化地加强从气凝胶拉出的气凝胶带或板而生成强的带和板。从这些气凝胶拉出的带(可选地通过液体致密化加强)可以使用加捻、假捻或者假捻和加捻的组合而转化成纳米管纱线。

[0311] 其它纳米纤维气凝胶也适合作为初级前阵列以用于基于假捻的纱线纺织和基于液体致密化的纱线纺织,以及用于通过基于液体致密化地加强从气凝胶拉出的气凝胶带或板而生成强的带和板。从这些气凝胶拉出的带(可选地通过液体致密化加强)可以使用加捻、假捻或者假捻和加捻的组合而转化成纳米管纱线。提供可用于纺纱以及用于板和带形成的成分的纳米纤维凝胶的示例是氧化钒气凝胶、氧化钒/碳纳米管复合气凝胶和纳米纤维纤维素气凝胶。这些类型的凝胶的制备由 J.S.Sakamoto和B.Dunn (Journal of the Electrochemical Society 149, A26 (2002))、W.Dong等人 (Science and Technology of Advanced Materials 4,3 (2003))、以及H.Jin等人 (Colloids and Surfaces A 240, 63 (2004)) 进行描述。

[0312] 磁定向纳米纤维板、电定向纳米纤维板或通过剪切流定向的纳米纤维板可以用作纱线纺织的初级阵列。这些纳米管板可以通过各种工艺成高定向形式得到,例如在提供纳米管板的过滤工艺中施加剪切流场或者磁场或电场(参见MJ.Casavant et al., J.Applied Physics 93, 2153-2156, (2003)), 并且这些形式可用于本发明的实施例。

[0313] 为了去除杂质,对某些应用可选有用的是将纳米纤维板退火以去除杂质,例如可能的用于纳米管悬浮的表面活性剂以及可能的在纳米管提纯期间引入的官能物。此可选的对于碳纳米管的退火优选在至少 400°C 的温度进行0.5小时或更长。为了保持碳纳米管结构,退火可选且优选地在对于单壁纳米管优选低于约 1500°C 的温度下的惰性气氛中进行。

[0314] 这种定向的纳米纤维阵列可以用作初级组件以用于基于加捻的纺纱。本发明人已经发现这种基于加捻的纺纱在生成高强度纱线方面不是很成功,除非对于直径D的加捻纱线每单位纤维长度在一个方向上的最大总施加捻度至少约 $0.06/D$ 转并且纳米纤维的主要部分具有:(i) 小于约500nm的最大宽度,(ii) 至少约100的最小长宽比,和(iii) 大于约5的纳米纤维长度对纱线周长的比值。

[0315] 本发明人发现文献中所述的定向碳纳米管板(具有小于几微米的纳米纤维长度)大部分不适合于制成直径1微米或更大的高强度加捻纱线。本发明人找到的原因在于纳米纤维长度应该优选是纱线周长的至少5倍,更优选是纱线周长的20倍。但是,本发明人发现

基于过滤的板形成工艺对长得多的纳米管(例如通过示例1的方法生成的长达 300微米的纳米管)起作用,并这种更长的纳米管可选且优选地用于本发明的实施例。

[0316] 通过凝结纺纱工艺制成的纱线也可用于本发明的实施例,只要这些纱线中的纳米纤维长度增大到优选在纱线周长的至少5倍之上。在文献中还未对所纺的纱线实现此条件。而且,这些纱线中的纳米管长度更优选地在纱线周长的至少20倍之上。这些基于凝结的纺纱方法包括例如在凝结浴中使用类似聚乙烯醇的聚合物的凝结纺纱(B.Vigolo et al., Science 290,1331 (2000);R.H.Baughman,Science 290,1310 (2000);B.Vigolo et al., Applied Physics Letters 81,1210 (2002);以及A.B.Dalton et al.Nature 423,703 (2003))、使用纳米管水分散和酸性或基本非聚合物凝结剂的凝结纺纱(共同待审的PCT专利申请 PCT/US2005/035220)、以及使用酸性纺纱溶液和非聚合物凝结浴的纺纱工艺(V.A.Davis等人,美国专利申请公开No.20030170166)。但是,对于使用聚合物凝结剂或纺纱溶液含聚合物的这些纺纱工艺,本发明人发现在有聚合物时含聚合物的纱线优选拉伸到高定向状态,然后最好在加捻工艺之前基本去除该聚合物(例如通过热分解)。在本段的本发明实施例中,通过凝结纺纱形成的纱线可以是用于纺纱工艺的初级组件。本发明人还发现含高定向纳米纤维的中空纱线适合于包括加捻工艺的本发明实施例的实践,假如中空纱线中的最短纳米纤维长度大于纱线周长的约5倍。

[0317] 从超酸纺成的纳米管纱线(V.A.Davis et al.,美国专利申请公开 No.20030170166;W.Zhou,et al.,J.Applied Physics 95,649-655 (2004))也可选且尤其优选地作为初级组件以用于制备本发明实施例的加捻纱线。但是,在现有技术中使用超酸纺纱工艺纺出的纱线中的纳米管太短,以至于无法得到具有微米级和更大直径的高性能碳纳米管纱线,除非采用聚合物结合剂。而且,所报道的纱线直径约60 μm 和更大(W.Zhou,et al.,J.Applied Physics 95,649-655 (2004))。因此,由于大的所纺纱线直径和短的纳米管长度两者,插入捻度不会提高这些纱线的性能,无论是所纺出的纱线还是在热退火之后的纱线。根据本发明实施例的教导,加捻纺纱或拉伸一加捻纺纱应该优选对纱线中主要成分的纳米管提供大于约5的纳米纤维长度对纱线周长的比值。更优选地,纱线中大部分的纳米纤维具有大于约20的纳米纤维长度对纱线周长的最小比值。可选且最优选地,绝大部分纳米纤维具有大于约20的纳米纤维长度对纱线周长的比值。因此,现有技术中具有60 μm 纱线直径的酸纺纱纱线可以被加捻以基本实现加捻的优点,如果纳米纤维长度约940 μm ,这是现有技术的超酸纺成纤维中可能的纳米纤维长度的约1000倍。

[0318] 4. 具有以前无法得到的直径的加捻和假捻的无聚合物纳米纤维纱线

[0319] 本发明的实施例提供了直径是现有技术加捻纱线的千分之一或更小的加捻纱线。与典型商业毛(精纺的)和棉纱的横截面中有40—100 个纤维相比,在5 μm 直径的纳米管纱线的横截面中约有十万个单独的纳米纤维,这对应于每平方微米5000个纳米纤维的纳米纤维密度。作为比较,所报道的使用现有技术得到的最小直径纳米管纤维的直径比示例2中描述制备的微米直径加捻碳纳米管纱线大10倍多。因为每米纱线长度的纱线体积和线性密度与纤维直径的平方成比例,所以本发明实施例的纱线在线性密度和每米体积上比现有技术中纺织纱线所实现的低100倍多。由于摸起来极软、可悬垂且非常能吸收而广泛使用的微细纤维在纺织工业中定义为在1旦尼尔(即小于1旦),这是一种每9000米长度1克或0.11mg/m的长丝重量。作为比较,5微米直径的未合股MWNT纱线(称为“单股”且在横截面中包括约

100,000根纤维)的线性密度通常约 $10\mu\text{g}/\text{m}$ (0.09旦),而棉和毛纱线分别是一般 $10\text{mg}/\text{m}$ (90旦) 和 $20-100\text{mg}/\text{m}$ (180-900旦)。

[0320] 由于加捻纳米纤维纱线和成分纳米纤维的小直径,实现了比当前的加捻微细纤维小 10^2 到 10^6 之间的倍数的线性密度,这使得这些纱线有望用于军用服装和太空服中的纺织品应用。纺织品的优点包括结合了“可呼吸性”与防水和防风性、密织微米直径纱线对如炭疽的细菌的不可透过性、高导热和导电性、射频和微波吸收、静电放电保护、穿透保护、以及纺织品柔软性和可悬垂性,这与一些电子纺织品的不舒适的坚硬完全不同。可与防弹衣所使用 **Kevlar®** 纤维相比较的韧度、对打结和磨损导致的故障的抗性、高故障应变、以及高紫外光和热稳定性是用于纺织品应用的纳米管纱线的其它主要优点。

[0321] 由于所实现的这些优点,对于某些应用领域,本发明实施例的用于这些低旦尼尔应用的可选优选的纱线具有小于约10微米的纳米纤维单股直径和超过1米的纱线长度。对于这些应用可选且更优选地,纳米纤维单股直径小于约5米。拉伸一加捻纱线可选且优选地包含至少500根纳米纤维穿过每平方微米的纱线横截面面积。可选且更优选地,至少1000根纳米纤维穿过每平方微米的纳米纤维纱线横截面面积。

[0322] 5. 对于纺纱期间捻度插入、致密化和长丝存储方法的详细描述

[0323] 可以使用各种已知的捻度插入方法用于在纳米管纺纱期间将捻度引入纱线中。这些方法包括但不限于环锭纺纱、走锭纺纱、帽锭纺纱、自由端纺纱、涡流纺纱和假捻纺纱技术(参见E.Oxtoby, Spun Yarn Technology, Butterworths, 1987 and C.A. Lawrence, Fundamentals of Spun Yarn Technology, CRC Press, 2002)。走锭纺纱具有作为批处理工艺(纺纱然后卷绕)的不足,但具有不需要环锭或钢丝圈的优点。

[0324] 提供了一种新颖的连续纺纱装置用于纺织精细和超精细纳米纤维纱线,该装置在将所纺纱线卷绕到纱筒上时引入捻度。该装置在图38 中示意性示出。纤维源是基体上的纳米管林(3801)。所生成的纱线(3802)穿过初始导纱器(3803)。纺纱装置包括锭子(3805)、具有相连卷绕导纱器(3804)的圆环形卷绕盘(3806)、电磁体(3807)、以及圆环形金属磁盘(3808),该金属磁盘接触通常由钢制成的铁磁锭脚(3805)。在一端,锭子由可变速电动机(未示出)驱动。在相反端,有卷取并存储所纺纤维的可拆卸纱筒(3811)。锭脚包含锭销(3810),该锭销从锭脚伸出并穿过磁盘(3808)和铁磁卷绕盘(3806)的中心。可变速电动机使锭子以角速度 ω_1 旋转,并且锭脚(3809)和磁盘(3808)之间以及磁盘和铁磁卷绕盘(3806)之间的磁致摩擦使卷绕盘旋转。使用电磁体在卷绕盘上引入可变的制动力,该制动力减小其相对于锭子的角速度(ω_2)。所牵伸纳米纤维组件绕锭子轴线的旋转引入捻度,由此形成纱线,同时卷绕盘的较慢旋转将所纺纱线卷绕到锭子上。卷绕速度由 ω_1 和 ω_2 之间的差确定 $[\omega(\text{卷绕}) = \omega_1 - \omega_2]$,其可以通过改变施加到电磁体的电压而连续调节。有利地,可以由电子接口独立控制捻度水平和纺纱速度两者,以独立调节电动机速度和所施加的磁场。此系统对所纺纱线施加最小的张力,并可以纺织具有或高或低断裂力的纱线。此同一装置还可以用于将多根单股纱线合股到一起以连续制成多股纱线。在这样一种情况下,纳米管林由未合股纱线的卷轴代替。

[0325] 可以有用地采用纺纱装置的各种改型。例如,可以去掉磁盘(3808),并且可以通过弹簧加载卷绕盘来提供卷绕盘和锭脚之间的直接摩擦力。如果由电控致动器(例如铁电或铁电致动器)提供弹簧加载,则可以去掉电磁体(3807)。或者,磁盘(3808)可以用铁电盘

代替,该铁电盘的厚度被电控以调节卷绕盘和锭脚之间的间接机械联接。在此后一情况下,可以去掉电磁体(3807),并且可以通过弹簧加载来产生锭脚、铁电盘和卷绕盘之间的摩擦力。

[0326] 将碳纳米管纺成纱线的另一优选方法是采用直接纺纱方法,该方法在将所纺纱线卷绕到纱筒上时加捻。该装置在图19和20中示意性示出。

[0327] 图19示出的纺纱单元(1900)包括位于纱筒(1902)上方的基体支架(1901),该纱筒绕与纱线轴线重合的轴线(1903)旋转,同时绕卷取轴线(1904)旋转。绕纱线轴线的旋转在牵伸纳米管组件(1906)中引入捻度(1905),由此形成纱线,而绕其自身轴线的旋转将所纺纱线卷绕到可靠装配到驱动辊上的纱筒上。

[0328] 图20给出基体支架的细节,该基体支架示为具有由基体保持臂(2002)的网络支承的6个基体单元(2001)、中心轴(2003)和交叉支承件(2004)。但是,将认识到可以有許多与示出方案一致的变型设计。还可以在基体的一侧或两侧(2005)上生长MWNT林。在基体的两侧上生长纳米管的优点是增大了纺纱装置的能力。

[0329] 此直接纺纱方法的优点在于,纺纱和纱线轴线之间的一致消除了气圈,并且纳米管纱线直到插入捻度之后才与表面接触,此时其就具有足够的内聚力来操纵而不会断裂。可以通过使用可变速电动机来彼此独立地进行添纱和捻度驱动,而独立于卷绕设定捻度水平。

[0330] 可以通过使用柔性带作为用于纳米管林的基体,而将图19和20的装置制成连续的,所述柔性带从纳米管拉伸生成的纱线弯曲,连续运动到纳米管生长的炉,然后返回到纳米管拉伸的点以生成纱线。

[0331] 可以将本领域中已知的技术配合用于该纺纱装置以提高功能和生产能力,例如监控纱线中的张力、自动加载新的基体和移除使用过的基体、自动生头(threading-up)和落纱、以及管理纱线卷装的构建的系统。

[0332] 本发明人出乎意料地发现,自由端纺纱的一种变型可以缩减超过1000倍,从应用于微米直径纤维到纳米直径纤维。传统纺织纤维的自由端纺纱包括以下步骤:(1)制备直的、平行且个体化纤维的组件;(2)用于从组件中分离出单股纤维的方法;(3)将纤维传送到杯形收集器(转子)的内表面的装置;(4)用于在高速下支承和驱动收集器的方法;以及(5)从收集器抽出纤维的方法,在此期间插入捻度以形成纱线,并将纱线卷绕到卷装上。所有这些步骤对于自由端纳米纤维纺纱也是需要的,但是本发明人发现为了使工艺对纳米级纤维令人满意地工作需要改造,即(1)确保选择纳米纤维所接触的所有表面以及纳米管的表面以防止纳米纤维粘到表面上,以及(2)开发并使用纳米级可用的方法来输送纳米纤维(其被适当个体化和定向以用于输送)到收集器进行捻度插入。与传统纺纱的情况不同,适当个体化的纳米纤维可以是纳米纤维束或罩,其包括成千上万个组成的纳米纤维,这些纳米纤维必须在纱线纺纱的步骤期间或纺纱前加工期间适当组装。

[0333] 在图43中示出适合于纺织纳米纤维的自由端纺纱器的设计。该图示出从供应卷装(4301)分离出的纳米管,其中纳米管之前通过从初级前阵列板一拉伸而沉积在该供应卷装上。辊4301可以相当长以使存储最大化。通过高速打手(4302)从供应辊分离出纳米纤维和纳米纤维组件,该打手设有多个紧邻供应辊的高表面精度的精细销。纳米纤维和纳米纤维组件被喷射到传送管(4303)中,在该处气流携带纳米纤维进入转子4304。通过保持转子中

的气压低于大气压来产生气流。纳米纤维和纳米纤维组件在离心力的影响下抵靠转子的内表面集中并滑入凹槽(4305)中,在该处它们形成大部分平行的纤维的组件。一旦足够数量的纳米纤维聚集在凹槽中,则在低压的帮助下将引头纱(4306)引入转子中,由此纳米纤维开始加捻以形成纱线,对于转子的每转引入一转的捻度。随即,由辊4307抽出纱线,但与传统自由端纺纱相同地,使用引纱管阻捻头(4308)将假捻插入转子中所形成的纱线,以增大尾部(4306)中的捻度并提高纺纱的可靠性。当纱线形成时,通过卷装卷绕器4310将其卷绕到纱线卷装4309上。可以对基本设计进行本领域技术人员会知道的改变。

[0334] 在传统纺织加工中使用假捻纺纱来对连续长丝施加松密度,或者在可以利用第二纱线在双股结构中捕获假捻时用于短纤维。假捻纺纱对传统短纤维纱线的使用有限,因为一旦纱线经过加捻器捻度就消失并且纱线失掉其强度和韧度。出乎意料的,本发明人发现这里所述的纳米纤维纱线在去除所引入的捻度之后仍保持强度和韧度,这可能部分是由于纱线的致密化。这意味着可以使用假捻来生成适合于在有或没有施加的纱线间结合剂(例如渗透的聚合物)的情况下使用的纱线。这个发现促使提供了图44—46所述的假捻纺纱装置。即使纳米纤维纱线随后受到永久性引入的捻度,所引入的假捻也增加了纳米纤维强度,使得可以在不会使纱线断裂的情况下得到更高的加工速度。

[0335] 对捻度插入和相等的捻度去除(称为假捻插入)的效果的这些测量结果在示例40中示出。所得到的强度(当在捻度插入后接着进行相等的捻度去除时)(113MPa)比未加捻纱线的可忽略强度高得多,但比保持初始插入的捻度的情况(339MPa)低。然而,经历过捻度插入/捻度去除过程的纱线既具有高强度又具有高韧度,非常需要这些纱线以用于形成纳米管/聚合物复合纱线,以及用于开发由于非常长纳米管之间的范德华相互作用而传递应力的致密填充物。这里的要点是当捻度是零时,适当侧向联接的纳米纤维纱线将具有最大的强度。引入捻度来提供侧向联接。但是,用联接剂(例如渗透聚合物)渗透纳米纤维纱线也可以提供所需的侧向联接。此外,提供纱线致密化(以及相应的纳米纤维—纳米纤维联接的足够提高)的任何假捻将提供高强度,如果纳米管足够长。

[0336] 对应于这些发现,提供本发明实施例,其中引入假捻并将纳米纤维纱线在后来用诸如聚合物的结合剂渗透。合适结合剂的本性是不同的,并可以包括聚合物、金属(例如熔融渗透的、化学或电化学渗透的)、以及其它有机和无机材料(例如SiO₂)。可以可选地使结合剂(例如聚丙烯腈)热分解,并且在附加的渗透步骤之后接着进行附加的热分解步骤,以获得用结合剂进行的纳米纤维纱线的优化填充。

[0337] 假捻纺纱还可以作为插入较低水平的真实捻度的预处理,用于容易地提供能够高速致密化纱线的高捻度区域。没有初级致密化,将需要较高水平的真实捻度而减慢纱线的生成速率。进行这的装置在图46中示出,其中初级前阵列(4601)示为从基体拉伸并由假捻喷丝板4602加捻以在喷丝板上游给出高度加捻的纱线4603。在喷丝板的下游有传统的纺纱系统4604,其包括用于卷绕纱线的纱筒(4605)、用于插入捻度的钢丝圈式钩(4606)和引入比假捻区域更低捻度水平的驱动器(4607)。提供卷装构建的运动未示出,但是是本领域技术人员所熟悉的。因为纱线已经通过增加一定强度的高捻度致密化,所以需要较低水平的真实捻度以使纳米纤维纱线得到合理的强度。

[0338] 在图44中示出适合于纺织纳米纤维的假捻系统的设计。纳米纤维从支承在基体(4402)上的纳米管林(4401)拉出,并同时由假捻锭子4403(喷丝板)加捻以形成纺纱三角

(4404) 和高捻度纱线 (4405)。当纺纱系统达到平衡时, 离开喷丝板的纱线没有捻度 (4406) 但由于致密化而具有一定强度, 所述致密化由喷丝板上游的捻度施加。通过卷装卷绕器 (4408) 将纱线卷绕到卷装 (4407) 上。

[0339] 喷丝板 (4403) 在图45中更详细示出。喷丝板4501包括圆筒管 (4502)、用于定位支承轴承的段4503、以及用于高速驱动喷丝板的滑轮 (4504)。两个环形陶瓷导纱器 (4505和4506) 安装在圆筒4502 与滑轮相反的一端, 以在纱线通过喷丝板期间支承纱线。具有合适横截面形状的孔 (4507) 垂直于轴穿过圆筒4502的体部。设置纱线可以绕其成圈的陶瓷销4508以有效提供用于插入捻度的曲柄。该销的形状形成为提供纱线在轴线上方的可靠定位, 并大体使用在包含喷丝板轴线的平面中的“U”马鞍形。附加的改进是在位于喷丝板轴线上的销的上设置窄的腰部。该销在一端开口以容易螺纹连接到喷丝板上。

[0340] 将碳纳米管和其它纳米纤维连续纺成纱线的另一种方法是采用直接纺纱方法, 该方法在将所纺纱线卷绕到纱筒上时加捻。该装置在图 106中示意性示出。纤维源是基体上的纳米管林 (10601), 尽管也可以使用其它纳米纤维源。所生成的纱线 (10602) 穿过初始导纱器 (10603)。纺纱装置包括锭子 (10605)、具有相连卷绕导纱器 (10604) 的卷绕盘 (10606)、纺纱电动机 (10607) 以及通过传动带 (10609) 驱动卷绕盘的卷绕电动机 (10608)。在一端, 锭子 (10605) 由可变速电动机 (10607) 驱动。在相反端, 有卷取并存储所纺纱线的可拆卸纱筒 (10611)。锭子 (10605) 附装到电动机 (10607), 并且锭销 (10610) 穿过卷绕盘 (10606) 的中心。可变速电动机 (10607) 使锭子以角速度 ω_1 旋转, 并且卷绕电动机 (10608) 使卷绕盘以角速度 ω_2 旋转。所牵伸纳米纤维组件绕锭子轴线的旋转引入捻度, 由此形成纱线, 同时卷绕盘的较快旋转将所纺纱线卷绕到纱筒上。卷绕速度由 ω_1 和 ω_2 之间的差确定 [ω (卷绕) = $\omega_1 - \omega_2$], 其可以通过改变两个电动机之间的速度差而连续调节。有利地, 可以由电子接口独立控制捻度水平和纺纱速度两者, 以独立调节电动机速度。此同一装置还可以用于将多根单股纱线合股到一起以连续制成多股纱线。在这样一种情况下, 纳米管林由未合股纱线或具有比产品中所期望更低股的纱线的卷轴代替。尽管未示出, 但可以对图106的纺纱装置增加设置以使纱筒来回运动以收集纱线。

[0341] 因为从液体渗透和随后的蒸发得到出乎意料的纱线、板和带的强度提高, 所以本发明人使用这些提高用于加工步骤。示例38示出由于在纱线中渗透合适的易挥发液体并随后蒸发此液体而导致的纱线强度的大大提高。韧度也增大。这些效应显然是由于易挥发液体的蒸发所导致的纱线致密化。如果不施加捻度而使用从林拉伸的纱线, 纱线的机械强度太低以至于无法使用我们的装置测量出来。

[0342] 用于这种致密化以及改进机械强度和韧度的最合适液体具有足够低的粘度以渗透到纳米纤维纱线、板或带中并具有润湿纳米管的能力。虽然在示例38中使用的液体是乙醇, 但是也可以使用具有低粘度和大致与纳米纤维匹配的内聚能量密度的类似的易挥发液体。

[0343] 在纺织品或板处理中有许多系统用于对纱线添加液体, 例如喷射、填料和蒸气涂覆。所有这些技术可以在纺纱或板制造期间使用以获得所纺纱线或所拉伸板的强度提高。在图44中采用注射器泵, 在示例 53中使用溶剂浴, 而在示例54中使用蒸气凝结。

[0344] 6. 超薄拉伸纳米纤维板的存储

[0345] 超薄碳纳米管板可以可选地拉伸, 并随后用于装置构造而无需存储。但是, 在某些

情况下期望制造成卷的这种板并随后将这些卷用于应用,例如装置构造。

[0346] 碳纳米管(CNT)板可以从林拉伸、附装到基体膜(例如塑料、金属薄片、多孔纸或特氟纶膜)、致密化、并卷绕到心轴上。此工艺用于无粘性剂、涂有粘性剂、以及弹性、以及多孔基体的可行性的说明分别在示例23、31、32和45中提供。图53和图54示出了这种工艺的示意性表示。

[0347] 示例45示出碳纳米管板可以布置在成形表面上并在此表面上致密化,从而将成形表面的形状保持为纳米管板阵列的形状。此心轴可以是成形存储心轴。此应用示出使得能够例如将碳纳米管板沉积为成形复合物(例如飞机面板)中的一层,沉积为用于在飞行器上除冰的成形加热元件,或沉积为对成形汽车面板提供能量存储和结构部件的成形超级电容器。

[0348] 图53中的元件5302是如示例1所述制备的纳米管林。元件5301 是生长基体,元件5303是从林拉伸的纳米管板,元件5304是基体膜,而元件5305是附装到基体膜的纳米管板。所附装的纳米管板使用液体(元件5306)致密化,由加热器(元件5307)干燥,并随后卷绕到心轴上。这里,辊(两个)用空心圆表示,而心轴(三个)用实心圆表示。通过重复该工艺,可以将多层纳米管板施加到基体膜上。该工艺的一种变型在图54中示出。代替使用液体,使用液体蒸气(元件5406)来致密化所收集的板,并将致密化的板(元件5407)卷绕到心轴上。元件有纳米管林基体(5401)、纳米管林(5402)、CNT板(5403)、基体膜(5404)、附装到基体膜的CNT板(5405)、用于输送蒸气的加热系统(5406)、基体膜上的致密化CNT板(5407)、基体膜输送心轴(5408)、用于联合纳米管板和基体膜的辊(5409)、以及收集心轴(5410)。图53和54中的各个辊可以可选地用成对的辊代替,在层叠纳米管板和基体膜的各侧上各有一个辊。

[0349] 重要的是,由图53和54的装置生成的致密化纳米管板可以随后从心轴解绕,并与基体膜分离以用于基于加捻纺织纱线(参见示例37)来形成自立致密化板,或用于将纳米管板的所选部分机械传送到其它基体(参见示例34)。而且,基体可以是在附装纳米管板之前伸展的弹性膜(或纺织品)(参见示例32),或者是涂有粘性剂的基体板(参见示例31)。伸展可以通过控制基体输送以及基体膜/纳米管板卷取心轴和这些心轴之间的辊(辊对)的相对转速来实现。

[0350] 示例50示出了纳米管板可以沉积在基体上,通过液体渗透方法致密化,并随后从基体剥离以提供自立的致密化板阵列。此示例的重要性在于,其使得能够将致密化纳米管板存储在心轴上,并随后从板基体(通常是塑料膜载体)取得这些致密化板以用于应用。将三、五或八层拉伸的自立MWNT板(如示例21中所制成的)布置在基体(例如玻璃、塑料或金属薄片)上并使用液体致密化(使用示例23的工艺)。最常使用像Mylar膜的塑料承载基体。容易使用粘性带从基体剥离期望宽度(或整个宽度)的致密化板以开始板移除工艺。除非致密化板的厚度大于通过示例21中制成的板的液体渗透所获得的30到50nm 厚度(例如,由于使用更高的用于板拉伸的林),优选在承载基体上沉积多于一个板的堆叠,因为在从基体移除期间单个30—50nm的致密化板可能容易被损坏。

[0351] 示例37示出可以将非常薄的致密化碳纳米管板堆叠(厚度小于 150nm)卷到心轴上进行存储和可能的输运,并随后解开用于应用,而不必用承载板(如同示例50中的Mylar膜)分离或支承纳米管板。

[0352] 7.在纱线、板和带制造之前和之后的化学和物理改性

[0353] 在本发明实施例中可以有用地采用各种方法来在拉伸一加捻纺纱或板拉伸之前或之后对纳米纤维进行改性。从这种改性可以得到各种好处,例如加捻纺纱的纤维间摩擦的优化、对于纱线或带的纤维间共价结合的发展、以及导电纳米纤维纱线的电绝缘(例如通过用于 MWNT 的纺纱后的化学衍生工艺。化学衍生、物理衍生、表面涂层、或掺杂剂加入可以在纺纱之前或之后进行,或者甚至在拉伸一加捻纺纱工艺期间或将拉伸一加捻纱线制成类似纺织品的制品或制品的前驱体之后进行。用于在纳米管林中时对碳纳米管改性的一种特别优选的方法是通过气相反应、等离子诱导反应、或在超临界相中实现的反应和流体提取,因为这些方法一般比溶液或熔融相方法更好地保持了纳米管林内的纳米管对齐。利用氟气对碳纳米管的氟化和等离子诱导的表面衍生更加具体有用。尽管之前还未认识到这些工艺对于任一类型纱线的用处并且它们还未应用于纱线,但提供了碳纳米管氟化和等离子诱导衍生的有用反应条件,例如由 T.Nakajima, S.Kasamatsu, and Y.Matsuo in *European Journal Solid State Inorganic Chemistry* 33, 831 (1996); E.T.Mickelson et al. in *Chem.Phys.Lett.* 296, 188 (1998) and in *J.Phys.Chem.B* 103, 4318 (1999); 以及 Q.Chen et al. in *J. Phys.Chem.B* 105, 618 (2001)。可以用于碳纳米管的化学衍生的其它有用方法由 V.N.Khabasheshu et al. in *Accounts of Chemical Research* 35, 1087-1095 (2002); Y.-P.Sun et al. in *Accounts of Chemical Research* 35, 1096-1104 (2002); 以及 S.Niyogi et al. in *Accounts of Chemical Research* 35, 1087-1095 (2002) 描述。因为这些方法中的许多种减小了单壁纳米管的长度,所以有将这些方法应用于双壁和多壁碳纳米管的好处。

[0354] 例如,用于拉伸一加捻纺纱纳米纤维纱线的纳米纤维林中的纳米纤维可以可选地涂有疏水材料,例如聚四氟乙烯。用于纳米纤维上的这种涂层的一种方法是通过在加热长丝上在约 500℃ 下分解六氟环氧丙烷(通过热长丝 CVD)以产生 CF_2 基团,这些基团聚合而在单个纳米纤维的表面上生成聚四氟乙烯(参见 K.K.S.Lau et al. in *Nano Letters* 3, 1701 (2003))。相关的热长丝 CVD 方法可以用于提供其它聚合物的涂层,例如有机硅化物和氟硅氧烷。从纳米纤维林拉伸一加捻纺纱这些疏水纳米纤维的结果是可用于防水纺织品和化学保护衣物的纺织品的超级疏水加捻纳米纤维纱线。因为绝缘的聚四氟乙烯涂覆单个纳米纤维的表面(并由此中断纤维间电子传输),所以使用电绝缘的这种涂层可用于从原来导电的纳米纤维制成导电性差的加捻纱线。

[0355] 将此和相关涂层方法应用于已经拉伸一加捻纺成的纤维使得能够保持纳米纤维的导电性,因为在拉伸一加捻纺纱期间进行纤维间接触,并且可以在中断这些接触的情况下实现涂层工艺。对拉伸一加捻纺成的纱线施加拉伸应力可以可选且优选地在用绝缘体(包括固态电解质)涂覆拉伸一加捻纺成的纤维期间使用,以使由于具有绝缘体的纳米纤维涂层所导致的纱线导电性的任何降低最小。拉伸一加捻工艺之后拉伸一加捻纱线中纳米纤维的具有电绝缘体的这种涂层的好处在于,纱线变成涂覆有绝缘体的导线,该导线在纱线方向上具有高导电性并在侧向方向上绝缘。

[0356] 已经在文献中描述了使纳米纤维化学和非化学功能化以用于各种应用的各种有用方法,并且这些方法可以应用于本发明实施例的加捻纳米纤维纱线(参见 Y.Li, et al., *J.Materials Chemistry* 14, 527-541 (2004))。这些方法和类似方法可应用于纺纱工艺的初级前状态、纺纱工艺的初级状态、纺成的纱线、纺成的加捻纱线、以及纱线组件(例如纺织

品)。

[0357] 这种由高导电纳米纤维(例如碳纳米管)构成的涂覆绝缘体的加捻纱线特别可用于多种应用,例如电子纺织品中的导线(其可以用于衣物中的舒适控制,通过提供电加热衣物制品的可能性)、以及用于变压器、磁体和螺线管的绝缘导线。

[0358] 因为本发明实施例的纳米纤维纱线可以在不降低强度的情况下打结,所以作为滑结的非结可以增大在重量基础上测量的纱线韧度。滑结是拉动末端时拉脱的非结。

[0359] 插入单个滑结或滑结阵列提供了增大纳米纤维纱线的重量测量韧度的可选且优选的方式。而且,插入单个滑结或滑结阵列提供了有用地改变纳米纤维纱线的应力—应变曲线的可选且优选的方式。一旦纳米纤维阵列中的所有滑结被拉脱(由此耗散了机械能并有助于纱线韧度),则原来打结的纱线的应力—应变曲线将接近未打结的纳米纤维纱线的曲线。

[0360] 8. 使用纳米纤维纱线、板和带的复合物形成以及复合物和非复合物应用

[0361] 用于纳米管纺纱的纳米纤维可以可选地在加捻工艺之前或之后涂覆有各种无机和有机材料。此涂层的目的是提供改善捻度插入的摩擦辅助、用于赋予加捻纱线特殊功能、或用于这些目标的组合。这些纳米纤维涂覆剂可以可选地填充纱线体积的任意大部分。但是,如果填充系数高且用于填充的材料具有妨碍加捻工艺的机械特性,则优选在初始插入捻度之后实现高填充。

[0362] (a) 纳米纤维纱线/电解质复合物

[0363] 因为加捻纱线可以用于利用纳米纤维的极高表面积的电化学应用,所以一类优选的本发明实施例提供了用固体或胶体电解质渗透加捻纳米管纱线的步骤。这种应用的示例是作为电化学人造肌肉纱线、电致变色纱线、纱线超级电容器和纱线电池。固态电解质也可以有利地使用,因为这种电解质允许全固态的基于纱线的电化学装置。

[0364] 可选且更优选的基于有机物的固态电解质是基于聚丙烯腈的固态聚合物电解质(具有例如钾、锂、镁、或高氯酸铜、 LiAsF_6 、以及 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 的盐)和聚合物基质中的离子液体(其可以为电化学工艺提供宽的氧化还原稳定性范围和高使用寿命)。可选且优选的胶体或弹性固体电解质包括含锂盐的聚乙烯氧化物的共聚物(由于高氧化还原稳定性窗口、高导电性和可实现的弹性特性)、基于不规则共聚物聚表氯醇共乙烯氧化物(poly(epichloridrin-co-ethylene oxide))的电解质、含磷酸的尼龙(例如尼龙6、10或尼龙6)、以及水合聚乙烯醇/ H_3PO_4 。其它可选且优选的胶体电解质包括具有锂盐(像 LiClO_4)以及乙烯和丙烯碳酸可塑剂的基于聚环氧乙烷和聚丙烯腈的电解质。所谓的“盐中的聚合物”弹性体(S.S.Zhang and C.A.Angell, J. Electrochem. Soc. 143, 4047 (1996))也可选且优选的用于基于锂离子的装置,因为它们提供了非常高的锂离子导电性、弹性特性、以及宽的氧化还原稳定性窗口(对 Li^+/Li 的4.5–5.5V)。

[0365] 用于高温装置应用的可选且优选电解质包括基于锂离子传导陶瓷的离子玻璃(超离子玻璃)、离子交换 β 氧化铝(高达 1000°C)、 CaF_2 、 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (在约 580°C 之上)和 $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ (高达 2000°C)。其它可选且优选的无机固态电解质是 AgI 、 AgBr 和 Ag_4RbI_5 。可作为固态电解质用于本发明实施例的某些质子传导电解质除其它可能性外包括 Nafion、S-PEEK-1.6(一种磺化聚醚酮醚)、S-PBI(一种磺化聚苯并咪唑),以及尼龙、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺和聚苯并咪唑的磷酸联合体(例如聚[2,2'-(m-亚苯基)-5,5'-双苯并咪唑])。

[0366] (b) 用于提高导电性的复合物和添加剂

[0367] 用于提供本发明实施例的纳米纤维纱线的导电性的添加剂特别重要。用于提高导电性的优选材料之中包括：(1) 单质金属和金属合金，(2) 导电有机聚合物，和(3) 导电形式的碳。这些添加剂可以通过用于合成或处理这些材料的各种已知方法添加到纳米纤维纱线，例如通过(a) 化学反应(例如苯胺或吡咯的化学诱导聚合以分别制成导电的聚苯胺或聚吡咯、金属的无电极电镀、以及如聚丙烯腈之类的聚合物的高温分解以制成碳)，(b) 用于导电纱线的电化学方法(例如苯胺或吡咯的电化学聚合以制成导电聚合物、以及金属的电镀)、以及物理沉积方法(例如金属的气相沉积、来自溶液的可溶导电聚合物或用于其的前驱体的渗透、金属或导电聚合物的胶体溶液的渗透、或者金属的熔融渗透)。优选渗透到加捻纳米纤维纱线中的导电有机聚合物包括取代和非取代的聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩胺、聚亚苯基(polyphenylene)和聚芳基亚乙烯基(polyarylvinylenes)。公知适合于优选实施例的导电聚合物的合成路线，并在例如Handbook of Conducting Polymers, Second Edition, Eds. T.A. Skotheim et al. (Marcel Dekker, New York, 1998) 中进行描述。

[0368] 可以有用地采用金刚石、类金刚石碳和含 sp^3 杂化碳(可能混有 sp^2 和 sp 杂化的碳)的其它绝缘形式的碳，因为它们可以既绝缘导电纳米纤维纱线又大大有利于纱线的机械特性。用这些绝缘形式的碳渗透或涂覆导电纳米纤维纱线可选且优选地由CVD工艺或者使用热或热和压力处理进行的渗透前驱体的固态反应来实现。可以用于在纱线表面或内部上形成这种形式的碳的典型方法在(a) A.E. Ringwood, Australian Patent W08807409 (1988)，(b) Y.S. Ko et al., J. of Materials Research 36, No. 2, 469-475 (2001) 和(c) J. Qian et al., J. Mat. Sci. 17, 2153-2160 (2002) 中描述。

[0369] 对于碳纳米纤维，钯和钯合金沉积(化学、电化学或者通过蒸发或溅射)尤其可用于在纳米纤维之间以及纳米纤维纱线和其它材料之间制造低欧姆阻抗的互连。使用此金属用于提高纳米尺寸电子器件中的电接触由A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lunstrom, and H. J. Dai in Nature 424, 654-657 (2003) 描述。可以采用通过吸收氢形成氢化钯来调整功函数，以最小化到碳纳米管的接触阻抗和碳纳米管之间的阻抗。

[0370] (c) 结构复合物

[0371] 用于特别优选来制造纱线复合物的加捻纱线和假捻所纺纱线的聚合物添加剂包括聚乙烯醇、聚亚苯基四邻苯二甲酰胺(poly(phenylene tetraphthalamide)) 式树脂(示例 **Kevlar®** 和 **Twaron®**)、聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)、尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚亚苯基苯并二噁唑、聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚醚醚酮、以及聚乙烯吡咯烷酮。可用于形成石墨环氧复合物的这些类型的环氧物也优选用于本发明实施例。

[0372] 可热分解生成强度高或高导电成分的聚合物可以可选地在加捻、假捻或液体状态致密化纳米纤维纱线中热分解。热处理和热分解(例如在氧化环境中热凝固并进一步在惰性环境中热分解成聚丙烯腈)优选在加捻纳米纤维纱线受张力的同时实现。此张力状态优选在至少部分热分解过程期间导致纤维拉伸。沥青也是用于产生碳基质/纳米管纱线的便于拉伸的热分解过程的特别优选的纱线添加剂。含可以热分解而产生碳的物质(像沥青或聚丙烯腈)的纳米纤维纱线优选是假捻或液体状态致密化的，因为高捻度可能不期望地限制在热分解期间获得纤维拉伸的能力。

[0373] 由于拉伸用于加强基质聚合物和改善被热分解的物质的特性的重要性，以及捻度

降低纳米纤维纱线的拉伸的观察结果,假捻所纺纱线尤其可用于优化纱线复合物的可实现特性。

[0374] 用于产生摩擦的结构材料(尤其是用于地面车辆和飞机制动器的摩擦材料)受益于采用本发明实施例的碳纳米管纱线和板。这些结构复合物可选且优选地是碳-碳复合物。这些碳-碳复合物优选在以下工艺中制成,这些工艺涉及已经渗透进入包括纳米纤维板的阵列、包括纳米纤维纱线的阵列、或包括纳米纤维板和纳米纤维纱线两者的阵列中的有机材料的热分解。

[0375] 当用于制动器时,纳米纤维板优选定向为大体平行于摩擦表面,例如地面车辆或飞机制动器的制动盘表面。可选且优选地,这些纳米管板在至少近似正交的方向上与加强纱线或纤维(可选且优选地包括本发明实施例的石墨纤维或纱线或纳米管纱线)横交。此缝合工艺可以使用本领域中公知的方法进行。

[0376] 使用本发明的纳米管板和纱线形成碳-碳复合物可以类似于用于碳-碳制动器的传统技术那样进行,并可以利用类似的添加剂,如同用于氧化保护的那些添加剂。可选且优选的用于热分解以形成碳-碳制动器的基质成分的材料是酚醛树脂、聚丙烯腈和本领域已知的类似材料。

[0377] 气相热分解步骤可以可选地实现,例如使用天然气作为气体成分。可以有用地采用多个树脂和气体渗透步骤以减小空闲空间并优化性能。

[0378] (d) 复合物和非复合物应用

[0379] 示例6和27中所述的高板和带强度使得能够有多种应用。本发明人在此提供了的密度正则化强度可与用于超轻飞行器并提出用于空间应用中的太阳帆的 **Mylar®** 和 **Kapton®** 的 $\sim 160\text{MPa}/(\text{g}/\text{cm}^3)$ (参见D. E. Edwards et al., High Performance Polymers 16, 277 (2004)) 以及用于超高强度钢板 ($\sim 125\text{MPa}/(\text{g}/\text{cm}^3)$) 和铝合金 ($\sim 250\text{MPa}/(\text{g}/\text{cm}^3)$) 的强度相比或更高。

[0380] 本发明纳米纤维板、带和纱线的高强度表明优选应用模式包括用于膜、隔膜、太阳帆、帐篷和其它可居住结构、超轻飞行器、微型和大型飞行器、气动支承织物(例如穹顶、气球、其它可膨胀结构)、降落伞、以及绳索(例如可用于空间中船用车辆的停泊和束缚物体)的使用。作为使用气动支承的替代或补充,可以使用例如金属张紧元件机械张紧基于纳米管的板和带以及基于纳米管的纺织品。

[0381] 所用的纱线和板可以可选地层叠。例如,本发明实施例的定向纳米纤维板(参见示例28和图27)可以可选地层叠在一起以产生层叠板结构,在该结构中不是所有的板都具有相同的纳米纤维定向方向。实际上,层叠板结构中的纳米纤维板可以层叠以产生对于面内(即板内)方向具有各向异性强度的层叠板结构。

[0382] 纳米纤维纱线或板可以可选地包含另一功能材料的支承件。例如,渗透或涂覆材料可用于降低或消除膜、隔膜、可膨胀结构和气动支承结构的气体可透过性。这些涂覆或渗透的基于纳米纤维的结构包括含纳米纤维纱线的纳米管板、带和纺织品,以及其它可能性。渗透有聚合物、金属以及其它结合剂和基质材料的纱线、带和板也对提供强度提高特别有用。

[0383] 因为碳纳米管板的机械重量测量强度超过正开发用于太阳帆的 **Mylar** 的强度,所

以这些碳纳米管板特别有希望用作太阳帆。虽然难以将普通的聚合物膜制造得足够薄,但本发明人已经制成了很薄(厚度50nm)的纳米纤维板,以至于4盎司的板可以覆盖1英亩。

[0384] 这种板或本发明实施例的厚得多的板可以可选地层叠以用于制造在所有面内方向上都很强的太阳帆。纳米管的优异辐射和热稳定性对太阳帆应用特别有用,这些板的极高的热扩散率(这将有助于不同热暴露板区域和板侧之间的温度平衡)也特别有用。

[0385] 包括纳米纤维板、纳米纤维纱线或其组合的花瓣状太阳帆由于可方便展开而是可选优选的。这种花瓣状太阳帆是由于太阳帆叶片阵列与花的打开花瓣阵列的结构相似性而命名的。在文献中有用于这种太阳帆的几何形状的教导。一种类型(包括金属化Mylar)最近用在发射到太空的火箭上,但是进入太空没有成功。

[0386] 用于花瓣状太阳帆的可选且优选构造包括在三角顶点处接合的多个至少近似三角形的花瓣。这些三角形接合的顶点处的三角形的角度可选且优选地小于120°并大于15°。而且太阳帆中矩形花瓣的数量优选至少是3个。

[0387] 虽然纳米管板可以不涂覆或层叠就用于太阳帆应用,但是可选优选的是使纳米纤维板高度反射,这可以通过沉积薄金属涂层或用高反射材料与纳米纤维板层叠来实现。这种具有高反射材料的涂层可以可选地实现用于渗透纳米管板,例如聚合物渗透板。

[0388] 碳纳米管板和基于碳纳米管的纺织品的高强度以及可实现的韧度意味着它们可以作为轮胎帘布织物包括在轮胎中,该织物可以可选地用于提供传感器响应来指示轮胎压力和轮胎在使用条件下的工作条件。用于将纳米纤维板、纳米纤维纺织品和纳米纤维纱线结合到轮胎如橡胶轮胎中的方法可以类似于结合传统轮胎帘布的那些方法。

[0389] 这些机械特性可以允许其它应用,例如结合到防弹复合物(包括防弹纺织品)中、防切割手套和其它衣物、太空服、以及用于月球或行星任务的防护服。纳米管纱线、板和织物的高导热性和热扩散率可以用于各种应用,例如用于温度调节衣物(例如用于探索月球、行星和外太空中的其它星体的太空服和防护服)。

[0390] 9. 加捻纳米纤维纱线、板或带与其它纤维的组件

[0391] 本发明实施例的加捻、假捻和溶液致密化的纳米管纱线可以可选地与非织造织物组合,以制成结合了非织造织物的成本优点与加捻纳米纤维纱线可实现的机械特性和电特性的结构。可以有用地采用各种组合。例如,加捻纳米管纱线可以嵌入在非织造织物(例如通过静电纺纱生成的非织造织物)的体部内,或者加捻纳米纤维纱线可以用于针织非织造织物,以提高组件的机械特性。将导电加捻纳米纤维纱线包括到电绝缘非织造织物的体部中的好处在于,这些非织造织物可以绝缘基于加捻纳米纤维的电路中的导电元件。非织造织物可以可选地使用诸如喷水或利用针床的横向穿透(transverse penetration)之类的措施来缠结。

[0392] 本发明实施例的导电纳米纤维板可以可选地作为静电纺织纱线的接收电极或者此电极上的涂覆材料。在任一情况下,有利的结果是得到作为静电纺织纱线和本发明实施例的纳米纤维板的叠层的产品。

[0393] 电绝缘纤维和纱线可以可选地绕加捻的导电纳米纤维纱线成螺旋方式加捻,以提供电绝缘和其它期望特性。而且,加捻的纳米纤维纱线可以可选地使用常用于从传统纱线和纤维结构制成类似拓扑结构的设备绕传统纤维和纱线加捻加捻。这种方法包括对传统环锭纺纱的核心和缠绕纺纱改变。

[0394] 示例53示出了用于制造两种不同纤维材料的纤维复合物的基于加捻的方法,一种包括导电碳纳米管,而另一种包括电绝缘纤维素微细纤维。而且,此示例示出了在加捻纱线的外表面上设置绝缘微细纤维或导电碳纳米纤维的方法。此外,此示例示出如何能够用绝缘层覆盖碳纳米管纱线。而且,通过用包括可熔聚合物微细纤维的类似板(例如基于聚丙烯或聚乙烯的无纺布)代替纤维素板,示例53的方法可以用于制造聚合物/纳米管复合纱线,其中,该纱线在将聚合物通过热或微波加热熔合到纱线中的纳米纤维上之前是加捻或假捻的。该示例使用薄纸/纳米管堆叠复合物,该复合物已经使用示例45的方法成型。平行于纳米管定向方向从复合堆叠切下3毫米宽的带,并加捻以提供中等强度的纱线。显然由于椭圆形心轴上的轮廓(纳米管纤维方向在圆周方向上),本发明人发现(根据捻度的方向)或者绝缘的纤维素微细纤维或者导电的碳纳米纤维将出现在加捻纱线的表面上。

[0395] 用于各种应用的织造结构可以包括加捻纳米纤维纱线作为部分或整个经线或者作为部分或整个纬线。绝缘纱线或纤维可以隔离经线、纬线或两者中的导电加捻纳米纤维纱线,以电隔离导电的加捻纳米纤维纱线。可以可选地通过层叠绝缘纺织品或者在露出导电加捻纳米纤维纱线的纺织品侧面上设置绝缘涂层,来隔离这些导电纱线(以避免与纺织品弯曲相关联的不期望电接触)。或者,导电的加捻纳米纤维纱线可以具有与分隔这些导电纱线的绝缘纱线或纤维相比较小的直径,从而由埋入在纺织品主体中的导电纳米纤维纱线提供绝缘。为了此阻碍未绝缘导电纳米纤维纱线导线之间的短路的目的,导电纳米纤维纱线导线可选且优选在织造纺织品中构造成具有绝缘纱线,这些绝缘纱线的直径是导电纳米纤维纱线导线的直径的至少5倍。

[0396] 图40示出在实验室中制造的纱线,其在基于加捻的工艺中组合纳米管成分与毛纤维。这种组件的好处是结合了毛与碳纳米管的吸引人的特性。例如,碳纳米纤维成分可以提供用于电加热的纱线应用所需的导电性,而毛成分可以提供毛的有益特性,例如吸汗的能力。

[0397] 在通过固态方法进行的初始纳米纤维纱线、板或带制造之后,可以通过各种有用工艺将附加的碳纳米管或其它纳米纤维(称为辅助纳米纤维)可选地结合到固态纺织的纳米纤维纱线、带和板中。一种工艺是通过对这些预先制造的材料添加催化剂以允许在此催化剂上的基于CVD的生长。另一种方法是通过在辅助纳米纤维的CVD生长期间热分解金属一有机物来添加催化剂。这些方法尤其可用于固态纺织的碳纳米管板、带和纱线,并且其尤其可用于作为碳纳米管的CVD生长的辅助纳米纤维。

[0398] 由于将CVD生长的纳米管附加添加到预成形的纳米管板、带和纱线,可以形成有用的分级结构,该结构有用地包括从纳米纤维上的催化剂生长的纳米纤维、纳米纤维束、以及更大的纳米纤维组件。可以从将这种辅助纳米纤维添加到预成形纱线、板和带得到一些优点,这些优点包括导热性和导电性的提高。

[0399] 或者,辅助纳米纤维可以通过常用于在过滤器膜上形成纳米管板的过滤工艺添加到本发明实施例的预成形纳米纤维板。有效地,纳米纤维板是过滤器膜,尽管利用传统过滤器膜也可以用于在过滤工艺期间支承预成形纳米纤维板,并且这种支承在预成形纳米管板薄到30nm 时尤其有用。

[0400] 10. 纳米纤维纱线、带和板的应用

[0401] (a) 纺织品应用

[0402] 从本发明实施例的实践得到的出乎意料的纳米管纱线特性尤其可用于纳米管纱线的应用,以作为二维或三维纺织品(包括电子纺织品)中的少数或多数成分。出乎意料的,本发明人发现通过使用本发明的工艺可以结合高强度和高韧度得到高导热性和导电性。所实现的小纱线直径(1微米)比传统纺织品纱线和以前报道的仅包括纳米管的连续纤维或纱线小10倍以上。

[0403] 高导电的加捻纳米纤维纱线可用作天线,其可以织成用于衣物的纺织品并用于传输语音通信和其它数据,例如关于穿着者的健康状况、位置和他/她的身体运动的信息、以及由穿着者或衣物中的传感器装置收集的信息。采用这种天线的构造可以基本上与传统天线相同,除了纳米纤维纱线天线可以织入或缝入衣物纺织品内。

[0404] 另外,导电的加捻纳米纤维纱线可以有用地用于将衣物纺织品(以及与用于诸如帐篷之类的应用的纺织品)制成检测和定位噪声的大面积声学阵列。纳米纤维纱线可以连接纺织品中的麦克风,这些麦克风可以简单地是位于纺织品的纳米纤维纱线之间的交点处的极化铁电聚合物。这些交点可选且优选地位于至少大体正交的纳米纤维纱线(例如经线和纬线,两者不一定是纳米纤维纱线)之间。纳米纤维纱线上的铁电涂层的极化可以在纳米纤维纱线组装到纺织品中之前或之后。但是,铁电的极化方向可选且优选地与纱线长度方向正交,并且可选且优选地在制造纺织品之后实现极化步骤。此极化方向可以可选地在纳米纤维纱线的平面内或者与此平面正交。但是,此极化方向可选且优选地与纺织品的平面正交,或者如果纺织品是非平面的,则与纺织品的局部平面正交。

[0405] 将电子纺织品中的金属导线用纳米管纱线代替可以提供重要的新功能,像作为人造肌肉致动以及作为纤维超级电容器或蓄电池储能。本发明的没有聚合物的MWNT纱线提供了用于人造肌肉的纳米管纤维(R.H.Baughman,A.A.Zakhidov,and W.A.de Heer,Science 297, 787-792 (2002))的两倍的强度,而夹有聚合物的MWNT纱线提供了比用于制造纤维超级电容器的凝结纺织的SWNT/PVA纤维(A.B. Dalton et al.,Nature 423,703 (2003))高100倍的导电性。

[0406] 反映本发明实施例中示出的微米级或更薄纱线和板厚度和对于这些厚度观察到的低可见度,以及具体合成物(例如碳纳米管)所表现出的高导电性,本发明实施例的纱线和板可以有用地用于得到电接触和互连的透明和低可见度基体材料。所得到的透明导电电极对于以下应用是重要的,例如液晶显示器、发光显示器(有机和无机的)、太阳能电池、可切换透明度的窗户、微型激光器、光学调制器、电子场发射装置、电子开关和光学偏振器。例如ITO(铟锡氧化物)的无机电极在弯曲时变差,并且应用或维修昂贵。本发明实施例消除了这些问题。

[0407] 出乎意料的机械强度、耐磨性、以及对由于打结而导致的这些特性的任何退化的抵抗能力使得本发明实施例的加捻纱线十分适合于电子纺织品的织物键盘开关。本发明实施例的压力驱动开关包括:(a) 提供第一开关触头的含导电加捻纳米纤维纱线(像碳纳米管加捻纱线)的纺织品,(b) 到第一开关触头的第一电连接,(c) 到作为第二开关触头的材料进行的第二电连接,(d) 除非对开关施加合适压力否则断开第一和第二开关触头之间的直接或间接导电(以及第一和第二电连接之间导电)的绝缘材料,以及(e) 当施加合适压力时在第一和第二开关触头之间形成导电的装置。

[0408] 在用于这种键盘开关的一个优选实施例中,将导电的加捻纳米纤维纱线织入第一

纺织品中,使得该纺织品的表面区域导电。具有用作第一开关触头的导电表面区域的此纺织品通过绝缘隔板(例如绝缘纺织品、或合适构造的绝缘纺织品纤维或纱线)与第二导电表面隔离。此绝缘材料仅仅在第一开关触头和第二导电表面之间的部分可能接触区域上延伸,使得近似与开关表面正交施加的压力在第一开关触头和第二导电表面之间提供电接触。此第二导电表面可以是第二开关触头。或者,压力导致的板或纺织品偏转可以使此第二导电表面在第一和第二开关触头之间进行连接电接触,以在这些开关触头之间提供电路径。在此后一情况中,第二开关触头可以是包括第一开关触头的同一纺织品的导电区域。

[0409] 以上开关中的导电纺织品中之一或两者可以用通过固态拉伸工艺制造的导电纳米纤维板或板部分代替。纳米纤维板或板部分中的纳米纤维可选且优选地是碳纳米管,并且这些碳纳米管板或板部分可选且优选地从碳纳米管林得到。此导电纳米纤维板或板部分可以可选地附装到电绝缘的另一纺织品的表面上。这种附装的好处是为导电纳米纤维板提供机械支承,尤其是当导电纳米纤维板很薄而提供光学透明时。这种光学透明对于为形成纺织品外观提供最大范围尤其重要。

[0410] 由于尤其可用于电子纺织品应用的出乎意料的机械和电特性的组合,加捻纳米纤维纱线可以代替这些纺织品中的传统导线。例如,本发明的导电加捻纳米纤维纱线可以用作传感器和含液晶显示器或发光元件(例如发光二极管)的衣物的导线。这些加捻纳米纤维纱线,尤其是加捻碳纳米管纱线,可以代替用于E.R.Post等人在IBM Systems Journal 39, 840-860 (2000)中描述的电子纺织品应用的传统导线,并且可以采用类似方法来从传统导线和这些加捻纳米纤维纱线产生器件结构。

[0411] 本发明实施例的加捻纱线可以用于制造微旦尼尔形式的**Velcro®**,其在施加使相对表面紧密接触的压力时在这些表面之间提供永久或容易可逆的互连。在一个发明实施例中,加捻纳米纤维纱线在匹配表面上用钩互连的纺织品基底中提供封闭线圈。匹配表面上的这些钩可以是例如箭形倒钩,当构成纺织品的纳米纤维纱线被压在相邻表面上时,纳米纤维纱线绕此倒钩成圈。或者,这些钩可以是纳米纤维纱线的割断线圈,这些线圈由刚性聚合物渗透,例如通过从聚合物溶液渗透聚合物或渗透聚合物的光聚合化。这样使用加捻纳米纤维纱线用于此应用的好处有许多。使用与强度高的钩(像光刻产生的金刚石钩)匹配的强度、韧度高的碳纳米纤维纱线,可以在匹配表面之间得到极强和极韧的互连,这在匹配表面之间提供非常高的导热性(由于碳纳米管和像金刚石之类的材料的高导热性)。如果匹配表面的两侧是电导体,则两个匹配表面之间的机械连接可以提供电连接,这可以用于例如电子纺织品的电连接。另外,可以在两个匹配表面上提供封闭线圈和钩(或机械等同物)的图案,使得匹配工艺帮助侧向对齐两个表面。而且,极小的当前示出的纳米纤维纱线直径意味着,这种连接表面(纺织品或固体)的手段可以应用于微电路应用的100微米量级上。对于这样的应用,例如,纱线圈可以固定在固体聚合物或金属中,并且相对的倒钩可以在各种可能材料中的任一种中光刻产生,这些材料例如硅、金刚石或类金刚石碳、塑料或者金属。

[0412] (b) 基于结的电子器件以及用于从加捻和未加捻纳米纤维纱线形成电子器件的其它方法

[0413] 本发明的加捻纳米纤维纱线作为电子器件(尤其是电子纺织品中的电子器件)的应用是由于以下原因:(1)所示出的机械可靠性以及导电性和当渗透纱线时对导电性的保

持, (2) 通过化学改性或掺杂改变纱线段的电特性的能力, (3) 所示出的当将加捻纳米纤维纱线打结时机械特性不会变差, 以及 (4) 可用于本发明实施例实践的各种金属、半导体和金属纳米纤维。

[0414] 由超导体制成的加捻纳米纤维纱线可以用作超导缆线和用于磁体的超导导线, 这些纱线例如具有大致成分 $\text{MoS}_{9-x}\text{I}_x$ (其中 x 在约4.5 和6之间) 的纳米纤维。 Nb_3Sn 超导体、 MgB_2 超导体 (其具有约39K 的传导转变温度) 和掺杂碳的 MgB_2 超导体的纳米纤维尤其优选作为用于超导的本发明实施例的加捻纳米纤维纱线的组成纳米纤维 (see Y. Wu et al., *Advanced Materials* 13,1487 (2001), 其中描述了通过使单晶B纳米线与Mg的蒸气反应来生长超导的 MgB_2 纳米线)。使用本发明实施例的方法的好处是加捻纳米纤维纱线的高强度和高韧度以及这些纱线中纳米纤维之间的紧密的电互连。

[0415] 上述本发明实施例的新颖方法提供了沿着纱线长度的电特性的可控图案化变化, 这可以有用地用于基于纳米纤维纱线制造电子器件。本发明人在此描述可以用于使用纳米纤维纱线进行器件制造的其它新颖方法。

[0416] 本发明人将第一类发明实施例称为基于结的电子器件, 因为使用结结构用于制造电子器件。一种方法是基于结的光刻, 其可以利用纱线致密化作为结 (并且可选地, 结内不同位置处的致密化差别), 以提供制造电子、流体、热或机械回路或回路元件所需的图案化沉积、反应或移除的能力。这些图案化沉积、反应或移除的方法可以应用于单股或多股纱线, 并应用于织造或以其它方式组装成结构的纱线。而且, 除其它有用选择外, 这些获得区域选择性材料沉积、反应或移除的方法可以包括将打结的纱线或纱线组件暴露到气体、蒸气、等离子体、液体、溶液、流体分散、超临界液体、熔融物、或者导致电化学沉积、电化学材料移除或电化学聚合的条件。

[0417] 这些概念的最简单实施例可以通过关注图6中的双股纱线和图12 中的单股纱线进行理解, 其中纱线中紧紧打结的区域比纤维的未打结区域具有高得多的密度。由于此密度差, 纤维的打结区域将比未打结纱线区域更加难以用流体、蒸气或等离子体渗透。例如, 选择性渗透的试剂可以是用于改变所渗透纱线区域的电特性的化学物, 或者其可以是用于在对未渗透纱线区域实现电特性改变 (例如通过化学或电化学掺杂或者通过液体、液体或等离子体诱导的化学改变) 时保护渗透区域的抵抗物质。在此工艺之后, 可以可选地移除该抵抗材料。

[0418] 对图12的仔细观察表明, 从插入的上行结 (overhand knot) 移除的纱线位置 (1202) 处、结入口 (1203) 处和结出口 (1204) 处以及结的体部 (1201) 中的相对纱线尺寸提供了可用于选择性区域渗透和反应的区域密度差。所示出的从结和结的其它区域迁移的偏离纳米管 (stray nanotube) 可以可选地用化学方法 (例如通过使纱线通过明火) 移除。如果像电子场发射的应用需要, 这些偏离纳米管的密度可以通过机械处理或化学处理 (包括导致纳米纤维断裂的化学处理) 在纱线的不同区域中选择性地增大。这种机械处理的示例例如是加捻纳米纤维纱线和粗糙表面或孔之间的磨损以及加捻纳米纤维纱线的超声处理 (可选且优选地在对纱线施加张力时)。这种化学处理的示例是氧化酸中的处理、等离子体氧化、和热退火期间在空气中的氧化, 以及表面氟化 (这可以在后来通过热退火逆转)。

[0419] 结可以由当前用于纺织工业中的所有方法来形成。所形成结的类型取决于特定构造所需的尺寸和特性。上行结对于当打结长度不太长且纱线卷装相对较小时的紧凑应用是

可以的。在需要更长打结的大尺度应用的情况下,可以使用当前形成线圈的所有已有技术形成结,例如针织、编织和刺绣,其可以随后张紧到应用所需的程度。

[0420] 导电纱线(例如碳纳米管纱线)的打结和未打结纤维区域的导电性差别还可以用于光刻。一种方法是施加电压脉冲或分隔很开的电压脉冲的序列,以产生优先的热变化或在更具抗性的纤维区域中产生电子化学物的蒸发。纱线的打结区域将一般比未打结区域具有更高的导电性,所以当施加电压脉冲时,未打结区域将相对于打结纱线区域选择性地升高温度。另一方面,可以使用纤维的更高孔隙度(porosity)的未打结区域来逆转此效应,因为更高孔隙度的未打结区域意味着相对于打结的纱线区域,减小了连续电加热期间的温度升高。

[0421] 打结的加捻纳米管纱线优选用于这些纱线的选择应用,其中一些如上所述。特殊类型的打结的加捻纳米纤维纱线也优选用于选择的应用,例如其中组装独立打结的结(称为结因子(knot factor))以使得它们在加捻纳米纤维纱线上部分或完全重叠。

[0422] 本发明实施例的纳米纤维纱线可以可选地在将这些纱线结合到纺织品中之前或之后图案化,以提供半导体、金属或超导区域。该图案化可以通过各种手段中的任一种,例如(a)应用公知的光刻或软光刻方法,(b)喷墨印刷,或者(c)激光印刷方法。这些方法可选且优选地包括多个步骤,且可以与各种公知的图案化形成的方法组合,例如光聚合或电子束诱导聚合物反应、压力诱导材料转移、以及沉积、移除或转换材料的液体、气相或等离子处理。

[0423] 可以采用方法使用导电纱线作为自组装功能器件(例如电子芯片)的互连。这些方法可以利用通过本发明实施例的方法能够生成的极小直径的导电纱线、产生含精确成形的下降图案的织造结构的能力、以及将纺织品中不同长度纱线彼此绝缘的能力。使用形状效应、图案化表面张力变化、或(最期望的)这些效应和可能的其它自组装效应的组合,可以通过在纺织品上沉积含芯片的流体而在纺织品上自组装功能器件(例如晶体管芯片)。图16示意性示出了为功能器件(例如基体释放的电子芯片)提供对接点的织物结构,这些功能器件可以从颗粒状器件的基于液体的分散在这些对接点处自组装到纺织品上。元件 1601是与所有示出的类似元件绝缘的导电加捻纳米纤维纱线。元件 1602和所有类似旋转的孔是用于功能器件的可能的对接点。

[0424] 相关方法已经被用于将电子芯片自组装到平面和弯曲基体上,例如含互连金属线的塑料板(参见K.D.Schatz,美国专利No.6,780,696; T.D.Credelle等人,美国专利No.6,731,353;J.S.Smith等人,美国专利 No.6,623,579and美国专利No.6,527,964;M.A.Hadley等人,美国专利No.6,590,346;G.W.Gengel,美国专利No.6,417,025)。此现有技术的教导可用于在本发明实施例上提供有用变型,该实施例中纺织品中的加捻纳米纤维纱线与其它纺织品成分一起用于基于流体地自组装电子纺织品中的电子芯片。此现有技术中描述的各种方法示出了用于将金属线连接到自组装电子芯片的手段,现有领域技术人员将清楚如何应用这些和相关方法以在纳米纤维纱线和自组装在纺织品上的功能器件(像电子芯片和微流体回路元件)之间提供互连。

[0425] (c) 导线应用

[0426] 纳米纤维纱线可以用作导线,尤其是能够承载大电流的导线。碳纳米管加捻纱线,尤其是含导电性提高辅助剂的这些纱线对于传输电流特别有用。这些加捻碳纳米管纱线获

得的优点是高电流承载容量、高温稳定性、以及没有会导致小直径铜线失效的电子迁移效应。这些加捻纳米纤维纱线的低重量和高机械强度可以特别用于其中重量特别重要的航空和航天应用,并可以用于其中采用接线提供机械加强是有用的应用。其它可能应用有例如作为动力线和作为磁体、变压器、螺线管和电动机的线圈,以及用于结合到纺织品中的这些装置。

[0427] 可以通过使用导电胶体(例如银涂料)、打结或安装而进行纱线之间或者纱线和其它材料之间的导电连接。

[0428] (d) 电化学装置应用一超级电容器、蓄电池、燃料电池、人造肌肉和电致变色制品

[0429] 由于加捻纳米纤维的高可实现孔隙度和本文中所示的对于特定加捻纱线(例如加捻碳纳米管纱线,在用电解质渗透之前和之后)的高导电性,这些加捻纱线可用作基于纱线的电化学装置的电极,这些装置使用电化学双层电荷注入、法拉第电荷注入或其组合。这些装置可以利用作为液态、固态或其组合的电解质(参见上述电解质的讨论)。

[0430] 本发明的加捻纱线电化学装置的示例包括与普通基于电介质的电容器相比具有巨大电容的超级电容器、以及可以用作机器人的人造肌肉的机电致动器。类似于普通电容器,碳纳米管超级电容器(A.B. Dalton et al., Nature 423, 703 (2003))和机电致动器(R.H. Baughman et al., Science 284, 1340 (1999))包括由电绝缘材料分隔的至少两个电极,该电绝缘材料在电化学装置中电离传导。普通平板电容器的电容反向取决于电极间间距。相反,电化学装置的电容取决于电极上的电荷和电解质中的反电荷之间的间距。因为与普通电介质电容器中的微米或更多间距相比,此间距对于电极中的纳米管约为1纳米,所以从电解质可访问的高纳米管表面积得到非常大的电容。

[0431] 这些电容(通常在15到200F/g之间,取决于纳米管阵列的表面积)在仅施加几伏时导致大量的电荷注入。此电荷注入用于纳米管超级电容器中的能量存储,并提供可以在机电致动器中作机械功的电极膨胀和收缩。具有碳纳米管电极的超级电容器可以用于需要比蓄电池高得多的功率容量和比普通电容器高得多的存储容量的应用,例如可以提供快速加速并以电的形式存储制动能量的混合动力电动车辆。

[0432] 在示例18中提供可以用作超级电容器、人造肌肉或蓄电池的加捻纱线电化学装置的构造。这些加捻纱线可以结合为纺织品中的线。虽然之前已经示出了在纺织品中包括凝结纺织纳米纤维作为超级电容器(参见A.B. Dalton et al., Nature 423, 703 (2003)),但是这些线没有捻度,也没有通过插入捻度提高机械特性所需的纳米纤维长度对纤维周长的高比值。而且,这些现有技术纤维的导电性比本发明实施例的高加捻碳纳米管纱线低约1个量级。

[0433] 可以采用各种方法在热致变色装置中有效利用本发明实施例的纳米纤维纱线,包括在电子纺织品中织造或以其它方式排列的那些纱线。一种方法是使用加捻纳米纤维纱线作为加热元件来使例如液晶的热致变色材料的颜色变化,该热致变色材料被涂覆或以其它方式结合到纳米纤维纱线中。

[0434] 另一种方法是利用渗透或涂覆有电解质的导电纳米纤维纱线电极的电化学诱导的颜色变化。对于此方法,相对电极可以是接触与用于工作电极的相同电解质的另一加捻纳米纤维,但是存在其它有用的可能性。例如,相对电极可以是纺织品上由电离传导的电解质与加捻纳米纤维电极隔开的导电涂层,需要该电解质以避免电极间短路并提供离子路

径。电化学诱导的纳米纤维纱线在红外、可见光或紫外区域中的颜色变化可以涉及法拉第过程或非法拉第电荷注入或者其任意组合。涂覆有导电有机聚合物的导电加捻纳米纤维纱线(或包括导电聚合物纳米纤维的加捻纳米纤维纱线)可选且优选地用于变色应用,尤其是作为电子纺织品中提供颜色变化的纱线电极。加捻碳纳米纤维纱线可选且尤其优选地作为当以法拉第或非法拉第方式电化学充电时改变颜色的电极。这些颜色变化对于碳纳米管纤维在其中大气透明的红外的有用区域中发生。

[0435] 使用这些颜色材料,可以获得提供像素化的颜色变化的电子纺织品。已知广泛用于液晶显示器的用于电子寻址单个像素的方法,并且同样的方法可以用于这里。例如,在纺织品中的正交纱线的两端之间施加合适的电势将选择性地加热分隔这些纱线的热致变速材料,这些材料的导电性比纱线低得多。

[0436] 导电加捻纳米纤维纱线尤其可用作用电解质填充且包含催化剂的燃料电池电极。尤其其强度、韧度、高导电和导热性以及多孔性,加捻碳纳米管纱线包括在用于燃料电池应用的优选成分中。燃料电池电极可以包括单股或多股纱线(与穿透的电解质和诸如Pt之类的催化剂一起),或者其可以包括加捻纱线的阵列,尤其是包括已经被织入(或以其它方式构造)纺织品中的那些。

[0437] 图104示意性示出本发明实施例的燃料电池,其可以构造成能够织入纺织品中的纱线尺寸和纱线形状的装置的形式,或者构造成直径大得多的装置。可以时纳米管纱线组件的碳纳米管纱线氢电极(10402)涂覆有与此电极紧密接触的固体电解质(10403),并且电解质还与周围的编织纳米管纱线氧电极(10401)紧密接触。10401和10402都包含足够的纳米级多孔空穴空间,使得空气(或氧)接触10401并且氢可以传输通过10402。催化剂(通常是Pt或Pt合金)优选在这些气体和这些相应电极之间的接触区域中。氢燃料传输通过纳米管纱线电极10402的多孔区域,而氧(或空气)输送到氧电极10401。氢燃料可以可选地由替代燃料例如肼或甲醇代替。

[0438] 重要的是提供燃料到电极10402的可靠访问。可以使用几种方法,内部燃料存储、外部燃料存储以及间断的内部和外部燃料存储。外部存储方法是使燃料源(例如氢)与纱线燃料电池分离。内部存储方法是将生成氢的燃料存储在燃料电池纱线的氢电极中。在任一情况下,燃料存储和燃料对电极的访问可以在纱线电极10402的中空区域(例如中空编织纱线的中心区域)中并通过该区域,或者在MWNT纱线的多孔区域中并通过该区域,该区域容易通过毛细作用带走液体。

[0439] 这种纱线燃料电池特别有希望用于小到小飞机(dragon fly)的微型飞行器上的应用。想象30微米或更小的MWNT纱线,该纱线被编织(像鞋带)以得到作为氢电极的中空编织管。该电极可以在编织结构的表面上涂覆有 H^+ 传输电解质层,并卷绕在牺牲心轴上,而得到微型飞行器的壳体或翼的第一层。然后可以将氧电极纱线(不需要具有中空构造)卷绕在氢电极的顶部上,吸收有附加的电解质,并经过化学处理以仅从位于飞行器表面上的纱线侧去除电解质(从而确保含空气的三点接触)。

[0440] 作为这种构造的替代,可以通过将电解质吸收到10微米直径的MWNT纱线的外表面中,将此氢电极MWNT纱线与第二纱线捻在一起,同时电解质足够湿以在与电解质的电解质接触侧上提供部分渗透,而制成直径为30微米或更小的燃料电池纱线结构。然后将肼吸入氢电极纱线中使得燃料电池可工作(使用吸入的肼作为一种燃料成分,而空气作为第二

燃料成分)。类似Pt或Pt合金的催化剂天然可用于两个燃料电池电极,并且使用现有技术的方法,这种催化剂可以容易地以区域选择性方式沉积在纳米管组件中。

[0441] 卷绕在心轴上的加捻纳米纤维纱线对于以上应用中的许多尤其优选。该心轴可以是最终装置的一部分,或者其可以用于排列加捻纳米纤维纱线并随后在以下的制造步骤中移除。

[0442] (e) 传感器

[0443] 本发明实施例的加捻纳米管纱线具有作为可以可选地针织或织造到纺织品中的化学和机械传感器的特殊用途。这些纳米管纱线还可以结合在复合结构中,以感测这些结构的机械变型和导致损害事件的发生(在其导致灾难性结构故障之前)。机械传感器应用可以使用当纱线变形时发生的纱线导电性的变化、或当纱线断裂时发生的电子传输的中断。例如,士兵的制服中的加捻纳米管纱线可以提供指示士兵在特定位置受伤了的电子可传输信号,由此使得能够进行有效的治疗。而且,纳米管纱线的韧度可以对伤害提供一定长度的保护。

[0444] 加捻纳米纤维纱线的化学传感器应用可以利用电子传输和热功率对纳米纤维上的化学物的吸附的敏感性,以及化学物和生物试剂与衍生或非衍生表面的反应。碳纳米管导电性和热功率的敏感性是公知的(参见P.G.Collins,K.Bradley,M.Ishigami,and A.Zettl,Science 287, 1801(2000)和J.Kong et al.,Science 287,622(2000))。纳米纤维纱线提供的好处是保持可以结合在各种构造中的机械可靠结构中纳米纤维的高表面积,这些构造包括电子纺织品中的化学传感器。

[0445] 包括电极的纳米纤维纱线中纳米纤维的电化学电容的变化也可以有用地用于提供基于纳米纤维纱线的化学传感器(包括生化传感器)的响应。在本发明实施例中,由电解质分隔的两根纳米纤维纱线可以用作器件构造。

[0446] 示例32和90示出用于制造可弹性变形碳纳米管板的方法。这些可弹性变形纳米管板可以用作应力和应变传感器,其中通过纳米管板的阻抗响应于所施加应力或应变的变化来提供传感器响应。在纳米纤维板的阻抗的应力—应变灵敏度较低(这对大多数应用非常需要)的同时,尺寸或伸展导致的阻抗变化大到足以有利地进行测量。而且,应力导致的阻抗变化的大小可以通过以下方法提高,即通过用提供灵敏度的大的应变依赖性的材料涂覆纳米管林(用于基于林的纺纱),通过用这种材料涂覆或渗透纳米纤维板,或者通过使用基于由具有灵敏度的高应变依赖性的材料分隔的两个纳米管板的装置。在此后一情况下,传感器响应由板间阻抗(或者板间和板内阻抗的组合)的变化确定。

[0447] 基于压电和铁电的应力、应变或热电传感器可以利用本发明实施例的导电纳米纤维板作为压电或铁电板的一侧或两侧上的电极。

[0448] 对于用于检测辐射(例如光或红外辐射)的热电传感器,用于一个或两个电极的纳米纤维板或板堆叠可以选择成足够厚以将辐射转换成热。多个纳米管板可以堆叠以获得适合于辐射吸收的电极厚度。这些板可以堆叠以消除板各向异性的效应(例如通过正交排列相邻板),或者这些板可以排列成使得板的定向方向平行。在后一情况下,热电器件变得对相邻板的极化敏感。使用节10(k)中所述的方法,可以对热电辐射检测器获得像素敏感的响应。

[0449] 节10(k)还详细描述了碳纳米管板和织物作为传感器的应用,并利用了这些板的

电各向异性,以获得可以对像素阵列监测的传感器响应。

[0450] 已经公开了纳米管和其它纳米纤维作为传感器的应用的许多文献(参见例如J.Li et al.Nano Letters 3,929(2003)和J.Kong et al., Science 287,622(2000)),并且此现有技术的教导将有利于本发明实施例的应用。

[0451] 作为使用本发明实施例的纳米管板作为压电传感器的一个或多个电极的替代,同一类型的装置可以在相反方向上作为压电或铁电扬声器工作。一个优点是对这些强度高的纳米管板可获得的透明度以及可以在不损失导电性的情况下进行弯曲的容易程度。使用这些透明纳米管板作为压电或铁电板两侧上的电极使得能够制造作为透明扬声器的窗口和图像涂层。

[0452] 节10(I)中所述的方法可以可选地用于将纳米管电极嵌入铁电板材料中。铁电的极化可以可选地在嵌入工艺之后完成。

[0453] 用于这些传感器和扬声器应用的纳米纤维电极可选且优选地致密化,这主要是因为致密化增大了纳米管板强度。

[0454] (f) 白炽光发射装置

[0455] 虽然公知碳纳米管纱线可以用作白炽光源,但是现有技术的纳米管组件是未加捻的(参见K.Jiang et al.in Nature 419,801(2002)和美国专利申请公开No.US 2004/0051432 A1(2004年3月18日);P.Li et al.in Applied Physics Letters 82,1763-1765(2003);以及J.Wei et al.in Applied Physics Letters 84,4869-4871(2004))。插入捻度形成本发明的纳米纤维纱线的好处是,纺纱工艺所赋予的机械可靠性可以转化为增加白炽灯丝的寿命,并提高白炽灯丝在没有故障的情况下能够承受的重复机械冲击的程度。

[0456] 可以对此和其它器件应用可以利用不会由于打结而导致强度或韧度明显降低的特性、以及用于将纳米纤维纱线系到一起的结的低电阻。

[0457] 另外,所纺加捻碳纳米纤维纱线承受打结的能力和通过本发明实施例的方法可以纺出的非常小的纱线直径(比现有技术的纱线小10倍)使得能够在结处或结之间的区域中得到白炽加热和电子束发射的局部化。可以有用地利用在结处可得到的白炽电加热的局部化,以提供对应于结的尺寸具有微米和更小直径的白炽光源。可以利用各种方法来选择性地相对于纱线的未打结区域增大结处的电阻(例如结处的选择性化学反应)。

[0458] 而且,可以在能用作白炽加热结构的网状物和纺织品的制造中利用机械耐久性和对由于打结导致的强度降低的抵抗能力。

[0459] 多壁和单壁碳纳米管两者都特别可用作白炽光源。除非目的是使红外光发射对可见光和紫外光发射的比例最大化或者使寿命最大化,纳米纤维白炽灯可选且优选地在1500℃之上工作以提高电到光的光发射效率。可选且更优选地在可见光发射是目的时,基于纳米管的白炽光元件可以在2000℃之上的温度工作。可选且更优选地,在寿命最大化不是必要的时,基于纳米管或其它基于纳米纤维的白炽光元件可选且优选地在3000℃之上的温度工作。

[0460] 优选在这些基于纳米纤维的白炽光源中,惰性气体(例如氩、氦或氙)或者真空围绕该纳米纤维白炽元件。

[0461] 可以向原始纳米纤维增加辅助纳米纤维来形成白炽光元件。例如,可以在制造用于白炽光或其它应用的纳米管纱线、带或板的拉伸工艺之前、期间或之后,将诸如金属或金

属合金之类的催化剂颗粒包括在导电纳米管纱线、带或板的体积中(或表面上)。可以使用公知的CVD方法来从这些催化剂颗粒(参见下面的文献)生长从原始纳米管伸出的纳米管,以提供用于白炽光的含纳米纤维的元件(以及场发射纳米纤维纱线、板或带)。这些用于原始纱线、板或带的纳米纤维可选且优选地是碳纳米管。

[0462] 可以对这些向主要纳米纤维结构添加辅助纳米纤维的工艺进行各种变化。除其它外,这些包括:(a)在形成纱线、板或带之前在初级前或初级纳米纤维阵列上生长纳米纤维,(b)通过基于溶液的渗透预先形成的辅助纳米纤维来添加辅助纳米纤维,以及(c)输送从气相生长的催化剂以用于生长辅助纳米纤维。

[0463] 在本发明实施例的纳米纤维纱线内或其上的纳米纤维的生长比单纯用于制造白炽光元件或电子场发射元件具有更广泛的应用。这些方法可以用于以下这样的目的:(a)对纳米纤维纱线的机械加强,(b)提高纱线的导电性或导热性,以及(c)提供从纱线延伸的纳米纤维以由此将纱线与周围的元件(例如其它纳米纤维纱线、其它纤维或基质材料)电、热或机械互连。这些工艺通常包括以下步骤:(1)将活性催化剂颗粒结合在纳米管纱线或前驱体纳米纤维阵列中,和(2)在对纱线应用加捻工艺之前、期间或之后通过由引入的催化剂颗粒所催化的反应在纳米纤维纱线中或纳米纤维纱线的表面上合成纳米纤维。如果将此纳米纤维纱线结合到纺织品中,则在纳米纤维纱线内或其上的纳米纤维的颗粒催化剂生长可以在将纱线结合到纺织品或其它纱线阵列中之前或之后进行。此使用催化剂颗粒合成纳米纤维可以通过CVD、液相合成或其它已知手段。可以采用的有用的催化剂和碳纳米管生长方法在例如R.G.Ding et al.,*Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 1,7(2001); J.Liu et al.,*MRS Bulletin* 29,244(2004);和S.M.Bachilo et al.*Journal of the American Chemical Society* 125, 11186(2003)中进行描述。用于其它纳米纤维的催化剂和生长方法例如在Y.Wu et al.,*Advanced Materials* 13,1487(2001);R.Tenne,*Angewandte Chemie Int.Ed.*42,5124-5132(2003);和X.Duan and CM.Lieber,*Advanced Materials* 12,298-302(2000)中进行描述,其中使用激光辅助的催化剂生长来制成具有高纯度的半导体纳米纤维。

[0464] 示例29示出用于传感器、红外信标(infrared beacon)、红外成像和器件校准的参考信号的稳定、平面状的偏振紫外、可见光和红外白炽光源(图31,A和B)。此纳米管板白炽光具有提供高偏振辐射的优点(如示例29所示,所发射辐射的偏振度从500nm处的0.71增大到780nm处的0.74(图32),这大大高于以前报道的对于具有~80 μ m发射长度的600 μ m长MWNT束的偏振度(对于500-900nm为0.33)。

[0465] 成本和效率优点来自于降低或消除了对于偏振器的需要,并且MWNT板在宽的光谱范围上提供了空间均匀的发射,这否则难以实现。这些非常低质量的白炽发射器的低热容量意味着它们在真空中可以在观察到的0.1ms或更短时间内开和关,并提供了在较短时间尺度上的电流调制光输出。

[0466] 从纳米管板(和其它定向的导电定向纳米纤维板)发射光的偏振本性可以用于减少眩眼度。为此,板中纳米纤维的定向优选在至少近似垂直的方向上定向。

[0467] 纳米管板和带的导电性和透明的组合还可以用于应该透明的白炽元件,例如电加热炉和烤箱(其中好处在于对炉和烤箱的被加热内含物提供高可见度)。而且,本发明实施例的透明纳米管板将几乎不可见,除非为了产生白炽辐射而电加热。

[0468] 本发明实施例的纳米管板白炽元件可以可选地合股以增大灯丝强度。此合股可以可选地通过交叉板的定向方向实现,使得在很大程度上消除平面内机械各向异性。这种合股可以用于将纳米管板白炽光转换成发射很大程度上未偏振光的一种。

[0469] (g) 保护和温度调节衣物应用

[0470] 纳米纤维纱线所示出的出乎意料的高纱线韧度以及所示出的极小纱线直径表明加捻纳米纤维纱线可以用作保护衣物的纺织品。非常紧的纱线织物(例如用于帆布的)尤其可用于抵抗刺穿。拉伸一加捻碳纳米管纱线的高温稳定性尤其可用于制造坚硬的装甲,其涉及将纳米纤维纱线结合到在高温下处理的基质(例如陶瓷)中。虽然石墨纤维具有高的热稳定性,但是本发明实施例的加捻碳纳米纤维纱线的韧度(20J/g及以上)比石墨纤维的(约15J/g)更高。

[0471] 本发明实施例的导电纳米纤维纱线可以结合到纺织品中,以提供加热纺织品的能力。而且,本发明实施例的导线纳米纤维板可以层叠在多层普通纺织品之间,以提供通过使电流通过纳米纤维板而加热纺织品的能力。这些纳米纤维纱线和板在紫外范围中吸收,由此为穿着不这样就是紫外透射衣物的人提供太阳辐射暴露的保护。

[0472] 其它为纺织品调节稳定变化的措施是使用纳米纤维纱线和纳米纤维板的多孔部分来存储相变材料,当温度变得过高时这些相比材料的熔融热吸收热能,而当纺织品温度过低时这些相比材料就释放热能。为了用于衣物中的纺织品,热吸收和释放的温度范围优选选择在穿着者的舒适范围内。

[0473] (h) 作为气体、液体和固体的吸收材料的应用

[0474] 本发明实施例的纳米纤维纱线、板或带的多孔性、高表面积、小纱线直径和高机械强度使得它们是集中、分离、存储或释放气体和液体成分的理想材料。它们也可用于集中、分离和存储固体,例如颗粒状固体和可以以固体形式从蒸气或液体收集并可选随后以蒸气、液体、液体成分、反应产物、固体形式及以上的组合物释放或部分释放的固体。这些固体包括诸如细菌和病毒的生物剂,其可以可选地在释放过程期间至少部分地热分解或以其它方式改性。

[0475] 碳纳米纤维是可用于这些应用的颗粒状纳米纤维。用于这些收集、分离、存储或释放目的的纳米纤维的重量测量表面积可选且优选地在 $10\text{m}^2/\text{g}$ 之上并更加可选且优选地在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 之上。此表面积可以可选地使用公知的BET方法测量。

[0476] 以上纳米纤维组件对于集中气体和液体中的分析物以及随后通过加热、其它手段或其组合进行的释放尤其重要。组装成纱线、板、带的纳米纤维以及这些组装方法的组合可选且优选地用于材料吸附或吸收、材料分离和材料释放的应用。

[0477] 由诸如碳纳米纤维的材料制成的加捻纱线的高导电性方便它们用作气体成分分离、集中和分析的材料。在为此使用这些导电材料的典型过程中,将碳纳米管纱线、板或带暴露到分析物一段时间,使得能够通过纳米管的高表面积上吸收而分离或集中。此吸收的物质随后可以通过电加热纳米纤维纱线、通过射频或微波吸收、或者通过吸收紫外、可见光或红外波长的辐射而释放。

[0478] 收集在纳米纤维纱线、带或板(或从其得到的部件)上的物质可以可选地随后在位于这些制品上的同时使用分光镜或其它装置进行分析,或者从这些制品作为气体释放并可选地通过分析该气体进行分析。此气体分析可以可选地使用诸如质谱仪和气相色谱仪之类

的装置实现。收集在纳米纤维纱线、带或板(或从其得到的部件)上的物质可以可选地释放到液体介质中,并随后使用传统的基于液体的分离或分析装置进行分离或分析。

[0479] 可以可选地以电的方式使得能够从包括纳米纤维的纱线、带或板(或从其得到的部件)进行固体、液体或气体的收集、分离或释放,例如通过加热或在包括至少两个电极的电容器件装置中电容放电。例如,器件装置中的电容放电可以通过在两个电隔离的电极之间施加电势进行,其中这些电极中至少一个包括纳米纤维板、带或纱线(或从其得到的部件)。可以通过将电解质结合到电极间区域中而有用地采用电化学充电。

[0480] 这些本发明实施例的纳米纤维可以可选地反应、表面衍生或表面涂覆以优化本节材料摄取和材料释放过程。涂层可以可选地包括生物剂,例如蛋白质、抗体、DNA或适体(apramer)。

[0481] 而且,这些实施例中由纳米纤维进行材料摄取和释放可以可选地通过测量重量摄取而进行测量,例如通过使用表面声波装置或天平、通过测量导电性或通过测量热功率。

[0482] 用于本节实施例的材料可选且优选地是通过固相工艺制造的纳米纤维板、带和纱线。纳米纤维可选且优选地是碳纳米管。

[0483] (i) 作为微流体回路的通道的应用

[0484] 加捻纳米纤维纱线的多孔部分可以有用地用作微流体回路的通道。这些微流体回路可以用来例如制造毫米尺度或更小的“纤维实验室”,以用于化学和生化分析或者更专用地用于化学合成。

[0485] 新颖的方面是利用加捻纳米纤维纱线的毛细作用能力,以传输化学物用于随后可能的混和和化学反应、分离(可选地沿着纱线长度)以及化学分析。

[0486] 图13示出可以用作微流体应用的接合部的接合部。该接合部包括在一根双股MWNT纱线(具有流体进入通路1301和流体退出通路1302)中打的上行结(1305),使得该结包括第二双股MWNT纱线(具有流体进入通路1303和流体退出通路1304)。每根双股纱线中的纳米纤维纱线可以可选地不同并可以可选地对于两根双股纱线不同。取决于所插入结1305的紧度,可选地不同的流体进入通路1301和1303将混和以产生可选地不同的流体混合物退出通路1302和1304。随着结的紧度的增加,在1301进入的流体成分将越来越多地沿着1304退出,而沿着1303进入的流体成分将越来越多地沿着1302退出。如果每根双股纱线中的构成的单股纱线彼此相对电绝缘并且如果这些纱线导电,则可以可选地通过在双股纱线的进入和退出部分之间以及各双股纱线中的构成的单股纱线之间施加交变或稳态电势而改变沿着这些纱线的流体传输。

[0487] 这些和许多其它类型的基于纱线的微流体回路可以可选地排列在弯曲或线性表面上以得到最后的器件构造。作为另一优选构造,这些微流体纱线可以可选地织造、缝制、刺绣或以其它方式构成纺织品。为了很好地限定微流体回路,可以使其余纱线或纤维的一部分基本上不与微流体回路相互作用,例如通过合适地选择(或改变)它们的疏水性/亲水性和/或孔隙度。这些基于纱线的微流体回路可以可选地包括多于一个纺织品层,并且一个纺织品层中的微流体纱线可以可选地在纺织品层之间横贯。而且,微流体纳米纤维纱线结构(例如复合物中的纱线)可以可选地提供复合结构的机械加强。另外且可选地,所述纳米纤维纱线可以包含在纱线失效开始时机械加强结构的材料,例如本领域中已知的那些材料。

[0488] 这种微流体回路可以可选地用于各种目的,例如分析生物产物用于健康监控的衣物中的纺织品。而且,微流体混合(像图13中所示的)可以用于微型燃料电池和燃烧发动机中的燃料和氧化剂的混和,这些微型燃料电池和燃烧发动机可以用于微型机器人或微型飞行器。

[0489] (j) 组织支架(scaffold)和其它生物应用

[0490] 本发明实施例的所纺纱线和板还可以用作在培养介质或机体(包括人体)中生长组织的支架。可能应用的示例包括使用纳米管纱线作为大脑或脊髓受伤后神经元生长的支架。最近的工作表明(参见H.Hu, Y.Ni, V.Montana, R.C.Haddon, V.Parpura, Nano Letters 4,507 (2004); J.L.McKenzie et al., Biomaterials 25,1309(2004); 和M P. Mattson et al., J.of Molecular Neuroscience 14,175(2000)), 机能神经元容易从碳纳米管生长,并且直径约100nm或更小的碳纤维阻碍伤痕生长并有助于期望细胞生长。为了改变生物兼容性的目的,所纺纱线和板中的所纺纳米管可以可选地化学衍生或非化学衍生,例如通过用DNA、多肽、适体、其它聚合物或者用具体的生长要素像4-羟基壬烯(4-hydroxynonenal)缠绕。本发明实施例的碳纳米管纱线和板可以在没有任何添加剂的情况下生成(但是如果需要可以包括选择的添加剂并且纳米管纱线可以衍生),并且高度导电且强度非常高。同样有利于医疗应用且不同于其它高性能纤维/纱线(例如用于防弹衣的 **Kevlar®** 和 **Spectra®** 纤维),这些坚韧的纱线对由于打结或磨损导致的强度劣化有很高的抵抗能力且具有可控程度的大的弹性。这些纱线可以织成二维或三维纺织品,这些纺织品可以用作血管和神经生长的框架。纺织品可以具有基本上任何期望的形态:本发明人已经从纳米管纱线和具有适度小血管直径的缠绕纺织带制成管状结构(参见示例 11)。本发明实施例的纳米纤维纱线可以用作到大脑、耳朵(用于检测声音)或眼睛(用于检测光)中神经元的电连接,其中机能神经元在纳米纤维纱线上生长以对现有的神经元进行电连接。在直径小于10微米的纳米纤维纱线的顶端上的神经元生长可选且优选地用于这些应用。

[0491] 使用支架用于组织生长的一个主要问题是在组织生长期间和在已经在很大程度上完成这样的生长之后,确保支架的适当弹性。情况就好像在骨折的情况下,在康复过程期间期望固定,但期望在康复过程满意进行之后恢复正常的活动性和弹性。加捻纳米纤维纱线提供此弹性的可调节性,如果初始支架材料注入有接受体材料(例如相对刚性的可生物吸收的聚合物),该材料的生物调节吸收使纳米纤维纱线自由地具有与正常身体功能和活动性相关的弹性。

[0492] 因为纳米管纱线是导电的、机械强度高的、柔软且化学稳定的,所以它们可以用于可植入的生物医学器件,例如可植入传感器和用于可植入无线电发射器和发射应答器的电感线圈。已开发了很多使用碳纳米管作为生物医学传感器的现有技术,表明了获得纳米管传感器选择性的策略。因为在文献中还公知机能神经元容易在碳纳米管上生长,所以碳纳米管纱线和板可以用作对轴突的高效率电子接口。与其它类型的纳米管板和纱线不同,使用碳纳米管纱线和板用于这些应用的好处是结合了巨大的可访问表面积、高机械强度、高导电性、不需要结合剂、以及小的可获得纱线直径和板厚度。

[0493] 对于某些类型的纳米纤维合成和加工方法,会导致血液不期望地在纳米纤维或纳米纤维组件上凝结的趋势,可以用另一材料涂覆纳米纤维以防止凝结。无定形碳是可以用

于防止或减少血液凝结的一种有用材料。其它有用材料是现有技术中已知的蛋白质。

[0494] (k) 用于寻址二维和三维阵列中单个元件的纳米纤维板和织造纺织品的应用

[0495] 本发明人观察到的纳米管板的导电性的出乎意料的高电各向异性导致另一种本发明实施例,其中这些板用于在二维或三维阵列中寻址所选区域(或像素)。示例23表明此电各向异性从对于致密化碳纳米管板的通常10—20的中间值,到对于未致密化板的约50—70的更高值,到对于致密化或未致密化碳纳米管板(其被适当地与拉伸方向正交预伸展以增加纳米管导电性的各向异性)的任意高的值而不同。

[0496] 在一种这样的本发明实施例中,这些高各向异性板中的两个被平行放置,其中这些板中的高导电方向之间的定向为 Θ 。两个板中定向方向之间的此角度可选地在约30°和90°之间,并可选且更优选地约90°。这些板由一个或多个涂层或层分隔,以在纳米管板之间提供比沿着纳米管板的电流路径高得多的有效阻抗,使得板中展开电流路径的主要原因是由于板各向异性对无限的偏离。

[0497] 在分隔纳米管板的材料中的期望位置(像素)处选择性提供电压的手段是通过沿着每个板的至少一个侧向侧附装电触头。这些触头优选作为直线阵列间隔开,该阵列至少大体与每个板中的纳米管定向方向正交。侧向板侧上的电触头之间的间隔由与定向正交的距离部件测量。

[0498] 此用于选择性寻址不同像素的手段可以用于选择性寻址用于各种目的的元件,这取决于分隔纳米管板的阻抗材料的特性。

[0499] 这些不同像素处分隔两个纳米管板的材料可以是用于以下的传感器材料(1)机械应力(例如压电阻抗材料、压电或极化铁电、或者根据像素间应力和应变提供充电的板间电容的电介质), (2)局部温度, (3)用于局部可见光、红外照射、紫外、或更高能量的伽马或粒子辐射的光电检测器(例如对于纳米管板之间的材料基于由于加热导致的光致导电性、阻抗变化),或者(4)使用对处于液体或气体中的材料(尤其包括生物材料)有响应的板间像素区域材料的人造鼻子(用于气体感测)或人造舌头(用于液体感测)。注意(1)的材料可以用于提供计算机屏幕和电子纺织品,其使得能够使用感测到的触摸所产生的导电性变化或电信号来进行数据输入。

[0500] 在像素区域中分隔纳米管板的材料可以是直接或间接响应于施加到像素的电压而发光或改变颜色的材料或材料组件。像素处可见光、红外和/或紫外波长下的光发射可以通过各种手段实现,包括荧光、磷光或白炽光。例如,分隔纳米管板的像素区域的材料可以是现有技术中用于发光显示器的材料和材料组件。或者,分隔两个纳米管板的像素区域的材料可以是发出白炽光(或者主要是仅在红外区域中由于低温加热产生的白炽光)的阻抗材料。通过荧光或白炽光装置发射红外光可以在军用应用中用于帮助减少对象相对于背景的可见度。

[0501] 在其它有用实施例中,两个纳米管板的像素之间的高阻抗材料或材料组件可以提供颜色变化。示例有由于加热而提供颜色变化的材料(例如热致变色有机聚合物、热致变色无机材料或热致变色液晶)、电致变色材料(例如液晶)、或者电化学彩色材料(例如附装到第一纳米管板的含可电化学切换导电有机聚合物的电极,该电极与附装到第二纳米管板的相对电极由电解质分隔)。

[0502] 板之间的响应层或涂层可以方便地通过各种手段涂覆,例如通过在层叠纳米管板

之前用一个或多个层涂覆单个纳米管板。作为阻抗材料沉积的材料可以在板间区域上组成不同,这是通过使用制造用于组合化学的元件的方法而以空间分段的方式沉积板间材料或多种材料实现的。这些方法尤其可用于织造智能鼻子或智能舌头。

[0503] 包括定向纳米纤维的两个正交板之间的空间还可以有用地由空气、其它气体或者真空分隔。使用空气、其它气体或者真空间隙的新颖的矩阵可寻址热辐射计在示例54中示出。

[0504] 多于两个纳米管板(或直接接触的纳米管板堆)可以用于在响应材料层分隔相邻的纳米管板(或相邻的纳米管板堆)时提供三维像素化。于是每个纳米管层(或者堆或相同定向的纳米管板)可以类似于仅有两个纳米管板层(或者相同定向的纳米管板堆的接触堆)的情况独立寻址。

[0505] 这些实施例的方法还可以应用于当相邻的非电接触纳米管板由包括碳纳米管纱线的两个纺织品板代替时,这两个板相对于板内或板间接触电绝缘(除了在响应材料或响应材料组件所在的区域中)。可以通过在将纳米管纱线组装到纺织品中之前或之后将响应材料或响应材料层涂覆到纱线上来提供纺织品层之间的响应材料。如果纺织品层中的纳米纤维纱线在给定纺织品层内的多于一个方向上,则这些不同方向上的纱线应该由于通过阻抗响应材料或响应材料阵列的相互接触而相对彼此基本电绝缘。

[0506] 这些方法还可以应用于单个织物板,以通过将纳米纤维纱线布置在两个方向上并通过定位或覆盖使织物中的所有纱线绝缘,使得没有直接接触,而获得所期望的像素化表现。相邻纱线之间的最低阻抗接触应该通过电响应材料或材料组件。在这种情况下,通过单独寻址纺织品中的单独的纳米管纱线来提供像素化响应。

[0507] 通过利用阻抗响应元件,这种电各向异性板和纺织品结构可以可选地用于信息存储,其中所述阻抗响应元件由于施加电压(例如液晶)、电压驱动电流流(例如导电聚合物电化学开关)或其组合,而发射阻抗或电容的永久性可逆变化。对于信息的永久性存储,响应元件可以简单地是由于像素被寻址而蒸发(断开电路)或碳化(闭合电路)的元件。

[0508] 或者,信息的永久性可逆存储和获取(或者局部辐射暴露的永久性记录)可以通过以下这样获得,即通过使用辐射(例如光)写入和/或移除信息并读取此信息,和/或使用以上板、纺织品或可选地组合的板和纺织品阵列的像素寻址能力在相反方向上切换像素响应。

[0509] 这些方法可以可选地应用于导电纳米纤维纱线和电各向异性纳米纤维板,其不包括碳纳米管或者包括与其它纳米纤维结合的碳纳米管。

[0510] (1) 使用在微波、射频、紫外、光学和红外区域中的频率下的选择性纳米纤维加热并通过电加热而进行的表面改性和可熔材料焊接

[0511] 示例30示出通过加热夹在塑料部件之间的透明MWNT板而进行的聚合物焊接。MWNT板强烈地吸收微波辐射,由此可以将其用于在微波炉中焊接塑料部件。在此示例中,两个5mm厚的 **Plexiglas®**板通过加热夹在中间的MWNT板而可靠地焊接在一起,以提供保持纳米管定向和导电性的强的、均匀且高度透明的界面。微波加热在2.45GHz 下工作的1.2千瓦的微波炉中进行。图33示出通过微波加热夹在中间的MWNT板而焊接在一起的两个5mm厚的Plexiglas(聚甲基丙烯酸甲酯)板,以提供纳米管定向和板导电性几乎不改变的强的、均匀且透明的界面。高透明度和超高热稳定性的组合提供了以前基于微波焊接所用的导电聚合

物中没有的优点。除了其它应用,此微波加热工艺可以用于从由纳米管板分隔的聚合物板堆叠制造聚合物复合物、制造电加热的汽车窗户、以及制造具有高透明度的汽车窗户中的天线。

[0512] 通过选择性加热纳米纤维板焊接接触的可熔材料可以类似地利用纳米纤维板在射频、红外频率、光学频率、红外频率、紫外频率及其组合下的选择性吸收以及与微波加热的组合来实现。而且,用于利用可熔材料焊接纳米纤维的纳米纤维板的选择性加热可以通过纳米纤维板的电接触加热实现。辐射导致的加热或电导致加热工艺的强度和持续时间应该足以使接触的可熔材料与纳米纤维的至少部分熔融。辐射和由电接触加热输送的电功率的强度优选足够高,使得可熔材料的液化仅在与纳米纤维板的接触区域中局部发生。使用区域选择性辐射输送或区域选择性电接触加热或其组合来用于纳米纤维板,可以以区域选择的方式任意提供利用可熔材料或多种材料的焊接的程度。

[0513] 对于这些工艺,可熔材料的选择几乎不受约束。但是,优选可熔材料在熔融温度下具有足够低的粘度,使得其能够在快速处理所需的期望时间尺度上流动。对于可熔材料是有机聚合物的情况,熔融温度的上限温度通常受到聚合物的热劣化温度的显示。但是,用于焊接工艺的可熔材料优选是在用于加热的波长下没有明显吸收的那些材料。如果加热工艺是通过对纳米纤维板的电接触,则可熔材料应该基本上是电绝缘的。

[0514] 可熔聚合物聚碳酸酯、聚乙烯醇缩丁醛(例如以 **Salflex®** 的商标名销售)、聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯尤其优选用于上述层间焊接的工艺和下述表面焊接的工艺。而且无机和有机玻璃也是优选的。

[0515] 对于使用聚乙烯醇缩丁醛的焊接的情况,此聚合物可选且优选地夹在玻璃块之间。对于使用聚乙烯醇缩丁醛的辐射诱导加热的工艺,玻璃/聚乙烯醇缩丁醛/纳米纤维/玻璃堆叠或玻璃/纳米纤维板/聚乙烯醇缩丁醛/纳米纤维板/玻璃堆叠优选通过微波或其它手段加热。

[0516] 上述电加热手段和通过吸收辐射的加热手段可以用于将这些纱线和纺织品的重叠区域处的可熔聚合物板和可熔纺织品的层(或具有可熔纺织品的可熔板)焊接到一起,在该区域定位有本发明实施例的纳米纤维板。

[0517] 通过将纳米纤维板夹在低熔点聚合物和高熔点聚合物之间,由相关工艺可以方便地将纳米纤维板附装到塑料或其它可熔材料的表面,选择这两种聚合物使得仅有低熔点聚合物由于纳米纤维板的辐射吸收或电接触加热所导致的温度升高而熔融。

[0518] 这些表面和层间结合方法使得能够将基于纳米纤维的天线和加热元件包括在可熔材料的表面区域中或者可熔材料的多个层(例如窗户的多个层)之间。

[0519] 这种表面结合工艺的其它优点是表面区域的期望机械特性提高和纳米纤维板所提供的导电性。包括纳米纤维的表面区域的表面能取决于纳米纤维板的加热产生渗透的程度。

[0520] 当纳米纤维表面区域的渗透程度不完全,使得碳纳米纤维从表面突出时,此表面处理工艺的结果可以是提供高度疏水的表面。这种高度疏水的表面可以用于避免水滴凝结,这可以用于避免光学元件的起雾。

[0521] 表面能及由此疏水程度将受到所吸收气体的影响。此依赖性可以消除,并可以通过有意在从基体突出的纳米纤维或纳米纤维束上吸收亲水或疏水材料(或者具有混和疏水

和亲水特性的材料)而使表面疏水或亲水。

[0522] 此外,可以通过将两个平行的非接触纳米纤维板布置在表面区域中,使得这些板之一完全嵌入并由离子传导层与表面上的纳米纤维板分隔,而使表面在疏水和亲水之间用电调节。在两个纳米纤维板之间施加电势导致纳米纤维板的电化学充电和板表面能的相应变化,该表面能确定了润湿性。适合用于此获得润湿性变化可调的组件可以通过以下这样制成,即将纳米纤维板布置在可熔材料的表面上(或将其附装到其它装置,如果表面材料不可熔),在此纳米管板上层叠可熔固态电解质并随后层叠纳米纤维板(其然后变成外表面层)。将此堆叠与另一材料(该材料不会导致熔融或用于基于辐射的纳米纤维加热的光化学辐射的不期望吸收,也不会具有导电性而干扰基于电接触的焊接)压缩使得当施加光化学辐射或电接触加热以导致熔融时,能够制造由电解质分隔的所期望的两电极外层。

[0523] (m) 使用基体支承的纳米纤维板用于定向纳米纤维的图案化沉积

[0524] 申请人发现可以利用局部机械应力来将30nm或更薄的定向纳米纤维层从一个基体(转移基体)作为保持纳米纤维定向的图案化阵列转移到另一个基体(接收基体)。

[0525] 例如,示例34和图37示出一个基体上的30至50nm厚的碳纳米管板中的基体支承碳纳米管可以被机械转移,以在另一基体上生成具有大约相同厚度的印刷图像。此转移基本上不会损失纳米管定向。将基体支承的纳米纤维板面朝下布置在标准的书写纸上,并使用尖锐物体在支承的非多孔纸上书写,而将纳米管板从非多孔纸的表面转移到规则纸上。图37中左边的图像示出在转移工艺之后附装到基体(非多孔纸)的纳米管板,而右边的图像示出具有转移图像的普通书写纸。

[0526] 最重要的,在所转移纳米管板区域上用光学显微镜检查表明在转移到多孔纸的纳米管图案中保持了原始的涂覆纳米管的板上的纳米管排列。因此,可以通过改变图像生成板(转移基体)和图像接收板(接收基体)之间的相对定向,随意控制转移电路图案中的纳米管定向。

[0527] 在图37的结果中,在纳米管转移步骤之前,纳米纤维板已经用示例23的液体处理致密化方法致密化。示例34中的其它结果表明未致密化的纳米管板可以类似地用于印刷未致密化的定向纳米纤维的图案化阵列。此工艺不如使用致密化板的工艺有吸引力,因为纳米管被转移到多孔纸中不在书写仪器下的部分。然而,所转移的纳米管比意外转移的可靠得多地结合到多孔纸,使得意外转移的纳米管可以容易地擦掉而不干扰有意转移的纳米管。

[0528] 此工艺对于相对于纳米纤维方向定向的纳米纤维板具有广泛的可应用性。这些结果表明致密化或未致密化纳米纤维板都可以用于沉积定向纳米纤维的图案化阵列。

[0529] 作为使用局部施加应力以提供纳米管从纳米管板到另一基体(接收基体)上的图案化沉积的替代方案,接收基体可以图案化(例如通过光刻或机械手段)以具有升高和降低的表面区域。然后可以通过对转移板或其它转移基体施加均匀应力,来将纳米管转移到接收基体的升高表面区域。

[0530] 在另一本发明实施例中,纳米管从转移基体到接收基体的选择性区域转移(即图案化转移)可以通过在接收基体上沉积可熔材料(例如聚合物)的图案化阵列来实现。转移基体与接收基体接触,接着对熔融点加热并随后冷却,这就将纳米管从转移基体转移到接收基体。此加热可以可选地通过纳米管板的微波或射频加热实现。

[0531] 这种沉积定向纳米纤维的图案化阵列可以用于纳米纤维电路元件制造,例如电子导线和互连、天线、电阻器、电容器和超级电容器。

[0532] 而且,这种纳米管从转移基体到接收基体的转移可以可选地重复多次,例如用于增加选择区域中沉积纳米管的厚度。而且,转移基体和接收基体之间的附加转移、工艺可以用于减小转移材料区域的整个各向异性的一部分。例如,这可以通过改变随后的印刷工艺期间转移和接收基体之间的定向来实现。此外,第一沉积工艺之后可以接着进行用另一材料(例如用于膜超级电容器的固态电解质或用于普通电容器的电介质)对整个接收基体(或其任一部分)的涂覆工艺。然后在此第二涂覆工艺之后可以接着进行纳米管从转移基体(或第二转移基体)在由第二涂覆工艺提供的材料顶部上的附加转移。这种方法可以随意重复以得到多层结构。

[0533] (n) 纳米纤维板贴花

[0534] 示例31示出透明碳纳米管板可以附装到粘性膜,作为电接触层来提供微波吸收和阻抗加热所需导电性。此外,此示例示出粘性膜上的粘性剂可以通过纳米管板挤出,以提供层叠粘性膜/纳米管板对金属、玻璃、塑料和其它表面的高粘性。当附装到柔性基体(例如聚合物膜)时,此示例(和图34)示出带/纳米管板/塑料板可以重复弯曲到很大角度,而不会导致纳米管板的面内阻抗的显著变化。

[0535] 示例42描述了用于制造附装到粘性带的纳米管板的设备。示例 50、51和52示出用于在制造之后存储纳米管板的装置,并且这些装置可以用于随后将纳米管板附装到粘性板。

[0536] (o) 纳米纤维板过滤器

[0537] 同时实现高过滤速率和过滤非常小微粒(例如病毒、细菌和纳米尺度的胶体微粒)的能力对于过滤气体和液体介质两者一般是有问题的。问题是小的孔尺寸提供低的过滤速率,尤其如果过滤器很厚。虽然过滤速率可以通过降低过滤器厚度来增大,但是由于过滤器厚度较小时过滤器可能断裂,于是过滤器相反两侧之间的压力差必须降低,这部分消除了使用薄过滤器膜的速率优势。

[0538] 本发明实施例的固态拉伸纳米纤维板可以通过提供过滤膜而帮助解决此问题,所述过滤膜很强,从而即使在纳米纤维过滤器非常薄时过滤器膜断裂也不太成为问题。

[0539] 本发明实施例提供了一种过滤器结构,其中具有小的孔尺寸的固态拉伸的纳米纤维板或板叠层在至少一侧上附装有具有较大孔尺寸的较厚膜。选择较厚膜的平均孔的最大尺寸比典型纳米纤维长度至少小 2倍。

[0540] 如果纳米纤维板高定向,则两个或更多板可以可选地层叠具有交叉的纳米纤维定向方向,使得一个板中与定向方向正交的低侧向强度由层叠板的定向方向上的高强度加强。

[0541] 纳米纤维膜的大大提高的有效承载能力优选来自于使单个纳米管横跨支承过滤器结构中的接触孔。此布置的好处是对过滤器断裂的抵抗能力由单根纳米纤维的强度确定,而该强度一般比板的强度高得多。因此,使用非常薄板厚的过滤速率优点可以实现,而不会导致在过滤膜上施加高压降时膜断裂的危险。

[0542] 支承纳米纤维板膜的多孔材料应该在此膜的低压侧上,并可以可选地选择成捕获较大尺寸的微粒。为了通过在膜上施加相反方向的压力差来清洗膜,纳米纤维板膜可以可

选地在两侧上由具有小得多孔尺寸的较厚膜支承。

[0543] 具有较大孔尺寸的支承膜可以是各种传统膜类型中的任一种,并可以可选地包括纤维或纳米纤维。或者,支承膜可以是包含孔或通道的板材,例如金属丝栅格、含孔的金属板、或者阳极氧化铝的板。

[0544] 纳米纤维膜优选包括碳纳米管,并且可能膜堆叠中的这些至少一个膜优选通过本发明的处理步骤组装,该步骤涉及固态组装(例如示例21、50和52的工艺)。固态制造的板优选是致密化的,例如通过示例23的基于液体的致密化工艺。但是,尤其是为了气体过滤,例如空气过滤,纳米纤维板可以可选地包括未致密化纳米纤维板。

[0545] 应该理解本发明实施例可应用于平面和非平面过滤器两者。一种特别优选的非平面膜是圆柱或圆锥形膜。而且,基于纳米纤维的膜可以方便地用于交叉流过滤,这使待过滤液体相对于过滤器膜切向通过而最小化过滤器堵塞。

[0546] (p) 纳米纤维板和带作为透明导体的附加应用

[0547] 固态拉伸碳纳米管板(和带)作为透明导体的应用很多,并且在某些情况下得到纳米纤维板强度、韧度、微波吸收能力、偏振发射和偏振吸收能力、可调功函数、不会降低导电性和导热性的极好柔性、以及纳米管多孔性的帮助。

[0548] 其中一些应用模式在以下示例中描述:示例14关于可光学监测单元生长的透明基体和电极,示例25关于具有低噪声和导电性的低温度依赖性的透明传感器,示例29关于透明偏振白炽光源,示例30关于塑料的微波焊接的透明层和微波结合透明涂层(用于EMI屏蔽、天线和加热元件),示例31关于透明贴花,示例32关于透明弹性电极,示例33关于透明有机发光二极管,以及示例34关于透明印刷电路元件。

[0549] 结合导电性的透明度还尤其可用于制造透明且低可见度的超级电容器,例如与表面保形的平面状板超级电容器。这种透明或低可见度的超级电容器优选包括由电解质分隔的两个纳米管板。

[0550] 板透明度还可用于使用碳纳米管板和带用于电磁干扰(EMI)屏蔽。例如,透明纳米管板可以用于为光学显示器如计算机屏幕提供EMI屏蔽。

[0551] 而且,透明的纳米管带和非透明的纳米纤维带(可选地螺旋卷绕)可以用于同轴导线和缆线的外EMI屏蔽覆盖物,其中导线或缆线的内部区域包含信号或功率传输部件,并且由电绝缘层将纳米管EMI覆盖物与此内部信号或功率传输部件分隔。这种类型的EMI屏蔽导线尤其可用于电子纺织品中的应用(其中它们可以提供同轴导线的低可见度和结构加强的组合)。

[0552] 纳米管板和带的导电性和透明度的组合还可用于透明的加热元件。这些加热元件可以用在衣物应用的电子纺织品、汽车和飞行器窗户、以及电加热炉和烤箱(其中优点是提供炉或烤箱中被加热内含物的高可见度)。基体可以有用且可选地用于这种炉或烤箱的透明电加热器,并且所述基体可选地是玻璃或石英基体。

[0553] 从高温烤箱的加热元件发射的光可能妨碍炉内含物的观察。该问题可以通过使用从定向纳米管板或纱线加热元件发射的光的偏振特性来缓和(参见示例29)。通过在观察者和白炽纳米管发射器之间布置具有依赖于偏振的反射率的偏振板或材料,可以提高炉内含物的可见度。优选光吸收或反射的方向应该可选且优选地平行于从纳米管板加热元件发射的光的主偏振方向(其平行于纳米管定向方向)。使用偏振元件的优点是增大烤箱或炉的效

率,该偏振元件通过反射光和红外辐射回到烤箱或炉中而使用很大程度上非吸收的手段来实现偏振。

[0554] 窗户、眼镜等装置(例如双筒望远镜)上的透明碳纳米管板或带涂层可以可选地定向成使得纳米管板的偏振效果最小化眩眼度。这可以通过将纳米管板的纳米管排列方向定向成至少大致水平来实现。

[0555] 使用透明纳米纤维板作为报纸状显示器和其它相关显示器的一个或多个电极也是重要的。在这些应用中,本发明实施例的纳米管板提供了柔性的优点,而不损失导电性和透明度。用于这些可能单片的报纸的基体可以可选地是类似于用于普通报纸的片材(或具有相似特性的材料),并且更新这些报纸的页可以基于当前可用的信息,这些信息可以无线传输。

[0556] 用于这些报纸的颜色变化可以是报纸中的纳米纤维板电极、基于液晶的颜色变化、热致变色材料的热驱动颜色变化、电润湿(electrowetting)驱动的颜色变化、电极之一中部件(包括电致变色纳米微粒或接触纳米纤维电极的电致变色涂层)的电化学颜色变化、响应于电极间场旋转以提供颜色变化的电极间微粒、响应于电极间场升降以提供所需颜色变化的电极间微粒、或者通过本领域已知的其它手段。使用电润湿用于电子纸张显示器的示例由R.A.Hayes and B.J. Feenstra in Nature 425,383(2003)提供。

[0557] 本发明实施例的彩色显示器可以可选地包括白色、接近白色或适当着色的第一基体(导电且光学透明的电极直接或间接附装到其上)、第二透明电极、以及直接或间接提供电驱动彩色响应的材料或材料系统,其中所述透明电极中至少一个是纳米纤维电极。此纳米纤维电极可选且优选地是包括纳米管的电极。

[0558] 电子报纸和类似彩色显示器中的纳米纤维电极可以可选地由纳米纤维板、带、纱线、织造和非织造纱线构成。这些电极可以可选地为显示器如电子报纸提供主机械支承,或者可以是由另一材料或材料组件支承的层。

[0559] 信息到报纸的传输(通常通过无线通信)的细节不是本发明的主题,并且其手段在该领域中已知。但是,本发明人在此示出可用于这种电子报纸的透明纳米纤维板电极特性。

[0560] 这些导电的透明纳米纤维板可以代替现有技术中用于电化学提供文字的脆弱的金属氧化物板,该现有技术例如由U.Back et al.in Advanced Materials 14,845(2002)所描述的。这些透明的导电板还可以代替由R.A.Hayes and B.J.Feenstra in Nature 425,383(2003)描述的用于基于可调润湿的显示器的电极。

[0561] 示例52描述了其中纳米纤维板可以附装到基于纤维素的纸和板的手段,并且这些方法一般可用于这些本发明实施例。

[0562] (q) 可弹性变形纳米纤维板

[0563] 示例32和90示出一种方法,其中透明的碳纳米管板可以转换成高弹性变形的电极,所述电极可以用作用于高应变人造肌肉和用于将高应变机械变形转化成电能的电极,并且可用于大振幅机械振动的可调衰减。所示的致动器材料是硅橡胶。

[0564] 这些弹性纳米管板可以在尺寸上经历超高100%的变化,并将基本上保持面内电阻。如图35所示,所得到的未加载硅橡胶/MWNT板复合物的初始板电阻是755欧/平方。但是,在电阻初始增大~6%后,在随后的四个到100%应变的应变循环期间电阻变化小于3%。

[0565] 普通的导体无法经历近乎如此之大的应变而不失去与致动材料的电接触。虽然可

以使用导电油脂来保持对产生100%或更高应变的电致伸缩材料的电接触(R.Pelrine, R.Kornbjuh, Q.Pei, and J. Joseph, Science 287, 836 (2000)), 但是这些油脂不适合用作可以在不需要几千伏施加电势的情况下产生大的力和高应变的电致伸缩板堆的电极。

[0566] 另外的试验(参见示例32)表明在可弹性伸缩的纺织品基体上设置高弹性电极的此方法的广泛应用性。例如, 将未致密化纳米管板(如示例22中制备的)附装到120%拉伸的弹性 **Spandex®** 织物(通过加压并通过随后应用示例23的基于液体的致密化工艺), 产生可以弹性放松并反复重新拉伸到初始伸长度而不会出现大的电阻变化的纳米管电极材料。合适的 **Spandex®** 纤维和/或纺织品由DuPont (且称为 **Lycra®** 纤维和 **Spandura®** 纺织品)、Dorlastan Fibers LLC、INVESTA、和RadiciSpandex公司制造。

[0567] 对于需要纳米纤维板或带的大范围弹性变形的应用, 在纳米纤维沉积之前弹性板的拉伸优选至少4%, 更优选地至少10%, 且最优选地至少100%。

[0568] 适合作为弹性变形纳米管板的弹性变形材料基体的织物包括在一个面内方向上可高弹性变形的(例如 **Spandura®**) 以及在两个面内方向上可高弹性变形的(例如 **Tru-Stretch®**, 其是 **Lycra®** 和 **Nylon®** 的混合物)。这些不同弹性变形纺织品之间的差别是本领域公知的, 并在很大程度上由于织造这些纺织品的方式和/或构成纤维或纱线的化学配方。

[0569] 将弹性变形较差的板和带转变成可高弹性变形的板和带的此方法可以用于包括一系列不同类型纳米纤维和纳米带的各种板和带, 其中一些在节2中描述。可选且优选地是这些纳米纤维和带具有在约10 微米之上的长度, 更可选且优选地在100微米之上。而且, 纳米纤维或纳米带的长度对纳米纤维或纳米带在最厚侧向维上的厚度的比值可选且优选地在100之上, 更可选且优选地在1000之上, 最可选且优选地在10000之上。

[0570] 此所述的通过将纳米纤维附装到弹性拉伸基体来使纳米纤维板和带可弹性变形的的方法还可以用于在面内方向上具有很少或没有纳米管对齐的纳米纤维和纳米带板。

[0571] 而且, 弹性变形(或准弹性变形)基体的初始拉伸可以是双轴拉伸。

[0572] 除了可应用于多孔弹性纺织品(参见示例32)之外, 这些用于使纳米纤维板和带可弹性变形的的方法可以用于多孔弹性板(例如多孔硅橡胶板)。

[0573] 通过过滤分散中溶液或超临界流体中的纳米纤维, 纳米纤维可以可选地直接形成预拉伸的多孔弹性板上的板。在这种工艺中, 预拉伸的多孔弹性板可以可选地用作纳米纤维沉积的过滤器。在这种情况下, 可以可选地采用公知的将对齐或未对齐纳米纤维形成板的方法。

[0574] 适合于本发明实施例实践的纳米纤维板或带包括现有技术中各种用于制造板形纳米纤维阵列的方法(参见背景技术部分中的文献)。这些方法包括各种物理方法, 例如溶液过滤或磁辅助过滤方法、从易挥发液体沉积(例如通过旋涂)、分散在溶液中的纳米纤维的凝结、纳米纤维在液—气界面处的沉积(例如通过Langmuir-Blodgett沉积工艺)、从液体中的液晶组件沉积纳米纤维、通过离心处理液体中分散的纳米纤维进行的沉积、液体中分散的纳米纤维的剪切沉积、纳米纤维气凝胶板(包括通过CVD直接或间接形成的这种气凝胶板)的沉积、以及通过从酸或超酸中的纳米纤维分散进行的沉积。

[0575] 纳米纤维或纳米带可以通过任何已知用于生成纳米纤维或纳米带的化学方法形成在预拉伸的弹性基体上,包括例如CVD或等离子辅助CVD。

[0576] 在弹性基体上生长或与其层叠的纳米管可以使纳米纤维林。在这种情况下,可以在弹性基体被拉伸或未拉伸的同时,在弹性基体上生长或与其层叠纳米纤维林。弹性基体上的纳米管林的这种应用允许弹性基体的可控变形,使得不可纺的林变成可纺的。

[0577] 示例90示出可弹性变形纳米管板可以通过示例32的工艺制成并随后用第二弹性硅橡胶板涂覆,同时保持纳米管板可弹性变形的能力,而不产生纳米管板电阻对纳米管板伸长的显著依赖性。此示例的重要性在于使得能够制造包括多于一层致动器材料(例如类似硅橡胶的电致伸缩橡胶)和多于两个电极的高应变致动器堆。

[0578] 此工艺可以方便地扩展来生成包括层叠在弹性板之间的一个或多个纳米管电极板的可弹性变形堆,其中交替的纳米管板电极和弹性板电极的数量任意大。

[0579] 此示例和示例90的方法可以用于生成包含一层或多层导电纳米管板的可膨胀气球。为了开始进行气球形成的工艺,初始的内气球层可以可选地使用气体或液体充气,或者形成在处于未充气状态下的心轴上,并随后在施加第一纳米管板之前收缩。

[0580] (r) 人造肌肉应用的详细描述

[0581] 本发明实施例的纱线中的导电纳米纤维可以用作(a)尺寸变化提供致动的材料,(b)传输电能和导致另一材料的产生致动的尺寸变化的其它电效应,或(c) (a)和(b)的任何组合。

[0582] 根据致动来源的这些不同特性,用于致动的纳米纤维纱线的特性优选是变化的。更具体地,高加捻或高卷绕的纳米纤维纱线优选用于其中提供尺寸变化的材料不是纳米纤维纱线的应用。

[0583] 第一示例是一种纳米管纱线,其中加捻纱线中纳米管的功能是提供电加热,该电加热导致另一材料产生致动。在此情况下,加捻纳米纤维纱线应该可选且优选地高度加捻,使得其对纱线方向上的纱线刚度和纱线方向上长可逆尺寸变化的可能性减少贡献。在此情况下,捻度的螺旋角(相对于纱线方向测量)优选在 50° 之上,更优选地在 70° 之上。

[0584] 作为使用高度加捻纱线来减小纱线机械刚度对致动材料引起的位移的影响的一种替代方案,纳米纤维纱线可以适当合股,使得合股纱线中纳米纤维的定向相对于纱线方向成大的角度。图3A示出纱线合股对提供这种大角度定向的这种实现效果。

[0585] 在本领域中公知在加热时适合于经历大尺寸变化的材料。这些材料例如包括Cornerstone Research Group Inc.的VeriflxTM聚合物(参见E.Havens et al., Polymer Preprints 46,556 (2005));热塑性聚亚安酯,例如可从Huntsman Polyurethanes获得的称为Morthane的基于芳族聚酯的热塑性聚亚安酯(see H.Koerner et al., Polymer 46,4405 (2005), H.Koerner et al., Nature Materials 3,115 (2004), H.M.Jeong et al., 37,2245 (2001), 和H.Tobushi et al. 5,483 (1996));液晶弹性体(参见J.Naciri et al., Macromolecules 36,8499 (2003), D.K.Shenoy et al., Sensors and Actuators A 98,184 (2002), 和D.L.Thomsen, et al., Macromolecules 34,5868 (2001));可生物降解的形状记忆聚合物(参见 A.Lendlein and R.Langer, Science 296,1673 (2002));基于 ϵ -己内酯低聚物的形状记忆聚合物网络(参见A.Lendlein et al., Proceeding of the National Academy of Sciences, 98,842 (2001));基于交联聚环辛烯(polycyclooctene)的形状记

忆聚合物(参见C.Li et al., *Macromolecules* 35,9868 (2002);以及表现出形状记忆行为的水凝胶(参见例如R.Kishi et al., *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 4,533 (1993)中的聚乙烯甲基醚水凝胶)。

[0586] 本发明实施例的高度加捻导电纳米纤维纱线提供了一种手段,用于电加热这种形状记忆聚合物以获得形状记忆材料的致动,而同时通过使用高纱线捻度确保纱线不会过分干扰纱线方向致动。形状记忆聚合物优选渗透在纳米纤维纱线中或涂覆在其上,或者既渗透又涂覆。

[0587] 接触纳米纤维纱线的形状记忆聚合物可以可选地包括其它导电辅助物,例如导电纳米纤维或微粒(如炭黑)或者导电微粒和纳米纤维的组合。这些可选使用的导电纳米纤维、纳米微粒或者导电纳米纤维和纳米微粒的组合优选电过滤且电接触加捻纳米纤维纱线。

[0588] 节10(q)的可弹性变形纳米管板也可以用于提供导致形状记忆聚合物致动的电加热。这些可弹性变形纳米管板可选且优选地附装到形状记忆聚合物板的相反两侧上。电加热这两个纳米纤维板以对两个板提供至少大约相同水平的功耗(每单位面积)可用于获得形状记忆板的长度(或者长度和宽度)的均匀变化。另一方面,在形状记忆聚合物板的相反两侧上以不同程度电加热两个纳米纤维板(或者仅仅电加热这些板中的一个)可用于提供形状记忆板的悬臂梁式弯曲。

[0589] 作为使用高度加捻纳米纤维纱线作为纱线方向是致动方向的这种致动器的电极的一种替代方案,本发明实施例的纳米纤维纱线可以绕致动材料螺旋卷绕。可选地,致动材料可以渗透到这种螺旋卷绕的纳米纤维纱线中。螺旋卷绕尤其是高捻度螺旋卷绕的优点是限制了纳米纤维纱线对致动材料的致动方向行程的机械影响。

[0590] 本发明实施例的导电的高度加捻纳米纤维纱线和节10(q)的可弹性变形纳米管板还可以用作人造肌肉的电极材料,其中主要由凝胶体致动器材料或导电有机聚合物提供致动。此凝胶体致动器响应可以例如由电化学产生的液体电解质pH变化导致,该pH变化导致凝胶体部分由于凝胶体水合作用的程度变化而膨胀或收缩。聚丙烯腈是用于凝胶体致动器的可选且优选材料。使用此聚合物的方法由H.B. Schreyer in *Biomacromolecules* 1,642 (2000)描述。作为主要致动材料的合适导电聚合物由R.H.Baughman in *Synthetic Metals* 78,339 (1996)并在大量其它文献报道中描述。

[0591] (s)作为热管的应用

[0592] 纳米纤维纱线可以编织或更简单地构造成将高强度和高韧度与高效率导热性结合起来的高性能热管。

[0593] 这些热管将类似于传统热管起作用,其中热传输主要是由于工作流体在热管的热端的蒸发吸收热能,而工作流体在热管的冷端的凝结释放热能。纳米纤维纱线用来在热管的热端和冷端之间通过毛细作用传输工作流体。

[0594] 图105示意性示出使用中空编织碳纳米管纱线芯(10501)的热管,该芯使用作为外散射阻挡层(10502)的涂层(聚合物或陶瓷)或通过将纱线热管结合到基质中而针对工作流体的损耗密封。

[0595] 纳米纤维芯材料可以可选地经过化学或物理处理,使得对于热管的工作流体发生润湿,或使得能够仅仅润湿纳米纤维芯的外部区域,并由此使得内部区域能够用作气体传

输区域。使用此策略,合股纳米纤维纱线可以方便地用作芯。结果是纳米纤维芯的一个部件提供毛细作用,而芯的第二部件(以及未润湿纱线成分外部的空间)提供蒸气通路。纳米纤维热管中的流体和蒸气传输纱线部件可以可选地基本上是不同的纱线,例如MWNT纱线和**Kevlar®**或**Spectra®**纤维。

[0596] 可以使用各种公知的工作流体如水和甲醇,其分别具有-5到 230℃和-45到120℃的有用工作范围。对于非常高温应用,可以使用如钾或钠的材料作为工作流体,这两种材料分别具有400到800℃和500到900℃的工作范围。

[0597] 直径小于20μm的热管可以使用这些方法制造,尽管直径大得多的热管更方便用于大多数应用。较小直径的热管可以织入结构纺织品中,并可以结合到结构纺织品中或作为单根纱线纤维结合到树脂中以制成热管/聚合物基质复合物。

[0598] (t) 作为高各向异性热和电导体以及传感器阵列的纳米纤维板和纱线

[0599] 本发明实施例的纳米纤维纱线、板和带可以提供高导电性、高导热性和高热扩散率以及用于这些传输特性的高各向异性。这些性质提供了重要的应用实施例。

[0600] 例如,本发明实施例的碳纳米管板可以提供用于热、温度和电流导体的以下独特性质和独特性质组合:(1) 高强度和韧度;(2) 高导电性和导热性;(3) 可逆的高电磁能吸收率;(4) 电阻的低温度系数;(5) 非常低的1/f噪声,其中f是AC电流的频率,这使得这种导体成为非常好的传输线;(6) 对蠕变的高抗性;(7) 即使在空气中在450℃下加热1小时仍保持强度;以及(8) 即使在空气中照射时仍非常高的辐射抗性。

[0601] 示例11提供了示出碳纳米纤维纱线的高导电性的测量结果。本发明实施例的碳纳米管板的高导电性和高各向异性通过示例23中的结果示出,其中还示出了当纳米纤维板基于液体地致密化超过300的因子时板电阻变化很小,尽管由于致密化引起的横截面减小而使导电性变化约此超过300的因子。

[0602] 本发明的固态拉伸MWNT纳米纤维板的极高热扩散率(在 $0.1\text{m}^2/\text{s}$ 之上的D)和高导热性($K=50\text{W/mK}$) (参见示例21中的制备) 允许在最小能量耗散的情况下将温度波动快速各向异性传递到矩阵可寻址传感器的列和/或行电极(参见示例54)。

[0603] 本发明实施例的自立碳MWNT板的低厚度和密度使其十分有望作为热辐射测量材料,如示例54和图54所示。MWNT板作为热辐射测量材料的主要优点有:(1) 极低的热容量(低惰性);(2) 在宽波长范围即0.2—20μm上的高吸收系数;(3) 接近一致的发射系数(如同对于石墨);(4) 高度柔性;(5) 对辐射损坏的抗性;以及(6) 适合用于高磁场。同时,低的电阻热系数(TCR) $\alpha=-7.5\times 10^{-4}\text{K}^{-1}$ 对这种材料中的热敏感度是一个限制因素。但是,这对其它传感器应用和具有低温度依赖性的电阻器是优点。

[0604] 对于位置敏感的热辐射计,高对齐纳米纤维板的阵列可以通过各种手段制造(细节参见示例54)。例如,这可以通过以下这样实现(a) 从碳纳米管林的侧面拉伸高对齐的纳米管板以及(b) 将纳米管板附装到基体的两侧,其中这种基体是包括金属电极阵列的固体或柔性基体,该基体在中央区域中具有矩形开口以在相反两侧上形成正交定向的悬板。这些侧面电极中的每个都可以用温度敏感薄膜覆盖。在一个实施例中,半导体膜例如 VO_2 或其它具有高电阻温度系数的材料沉积在金属电极垫上以用碳纳米管互连网络形成串联电阻。测量列和行电极之间的半导体膜和碳纳米管网络的串联电阻,以产生辐射目标的热图像。在其它实施例中,金属垫用热电材料的互补对覆盖,例如一侧上的铁和另一侧上的康铜合

金。

[0605] 高纳米纤维板导热性和扩散率用于电子部件冷却的应用在示例 59 中描述。

[0606] 节 10 (k) 已经示出本发明实施例的纳米纤维板的高电各向异性如何可以用于各种应用,包括像素化传感器。

[0607] (u) 用于作为电极场发射的冷电子阴极的应用的纳米纤维纱线和纺织品

[0608] 公知纳米纤维特别是碳纳米纤维可用作平板显示器、灯、提供浪涌电压保护的气体放电管、以及 x 射线和微波发射器的电子场发射源 (参见 W.A.de Heer, A.Chatelain, D.Ugarte, Science 270, 1179 (1995); A.G.Rinzler et al., Science 269, 1550 (1995); N.S.Lee et al., Diamond and Related Materials 10, 265 (2001); Y.Saito, S.Uemura, Carbon 38, 169 (2000); R.Rosen et al., Appl.Phys.Lett.76, 1668 (2000); 和 H. Sugie et al., Appl.Phys.Lett.78, 2578 (2001))。在含碳纳米管的电极和阳极之间施加的电势由于纳米纤维顶端的小半径和纳米纤维的长度而产生高局部场。这些局部场使得电子从纳米管顶端隧穿到真空中。电场向着阳极引导场发射的电子,在该阳极处所选荧光体产生用于平板显示器应用的光并且(对于更高施加电压)与金属靶的碰撞产生用于 x 射线管应用的 x 射线。

[0609] 基于从 SWNT 或 MWNT 的碳纳米纤维进行的电场发射的冷电子阴极是公知的,且已经有商业应用 (Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications. Topics in Applied Physics, 80, Springer-Verlag, Heidelberg, 2000, pp. 391-425)。CNT 冷阴极的发射电压阈值相当低: $1-3\text{V}/\mu\text{m}$ (J.-M.Bonard, et al., Appl.Phys.A 69, 245 (1999)), 特别是在与硅或钼微顶端阴极 ($50-100\text{V}/\mu\text{m}$ (CA.Spindt J. Appl.Phys. 39, 3504 (1968))) 相比较时。另外,这种 CNT 冷阴极的电流密度对于 SWNT 冷阴极可以高达 $10^8\text{A}/\text{cm}^2$, 而对于 MWNT 冷阴极较高 (Y.Cheng, O.Zhou, C.R.Physique 4, (2003))。CNT 场发射器在显示器中的应用前景很好 (R.H.Baughman, A.A.Zakhidov, and W. A.de Heer, Science 297, 787-792 (2002)), 并且已经制造了包括此独特材料的几种原型装置。即,基于 CNT 的电子源已经用于荧光灯 (A.K. Silzars, R.W.Springer, PCT/US96/13091, J.-M.Bonard, et al., Appl. Phys.Lett.78, 2775 (2001), N.Obratsov et al., Appl.Surf.Sci.215, 214 (2003))、基于 CNT 阴极的 X 射线管 (G.Z.Yue, et al., Appl.Phys.Lett.81 (2), 355 (2002))、以及平板显示器 (N.S.Lee, et.al., Diamond and Related Mater.10, 265, (2001), W.B.Choi et.al., Technol.Dig. SID. (2000))。摩托罗拉最近开发了一种 CNT-TV, 而 Nano Proprietary Inc. 分布了基于 CNT 阴极的 25 英寸电视机。而且, CNT 可以应用于高分辨率电子显微镜中作为具有低能量扩散的高亮点电子源 (de Jonge et al., Nature, 420, 393 (2002))。

[0610] 对于从大面积阴极材料需要低电压阈值和高电流密度的应用,现有冷阴极的寿命相对较短且一致性不足以用于高分辨率显示器应用。

[0611] 阻碍这些碳纳米管 (CNT) 冷阴极应用的关键问题是需要将这些纳米管组装到宏观安装系统的框架中的方法,该系统足够强且形状适合,使得可以有效利用用于场发射的 CNT 的特性。

[0612] 为解决现有技术中的许多上述限制,在某些实施例中,本发明涉及纳米纤维纱线冷阴极、制造所述纱线阴极的方法以及所述纱线阴极的应用。附加的实施例提供来制造纱

线的图案化结构,例如字母数字码和特殊符号(在图71中示出)以及将纱线织成“阴极纺织品”(在图77中示出)。用于冷阴极的纱线可以不仅仅由多壁碳纳米管构成,而且可以由单壁碳纳米管和其它不同纳米纤维材料(例如节2中所述的导电纳米纤维和纳米带)制成。

[0613] 最重要的,纱线阴极容易组装成各种体系结构,例如从末端顶端发射的单个近似垂直纱线顶端(或纱线顶端阵列)(图66B和73)。在这种几何形状中,纱线(7301)由集中在纱线横截面处的纳米纤维(7302)的自由端的顶端上的强电场线(7303)近似垂直升高。当施加非常高的电压时,由这些大量顶端发射的电流很高,从而通过过热的纱线末端发射光,如图68所示。

[0614] 用于从纱线进行冷场发射的另一几何形状是将纱线水平布置在平面表面上,使得从纱线的侧面发生发射(图66A、70和72)。在图72中,纱线(7201)最靠近阳极(7204)的侧面上的纳米纤维伸出其自由端(7202),所述自由端来自阳极的电场线(7203)的力升高,并且在端部(7202)处由顶端集中。

[0615] 而且,纱线的侧面可以加工成具有伸展的“有毛”结构,其中单根纳米纤维和更大的纳米纤维组件(纳米纤维束和束组件)从纱线侧面(例如加捻纱线的侧面)伸出。

[0616] 本发明人发现这种有毛结构可以通过机械处理、基于化学或物理作用的化学处理、等离子体处理、热处理和电场处理产生。

[0617] 电场处理尤其可用于提供有毛纳米纤维纱线,该纳米纤维纱线可以特殊加工成具有自由端从纱线伸出的大量纳米纤维和小直径的纳米纤维组件。数据示出这种电场处理对改善电子发射特性的影响(参见图69和76中的电流曲线以及图74中的SEM显微照片和示意图示)。

[0618] 所期望的有毛纱线结构当阴极在高电场中工作期间发展,这是由于最终将端部拉出纱线主体并最终部分解绕纱线的强电场所产生的力(如图74C以及图74A和74B的SEM显微照片示意性所示)。

[0619] 可以设想其它子结构,例如制造多纱线合股、以及单股纱线和合股纱线,其中沿着纱线的各种结具有调制结区域中的电子发射特性的能力(如图64和75所示)。已经表明在某些情况下,纱线冷阴极的打结区域发射较少的电子(参见图75和这里的示例)。

[0620] 本文所述的一些本发明实施例提供了新颖的制造方法、物质组成以及具有相当有用特性的纳米纤维纱线作为冷阴极的应用。例如,本发明的碳纳米管纱线提供用于冷场发射冷阴极的以下独特特性和独特特性组合:(1)可以通过纱线中的加捻数和多股纱线阴极中的单股纱线数来控制的高电流密度;(2)在低于0.5V/微米的范围中的非常低的电场阈值,其可以随着工作时间自己改善(图69和76);(3)低工作电压,其在阴极和阳极之间的400微米距离下低于300V;(4)随着循环提高电流和电压性能的自改善阴极(图69和75);(5)高热稳定性;(6)高机械强度和振动稳定性;(7)通过打结(图75)和其它方法图案化阴极的可能性,所述方法包括对从其加捻纺成纱线的原始纳米纤维林的图案化;以及(8)非常高的辐射抗性,包括电子束和UV辐射稳定性。

[0621] 为了增加纱线表面上可用于场增强电子发射的纳米管纤维的数量,用于纺纱的收敛区域中的纳米纤维可以可选地通过施加电场或磁场、气流、声波或超声波、以及以上的组合来扰动。由于此扰动,一些纳米纤维在加捻期间不完整地结合到纱线中,从而它们从纱线表面侧向伸出(图65和74)。图74中的毛状部分7403具有附加的纳米管的自由端,这些自由

端从加捻纱线(7402)的体部伸出、绕导线7401 卷绕。结果得到“有毛纱线”,其中从纱线伸出的纳米管毛由于来自末端的场发射而提供增强的电子场发射(如图69和76所示)。

[0622] 用于电子的场发射的有毛纱线还可以通过施加假捻(即由相等且相反捻度抵消的捻度)来生成,所述假捻扰乱所纺纱线中的纳米纤维。另外,纳米管纱线表面可以有意在纺纱完成后通过机械或化学工艺或其组合来磨损。本发明实施例的纳米纤维纱线还可以有用地用作电子热发射源(称为热阴极),其与冷阴极电极发射源的不同在于使用阻抗加热来增强电子发射。

[0623] 另外一种生成用于增强场发射“有毛纱线”冷阴极的方法是从辅助林供应纳米纤维到收敛点(在该处在纱线纺织期间产生捻度),使得来自辅助林的纳米纤维倾向于与纱线表面垂直结合。由于有更多的末端可用于场发射,这种处理将增大电子发射的强度。

[0624] 本文所示的加捻碳纳米管纱线的机械可靠性、小纱线直径和纱线几何形状提供了加捻纳米管纱线用于此应用的优点,其中纱线几何形状允许纳米管纤维的可用部分从纤维表面伸出以提供场增强效应。例如,纱线几何形状可以有用地用作医疗应用的x射线内诊镜的电子发射元件或用作圆筒形高强度光源的中心电子发射元件,其中发射荧光体位于圆筒上,该圆筒在中心纳米纤维单股纱线或多股纱线外部且可选地大致与其共轴(如图78的具有纱线阴极的原型荧光灯所示)。碳纳米管可选且尤其优选地用于此场发射应用中的纳米纤维纱线。

[0625] (v) 用于显示器和灯中的包括纳米纤维板的光学透明冷电子阴极

[0626] 碳纳米管阴极基本上是冷阴极,该冷阴极可以广泛用于需要低功耗和所发射电子的窄能量扩散的应用中。碳纳米管发射器是当前可用的最好的电子场发射器之一。另外,碳纳米管非常可靠、化学惰性,并可以成功用于处于所需真空或惰性气体条件下的这种器件中。与需要低阈值电压和来自大面积阴极的高电流密度的应用相关,已经获得了可观的电流密度。

[0627] 所有这样的现有技术冷阴极都不是光学透明的,因为它们由如钼的金属(参见CA.Spindt J.Appl.Phys.39,3504(1968))、半导体的微顶端或者传统的碳纤维/纳米结构制成,所有这些都用作光学不透明的厚材料。

[0628] 但是,冷电子的多数应用涉及生成需要能够逸出装置的光,无论该装置是显示器还是阴极发光光源。例如,在传统的场发射平板显示器(N.S.Lee,et.al.,Diamond and Related Mater.10,265,(2001), W.B.Choi et.al.,Technol.Dig.SID(2000))中,光从荧光屏发出,该荧光屏涂覆有铝以收集电荷。于是,一些电子被铝层吸收,这大大降低了显示器的效率(如图81所示)。而且,一般必须施加高电压以使电子能够穿透铝层,这也是有问题的。可能的解决方案是使用具有ITO 和低电压荧光涂层的屏幕玻璃。这样可以施加较低的偏压电压。但是,在此情况下,几乎一半的光发射回到阴极而损耗(如图82所示)。因此,这种显示器的效率也不高。

[0629] 利用本发明的透明碳纳米管(CNT)板,另一种显示器构造成为可能。其利用碳纳米管透明板作为阴极、涂覆具有高光学反射率的金属(例如铝)的玻璃、以及荧光材料,如图83所示。于是,在来自纳米管冷阴极的电子碰撞时几乎所有由荧光层发射的光将向着透明阴极引导回来(例如通过铝镜),从而将大大提高效率。同时,由于纳米尺度的场发射将利用低电压区。

[0630] 上述透明碳纳米管板可以用于平板场发射显示器 (FED), 例如由摩托罗拉和三星广泛开发的那些, 或者用于液晶显示器 (LCD) 的新型高效、低功耗、平背光光源中。在后一情况下, 如图84示意性所示, 特别重要的是使穿过透明碳纳米管板的光在垂直于碳纳米管定向的方向上部分偏振 (如M. Zhang, S. Fang, A. Zakhidov, S. B. Lee, A. Aliev, K. Atkinson, R. H. Baughman, Science, 309, 1215 (2005) 中所述)。这可以是一个附加的技术优点, 因为一旦开发出来, 在薄膜晶体管 (TFR) 矩阵前将不需要另外的偏振器。

[0631] 最近在本领域中还提出具有透明冷阴极的场发射显示器 (如果可以得到这样的装置) 将提供附加的优点, 例如提高的亮度、提高的效率和更低的场电压 (美国专利No. 5,646,479; 6,611,093; 6,777,869; 6,933,674; 6,943,493; 6,914,381; 和6,803,708)。由这些显示器形成的图像可以从该场发射显示器面板的两侧观看, 并且多个显示器可以堆叠在一起。但是, 在上述专利中, 假设的发射材料是不透明的, 并且光仅仅能够通过专门设计的光学系统和具有多个孔的专用电极才能够传输通过阴极。相反, 本发明的实施例允许产生没有上述缺点的基于纳米纤维的高光学透明的冷阴极。

[0632] 如前所述, 已知用于在固体基体上作为平行对齐纤维的林生长单壁和多壁纳米管、以及用于利用MWNT林作为电子冷阴极的方法。但是, 所得到的林组件在大电流负载下具有各种不稳定性, 一个这种不稳定性是催化剂和碳的闪蒸 (最近由本发明人发现: A. A. Zakhidov et al., J. Appl. Phys. (已提交)), 随之而来的是光的闪光发射和CNT从阴极到阳极的转移, 这由此破坏阴极。

[0633] 在玻璃基体上得到可靠的定向CNT林已经取得了进步 (摩托罗拉、三星)。其它从CNT制造冷阴极的方法包括形成具有聚合物结合剂的复合物, 其中CNT不是定向的而是随机的。然而, 已经对聚合物-结合剂SWNT得到了可观的发射特性。但是, 具有聚合物结合剂的一个问题是聚合物中纳米管的量不足以有效地对电子场发射还有诸如导热性和导电性之类的特性作出贡献。另外, 单个纳米管的独特电特性被弱化, 因为阴极的主要成分目前是聚合物结合剂。

[0634] 在一些实施例中, 本发明涉及光学透明的纳米纤维板冷阴极、制造所述纳米管板阴极的方法和所述纳米管板阴极的应用。重要的是, 本文所述的纱线纺纱以及板和带制造技术可应用于生成在各种电子场发射应用中使用的不同材料 (例如WS₂、WO₂等) 的各种纳米纤维和纳米带的纱线、带和板。

[0635] 如上所述, 制造含纳米纤维的用于冷阴极的碳纳米管板的工艺一般包括以下步骤: (a) 将纳米纤维布置成从包括 (i) 对齐阵列和 (ii) 向着对齐收敛的阵列的组中选择的阵列, 以提供初级组件 (称为林); (b) 从林或其它多种形式 (参见上述非林纺纱) 拉伸自立的自支承纳米纤维板; 和 (c) 在透明支承件上沉积所述纳米纤维板。在一些实施例中, 纳米管板包括碳纳米管。

[0636] 本发明的这些碳纳米管板和带提供了对大面积透明阴极的场发射有利的独特特性和特性组合, 例如通过掺杂或化学改性而提供可调功函数的可调性; 柔性、强度和韧度; 对失效的抵抗力; 高的导热和导电性; 高的可逆能量吸收; 对蠕变的极高抗性, 甚至在1000℃下在真空中长时间加热时都保持强度, 以及 (特别是在冷阴极大多数情况下工作的真空中) 极高的辐射和UV抗性。在一些实施例中, 纳米纤维是纳米卷。在一些实施例中, 纳米纤维在制造纳米纤维带或板之前或之后进行化学和/或物理改性。

[0637] 能提供冷纳米纤维板阴极对基体粘附能力的本发明CNT板的致密化可以通过以下这样来实现,即将包括CNT板(或其它纳米纤维板)的基体浸入无机或有机液体中,例如乙醇、甲醇或丙酮,并随后使其干燥。这种致密化可用于防止CNT在强的电场中飞离基体。在一些实施例中,在致密化之后,所有的CNT板的边界用碳传导带(例如用于SEM试样的带)覆盖以对纳米纤维板提供电接触、避免侧面效应、提供机械附装、以及用于其它目的,如图79所示。碳纳米管透明板(7901)布置在干净的或用ITO层涂覆的玻璃基体(7902)上。板的边缘用SEM带(7903)覆盖,以避免边缘效应。典型的发射面积是 50mm^2 。

[0638] 这些不利的侧面效应可能包括从侧面处机械升高的纳米纤维的强电子发射、末端处的突起、由于高电场导致的升高,并且这些侧面效应由于突出边缘上的大场强增强系数而强烈影响发射均匀性。

[0639] 在一些实施例中,为了增加透明阴极板表面上可用于场增强电子发射的纳米管纤维的数量,(拉伸工艺的)收敛区中的纳米纤维可以可选地通过施加电场或磁场、气流或者声波或超声波来扰动。由于此扰动,一些纳米纤维在拉伸期间不完整地结合到板中,从而它们从板表面侧向伸出。结果得到板的“有毛表面”,如图80示意性所示(顶部和底部),其中从板伸出的纳米管毛提供增大的电场并因此提供增强的场发射,如图80的说明中所述。在图80(顶部)中,电场线(8001)从阳极(8002)到板内的单根纳米纤维的顶端末端(8003)和侧面(8004)。图80(底部)示出从顶端(从板伸出的自由端)和从纳米纤维的侧面(板内)的场电子发射的示意图。电子示为从碳纳米管板内的单根纳米纤维的顶端(8006)和侧面(8007)发射的点(8005)。

[0640] 用于电子场发射的有毛板在某种程度上存在于原始拉伸的纳米纤维板,同时可以通过施加扰乱拉伸板中纳米纤维的等离子体来附加地增多构成有毛表面的纳米纤维或纳米纤维束的自由端的数量。另外,纳米管板表面可以有意在拉伸完成后进行磨损,其中这种磨损通过机械或化学工艺来进行。来自纳米纤维侧面的场发射也对板冷阴极的总电流作出很大贡献(如图80所示)。尽管侧面发射的阈值场更大,但是来自侧面的总电流密度可能显著大于来自有毛板末端的电流密度。本发明实施例的纳米纤维板还可以有用地用作热阴极即热电子发射源,其与冷电极发射源的不同在于使用阻抗加热来增强电子发射,甚至在小电场中。

[0641] 透明纳米纤维板阴极特别适合用于各种荧光显示器中,因为它们允许各种体系结构用于这些显示器,如图81—84所示。图81示意性示出传统几何形状中的非透明冷阴极,其具有位于布置在显示器背侧上(即在荧光屏(8105)后面)的玻璃或其它基体(8101)上的阴极(8102)。因为电荷收集器是位于荧光屏(8105)背侧上的铝镜膜(8104),所以其中的某些发射电子在屏幕(8105)中发光之前穿过铝薄涂层时损失了。在此结构中,所有的光向前照射(8106)(因为是从铝反射的)。

[0642] 另一方面,图82示意性示出另一传统几何形状中的冷纳米纤维阴极,其中冷阴极(8202)在显示器的背面,即在荧光屏(8205)之后。电荷收集器是透明的ITO膜(8204),并且在此几何形状中一些光从荧光层向后照射(8207)并被捕获在装置内而无法从显示器逸出,由此产生各种问题,例如降低对比度和分辨率、产生光电子和类似问题。

[0643] 另一有利且有希望的体系结构在图83中示出,该图示意性示出了本发明的一种新的透明纳米纤维冷阴极器件设计。在此新颖体系结构中,透明阴极(8303)在显示器前方,并

且电子从观看者向后并向着显示器背面的荧光屏(8305)发射。由屏幕8305发射并由阳极背板(8306)反射的光在通过透明阴极(8303)后全部向着(8302)观看者传递。因为阴极中的纳米管全是对齐的,所以通过对齐纳米管的光垂直于透明阴极的纳米管的定向方向偏振。

[0644] 该新型偏振背光源是可以的,如图84所示,该图示意性示出透明纳米管阴极如何可以用于产生传统液晶显示器(LCD)的偏振光。图83的设计的平光源这样布置在LCD显示器的背面上,使得光通过透明纳米管阴极进入LCD。在图84中,玻璃支承件8411上的纳米管阴极8407发射电子穿过真空而向着布置在涂覆有阳极(8410)的另一玻璃基体(8411)上的白色荧光屏(8409)。所产生的光是偏振的(这是LCD工作所期望的),因为透明的冷阴极由于高定向纳米管而用作偏振过滤器。此光穿过LCD的部件:对齐层(8404)、薄膜晶体管(8405)、液晶层(8412)、颜色过滤器(8402)和第二偏振器(8401)。这种设计去掉了LCD部分中的偏振器,因为将其结合在背光源中了。

[0645] 这里示出的透明碳纳米管带和板的电和结构可靠性使得能够将板以这样的方式沉积在柔性和弹性基体上,例如塑料、橡胶、超薄玻璃、金属薄片等,使得这产生可以通过根据所需几何形状改变其形状而进一步加工成期望器件几何形状的柔性冷阴极。板冷阴极的柔性仍允许板内的纳米管纤维的可用部分从板表面伸出,以提供场增强效果并提供纳米管板作为柔性、弹性和其它形状可调的冷阴极用于此应用的优点。

[0646] 例如,柔性板冷阴极几何形状可以有用地用作医疗应用的柔性x射线内诊镜的电子发射元件或用作柔性屏高强度光源的柔性透明电子发射元件,其中发射荧光体可选地位于另一柔性表面上,该柔性表面在柔性纳米纤维板阴极外部且可选地与其共形,使得在这两个柔性表面之间存在真空间隔。碳纳米管特别适合作为此场发射应用中柔性基体上的纳米纤维板的纳米纤维。

[0647] (w)使用光学透明纳米纤维板作为电荷注入器的柔性有机和聚合物发光器件(OLED和PLED)

[0648] 例如类似于有机光伏电池(OPV)的有机发光器件(OLED)、例如基于P3HT(聚(3-己基噻吩))的具有富勒烯衍生物PCBM([6,6]-苯基-C61丁酸甲酯)的有机光电器件需要透明的孔收集或孔诸如电极来代替当前使用的ITO(铟锡氧化物)和其它透明导电氧化物(TCO)。这些TCO广泛用于各种应用中,其中需要光学透明度以及高导电性。但是,这些TCO脆弱且在弯曲时容易损坏,甚至当在超薄涂层的形式中时也是这样。

[0649] 以前已经讨论了CNT作为用于OLED的电荷注入器的应用前景,但是关于使用纳米管作为透明孔注入器没有报道。但是最近,Rinzler和合作者已经报道了透明单壁纳米管电极作为无机p型GaP发光器件中的电极的应用(A.G.Rinzler,S.Pearson,Semiconductor Device and Method Using Nanotube Contacts,PCT专利公开W02005083751)。其他人已经将纳米纤维和纳米管用作为OLED中复合层的成分以增大层的导电性,但不是作为透明电极。现有技术电子注入器不是光学透明的,因为它们由金属(例如钼)、半导体(例如硅)的微顶端或者非光学透射的碳纳米结构制成。但是,涉及电荷注入的多数应用用于生成光,这些光必须能够逸出该器件,无论该器件是显示器还是灯。

[0650] 阻碍这些CNT透明电荷注入器和收集器应用的关键问题是需要将这些纳米管组装到具有宏观且机械强度高结构和成形制品中的方法,并且其有效利用纳米管电荷注入或收集的特性。

[0651] 已知用于作为垫和膜生长单壁和多壁纳米管以及通过溶液渗透方法制造碳纳米管板的方法,还已知用于利用这些非透明MWNT作为光电子器件中的电荷收集器的电极的方法。但是,所得到的纳米管膜和板是不透明的,且基于这种膜的器件的效率很差(如在光伏电池中,由H.Ago et al., Adv.Mat.11,1281 (1999) 描述)。

[0652] 所以,在一些实施例中,本发明涉及用于发光器件的透明纳米纤维板电荷注入器、制造阳极和阴极的所述纳米纤维板电荷注入器的方法、以及所述纳米纤维板电荷注入器在发光器件中的应用。另外的实施例提供拉伸具有非常高内部界面和纳米纤维的三维网络的纳米纤维板和带,并将其与OLED的发光材料部件结合。

[0653] 重要的是,此板和带拉伸技术可应用于制造在各种LED应用中使用的不同材料的不同纳米纤维和纳米带的板和带。与需要低阈值电压和来自大面积的高电流密度的应用相关,已经对各种体系结构的 OLED和PLED产生了合适器件。

[0654] 在一些实施例中,纳米纤维板包括碳纳米管。可选且优选的板成分包括单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、掺杂形式的这些纳米管、或者这些纳米管材料的组合。

[0655] 图85描述了使用由示例21的固态拉伸工艺制成的透明碳纳米管 (CNT) 电极的聚合物LED的可选且优选体系结构。CNT板 (8505) 布置在高品质显示器玻璃(用于活性基质液晶显示器的Corning 1737) 的基体 (8506) 上,并使用极性溶剂(乙醇或甲醇) 和示例23的方法致密化。使用旋涂从溶液沉积聚合物膜。孔注入层PEDOT:PSS的多个层 (8505) 从水溶液沉积,并且在每次层沉积后在120°C下烘烤30 分钟。第一层在高加速度 (21000rpm/s) 下以高旋涂速率 (6100rpm) 沉积。这被认为是“平坦化”纳米管。随后的层也在6100rpm下沉积,但以慢的加速度,从而获得较厚的层。发射聚合物 (MEH-PPV) 的层8503从氯仿溶液(氯仿中~0.2wt% 聚合物) 以~3000rpm的速度旋涂。阴极(薄金属层,按所需像素图案化) 使用钙 (8502) 和铝 (8501) 的热蒸发在 $<2 \times 10^{-6}$ Torr的真空下沉积。

[0656] 本发明人发现当在上面去掉PEDOT:PSS时光发射受到抑制,这表明激发子可能在纳米管上消失。

[0657] 图86示出使用由示例21的工艺制成的透明纳米纤维板电极 (8606) 的另一种有机LED,并采用低分子量有机分子的真空沉积。PEDOT:PSS孔传输层 (8605) 再次从水溶液沉积在纳米管层 (8606) 的顶部上,该纳米管层使用示例23的方法在玻璃基体 (8607) 上致密化。其余的有机层(孔传输层, α -NPD) (8604) 和发射/电子传输层 Alq₃ (8603) 使用热蒸发在真空下沉积。两种材料都在 $1 \text{ \AA/s}$ 的速率和低于 2×10^{-6} Torr的压力下沉积。层厚对于 α -NPD是 **700 Å**, 而对 Alq₃ 是 **500 Å**。双层阴极(在 **1200 Å** 铝膜 (8601) 下的 **10 Å** 氟化锂 (8602)) 使用热蒸发沉积在有机层顶部上。

[0658] 图87示出使用示例21的透明纳米纤维电极的新型OLED/PLED 体系结构。该器件采用自下而上的构造,这由于可使用本发明的自立透明纳米纤维板而成为可能。因为纳米纤维板是透明的,所以 OLED/PLED发光可以穿过此板。因此,此自下而上沉积工艺中的最后元件可以是碳纳米管板电极。

[0659] 该器件制造工艺涉及首先将非透明阴极层(双金属阴极:8705/8704) 沉积在基体上,并随后沉积聚合物层(例如MEH-PPV式发射层 (8703) 和PEDOT:PSS孔传输层 (8702))。最后沉积的层是透明碳纳米管板阳极 (8701),其通过压力导致的工艺(冲压,其将纳米纤维板

从原始基体转移到该器件)从另一基体或通过放置自立纳米管板而布置在器件上。

[0660] 这种自下而上的构造对于某些应用是必要的,具体是在硅晶片上包括驱动电子器件的应用(例如活性基质和薄膜晶体管显示器)。在这些情况下,阴极层无法沉积在已有的PLED或OLED上。透明孔注入器(例如作为最后沉积层的铟锡氧化物)的沉积需要高温,这可能损坏之前沉积的聚合物或分子器件层。因此,期望低温或室温工艺以防止有机层的损坏或形态变化。所述的透明纳米管板的机械转移满足此需要,并可以对这样的显示器应用提供理想的解决方案。

[0661] 在使用示例21的透明纳米管板的另一本发明实施例中,OLED 被制成完全透明,使得光可以穿过整个器件。图89示出这样一种透明 PLED,其使用碳纳米管板作为阳极(8904)和阴极(8901)。结果,电极和器件自身都是透明的。

[0662] 以上器件可以构造在柔性/弹性基体(8905)上,由此实现柔性/弹性显示器的最终目标,在该显示器中几个OLED可以彼此上行堆叠。该器件结构包括基体(8905)上的液体致密化的纳米管板(8904)和随后通过旋涂沉积的聚合物层(8903和8902)。然后将图案化纳米管阴极(8901)布置在该结构上,或者通过冲压或者本发明实施例的其它转移方法。此最后的纳米管板阴极应该涂覆有低功函数材料(例如钙或钙/铝的双层)。在界面处需要低功函数金属以产生高效电子注入。

[0663] 一种替代的且可能更有效的用于将阴极板布置在器件上的工艺涉及滴涂(drop-casting)MEH-PPV膜,而非旋涂。相应的具有溶解聚合物的溶液布置在基体上,然后将基体转成竖直以使得多余的溶液流走。自立的纳米管板(8901)立即布置在湿膜(8902)上。然后允许膜在惰性气氛中干燥。该过程在MEH-PPV和透明纳米管板之间产生改进的界面。

[0664] 本发明的透明碳纳米管板提供了用于电荷注入电极的独特特性和特性组合,例如结合极高韧度的高功函数、对弯曲部分失效的抵抗力、高的导热和导电性、以及极高的辐射和UV抗性(甚至在空气中照射时)。另外,这些纳米管板可以拉伸为非常宽的、自立的自支承板和膜,它们可以通过各种方法层叠在OLED结构顶部上,以将已有的自下而上制造方法改成相反的自上而下式的方法。

[0665] 因此本发明的纳米纤维板可以用在各种不同光电子应用中。在一些实施例中,拉伸作为自立膜的透明电极被扩展用于生成不同材料的纳米纤维和纳米带的板和带电极,例如 WO_3 或 MoO_3 或 MoS_2 纳米纤维。这扩展了LED应用的范围。

[0666] 本发明的纳米纤维板和带电极的应用包括整个光电子器件系列、OLED、PLED、OFET、具有透明栅极的场效应晶体管(FET)、如基于纳米纤维的蓄电池的电化学器件、燃料电池、人造的和电致变色显示器。

[0667] 在一些实施例中,本发明提供了新颖的制造方法、物质组成以及具有相当有用特性的纳米纤维板和带作为发光器件(例如OLED和 PLED)的应用。例如,本发明实施例的碳纳米管纱线提供用于OLED 的以下独特特性和独特特性组合:(1)高功函数,优选用于孔注入OLED的孔传输层中,(2)用于与器件的其它功能材料形成界面的高内表面和多孔性,(3)高机械强度、韧度和对弯曲损坏的抵抗力,使得能够用于柔性器件和电子纺织品中,以及(4)非常高的辐射和UV 抗性,即使在空气中照射时。

[0668] (x)作为用于光伏电池和光电检测器的电荷收集器和分隔层的透明纳米纤维板和纱线

[0669] 需要机械强度高、高柔性和自支承的透明导电电极。而且,有用的是这些电极材料具有延伸的内表面,使得它们可以最有效地在纳米尺度上与其它功能材料形成界面,例如有机电子材料和纳米颗粒(例如量子点和棒)。

[0670] 还有利的是透明导电电极材料具有可调功函数。而且,用于获得各向同性或高度各向异性电极特性的电极制造手段是有用的,尤其当高度各向异性特性是导电性、导热性和光学透明度时。

[0671] 本发明的一些实施例的特征在于包括本发明实施例的纳米纤维板的电极,该纳米纤维板例如是示例21中固态制造的透明碳纳米管板。透明纳米纤维板电极(TNSE)可以设计用于光电子器件如光伏电池中。

[0672] 在其它实施例中,本发明提供一种固体膜光伏电池,其包括TNSE 电极作为其功能结构的一部分,由此有助于电荷载体的光生成。

[0673] 在一些实施例中,本发明提供一种光伏电池,其包括TNSE电极、第二电极以及两个电极之间的有机半导体或共轭聚合物或复合物。

[0674] 在另外的实施例中,本发明提供一种多结或串列(tandem)式光伏电池,其包括多个TNSE电极,这些电极将单结部件分隔成位于各分离的单结光电池部件之间的透明分隔层(也称为电荷重组层或互连层)。

[0675] 本发明还涉及透明碳纳米管和纳米纤维结合织入纺织品中的纳米纤维纱线作为有机(即塑料、激发子或杂化)太阳能电池和串列(即多结)太阳能电池中的有效三维或二维电荷收集和电荷重组层。TNSE 电极可以是作为顶部电极和作为串列中的电荷重组层的阳极和/或阴极。

[0676] 本发明的电荷收集电极在某些情况下是阳极(即孔或正电荷收集器),其相对现有技术的TCO具有许多优点:它们是柔性的、机械强度高、具有光学和电特性的各向异性、并且具有三维网络的结构,这对于收集体积异结太阳能电池中的电荷特别有利。而且,干净的CNT 透明电极具有大的功函数(5.1—5.3eV),这高于ITO的功函数(w.f.) (4.7eV),但是这有利于收集正电荷或孔。

[0677] 申请人还提出使用透明碳纳米管板和带作为电子收集器或阴极的方法(通过使用特殊涂层和化学改性方法)。而且本文还描述了制造作为光敏太阳能电池体系结构部件的所述透明碳纳米管板、带和加捻纺织纱线的方法,这有助于电荷载体的光生成。另外的实施例提供了具有任意大宽度的自立纳米纤维带的纺纱。重要的是,这些用于太阳能电池的柔性透明电极的技术可以扩展来从不同材料的纳米纤维和纳米带生成各种板和带,以用于各种太阳能电池类型和应用。

[0678] 本发明的纳米纤维板和带电极的应用包括各种使用太阳能的纺织品、用于氢生产的太阳能电池、以及组合太阳能利用和燃料电池的蓄电池(如本文示例中所述)。

[0679] 本文所述的发明实施例提供了具有可用于太阳能电池设计的特性和功能的透明纳米纤维板和带的新颖的体系结构、处理和制造方法、物质组成以及应用。例如,本发明实施例的纳米纤维板特别是碳纳米管板提供特别可用于太阳能电池的独特特性和独特特性组合:(1)高光学透明度,(2)低电板阻抗,(3)网孔状CNT网络的三维形貌,这允许从大的体积,而不仅仅是从如同通常ITO电极中的平面界面收集电荷,(4)三维网络的延伸界面,这改善了电荷分离和收集,(5)高导热性和热扩散率,这提供了太阳能电池中的热耗散,(6)收

集太阳能电池中的正电荷、孔所需的高功函数，(7) 与ITO和其它无机TCO的脆弱性质相反的高柔性，(8) 对蠕变的极高抗性，(7) 穿透纳米纤维网络的连续形态，与纳米颗粒电极的金属陶瓷式非过滤形态相反，这对于从体积异结式体系结构收集电荷载体有利，(8) 甚至在450℃下在空气中加热一个小时时都保持强度，以及(9) 甚至在空气中照射时也极高的辐射和UV抗性。

[0680] 在一些实施例中，纳米纤维电极首先从柔性或其它基体上的自立板涂覆而成(作为阳极或正收集电极)，然后用光敏层覆盖或浸渍，所述光敏层是具有有利于电荷分离的施主-受主界面的有机半导体的体积异结。然后，在顶部上沉积阴极以最后形成器件。

[0681] 在另一体系结构中，首先在基体上沉积非透明阴极电极。然后，一个或多个光敏层或者体积异结穿透网络从液相通过浸渍、旋涂、喷墨印刷、丝网印刷、或通过真空沉积来涂覆。最后，将透明纳米纤维电极布置在光敏层上，以通过将板布置在表面上然后由下面更详细描述的方法加压而从自立的自支撑板状态变成沉积板状态。或者，纳米纤维板或带可以通过从另一表面例如承载带转移而布置在器件上。

[0682] TNSE可以根据板的数量及其厚度而是高透明的或半透明的。基于四分之一波长的天线效应和方向辐射的特性，可以通过自组装纳米结构内的单根纳米纤维的长度来调节自组装TNSE的光吸收特性。另外，渗透到三维纳米纤维电极中的光敏部分中的光吸收强度可以通过纳米纤维附近的光子的局部电场的提高效应而增强，该效应是通过用合适金属或半导体纳米颗粒涂覆它们或者通过产生其中等离子效应额外提高的核芯-外壳结构实现的。

[0683] 在一些实施例中，TNSE还可以包括至少一种有机功能聚合物，例如聚烷基噻吩(PAT)或PEDOT-PSS，并结合其它材料，例如富勒烯衍生物PCBM。TNSE可以是几种纳米纤维的复合物，例如加到一起的多壁和单壁碳纳米管的复合物，以增加功能性，例如增加导电性、增加光吸收以及提高电荷载体的光分离。

[0684] 用于制造用于太阳能电池的透明电极的工艺包括以下步骤：(a) 布置纳米纤维以提供基本平行的纳米纤维阵列，在该纳米纤维阵列内具有一定程度的纤维间连接性；以及(b) 从纳米纤维阵列作为带或板拉伸纳米纤维而基本上不对带或板加捻，其中带或板的宽度至少约1毫米。

[0685] 在一些实施例中，本发明涉及透明纳米纤维板和带用于以下器件的电荷收集和电荷重组层的应用，即有机(也称为塑料、激发子或杂化)太阳能电池和光电检测器和串列(即多结)太阳电池，还有无机薄膜太阳能电池例如基于CuInSe₂、CdTe、GaAs或GaP的太阳能电池。

[0686] 本发明的电荷收集电极可选且优选地是阳极(即孔收集器)。这些纳米纤维板电极与现有技术的透明导电氧化物电极相比具有许多优点：纳米纤维板是柔性的、机械强度高且韧度高；它们可以具有光学和电特性的各向异性(或者此各向异性可以通过板的层叠而调整或消除)，并且它们具有多孔网络结构，这对于收集体积异结太阳能电池中的电荷特别有利。而且，CNT透明电极具有大的功函数(5.1-5.3eV)，这高于ITO的功函数(4.7eV)，并有利于收集正电荷或孔。

[0687] 在一些实施例中，本发明提供将所述透明碳纳米管板和带制成作为更大太阳能电池结构部件的柔性纺织品。这可以例如通过包括用导电聚合物或其它半导体聚合物填充纳米纤维电极板的孔的步骤来实现。重要的是，透明纳米纤维板和带电极的本发明实施例可

应用于不同类型的导电纳米纤维和纳米带,例如节2中描述的那些。

[0688] 在许多实施例中,纳米管板包括碳纳米管。本发明的这种碳纳米管板提供了独特特性和特性组合,例如在从UV到红外(300nm—10 μ m)的非常宽频率范围中的高光学透明度,高对齐度,韧度,高导电性和导热性,对某些频率范围中的微波能量的高吸收,甚至在450℃下在空气中加热一个小时时都基本保持强度,以及甚至在空气中照射时也极高的辐射和UV抗性。另外,这些纳米管板可以拉伸具有变化的厚度和宽度,以增大其线性密度(即每纱线长度的重量)。

[0689] 在一些实施例中,纤维或带在拉伸工艺或纺纱工艺之前或之后进行化学或物理改性。在一些实施例中,纳米纤维纱线用于与其它对太阳能电池工作有用的材料形成复合物,所述材料例如孔传输和电子传输分子和聚合物。

[0690] (y) CNT电极的掺杂:导电性调节

[0691] 公知用施主或受主掺杂SWNT会使电子带结构中的费米能(E_F)偏移,并可以改变SWNT的电子传导机理。利用碱性金属的蒸气暴露和使用液体电解质的电化学掺杂还提供了由此掺杂的CNT的导电性的重要的增加。

[0692] 在此,申请人描述了透明电极导电性的改进,并将电荷收集CNT的功函数与渗透聚合物或通过在发展的CNT表面上生成双层结构而得到的单体结构的功函数匹配。

[0693] 申请人示出CNT板和带的极高表面积允许获得很好的电容和电荷注入的密度。电化学电容可以超过100F/g,并且具有这么大电容的纳米纤维、板和纱线是可选且优选的。此大的电化学电容使得能够在非常宽的范围中调节CNT的导电性。在液体电解质中充电的CNT板在纳米管表面上保持双层离子,即使在从电解质中移除、在去离子水中清洗、并在真空中干燥时,详细情况如2005年3月4日递交的PCT/US2005/007084所述。

[0694] 因为水电化学受到窄电势窗口的限制,所以申请人使用非水电化学用于重的电化学掺杂。一种不错的候选物是乙腈中的LiClO₄电解质溶液。另一种非常有希望的候选物是1-甲基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐(1-methyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborate),其具有极宽窗口(-2.4V到1.7V对Fc/Fc⁺)的电化学稳定性(L.Kavan,L.Dunsch,Chem.Phys.Chem.4,9,944-950(2003))。

[0695] 申请人在此描述了一个包括以下步骤的过程,即形成透明CNT板,通过在液体电解质中电荷注入来掺杂所述板,从液体电解质移除CNT板,并将所述掺杂板与聚合物复合物集成以用于太阳能电池中。在第一步骤中,厚度可选且优选小于200nm的透明CNT薄膜沉积在任何基体上以作为自立板。SWNT、MWNT或其组合可以用于此工艺。在下一步骤中,CNT板从液体电解质电化学充电以提高CNT板的导电性并调节其功函数。然后可以可选地从电解质移除CNT板、干燥并结合在依赖于电荷注入水平的器件中,例如太阳能电池。

[0696] 申请人通过用例如碱性阳离子掺杂而减小CNT电极的功函数。关于双层电荷注入的共同转让的共同待审专利申请PCT/US2005/007084详细描述了通过电化学方法对SWNT材料的电荷注入工艺。为了增大电荷密度,需要增大所施加的电势(相对于零电荷注入的电势测量)。为了实现注入的高密度,申请人可选地优选使用相对于氧化或还原(取决于所期望注入电荷的极性)具有高氧化还原稳定性的电解质。可选且优选类型的电荷是孔(正电荷),因为这种电荷注入一般对所注入电荷赋予了最高的稳定性。

[0697] 申请人可选地优选用于电荷注入的电解质具有高的电化学孔注入的稳定性。一种

这种优选的电解质是乙腈中的四-*n*-丁基铵六氟磷酸盐 (tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphate, TBAPF₆)。

[0698] 以下是本发明实施例的一个典型工艺。在纳米管板或带中的电化学电荷注入之后,将充电的电极从电解质移除并用相对于注入到纳米管板或带中的电荷稳定的溶剂(在某些情况下可以是去离子水)小心清洗。在两个步骤中,在惰性气氛中干燥纳米管电极材料,其中这种干燥可以可选地在升高的温度(可选且优选地在50℃之上)下进行,然后使用浸入涂覆方法用共轭聚合物薄层覆盖该纳米管电极(参见 PCT/US2005/007084)。首先,从非常稀的水溶液浸入涂覆非常薄的(20—30nm)的电极阻挡层(例如PEDOT-PSS)。期望在约100℃下进行热处理以去除水。在下一步骤中,通过在电荷注入的透明CNT电极上浸入涂覆来制备区域规则P3HT聚合物与非常短的SWNT(优选半导体)和C₆₀粉末按3:1的比例的悬浮/混合物。缩短的SWNT在聚合物中的浓缩应该在渗透阈值之下。在最后阶段中,经热处理的“层叠物”用铝电极覆盖并密封。在一个替代过程中,所沉积的CNT薄膜可以用来自液相的PEDOT-PSS覆盖。随后的步骤可以根据电解质、所注入电荷的极性以及聚合物类型而变化。

[0699] 作为电化学电荷注入的一个替代方案,改变纳米管板电极(以及其它有用的纳米纤维电极)的导电性和功函数的电荷注入可以通过使用电子施予或电子接受剂的化学工艺进行。这种方法是本领域公知的,并广泛用于石墨、碳纳米管和共轭聚合物。

[0700] (z) CNT电极的电化学掺杂:功函数调节

[0701] 碳纳米管的化学和电化学掺杂都是通过改变电子状态的总体来调节费米能级的非常有吸引力的方法。例如,已经示出半导体CNT可以进行两种掺杂:p和n型。光学和电测量结果证实,在p型掺杂时,费米能级可以通过耗尽所填充的价带而下移,或者通过填充空的导带而上移。当费米能级到达价带和导带的van Hove奇点时,电荷载体的浓度大大增加。申请人示出SWNT膜在掺杂时的场发射I-V曲线的调制,其表明了对功函数的调节。早先已经对电化学掺杂的MWNT示出了约0.4eV的费米能级(E_F)下移。已经观察到更大的ca.-1.0eV的负功函数偏移(参见PCT/US2005/007084)。

[0702] (aa) 用于透明纳米纤维电极的氮和硼掺杂碳纳米管

[0703] 最近,SWNT和MWNT的层内的B和N掺杂引起了很大的兴趣,因为已经发现C-N_x和C-B_x管的电子特性对小量的层内掺杂剂相当敏感,所述掺杂剂是C平面中作为n掺杂剂的氮和作为p掺杂剂的硼。总结这些基本结果,B和N公知不仅仅影响特性,而且还通过合成影响掺杂纳米管的结果。所以,化学气相沉积(CVD)合成中涉及的N产生竹子式的管,CVD合成中的B形成更长的管(由于在管的顶端浓缩,B阻碍管的封闭)。还观察到有帽的壁,由此使得可以得到其中壁具有光滑带帽结尾的有趣的形貌。还通过计算且部分通过试验示出,在MWNT的合成期间,B原子不仅阻碍管帽的封闭而由此强烈地提高长度,而且还有利于生长特定手性(chirality)的之字形管的生长,所有这些都是金属的。

[0704] 可以有用地应用组合掺杂,即电化学或化学非共价掺杂与层内掺杂相组合。申请人示出通过化学或电化学掺杂对管的电荷注入是一个可以改变管特性的重要工艺,这些特性是导电性、电子发射特性(通过功函数调制)、光学和IR反射率、热特性等。最重要的是,电化学注入的电荷即使在没有电解质时也是稳定的。

[0705] 组合掺杂的利用通过对纳米管板内掺杂氮以生成C-N_x纳米管的示例示出。C-N_x纳米管具有在带隙内的电子缺陷能级,所以通过非共价工艺化学或电化学注入到这种预成形

C-N_x管中的电荷将具有增强的稳定性。

[0706] 即使对SWNT和MWNT用N、B或其组合的小于1%摩尔的板内掺杂也可以有用地用于改变本发明实施例的纳米管板、带和纱线的功函数、电子发射、导电性和热电功率。板内掺杂N、B或组合的水平对于本发明实施例的纳米管板、带和纱线可选且优选地在0.5%之上。此板内掺杂优选在制造纳米管板、带和纱线之前实现。但是,还可以从预成形的纳米管制造纳米管板、带和纱线,然后通过二次合成或渗透工艺对这些制品增加其它可选地N或B掺杂的纳米管。

[0707] (bb) 结合到纳米纤维板和带中的纳米纤维和纳米纤维纱线的三维电子纺织品

[0708] 在图95和96示出的纳米纤维板或带电极中,纳米纤维和其它电子功能材料被结合到纳米纤维板或带的孔体积中,以提高光电荷生成容量。

[0709] 图95示意性示出一种太阳能电池,其基于导电聚合物(CP)和C₆₀在碳纳米管板中的纳米尺度集成,以在多孔透明CNT阳极(孔收集器)内提供光敏施主-受主异结。CP/CNT导线在CNT板的孔内,并且孔内纳米纤维用作光电子收集器。

[0710] 图96更可靠地示出纳米管板中的孔体积与孔内元件的相对尺寸。小图示出在孔内CP/CNT系统中的激发子分裂时从CP链到透明CNT板阳极中的孔转移。在约100nm直径的孔内光生成的孔将被收集在板的MWNT上,因为聚合物的电荷收集长度是约100nm。

[0711] 可以类似地使用半导体纳米纤维,例如手性单壁碳纳米管或WS₂、MoSe₂等的纳米纤维,用于形成提高电荷收集效率的板内异结。

[0712] (cc) 具有作为电荷收集器的透明纳米纤维板和纱线电极的光电化学电池以及串列电池中的重组/分隔层

[0713] 在一些实施例中,本发明涉及特定类型的用于光电化学电池的电极,更准确的是用于染料或量子点敏化太阳能电池。一些这样的本发明实施例也涉及特定类型的用于染料敏化或量子点敏化太阳能电池的导电电极:在也称为串列电池的多结太阳能电池中的孔收集相对电极和透明分隔层。描述了透明碳纳米管和其它纳米纤维板、带和纱线作为染料敏化和量子点敏化电化学太阳能电池中的电荷收集器透明电极,以及作为多结(也称为串列)染料太阳能电池中的透明分隔层(也称为电荷重组层)的应用的方法、工艺和体系结构。在此还描述了在太阳能电池中由于纳米天线效应导致的碳纳米管电荷收集器用于提高光吸收和电荷生成的附加功能,以及其它优点。

[0714] 在一些实施例中,本发明涉及再生式光电化学电池(PEC),并更具体地涉及使用透明、机械强度高、柔性的纳米纤维纱线、带或板的这种电池。PEC作为一种电化学器件,在吸收光时生成电荷载体,并由于这种光生成而在其两个电极阴极和阳极之间产生电压(电势差)。

[0715] 一种代表类型的PEC是染料敏化太阳能电池(DSC),其首先由瑞士EPFL的Michael **Grätzel** 及其同事在1991年开发出来(参见美国专利No.5,350,644、5,441,827和5,728,487,以及Nature 353,737 (1991),和Nature 395 583 (1998))。DSC类似于光合成自然系统并因此固有的是环境友好的,且因为其生成成本与基于硅的和其它无机半导体p/n结太阳能电池相比相对较低而非常吸引人。

[0716] DSC已经实现了经证明的10.4%的高转换效率。尽管提供了高效率,但是此电池仍有几个缺点。当前的DSC无法制成重量轻且柔性的。但是,对于大量应用优选或者甚至重要

的是,电池是固态的、机械强度高并且同时重量轻且柔性。开发轻柔性DSC的主要问题在于要更换玻璃基体。玻璃基体脆弱、重、不是很抗冲击,并且具有形式和形状限制。

[0717] DSC中的相对电极(还原电极)通常由用Pt催化剂膜涂覆的昂贵透明导电玻璃基体构成(约DSC总成本的60%)。因此,为了降低DSC的成本并扩展其应用,必须开发在除玻璃之外的其它基体上的透明、柔性且机械强度高的电极。可以通过使用多结体系结构而在串联DSC中增大效率。包括并联的两个隔间电池的第一串联DSC最近已经示出(参见M.Dürre et al., Appl. Phys. Lett. 84, 3397 (2004) and W. Kubo et al., J. Photochem. Photobiology A 164, 33-39 (2004))。

[0718] 在一些实施例中,本发明涉及透明碳纳米管板和带作为光电化学(也称为**Grätzel**或染料敏化)太阳能电池和串联(即多结)形式的这种太阳能电池中的电荷收集和电荷重组层的应用。一些本发明实施例的电荷收集电极优选是阳极,即孔或正电荷收集器,其相对现有技术具有许多优点:它们是柔性的,机械强度高,具有光学和电特性的各向异性,并具有三维网络结构,这对于收集体积异结太阳能电池中的电荷特别有利。而且,CNT透明电极具有大的功函数(5.1—5.3eV),这高于ITO的功函数(4.7eV),并有利于收集正电荷或孔。

[0719] 图100是示出现有技术染料敏化太阳能电池的基本结构的示意图。DSC包括:(1)具有相应透明电极10001的第一透明基体,(2)第二非透明导电电极10002,优选反射性的(为了简单,电极10001和10002称为第一电极和第二电极),(3)第一电极10001具有制成由烧结胶体颗粒形成的多孔纳米结构形式的光电化学活性半导体氧化物10003,以及(4)光电化学活性半导体氧化物用单层染料分子或量子点10004涂覆。两个所述电极布置成电极10003和10002彼此面对,侧面用橡胶、树脂等密封,并且10003和10002之间的空间用电解质10005填充,该电解质包括传统方式的氧化还原对(redox couple)并且充入多孔结构的半导体氧化物10003中,使得电解质10005和染料或量子点涂覆氧化物之间的界面具有非常大的有效界面。在本发明的一些实施例中,电极10001的透明基体用透明纳米纤维板或带覆盖。

[0720] 本文所述的发明实施例提供了具有可用于光电化学太阳能电池设计的特性和功能的透明纳米纤维板的新颖的体系结构、处理和制造方法、物质组成以及应用。例如,本发明实施例的碳纳米管板提供特别可用于光电化学太阳能电池的独特特性和独特特性组合:(1)高光学透明度(80—90%),(2)低电极阻抗,(3)高导热性和热扩散率,(4)收集太阳能电池中的正电荷、孔所需的高功函数,(5)与脆弱的ITO和其它无机TCO相反的高柔性,(6)对蠕变的极高抗性,(7)三维形貌,这有利于从体积异结式体系结构收集电荷载体,(8)由于高表面积和匹配能量而导致的电解质和纳米纤维之间的高效且快速的电荷转移方面的高电化学活性,以及(9)甚至在照射电解质时也极高的辐射和UV抗性。

[0721] 例如,如上所述的这样一种新光电化学电池在图101中示出。图101是本发明的光电化学电池的一个实施例的示意图。该光电化学电池包括具有透明多孔纳米纤维电极10102的宽带隙半导体电极、具有透明多孔纳米纤维电极10105的还原电极、以及氧化还原电解质10104,其中前一所述纳米纤维电极在其纤维间孔内渗透有活性材料10103,该活性材料从包括氧化钛、氧化锌、氧化钨、及以上混合物的组中选择。

[0722] 作为透明基体10101,例如可以使用玻璃基体或者诸如聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)

或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)之类的塑料基体。作为形成在透明基体10101的表面上上的透明电极10102,形成透明的多孔纳米纤维板电极,以代替传统的透明导电氧化物,例如掺杂铟的氧化锡或掺杂氟的氧化锡或掺杂氟的氧化铟。透明电极的厚度优选在50到200nm的范围中。透明电极10102的太阳光透射率优选不小于50%。

[0723] 含金属氧化物纳米颗粒(例如10–20nm的TiO₂纳米颗粒)的半导体光电极10103可以通过印刷方法或溶胶–凝胶方法涂覆在透明多孔纳米纤维电极10102的表面上,以形成厚度约10–20μm的膜。可以通过在从2到30GHz变化范围选择的频率和约1kW的功率下多模微波加热5分钟,来进行快速烧结和锐钛相形成。在烧结之后,该层呈现出0.5–0.65的孔隙度。高多孔性半导体电极的具体表面积在从20 到300m²/g的优选范围中。半导体膜的平均孔直径优选在优选5到 250nm的范围中。如果平均孔直径小于约10nm或高于约250nm,则可选使用的量子点敏化剂的吸收量低于高光电转换效率所需的量。

[0724] 在一个实施例中,单层红染料分子附装到高多孔性纳米纤维–金属氧化物电极的表面,这通过例如用钌染料–II 顺式–二硫代氰–N,N'– 双(2,2'–二吡啶基–4,4'–二羧酸)–(H₂) (TBA)₂RuL₂(NCS)₂(H₂O)₄敏化剂的无水乙醇溶液在每100ml溶液20mg染料的浓度下浸渍来进行。浸渍工艺可以可选地在室温下整夜进行。将该电极用乙醇清洗,然后干燥。涂覆溶液可以通过多种方法施加,例如浸入、旋涂、喷射、喷墨印刷和丝网印刷。涂覆步骤可以按需要重复。

[0725] 在另一实施例中,可以应用类似的浸入步骤以吸收诸如PbS和 PbSe之类的量子点敏化剂。

[0726] 与传统光电化学电池设计相反,不需要分散具有金属氧化物颗粒的结合剂成分。考虑到金属氧化物对纳米纤维的高粘性,本发明的透明纳米纤维板电极的机械强度高的三维特性为多孔金属氧化物结构提供了支承栅格(K.-H.Jung,J.S.Hong,R.Vittal,K.-J.Kim, Chemistry Letters 864–865(2002))。

[0727] 在本发明的一个实施例中,按照本文所述的方法制造图101中的透明多孔纳米纤维还原电极10105。不需要将相对电极镀铂,因为这种纳米纤维可以既作为电荷收集电极,也作为改善电化学电荷转移过程的催化剂。还原电极10105的催化活性可以通过用薄层单壁碳纳米管涂覆电极10105的表面而提高,如图102中的SEM图像所示。这两个所述电极布置成使得电极10103和10102彼此面对,如图101所示,侧面用橡胶、树脂等密封。

[0728] 透明光活性前电极和还原后电极之间的空间用电解质填充,该电解质包括传统方式的氧化还原对并且充入多孔结构的半导体电极中,使得电解质和染料或QR涂覆氧化物之间的界面具有非常大的有效界面。间隔颗粒可以置于前后电极之间以防止电短路。

[0729] MWNT纳米纤维板具有另一独特物理特性。MWNT板强烈吸收微波辐射,由此可以将其用于在微波炉中焊接塑料部件:两个5mm 厚的Plexiglass板通过加热夹在中间的MWNT板而焊接在一起,以提供保持纳米管定向和导电性的强的、均匀且高度透明的界面。微波加热在2.45GHz下工作的1.2千瓦的微波炉中进行。于是,微波处理提供了一种有吸引力且非常有希望的选择性加热复合膜的方法。该技术以前用于制备具有高结晶度和单分散颗粒尺寸的纳米尺寸TiO₂粉末(C.Feldman and H.O.Jungk,Angew.Chem.Int.Ed.359(2001) and T.Yamamoto et al.,Chem.Lett.964(2002))。

[0730] 在本发明的一个实施例中,涉及纳米纤维电化学电极的制备,申请人使用了一种

微波烧结方法,其中碳纳米管—金属氧化物复合光电极可以通过使用微波辐射的高多孔且导电金属氧化物膜的新的低温烧结方法制备。由于低导电性和低磁感损耗,金属氧化物(例如TiO₂、WO₃和ZnO)表现出对微波的适度耦合。但是,碳纳米管非常有效地吸收微波,并可以快速加热。这种高效CNT—微波耦合与高导电性相关,并且碳纳米管的纳米尺寸导致高感应损耗。在微波辐射几分钟或更少之后温度可以达到1000℃。

[0731] 记住通用能量损耗方程如下:

$$P=2\pi f\epsilon_0\epsilon_r\tan\sigma E^2V_s\Theta,$$

[0733] 其中f和 ϵ_0 是频率和电介质常数,tan σ 是电介质和磁损耗因子,E、V_s、 Θ 分别是试样内的电场值、体积因子和形状因子。微波的吸收非常有效。因此,金属氧化物基质内MWNT板的微波加热提供了强的、均匀且透明的界面,其中纳米管定向和板的导电性相对改变很小。

[0734] 相对(还原)电极通常由用Pt催化剂膜涂覆的昂贵透明导电玻璃基体构成(约DSC总成本的60%),该玻璃基体脆弱、重、不抗冲击,并且具有形式和形状限制。因此,为了简化制造工艺和降低DSC的成本并扩展其应用,而不明显降低其性能,可以使用透明或非透明的纳米纤维板、带或纱线制造透明光电极。

[0735] 以下示例用于更具体地解释本发明,而不应理解为限制本发明的范围。

[0736] 示例1

[0737] 本示例描述了一种生长用于所选择的本发明实施例的纳米管林的典型方法。通过在580sccm的总流速下达10分钟,使用在680℃下的He中的5摩尔百分比的C₂H₂在45mm直径的石英管中的大气压CVD(化学气相沉积),来合成对齐MWNT阵列(纳米管林)。催化剂是通过电子束蒸发沉积在Si晶片基体或玻璃基体上的5nm厚铁膜。基于SEM和热重量测量结果,所纺纱线的纯度非常高(在MWNT的形式中的~96-98%C),具有2-4%的铁和无定形碳,且未观察到碳颗粒。

[0738] 示例2

[0739] 此示例描述了本发明实施例中用于在从纳米管林纺织碳纳米管期间引入捻度的方法。以前从纳米管林拉伸纱线的尝试产生极弱的组件(参见K.Jiang et al.,Nature 419,801(2002)和美国专利申请公开No. 20040053780(2004年3月18日))。本发明人发现,同时应用的拉伸和加捻工艺使机械强度增大超过1000倍。本发明人还示出当前的纺纱—加捻工艺能够生成直径甚至小于1微米的纱线。通过从示例1的纳米管林的侧面强纳米管附装到探头顶端而在加捻期间用手拉伸此示例的纤维,该探头顶端共轴附装到通常在约2000rpm下工作的可变速电动机的轴线。在此示例中,如图1的照片所示,通过绕微型木制锭子卷绕从纳米管林拉伸的纱线来实现附装,该锭子附装到电动机轴的中心。通过拉动此旋转锭子和所附装的纳米管纱线离开纳米管林而同时加捻和拉伸纤维。电动机安装在平台上(图1),并且平台用手沿着桌面运动以在电动机在约2000rpm下工作以提供加捻的同时进行拉伸。图2是示出在本发明人的纺纱工艺期间成为纱线的纳米管组件的扫描电子显微镜(SEM)图像,其中纳米管同时从纳米管林拉伸并加捻。拉伸的方向与原始的纳米管方向正交且平行于基体平面,尽管纺纱工艺足够可靠,使得林中纳米管的方向(垂直于基体)与拉伸方向之间的角度可以从90°降低到几乎0°。所获得的纱线直径和纳米管捻度的组合使得纱线具有将在其它示例中描述的吸引人的特性,所述纱线直径比纳米管长度(~300μm)小几

百倍。

[0740] 示例3

[0741] 此示例示出可以使用示例2的方法纺出极小直径的纱线。纱线直径通过控制MWNT林阵列的宽度来确定,该阵列被拉动以产生初始的楔形未加捻带,该带从大约与林的高度相同的厚度收敛到楔顶点处的纱线的宽度(图2)。阵列宽度的范围从低于150 μm 到约3mm之间,以生成在约1到10微米之间的单股纱线直径。200 μm 宽的林阵列段生成约2 μm 直径的加捻纱线,并且1 cm^2 的林面积可以产生估计50米的此纱线。所插入的捻度通常约80000转/米,与直径大80倍的传统织造纺织品纱线的约1000转/米相对。捻度导致MWNT纱线的约0.8 g/cm^3 的密度,这基于对纱线质量、长度和纱线直径的直接测量,后者通过SEM测量。单股纱线的线性密度通常约10 $\mu\text{g}/\text{m}$,与棉和毛纱线的分别为10 mg/m 和20–100 mg/m 的值相比较。与典型商业毛(精纺的)和棉纱的横截面中有40–100个纤维相比,约有十万个单独的纳米纤维穿过5 μm 直径的纳米管纱线的横截面。

[0742] 示例4

[0743] 此示例示出示例2的加捻纤维具有合股所需的机械可靠性,并且这种合股可以提高纱线的机械强度。图3A、B和C分别示出单股、双股和四股MWNT纱线的SEM图像。双股纱线通过以下这样获得,即过加捻单股纱线并随后允许其绕自身捻转松开直到到达转矩平衡状态。该过程对于双股纱线重复(使用相反的捻度方向)以生成四股纱线。图58是示出约20根MWNT单股纱线的SEM显微照片,这些纱线已经被合股在一起以制成直径大约等于人头发的纱线。

[0744] 示例5

[0745] 此示例(使用示例2和4中制备的加捻纱线和合股纱线)描述了在碳纳米管纤维的织造单股和多股纱线中的捻度保持。不同于传统纺织品的单股纱线,高加捻MWNT单股纱线在松开纱线两端时在很大程度上保持捻度(图4,顶部)。此提高的捻度锁定很可能反映了纳米管之间比棉和毛之类的纺织品中的微观纤维之间更强的相互作用。特别出乎意料的,对于通过拉伸延伸断裂的单股和双股纱线(图4),直到断裂点的位置都保持了捻度。

[0746] 示例6

[0747] 此示例(使用示例2和4中制备的加捻纱线和合股纱线)示出了与现有技术的从纳米管林所纺的纳米管纱线的结果相比,本发明实施例的拉伸—加捻方法导致机械强度上千倍的增大。虽然未加捻纱线很弱,以至于它们在从其偶然接触的表面拉开时断裂,但是单股纱线测量出在150到300MPa之间的拉伸强度。可能反映出由于折叠(即合股)导致的纳米纤维定向相对于纱线轴线的上述增加,对于双股MWNT纱线观察到250到460MPa之间的更高强度。这些单股和双股纱线的典型应力—应变曲线如图5所示,其中曲线对应于(a)碳 MWNT单股纱线,(b)双股纱线,和(c)PVA渗透的单股纱线。此图中y轴上的应力是基于由SEM对未加应力纱线测量的横截面面积的工程应力。由于巨大的泊松比效应(下面在示例14中描述),接近断裂的真实应力(正则化到接近断裂的真实横截面面积)约大30%。对于航空和航天应用,密度正则化的强度是重要的。使用0.8 g/cm^3 的最大观察密度,双股纱线的密度正则化失效力在310和575 $\text{Mpa}/\text{gcm}^{-3}$ 之间。

[0748] 示例7

[0749] 此示例示出示例2、3和4的单股和多股纳米管纱线具有可与防弹衣所用高性能聚

合物相比较的韧度。纯纳米管纱线具有比石墨纤维 ($\sim 1\%$) 大得多的失效应变 (高达 13%)。此高的实现应变结合高失效强度意味着断裂纱线所需的功 (称为韧度) 也高: 对于单股纱线约 14J/g, 对于双股纱线 20J/g, 对于 PVA 渗透单股纱线 11J/g, 这结合了其高强度与低失效应变 (约 3—4%)。虽然双股纱线的韧度 (20J/g) 超过石墨纤维的 (12J/g) 并接近用于防弹衣的商业纤维 (对于 **Kevlar®** 纤维为 33J/g), 但是已经证明溶液纺织的 SWNT/PVA 复合纤维具有大得多的韧度 (600J/g)。但是, 此后一能量吸收在很大程度上由于大应变的不可逆塑性变形, 所以需要大的变形且这种大的能量吸收只能发生一次。

[0750] 示例8

[0751] 此示例示出碳纳米管纱线可以容易地打结 (图3E) 并系成紧的结 (图6)。虽然磨损和打结 (尤其是上行结) 严重降低了大多数聚合物纤维和纱线的强度 (包括用于防弹衣的 **Kevlar®** 和 **Spectra®** 纤维和纱线、传统的纺织品纱线、甚至单个聚合物链—导致结进入处的断裂), 但对于所检查的单股和双股纳米管纱线则不是这样, 其中仅仅在远离插入的上行结处观察到拉伸失效。由于在拉动通过非常紧的上行结的长纱线圈中没有最终的拉伸失效, 表现出高的抗磨损性能。

[0752] 示例9

[0753] 用于与示例2、37和52比较, 此示例示出加捻纳米管板条 (平行于定向方向切割) 不会提供所期望的机械特性提高, 除非利用本发明实施例所述的工艺和纳米管特性。从其切割板条的定向膜是微米长度的纳米管的磁定向组件 (参见 J.E.Fischer et al., J.Applied Phys. 93, 2157 (2003))。而且, 本发明人不能通过使用以下拉伸方向而从这些磁定向纳米管板或板条的侧面或顶部拉出连续的纳米管纱线, 所述拉伸方向对于本发明的长得多的纳米管导致可拉伸且可加捻的纱线。

[0754] 示例10

[0755] 此示例示出加捻纱线的机械特性可以通过渗透聚合物, 聚乙烯醇 (PVA) 而提高。所利用的纱线通过示例2的工艺制成。通过将单股纱线浸泡在 5wt% 的水 PVA 溶液中达 15 小时或通过使单股纱线在纺纱期间通过此溶液滴, 并随后干燥, 而制成 MWNT/PVA 复合纱线。PVA 的分子量在 77000—79000 的范围中, 并且 99.0—99.8% 水解。用 PVA 渗透将单股纱线的观测强度增大到 850Mpa。此示例的 PVA 渗透纳米管纱线的典型应力—应变曲线在图 5c 中示出。图 57 提供了示出 PVA 渗透未破坏 MWNT 纱线的基于加捻的结构 SEM 显微照片。

[0756] 示例11

[0757] 此示例示出在加捻纳米管纱线被转换成纳米管/聚乙烯醇复合纱线 (使用示例10的方法) 之前和之后, 基于加捻纳米管的纱线都具有高导电性。所检测纱线 (直径从 2 μ m 到 10 μ m) 在室温下具有约 300 S/cm 的四探头导电性, 并具有阻抗的负温度依赖性 (在 77 和 300K 之间约 -0.1% 每⁰K)。PVA 渗透仅使纱线的导电性降低约 30%, 导致纳米管/PVA 复合纱线具有比含绝缘聚合物的纳米管复合纤维所检测到的高超过 150 倍的导电性。

[0758] 示例12

[0759] 此示例示出 (a) 加捻碳纳米管纱线与现有技术的高强度碳纳米管纱线相比具有大大增大的弹性应变区, (b) 此长的弹性区对纱线韧度提供了高的可弹性恢复的成分, 以及 (c) 纱线的可逆变形是滞后的。纳米管纱线在受到加载—卸载循环时表现出滞后的应力—

应变曲线 (图7)。虽然从初始载荷完全卸载不会使纱线恢复其原始长度,但在随后的循环上初始的滞后环基本不偏移。取决于初始应变,双股 MWNT纱线的所观察到的每应力—应变循环的能量损耗对于0.5%的循环应变在9%–22%的范围中,对于1.5%的循环应变在24%–28%的范围中(图8),而对于最大可逆循环应变(对于高达8%的总应变, 2%–3%) 在39%–48%的范围中。在滞后环内,初始卸载和初始重新加载的有效模量比最后部分的卸载和重新加载大得多(图9)。同样与应用相关的,纳米管纱线(单股和双股)的失效强度不受在失效力范围的50%的应力范围上50次加载—卸载循环的影响。不同于通过过滤纳米管溶液得到的纳米管板,纳米管纱线对蠕变和相关的应力松弛有抵抗力—当双股纳米管纱线在6%应变下保持20小时(170Mpa的初始应力)应力松弛不超过15%,并且此小应力松弛在开始的20分钟内发生,且很大程度上是粘弹性的(即可逆的)。

[0760] 示例13

[0761] 此示例示出加捻纳米管纱线在高温下的空气中的机械特性的极好的稳定性,以及在低温下的特性保持。这些纱线通过示例2的方法制成。双股纱线的失效强度(300MPa)在4500℃下的空气中加热1小时之后基本不变。尽管在SEM显微照片中空气氧化的证据很明显,但是在4500℃下保持10小时的纳米管纱线仍足够强和柔性以紧紧打结。当纳米管纱线浸入液氮中时仍可以系紧结。

[0762] 示例14

[0763] 此示例示出本发明人对于通过示例2的工艺所纺的碳纳米管纱线实现了巨大的泊松比。对纳米管纱线观察到巨大的泊松比,所述泊松比随着对于MWNT单股纱线应变从2.0增大到2.7以及对于双股纱线应变从3.3增大到4.2而增大(图10)。在SEM中拉伸纱线所测量得到的这些泊松比比普通固体在正交方向上观察到的大12倍。4.2的泊松比意味着以应变 ϵ 伸长纱线在各个侧向尺寸中提供大4.2倍的应变和7.4 ϵ 的体积降低倍数,与此相对的是普通固体约0.4 ϵ 的体积增大倍数。因此,纳米管纱线是拉伸致密化的,这对固体是相当罕见的特性。在全世界文献检索中调查的500种晶相中,只有13种发现是拉伸致密化的(参见R.H.Baughman, S. **Stafström**, C.Cui, S.O.Dantas, Science 279,1522(1998))。拉伸致密化的材料必须具有负的线性压缩性,意味着在当前情况下当用非穿透静压介质静压压缩纱线时,纱线长度增大。这些巨大的泊松比和相关的拉伸导致的高达7.4 ϵ 的体积降低可以用于通过在纱线方向上施加小的施加应变来调节纳米管纱线和纺织品的吸收和可透过性。本发明人上面描述了此拉伸致密化用于电子器件制造的应用(使用其新颖的结(knottronics)方法来获得通常使用光刻对电子器件得到的图案化能力)。

[0764] 示例15

[0765] 此示例示出通过加捻—拉伸工艺(示例2)和合股(示例4)所纺的纳米管纱线用于白炽光灯丝的应用。图18是在惰性气氛室中电加热到白炽的双股加捻多壁纳米管纱线的图像。纱线卷绕在间隔开约 20mm的两个金属引线之间,并在纱线与金属引线的结点处对纱线涂覆银糊剂以降低阻抗。如此形成的灯丝在施加电压时发光。虽然从 Thomas Edison的时代就已知了,但是这是加捻高韧度纱线用于此应用的第一个示例(参见示例7中对于此加捻纱线的韧度的测量结果)。此韧度的存在可以使得能够制造比传统白炽灯泡更能抵抗机械损坏导致的灯丝失效的白炽灯泡。

[0766] 示例16

[0767] 此示例示出从多壁碳纳米管林拉伸碳纳米管以形成透明纳米管带以及绕心轴(中空毛细管)卷绕此纳米管带,以生成图11的透明制品。使用示例1的纳米管林,本发明人出乎意料地发现具有容易宽宽度的纳米管带可以从林拉伸并且这些带可选地是透明的。所获得带的宽度基本上等于从林所拉(没有加捻)的纳米管林侧壁的宽度。这些带足够机械可靠,使得它们可以容易地操纵而不断裂。图11示出螺旋卷绕在毫米直径的玻璃毛细管上的近似毫米宽度的纳米管带。带的透明度通过位于纳米管带卷绕的玻璃毛细管下方的纸板上的印刷线的可见性示出。

[0768] 示例17

[0769] 示例16的方法可以用于制造细胞如神经元生长的中空管。此能力是重要的,因为虽然在现有技术中已经建立了纳米管用于细胞生长的合适性,但是还未描述过制造用于此目的合适形状的纳米管组件的方法。包括纳米管带的中空管可以在示例16中制备。进行心轴的选择以便于随后从圆筒心轴移除所卷绕的带。提高所需机械强度的足够层的纳米管带可以卷绕成一条螺旋线或两条相对卷绕的螺旋线。螺旋卷绕的带的机械强度可以可选地使用示例23的基于液体的致密化工艺提高。卷绕在心轴上的纳米管带可以随后从心轴移除以提高适合于细胞生长的基体。此从心轴的移除可以通过各种方式失效。一种方法是使用作为在低温下解聚和挥发的聚合物的心轴。另一种方法是用容易溶解的涂层涂覆玻璃毛细管,该涂层的溶解使得包括纳米管带的中空管能够从心轴滑落。

[0770] 示例18

[0771] 此示例示出在玻璃基体上制造和沉积非常宽的MWNT带以提高透明的导电层。通过拉近等于带宽度的林侧壁段来从示例1的纳米管林拉伸此非常宽的带。本发明人能够进行此拉伸的各种方式的细节在示例21和46中提供。图17示出在纳米管板机械压到玻璃基体上之后的纳米管板。因为纳米管在板中很好地对齐,所以电和光学特性是各向异性的。在位于导电层下方的白纸板上进行印刷。印刷的可见性示出此导电板的透明度。

[0772] 示例19

[0773] 此示例描述了用于制造作为电化学器件如超级电容器或蓄电池的加捻纱线的方法。碳纳米管单股纱线(示例2)被过加捻到足以形成双股纱线的量(如示例4中那样)。在保持在用于加捻工艺的张力下的同时,将加捻纱线暴露到包括聚乙烯醇和磷酸的水溶液或者其它适合作为电解质的公知介质中。此暴露导致此电解质前驱体吸收到纱线中并进行涂覆。然后可选地通过蒸发去除剩余液体以形成固体电解质或凝胶体电解质。然后将涂覆电解质的纤维的相反两端带到一起以允许加捻一松弛而形成双股纱线,其中电解质涂层防止构成双股纱线的两根组成的单股纱线之间的直接侧向电接触。如果电解质机械抗性太高以至于此合股无法自动发生,则可以在另一加捻工艺中将两个纱线段机械卷绕到一起。此双股纱线然后可选地用附加电解质涂覆。然后切断双股纱线的环端,使得两根纤维随后相对于彼此电绝缘,仅仅通过电解质凝胶体接触。双股纱线内的两根电隔离的填充电解质的单股纱线可以用作纤维超级电容器的相对电极。作为上述制造方法的替代,两根加捻单股纱线可以用可选地部分干燥的电解质涂覆并吸收,然后在可选的用电解质涂覆纤维对的步骤之前,加捻到一起或以其它方式并排接触组合起来。此后一方法用于未加捻纳米管纤维的实践由A.B. Dalton et al. in Nature 423, 703 (2003) 描述。可以使用类似的方法来制造纤维蓄电池。但是,为了对于这种纤维超级电容器实现高的能量存储密度,用于上述工艺的

电解质可选地选择成具有高的氧化还原稳定性范围,并且电解质中的盐成分优选选择成传统选择用于锂电池的锂盐类型。

[0774] 示例20

[0775] 此示例示出纳米管纱线可以可选地在使用吸收液体的表面张力效应加捻之前致密化。在从林拉伸纳米管纱线之后,随后使其通过液体浴或暴露到液体蒸气。用于从示例1的林拉出的纱线的这种致密化的合适液体包括甲醇、异丙醇和丙酮。纱线中吸收的液体的蒸发导致侧向方向上的收缩,从而导致致密化。本发明人在示例38中示出拉伸带在加捻之前的致密化使得可以获得均匀加捻的纱线,即使所施加的捻度非常低(对应于 5° 的螺旋角)。在没有预先施加基于液体的纱线致密化的情况下应用这样低的捻度会导致不均匀的加捻和纱线直径。

[0776] 示例21

[0777] 此示例示出可以从示例1的多壁纳米管(MWNT)林的侧壁拉伸具有高强度的透明纳米管板。MWNT的直径为 $\sim 10\text{nm}$,且观测到的林高度的范围是50到 $300\mu\text{m}$ 。使用粘性带接触从林侧壁梳理出的MWNT来启动拉伸。然后通过用手拉伸以米/分钟的速率制成高达5cm宽度长达几米的板。板透明度通过MWNT板之后的NanoTech Institute标识的可见度示出。尽管测得的面积密度只有 $\sim 2.7\mu\text{g}/\text{cm}^2$,但是这些 500cm^2 板在拉伸期间是自支承的。长度1厘米的 $245\mu\text{m}$ 高的林被转化成为约3米长的自立MWNT板。通过使用自动线性平移台来将板卷绕在旋转的直径几厘米的塑料圆筒上而实现高达10米/分钟的拉伸,将板生成速率提高到5米/分钟。板制造工艺相当可靠,并且很明显对于板宽度和长度基本没有限制:当拉伸塑料约5米/分钟或更低时,所获得的5cm板宽度等于林宽度。纳米管在拉伸方向非常对齐,如图22的SEM显微照片中的条纹所示。此拉伸工艺对于大多数类型的MWNT林不起座椅,并且最大允许拉伸速率取决于林的结构。林内的间断成束是有用的,其中单个纳米管从几个纳米管的一个束迁移到另一个。成束的纳米管同时从林侧壁的不同高度拉出,使得它们与到达林顶部和底部的成束纳米管结合,由此使所得小纤维中的断裂最少(图22和23)。在林的顶部和底部存在无序区域,在该处一部分纳米管形成环,这可能有助于保持连续性。对于具有类似形貌和不同林中纳米管长度在50到300微米范围中的林,较长的纳米管9对应于较高的林)最容易拉伸成板,很可能是由于增加的纳米管长度增加了板内的纤维间机械联接。

[0778] 示例22

[0779] 此示例示出示例21的固态拉伸纳米管板包括以前未知的一种新的有用的物质状态:包括高定向碳纳米管的气凝胶。从约 $2.7\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的测量面积密度和约 $18\mu\text{m}$ 的板厚度,体积密度约为 $0.0015\text{g}/\text{cm}^3$ 。因此,所生产的板是透明且强度高的导电的、高各向异性的气凝胶。纳米管板中纳米管的高定向程度由所拉伸的四板堆叠的图41的拉曼光谱显示,其中所有的板具有相同的定向。使用VV构造(用于入射光和拉曼信号的平行偏振),其中偏振平行于($\parallel$)或垂直于($\perp$)纳米管板的拉伸方向。对于VV构造(用于入射光和拉曼信号的平行偏振),平行于和垂直于拉伸方向的G带的拉曼强度(632.8nm 激发)的比值在5.5和7.0之间,这分别对应于约0.69和0.75的偏振度。光吸收的各向异性(图25)也显示出纳米管板的高各向异性。忽略光散射的效应,所拉伸单个板对于平行和垂直偏振的吸收系数的比值在 633nm 处为4.1,并单调增大到 $2.2\mu\text{m}$ 处的6.1。在图22的SEM显微照片中平行于拉伸方向的条纹提供了更多关于所拉伸纳米管板的纳米管高定向度的证据。

[0780] 示例23

[0781] 此示例示出本发明人可以容易地使这些高各向异性的气凝胶板致密成为厚度30—50nm且密度 $\sim 0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的高定向、透明的、导电板。通过接触将所生产的板简单地粘附到平面基体(例如玻璃、许多塑料、硅、金、铜、铝和钢)、将附装有MWNT板的基体浸入液体(例如乙醇)中、从液体中取出基体、然后允许蒸发,本发明人获得360倍的密度增加。整个板或板内所选区域的致密化还可以类似地通过将这样一种液体滴或以其它方式喷射到需要致密化的板区域上并允许蒸发而获得。对于如示例1所述制备的MWNT板,乙醇蒸发期间的表面张力效应使得气凝胶板厚度缩小到 $\sim 50\text{nm}$ 。垂直于板平面所取的SEM显微照片表明由于致密化使得纳米管定向有小的降低。但是,此观测是欺骗性的,因为 $\sim 20\text{nm}$ 板缩为 $\sim 50\text{nm}$ 板而侧向板尺寸没有变化意味着纳米管定向中的面外偏离变成SEM显微照片中可观察到的面内偏离。通过使所选区域与乙醇接触并允许蒸发以致密化气凝胶板,可以将气凝胶板有效地粘接到基体。粘附力增大,因为气凝胶厚度的缩小增大了纳米管和基体之间的接触面积。对于特定类型的纳米管的基于液体的板、带或纱线致密化表现不好的液体的性能可以通过添加合适的表面活性剂来提高。例如,水对于致密化用示例22的方法从示例1的纳米管林制备的纳米管板不太令人满意。但是,表面活性剂/水混合物(水中0.7重量百分比的Triton X-100或者水中1.2重量百分比的磺化十二烷基锂)是令人满意的致密剂。对于用于致密化的液体选择的其它考虑是液体粘度(其影响液体渗入过程的速率)和在随后处理期间此液体可以挥发的容易程度。相当出乎意料的,在板致密化 ~ 360 倍时拉伸方向上的板阻抗(图24)变化 $<10\%$,这种致密化增大了板透明度(图25)。虽然板阻抗的各向异性比例从对于未致密化板的50—70降低到对于致密化板的10—20,但对于致密化板的此各向异性比例几乎不随温度变化。

[0782] 示例24

[0783] 为与通过本技术制造的纳米管板进行比较,此示例示出用于制造SWNT和MWNT板的传统的基于过滤工艺的应用。在其它示例中,本发明人将比较这些传统制备的板的特性与本技术的板。示例1的林生长的MWNT用于基于过滤的板制造工艺。通过过滤方法制造的后述板利用0.07wt%的MWNT在含0.7wt%的**Triton®**X-100作为表面活性剂的水溶液中的超声分散混合物。类似地使用从Carbon Nanotechnologies, Inc.获得的一氧化碳合成的纳米管(HiPco)来制成SWNT板。在测量之前,通过在氩中高达 1000°C 的温度下热退火来从这些MWNT和SWNT板移除剩余的表面活性剂。对从林获得的MWNT在氧气中的热重量分析示出它们包含至多4%的不可燃烧重量,这可能时由于催化剂颗粒。HiPco纳米管中的wt%催化剂是 $\sim 30\%$ 。

[0784] 示例25

[0785] 此示例示出拉伸和致密化的MWNT板都具有非常小的阻抗温度依赖性和低噪声功率密度,这表明这些MWNT板非常适合用于传感器应用。实际上,板阻抗的温度依赖性对于林拉伸的致密化纳米管板和使用相同的林生长MWNT通过过滤方法制造的板几乎相同,并且对于通过过滤制造的单壁纳米管板小得多(图24)。此外,致密化林拉伸板的拉伸方向上的低频(f)噪声功率密度是 10^4 ,并比相应的普通过滤生成的SWNT和MWNT板的低10倍(图26)。

[0786] 示例26

[0787] 此示例示出林拉伸的MWNT板可以方便地组装成双轴加强的板阵列。这些板使用示

例21的方法制备。在图27中示出四个层叠双轴加强板。将可能对于长红外和微波波长光学活性的手性结构可以通过以下这样制成,即堆叠平行板使得定向方向沿着板厚度螺旋变化,然后致密化堆叠阵列使得单个板厚度约50nm。

[0788] 示例27

[0789] 此示例示出气凝胶状和致密化MWNT板的机械特性出乎意料的高,即使这些板没有结合剂材料。密度正则化机械强度比机械强度精确得多地确定,因为最大力对拉伸方向上的单位长度质量的比值比板厚度更可靠地测量。未致密化板的堆叠具有在120到144MPa/(g/cm³)之间的观测拉伸强度。拉伸MWNT板条从一个原始板切下并堆叠到一起以使得它们具有共同的纳米管定向方向,对于这些MWNT板条的机械特性测量如图29部分A和B所示。部分A示出工程应力对应变,并示出含堆叠到一起的不同数量的板条的试样的最大应力的出乎意料的小的变化。通过将工程失效力乘以失效长度对初始长度的比值得到这些试样的真实失效力,该真实失效力在120到144MPa/(g/cm³)之间变化。图29的部分B示出对于部分A的试样,最大力和相应应变作为堆叠板条的数量的函数。含18个相同定向板的致密化堆叠具有465MPa/(g/cm³)的强度,当堆叠中相邻板被正交定向以形成致密双轴结构时该强度降低到175MPa/(g/cm³)。这些密度正则化的强度已经可与用于超轻飞行器并提出用于空间应用中的太阳帆的 **Mylar®**和 **Kapton®**的~160MPa/(g/cm³) (参见D.E.Edwards et al., High Performance Polymers 16,277 (2004))以及用于超高强度钢板 (~125MPa/(g/cm³))和铝合金 (~250MPa/(g/cm³))的那些相比或更高。

[0790] 示例28

[0791] 此示例也示出了碳纳米管板的高机械特性。图30示出支承水滴 (~2.5mm直径)、桔子汁和葡萄汁的拉伸纳米管板,其中滴的质量是接触的纳米管板的高达50,000倍。水滴下的气凝胶板区域在水蒸发期间致密化。

[0792] 示例29

[0793] 此示例示出用于传感器、红外信标、红外成像和器件校准的参考信号的稳定、平面状的偏振紫外、可见光和红外白炽光源(图31,A和B)。2.5%伸展的拉伸板的所发射辐射的偏振度从500nm处的0.71增大到780nm处的0.74(图32),这大大高于以前报道的对于具有~80μm发射长度的600μm长MWNT束的偏振度(对于500—900nm为0.33)。两种偏振的光强的波长依赖性符合黑体辐射的预期函数形式,并且在1000K到1600K之间的观测温度范围内偏振度不明显依赖于板温度。成本和效率优点来自于降低或消除了对于偏振器的需要,并且MWNT板在宽的光谱范围上提供了空间均匀的发射,这否则难以实现。这些非常低质量的白炽发射器的低热容量意味着它们在真空中可以在观察到的0.1ms或更短时间内开和关,并提供了在较短时间尺度上的电流调制光输出。

[0794] 示例30

[0795] 此示例示出通过加热夹在塑料部件之间的透明MWNT板而进行的聚合物焊接。MWNT板强烈地吸收微波辐射,由此可以将其用于在微波炉中焊接塑料部件。在此示例中,两个5mm厚的Plexiglas板(图33)通过加热夹在中间的MWNT板而焊接在一起,以提供保持纳米管定向和导电性的强的、均匀且高度透明的界面。微波加热在2.45GHz下工作的1.2千瓦的微波炉中进行。通过使水温在3分钟内线性上升到100℃,保持此水温1分钟并在炉外冷却试样到室温,而作为水参照来控制输入功率。图33示出通过微波加热夹在中间的MWNT板而焊

接在一起的两个5mm厚的Plexiglas (聚甲基丙烯酸甲酯) 板, 以提供纳米管定向和板导电性几乎不改变的强的、均匀且透明的界面。高透明度和超高热稳定性的组合提供了以前基于微波焊接所用的导电聚合物中没有的优点。此微波加热工艺可以用于从由纳米管板分隔的聚合物板堆叠制造聚合物复合物、制造电加热的汽车窗户、以及制造具有高透明度的汽车窗户中的天线。通过将纳米管板夹在低熔点聚合物和高熔点聚合物之间, 由相关工艺可以方便地将纳米管板附装到塑料的表面, 选择这两种聚合物使得仅有低熔点聚合物由于纳米管板的微波吸收所导致的温度升高而熔融。在这些工艺中选择塑料使得它们在所利用的微波频率范围中不会提供显著的微波吸收。

[0796] 示例31

[0797] 此示例示出通过简单地使所拉伸的MWNT板接触到普通粘性带, 可以制成用于电加热和提供微波辐射的光学透明粘性贴花。此示例还示出这些导电聚合物贴花可以剧烈弯曲而不会产生导电性的显著变化。通过将未致密化MWNT板 (如示例21制备的) 压到背面有粘性的带上而制成导电贴花。或者, 同时施加压力来将未致密化的MWNT板附装到背面有粘性的带和基体。在MWNT层叠后的剥离强度与没有中间的MWNT板时的剥离强度的比值对于用于顶部透明的聚对苯二甲酸乙二醇酯板上的铝薄片管带 (**Nashua®** 322) 是0.7, 而对于附装到1毫米厚的铝板的透明封装带 (3M cat. 3501L) 是0.9。由于MWNT板的多孔性, 当未致密化MWNT板层叠在粘性带和所接触的塑料或金属表面之间时, 在很大程度上保持了剥离强度。图34是用作导电和微波吸收贴花的未致密化MWNT板的照片。MWNT板被压靠在粘性带 (来自3M Corporation的透明Scotch Packaging Tape) 上, 这使得带上的粘性剂通过MWNT板中的孔挤出而提供对另一表面 (在此情况下是110 μ m厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯板) 的结合能力。UTD印在贴花下方的纸板上, 以示出透明度。对MWNT贴花 (夹在透明封装带 (3M cat. 3501L) 和110 μ m厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯板之间的未致密化MWNT板) 所取的连续影像表明此贴花可以重复折叠到自身上而不会产生电阻的显著增大。此在不降低导电性的情况下弯曲的能力对于柔性电路是重要的, 并且对于传统的透明导体如铟锡氧化物未发现这样的特性。图34中的金属条是用于与纳米管板接触的电极。从未折叠构造 (顶部图) 到高折叠构造 (底部图, 其中所示纸夹用于保持高折叠构造) 导致电极间电阻的很小变化。

[0798] 示例32

[0799] 此示例示出一种方法, 其中透明的碳纳米管板可以转换成高弹性变形的电极, 所述电极可以用作用于高应变人造肌肉和用于将高应变机械变形转化成电能的电极, 并且可用于大振幅机械振动的可调衰减。所示的致动器材料是硅橡胶。1mm厚的硅橡胶板 (使用来自 Smooth-On, Inc. 的ECOFLEX 0040制成) 被拉伸到105%应变, 然后覆盖单个拉伸MWNT板 (如示例21制备) 以在应变松弛之前提供自生成粘性接触。纳米管板可以可选地通过所要保护的基于液体的致密化工艺致密化, 而不会不期望地影响目标弹性特性。如图35所示, 所得到的未加载硅橡胶/MWNT板复合物的初始板电阻是755欧/平方。但是, 在电阻初始增大~6%后, 在随后的四个到100%应变的应变循环期间电阻变化小于3%。普通的导体无法经历近乎如此之大的应变而不失去与致动材料的电接触。虽然可以使用导电油脂来保持对产生100%或更高应变的电致伸缩材料的电接触 (R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. Pei, and J. Joseph, Science 287, 836 (2000)), 但是这些油脂不适合用作可以在不需要几千伏施加电势的情况下产生大的力和高应变的电致伸缩板堆的电极。另外的试验表明在可弹性伸缩

的纺织品基体上设置高弹性电极的此方法的广泛应用性。例如,将未致密化纳米管板(如示例21中制备的)附装到120%拉伸的弹性 **Spandex®** 织物(通过加压并通过随后应用示例23的基于液体的致密化工艺),产生可以弹性放松并反复重新拉伸到初始伸长度而不会出现大的电阻变化的纳米管电极材料。可以将多于一个碳纳米管板层涂覆到Spandex层顶部上,而不会不期望地影响纳米管板层的性能。合适的Spandex纤维和/或纺织品由DuPont(且称为**Lycra®**)、Dorlastan Fibers LLC、INVESTA、和RadiciSpandex公司制造。

[0800] 示例33

[0801] 此示例示出使用固态制造的MWNT板作为聚合物发光二极管(PLED)的孔注入电极,该PLED是一类特殊的有机发光二极管(OLED)。自立的透明MWNT板使用固态工艺制造,并布置在透明玻璃或聚合物基体上以制成柔性或刚性PLED。在器件中使用了两者活性聚合物:PEDOT/PSS和MEH-PPV。PEDOT/PSS是掺杂聚苯乙烯磺酸酯(PSS)的聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)。PEDOT/PSS作为含来自H.C.Stark的1-3%固体的水分散获得,并以**Baytron®**P. MEH-PPV的商标名销售,其通过已知方法合成(C.J.Neef, J.P. Ferraris, *Macromolecules* 33,2311(2000)),即聚(2-甲氧基-5-(2'乙基-己氧基)-p-亚苯基乙烯撑)(poly(2-methoxy-5-(2'ethyl-hexyloxy)-p-phenylene vinylene))。PEDOT/PSS用于拉伸MWNT板在板致密化期间的平面化,并作为孔传输和缓冲层,其降低了从MWNT孔注入的势垒。MEH-PPV用作光发射层。PEDOT/PSS首先旋涂到MWNT板上(在250rpm下1分钟,然后在760rpm下附加的1分钟以去除多余的溶液)。在110℃下干燥1小时厚,在第二旋涂工艺中沉积MEH-PPV的发射层(在3000rpm下30秒)。在惰性气氛中干燥MWNT板一整夜之后,增加器件阴极,其由钙(30nm)和铝(120nm)的双层构成,每一层通过热蒸发顺序沉积。上述器件的照明特性显示出2.4伏的低接通电压和500cd/m²的最大亮度。使用PEDOT/PSS和MEH-PPV构造但没有MWNT板的类似器件具有高阻抗而未显示出发光。未使用PEDOT/PSS层制造的器件(其穿透MWNT板并提供孔传输和平面化)显示出高亮度,但需要更高的接通电压且具有短的器件寿命。图36示出基于聚合物的OLED,其使用固态制造的MWNT板作为孔注入电极。透明MWNT板、PEDOT/PSS和MEH-PPV组件覆盖整个图像区域,而Ca/Al阴极只在发射点上。典型的亮度是350 cd/m²(在15mA下),这还可以增大到500cd/m²。由于纳米管顶端和侧面上的高局部电场以及纳米管板和器件聚合物的三维穿透而出现增大的孔注入。对于以前的使用纳米管板的无机发光二极管,孔注入被限制到单个平面(参见K.Lee, Z.Wu, Z.Chen, F.Ren, S.J.Pearton, A. G.Rinzler, *Nano Letters* 4,911(2004))。

[0802] 示例34

[0803] 此示例示出通过将所拉伸的MWNT板转移到非多孔纸上并致密化所拉伸的板,可以制成包括MWNT板的导电印刷带,并用于在柔性基体上印刷电路。将自立MWNT板(通过示例21的方法制成)布置在实验室中用于对试样称重的非多孔纸(VWR 2005目录号 12578-121)上,并使用示例23的本发明人的液体渗透/液体蒸发方法致密化。在致密化之后,气凝胶纳米管板收缩到~50nm的厚度,形成机械可靠的导电层。将致密化板面朝下布置在标准的书写纸上,并使用尖锐物体在支承的非多孔纸上书写,从而将纳米管板从非多孔纸的表面转移到规则纸上(图37)。最重要的,在所转移纳米管板区域上用光学显微镜检查表明在转移到多孔纸的纳米管图案中保持了印刷带中的纳米管排列。因此,可以通过改变图像生成板

和图像转移板之间的相对定向,随意控制转移电路图案中的纳米管定向。在当前示例中,图像生成板是具有涂覆纳米管板的非多孔纸,而图像转移板是纳米管板部分转移到其上的多孔纸。未致密化纳米管板可以类似地用于印刷电路元件(简单地通过去掉致密化步骤)。此工艺不如使用致密化板的工艺有吸引力,因为纳米管被转移到多孔纸中不在书写仪器下的部分。然而,所转移的纳米管比意外转移的可靠得多地结合到多孔纸,使得意外转移的纳米管可以容易地擦掉而不干扰有意转移的纳米管。

[0804] 示例35

[0805] 此示例示出通过示例21的工艺制成的纳米管板是一种自组装纺织品,其中纳米纤维束分叉,然后与其它分叉重新组合以形成具有与拉伸方向正交的侧向连接性的网络。图28的SEM显微照片示出此分叉和分叉重新组合。从拉伸方向定向的小纤维偏离依赖于尺度,所以该偏离在此高放大倍数下比在低得多的放大倍数下看上去更大。小纤维的分叉在整个板中持续,由此形成侧向延伸且内在互连的小纤维网络。

[0806] 示例36

[0807] 此示例示出自立的固态制造的MWNT板带可以方便地拉伸并加捻以形成具有均匀直径的大直径纱线。将10.5cm长、3cm宽的拉伸纳米管板(如示例21中制成的)沿着板拉伸方向折叠到自身上以制成具有大约相同长度的准圆形组件。一端附装到锭子的顶端,而另一端附装到固定的铜丝。通过引入捻度,以 ~ 2000 转/米的捻度水平形成均匀纺织的纱线。得到的所纺纱线的直径约 $50\mu\text{m}$ 。从未加捻到5000转/米的捻度时电阻变化约12%,表明互连小纤维网络提供了所纺纱线中大多数电路(图47),而加捻工艺形成的新接触对于导电性是比较不重要的决定因素。

[0808] 示例37

[0809] 此示例描述了一种从附装到基体的致密化纳米管板拉伸—加捻纺织碳纳米管纱线的方法。这种工艺的优点在于能够制造和存储纳米管板。将三层拉伸的自立MWNT板(如示例21中制成)布置在基体(例如玻璃、塑料或金属薄片)上,并使用液体致密化(使用示例23的工艺)。最常使用类似Mylar膜的塑料基体。容易使用粘性带从基体剥离期望宽度的致密化板以开始拉伸—加捻工艺。通过将剥离的板条的一端附装到电动机以在拉伸纱线的同时引入捻度,获得了均匀直径的所纺纱线。此工艺还可以扩展来生成较厚的纱线,即通过简单地增大初始层叠在一起的拉伸纳米管板的数量。该层叠板的数量从3增大到5,然后增大到8个板。

[0810] 示例38

[0811] 此示例示出拉伸强度对通过加捻获得的螺旋角的依赖性以及通过液体处理致密化纱线的主要优点。如果不施加捻度并使用从林拉伸的纱线,则纱线机械强度太低以至于无法使用申请人的装置测量。而且在加捻之前致密化拉伸带使得可以从这些带获得具有均匀厚度的均匀加捻的纱线,即使所施加的捻度非常低。在没有预先施加基于液体的纱线致密化的情况下应用这样低的捻度(对应于 5° 的螺旋角)会导致不均匀的加捻和纱线直径。所获得的试样结果在图48中示出。图48中使用圆形示出的数据点对应于使用示例2的方法所纺的直径在 $18-20\mu\text{m}$ 范围中的纱线。为了获得足够高以进行测量的机械强度,对于使用液体处理致密化的纱线获得了零捻度的数据(由方块示出)。未加捻纱线从 $\sim 5\text{mm}$ 宽的带获得,该带从示例1的林拉伸,然后使用乙醇致密化(类似于对于示例23中的纳米管所做的)。虽然

在本示例中采用了此相当宽的带,但对于窄得多的纱线也得到所述的加强效果。此液体处理(涉及液体吸收、以及在液体蒸发期间的长丝致密化)的效果是大大增加强度以及增加韧度。所得到的纱线呈现出非圆形的横截面。因为具有 5° 捻度的纱线无法沿着其长度达到均匀捻度,所以在施加捻度之后也使用乙醇处理致密化此试样。如图48所示,对于 20° 左右的螺旋角,可实现 $\sim 340\text{MPa}$ 的峰值拉伸强度。在没有液体预先处理的情况下(类似于示例23中对于纳米管板所述的),图48中的对于零捻度的数据点将在拉伸应力刻度上接近零。而且,在没有溶剂致密化的情况下,对于 5° 捻度的数据点将对应于大大减小的强度。太多的捻度也降低强度,如图48所示。对未加捻纱线增加70度的捻度使其拉伸强度降低一半。尽管高加捻纱线具有降低的失效力,但它们具有比更中等加捻的纱线更高的失效力,如图49(这是对于与图48中相同试样试验的拉伸应变测量结果)所示。非常重要的,图48中的数据(方块数据点)表明即使从未施加捻度时,也可以通过液体处理来获得有用的强度。

[0812] 示例39

[0813] 此示例示出纱线的拉伸强度随着纱线直径的增大而降低。纱线纺纱方法类似于示例2的。纱线直径通过纱线从其纺出的带的宽度来控制,并且图50中的数据点对应于3—27mm范围中的带宽度。因为纱线的拉伸强度依赖于捻回角,所以在改变纱线直径的时候保持捻回角不变。如图50所示,与较低捻度($\sim 15^{\circ}$)的纱线(圆形数据点)相比,较高捻度($\sim 50^{\circ}$)的纱线(三角形数据点)比较不容易随着纱线直径的增大而降低强度。失效力表现出对纱线直径的弱得多或可忽略的依赖性。与纱线直径无关地,在10%应变(图51)左右纱线不断断裂。

[0814] 示例40

[0815] 此示例示出捻度大大增加了纱线拉伸强度,即使随后通过相反方向上的相等捻度消除此捻度。图52所示的两种纱线都从同一纳米管林和相同宽度的带制备(使用示例2的方法)。因此,保持了穿过纱线横截面的小纤维的数量。对于纱线A的捻度是顺时针的26000转/米,这导致 28° 的捻回角。对于纱线B,首先引入顺时针的26000转/米的捻度以形成锁定稳定的纱线,然后逆时针引入相同的捻度以松开所有捻度。注意,由于捻度去除而导致的纱线直径的增加(比较图52的A和B的SEM显微照片)相对较小。断裂时的拉伸力对纱线A是24mN,对纱线B是14mN。所得到的拉伸强度对纱线A是339MPa,而对纱线B是113MPa。因为未加捻纱线的拉伸强度太低而甚至无法用申请人的装置测量,所以这些测量结果表明加捻和去捻的净效果是大大增加拉伸强度,并且捻度的保持可以进一步增大拉伸强度。因为非常期望强的未加捻纱线用于形成既有高强度又有高韧度的纳米管/聚合物复合纱线,所以假捻(插入捻度并接着去除捻度)可以大大增加纱线强度的此出乎意料的发现相当重要。该发现提供了图44—46所述假捻纺纱装置的动机。

[0816] 示例41

[0817] 此示例示出碳纳米管(CNT)板可以从林拉伸、附装到基体膜(例如塑料、金属薄片或Teflon膜)、致密化并卷绕到心轴上。此工艺对于无粘性剂、涂覆粘性剂和弹性基体的适用性分别在示例23、31和32中示出。图53和54示意性示出这些工艺。图53中的元件5302是如示例1所述制备的纳米管林。元件5301是生长基体,元件5303是从林拉伸的纳米管板,元件5304是基体膜,而元件5305是附装到基体膜的纳米管板。所附装的纳米管板使用液体(元件5306)致密化,由加热器(元件5307)干燥,并随后卷绕到心轴上。这里,辊(两个)用空心

圆表示,而心轴(三个)用实心圆表示。通过重复该工艺,可以将多层纳米管板施加到基体膜上。该工艺的一种变型在图54中示出。代替使用液体,使用液体蒸气(元件5406)来致密化所收集的板,并将致密化的板(元件5407)卷绕到心轴上。元件有纳米管林基体(5401)、纳米管林(5402)、CNT板(5403)、基体膜(5404)、附装到基体膜的CNT板(5405)、用于输送蒸气的加热系统(5406)、基体膜上的致密化CNT板(5407)、基体膜输送心轴(5408)、用于联合纳米管板和基体膜的辊(5409)、以及收集心轴(5410)。图53和54中的各个辊可以可选地用成对的辊代替,在层叠纳米管板和基体膜的各侧上各有一个辊。重要的是,由图53和54的装置生成的致密化纳米管板可以随后从心轴解绕,并与基体膜分离以用于基于加捻纺织纱线(参见示例37)来形成自立致密化板,或用于将纳米管板的所选部分机械传送到其它基体(参见示例34)。而且,基体可以是在附装纳米管板之前伸展的弹性膜(或纺织品)(参见示例32),或者是涂有粘性剂的基体板(参见示例31)。伸展可以通过控制基体输送以及基体膜/纳米管板卷取心轴和这些心轴之间的辊(辊对)的相对转速来实现。

[0818] 示例42

[0819] 此示例示出一种工艺,通过该工艺,纳米管板可以从林拉伸、附装到涂覆有粘性剂的基体膜、用第二膜(例如塑料、金属薄片或Teflon膜)密封、并卷绕到心轴上。图55示意性示出该工艺。图55中的元件5502是如示例1所述制备的纳米管林。元件5501是生长基体,元件5503是从林拉伸的纳米管板,元件5504是涂覆有粘性剂的膜1,而元件5505是附装到粘性膜1的纳米管板。所附装的纳米管板用膜2(元件5506)密封,并将夹在中间的纳米管板(元件5507)卷绕到心轴上。膜2可以在以后与纳米管板/膜组件分离。由于纳米管板的多孔特性,带粘性保持并且附装有纳米管板的粘性板可以方便地施加到任何期望表面。在图55中,辊用空心圆表示,而心轴用实心圆表示。

[0820] 示例43

[0821] 此示例示出一种从两个纳米管林的侧面纺出单根碳纳米管纱线的方法。将两个纳米管林布置成非常靠近,使得这些林的顶部提供林间接触或纳米管林之间的最紧密的接近。同时从这两个堆叠林拉伸窄的纳米管带,附装到锭子的顶端,并同时加捻和拉伸以提供单根未合股的纳米管纱线。

[0822] 示例44

[0823] 此示例示出一种开始纳米管板拉伸的方法。首先在可选用于纳米管生长的硅晶片基体的背面上刮擦出直线,将晶片断成两个林部分,然后将这两根林部分优选在与原始刮擦方向正交的方向上分离。因为纳米管束在林中互连,所以纳米管板形成在林的两个侧壁之间。在此构造中,容许板生成速率可以翻倍,因为纳米管从两侧供给。刮擦线可以在林生长之前或之后制成。

[0824] 示例45

[0825] 此示例示出一种方法,其中碳纳米管板的堆叠可以沉积在成形表面上并在此表面上致密化,从而将成形表面的形状保持为纳米管板阵列的形状。此应用示出使得能够例如将碳纳米管板沉积为成形复合物(例如飞机面板)中的一层,沉积为用于在飞行器上除冰的成形加热元件,或沉积为对成形汽车面板提供能量存储和结构部件的成形超级电容器。用于此示例的成形表面是椭圆形塑料瓶。该椭圆形横截面区域的长轴和短轴从底部处的4.1cm乘2.7cm,到离瓶底部高度4.3cm处的3.6cm乘1.8cm。该瓶的此下部的此段用于成形

工艺。吸收剂材料(双层纤维素擦面纸的单层)卷绕该瓶。在用异丙醇润湿该纸厚,未致密4cm宽的纳米管板(如示例21制备的)绕瓶底部的侧面卷绕(使得纳米纤维定向方向是周向的),并且允许异丙醇干燥,由此将纳米管板致密化成瓶的形状。此工艺重复20到30次以生成具有瓶下部区域形状的纳米管板层的致密化堆叠。在从瓶心轴移除纳米管板和所附装的擦面纸板时,观察到纳米管板堆叠保持瓶的形状。而且,在通过施加负载而迫使板堆叠成平面状并随后去除此负载,此成形形状恢复。

[0826] 示例46

[0827] 此示例描述了用于启动使用粘性剂、销阵列、或粘性剂和销阵列的组合从纳米管林拉伸纳米管板、带、带阵列、纱线或纱线阵列的方法。有趣的是,本发明人发现粘性带与纳米管林的顶部或侧壁(边缘)的接触对提供允许开始板拉伸的机械接触有用。使用如示例1制备的纳米管林,各种粘性剂类型对于启动板拉伸都工作良好,包括附装到 3M Post-it Note、Scotch透明带(来自3M的600)、Scotch封装带(3M 3850系列)以及铝薄片管带(Nashua 322)的粘性剂。直粘性条(使得粘性条与拉伸方向正交)的接触对于开始拉伸高结构完美板特别有效。原因在于,此顶部接触方法特别有利,因为纳米管林通常具有不直的侧壁,而使用直粘性条(或适当间隔开的销的直阵列)对于制造板的林拉伸提供了直的接触。还可以有用地采用紧密间隔开的销的阵列来开始板拉伸。在一个试验中,销阵列包括单行等距间隔开的销。纺纱所需的机械接触在此情况下通过将直线销阵列部分插入纳米管林中来启动。销直径是100微米,销顶端小于1微米,而相邻销的边缘之间的间隔小于1毫米。使用在林高度的1/3到3/4之间的销穿透(在200 到300微米之间的范围中)实现了令人满意的板拉伸。可以使用分隔成段的销的直线阵列或粘性片的直线阵列来类似地启动多个带或纱线的拉伸工艺。沿着直线阵列的长度的粘性片之间的分隔距离确定了带宽度或用于制造纱线(通过例如基于加捻的纺纱、假捻纺纱、基于液体致密化的纺纱、或以上这些的任意组合)的板条的宽度。在开始拉伸期间有用地采用直线阵列中的板条片或销片的机械分隔,以避免相邻带或纱线的处理期间例如引入捻度期间的干扰。可以有用地采用沿着条方向具有不同长度的粘性片(或销片),以例如拉伸一加捻相邻条来生产不同直径的纱线(其可以可选地组合来提供合股纱线,该合股纱线中的不同单股纱线具有不同直径)。可以对使用分段粘性剂或销条拉伸的不同的单股纱线方便且有用地施加不同的捻度或加捻方向,并且这些不同单股纱线随后可以可选地在包含自由选择数量的股数的纱线中合股到一起。重要的是,可以使用上述方法在合股纱线中引入不同直径的单股纱线,以生产具有提高密度的合股纱线,因为较小直径的单股纱线可以帮助填充较大直径单股纱线直径的空闲空间。

[0828] 示例47

[0829] 此示例示出本发明实施例的所纺纳米管纱线可以容易地插入传统纺织品中,由此在这些纺织品中提供电互连、传感器和其它电子元件。图42的光学显微照片示出插入传统织物中的双股MWNT纱线(由 12 μm 直径的单股纱线构成),该织物包括40 μm 直径的熔融纺织长丝。插入方法通过以下这样实现,即将纳米管纱线(由示例4的工艺制成)系到原始织物的长丝的端部,并在将纳米管纱线拉入织物中时将此长丝拉出织物。

[0830] 示例48

[0831] 此示例示出了一种新颖的连续纺纱装置用于纺织精细和超精细纳米纤维纱线,该装置在将所纺纱线卷绕到纱筒上时引入捻度。该装置在图38中示意性示出并在节5中“对于

纺纱期间捻度插入、致密化和长丝存储方法的详细描述”中描述。此示例中的纺纱装置包括锭子、具有相连卷绕导纱器的圆环形卷绕盘、电磁体、以及圆环形金属磁盘，该金属磁盘接触通常由钢制成的铁磁锭脚。圆环形卷绕盘的直径为 20mm，厚度3mm。所使用的纱筒通常直径5mm，长30mm。锭子由可变速DC电动机驱动，该电动机通过计算机接口控制并具有15000rpm的最大速度。使用电磁体在卷绕盘上引入可变制动力，该制动力减小卷绕盘相对于锭子的角速度。牵伸纳米纤维组件绕锭子轴线的旋转引入捻度，由此形成纱线，同时卷绕盘的较慢旋转将所纺纱线卷绕到锭子上。有利地，捻度水平和纺纱速度都可以通过电子接口独立控制，以独立调节电动机速度和所施加的磁场。此系统对所纺纱线施加最小的张力，并可以纺织具有或高或低断裂力的纱线。此同一装置还可以用于将多根单股纱线合股到一起以连续制成多股纱线。在这样一种情况下，纳米管林由未合股纱线的卷轴代替。

[0832] 示例49

[0833] 本发明人发现林中纳米管的密度太低使得林难以纺成纱线或拉伸为带或板。这在图56中示出，该图中对于可纺纱和实践中不可纺纱的纳米管林比较了生长基体的SEM显微照片(在移除纳米管之后)，其中生长基体上的小直径坑对应于MWNT的生长点。纳米管直径(约 10nm)对于这两种可纺纱和实践中不可纺纱的林大致相同。但是，本发明人观察到(通过对生成基体上的坑密度计数)，高度可纺纱的纳米管林的纳米管林基底面积密度为900亿到2000亿个纳米管/cm²，而对于难以或不可能纺纱的低密度纳米管林为90亿到120亿个纳米管 /cm²。而且，本发明人还观察到，对于高度可纺纱的的林基底面积中由纳米管占用的百分比与对于难以或不可能纺纱的纳米管林的 1.1%到2.5%相比要高得多(7%到15%)。

[0834] 示例50

[0835] 此示例示出纳米管板可以沉积在基体上，通过液体渗透方法致密化，并随后从基体剥离以提供自立的致密化板阵列。此示例的重要性在于，其使得能够将致密化纳米管板存储在心轴上，并随后从板基体(通常是塑料膜载体)取得这些致密化板以用于应用。将三、五或八层拉伸的自立MWNT板(如示例21中所制成的)布置在基体(例如玻璃、塑料或金属薄片)上并使用液体致密化(使用示例23的工艺)。最常使用像Mylar膜的塑料承载基体。容易使用粘性带从基体剥离期望宽度(或整个宽度)的致密化板以开始板移除工艺。

[0836] 示例51

[0837] 该示例示出可以将非常薄的致密化碳纳米管板堆叠(厚度小于 150nm)卷到心轴上进行存储和可能的输运，并随后解开用于应用，而不必在此操作期间用承载板(如同示例50中的Mylar膜)分离或支承纳米管板。此示例通过以下这样来提供，即将两个自立致密化纳米管板堆叠压到一起(在示例50的工艺中从Mylar膜基体剥离之后)，并观察到这两根纳米管板堆叠没有粘到一起的显著趋势。

[0838] 示例52

[0839] 此示例示出可以在纤维素薄纸上形成液体致密化的纳米管板堆叠，可以容易地从此纤维素基体剥离纳米管板或带，并且可以加捻纺纱这些带以制成强的纳米管纱线。所观测的板堆叠/薄纸叠层如示例45中制成。尽管纳米管板堆叠由于形成在具有椭圆形横截面的心轴上而成形，但是无论整个纳米管板堆叠宽度(4cm)还是窄带都可以均匀地从纤维素薄纸基体拉出。从薄纸基体拉出的带(宽度3mm和5mm)被加捻纺纱以制成强的纳米管纱线。

[0840] 示例53

[0841] 此示例用于制造两种不同纤维材料的纤维复合物的基于加捻的方法,一种包括导电碳纳米管,而另一种包括电绝缘纤维素微细纤维。而且,此示例示出了在加捻纱线的外表面上设置绝缘微细纤维或导电碳纳米纤维的方法。此外,此示例示出如何能够用绝缘层覆盖碳纳米管纱线。而且,通过用包括可熔聚合物微细纤维的类似板(例如基于聚丙烯或聚乙烯的无纺布)代替纤维素板,此示例的方法可以用于制造聚合物/纳米管复合纱线,其中,该纱线在将聚合物通过热或微波加热熔合到纱线中的纳米纤维上之前是加捻或假捻的。该示例使用薄纸/纳米管堆叠复合物,该复合物已经使用示例45的方法成型。平行于纳米管定向方向从复合堆叠切下3毫米宽的带,并加捻以提供中等强度的纱线。显然由于椭圆形心轴上的轮廓(纳米管纤维方向在圆周方向上),本发明人发现(根据捻度的方向)或者绝缘的纤维素微细纤维或者导电的碳纳米纤维将出现在加捻纱线的表面上。

[0842] 示例54

[0843] 此示例描述了高各向异性碳纳米管板用于制造热辐射计的应用,在该热辐射计中纳米管组件用作热传输材料而非感测材料。

[0844] 本发明的固态拉伸MWNT纳米纤维板的极高热扩散率(在 $0.1\text{m}^2/\text{s}$ 之上的D)和高导热性($K=50\text{W}/\text{mK}$)(参见示例21中的制备)允许在最小能量耗散的情况下将温度波动快速各向异性传递到矩阵可寻址传感器的列和/或行电极。电信号提供在纳米管板一电极界面处的加热来建立。形成热成像显示器的工艺在图59A—C中示出。图59A示出悬挂在两个保持器5901和5902之间的自立MWNT板5902。图59B的基体5904(用作框架来支承两个正交定向的纳米管板)由绝缘电介质材料形成,例如聚碳酸酯或纤维玻璃板。行金属电极垫5906形成在基体5904的顶部上。列金属电极垫5905形成在基体5904的其它侧上。温度感测层5908形成在对温度波动有响应的材料的电极垫上。在一些实施例中,温度敏感层由二氧化钒(或其它合适的半导体材料)形成,该材料在室温下表现出高的电阻温度系数并改变整个电路的串联电阻,所述电路包括金属电极/半导体层/纳米管组件/半导体层/金属电极。在其它实施例中,温度敏感层由电极的一侧上的热耦合材料(例如铁)和另一侧上的康铜形成。碳纳米管组件将热输送到两端。热耦合层将温度波动转换成热电势。一旦形成电极,则将高对齐的MWNT纳米纤维板附装到基体的两侧,从而将各个相应板的纳米管排列定位成彼此正交。悬挂MWNT板的导热性和导电性的高各向异性使纳米纤维定向和正交方向之间的侧向串扰最小,并允许热辐射目标的高分辨率热成像。

[0845] 示例55

[0846] 此示例用于示出根据本发明的一些实施例,极低 $1/f$ (f 频率)噪声和低的电阻热系数(参见示例25)如何使得MWNT碳纳米管板能够应用作为精确电阻器。该器件的示意图在图60中示出。自立MWNT板5902(可选地使用示例21的工艺制备)叠置在基体6004上,该基体包括金属电极6001和6002,在此之后通过可选丝网印刷来沉积这些电极。基体6004是具有低的热扩散系数的支承电介质材料,例如氧化铝。在将板附装到基体后,整个器件使用示例23的工艺液体致密化。在干燥之后,该膜表现出对基体表面的很强的粘附。为了避免环境影响电阻,纳米纤维板电阻器优选使用类似于有机发光二极管的技术封装。所制造的电阻器表现出极低的电阻温度系数($\alpha=7.5\times 10^{-4}\text{K}^{-1}$)和低的 $1/f$ 噪声。

[0847] 示例56

[0848] 此示例示出根据本发明的一些实施例用于电磁 (EM) 屏蔽的屏幕的制造。这样一种 EM 屏蔽装置的示意性图示在图 61 中示出。该 EM 屏蔽屏幕可以可选地使用固态纳米纤维板拉伸工艺 (示例 21) 制造为自立透明板, 附装到表面 (例如使用类似于示例 18 中的板沉积工艺以及可选的类似于示例 23 所示的板致密化工艺的显示屏表面)。纳米管定向可以可选地沿着显示屏的前透明电极的图案化方向对齐, 以获得有效的 EM 屏蔽。或者, EM 屏蔽可以包括纳米管板堆叠, 其中板堆叠的定向方向不在相同方向上, 以消除屏幕的偏振效应。

[0849] 示例 57

[0850] 此示例示出根据本发明的一些实施例, 使用高定向且多孔的 MWNT 纳米纤维板作为用于气体传感器的受体材料。MWNT 自身对吸附气体并不是非常敏感的。但是, 悬浮 MWNT 板机械强度高、具有高孔隙度, 并且沿着纳米管排列方向和垂直于该方向具有非常各向异性的导电性。各向异性因子通常在 20 之上, 但可以容易地通过机械处理增加到 100 之上。为了敏化 MWNT 板, 来自悬浮的 SWNT 沉积在 MWNT 板上 (例如通过从液体分散的 SWNT 沉积) 或使 SWNT 生长到 MWNT 板上 (例如通过已知的 CVD 工艺)。在一个实施例 (如图 62A 所示) 中, MWNT 板沉积在电介质基体 (例如玻璃或陶瓷) 上, 在该基体上之前沉积了电极 6201、6202、6203 和 6204。在另一实施例中, 基体中的开口允许气体流过包括所沉积 SWNT 的多孔 MWNT 板。结果, 跨越 MWNT 板的导电性由所沉积 SWNT 6206 的导电性确定, 而所沉积 SWNT 6206 由于其固有特性而对气体环境非常敏感。图 62B 示出 SWNT 板 (过滤生成的 HiPco 纳米管纸) 对苯和乙醇的高敏感性。在每次暴露到气体和材料循环之后, 通过沿着受主 MWNT 即对图 62A 的电极 6201 和 6202 施加电流将 MWNT 板加热到可选的约 300℃, 来恢复该器件的感测表面。

[0851] 示例 58

[0852] 此示例示出根据本发明的一些实施例使用纳米管板和纱线作为天线的应用。这种包括示例 21 的纳米管板的天线可以是透明的, 对于基于将本发明实施例的纳米管纱线稀疏地织入透明纺织品中的天线也是如此。光学透明的天线可以层叠在需要光学观看的结构上, 例如覆盖在条形码上的射频识别 (RFID) 标签、图像、光框架、显示器等。在一些这样的上述实施例中, 天线具有类似于图 63 所示的结构, 其中这种天线由微条线型供给器构成, 该供给器由铜线或任何其它导电条组成, 并可以也是透明的, 类似于另一纳米纤维板或 ITO 膜。在一些实施例中, 5—10 微米厚的聚合物的薄绝缘层涂覆在微条线供给器和天线反射器平面的顶部上, 该天线反射器平面由单个纳米纤维板、或者顶部层叠有纱线用于更好导电的多个板组成。天线的谐振波长可以通过纳米纤维元件的长度 L 来调节, 该纳米纤维元件具有从纳米纤维阵列得到的平均厚度, 从该阵列可选地纺出纳米纤维板或纱线。

[0853] 示例 59

[0854] 此示例用于示出基于 MWNT 纳米纤维板的热交换器。从 MWNT 纤维拉伸的这种悬板表现出极高的热扩散率和高导热性。基体上板的致密化由于改善了到基体的热耗散而将热传输大大降低了两个量级。同时沿着未致密化板的热传输保持非常高。在此示例中, 描述了使用 MWNT 板作为用于计算机主板的热交换器。高电子器件密度的膝上式计算机包含分布在主板上的多个高集成处理器。不可能为每个处理器提供其自己的冷却风扇, 而这是桌面计算机中的主处理器常使用的方式。膝上式计算机通常使用铜热交换器将所有热引导到用构建在计算机主体的某个角部中的风扇冷却器冷却的金属板。MWNT 板的热扩散率比体积铜的高两个量级。如图 64 所示, 为了改善热交换, 申请人提出用 MWNT 板 6401 覆盖铜板 6403,

以提高热能到构建在计算机主体的某个角部中的冷却器6404的输送。在与处理器(或其它热源)的接触处上方的表面积6402和风扇冷却器优选致密化以改善铜板和MWNT板之间的热交换。热输送总线可以可选地未致密化。

[0855] 示例60

[0856] 此示例示出在单端几何形状中研究加捻MWNT纱线的场发射特性(图66B)。使用示例2的拉伸—加捻纺纱工艺和该工艺的自动形式(例如如示例48所示)获得直径10 μm 的MWNT纱线。6mm长的纱线的一端使用用于扫描电子显微镜的导电带固定到平的镍板。于是,获得以任意角度自立的5mm MWNT纱线。将这样生成的所得到的MWNT阴极与钨阳极板一起引入真空室中,并将该室泵吸到 10^{-7} Torr。镍板与钨阳极板之间的距离是10mm。施加短的(1ms)高电压(2000V)调节脉冲以将MWNT纱线升起到大致垂直定向。接着,在DC区中进行I-V测量。图67示出单端几何形状中的纱线的场发射的I-V曲线。容易看到场发射的三个阶段。在低电压下,除了来自测量系统的噪声观察不到电流。从700V到1200V,场发射看上去遵守Fowler-Nordheim(FN)定律(R.Gomer, Field Emission and Field Ionization, Harvard University Press, Cambridge, MA, 1961, Chaps. 1-2)。在1200V之上,FE I-V曲线从FN定律大大偏离,这可能归因于由于吸附物提高的场发射机理导致的某种电流饱和。

[0857] 示例61

[0858] 此示例用于示出根据本发明的一些实施例,来自垂直几何形状的单股纱线端部—顶端阴极的光发射。在单股纱线端部—顶端几何形状中,当施加电压超过1460V时从纱线末端观察到白炽光发射(参见图68小图)。这种发射归因于焦耳加热。图68示出白炽光的光谱,其中该温度基于所发射光的颜色是约2200K。

[0859] 示例62

[0860] 此示例用于示出根据本发明的一些实施例,从纳米纤维纱线阴极的平面几何形状构造的电子发射。从直径10 μm 且长度几米的MWNT纱线,取出12mm长的段并使用导电SEM带在两端连接到平镍板。在这样用带连接后,约10mm的所述纱线保持未覆盖。将制备的试样与钨阳极板一起引入真空室中,并将该室泵吸到 10^{-7} Torr。该试验的几何形状在图66A中示出。10mm长的段的暴露纱线的侧向侧的场发射特性在DC区中用Keithley 237单元检查。图69示出从MWNT纱线的侧向电子场发射的I-V图。此几何形状中的典型I-V(电流(I)对电压(V))显示出滞后行为。初始的(第一次升高)I-V图相当陡峭,并且具有比以下组的测量中观察到的(0.7V/ μm)更大的阈值(0.9V/ μm)。此滞后行为可能是搅乱纱线上的MWNT的静电力的结果,由此使得其更加混乱。在此之后,Fowler-Nordheim图变得可重复,并可能可以在冷阴极电子发射的Fowler-Nordheim理论的框架内进行解释。一旦施加相当高的场,在约5-8kV的量级上达10-15小时,侧静电有毛的林形成进一步突出的纳米管。这导致MWNT纱线表面上的毛状部分的形成(参见图74A和B)。同一所述侧向几何形状也用于荧光屏阳极来代替钨板。用荧光屏阳极所取得的来自此侧向几何形状中的所述纱线的场发射在图70和71中示出。为了避免DC区中的快速荧光体燃烧,利用HV脉冲M25k-50-N单元对阴极施加负脉冲电压。该脉冲的重复速率是1kHz并且占空因数是1%。可以清楚看到,MWNT纱线的场发射特性非常均匀。而且,在某些施加电压处,无法区分场发射点。此来自MWNT纱线的均匀侧向发射的特性可以广泛用于不同类型的平板显示器和指示器,例如字母和/或数字字符码号(在图71中示出)。

[0861] 示例63

[0862] 此示例描述了透明MWNT纳米纤维板作为电子发射冷阴极的应用。通过上述示例21制备了纳米管纤维板,并布置在方形玻璃片(25mm×25mm,1mm厚)上,然后使用示例23的致密化方法在甲醇中致密2倍。之后,用SEM导电带覆盖纳米管板的所有边界,使得所述板的10mm边界条被完全覆盖。留下5mm×5mm的未覆盖方形表面。图79是这样制备的平冷阴极的示意图。将该阴极与钨阳极板一起引入真空室中,并将该室泵吸到 10^{-7} Torr。MWNT透明板阴极的未覆盖方形的场发射特性用Keithley 237单元检查。阴极和钨阳极板之间的距离是250 μ m。所述MWNT透明板的场发射的I-V图表明阈值(当场发射电流到达100nA时)是0.8V/ μ m。

[0863] 示例64

[0864] 此示例描述了透明纳米管板用于传统显示器技术的应用,其中荧光屏在电子发射元件和观看者之间(类似于图82)。将在前一示例中制备的阴极与荧光屏阳极一起引入真空室中,并将该室泵吸到 10^{-7} Torr。荧光屏包括涂覆ITO的玻璃,该玻璃还涂覆有“绿色”TV荧光体。通过室的玻璃窗口观察阴极照明的图像。在此示例中荧光屏布置在阴极和室的玻璃窗口之间(类似于图82的示意图)。阴极和荧光屏阳极之间的距离是约200 μ m。用荧光屏阳极所取得的来自所述冷阴极的场发射的典型图像显示出相当不均匀的强度分布,这可能是由于端部一顶端的密度变化导致的。为了避免DC区中的快速荧光体燃烧,利用HV脉冲M25k-50-N单元对阴极施加负脉冲电压。该脉冲的重复速率是1kHz并且占空因数是1%。典型的所施加负脉冲幅值在300V和3kV之间。

[0865] 示例65

[0866] 此示例示出本发明实施例的新型显示器技术,其中透明纳米纤维板阴极电子发射器将荧光发射层与观看者分开。将在前述示例中制备的阴极与上述荧光屏阳极一起引入真空室中,并将该室泵吸到 10^{-7} Torr。透明纳米管板冷阴极布置在荧光屏和室的玻璃窗口之间(如图83所示)。用荧光屏阳极所取得的来自所述冷阴极的场发射的典型图像在图71中示出。电压脉冲和所利用的电源的细节与示例64的相同。

[0867] 示例66

[0868] 此示例用于示出根据本发明的一些实施例基于碳纳米管的聚合物LED器件:柔性塑料上的PLED。这样一种器件可以包括以下结构:碳纳米管(CNT)板/PEDOT:PSS/MEH-PPV/钙/铝,类似于示例32中所述的器件。为了制造上述器件,将自立碳纳米管(CNT)纳米纤维板(在图85中示为8505)布置在柔性塑料(聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN))的基体(8507)上。未致密化板很弱地结合到基体,并可以非常容易地擦掉。在随后的处理中必须很小心以免发生这样的事。然后将顶部具有CNT板的基体致密化。通过将基体布置到甲醇或乙醇的烧杯中进行致密化工艺。将基体竖直保持并沿着板定向的方向浸入溶剂中。然后将基体布置在布上并使其干燥。该浸入和干燥的过程再进行两次。现在CNT板已经致密化并具有约200nm的厚度。在溶剂已经从致密化CNT板干燥之后沉积几层孔注入聚合物PEDOT:PSS(示为8504)。PEDOT:PSS(Bayer Co.)在沉积到CNT基体上之前被过滤。以21,500rpm/秒的初始加速度在6100rpm的旋转速率下旋转20秒来沉积第一层。用PEDOT:PSS在水中的溶液填充塑料注射器。启动旋转器,并在加速仍在进行的同时立即将溶液滴到基体上。这产生PEDOT:PSS的薄膜。然后在120℃的温度下烘烤基体达30分钟。使用旋涂工艺

以较慢的160rpm/秒的加速度,但以相同的6100rpm的目标速率和20秒的时间,沉积第二层PEDOT:PSS。但是,不同于第一膜中在滴溶液之前开始旋转,在开始旋转之前将溶液滴到基体上。然后在前一条件的120℃的温度下烘烤此膜达30分钟。使用与第二层相同的旋涂条件(6100rpm、160rpm/秒的加速度、20秒)沉积第三和第四层,并在每次沉积之后在120℃下烘烤30分钟。该器件的发射层(8503层)从0.2wt%的MEH-PPV在氯仿中的溶液生成。将MEH-PPV溶液滴(即沉积)到含CNT板和PEDOT:PSS膜的基体上。以3400rpm/秒的初始加速度在3000rpm的速率下旋转30秒来进行旋涂。开始旋转并将MEH-PPV/氯仿溶液立即从塑料注射器滴到加速基体上。在该器件上生成MEH-PPV的单膜。在充满氩的手套箱中干燥MEH-PPV膜一整夜。通过将阴极沉积到图85的CNT/PEDOT:PSS/MEH-PPV结构上来最后完成器件制造。阴极的沉积在设有热沉积装备的高真空室中进行。在单个泵吸循环中从分离的源沉积钙(图85中的8502)和铝(8501)。开始沉积之前,室中的基本压力 $<2 \times 10^{-6}$ Torr。使用障板将阴极布置在基体上的期望位置。首先以 **0.5 Å/s** 的初始速率沉积钙。在积累 **100 Å** 的Ca之后,在60秒的时间段内将速率升高到 **2 Å/s** 。保持此速率,直到沉积了 **300 Å** 的钙。然后以 **5 Å/s** 的不变速率沉积铝(Al),直到沉积 **1200 Å** 。测试显示出类似于示例32所述的结果。

[0869] 示例67

[0870] 此示例此示例用于示出根据本发明的一些实施例的显示器玻璃或柔性塑料上的小分子OLED。该器件类似于前述聚合物器件,但是其包括热蒸发分子膜来代替聚合物膜作为活性层。器件结构如下:碳纳米管(CNT)板/PEDOT:PSS/ α -NPD/Alq₃/铝。为了制造上述器件,将自立碳纳米管(CNT)纳米纤维板(8606)布置在Corning 1737显示器玻璃(8607)或柔性塑料(PET或PEN 8608)的基体上。该板很弱地结合到基体,并可以非常容易地擦掉。在随后的处理中必须很小心以免发生这样的事。然后将顶部具有CNT板的基体致密化。通过将基体布置到甲醇或乙醇的烧杯中进行致密化工艺。将基体竖直保持并沿着板定向的方向浸入溶剂中。然后将基体布置在布上并使其干燥。该浸入和干燥的过程再进行两次。现在CNT板已经致密化并具有约200nm的厚度。在溶剂已经从致密化CNT板干燥之后沉积几层孔注入聚合物PEDOT:PSS(8605层)。PEDOT:PSS从Bayer Co.获得,并在沉积到CNT基体上之前被过滤。以21,500rpm/秒的初始加速度在6100rpm的旋转速率下旋转20秒来沉积第一层。用PEDOT:PSS在水中的溶液填充塑料注射器。启动旋转器,并在加速仍在进行的同时立即将溶液滴到基体上。这产生PEDOT:PSS的薄膜。然后在120℃的温度下烘烤基体达30分钟。使用同一旋涂工艺以较慢的160rpm/秒的加速度(但以相同的6100rpm的目标速率和20秒的时间)沉积第二层PEDOT:PSS。在开始旋转之前将溶液滴到基体上。然后在前一条件的120℃的温度下烘烤此膜达30分钟。使用与第二层相同的旋涂条件(6100rpm、160rpm/秒的加速度、20秒)沉积第三和第四层,并在每次沉积之后在120℃下烘烤30分钟。该器件的传输层(8603)和发射层(8604)在设有热沉积源的高真空室中生成。通过在基本压力 $<2 \times 10^{-6}$ Torr下电阻加热钨或含有机粉末的钼舟来沉积这些层。以 **1 Å/s** 的不变速率将第一层(α -NPD,孔传输层:8603)沉积到已有的CNT/PEDOT:PSS层上,直到积累了 **700 Å** 。以 **1 Å/s** 的速率沉积第二层(Alq₃,发射和电子传输层:8604),直到积累了 **500 Å** 。然后将该室通气并将用于阴极

沉积的障板布置在基体上。再次泵吸该室,并将氟化锂和铝的双层阴极沉积到该结构上。氟化锂层以 $0.1\text{\AA}/\text{s}$ 的速率沉积,直到积累了 $10\text{\AA}$ 的厚度。最后的铝层以 $0.2\text{\AA}/\text{s}$ 的初始速率沉积。一旦沉积了 $100\text{\AA}$,则在60秒的时间段内将速率升高到 $5\text{\AA}/\text{s}$ 。保持此速率,直到沉积了 $1200\text{\AA}$ 的铝。

[0871] 示例68

[0872] 此示例用于示出构造活性基质显示器的驱动电子器件的具有自下而上结构的基于碳纳米管的PLED,如图87和88所示。该器件结构如下:铝/钙/MEH-PPV/PEDOT:PSS/CNT板。上述器件的制造以图 87中的显示器玻璃:8706层或者n型硅(图88中的8806)开始。将基体置于障板上并布置在设有用于热蒸发金属的钨或钼源的真空室内。为了制造图87的自下而上的OLED,以 $5\text{\AA}/\text{s}$ 的速率沉积铝层 (8705) 以获得 $1000\text{\AA}$ 的最后厚度。然后同样在 $5\text{\AA}/\text{s}$ 的速率下沉积 $300\text{\AA}$ 厚的钙层 (8704)。将涂覆金属的基体从真空室直接移除到惰性气氛中,使得钙膜暴露到氧气。当包围在惰性气氛中时,将 MEH-PPV膜 (8703) 从氯仿中 $0.2\text{wt}\%$ 的MEH-PPV的溶液旋涂到基体上。使用注射器将溶液滴到加速旋转器上。使用 $3400\text{rpm}/\text{s}$ 的加速度下 3000rpm 的旋转速度和30秒的持续时间来沉积该膜。在随后的膜沉积之前将该膜干燥一整夜。在干燥该膜后,增加几层 PEDOT:PSS (8702)。通过以约 $160\text{rpm}/\text{s}$ 的加速度启动旋转器并立即将溶液从注射器滴到基体上,来沉积第一层。旋转器的目标旋转速率是 6100rpm ,并且沉积的持续时间是20秒。随后的层使用相同的旋转参数,但是在启动旋转器之前将溶液滴到基体上。在沉积每个膜之后,在 120°C 下烘烤30分钟。对于制造该器件的最后步骤,将具有铝 /钙/MEH-PPV/PEDOT:PSS的基体布置在支架上,并将自立的纳米管板 (8701) 布置在已有膜的顶部上。现在板很弱地结合到基体。将整个基体竖直保持,并在与纳米管板的定向相同的方向上以浸入运动浸入甲醇或乙醇的烧杯中。这重复几次,使得溶剂能够在浸入之间干燥。

[0873] 示例69

[0874] 此示例用于示出基于使用碳纳米管板作为阳极和阴极的基本透明的PLED,如图89所示。根据本发明的一些实施例,纳米管阳极布置在显示器玻璃或柔性塑料上。这样一种器件包括以下结构:CNT板 /PEDOT:PSS/MEH-PPV/涂覆有钙的CNT板。为了制造上述器件,将自立碳纳米管 (CNT) 纳米纤维板 (8904) 布置在Corning 1737显示器玻璃 (8905) 或柔性塑料(例如PET或PEN)的基体上。该板很弱地结合到基体,并可以非常容易地擦掉。在随后的处理中必须很小心以免发生这样的事。然后将顶部具有CNT板的基体致密化。通过将基体布置到甲醇或乙醇的烧杯中来进行致密化工艺。将基体竖直保持并沿着板定向的方向浸入溶剂中。然后将基体布置在布上并使其干燥。该浸入和干燥的过程再进行两次。现在CNT板已经致密化并具有约 200nm 的厚度。在溶剂已经从致密化CNT板干燥之后沉积几层孔注入聚合物 PEDOT:PSS (8903)。PEDOT:PSS (Bayer Co.) 在沉积到 CNT基体上之前被过滤。在 6100rpm 的旋转速率下(以 $21,500\text{rpm}/\text{s}$ 的初始加速度) 旋转20秒来沉积第一层。用PEDOT:PSS在水中的溶液填充塑料注射器。启动旋转器,并在加速仍在进行的同时立即将溶液滴到基体上。这产生PEDOT:PSS的薄膜,但是其用于增强CNT板对基体的粘附。然后在 120°C 的温度下烘烤基体达30分钟。使用旋涂工艺以较慢的 $160\text{rpm}/\text{s}$ 的加速度,但以相同的 6100rpm 的目标速

率和20秒的时间,沉积第二层PEDOT:PSS。但是,不同于第一膜中在滴溶液之前开始旋转,在开始旋转之前将溶液滴到基体上。然后在前一条件的120℃的温度下烘烤此膜达30分钟。使用与第二层相同的旋涂条件(6100rpm、160rpm/秒的加速度、20秒)沉积第三和第四层,并在每次沉积之后在120℃下烘烤30分钟。在增加发射层(8902)之前,必须用钙涂覆自立的CNT板。这在设有用于蒸发金属的钨或钼源的真空室中进行。该室被泵吸到 2×10^{-6} Torr的基本压力,并以 $1 \text{ \AA/s}$ 的速率沉积钙层,直到沉积了 $300 \text{ \AA}$ 的厚度。该器件的发射层(8902)通过使用注射器将MEH-PPV的0.15wt%的溶液滴涂到基体上来生成。代替旋转该膜,将该基体竖直倾斜,并允许多余的溶液流走到吸收的没有棉绒的洁净室布上。将基体再次水平定位,并在膜仍是湿的时候,将有涂层的自立CNT板(8901)布置在膜的钙侧上。使得在惰性气氛下干燥一整夜。在干燥后,使用含非常小浓度的MEH-PPV的甲醇或乙醇溶液在惰性气氛中致密化CNT纳米纤维板(8901)。将基体沿着CNT板的定向方向竖直浸入溶液中。通过干燥几小时去除溶剂,然后该器件就准备好使用了。

[0875] 示例70

[0876] 图90示出基于碳纳米管带作为前表面透明导电电极的有机太阳能电池或光电检测器。如图90所示,有机太阳能电池或光电检测器可以形成在玻璃基体9005上。首先将铝电极9004沉积在玻璃基体上。从Delta Technologies Ltd.获得涂有ITO的玻璃基体($<150 \text{ nm/sq}$ 具有 $\sim 85\%$ 的光透射率)。从Bayer AG.购买EL级的PEDOT-PSS,并从American Dye Source购买RR-P3HT和PCBM。所有材料都在没有进一步提纯的情况下按收到的使用。申请人在每个基体上制造四个器件,每个都具有 $\sim 9 \text{ mm}^2$ 的面积。涂有ITO的玻璃基体被刻蚀并清洁,之后在 O_2 气体下等离子体处理5分钟(对于柔性基体90秒)。然后将PEDOT:PSS层9003在6100rpm下旋涂到基体上,产生30–35nm的层。然后通过在手套箱中 $\sim 120^\circ\text{C}$ 下加热100分钟(对于柔性基体是 110°C 下60分钟)来干燥该试样。通过磁搅拌器分散光活化材料达3–7天,直到其优化分散。然后使用由大致1:2比例的PCBM和RR-P3HT构成的甲苯溶液,在700rpm下将溶液旋涂到试样上而产生50–60nm的层。最后的层9002由65%的RR-P3HT和35%的PCBM构成。然后沉积碳纳米管带9001。使用表面形貌仪(AMBIOS XP-1)来测量膜厚。然后在手套箱中的热板上在期望温度下使最后得到的器件退火达期望的时间量。在此电极上沉积有机半导体或者有机p型和n型半导体的混合物。通过涂覆碳纳米管纳米纤维板来完成太阳能电池。纳米管板可以可选地使用吸收液体的表面张力效应致密化。板中吸收的溶剂的蒸发导致板厚度方向上的收缩,产生致密化。

[0877] 示例71

[0878] 如图90所示,如示例70并根据本发明的一些实施例,在塑料基体(聚萘二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯)上形成有机太阳能电池或光电检测器。

[0879] 示例72

[0880] 图91示出基于碳纳米管带作为玻璃基体上的底部透明导电电极的太阳能电池或光电检测器。首先将对齐碳纳米管板9104沉积在玻璃基体9105上。放大的对齐碳纳米管板9104的SEM图像在图91的左边示出。纳米管板可以可选地使用吸收液体的表面张力效应致密化。板中吸收的溶剂的蒸发导致板厚度方向上的收缩,产生致密化。然后将PEDOT:PSS层9103在6100rpm下旋涂到基体上,产生30–35nm的层。然后通过在手套箱中 $\sim 120^\circ\text{C}$ 下加热100分钟(对于柔性基体是 110°C 下60分钟)来干燥该试样。然后如同示例70中一样在此电

极上沉积有机半导体或者有机p型和n型半导体的混合物9102。通过涂覆铝电极9101 (通常通过热真空沉积) 来完成太阳能电池。

[0881] 示例73

[0882] 此示例用于示出基于碳纳米管带作为柔性塑料基体(聚羧二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯)上的底部透明导电电极的太阳能电池或光电检测器。首先将碳纳米管板沉积在玻璃基体上。纳米管板可以可选地使用吸收液体的表面张力效应致密化(参见以上)。板中吸收的溶剂的蒸发导致收缩,而产生致密化。如同示例70中一样在此电极上沉积有机半导体或者有机p型和n型半导体的混合物。通过涂覆铝电极(通常通过热真空沉积)来完成太阳能电池。

[0883] 示例74

[0884] 此示例用于示出根据本发明的一些实施例,具有两个透明CNT板的透明太阳能电池的制造。图92示出基于碳纳米管带/板作为顶部和底部透明导电电极的透明太阳能电池或光电检测器。首先,将碳纳米管板9204沉积在固体玻璃或柔性塑料基体9205上。纳米管板可以可选地使用吸收液体的表面张力效应致密化。板中吸收的溶剂的蒸发导致收缩,而产生致密化。然后将非常薄的铝层9203 (<100nm) 沉积在CNT板的顶部上。在此涂覆铝的电极上沉积有机半导体或者有机p型和n型半导体的混合物9202。由于小的有机层的厚度,活性有机层也是透明的。通过涂覆碳纳米管板9201来完成该透明器件。纳米管板可以可选地使用吸收液体的表面张力效应致密化。板中吸收的溶剂的蒸发导致收缩,而产生致密化。透明太阳能电池可以例如用于智能窗户、显示器、或者建筑物的智能多功能天花板和盖板中。

[0885] 示例75

[0886] 图93示出基于碳纳米管带/板作为顶部透明导电电极的串列太阳能电池或光电检测器。首先,将底部反射铝电极9302沉积在基体9301上。在此电极上沉积有机半导体或者有机p型和n型半导体的混合物9303。通过涂覆作为透明分隔层(也称为电荷重组层)的碳纳米管板9304来完成第一太阳能电池。纳米管板可以可选地使用吸收液体的表面张力效应致密化。板中吸收的溶剂的蒸发导致板厚度方向上的收缩,而产生致密化。在涂覆到第一电池上之前,可以可选地在纳米管板电极上沉积薄的铝层9305,以减小电压损耗。在此电极上沉积第二层有机半导体或者有机p型和n型半导体的混合物9306。通过涂覆顶部碳纳米管板9307来完成串列太阳能电池。同样,这些纳米管板可以可选地使用吸收液体的表面张力效应致密化。

[0887] 示例76

[0888] 此示例示出在太阳能电池中由于三维和纳米天线效应导致的碳纳米管电荷收集器用于提高光吸收和电荷生成的附加功能(参见图94)。有机材料和碳纳米管之间的大界面和纳米尺度的形态显著改善了光致电荷转移、电荷分离和收集。有试验证据(图94)表明,由于有机材料和碳纳米管之间的附加的光致电荷转移而加宽了光谱敏感度。CNT板的延伸和对齐特性可以改善受主和施主材料之间的形态,并将光谱敏感度扩展到红外范围中。已知通过由于更简单选择规则导致的直接光吸收,在小的金属纳米颗粒中可以发生局部等离子激发。所激发的等离子可以导致金属中能够克服Schottky势垒的光激发电子的量增大。为此,检查了设有金属纳米颗粒的碳纳米管。所激发表面等离子附近的高电场强度还可以导致有机基质中光子的吸收增加。于是,表面等离子效应可以导致有机太阳能电池在有机

材料吸收不多的光谱范围中的光电流的提高。碳纳米管和涂覆金属的纳米纤维中的等离子激发可以提高基于CNT的太阳能电池和光电检测器的UV光谱敏感度。在Perkin-Elmer Lambda 900UV-Vis-NIR分光光度计上测量吸收光谱。利用Keithley 236源测量单元记录电流-电压特性。使用校准光强为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的太阳能模拟器(具有来自Spectra-Physics的AM0和AM 1.5滤波片以及聚集透镜的150W氙灯)作为由于太阳能电池效率测量的光源。所报道的效率测量未对光谱失配进行校正。

[0889] 示例77

[0890] 此示例示出嵌入偏振敏感的光电检测器中的透明碳纳米管板。对齐CNT板的高各向异性使得能够将偏振率增大25%，如图97的I-V 曲线所示。宽带(300nm-10 μm)偏振敏感光电检测器包括碳纳米管带/板作为沉积在玻璃或塑料基体上的顶部透明偏振导电电极和铝底部电极。在此电极上沉积有机半导体或者有机p型和n型半导体的混合物。高偏振率通过机械摩擦有机层或通过其它手段(例如电场对齐)来实现。通过涂覆碳纳米管板来完成太阳能电池。纳米管板可以可选地使用吸收液体的表面张力效应致密化。板中吸收的溶剂的蒸发导致厚度方向上的收缩，产生致密化。可以通过将附加的CNT板布置在铝底部电极上以偏振从铝电极反射回的光，而附加地增大偏振率。

[0891] 示例78

[0892] 此示例示出通过在碳板上沉积高功函数金属(如Au或Pt)的薄膜来改善导电性和调制碳纳米管板的功函数的方法，如图98所示。板阻抗可以降低至少5倍到100欧/平方。通过涂覆高功函数的金属如Au或Pt，可以使用自立的CNT板作为用于太阳能电池的阳极。图98示出涂覆Au/Pd的碳纳米管板的SEM图像。

[0893] 示例79

[0894] 此示例示出此示例示出通过在这种碳板上沉积低功函数金属(如Al或Ca)的薄膜来改善导电性和改变碳纳米管板的功函数的方法。板阻抗可以降低至少5倍到100欧/平方。通过涂覆低功函数的金属如Al或Ca，可以使用自立的CNT板作为用于太阳能电池的阴极。

[0895] 示例80

[0896] 在一些实施例中，本发明可以广泛应用于包括透明CNT板电极、薄透明下栅极绝缘器(无机或有机)和有机光活化层的薄透明有机晶体管或光晶体管，并可以用于制造各种透明集成电路，包括用于显示器应用和光电检测器的集成电路。图99示出基于作为底部透明导电电极的碳纳米管带/板的透明光晶体管。首先，将底部透明CNT板电极9902沉积在基体9901上。在电极9902的顶部上涂覆透明栅极电介质9903，例如 SiO_2 或 Al_2O_3 或者诸如聚对二甲苯的聚合物绝缘器。源极9904和漏极电极9905通过将两个透明碳纳米管带布置在绝缘层顶部上而形成。通过在该结构的顶部上沉积有机半导体或有机p型和n型半导体的混合物9906来完成该透明光晶体管。纳米管板可以可选地使用吸收液体的表面张力效应而致密化。板中吸收的溶剂的蒸发导致厚度方向上的收缩，产生致密化。此器件的透明度使得能够光调制源-漏电流，这对于光学芯片-芯片的信息传递是有用的。

[0897] 示例81

[0898] 此示例用于示出按照本发明的一些实施例的透明纳米纤维-金属氧化物的光电极的制备。将通过示例18和21的工艺制成的透明纳米管板作为对齐板堆叠沉积在玻璃基体上。因为纳米管在板中很好地对齐，所以点和光学特性是各向异性的。参考图101，根据本发

明制造透明多孔纳米纤维电极10102。含金属氧化物纳米颗粒(例如10—20nm的TiO₂纳米颗粒)的半导体光电极10103通过印刷方法或溶胶—凝胶方法涂覆在透明多孔纳米纤维电极10102的粗糙表面上,以形成厚度约10—20μm的膜。在惰性气氛中450℃下进行30—60分钟的烧结和锐钛相形成。在烧结之后,该层呈现出0.5—0.65的孔隙度。单层红染料分子结合到高多孔性纳米纤维—金属氧化物电极中,这通过例如用钌染料—II顺式—二硫代氰—N,N'-双(2,2'-二吡啶基-4,4'-二羧酸)-(H₂)(TBA)₂RuL₂(NCS)₂(H₂O)₄敏化剂的无水乙醇溶液在每100ml 溶液20mg染料的浓度下浸渍来进行。浸渍工艺可以在室温下整夜进行。将该电极用乙醇清洗,然后干燥。

[0899] 示例82

[0900] 此示例用于示出按照本发明的一些实施例的透明纳米纤维—金属氧化物的光电极通过微波辐射进行的制备。参考图101,根据示例81 制造塑料基体上的透明多孔纳米纤维电极10102。含金属氧化物纳米颗粒(例如10—20nm的TiO₂纳米颗粒)的半导体光电极10103通过印刷方法或溶胶—凝胶方法涂覆在透明多孔纳米纤维电极10102的粗糙表面上,以形成厚度约10—20μm的膜。通过在从2到30GHz变化范围选择的频率和约1kW的功率下多模微波加热5分钟,来进行快速烧结和锐钛相形成。在烧结之后,该层呈现出0.5—0.65的孔隙度。单层红染料分子附装到高多孔性纳米纤维—金属氧化物电极的表面,这通过例如用钌染料—II顺式—二硫代氰—N,N'-双(2,2'-二吡啶基-4,4'-二羧酸)-(H₂)(TBA)₂RuL₂(NCS)₂(H₂O)₄敏化剂的无水乙醇溶液在每100ml 溶液20mg染料的浓度下浸渍来进行。浸渍工艺可以可选地在室温下整夜进行。将该电极用乙醇清洗,然后干燥。

[0901] 示例83

[0902] 此示例用于示出按照本发明的一些实施例的纳米纤维还原电极的制备。根据本发明的实施例制造图101的透明多孔纳米纤维还原电极 10105。不需要将相对电极镀铂,因为纳米纤维既用作电荷收集电极也用作催化剂。

[0903] 示例84

[0904] 此示例用于示出按照本发明的一些实施例的染料敏化太阳能电池的制备。使用从示例81—82获得的半导体光电极和纳米纤维板还原电极来制备染料敏化太阳能电池。通过使用间隔剂使这两个电极保持50—100μm的电极间间隔。在这两个电极之间引入电荷传导剂并密封。电荷传导剂可以是液体中的氧化还原对,包括以下氧化还原电解质:1) iodolyte TG-50(来自Solaronix);2) 基于具有低粘度但低沸点(bp 163—165℃)的甲氧基丙腈(methoxypropionitrile)的一种电解质;3) 基于也具有低粘度但高沸点(bp 206℃)的伽马-丁内酯的一种电解质,或者是准固态电解质,或者电荷传导剂可以是固态孔导体,例如共轭聚合物(如聚(3-己基噻吩))或小有机分子(如TPD)。可以容易地使用包括三维分布纳米纤维的高导电纳米多孔纳米纤维板,将从光敏染料或量子点产生的电子转移到外部电路。可选且优选的一种是本发明实施例的碳纳米纤维板。此外,通过使用薄的柔性透明基体可以将电极制成柔性且重量轻的。这种太阳能电池可以在便携式装置中使用。

[0905] 示例85

[0906] 此示例用于示出按照本发明的一些实施例的透明染料敏化太阳能电池(DSC)的制备。通过使用从示例81—83得到的透明半导体光电极和透明还原电极来制备该染料敏化太阳能电池。为了具有透明的 DSC,顶部光电极的厚度被限制为10μm。多壁碳纳米管纳米纤维

带/板的厚度被限制为1—2层。通过使用间隔剂使这两个电极保持10—100 μm 的间距。在这两个电极之间的空间中引入电荷传导剂并密封。电荷传导剂可以是液体中的氧化还原对,包括以下氧化还原电解质:1) iodolyte TG-50(来自Solaronix);2) 基于具有低粘度但低沸点(bp 163–165 $^{\circ}\text{C}$)的甲氧基丙腈的一种电解质;3) 基于也具有低粘度但高沸点(bp 206 $^{\circ}\text{C}$)的伽马-丁内酯的一种电解质,或者是准固态电解质,或者电荷传导剂可以是固态孔导体,例如共轭聚合物(如聚(3-己基噻吩))或小有机分子(如TPD)。可以更容易地使用三维分布纳米纤维电极,将从光敏染料或量子点产生的电子转移到外部电路。此外,通过使用薄的柔性透明基体可以将电极制成柔性且重量轻的。这种太阳能电池可以在便携式装置中使用。

[0907] 示例86

[0908] 此示例表明,可以通过将单壁纳米管涂覆在由本发明的多壁纳米管透明板制成的透明阳极上,使用单壁纳米管的催化剂电化学特性来改善染料敏化太阳能电池(DSC)的性能(参见图102中的这种电极的SEM图像)。通过此工艺,申请人示出孔到涂覆SWNT的阳极的电化学电荷转移的提高。此示例还描述了制造作为用于光电化学器件即**Grätzel**电池的有效阳极的复合纳米管板的方法。使用钌染料-II顺式-二硫代氰-N,N'-双(2,2'-二吡啶基-4,4'-二羧酸)-(H₂)(TBA)₂RuL₂(NCS)₂(H₂O)₄(Dyesol, B2/N719)作为用于TiO₂颗粒的敏化剂。制备的溶液是无水乙醇(CH₃CH₂OH)中的 $3 \times 10^{-4}\text{M}$ Ru(-II)染料。该染料的化学结构是RuC₅₈H₈₆N₈O₈S₂·4H₂O。电解质是基于碘化物的氧化还原电解质iodolyte TG-50(来自“Solaronix”)。具有透射率>85%的掺杂氟的SnO₂叠层的涂覆多孔氧化钛TiO₂(来自“Dyesol”)的导电基体用作组装DSC电池时的光电极。在敏化TiO₂之前,将其在4500 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结30分钟。退火膜在室温下浸入含 $3 \times 10^{-4}\text{M}$ Ru(-II)染料的乙醇溶液中一整夜(~12小时)。TiO₂电极在仍是热的(即温度约80 $^{\circ}\text{C}$)情况下浸入染料溶液中。在完成染料吸收后,在氮N₂流下干燥该电极。典型的电解质是iodolyte TG-50(来自Solaronix),但也测试了其它电解质。相对电极由玻璃基体上的对齐多壁碳纳米管(MWNT)板制备。在该板的顶部上,通过3步骤方法沉积单壁纳米管(SWNT)的悬浮:(i)将提纯纳米管的稀释、基于表面活性剂的悬浮液真空过滤到过滤膜上(在该膜上形成均匀的膜);(ii)用纯净水洗掉表面活性剂;以及(iii)将过滤膜在溶剂中溶解。可溶解的过滤器来自Millipore(GS-0.22微米)。使用100mL的表面活性剂(Triton-1000)中的约0.3mg的SWNT(来自Carbon Nanotechnologies Inc.的HiPco)来制成SWNT分散。3mL的SWNT分散被加到500mL的去离子水以制成纳米管墨水。在制备必要材料之后,将光电极和相对电极放到一起,彼此相对偏移。每个电极的条用作接触点。为了将电极保持在一起,使用两个结合夹。

[0909] 示例87

[0910] 此示例示出DSC的性能可以通过使用多个纳米管板而进一步提高。测量结果显示,MWNT板的电流密度-电压特性可以与仅使用ITO作为相对电极时所获得的电流密度-电压特性相比较。MWNT板用作电化学催化剂,但由于非常薄电极的高串联阻抗,效率低于传统的基于ITO的DSC的效率。但是,如果增加MWNT板的数量,则测量结果显示氧化还原电解质系统中的电化学活性和短路电流(I_{sc})随着MWNT板的数量的增加而增加。由于层数的增加,MWNT与电解质的接触面积增加。另外,电极的串联阻抗降低。

[0911] 示例88

[0912] 此示例用于示出按照本发明的一些实施例的串列太阳能电池的制备。图103示出多结太阳能电池(或串列太阳能电池),其中顶部透明电极示为10301,透明分隔层10304在对太阳能光谱的可见光(电池1,部件10301-10304)和近红外部分(电池2,部件10304-10308)具有选择性光谱敏感度的单结太阳能电池的各层之间。串列太阳能电池包括两个隔间电池。顶部隔间是提高示例83中所述方法制备的染料或量子点敏化太阳能电池。第一隔间中的多孔金属氧化物层10302包括平均直径10-20nm的纳米颗粒。单层红色染料分子10308(钌染料-II顺式-二硫代氰-N,N'-双(2,2'-二吡啶基-4,4'-二羧酸)-(H₂)(TBA)₂RuL₂(NCS)₂(H₂O)₄)通过例如用RuC₅₈H₈₆N₈O₈S₂-4H₂O的乙醇溶液浸渍而附装到高多孔纳米纤维-金属氧化物电极的表面。此多孔层10302随后用氧化还原电解质浸渍。两个隔间用嵌入透明非多孔金属氧化物基质中的透明的导电纳米纤维板10304分隔。此透明分隔电极在感兴趣的区域中具有至少70%的透明度。第二隔间是通过示例83所述方法制备的红外量子点敏化太阳能电池。第二隔间中的多孔金属氧化物层10305包括平均直径50-300nm的纳米颗粒。单层红外量子点敏化剂通过用己烷溶液浸渍,或通过金属氧化物基质的孔内原位生长量子点,而附装到高多孔纳米纤维-金属氧化物电极的表面。红外量子点敏化剂包括例如具有电荷增殖特性的PbSe或PbS半导体纳米晶体。然后将此多孔层用氧化还原电解质10306浸渍。

[0913] 示例89

[0914] 此示例用于示出按照本发明的一些实施例的具有双板电荷分隔层的串列太阳能电池的制备。通过使用从示例88制备的半导体光电极和还原电极来制备染料敏化串列太阳能电池。对于串列中的双板电荷分隔层,p型透明纳米管板(高功函数)面对第一结,而涂覆在第一个上的n型纳米管板(低功函数)用作来自第二结的电子收集层。通过在一侧的碳板上沉积(50nm)金属金Au的薄膜(这使板阻抗降低5倍到100欧/平方),并在另一侧涂覆低功函数金属如铝或钙,来实现串列中的电荷分隔层的导电性和功函数改进。

[0915] 示例90

[0916] 示例90示出可弹性变形纳米管板可以通过示例32的工艺制成并随后用第二弹性硅橡胶板涂覆,同时保持纳米管板可弹性变形的能力,而不产生纳米管板电阻对纳米管板伸长的显著依赖性。此示例的重要性在于使得能够制造包括多于一层致动器材料(例如类似硅橡胶的电致伸缩橡胶)和多于两个电极的高应变致动器堆。在制造示例32的附装硅橡胶的弹性纳米管板之后,使拉伸放松,并通过用硅橡胶液体涂覆接着固化硅液体树脂,而将第二硅橡胶板附装在碳纳米管板的顶部上。在此工艺(其生成两个硅橡胶板之间的可弹性变形纳米管板)之后,本发明人发现纳米管板(及相连的硅橡胶板)可以高度伸长,而不会导致纳米管板阻抗的显著变化。此工艺可以方便地扩展来生成包括层叠在弹性板之间的一个或多个纳米管电极板的可弹性变形堆,其中交替的纳米管板电极和弹性板电极的数量任意大。此示例和示例32的方法可以用于生成包含一层或多层导电纳米管板的可膨胀气球。为了开始进行气球形成的工艺,初始的内气球层可以可选地使用气体或液体充气,或者形成在处于未充气状态下的心轴上,并随后在施加第一纳米管板之前收缩。

[0917] 示例91

[0918] 此示例描述了一种柔性和/或弹性透明天线,如图63示意性所示。这种天线可以通过将可选刚性或柔性(和/或弹性)的绝缘基体与以下部件层叠而制成:形式为微条线的远

程供给器,该供给器由薄绝缘层分隔并位于发射器/接收器层下方,该发射器/接收器层由层叠在柔性或弹性基体上的透明定向纳米纤维带制成。这种天线在接收模式下可以由于射频识别 (RFID) 系统。反映本发明实施例的纳米纤维板的透明度,基于纳米纤维板的天线可以是透明的。此透明度可以使得例如下面的与标识相关的条码线可读。该器件构造和部件在图63中示出。所述天线的部件6301包括基体6301、对齐纳米管板发射器/接收器板 6302、纳米管板或纱线阵列供给器6303、以及薄绝缘分隔层6304。板 6302的图案化将允许调节天线的频率。这种可选弹性的天线可以制成为一种均匀的尺寸,然后拉伸以获得期望尺寸和期望天线特性。

[0919] 本文引用的所有专利和公开文献通过引用而结合在此。通过这样描述本发明,将清楚同样的发明可以以许多方式变化。这些变化不应认为是本发明精神和范围的偏离,本领域技术人员清楚的所有这些修改都应包括在以下权利要求的范围内。

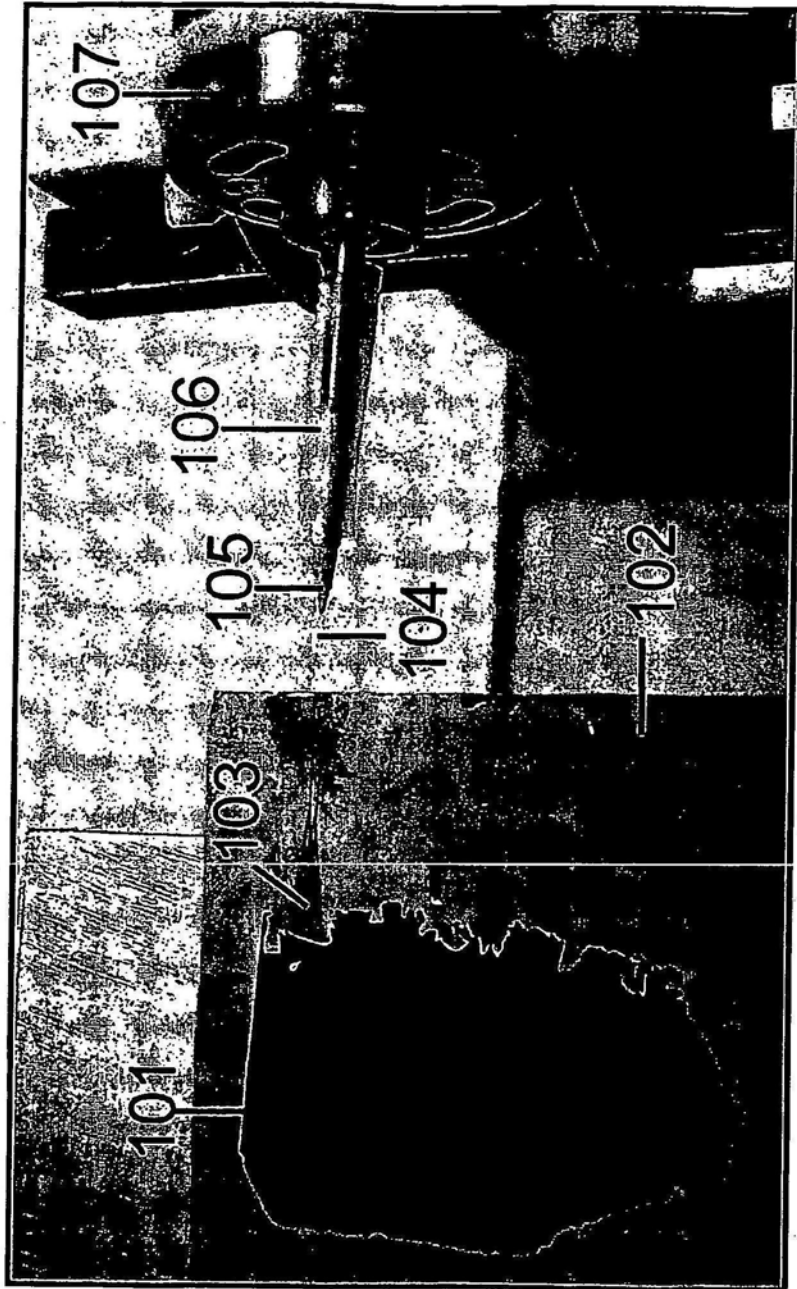


图1

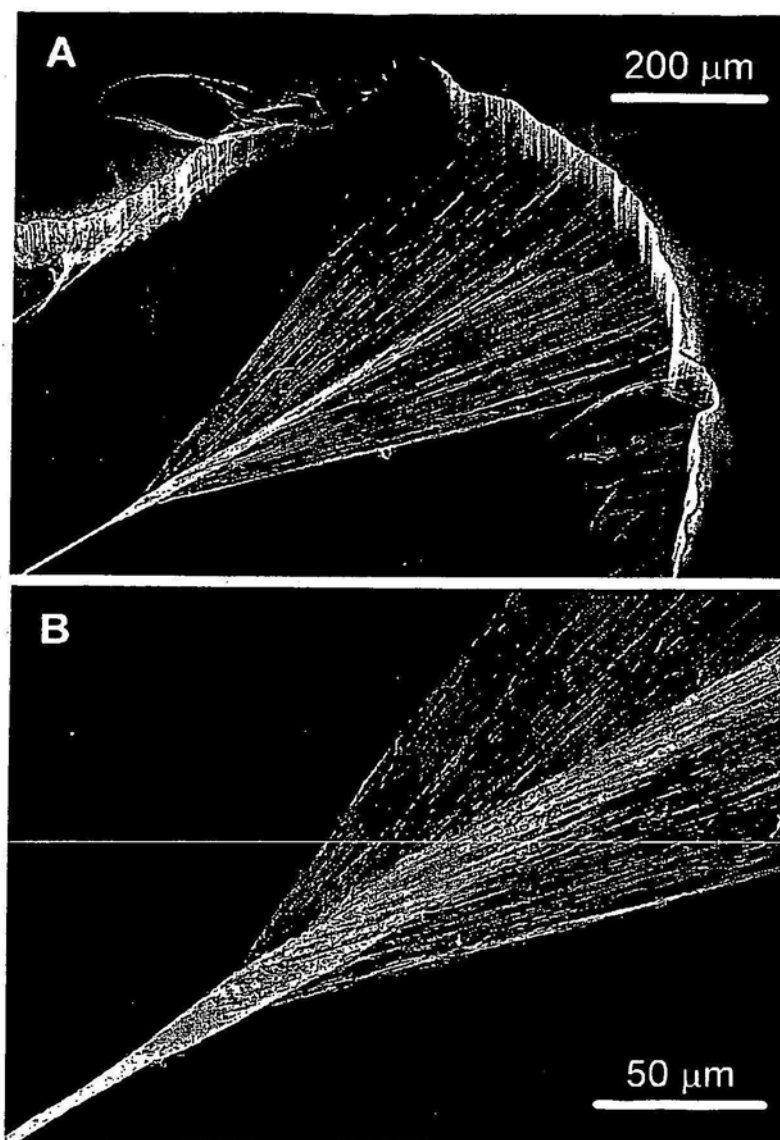


图2

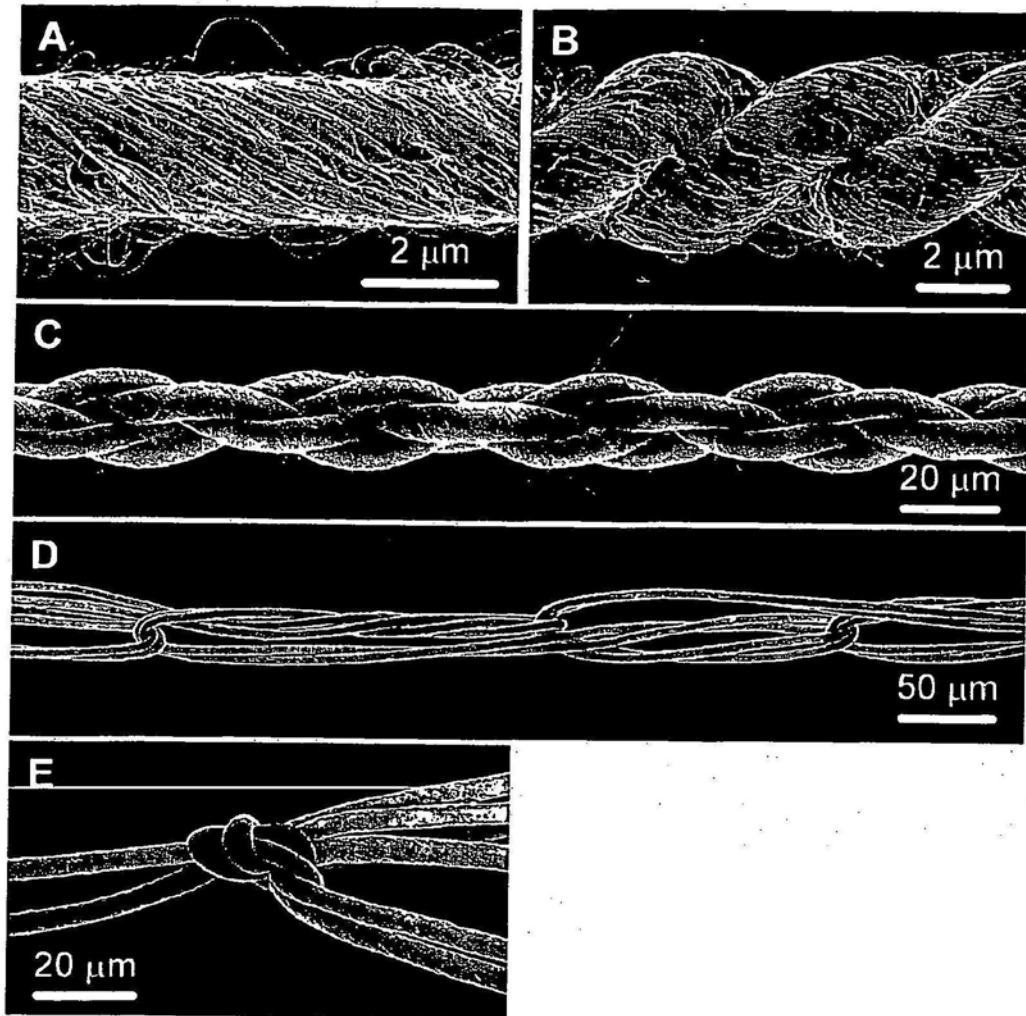


图3

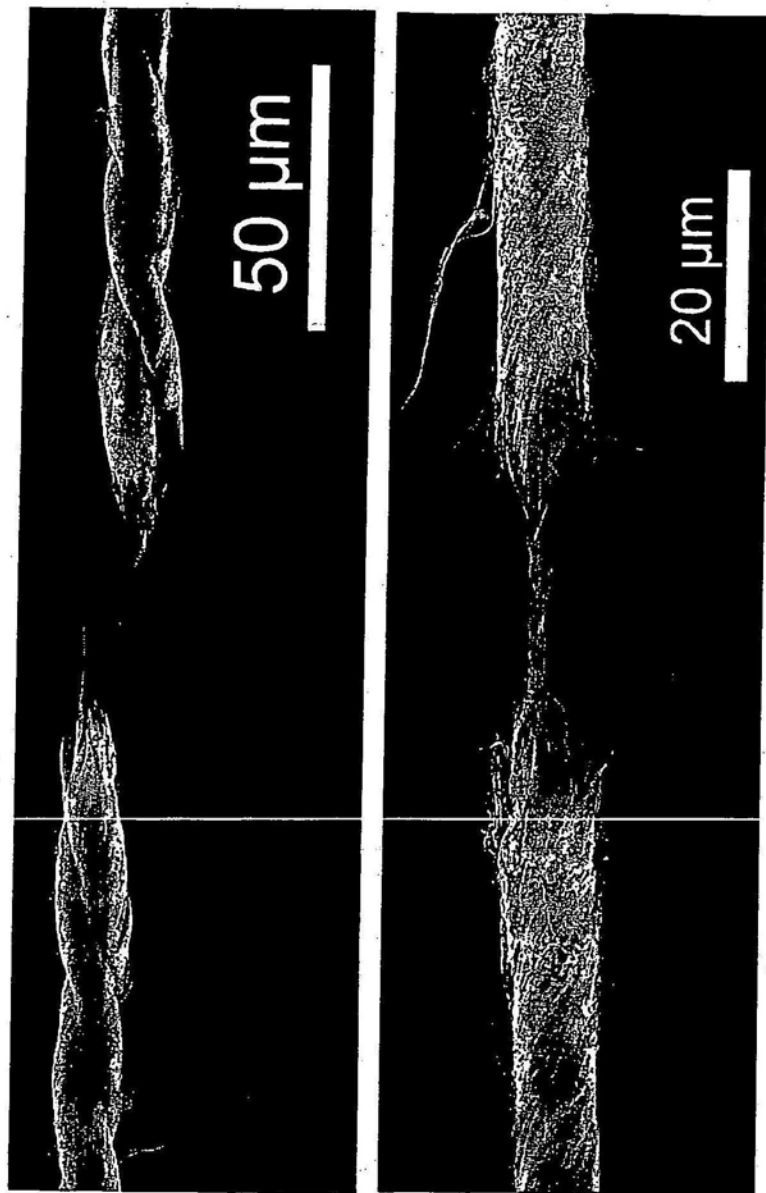


图4

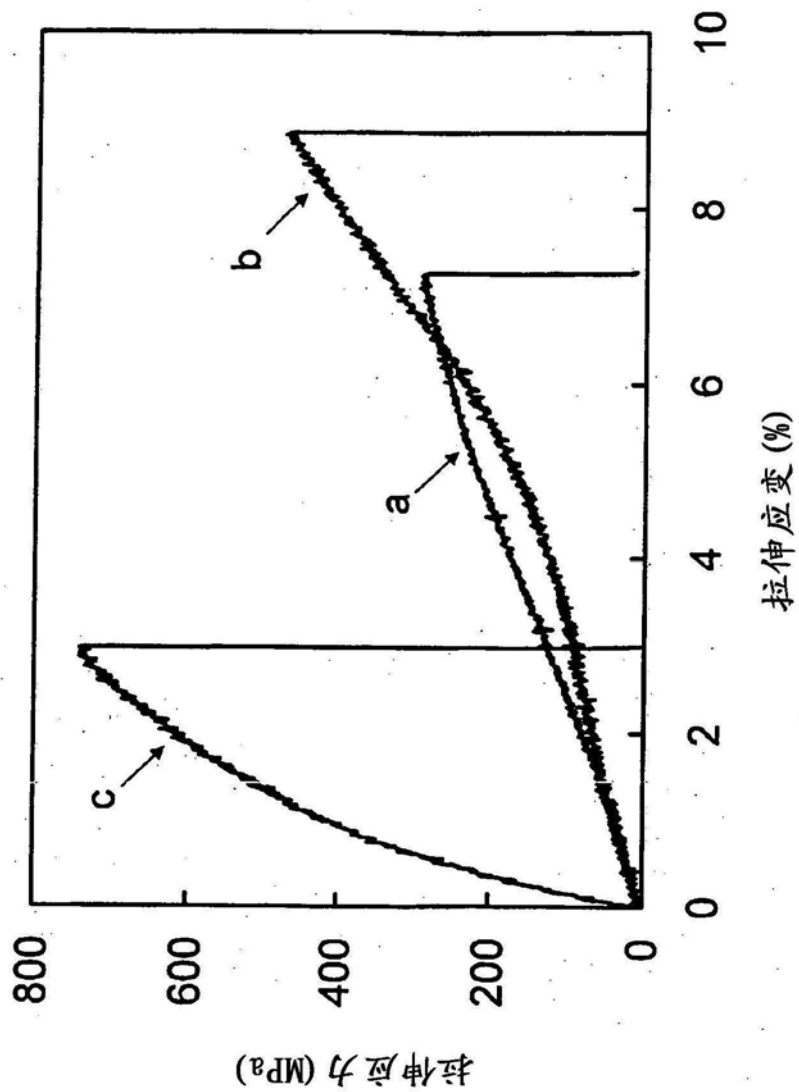


图5

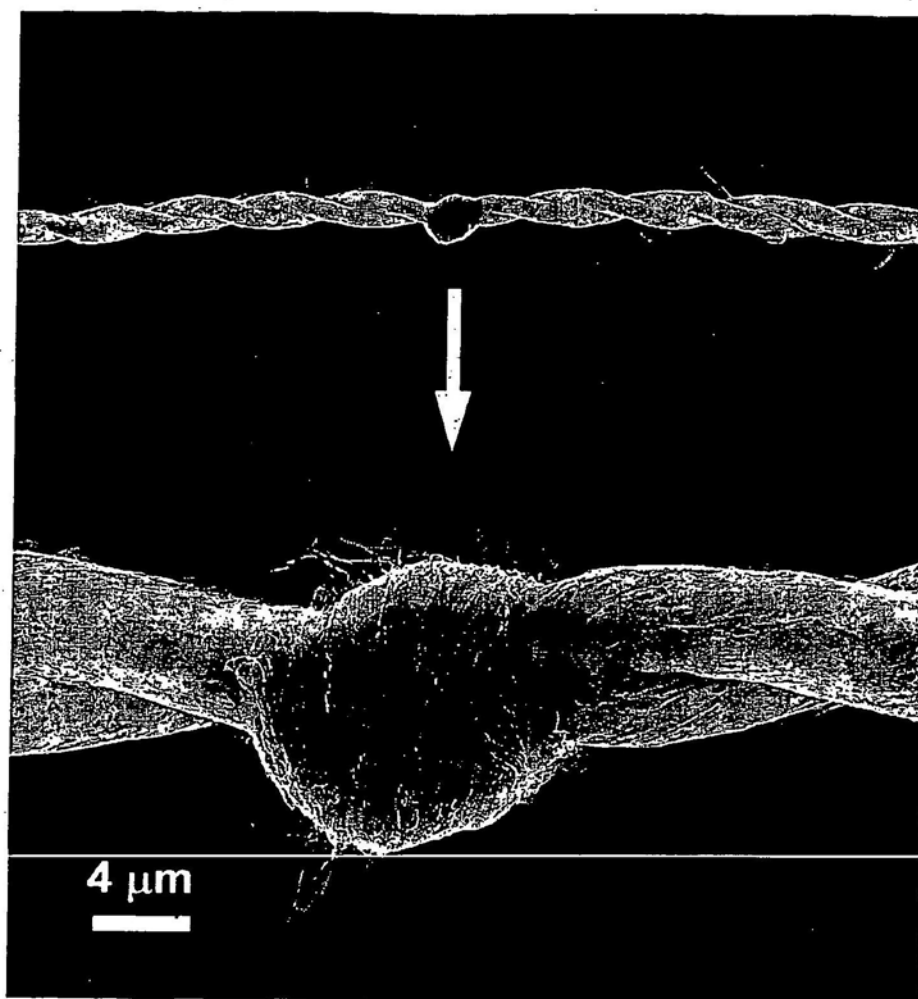


图6

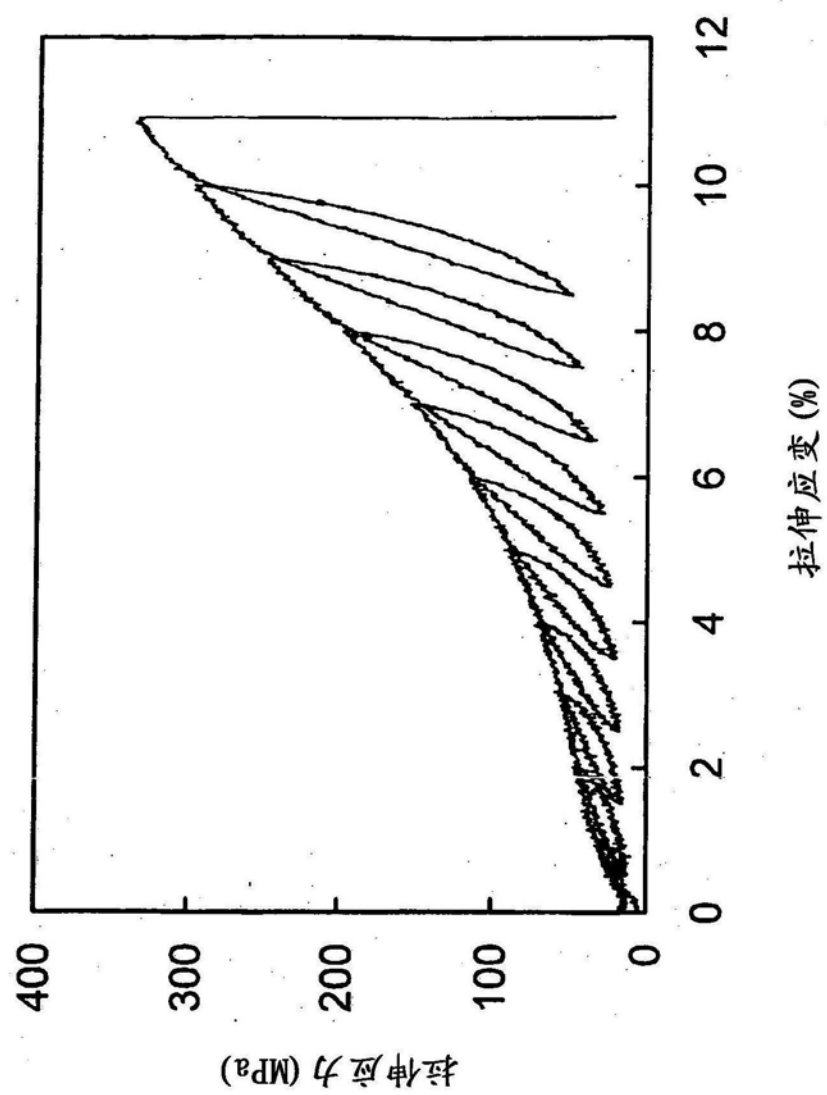


图7

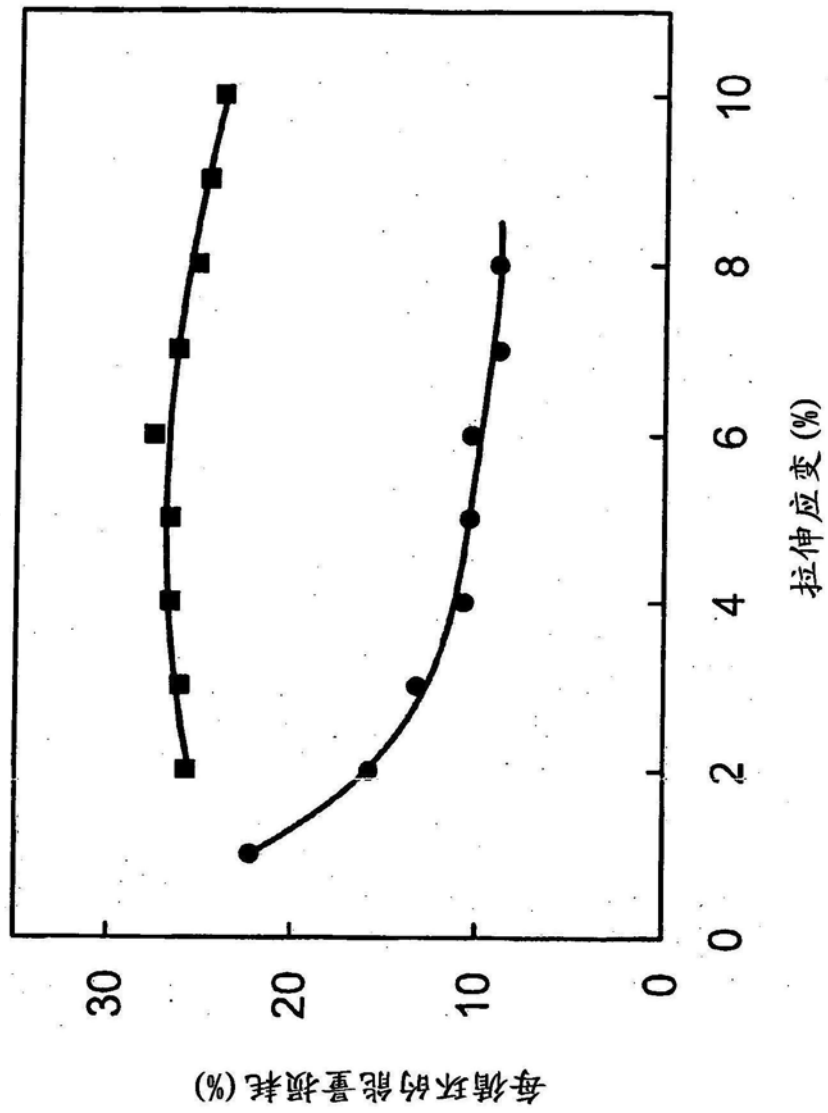


图8

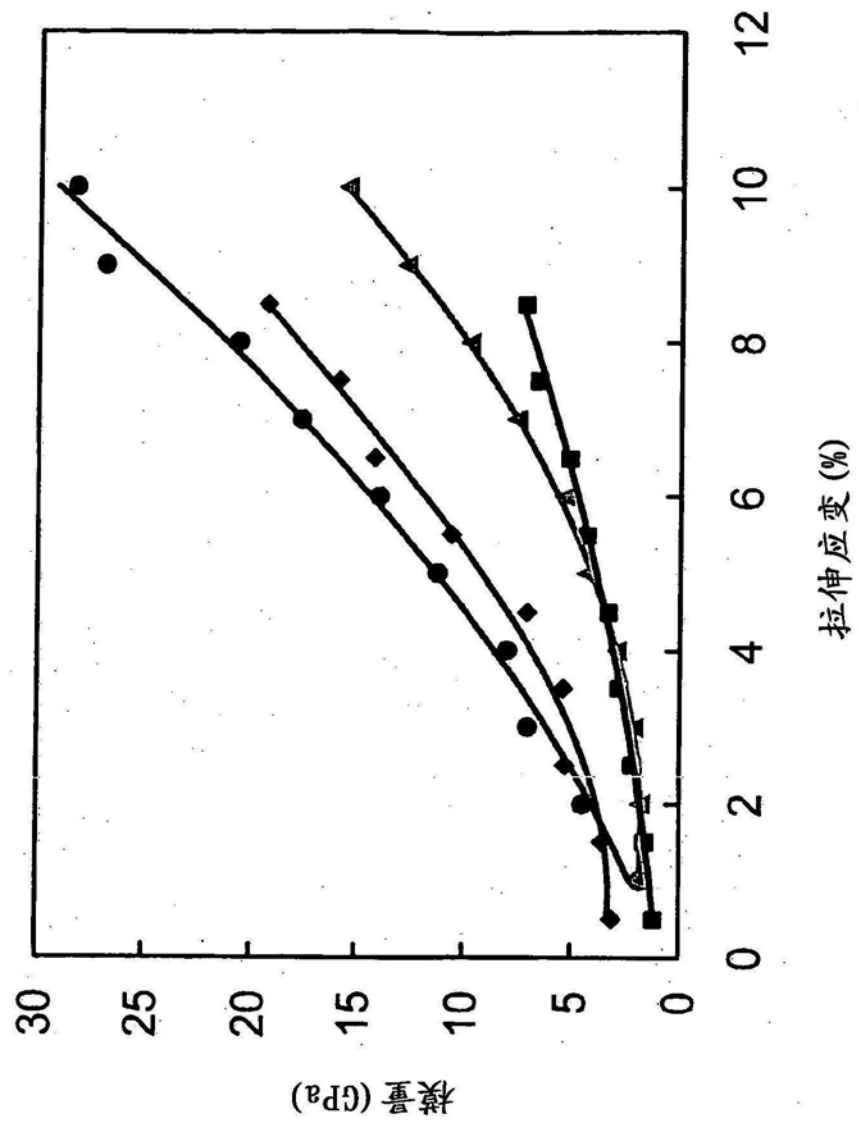


图6

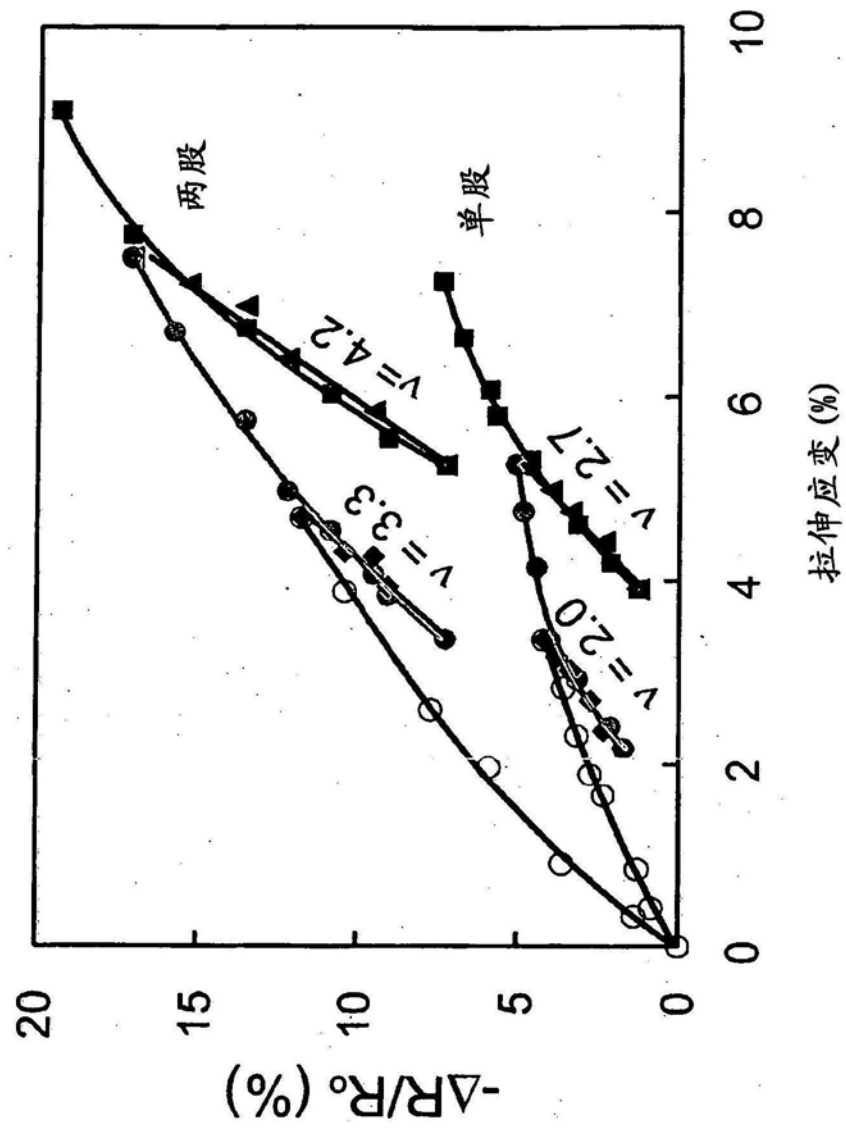


图10

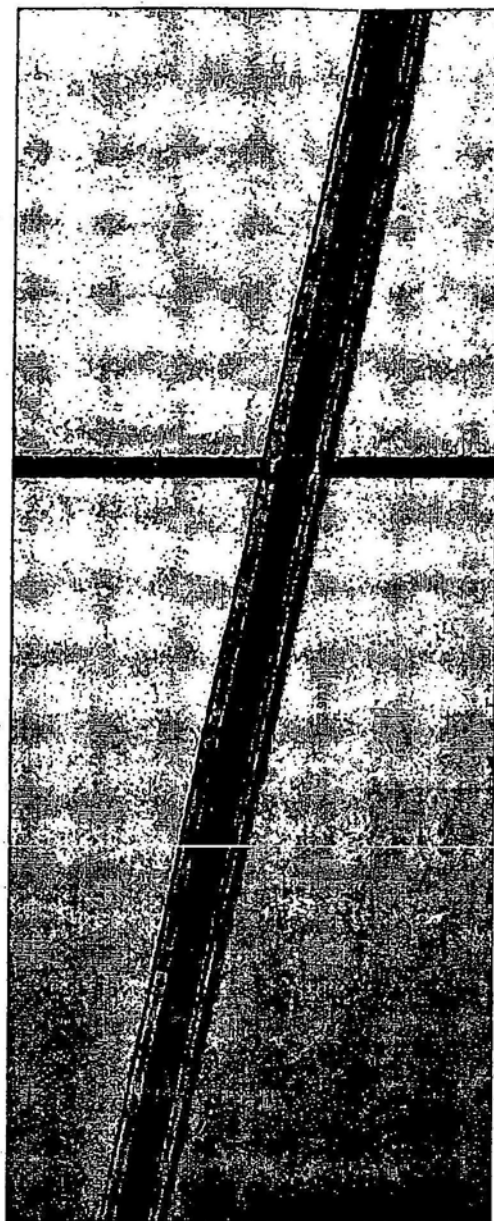


图11

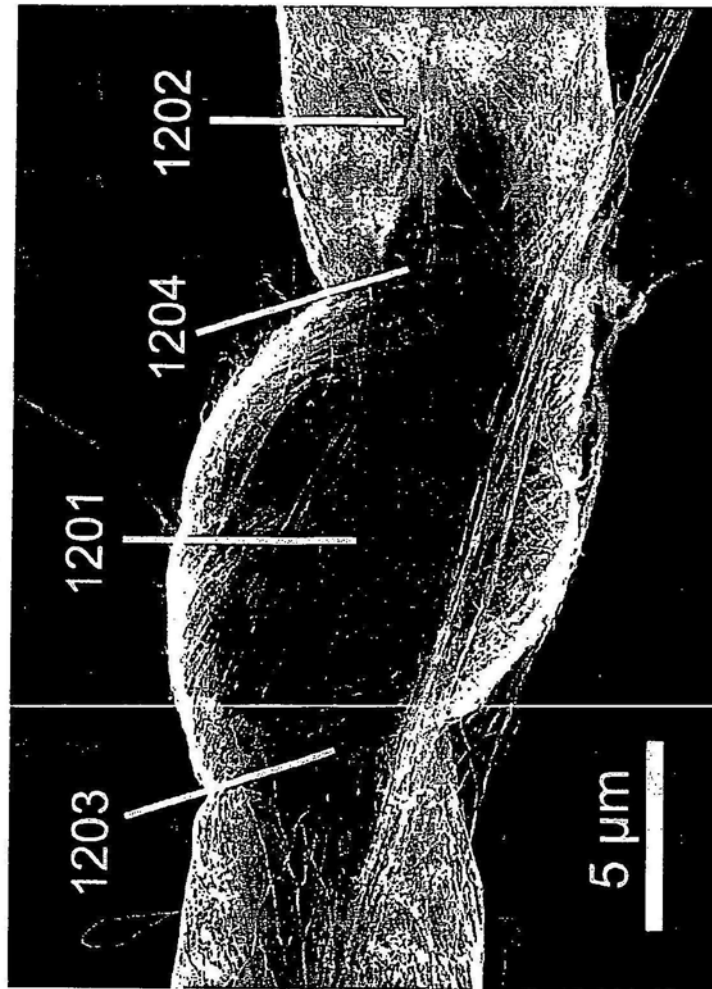


图12

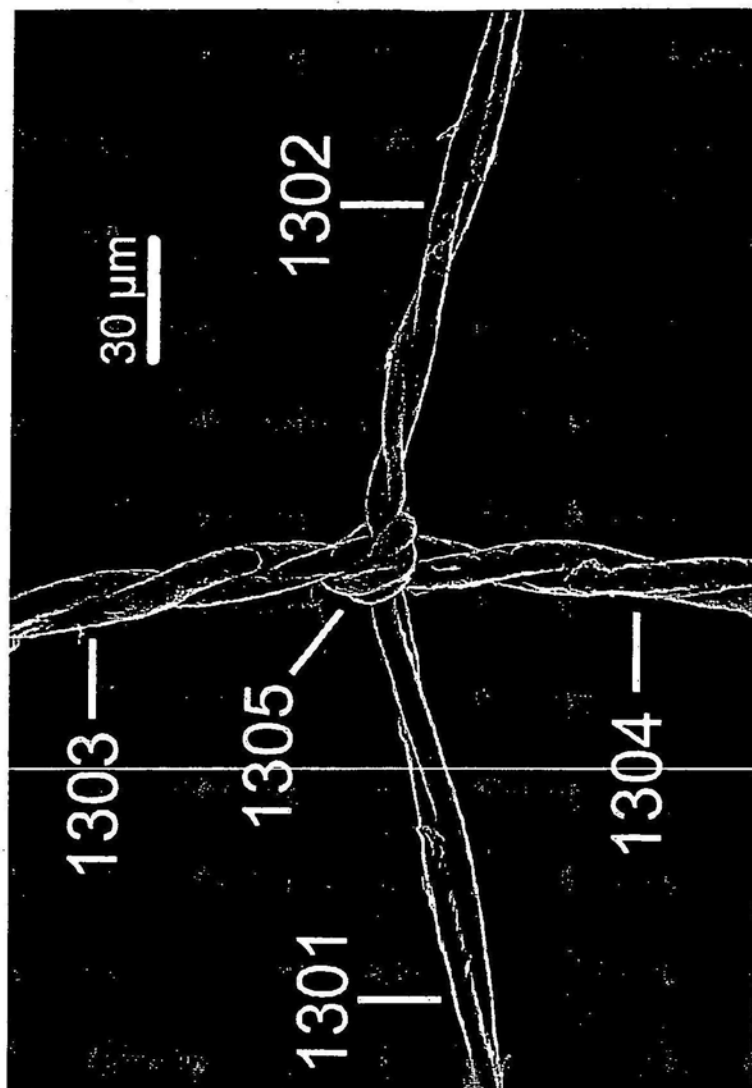


图13

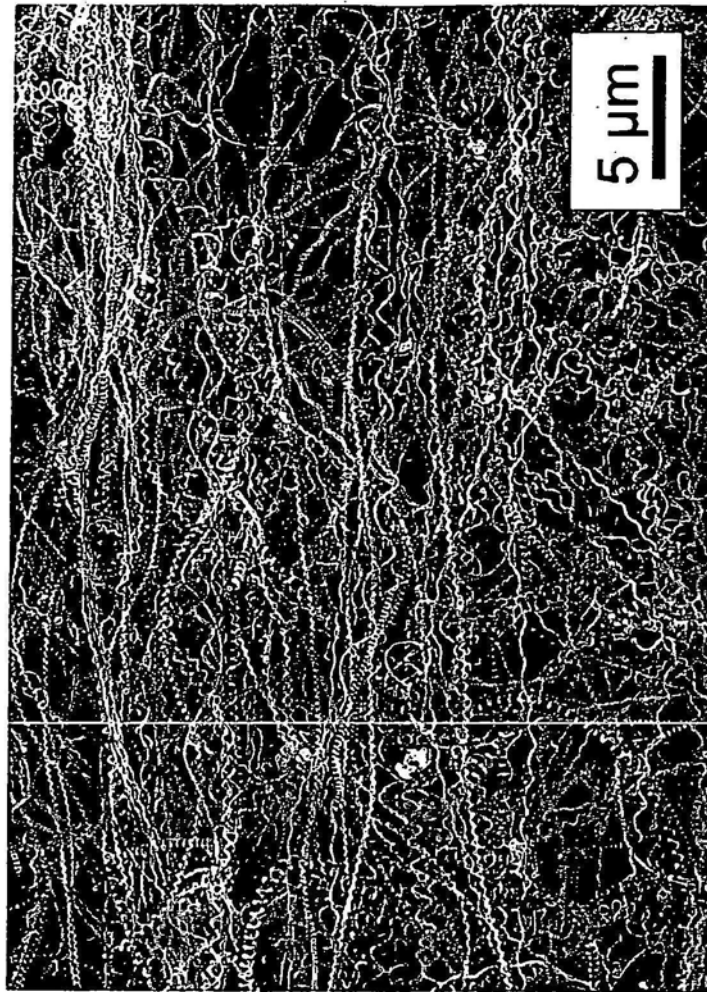


图14

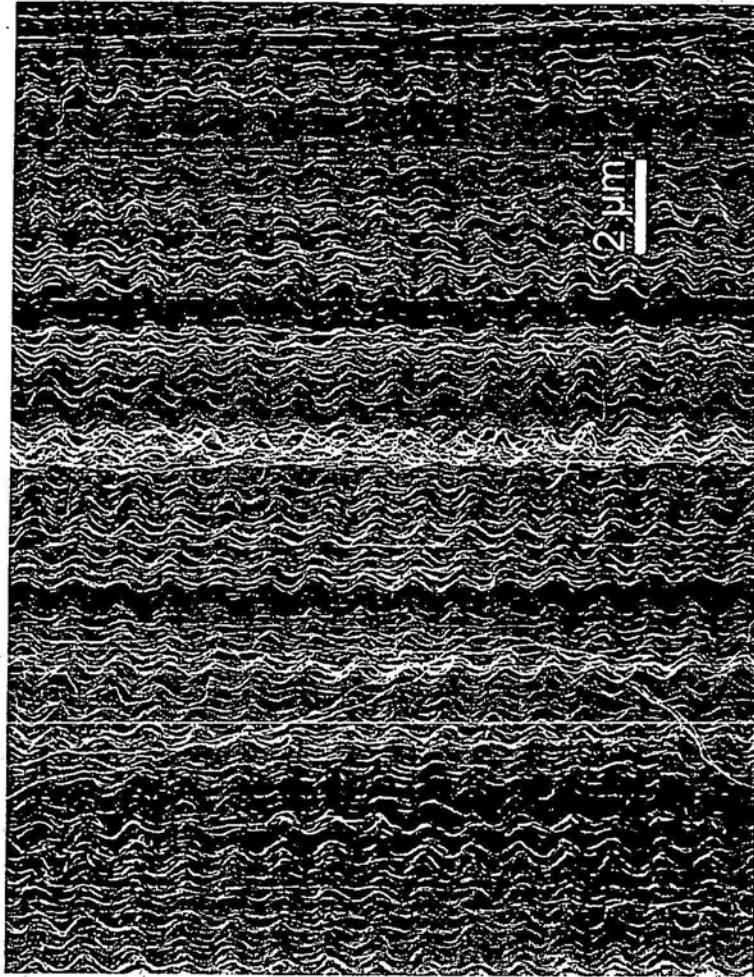


图15

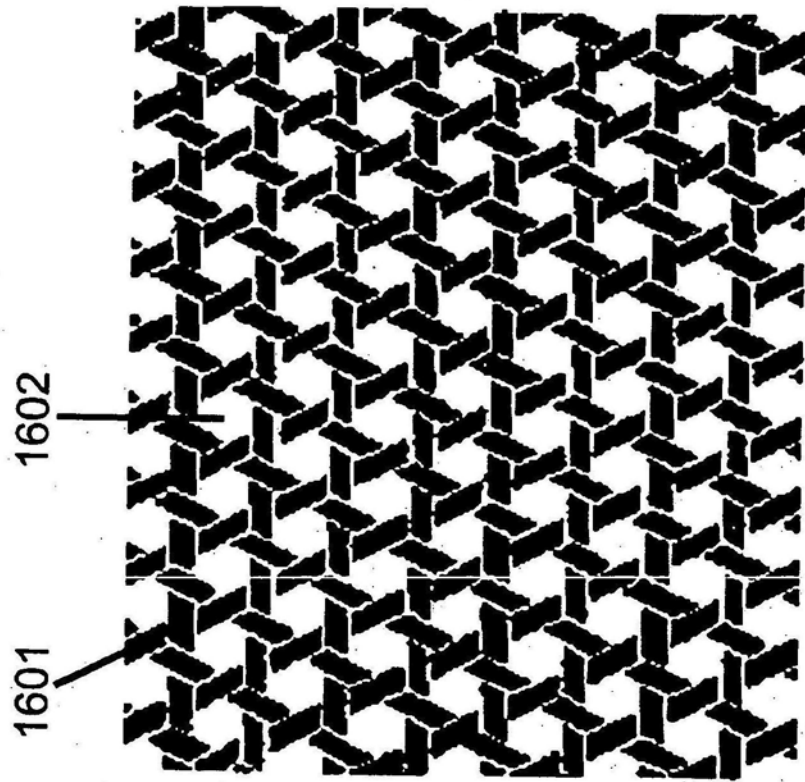


图16

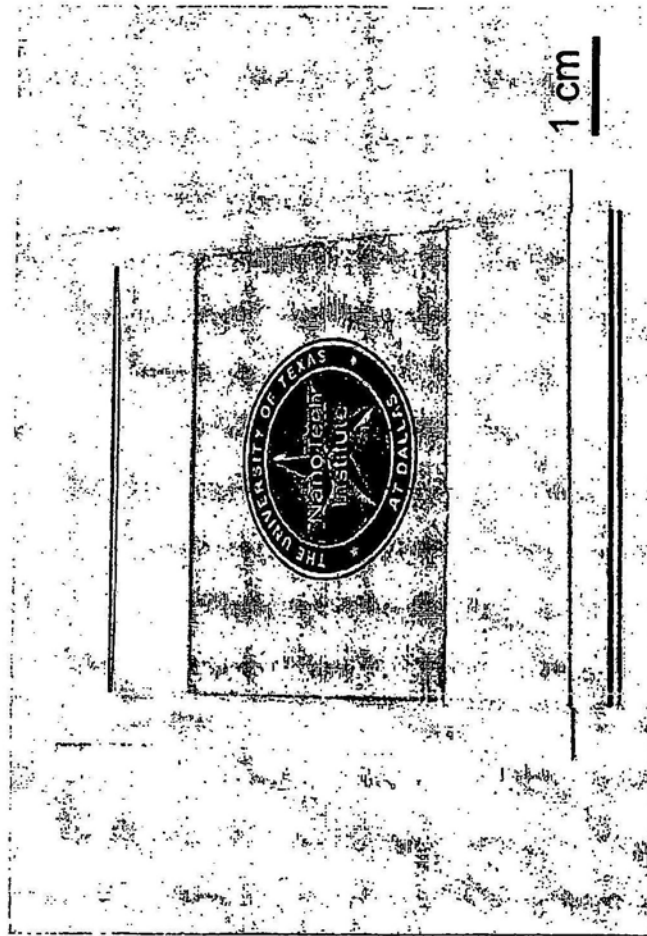


图17

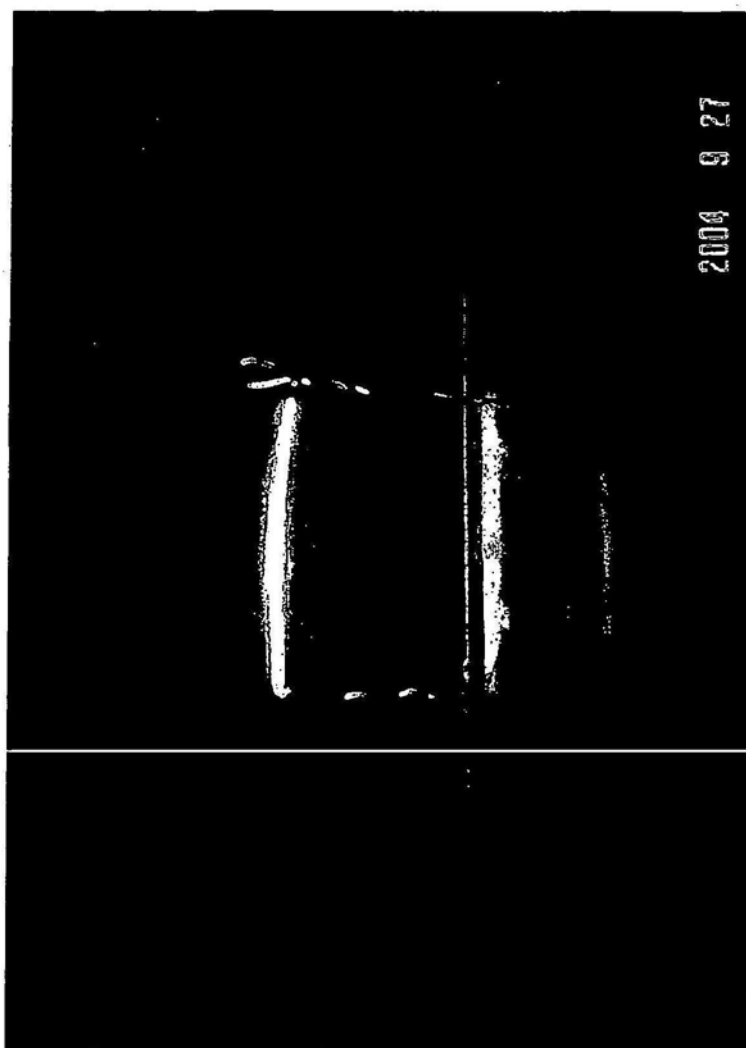


图18

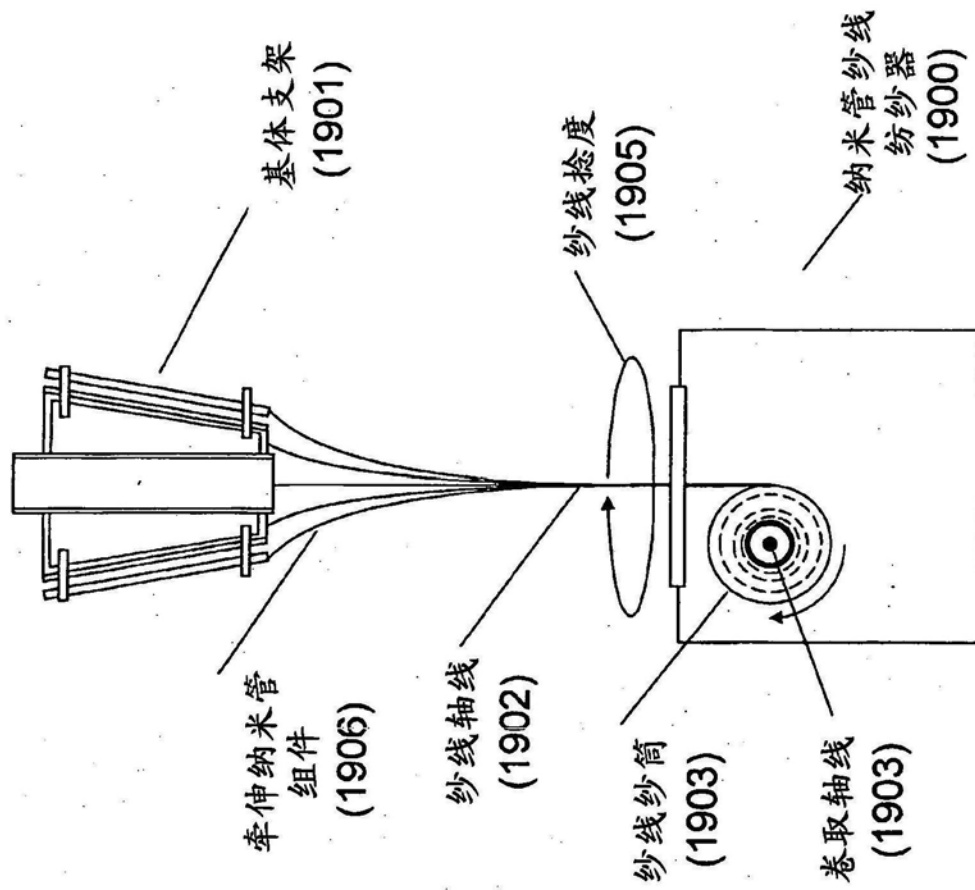


图19

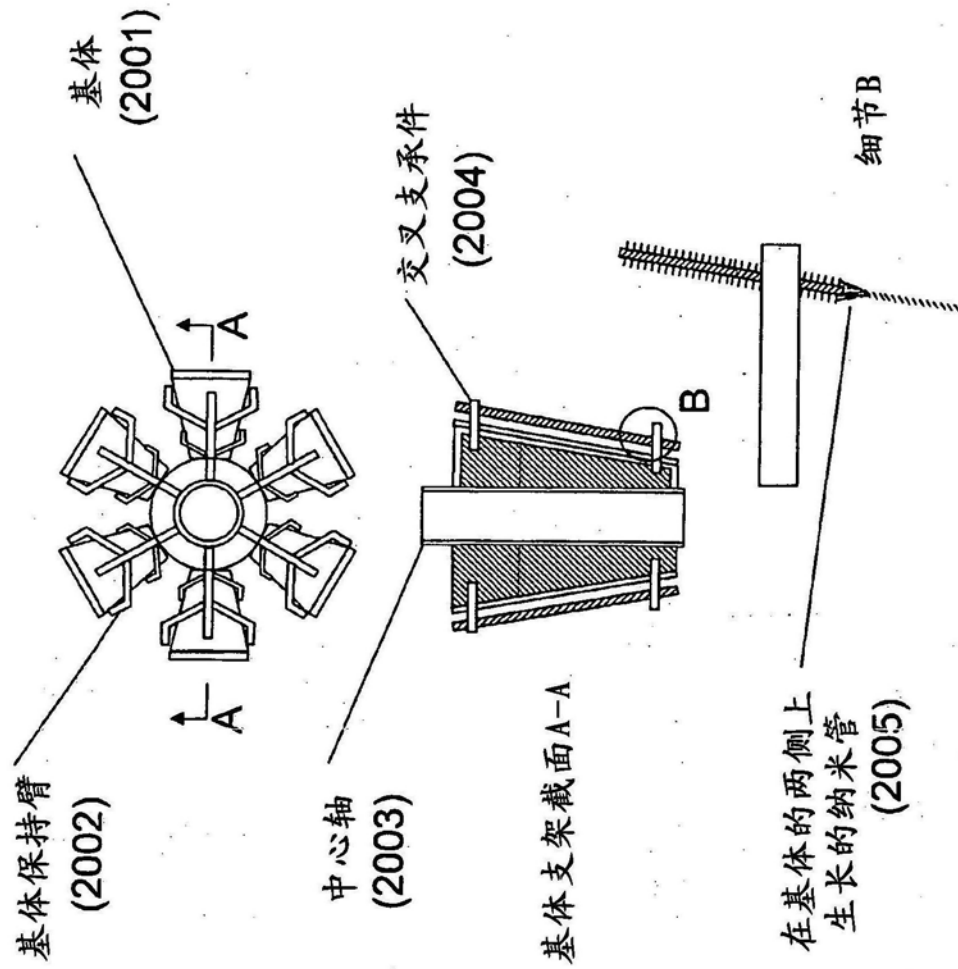


图20

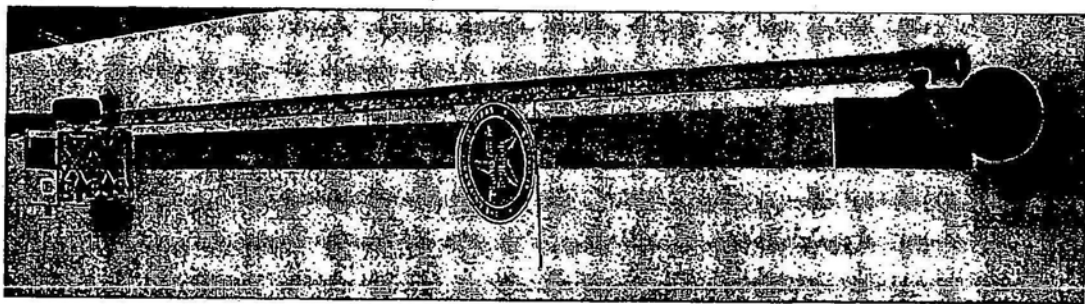


图21

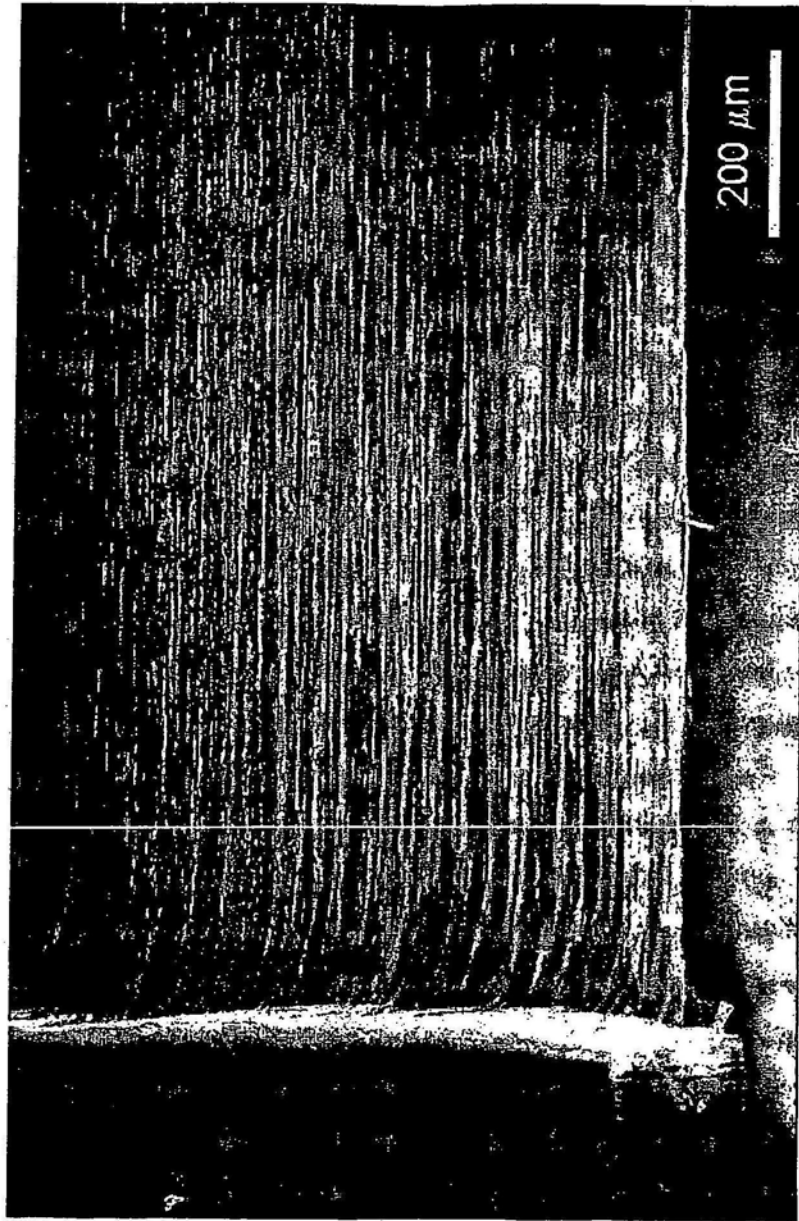


图22

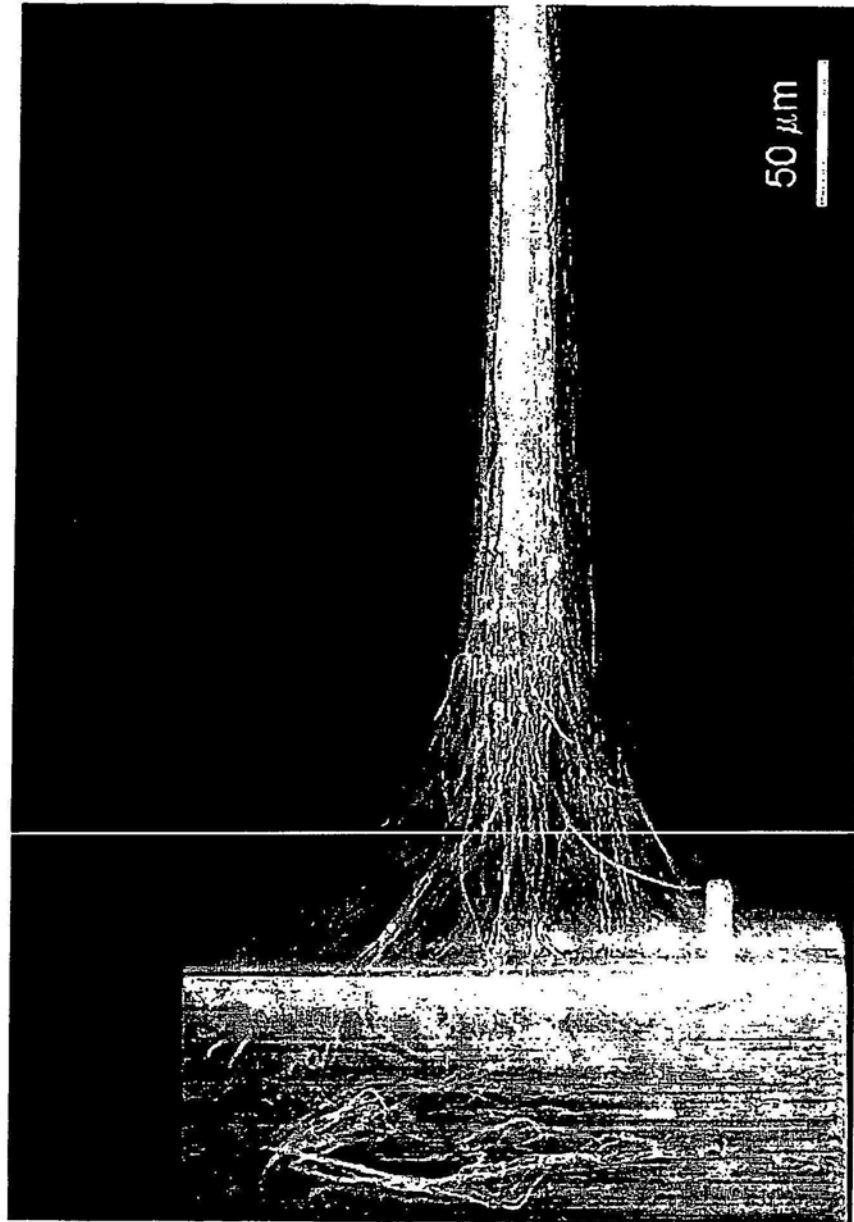


图23

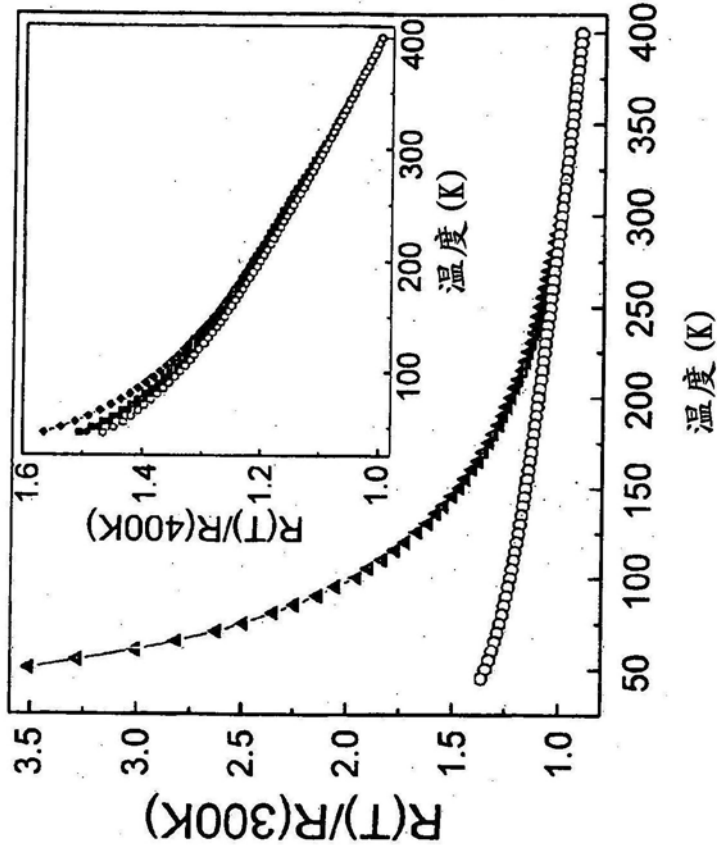


图24

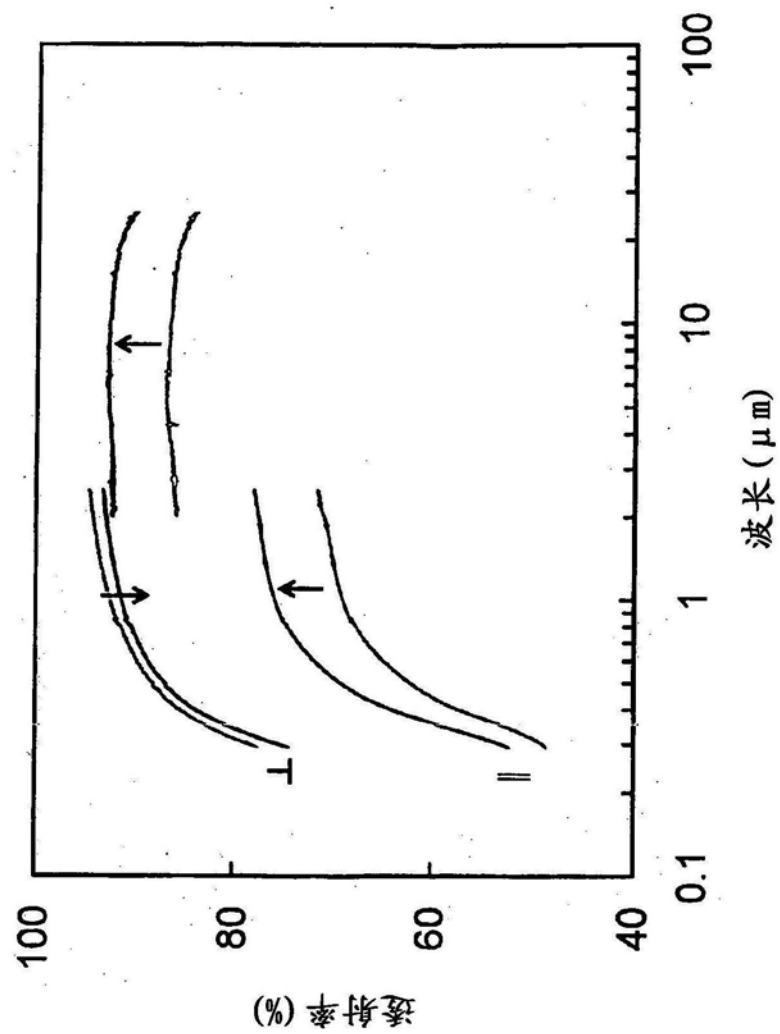


图25

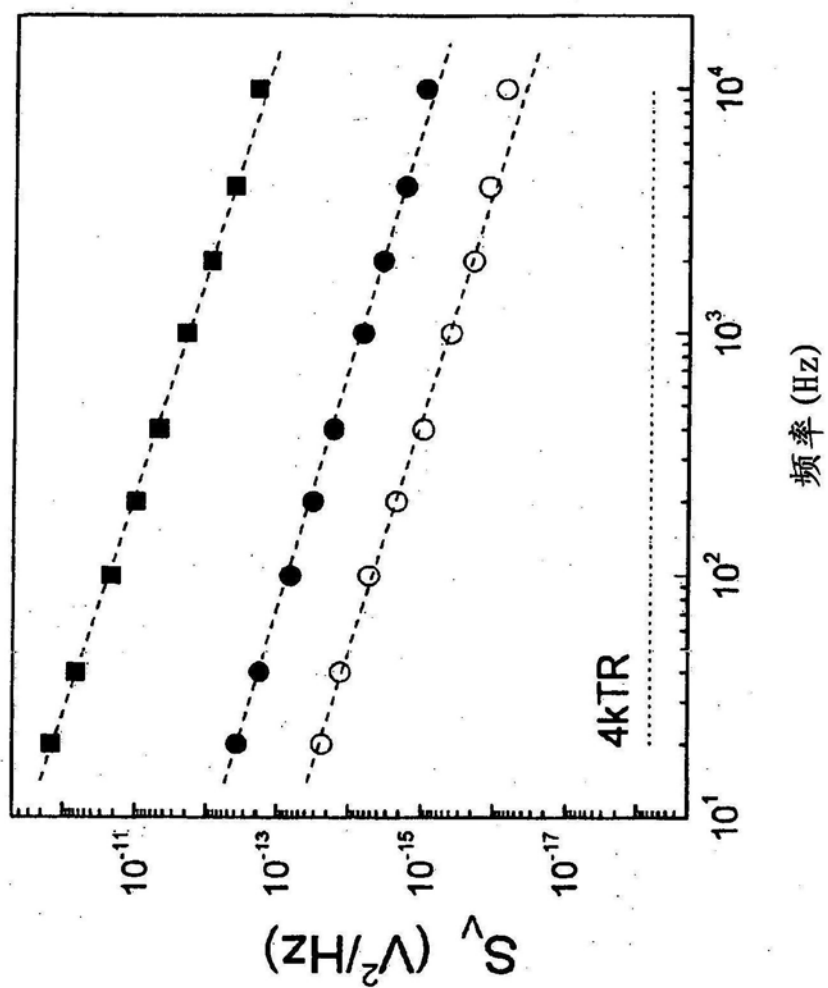


图26

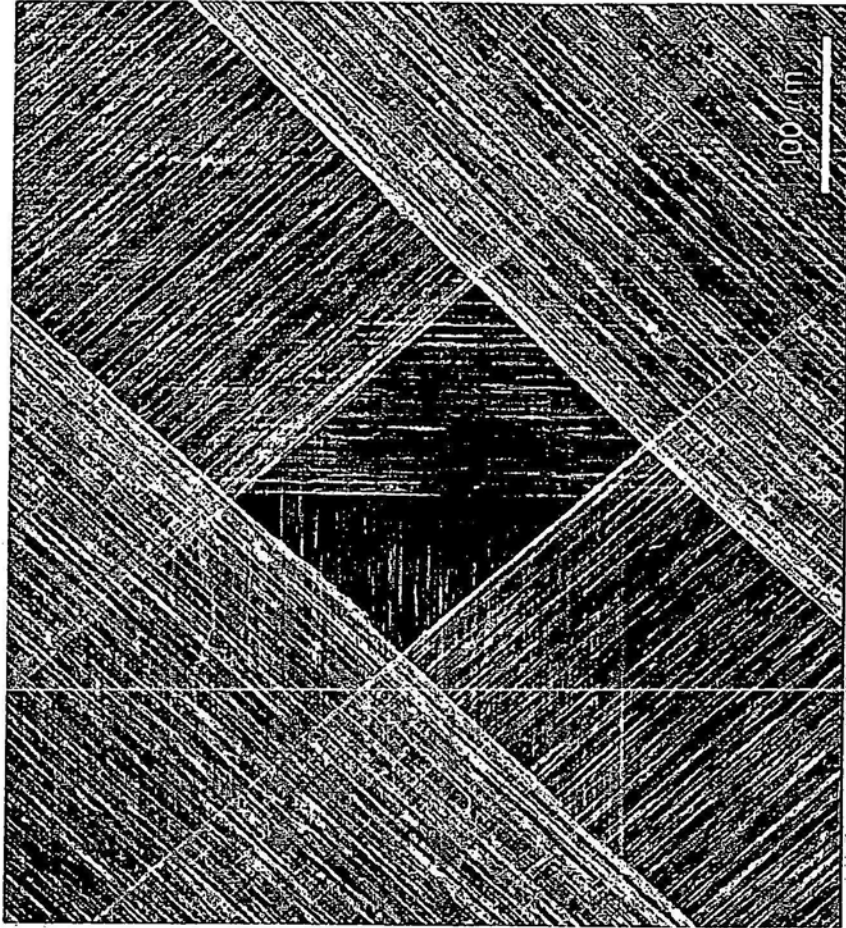


图27

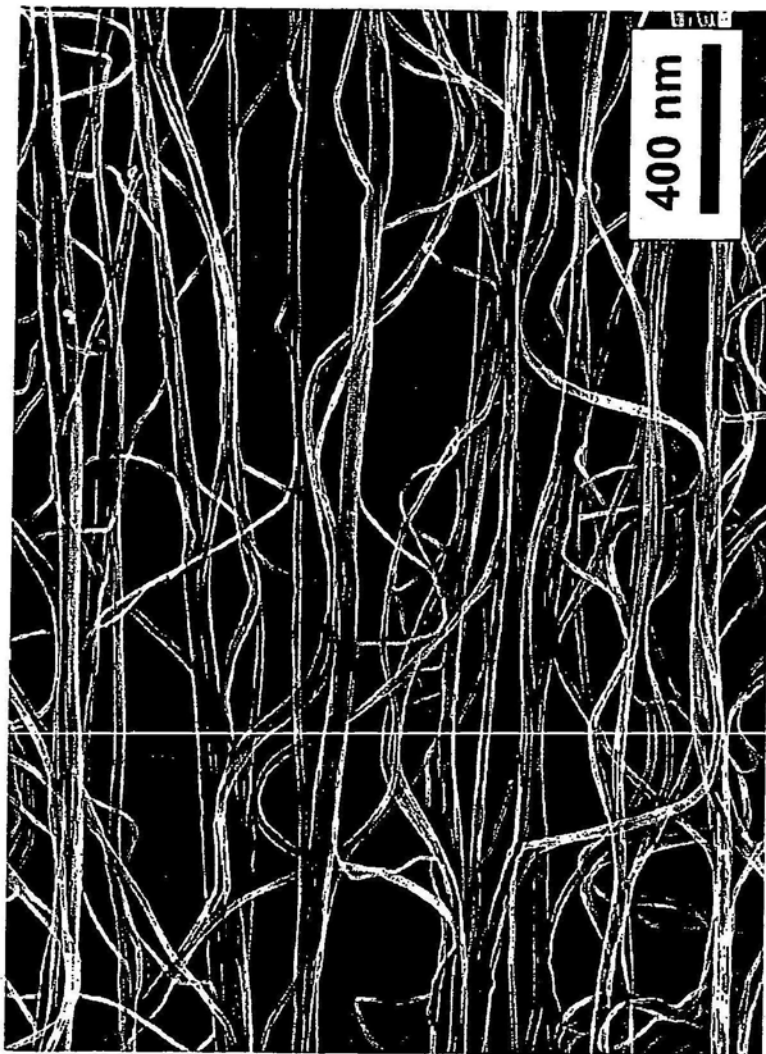


图28

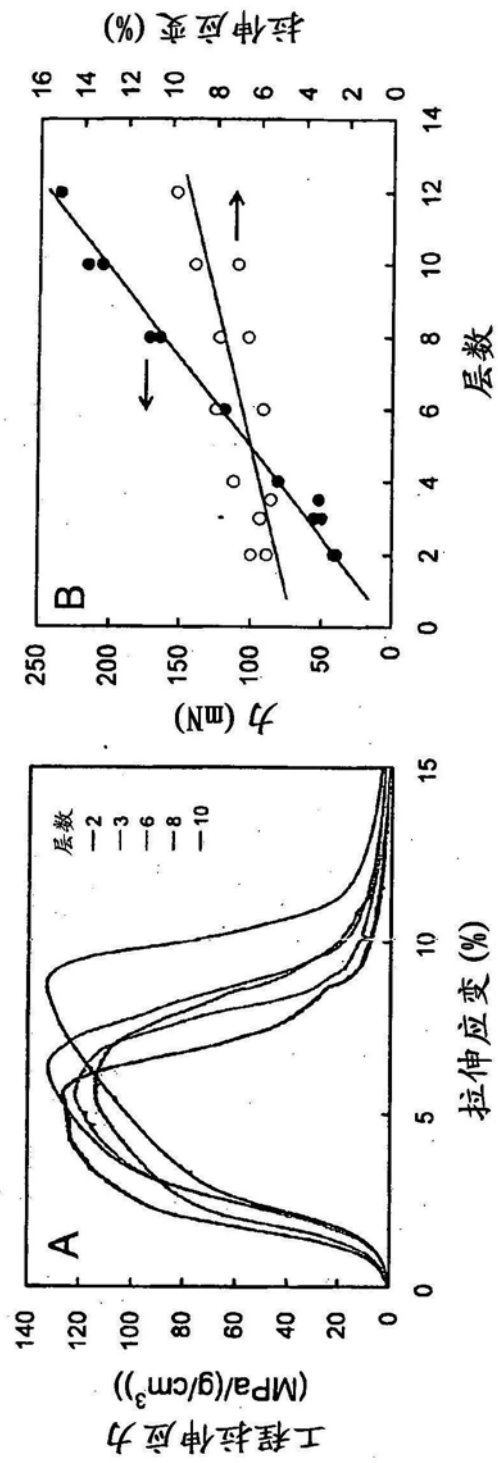


图29

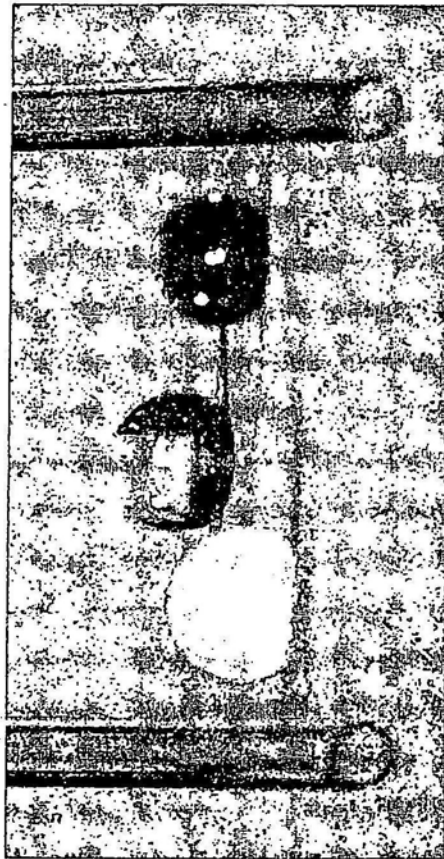


图30

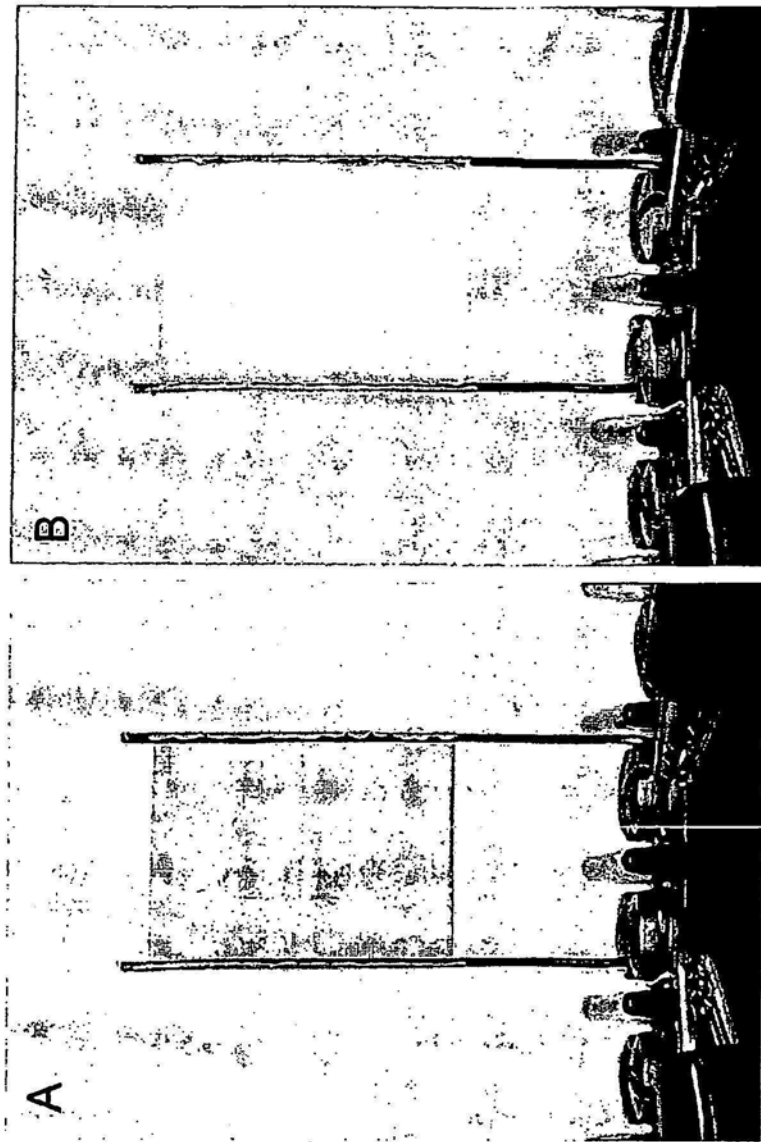


图31

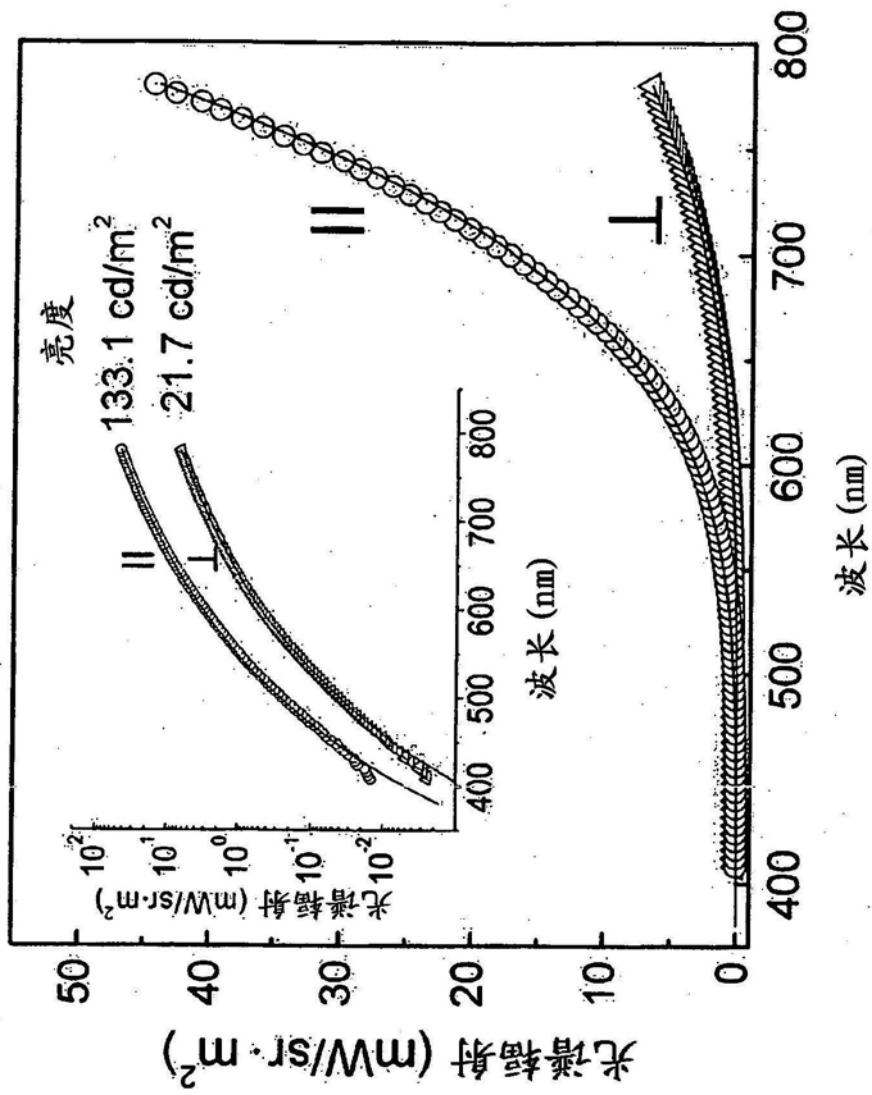


图32

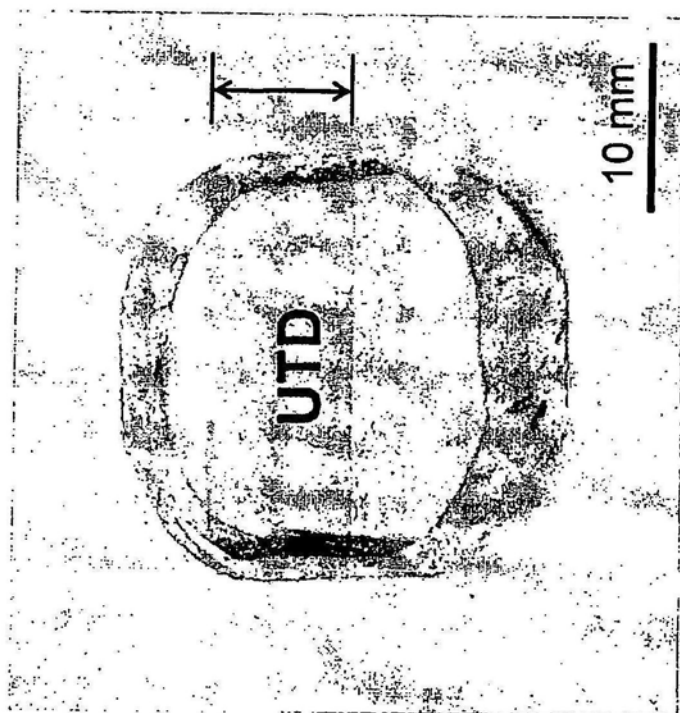


图33

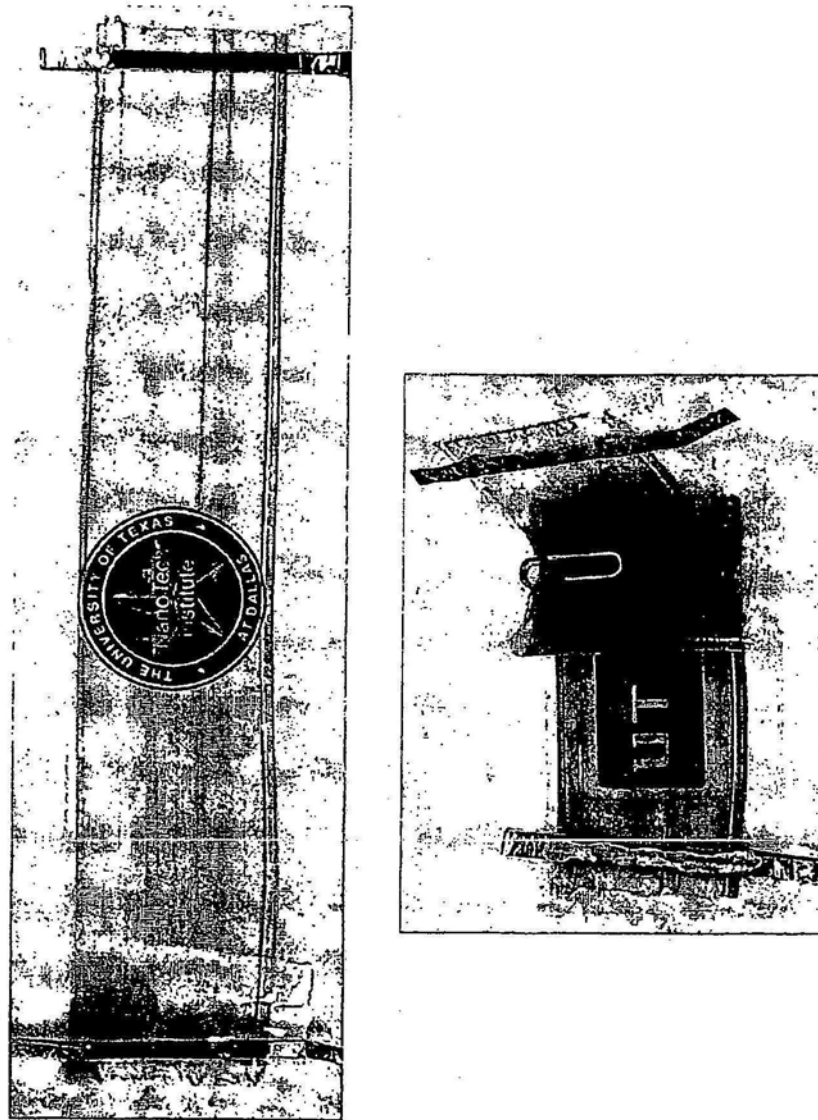


图34

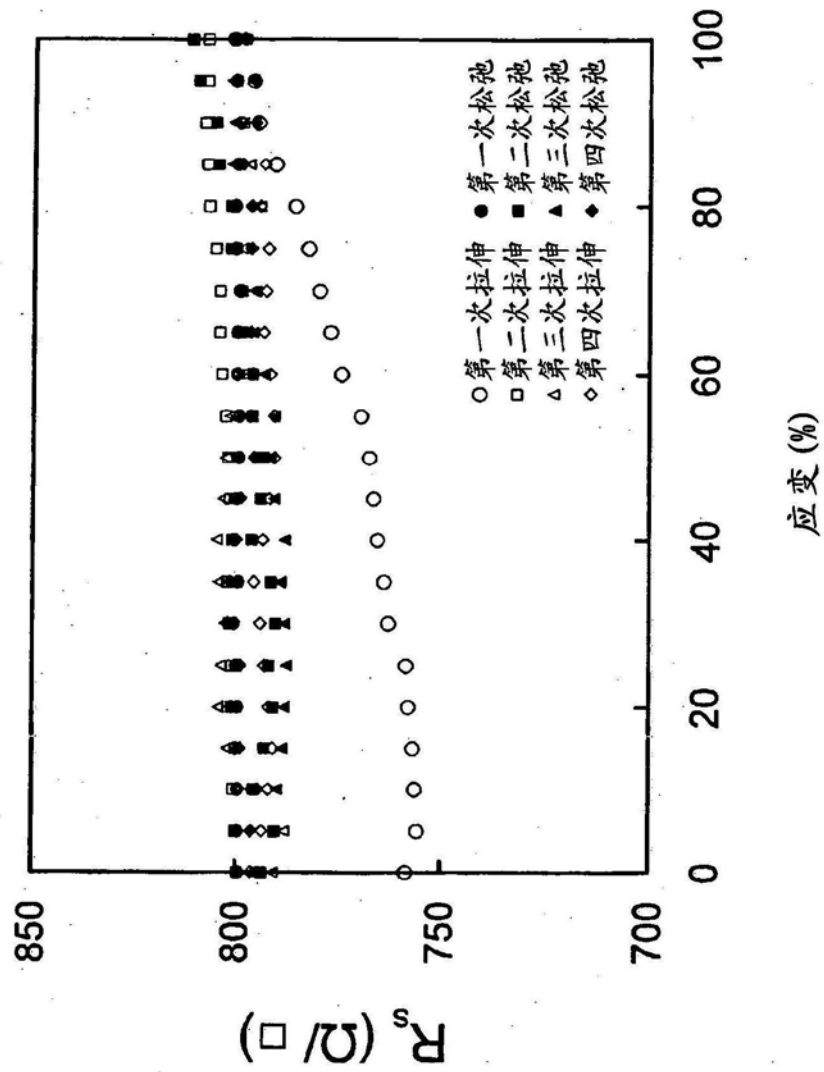


图35

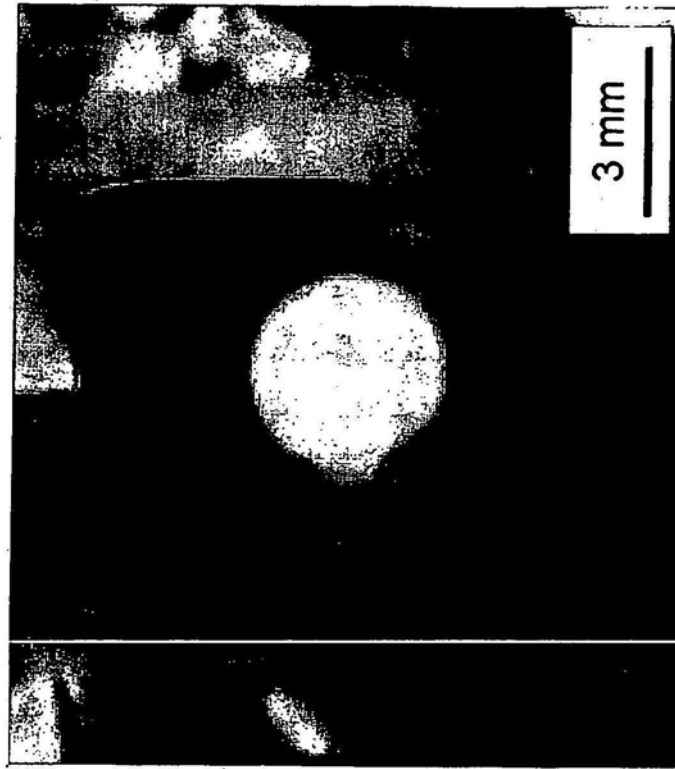


图36

图像转移到多孔纸之后非多孔纸上
的致密化碳MWNT板

印到多孔纸上的碳MWNT

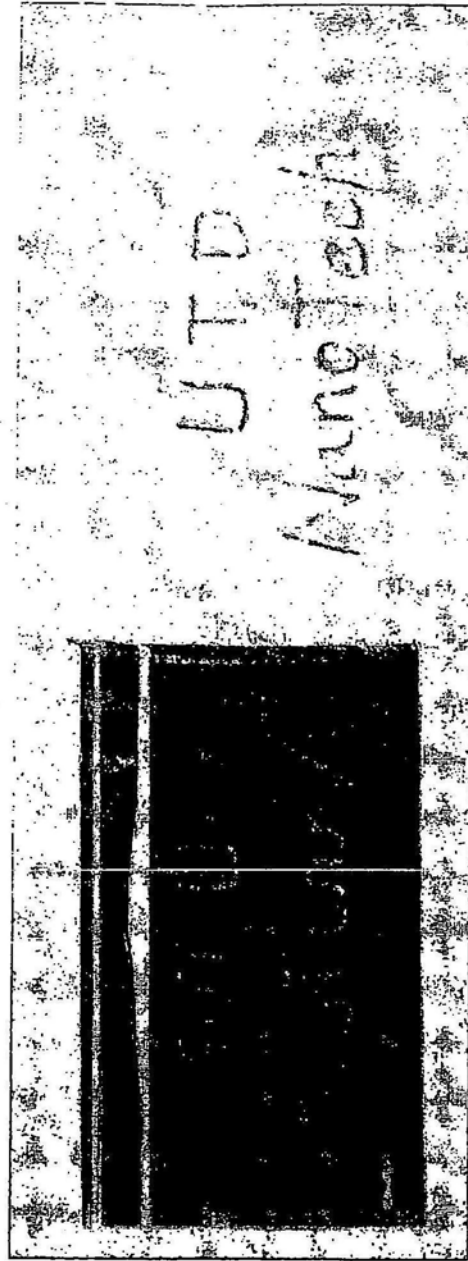


图37

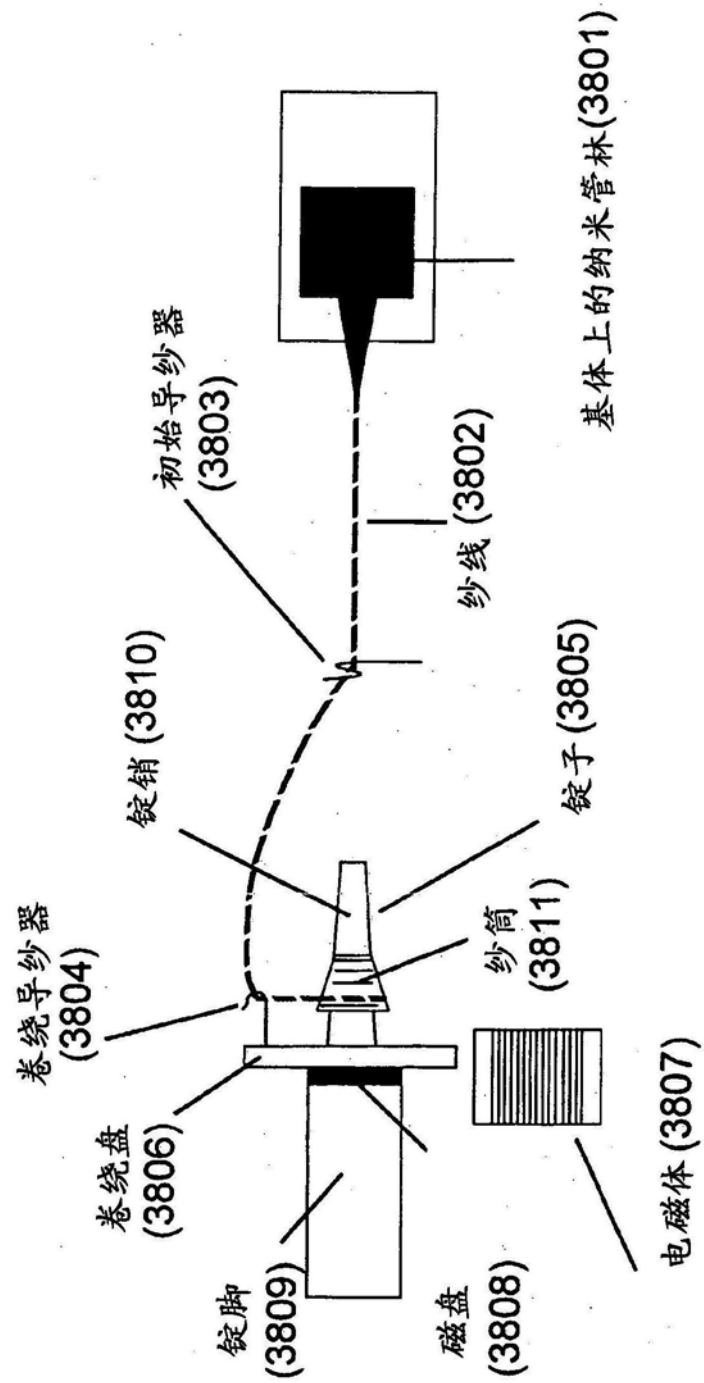


图38

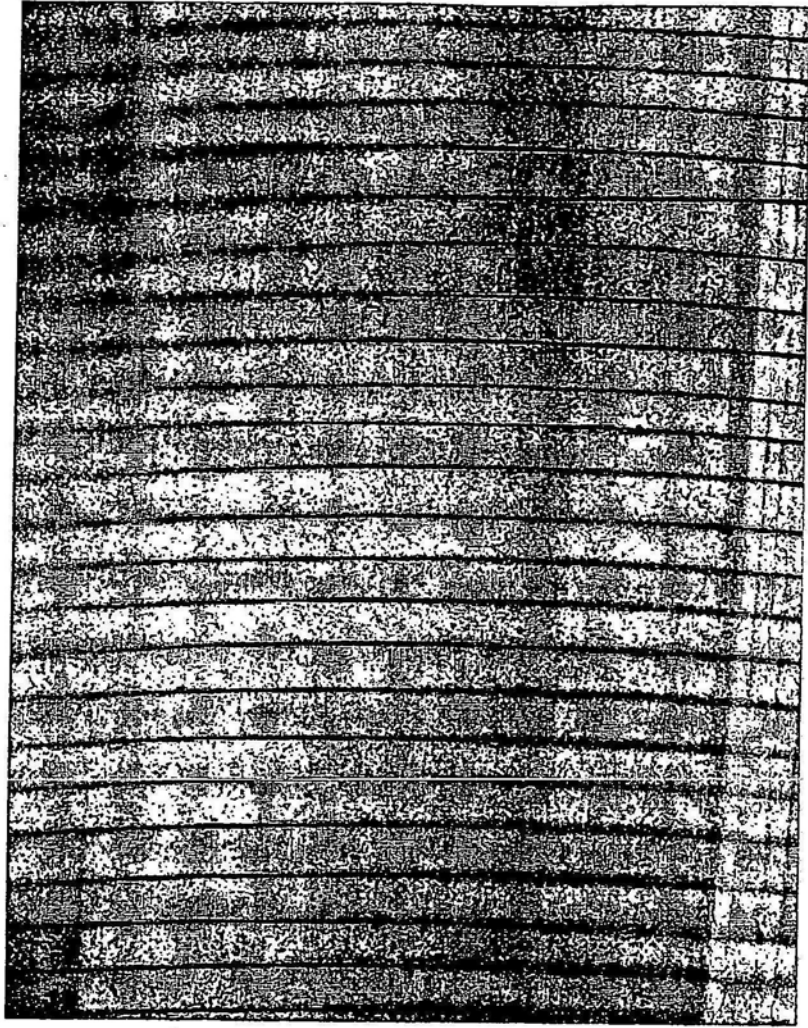


图39

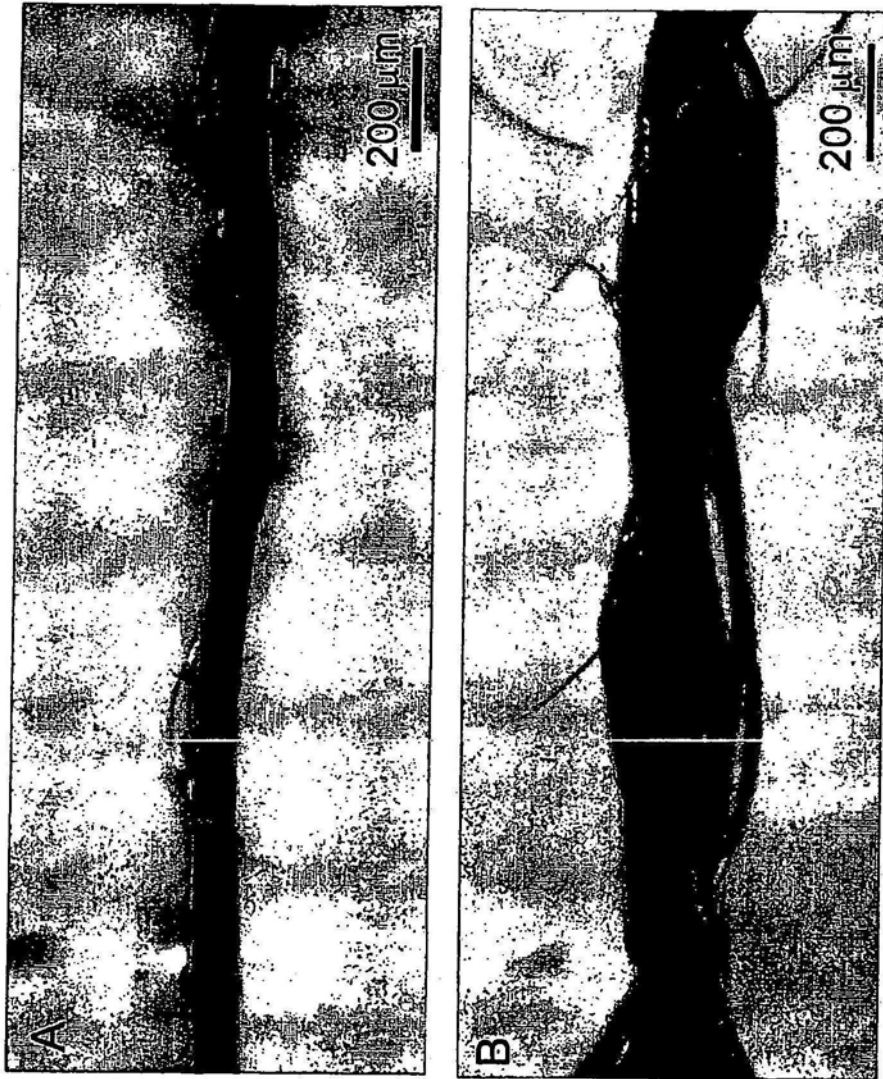


图40

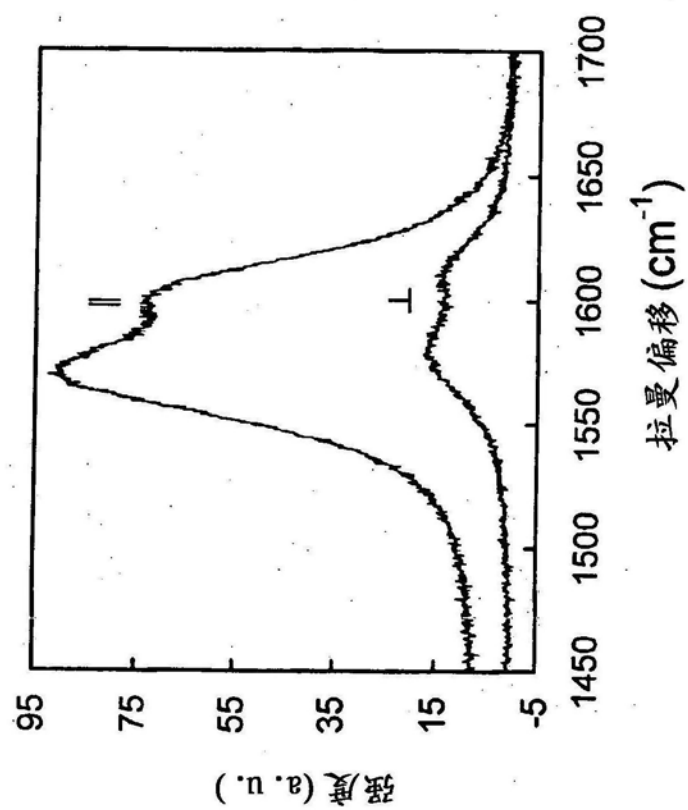


图41

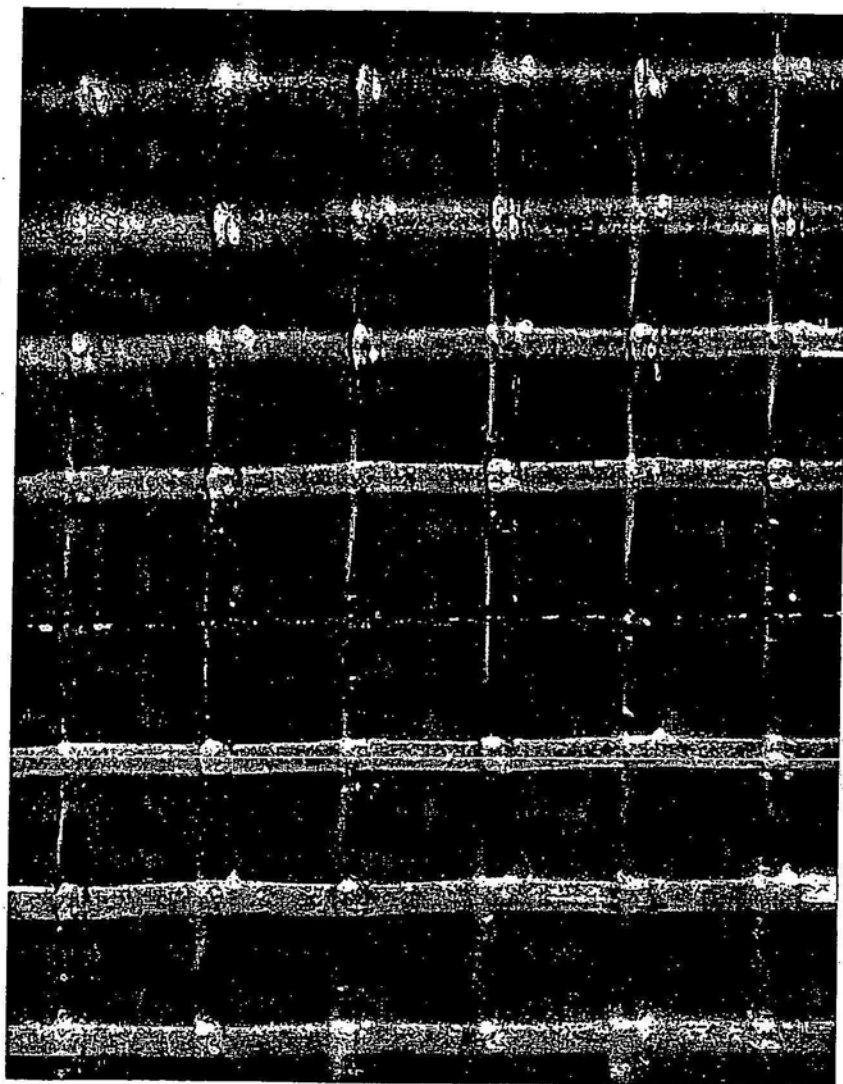


图42

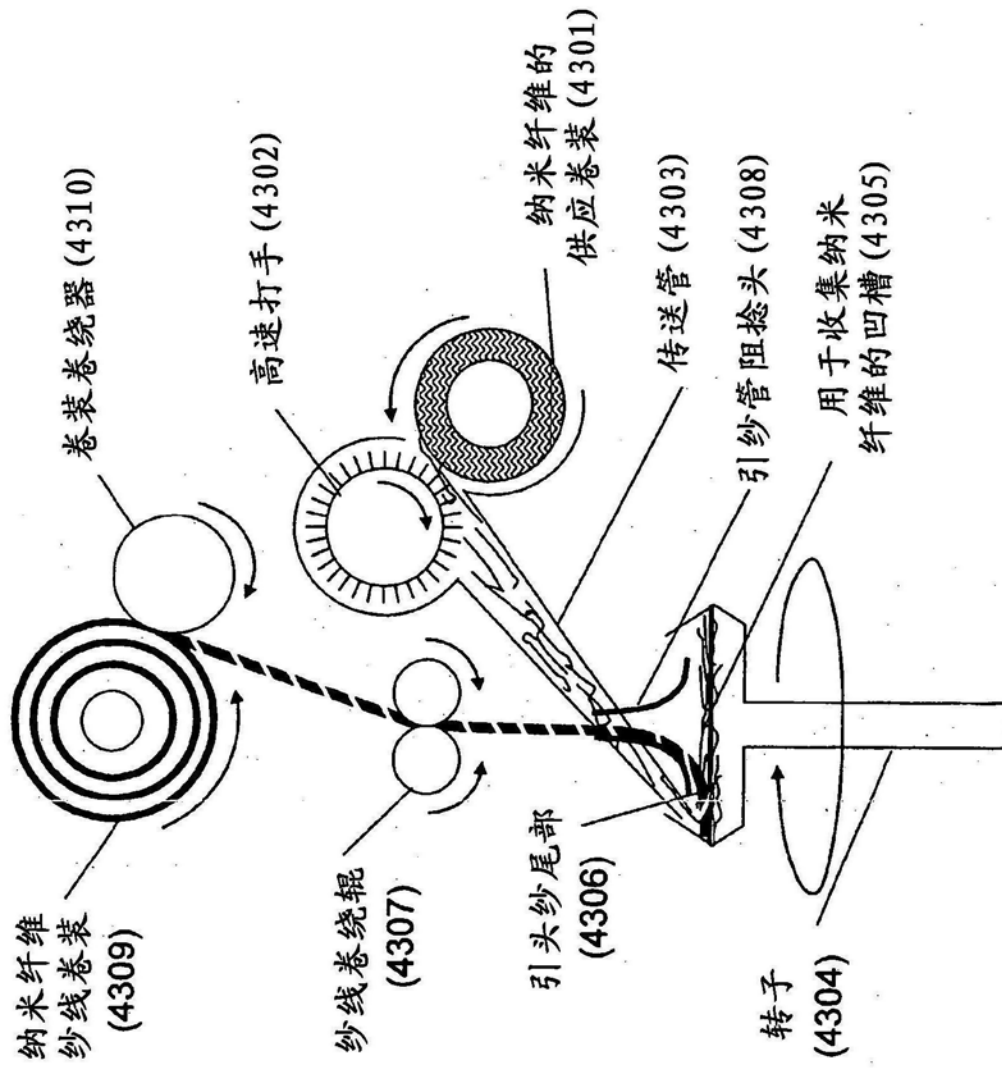


图43

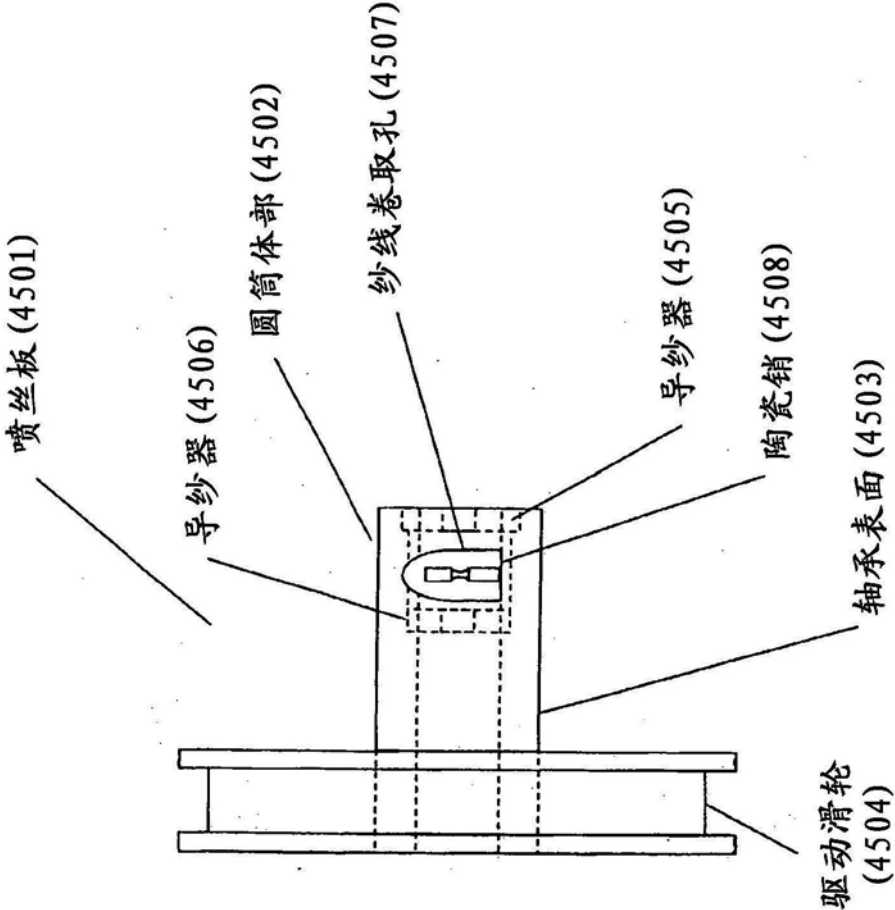


图45

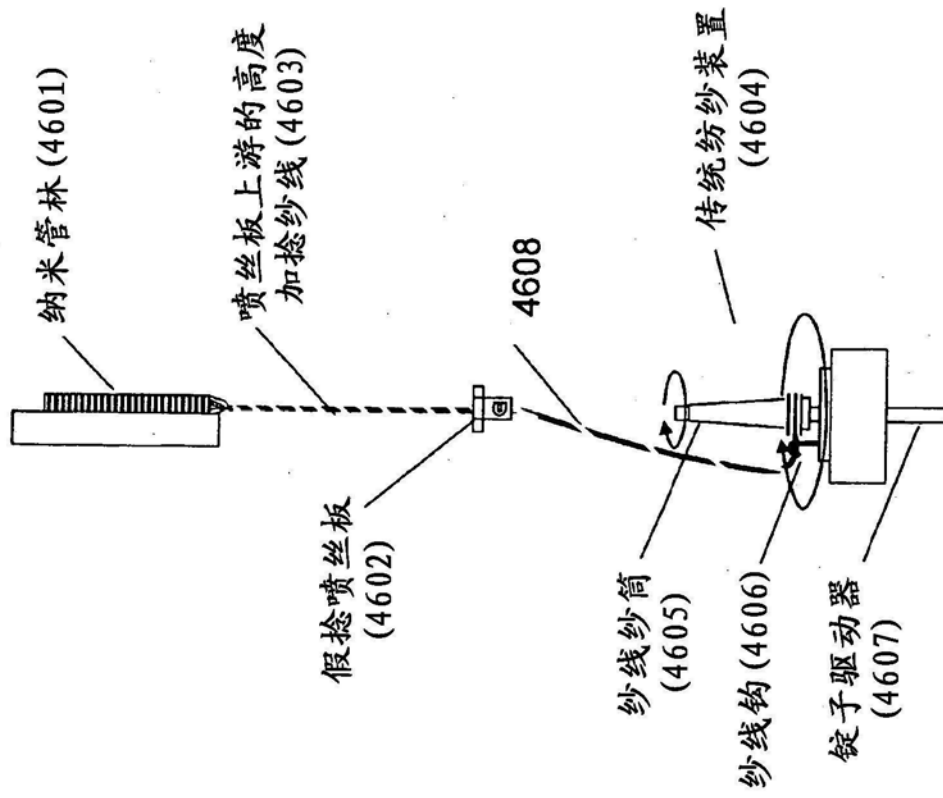


图46

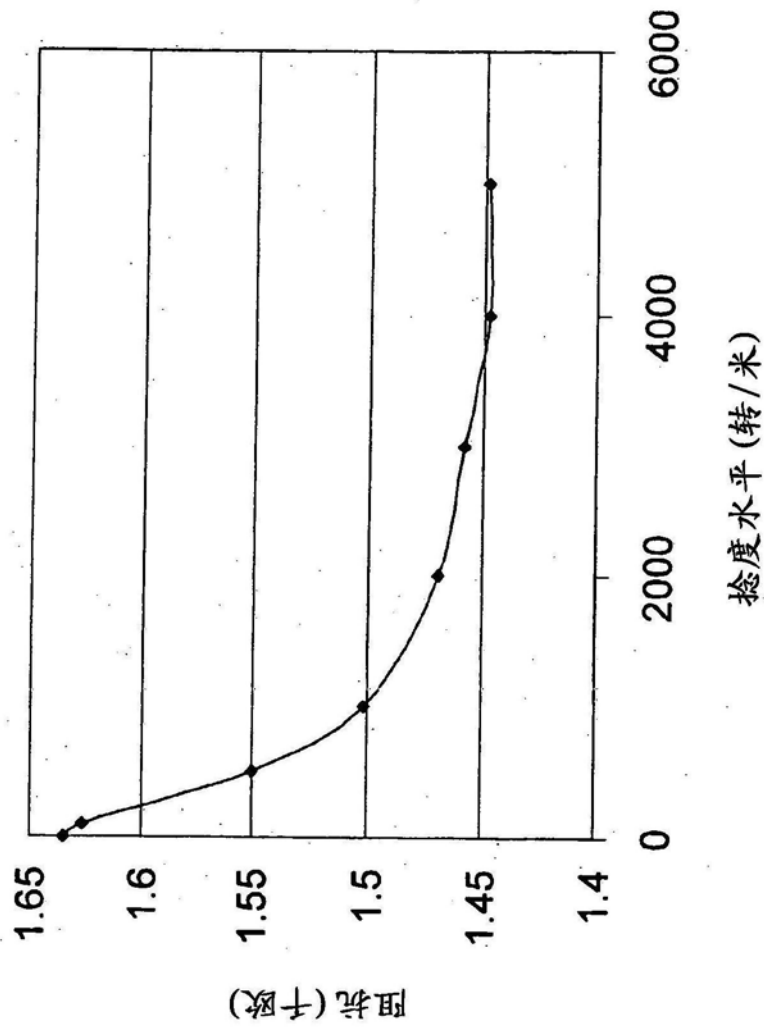


图47

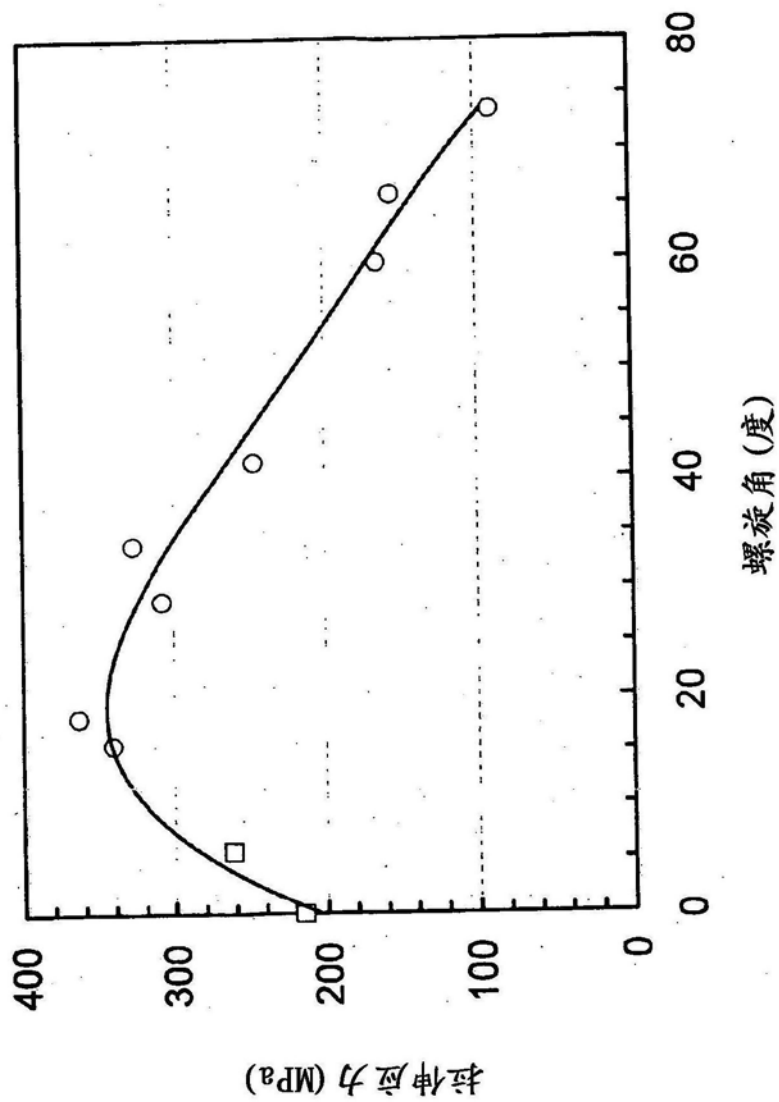


图48

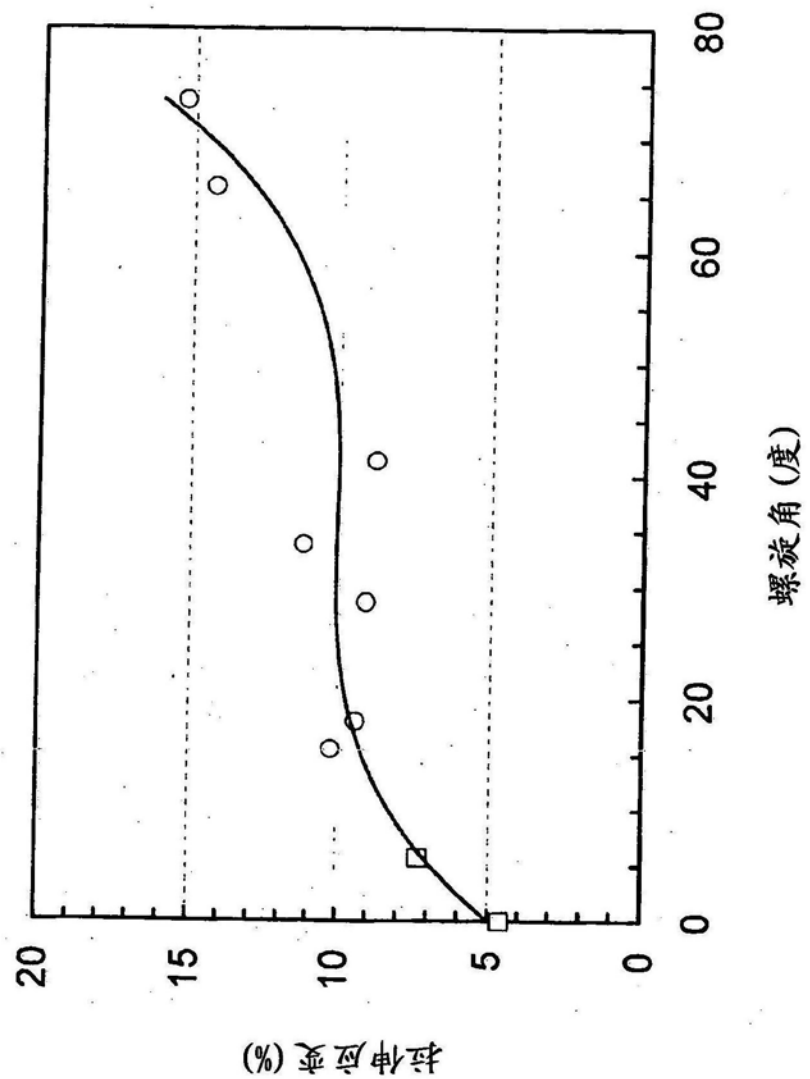


图49

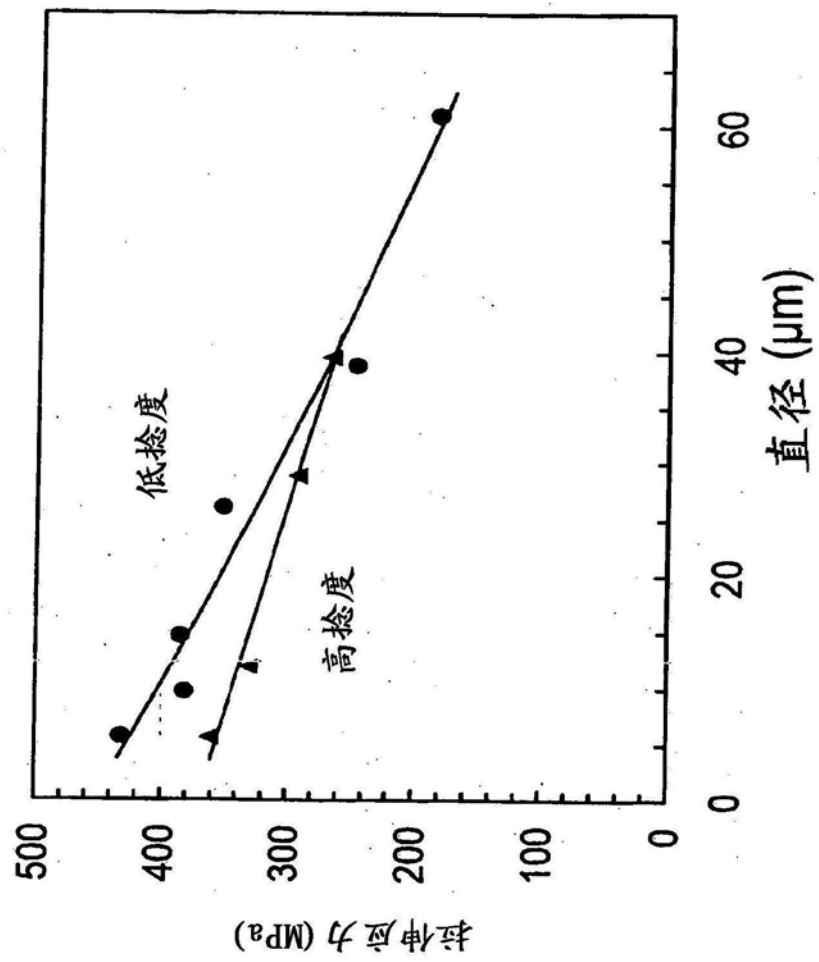


图50

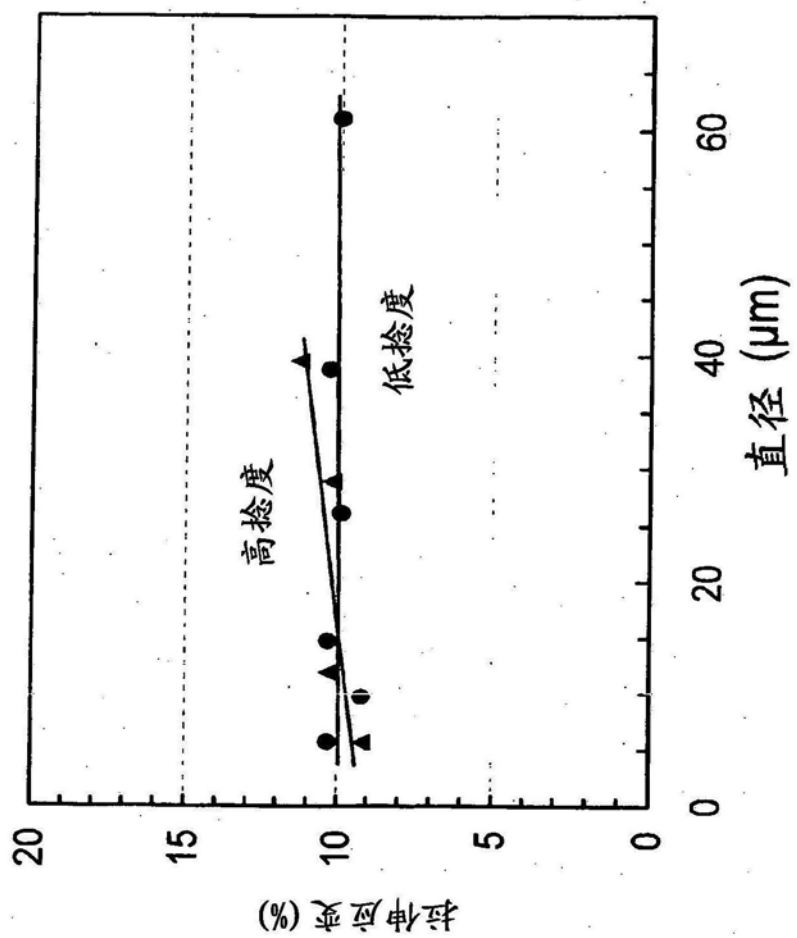


图51

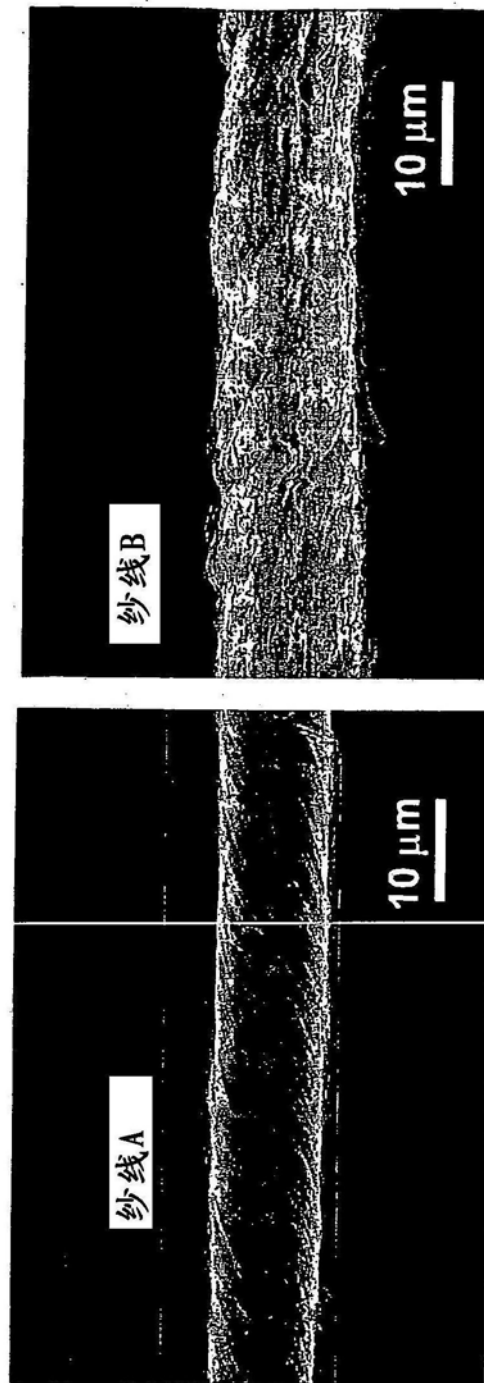


图52

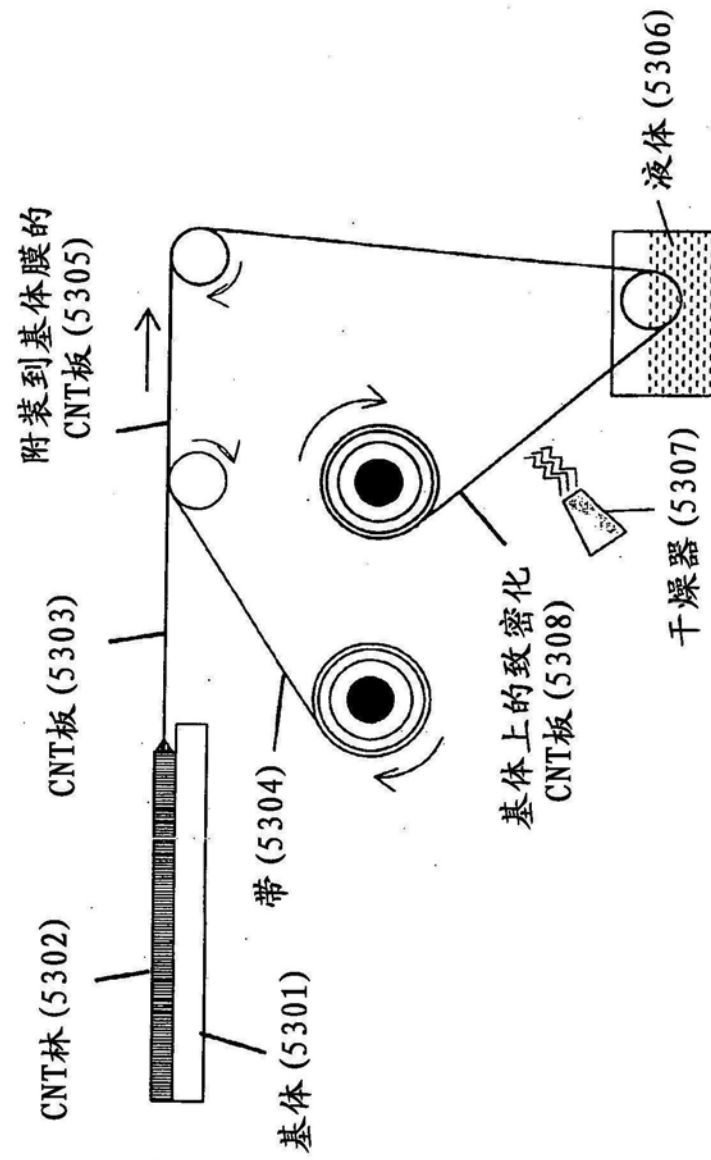


图53

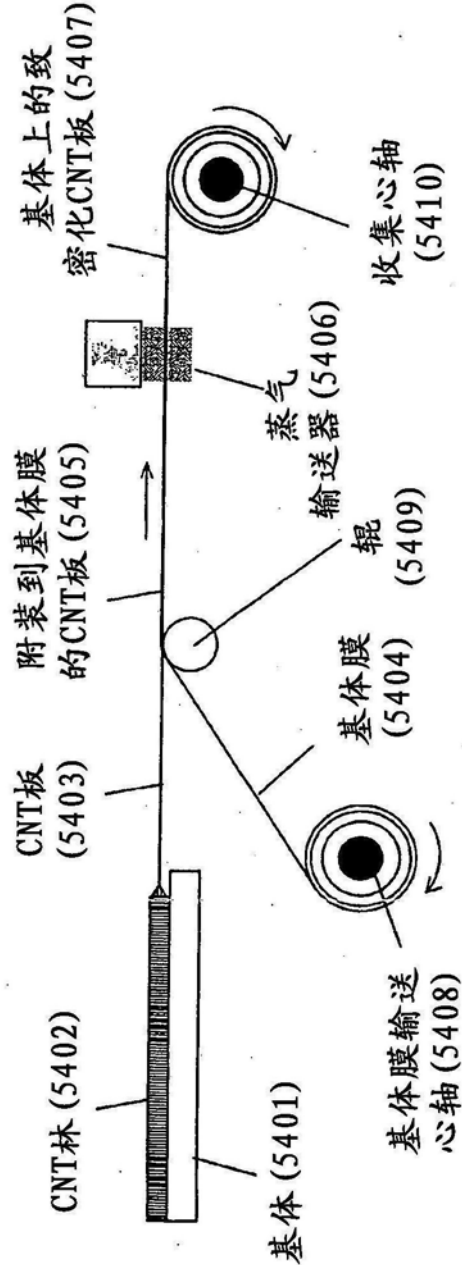


图54

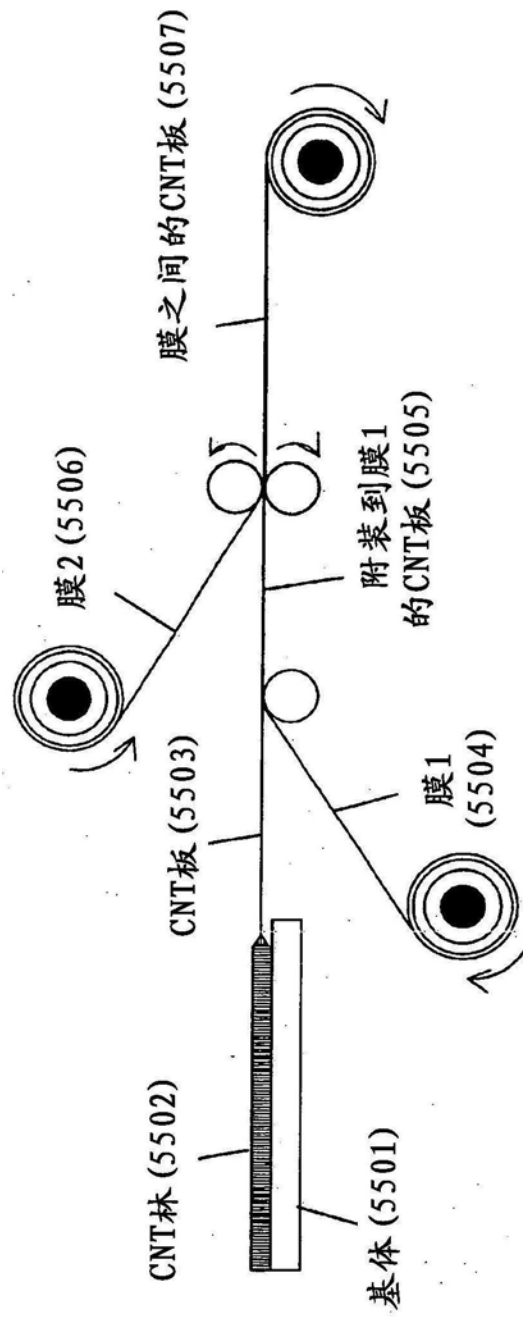


图55

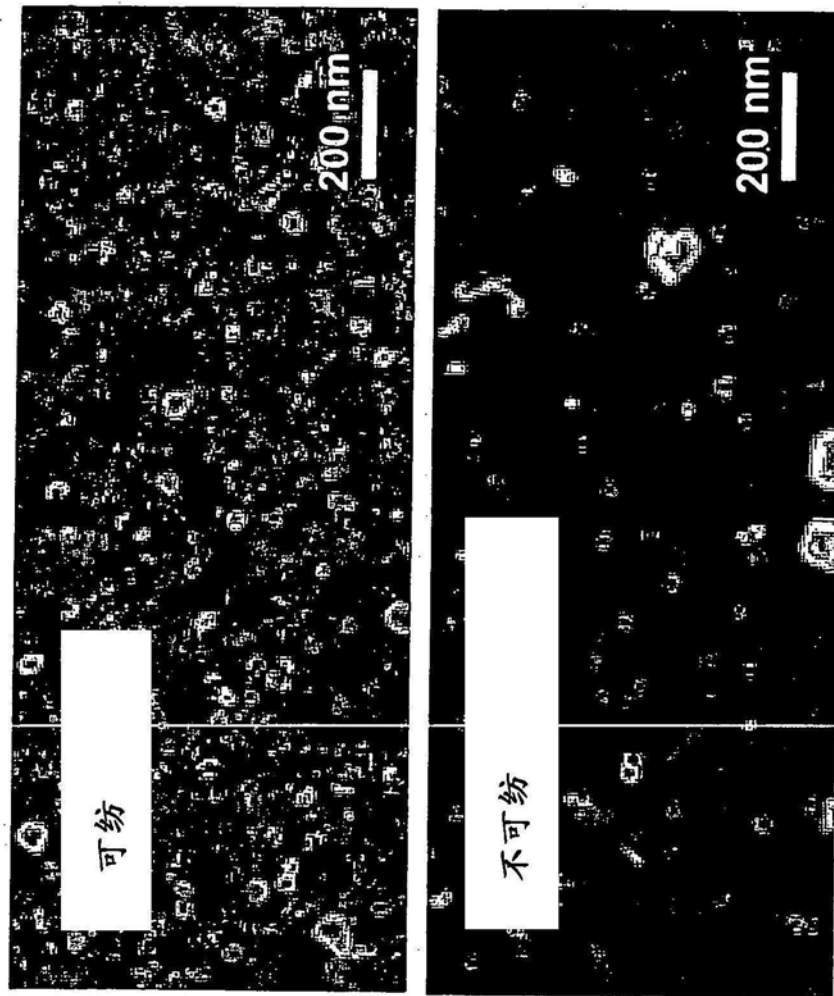


图56

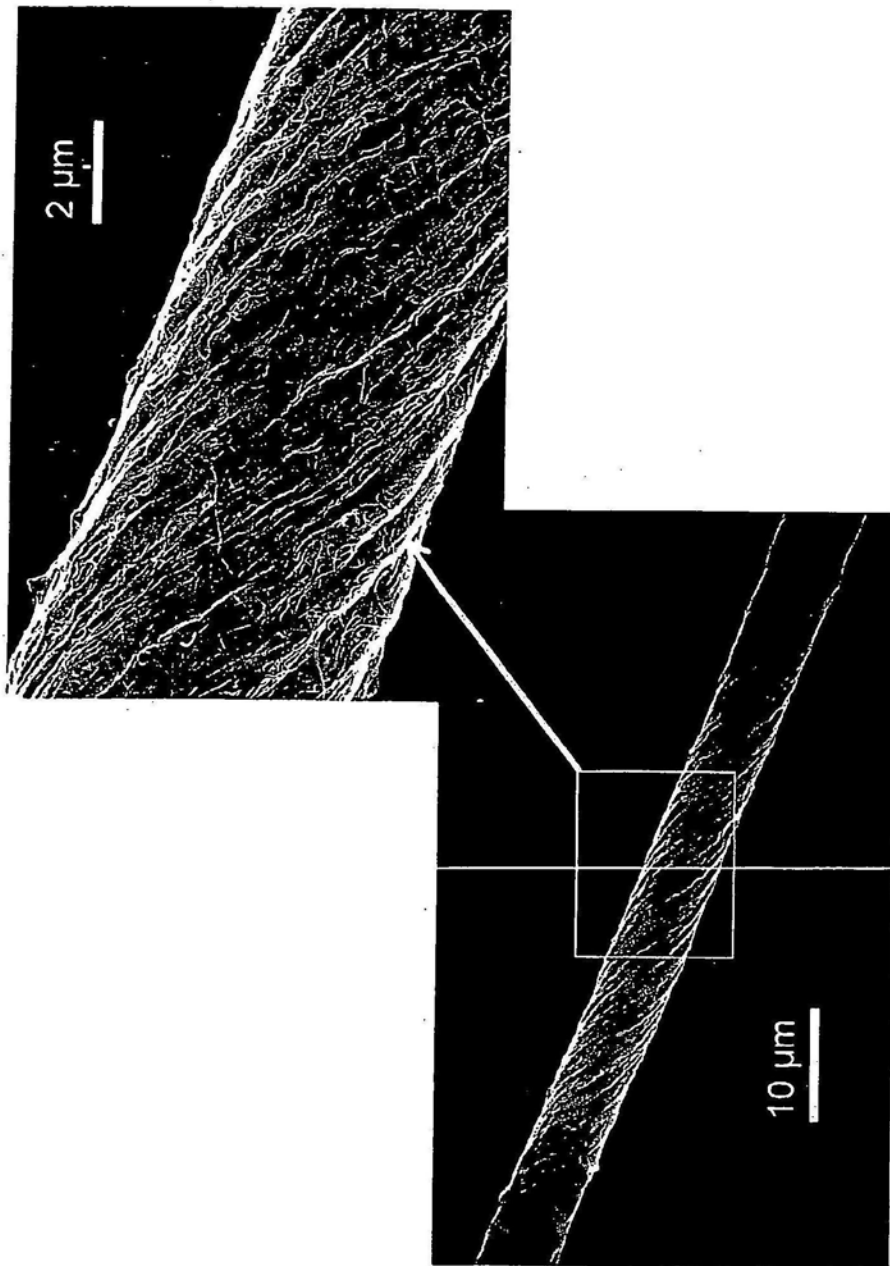


图57

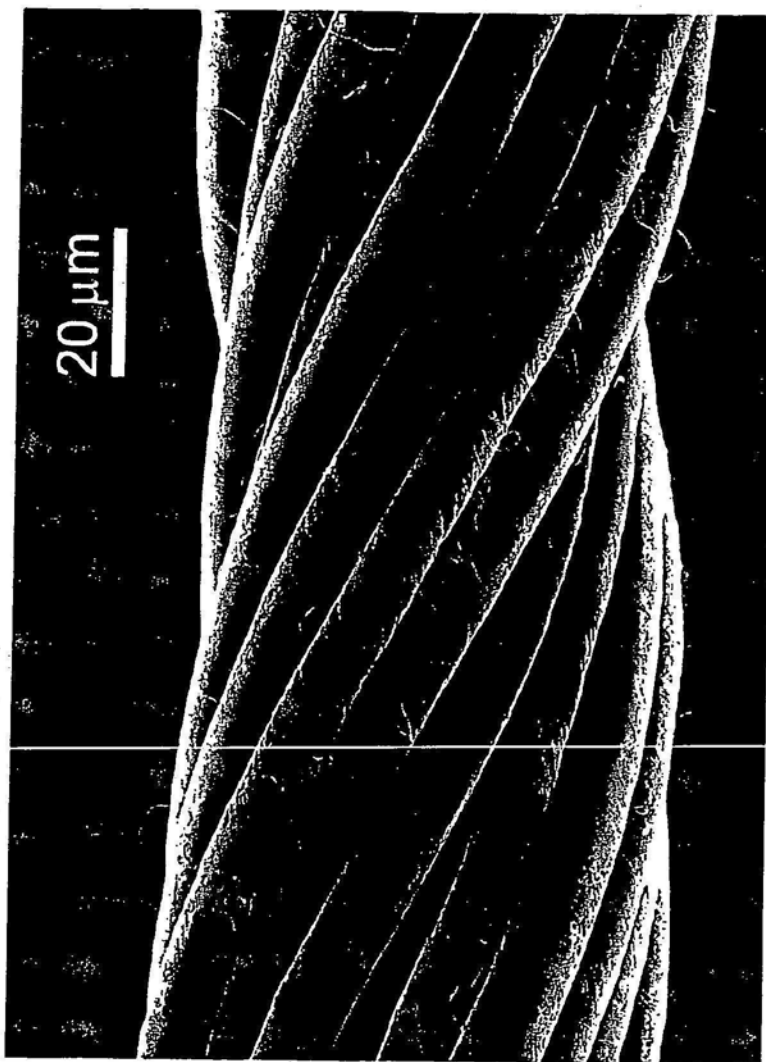


图58

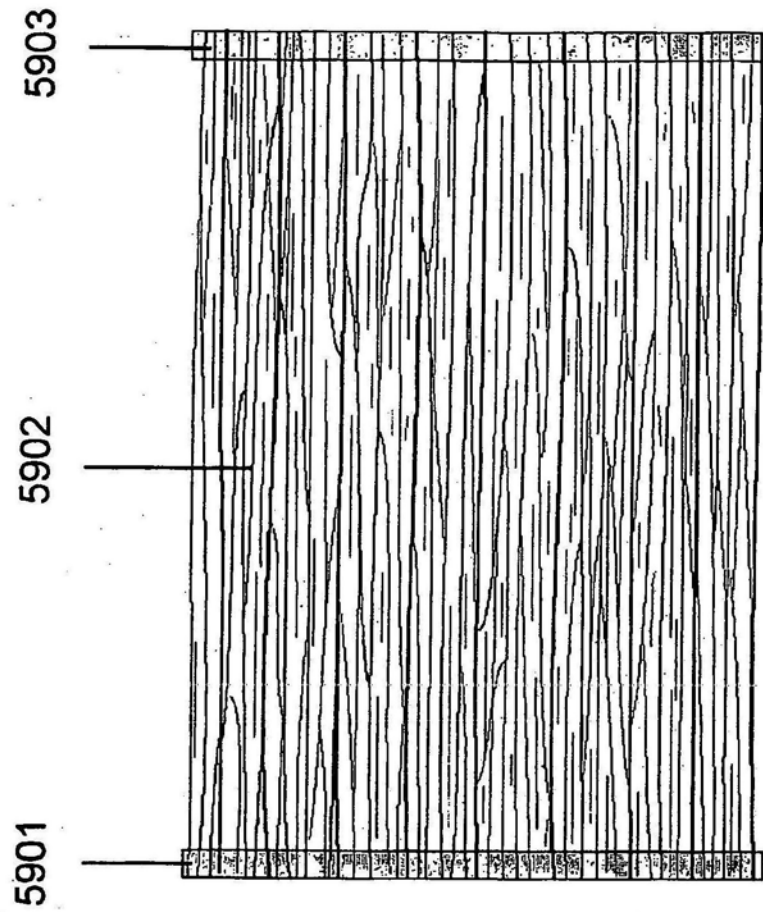


图59A

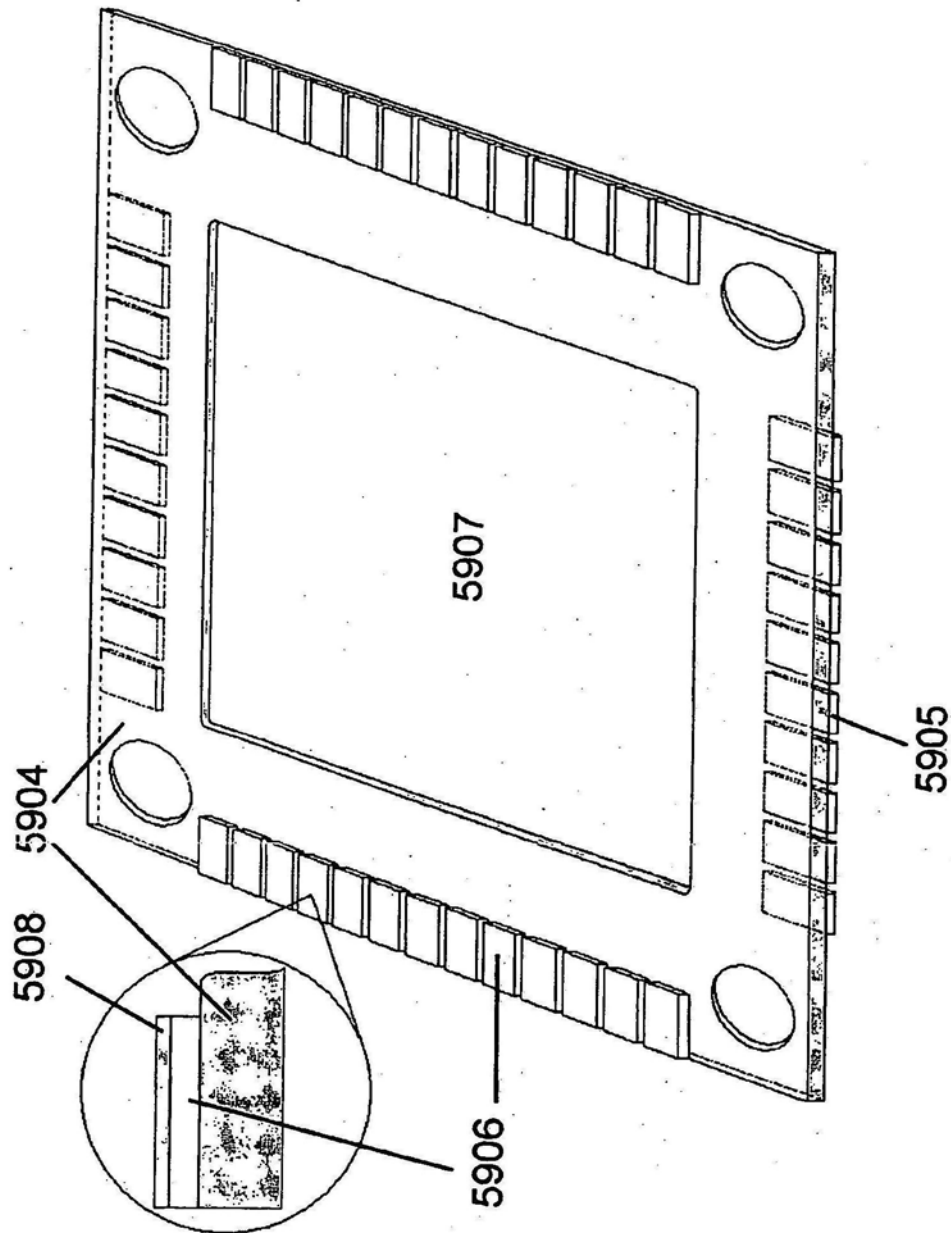


图59B

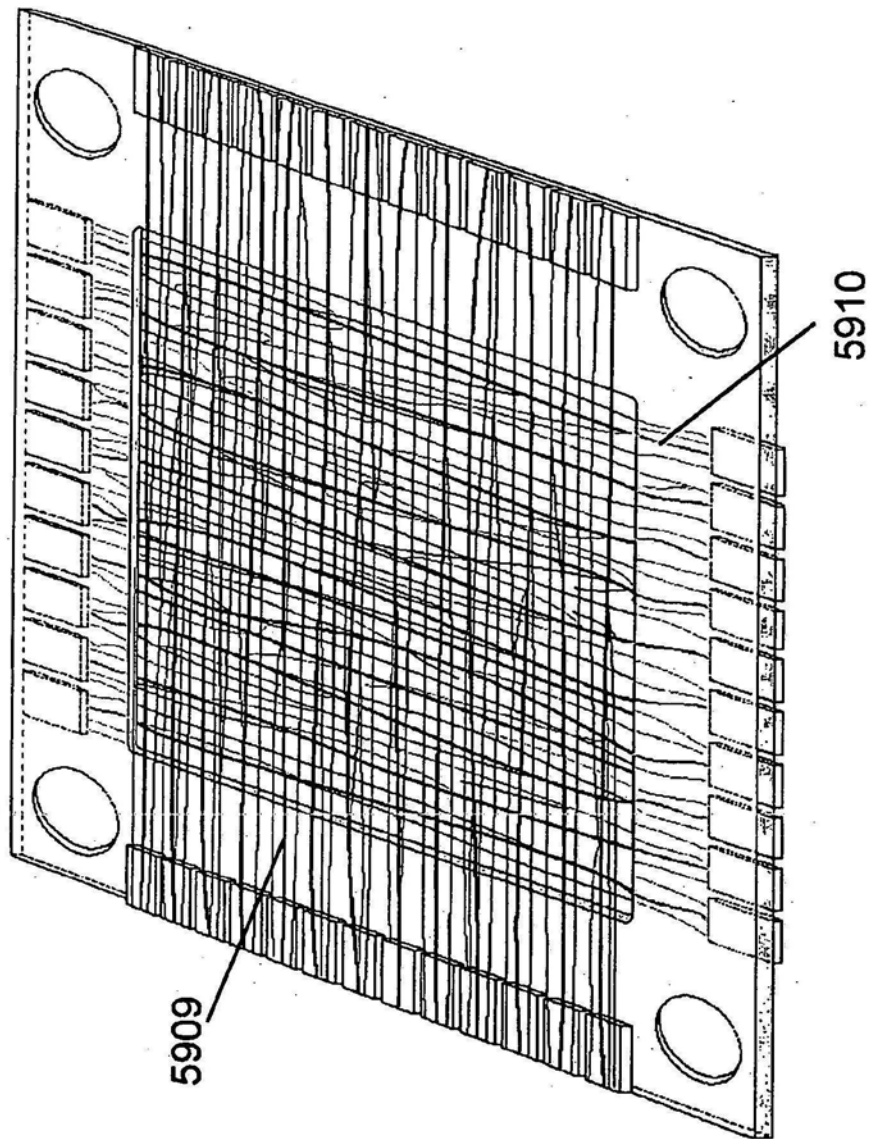


图59C

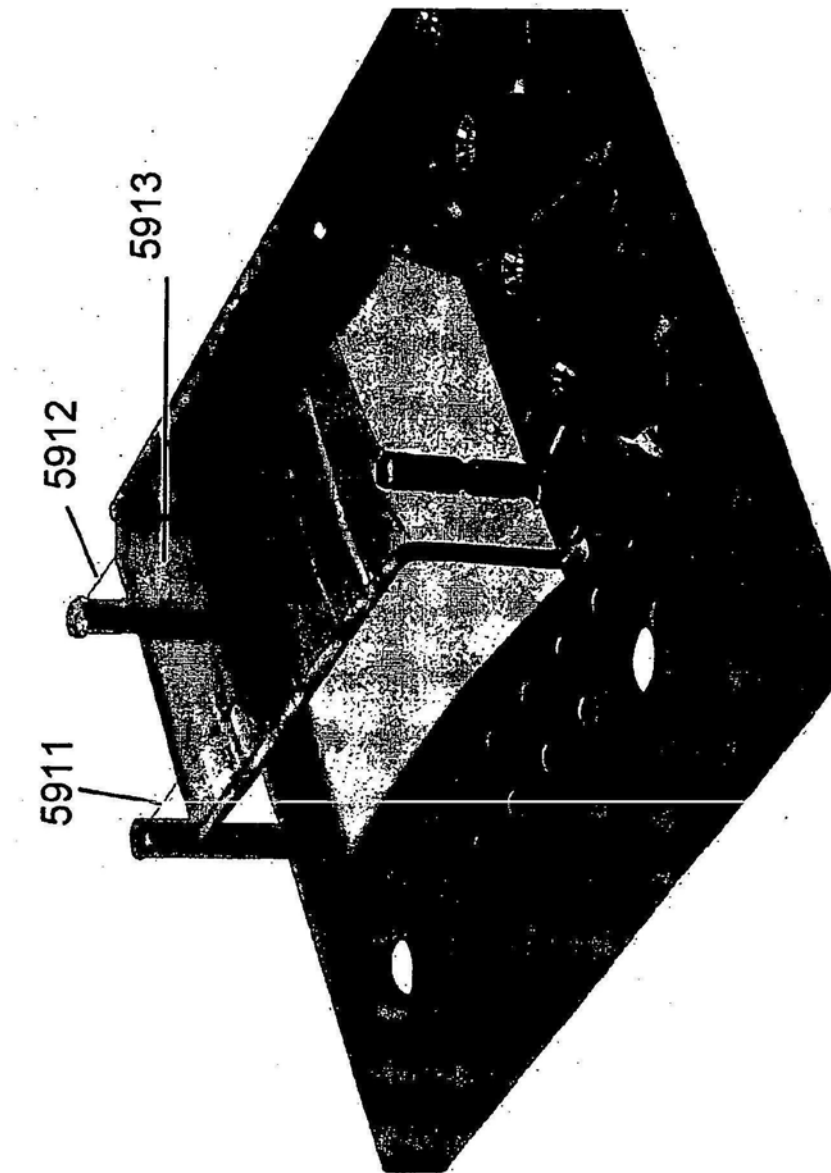


图59D

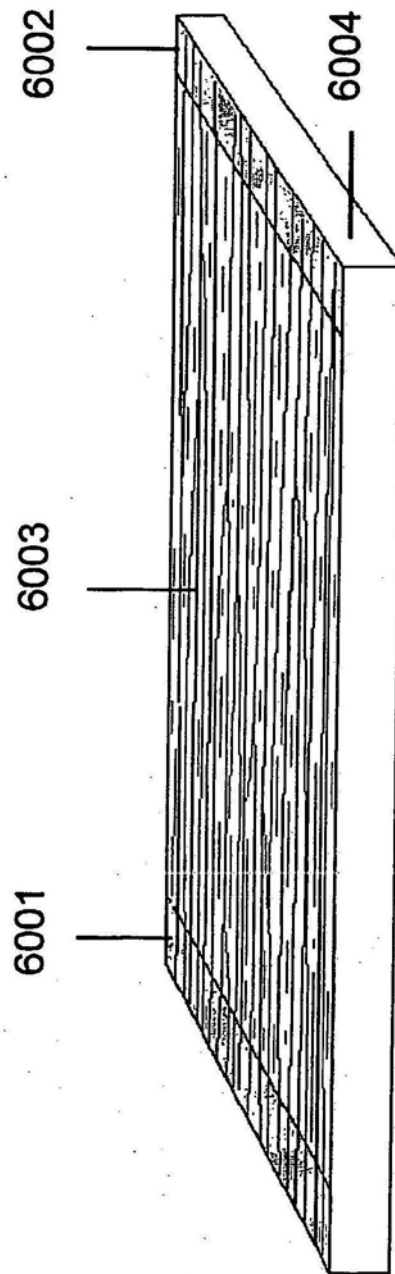


图60

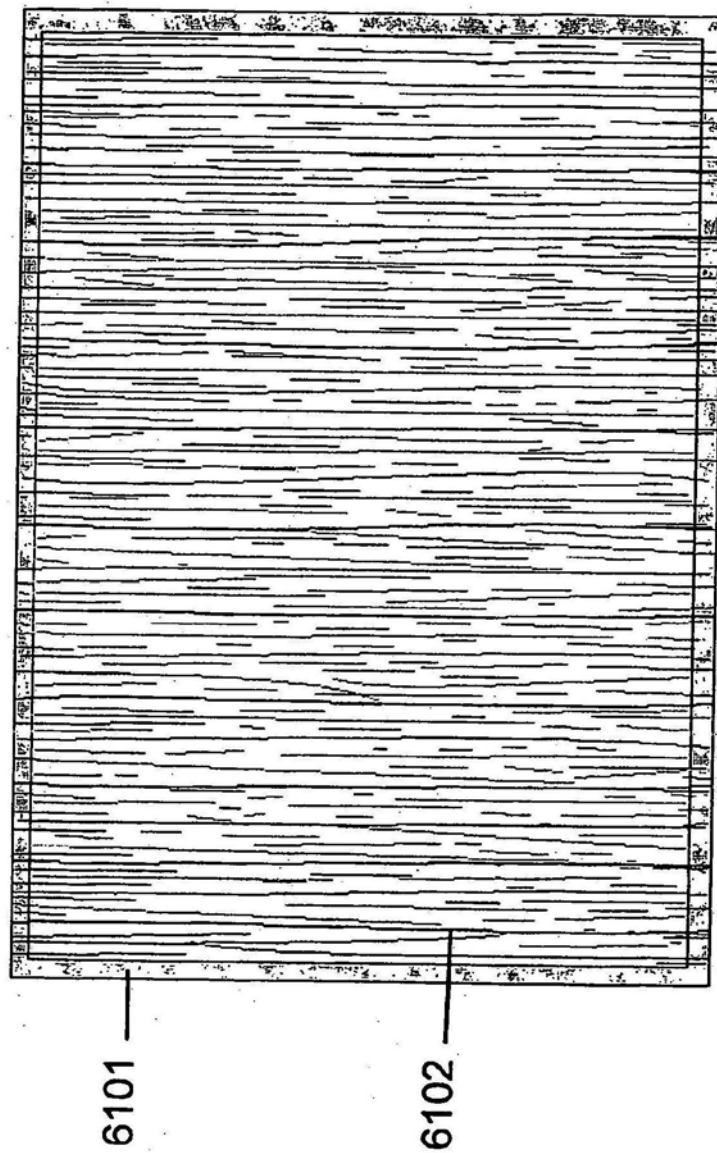


图61

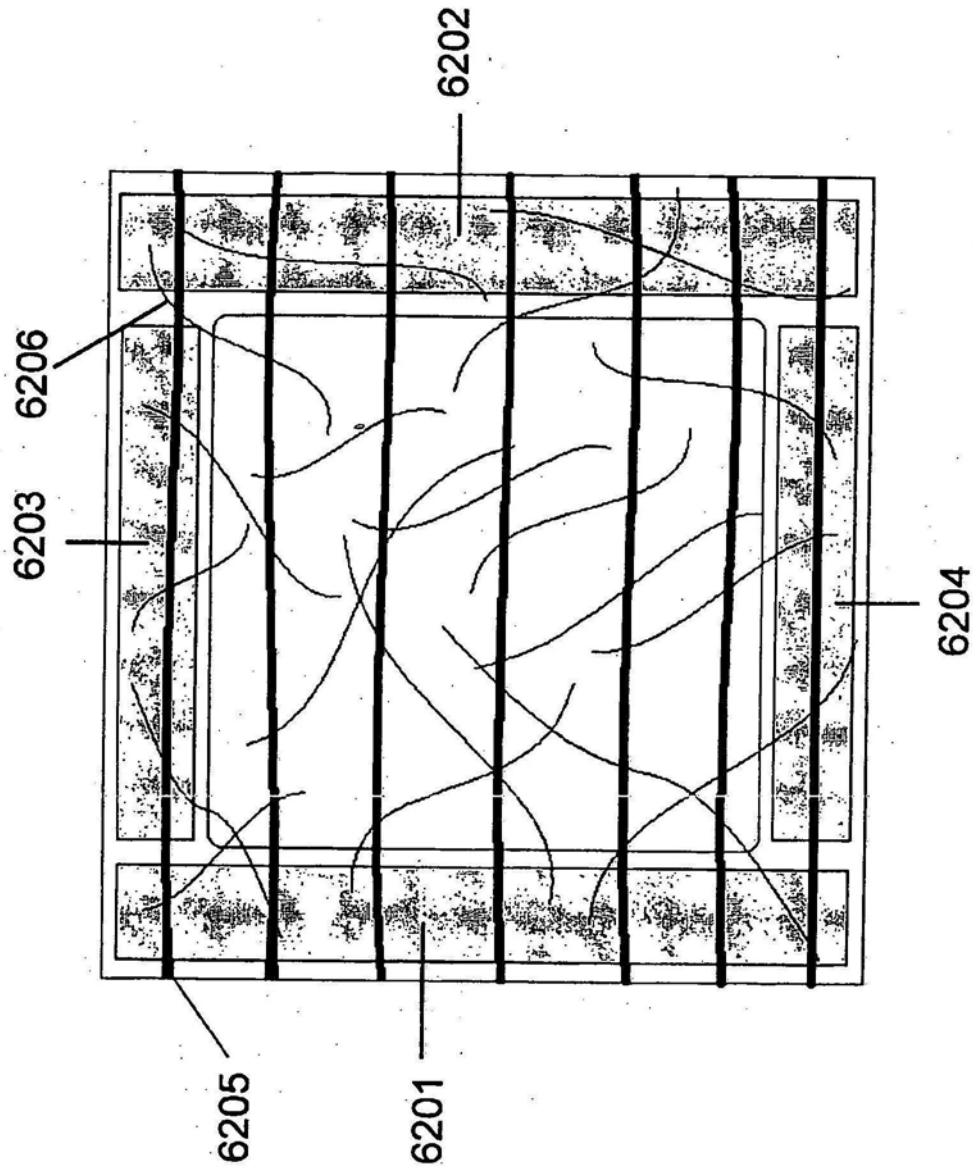


图62A

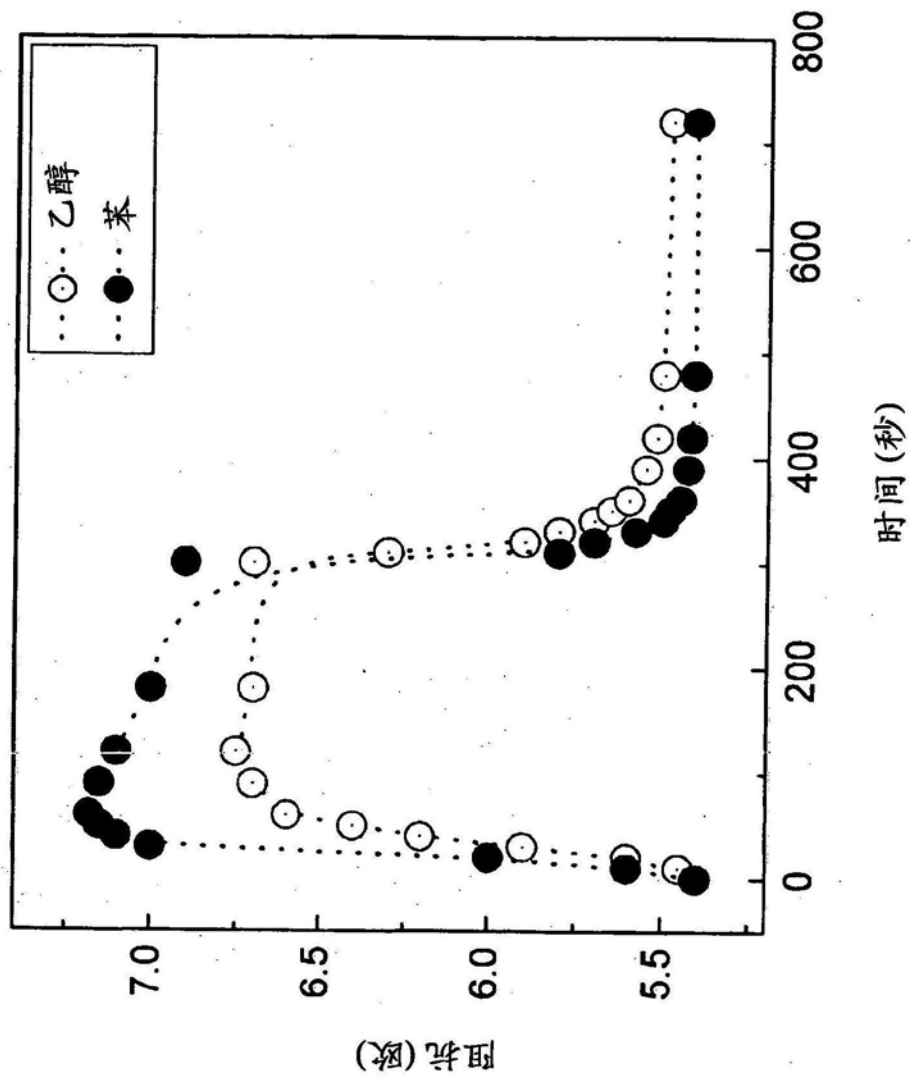


图62B

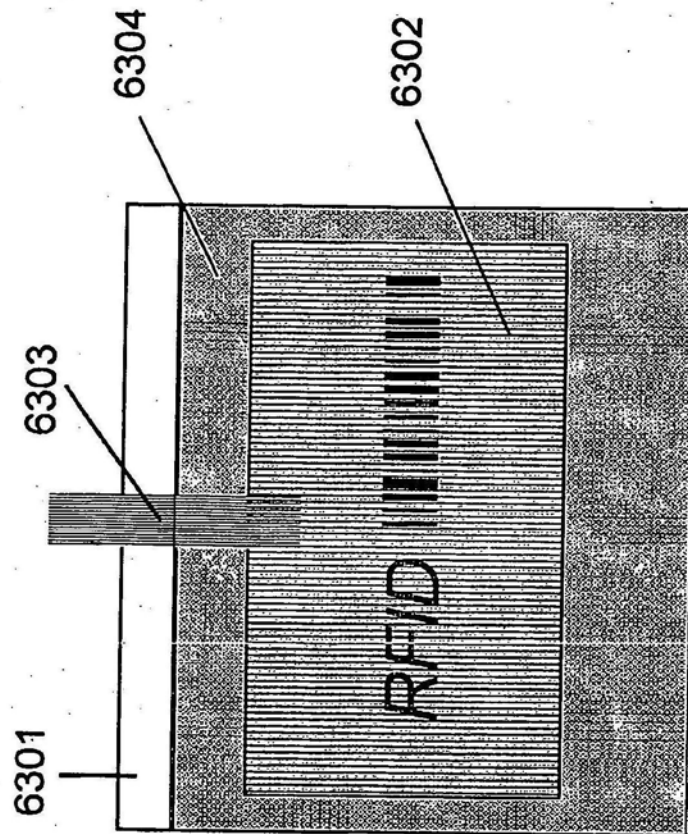


图63

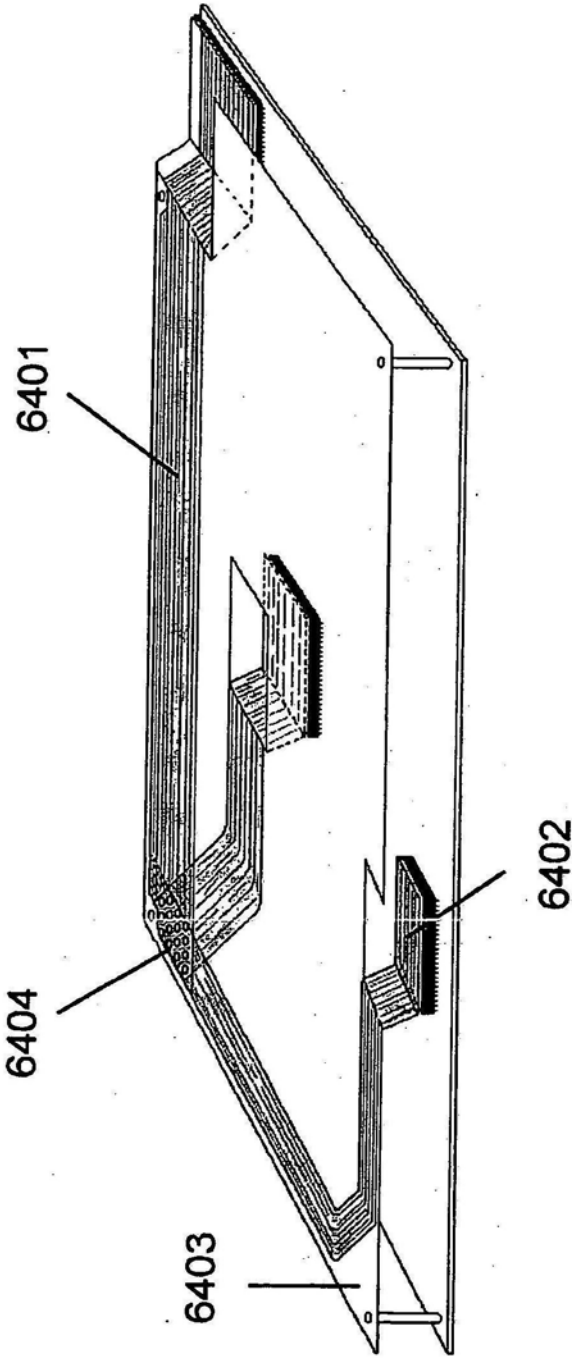


图64

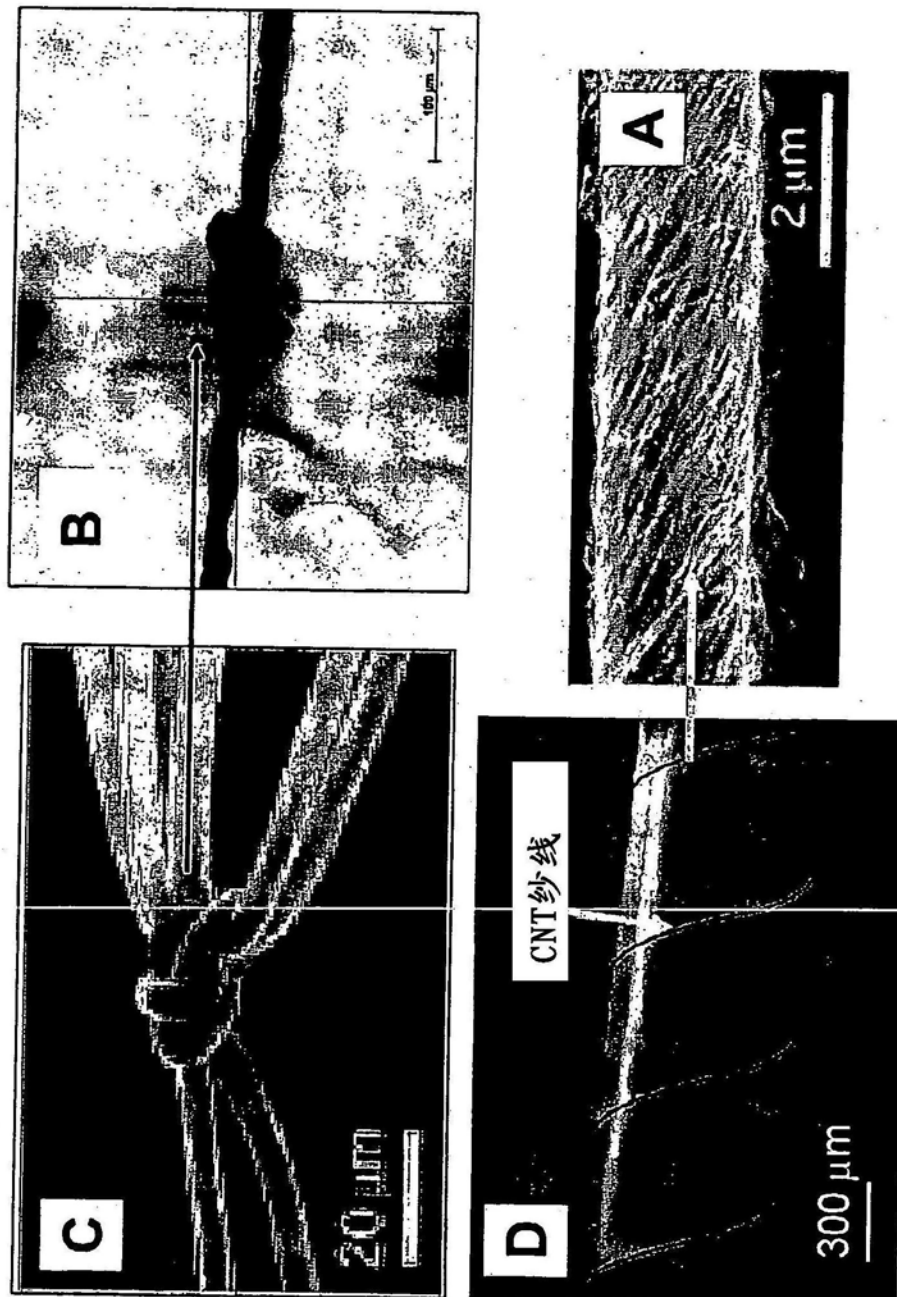


图65

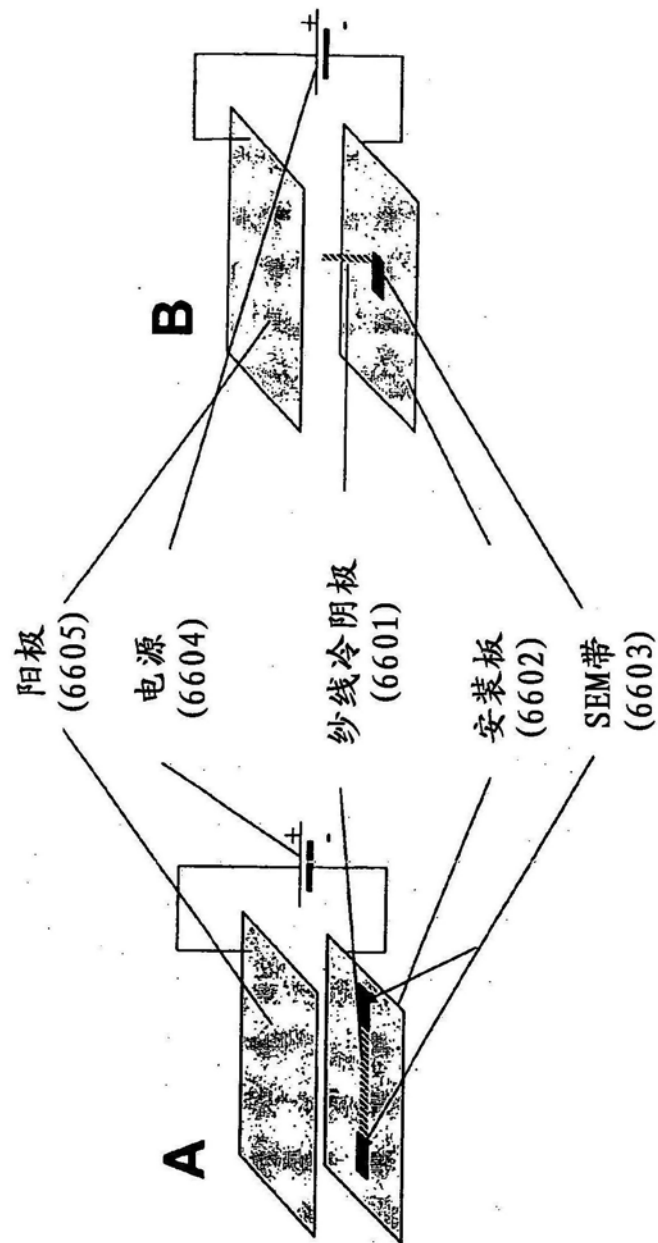


图66

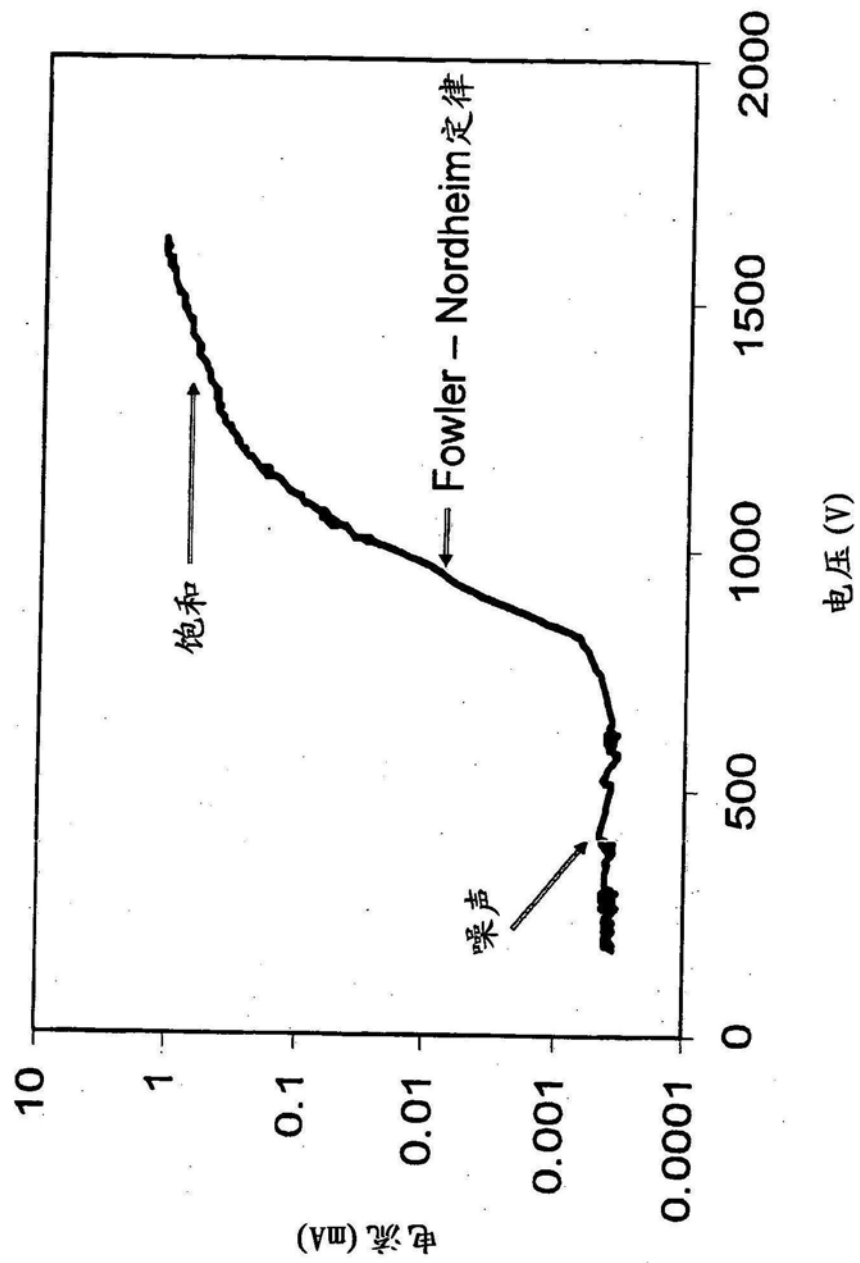


图67

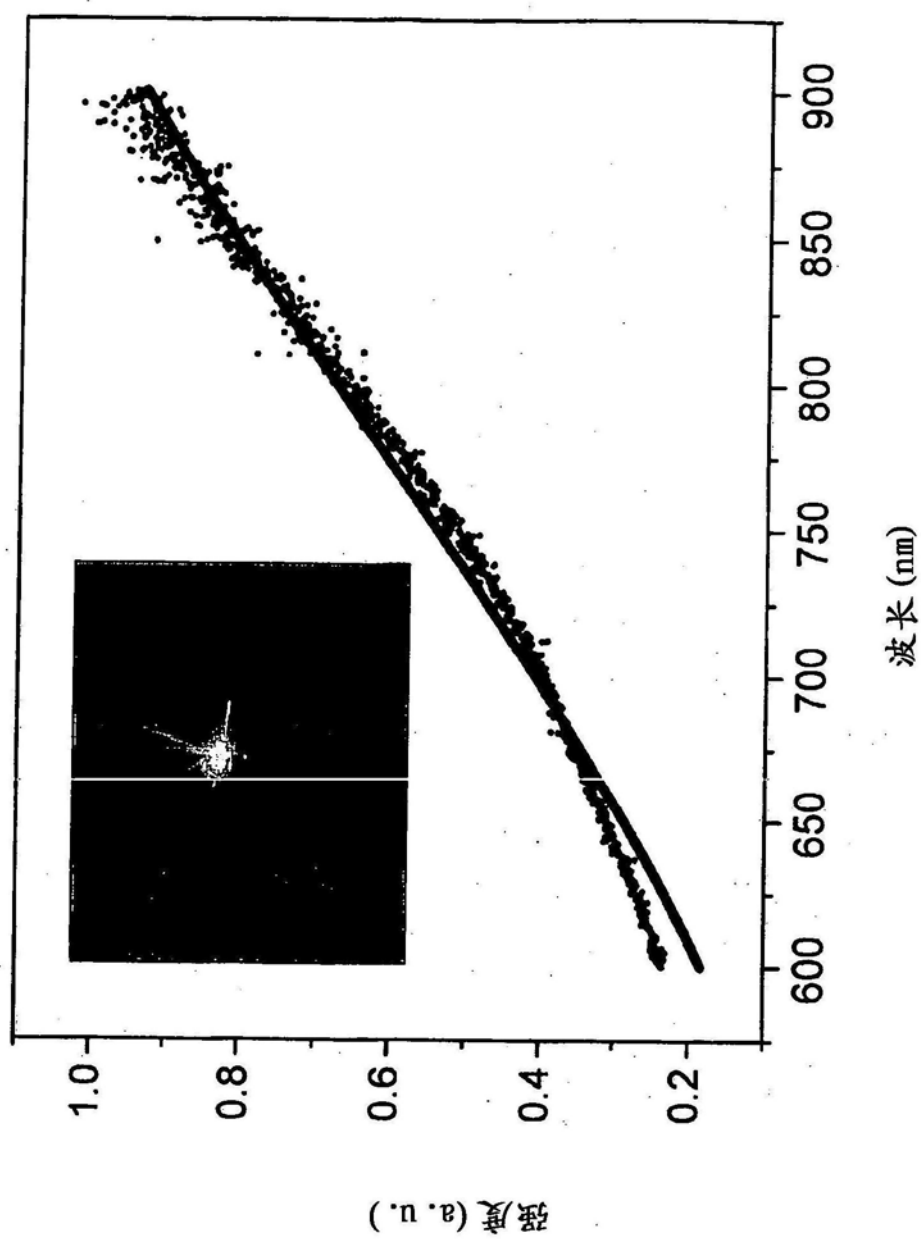


图68

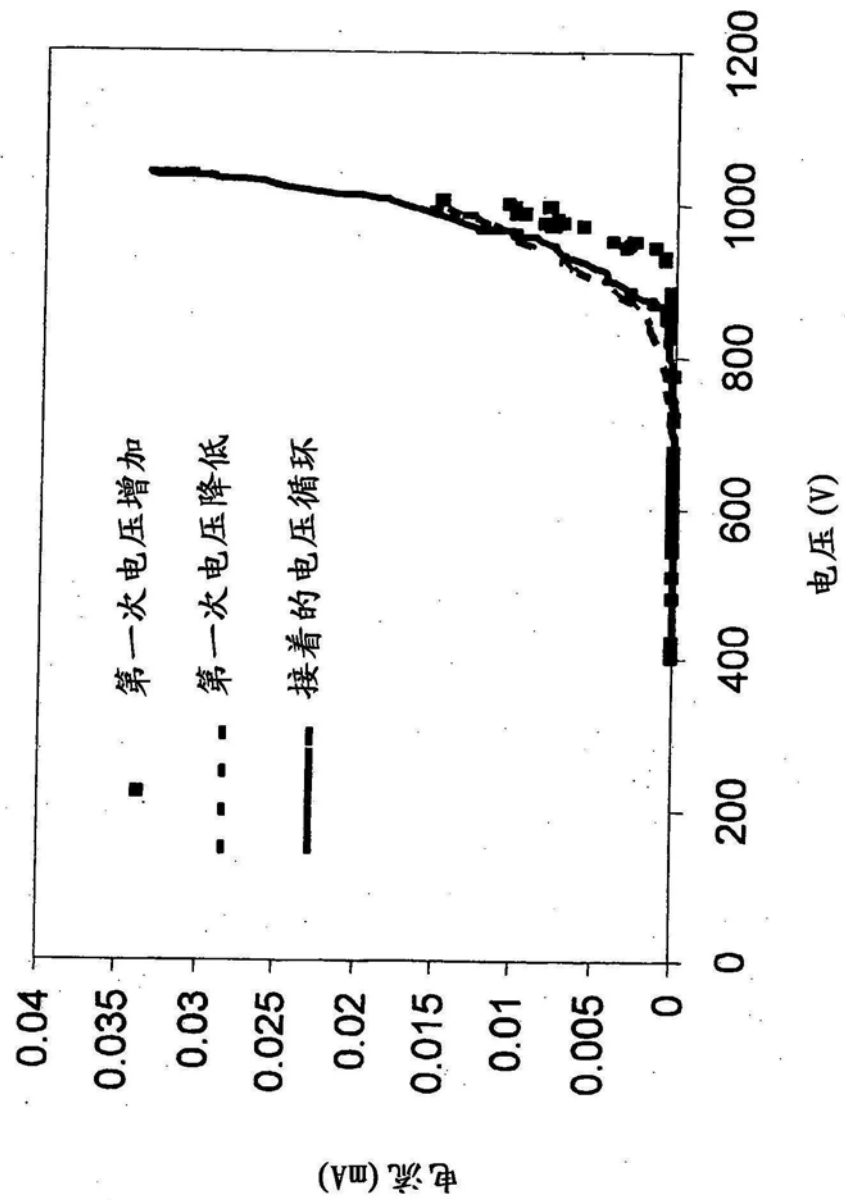


图69

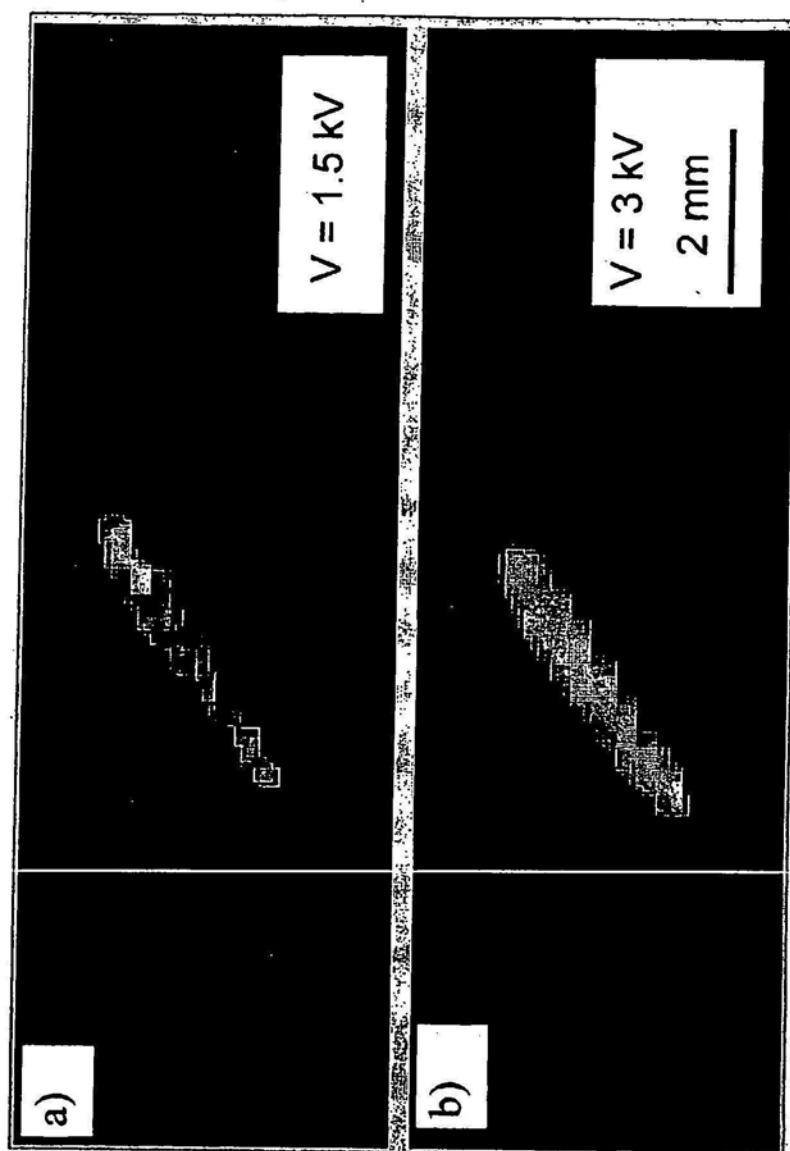


图70

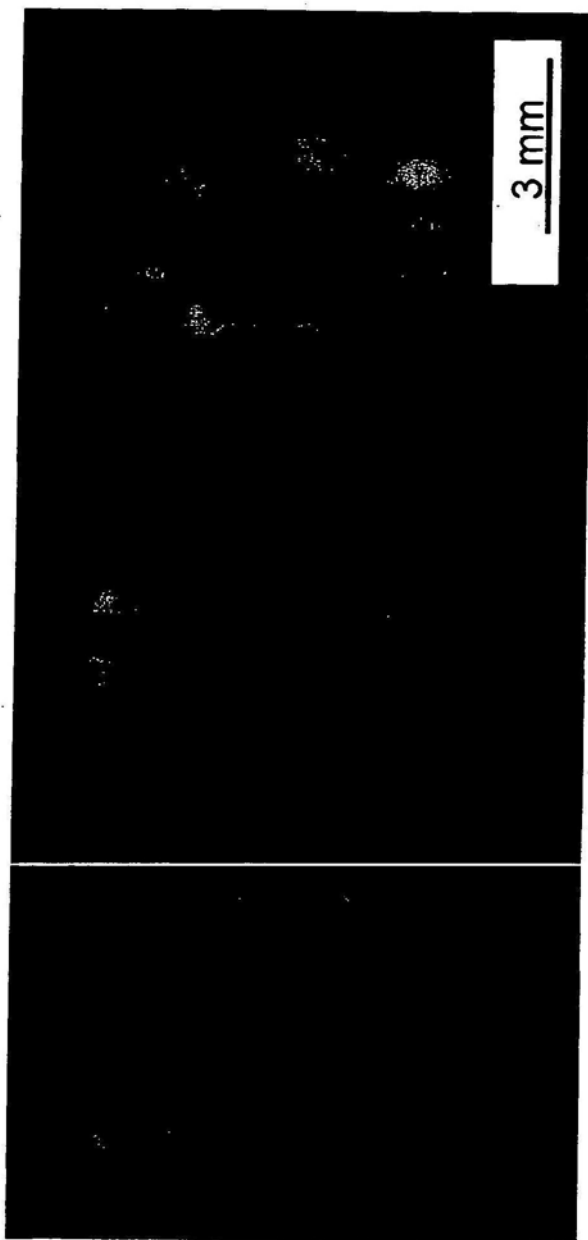


图71

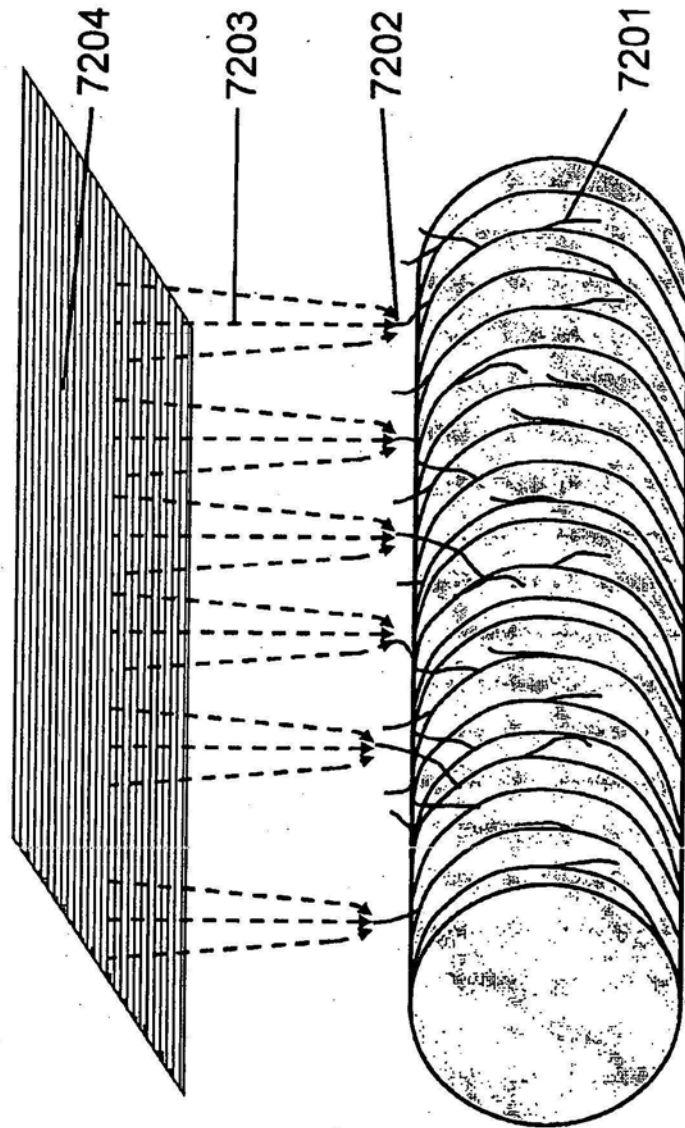


图72

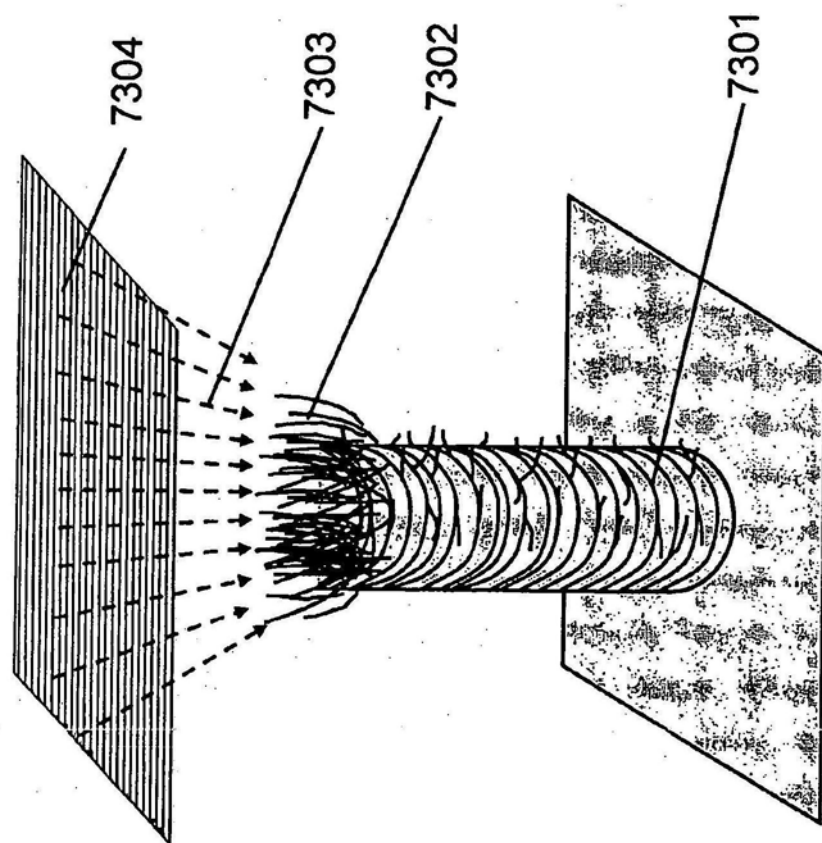


图73

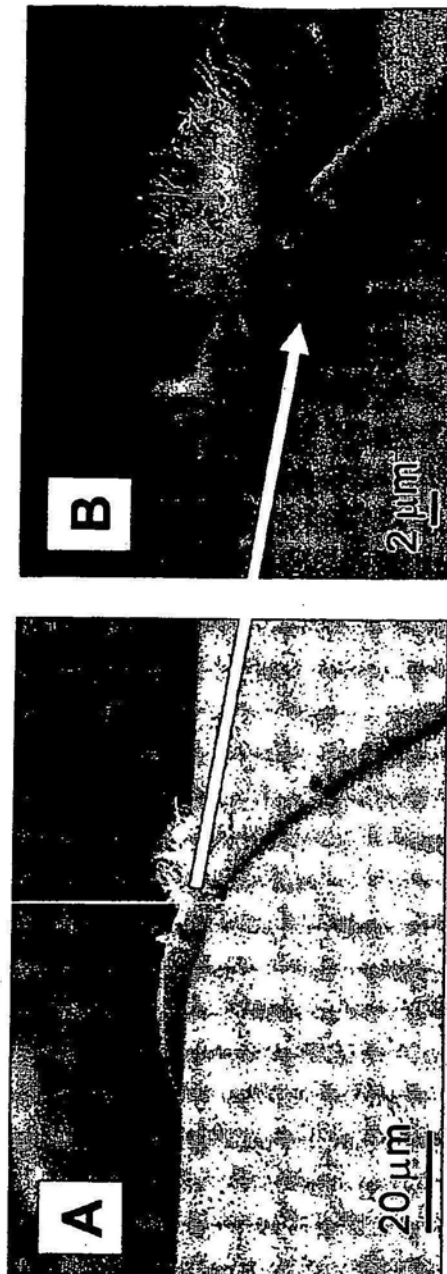


图74A和74B

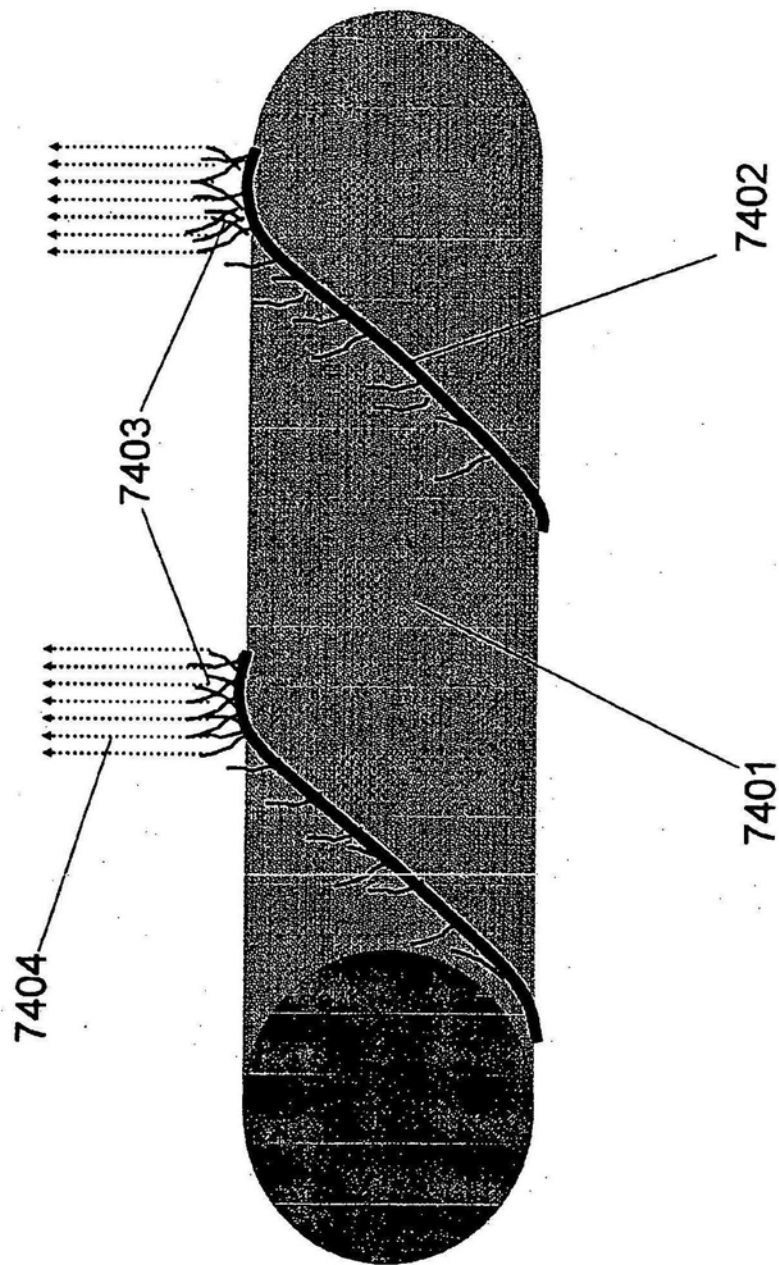


图74C

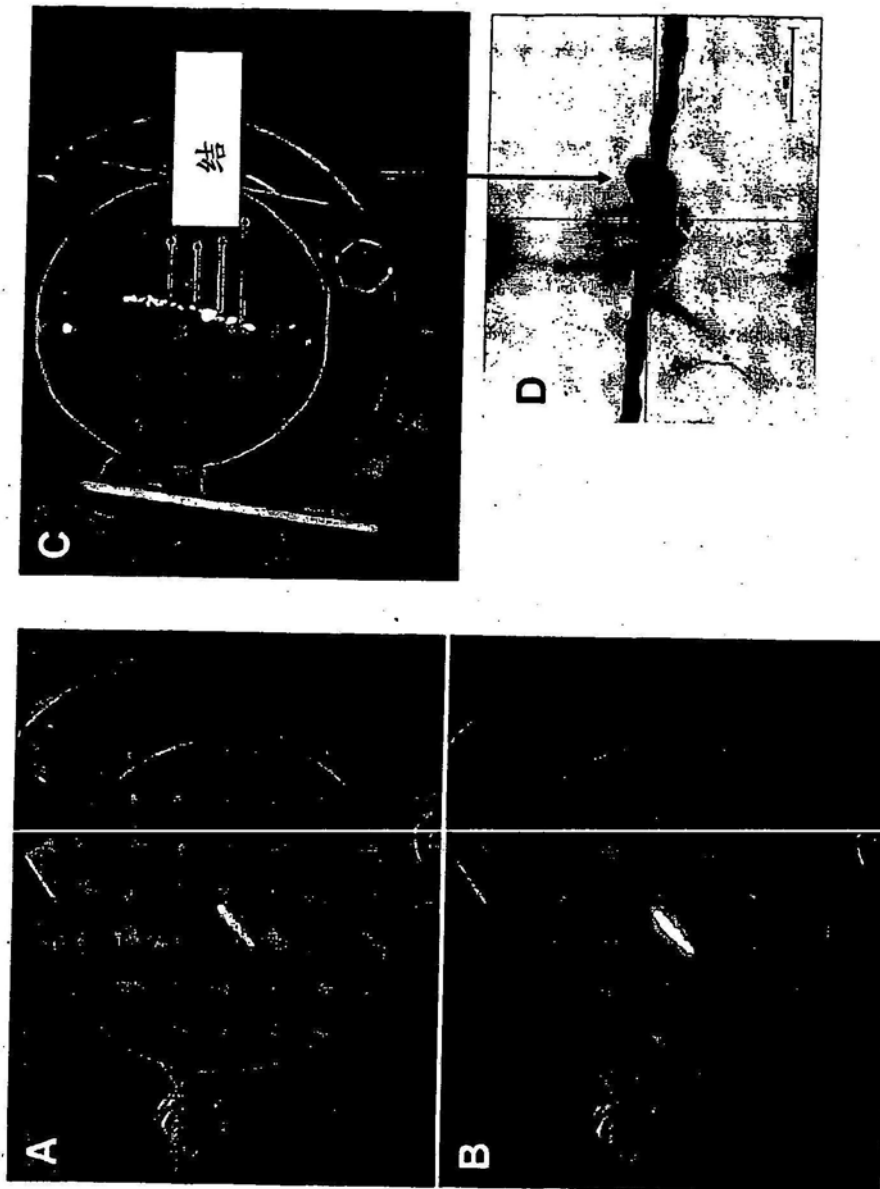


图75

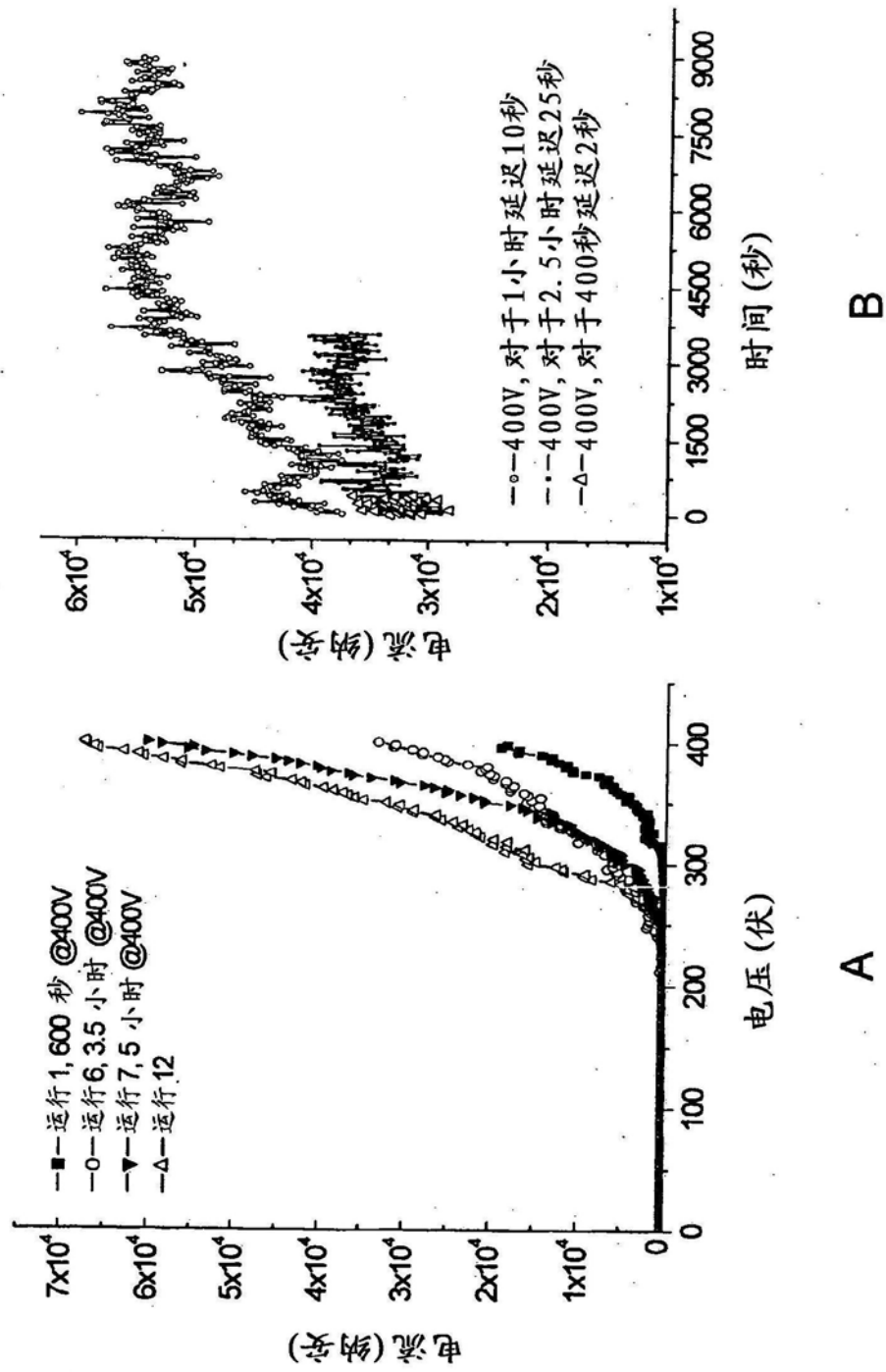


图76

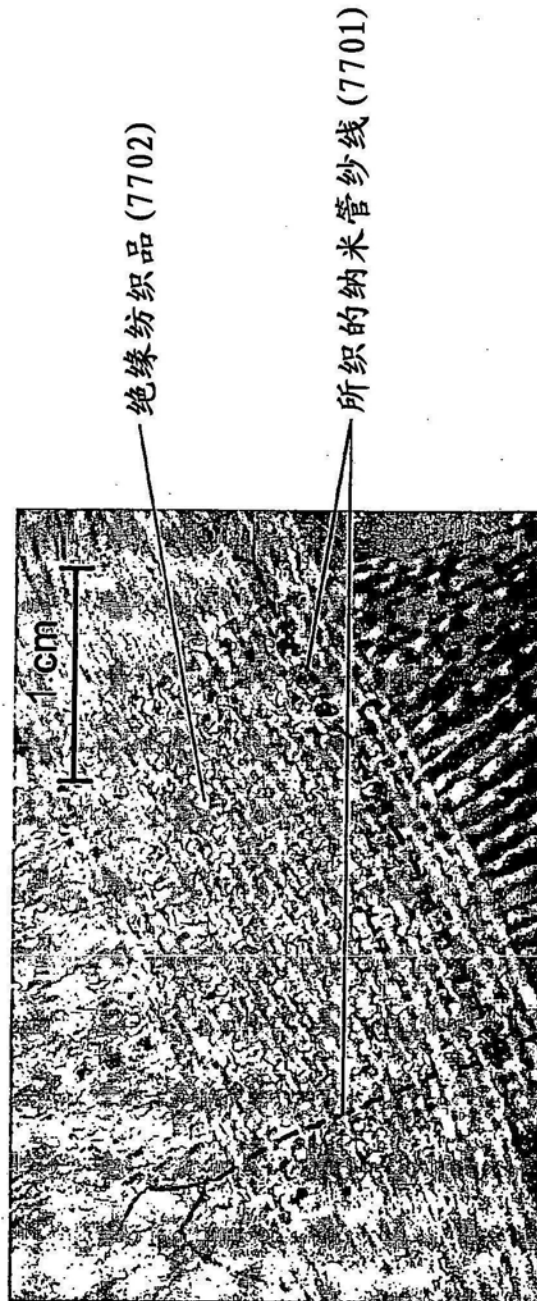


图77

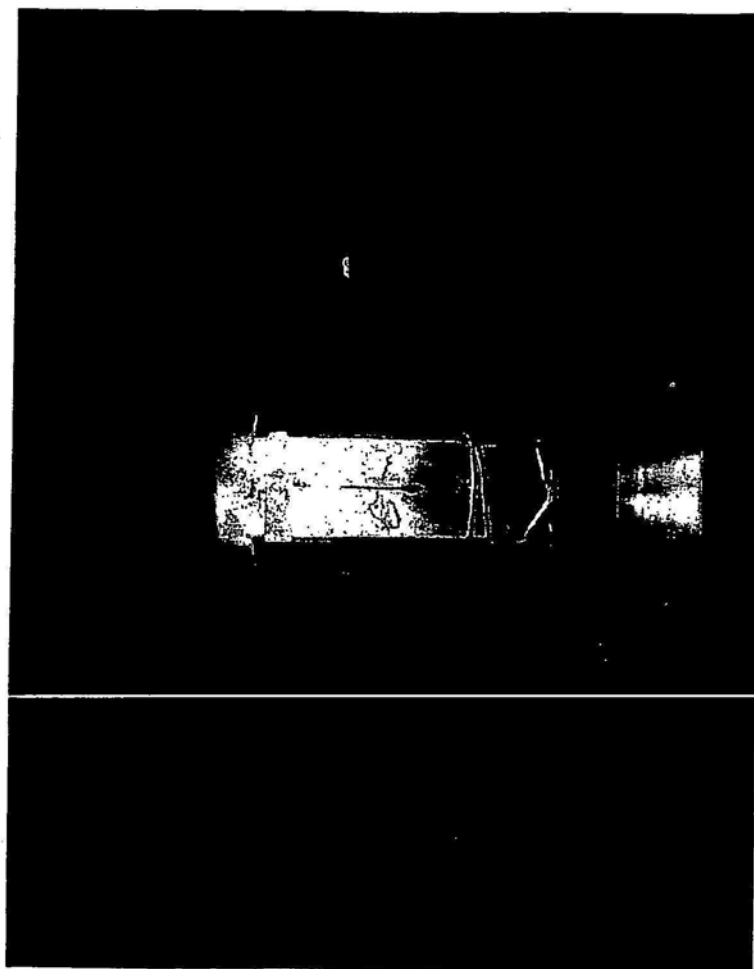


图78

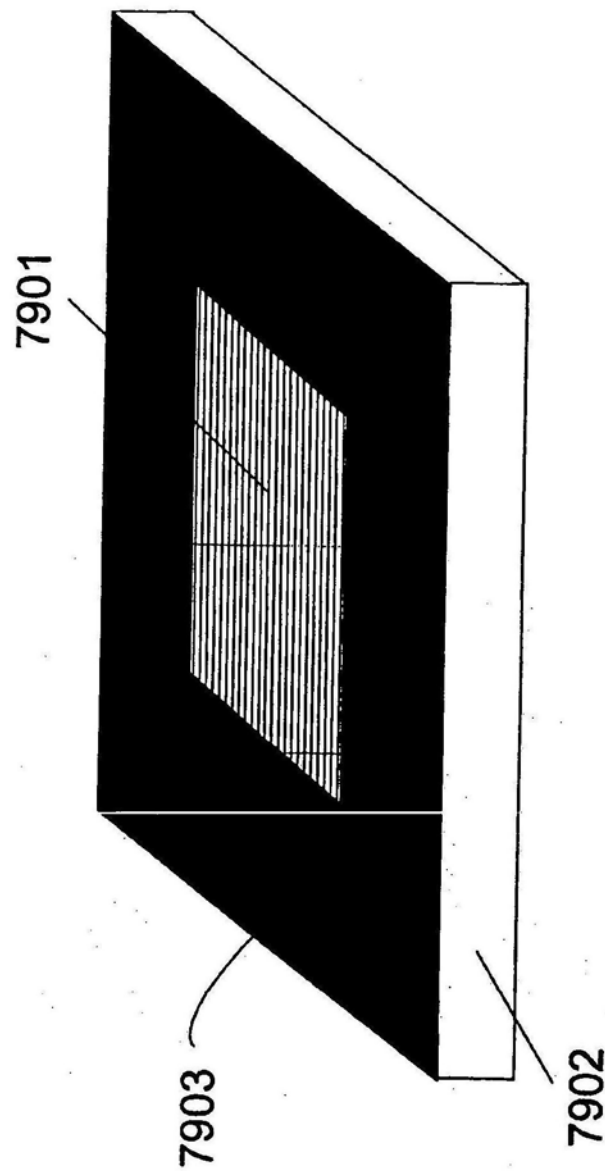


图79

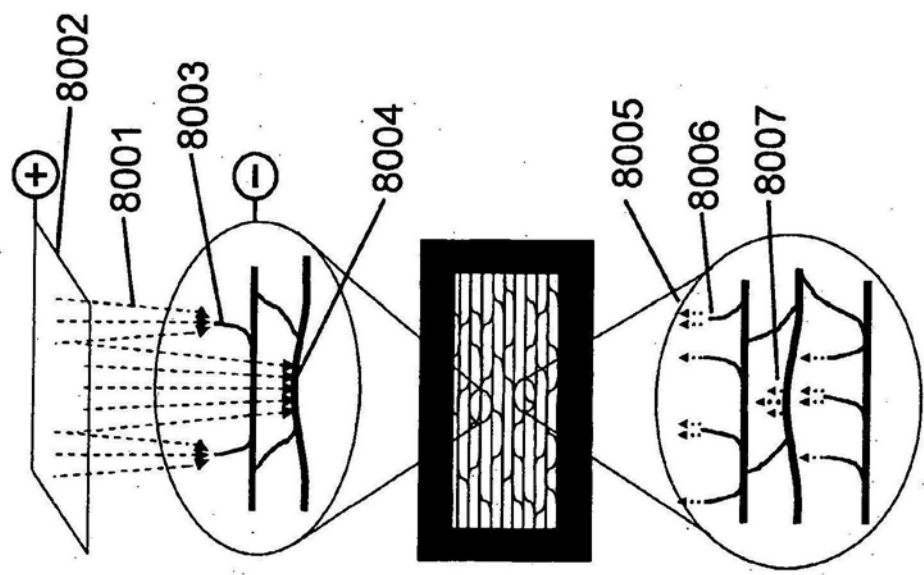


图80

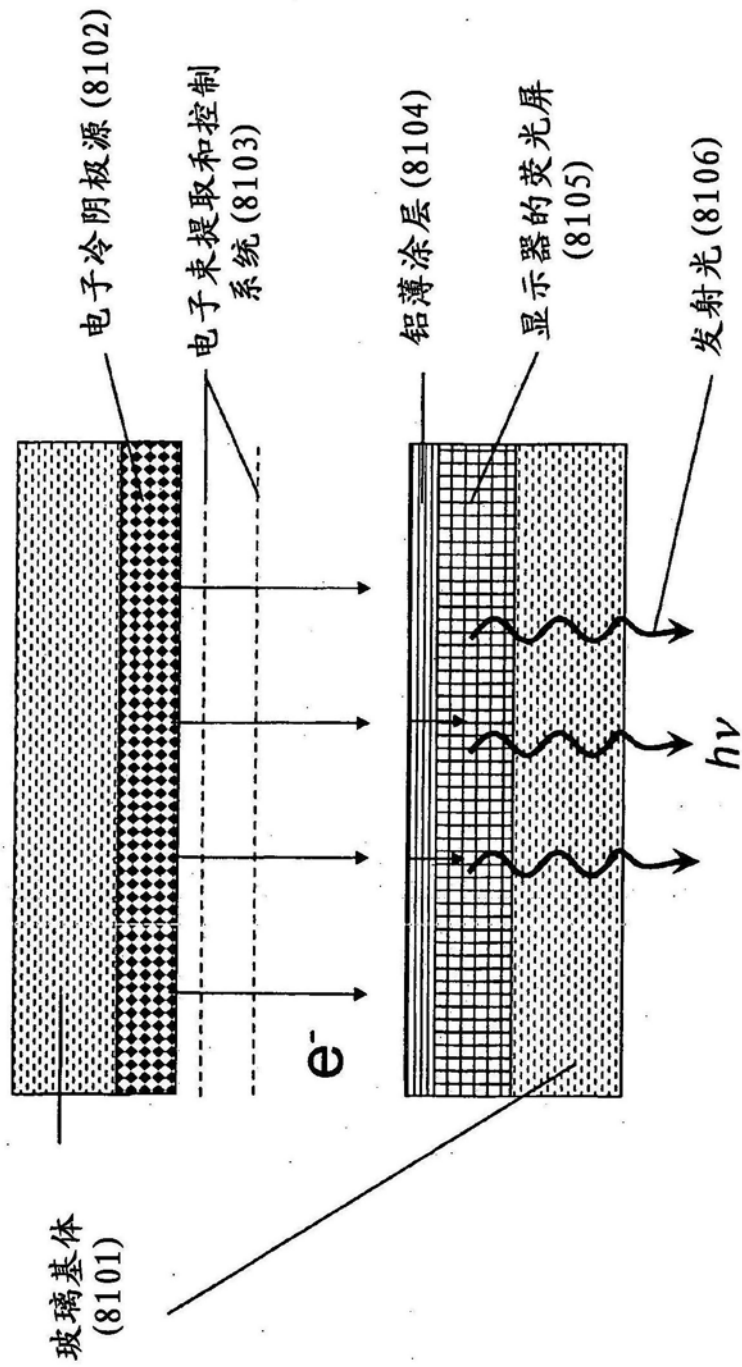


图81

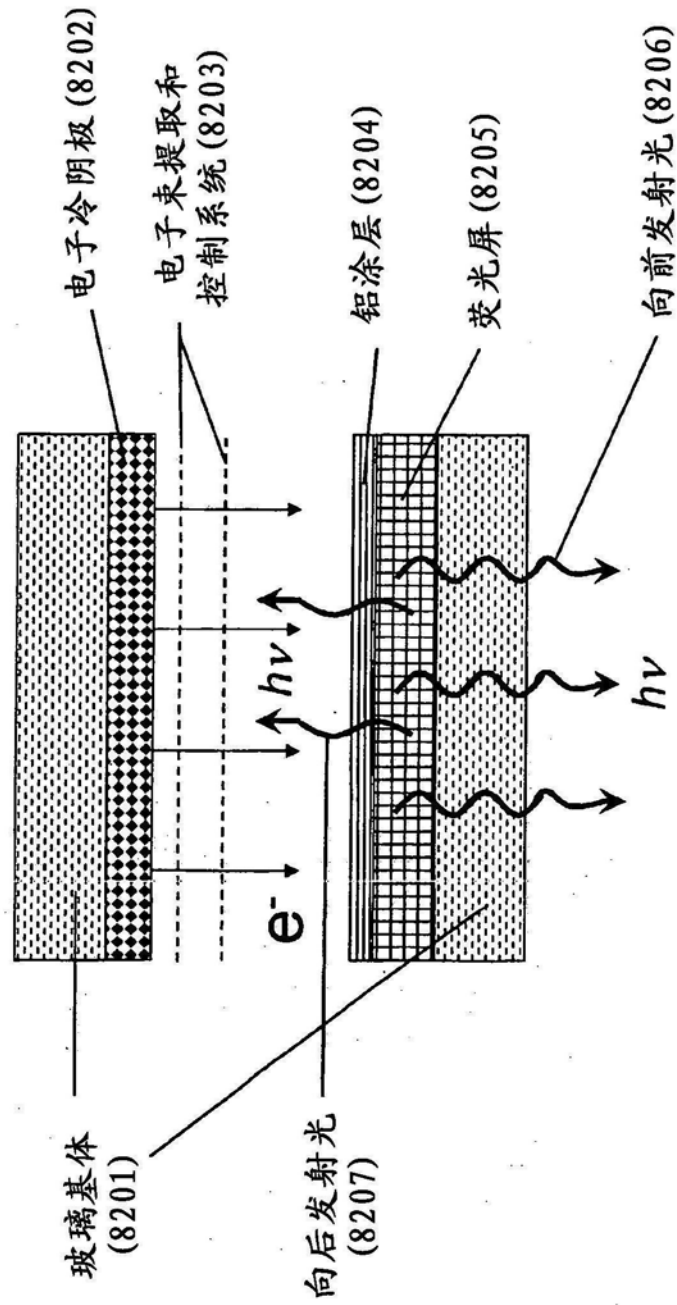


图82

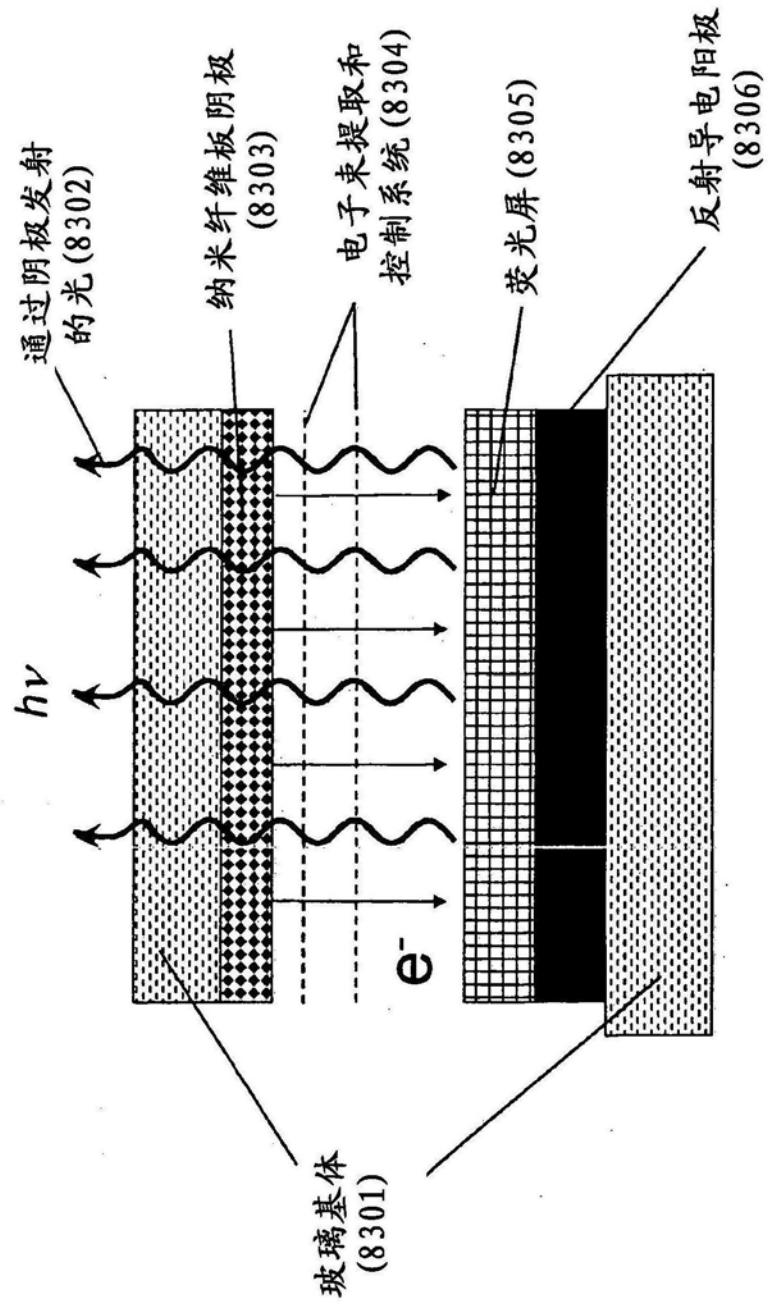


图83

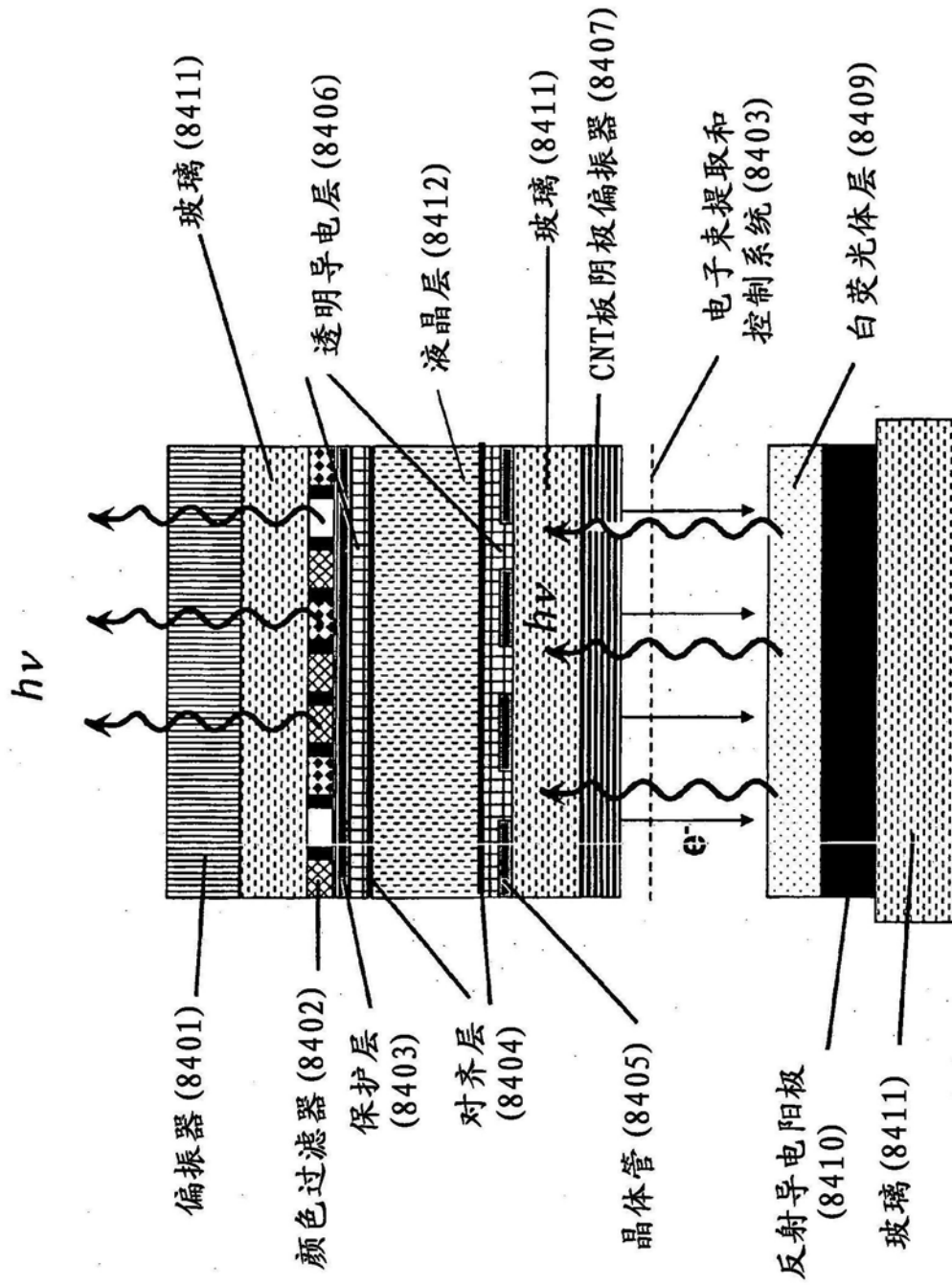


图84

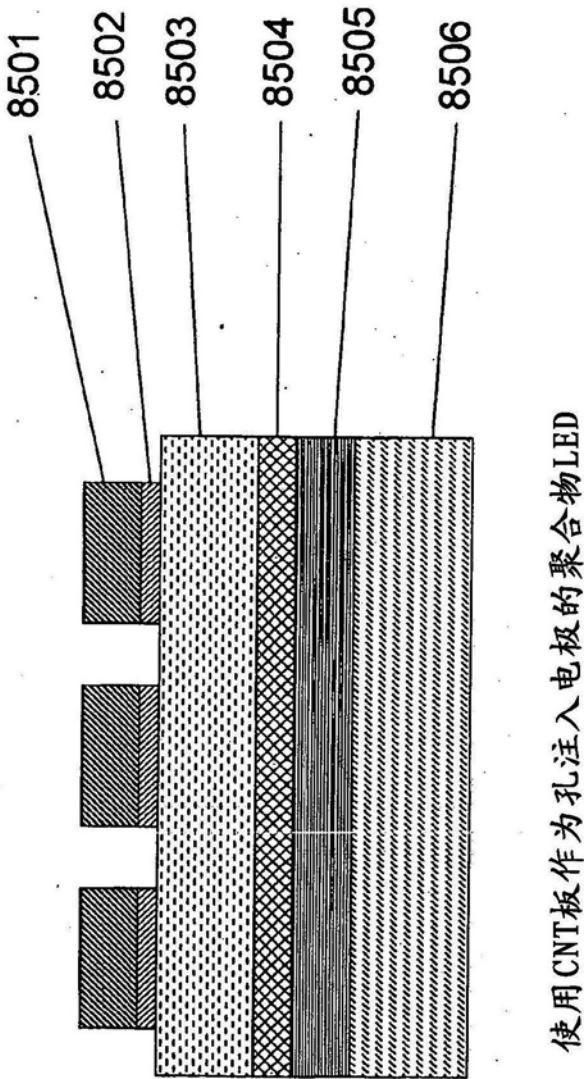


图85

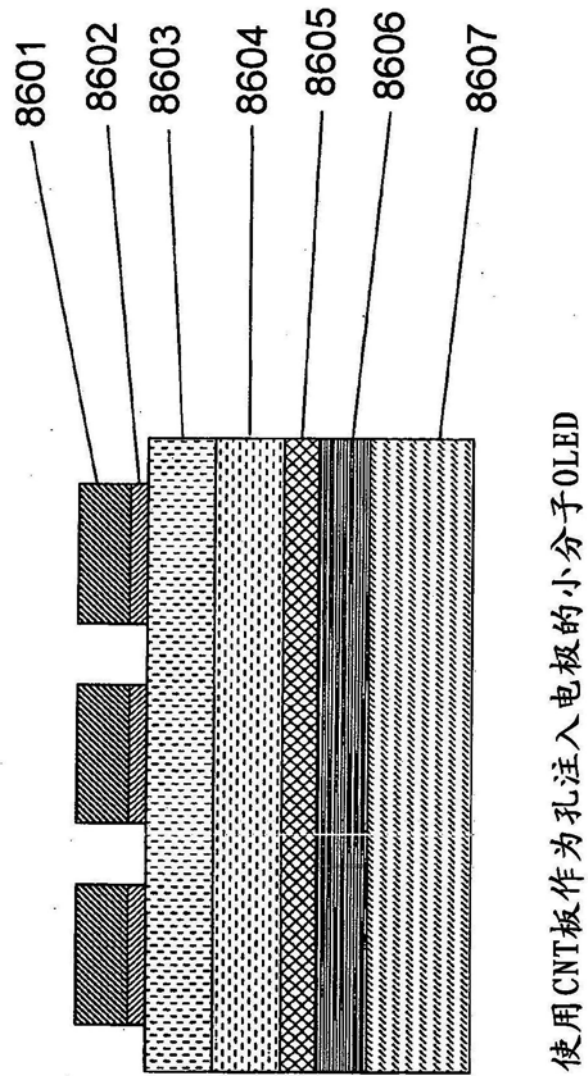
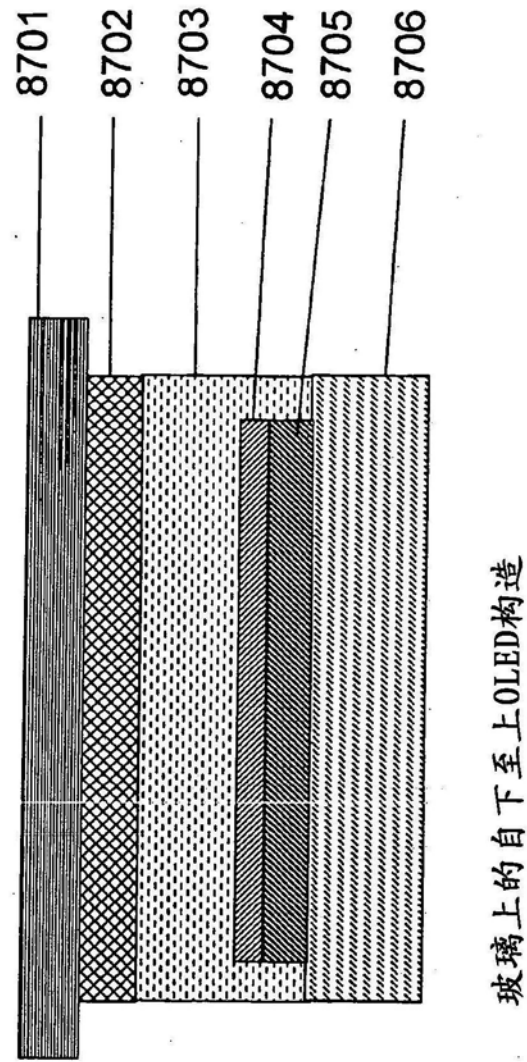


图86



玻璃上的自下至上OLED构造

图87

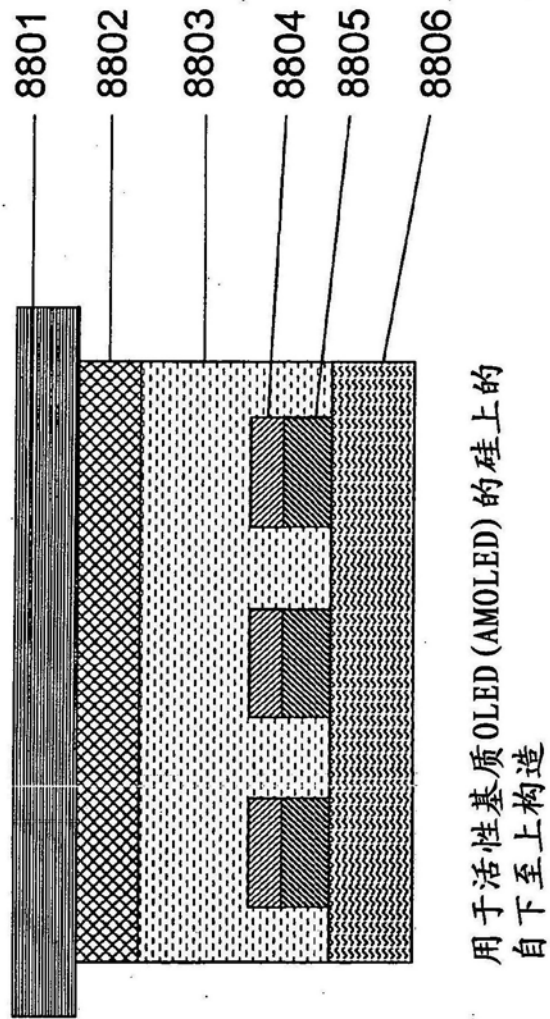


图88

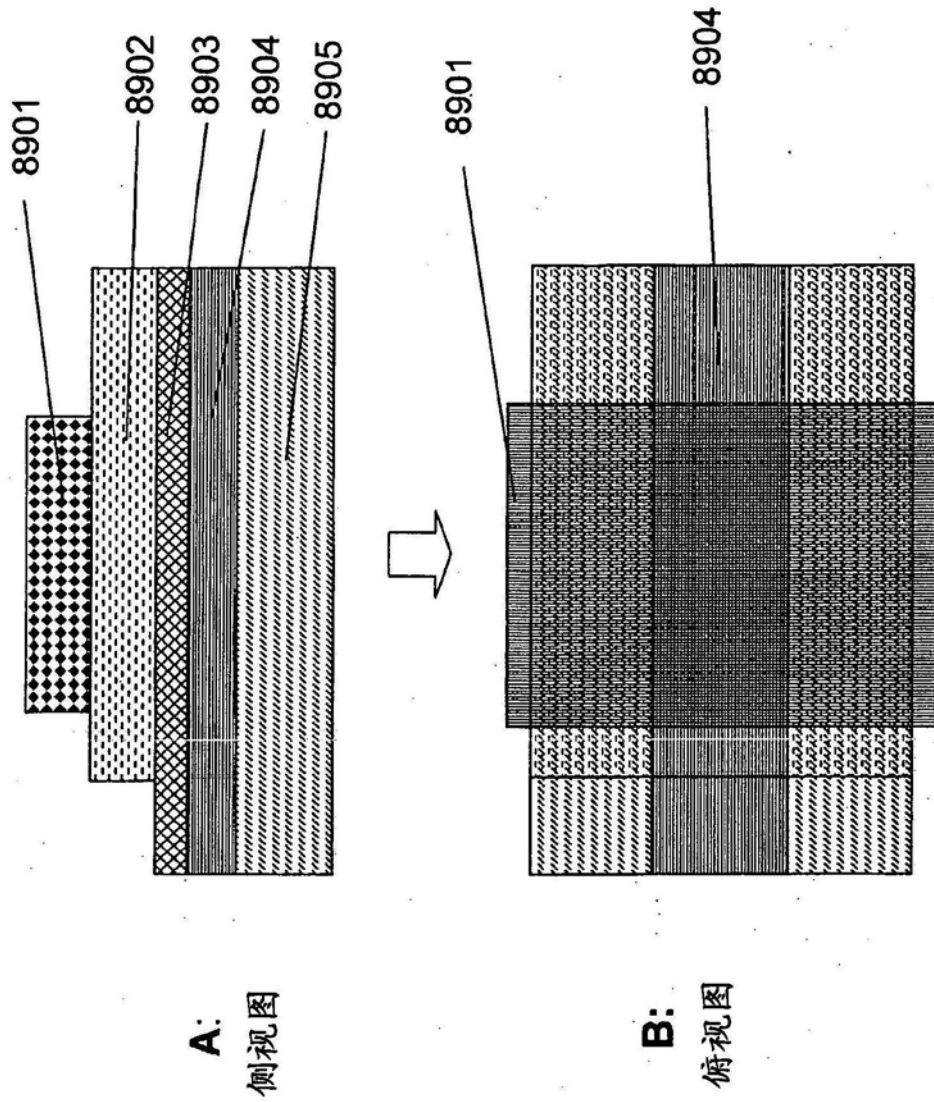


图89

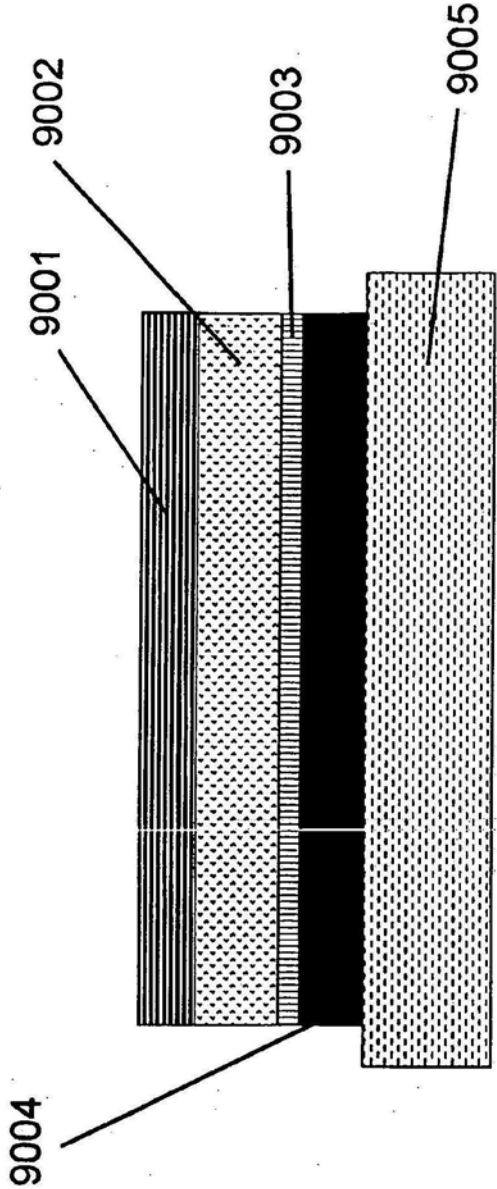


图90

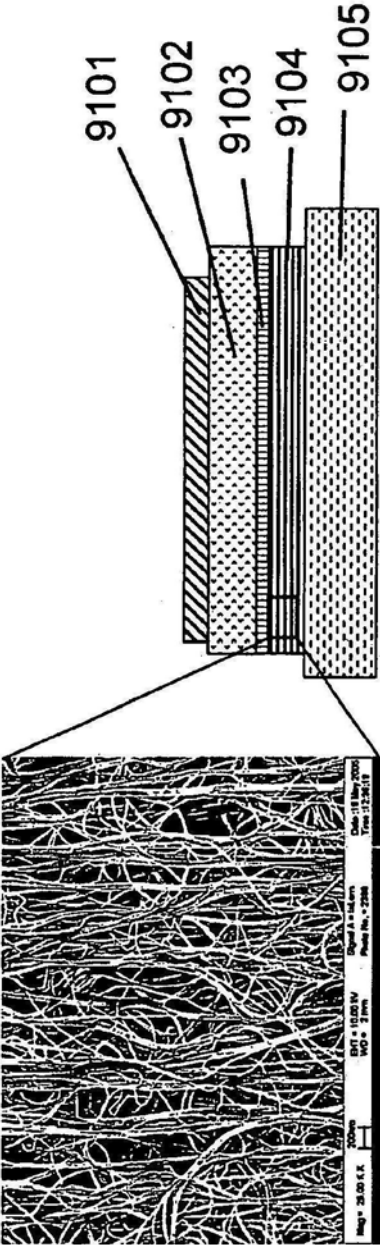


图91

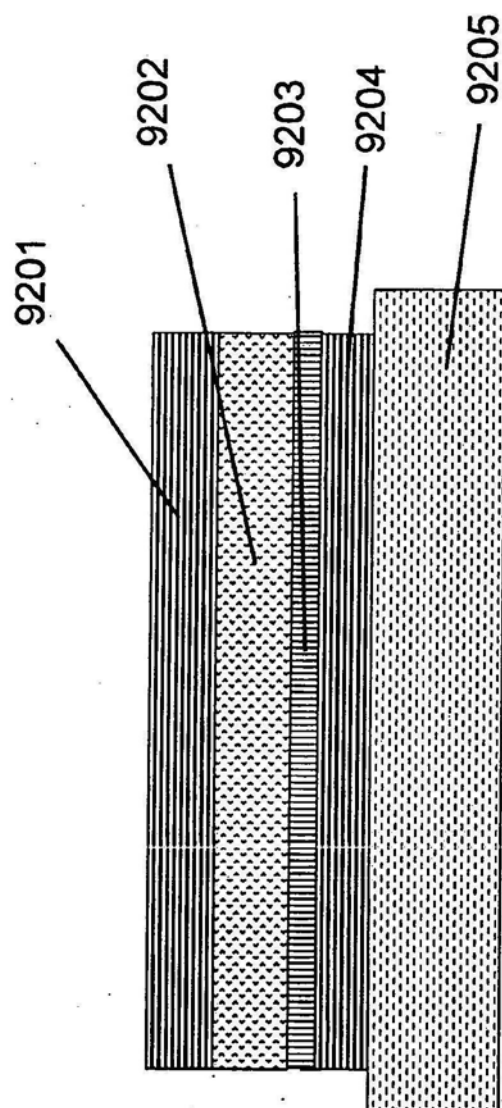


图92

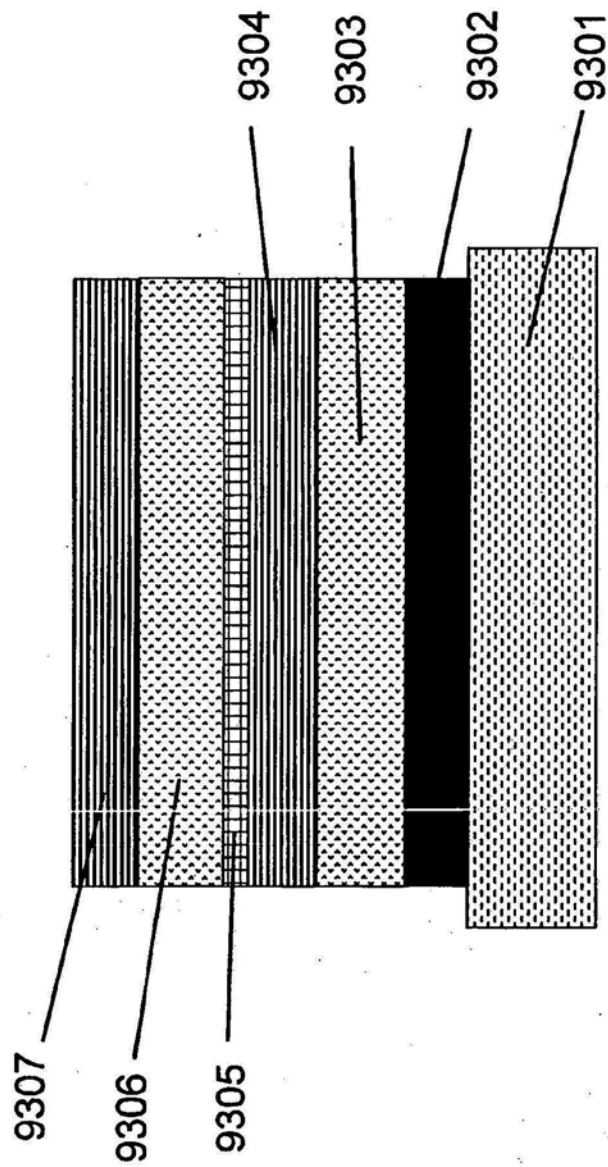


图93

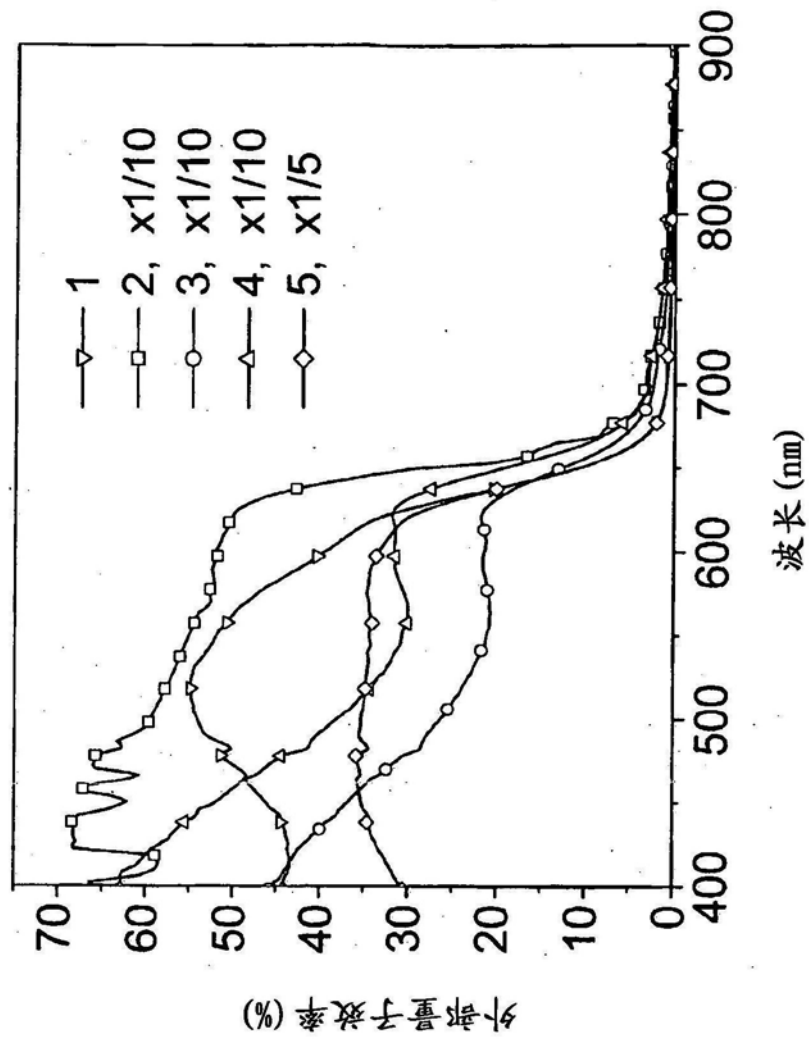


图94

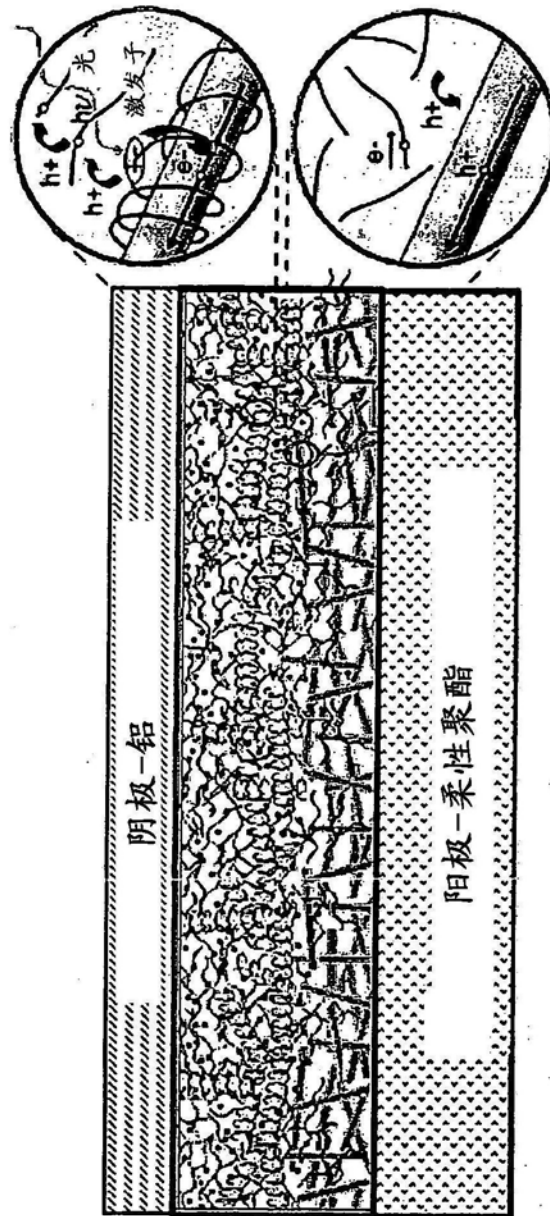


图95

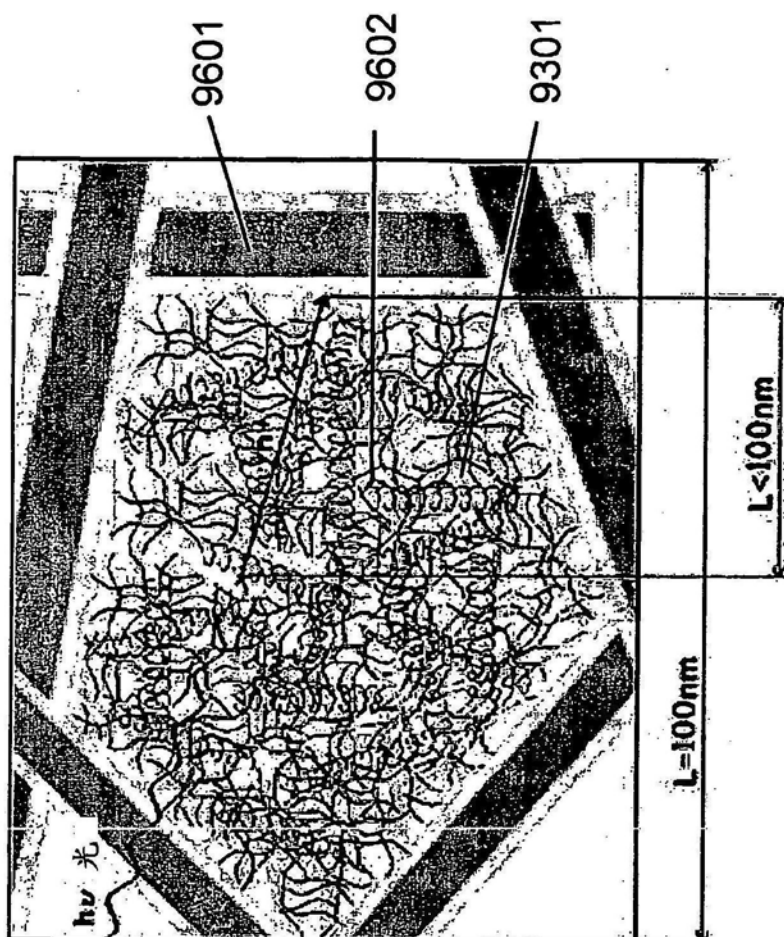


图96

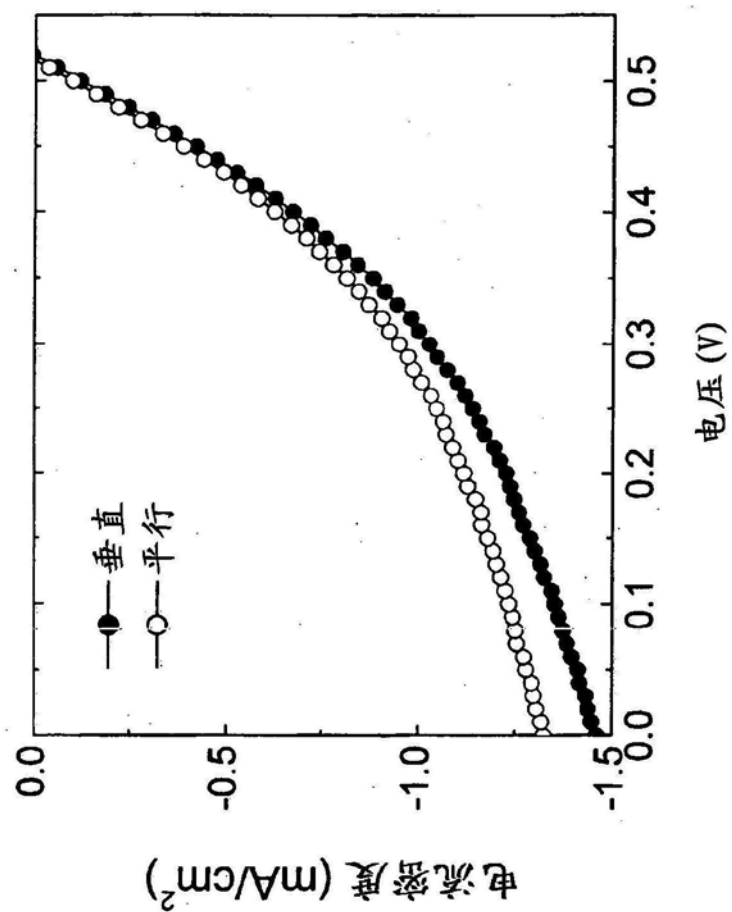


图97



无涂层



金属涂层

图98

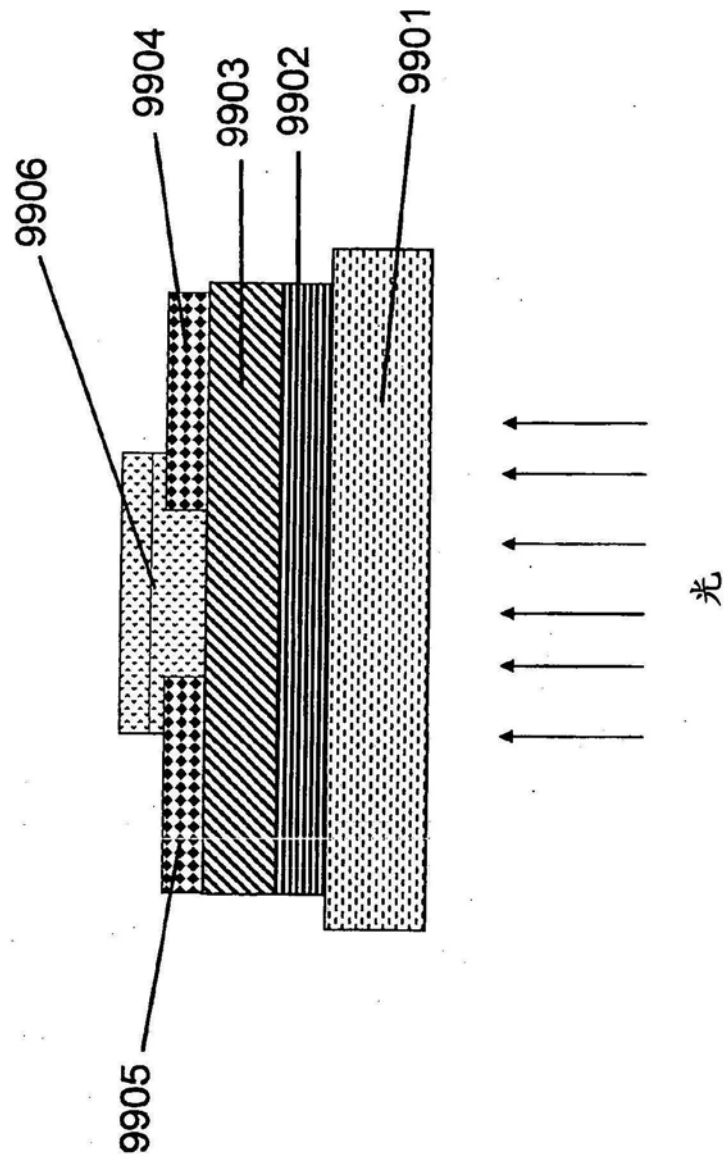


图99

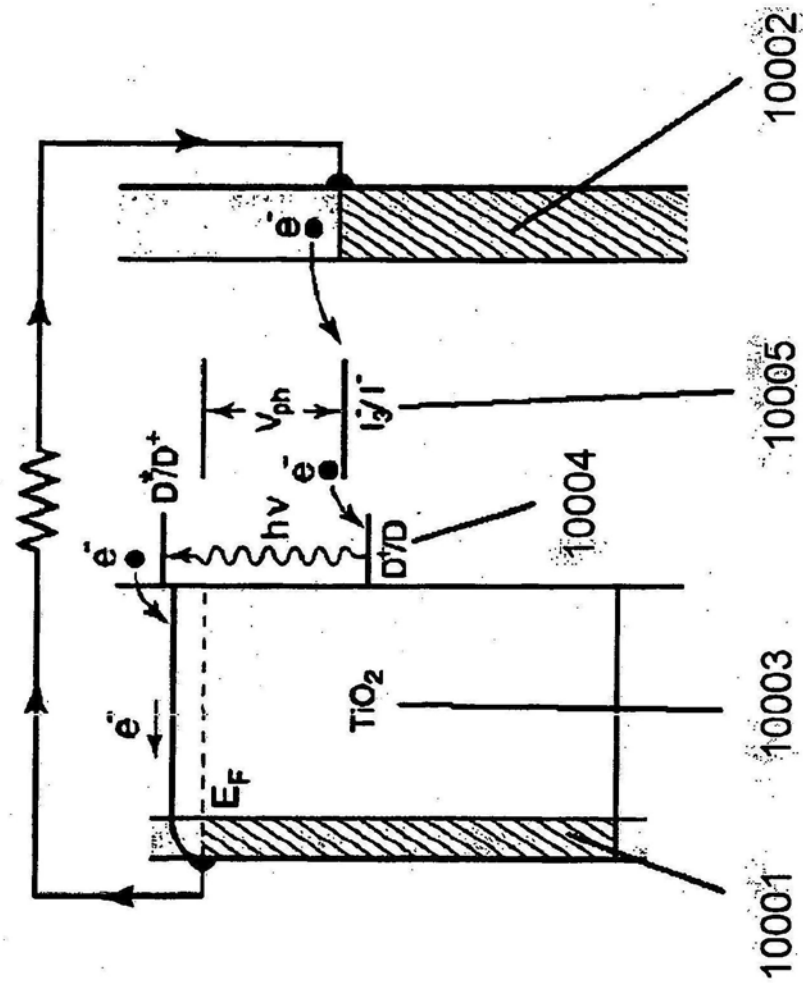


图100

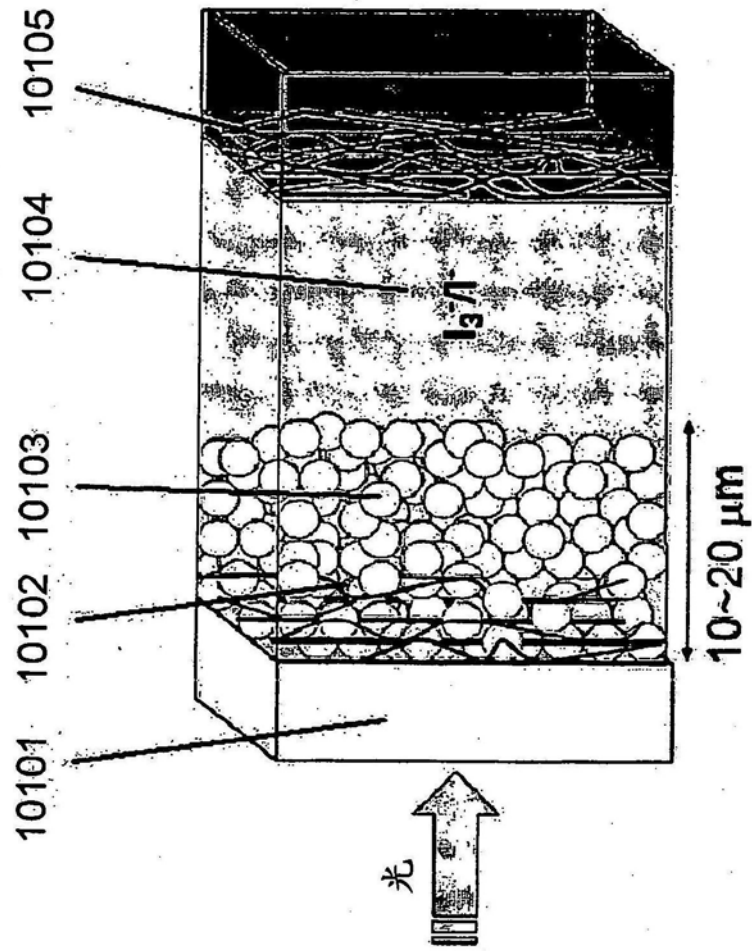


图101

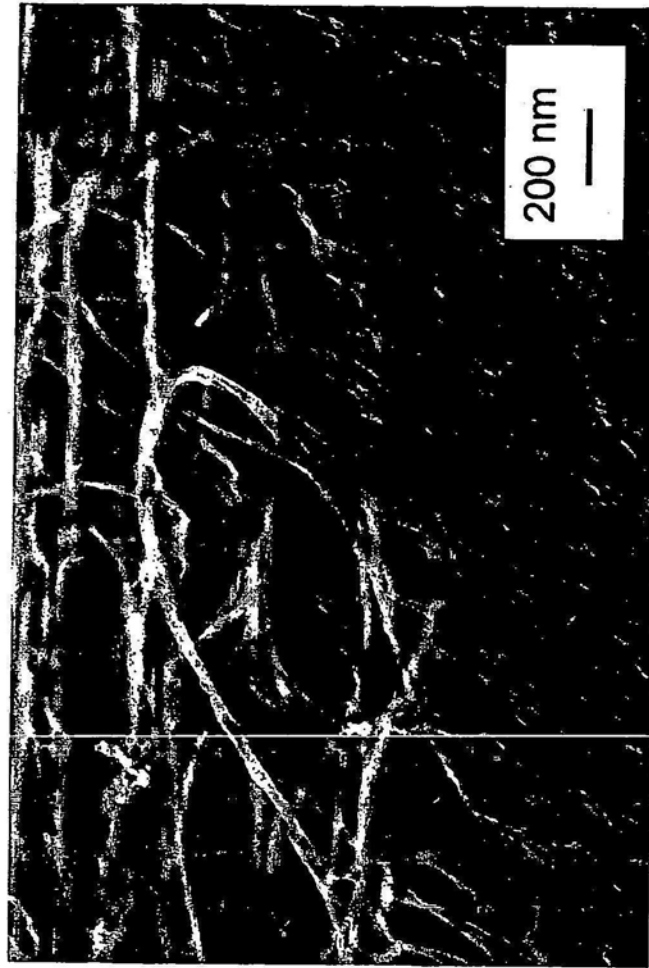


图102

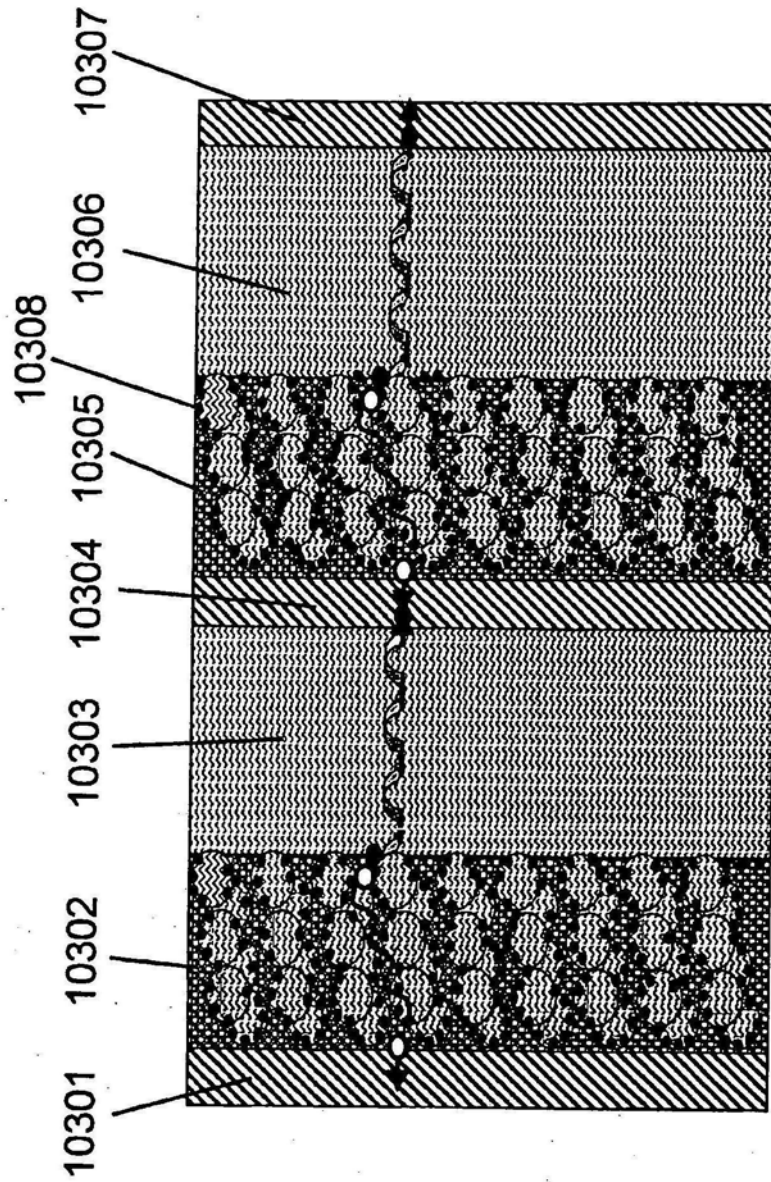


图103

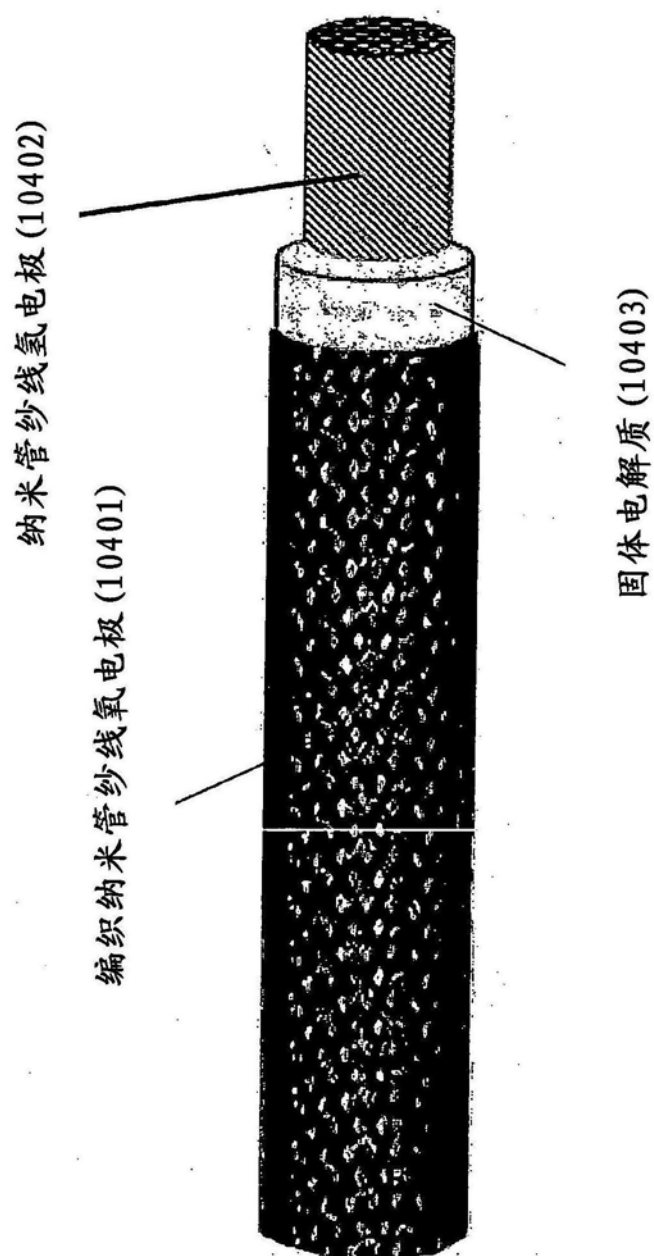


图104

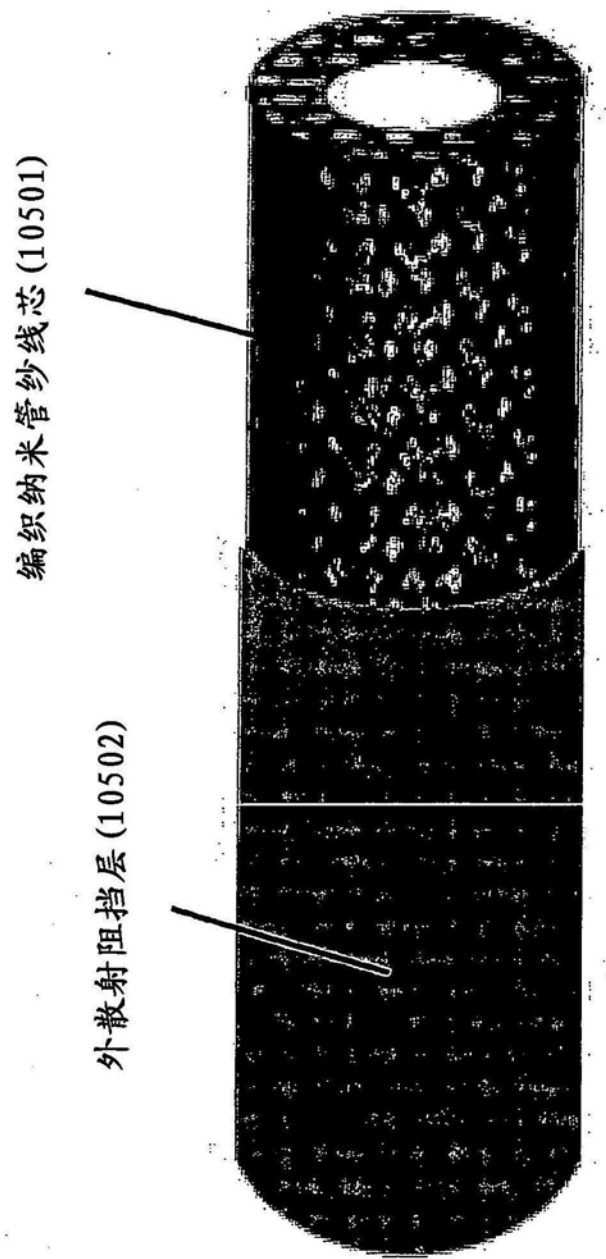


图105

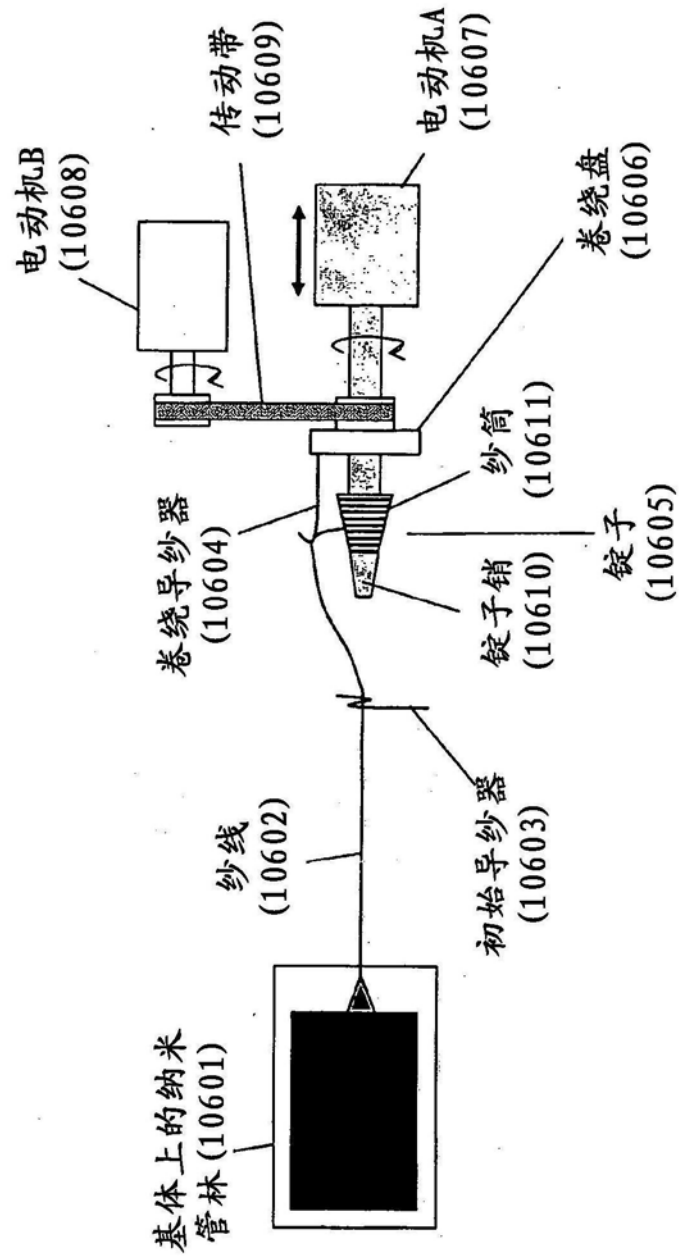


图106