



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102292281 A

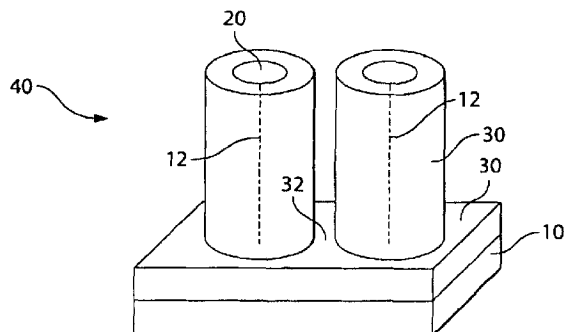
(43) 申请公布日 2011. 12. 21

- (21) 申请号 200980154930. X *B05D 7/24* (2006. 01)
- (22) 申请日 2009. 12. 03 *B82B 3/00* (2006. 01)
- (30) 优先权数据 *H01L 51/00* (2006. 01)
61/119, 673 2008. 12. 03 US *B81C 1/00* (2006. 01)
H01L 31/0352 (2006. 01)
- (85) PCT申请进入国家阶段日
2011. 07. 20
- (86) PCT申请的申请数据
PCT/US2009/006352 2009. 12. 03
- (87) PCT申请的公布数据
W02010/120273 EN 2010. 10. 21
- (71) 申请人 麻省理工学院
地址 美国马萨诸塞州
- (72) 发明人 B·L·瓦德尔 H·赛贝希
S·瓦迪拉尤 K·K·格里森
- (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 杨立芳
- (51) Int. Cl.
B82B 1/00 (2006. 01)
C08J 5/00 (2006. 01)

权利要求书 7 页 说明书 20 页 附图 13 页

(54) 发明名称
基于经涂覆的纳米结构的多功能复合材料

(57) 摘要
描述了纳米结构的加工, 包含纳米结构的复合材料和相关体系和方法。在一些实施方案中, 将保形涂层施加于纳米结构上。



1. 制品,包括:

多个纳米结构,其中至少一些具有至少 10 微米的长度,所述纳米结构的长轴相互之间基本上对齐;和

与所述纳米结构连接的保形聚合物涂层,其中在实质上相同的条件下所述纳米结构具有与实质上相同但没有所述聚合物涂层的纳米结构的形态基本上类似的形态。

2. 制品,包括:

多个纳米结构,其中至少一些具有小于 20nm 的直径,所述纳米结构的长轴相互之间基本上对齐;和

与所述纳米结构连接的保形聚合物涂层,其中在实质上相同的条件下所述纳米结构具有与实质上相同但没有所述聚合物涂层的纳米结构的形态基本上类似的形态。

3. 制品,包括:

多个纳米结构,其中所述纳米结构的长轴相互之间基本上对齐和所述纳米结构具有至少 $10^8/\text{cm}^2$ 的密度;和

与所述纳米结构连接的保形聚合物涂层,其中在实质上相同的条件下所述纳米结构具有与实质上相同但没有所述聚合物涂层的纳米结构的形态基本上类似的形态。

4. 上述任一权利要求的制品,其中所述保形聚合物涂层包括导电聚合物。

5. 上述任一权利要求的制品,其中所述导电聚合物包括聚噻吩、聚吡咯、聚乙炔、聚亚苯基或它们的共聚物。

6. 上述任一权利要求的制品,其中所述导电聚合物包括聚吡咯、聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)(PEDOT)、聚(噻吩-3-乙酸)(PTAA)或它们的共聚物。

7. 上述任一权利要求的制品,其中所述保形聚合物涂层包括绝缘聚合物。

8. 上述任一权利要求的制品,其中所述绝缘聚合物包括以下物质中至少一种:**TEFLON®**、聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)、聚(马来酸酐-交替-苯乙烯)、聚[马来酸酐-共聚-二甲基丙烯酰胺-共聚-二(乙二醇)二乙基醚]、聚(甲基丙烯酸糠基酯)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(对-亚二甲苯基)、聚(二甲基氨基甲基苯乙烯)、聚(甲基丙烯酸炔丙基酯)、聚(甲基丙烯酸-共聚-丙烯酸乙酯)、聚(全氟烷基乙基甲基丙烯酸酯)、聚(丙烯酸全氟癸基酯)、聚(三乙基三甲氧基环三硅氧烷)、聚(甲基丙烯酸糠基酯)、聚(甲基丙烯酸环己酯-共聚-乙二醇二甲基丙烯酸酯)、聚(甲基丙烯酸五氟苯基酯)、聚(甲基丙烯酸五氟苯基酯-共聚-乙二醇二丙烯酸酯)、聚(甲基丙烯酸-共聚-乙二醇二甲基丙烯酸酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)和聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)。

9. 上述任一权利要求的制品,其中所述保形聚合物包括刺激响应性聚合物。

10. 上述任一权利要求的制品,其中所述刺激响应性聚合物包括水凝胶。

11. 上述任一权利要求的制品,其中所述水凝胶包括以下物质中至少一种:聚(甲基丙烯酸 2-羟乙基酯)、聚(甲基丙烯酸 2-羟乙基酯-共聚-乙二醇二丙烯酸酯)、聚(甲基丙烯酸-共聚-乙二醇二甲基丙烯酸酯)、聚(对-亚二甲苯基)和聚(三乙基三甲氧基环三硅氧烷)。

12. 上述任一权利要求的制品,其中所述刺激响应性聚合物响应于 pH 值的改变。

13. 上述任一权利要求的制品,其中所述刺激响应性聚合物响应于温度的改变。

14. 上述任一权利要求的制品,其中所述刺激响应性聚合物响应于所述聚合物暴露于

其中的电磁辐射的波长的改变。

15. 上述任一权利要求的制品,其中所述刺激响应性聚合物响应于化学物质浓度的改变。

16. 上述任一权利要求的制品,其中
所述聚合物在暴露于第一刺激条件中时具有第一尺寸,和
所述聚合物在暴露于不同于所述第一刺激条件的第二刺激条件中时具有不同于所述第一尺寸的第二尺寸。

17. 上述任一权利要求的制品,其中
所述经保形涂覆的纳米结构在暴露于第一刺激条件中时在相邻的纳米结构之间具有第一平均距离,和

所述经保形涂覆的纳米结构在暴露于不同于所述第一刺激条件的第二刺激条件中时具有不同于所述第一平均距离的在相邻纳米结构之间的第二平均距离。

18. 上述任一权利要求的制品,还包括与所述多个纳米结构连接的至少一种载体材料。

19. 上述任一权利要求的制品,其中所述载体材料包括单体、聚合物、纤维或金属。

20. 上述任一权利要求的制品,其中所述多个纳米结构布置在基材上。

21. 上述任一权利要求的制品,其中所述基材包括基本上平坦的表面。

22. 上述任一权利要求的制品,其中所述基材包括基本上非平面的表面。

23. 上述任一权利要求的制品,其中所述基材包括氧化铝、硅、碳、陶瓷或金属。

24. 上述任一权利要求的制品,其中所述基材是纤维、丝束或织物。

25. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构包括纳米管。

26. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构包括纳米纤维。

27. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构包括纳米线。

28. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构包括基于碳的纳米结构。

29. 上述任一权利要求的制品,其中所述基于碳的纳米结构包括碳纳米管。

30. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构在所述制品内的体积分数是至少大约 0.01%。

31. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构在所述制品内的体积分数是至少大约 0.05%。

32. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构在所述制品内的体积分数是至少大约 0.5%。

33. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构在所述制品内的体积分数是至少大约 1%。

34. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构在所述制品内的体积分数是至少大约 5%。

35. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构在所述制品内的体积分数是至少大约 10%。

36. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构在所述制品内的体积分数是至少大约 20%。

37. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构在所述制品内的体积分数是至少大

约 40%。

38. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构在所述制品内的体积分数是至少大约 60%。

39. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构在所述制品内的体积分数是至少大约 70%。

40. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构在所述制品内的体积分数是至少大约 75%。

41. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构在所述制品内的体积分数是至少大约 78%。

42. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构具有 75nm 或更低的平均直径。

43. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构具有 50nm 或更低的平均直径。

44. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构具有 25nm 或更低的平均直径。

45. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构具有 10nm 或更低的平均直径。

46. 上述任一权利要求的制品,其中所述多个纳米结构沿各自垂直于所述长轴的两个正交方向中的每一个延伸是相邻纳米结构之间的平均距离至少 10 倍的距离。

47. 上述任一权利要求的制品,其中所述多个纳米结构沿各自垂直于所述长轴的两个正交方向中的每一个延伸是相邻纳米结构之间的平均距离至少 100 倍的距离。

48. 上述任一权利要求的制品,其中所述多个纳米结构沿各自垂直于所述长轴的两个正交方向中的每一个延伸是相邻纳米结构之间的平均距离至少 1000 倍的距离。

49. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构之间的平均距离小于大约 80nm。

50. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构之间的平均距离小于大约 60nm。

51. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构之间的平均距离小于大约 40nm。

52. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构之间的平均距离小于大约 30nm。

53. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构之间的平均距离小于大约 20nm。

54. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构之间的平均距离小于大约 10nm。

55. 上述任一权利要求的制品,其中所述纳米结构之间的平均距离小于大约 5nm。

56. 上述任一权利要求的制品,其中所述制品是电容器的一部分。

57. 上述任一权利要求的制品,其中所述制品是传感器的一部分。

58. 上述任一权利要求的制品,其中所述制品是过滤器的一部分。

59. 制备材料的方法,包括:

提供多个纳米结构,其中至少一些具有至少 10 微米的长度,所述纳米结构的长轴相互之间基本上对齐;和

在所述多个纳米结构上形成包含聚合物材料的保形涂层。

60. 根据上述任一权利要求的方法,其中所述提供行为包括:

使所述多个纳米结构在基材的表面上生长,其中所述纳米结构的长轴基本上对齐并且不平行于所述基材表面,以形成厚度由所述纳米结构的长轴限定的纳米结构组合件。

61. 根据上述任一权利要求的方法,其中所述基材包括基本上平坦的表面。

62. 根据上述任一权利要求的方法,其中所述基材包括基本上非平面的表面。

63. 根据上述任一权利要求的方法,其中所述基材包括氧化铝、硅、碳、陶瓷或金属。

64. 根据上述任一权利要求的方法,其中所述基材是纤维、丝束或纺织物。

65. 根据上述任一权利要求的方法,其中所述基材对可见光和 / 或红外辐射是基本上透明的。

66. 根据上述任一权利要求的方法,其中所述形成行为包括化学气相沉积 (CVD)。

67. 根据上述任一权利要求的方法,其中所述形成行为包括干式化学气相沉积。

68. 根据上述任一权利要求的方法,其中所述形成行为包括氧化化学气相沉积 (oCVD)。

69. 根据上述任一权利要求的方法,其中所述形成行为包括引发的化学气相沉积 (iCVD)。

70. 上述任一权利要求的方法,其中,在所述形成行为之前,每个纳米结构相对于相邻的纳米结构按使得一起限定相邻纳米结构之间的第一平均距离的距离布置,并且在所述形成行为之后,每个纳米结构相对于相邻的纳米结构按使得一起限定相邻纳米结构之间的第二平均距离的距离布置,

其中所述第一和第二平均距离基本上相同。

71. 上述任一权利要求的方法,其中,在所述形成行为之前,每个纳米结构相对于相邻的纳米结构按使得一起限定相邻纳米结构之间的第一平均距离的距离布置,并且在所述形成行为之后,每个纳米结构相对于相邻的纳米结构按使得一起限定相邻纳米结构之间的第二平均距离的距离布置,

其中所述第一和第二平均距离基本上不同。

72. 根据上述任一权利要求的方法,其中所述多个纳米结构在相邻的纳米结构之间具有平均距离,并且所述方法还包括:

建立含有第一群颗粒和第二群颗粒的流体的流动,其中:

所述第一群包括最大横截面尺寸大于所述相邻纳米结构之间的平均距离的颗粒,

所述第二群包括最大横截面尺寸小于所述相邻纳米结构之间的平均距离的颗粒;和

通过让所述流体流经所述纳米结构将所述第一群颗粒与所述第二群颗粒至少部分地分离。

73. 上述任一权利要求的方法,其中所述方法还包括:

将所述多个纳米结构暴露于第一刺激条件中以在相邻的纳米结构之间建立第一平均距离,和

将所述多个纳米结构暴露于不同于所述第一刺激条件的第二刺激条件中以在相邻的纳米结构之间建立第二平均距离。

74. 上述任一权利要求的方法,其中所述方法还包括:

将所述多个纳米结构暴露于第一刺激条件中以在相邻的纳米结构之间建立第一平均距离,和

建立含有第一群颗粒和第二群颗粒的流体的流动,其中:

所述第一群包括最大横截面尺寸大于所述相邻纳米结构之间的第一平均距离的颗粒,

和

所述第二群包括最大横截面尺寸小于所述相邻纳米结构之间的第一平均距离的颗粒;

和

在让所述流体流经所述纳米结构时将所述第一群颗粒与所述第二和第三群颗粒至少部分地分离。

75. 上述任一权利要求的方法,其中所述流体还包括最大横截面尺寸小于所述第二群中的颗粒的第三群颗粒,并且所述方法还包括:

将所述多个纳米结构暴露于不同于所述第一刺激条件的第二刺激条件中,以在相邻的纳米结构之间建立第二平均距离,

所述第二平均距离小于所述第二群中的颗粒的最大横截面尺寸且大于所述第三群中的颗粒的最大横截面尺寸;

建立含有所述第二和第三群颗粒的流体的流动;和

在让所述流体流经所述纳米结构时将所述第二群颗粒与第三群颗粒至少部分地分离。

76. 上述任一权利要求的方法,其中所述第一和第二刺激条件中的至少一种包括电磁辐射的波长。

77. 上述任一权利要求的方法,其中所述第一和第二刺激条件中的至少一种包括 pH 值。

78. 上述任一权利要求的方法,其中所述第一和第二刺激条件中的至少一种包括温度。

79. 上述任一权利要求的方法,其中所述第一和第二刺激条件中的至少一种包括湿度水平。

80. 上述任一权利要求的方法,其中所述第一和第二刺激条件中的至少一种包括化学物质的浓度。

81. 上述任一权利要求的方法,其中所述第一和第二群是基本上完全分离的。

82. 上述任一权利要求的方法,其中所述第二和第三群是基本上完全分离的。

83. 上述任一权利要求的方法,其中所述方法还包括:

向所述多个纳米结构施加第一分量垂直于所述纳米结构长轴的第一力,

其中所述第一压缩力的施加减小所述纳米结构之间的平均距离。

84. 上述任一权利要求的方法,其中每个纳米结构相对于相邻的纳米结构按使得一起限定相邻纳米结构之间的平均距离的距离布置,和所述多个纳米结构沿各自垂直于所述长轴的两个正交方向中的每一个延伸是相邻纳米结构之间的平均距离至少 10 倍的距离,

其中所述方法还包括:

向所述多个纳米结构施加第一分量垂直于所述纳米结构的长轴的第一力,

其中所述第一压缩力的施加减小所述纳米结构之间的平均距离。

85. 上述任一权利要求的方法,其中使用机械工具施加所述第一力分量。

86. 上述任一权利要求的方法,还包括施加具有第二分量的第二压缩力,其中所述第二分量垂直于所述纳米结构的长轴的平均方向并与所述第一分量正交,和其中所述第二压缩力的施加减小所述纳米结构之间的平均距离。

87. 上述任一权利要求的方法,其中所述纳米结构之间的平均距离减小至少大约 25%。

88. 上述任一权利要求的方法,其中所述纳米结构之间的平均距离减小至少大约 50%。

89. 上述任一权利要求的方法,其中所述纳米结构之间的平均距离减小至少大约

70%。

90. 上述任一权利要求的方法,其中所述纳米结构之间的平均距离减小至少大约80%。

91. 上述任一权利要求的方法,其中所述纳米结构之间的平均距离减小至少大约90%。

92. 上述任一权利要求的方法,其中所述纳米结构之间的平均距离减小至少大约95%。

93. 上述任一权利要求的方法,其中使用机械工具施加所述第一力分量。

94. 上述任一权利要求的方法,还包括向所述纳米结构添加一种或多种载体材料。

95. 上述任一权利要求的方法,还包括:

将载体材料前体施加到所述多个纳米结构上以致所述载体材料前体在所述纳米结构之间输送;和

使所述载体材料固化以形成纳米复合材料。

96. 上述任一权利要求的方法,其中通过毛细管力在所述纳米结构之间输送所述载体材料前体。

97. 上述任一权利要求的方法,其中所述载体材料是单体、聚合物、纤维或金属。

98. 上述任一权利要求的方法,其中使所述载体材料固化包括使所述载体材料聚合。

99. 上述任一权利要求的方法,其中所述多个纳米结构沿各自垂直于所述长轴的两个正交方向中的每一个延伸是相邻纳米结构之间的平均距离至少10倍的距离。

100. 上述任一权利要求的方法,其中所述多个纳米结构沿各自垂直于所述长轴的两个正交方向中的每一个延伸是相邻纳米结构之间的平均距离至少100倍的距离。

101. 上述任一权利要求的方法,其中所述多个纳米结构沿各自垂直于所述长轴的两个正交方向中的每一个延伸是相邻纳米结构之间的平均距离至少1000倍的距离。

102. 上述任一权利要求的方法,其中将所述多个纳米结构布置在基材上并且所述方法还包括:

将所述纳米结构暴露于化学试剂中以致所述纳米结构从所述基材分层。

103. 上述任一权利要求的方法,其中将所述纳米结构暴露于化学试剂中包括将所述纳米结构暴露于氢气中。

104. 上述任一权利要求的方法,还包括将所述纳米结构退火的行为。

105. 上述任一权利要求的方法,其中所述材料包括沿着所述材料的第一尺寸的第一性能和沿着所述材料的第二尺寸的第二不同的性能。

106. 上述任一权利要求的方法,其中所述纳米结构包括纳米管。

107. 上述任一权利要求的方法,其中所述纳米结构包括纳米纤维。

108. 上述任一权利要求的方法,其中所述纳米结构包括纳米线。

109. 上述任一权利要求的方法,其中所述纳米结构包括基于碳的纳米结构。

110. 上述任一权利要求的方法,其中所述基于碳的纳米结构包括碳纳米管。

111. 上述任一权利要求的方法,其中所述纳米结构具有75nm或更低的平均直径。

112. 上述任一权利要求的方法,其中所述纳米结构具有50nm或更低的平均直径。

113. 上述任一权利要求的方法,其中所述纳米结构具有25nm或更低的平均直径。

114. 上述任一权利要求的方法,其中所述纳米结构具有 10nm 或更低的平均直径。

115. 上述任一权利要求的方法,还包括将所述纳米结构退火的行为。

116. 上述任一权利要求的方法,其中一起选择所述组合件的厚度和所述力的大小以压缩所述纳米结构而形成具有预定电磁辐射吸收水平的器件。

117. 上述任一权利要求的方法,其中一起选择所述组合件的厚度和所述力的大小以致所述器件吸收入射可见光辐射的至少大约 90%。

118. 上述任一权利要求的方法,其中一起选择所述组合件的厚度和所述力的大小以致所述器件吸收入射可见光辐射的至少大约 95%。

119. 上述任一权利要求的方法,其中一起选择所述组合件的厚度和所述力的大小以致所述器件吸收入射可见光辐射的至少大约 99%。

120. 上述任一权利要求的方法,其中一起选择所述组合件的厚度和所述力的大小以致所述器件吸收入射可见光辐射的至少大约 99.9%。

121. 上述任一权利要求的方法,其中一起选择所述组合件的厚度和所述力的大小以致所述器件吸收入射可见光辐射的至少大约 99.99%。

122. 上述任一权利要求的方法,其中一起选择所述组合件的厚度和所述力的大小以致所述器件吸收入射红外辐射的至少大约 90%。

123. 上述任一权利要求的方法,其中一起选择所述组合件的厚度和所述力的大小以致所述器件吸收入射红外辐射的至少大约 95%。

124. 上述任一权利要求的方法,其中一起选择所述组合件的厚度和所述力的大小以致所述器件吸收入射红外辐射的至少大约 99%。

125. 上述任一权利要求的方法,其中一起选择所述组合件的厚度和所述力的大小以致所述器件吸收入射红外辐射的至少大约 99.9%。

126. 上述任一权利要求的方法,其中一起选择所述组合件的厚度和所述力的大小以致所述器件吸收入射红外辐射的至少大约 99.99%。

基于经涂覆的纳米结构的多功能复合材料

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 Wardle. 等人于 2008 年 12 月 3 日提交的标题为 " Multifunctional Composites Based on Coated Nanostructures (基于经涂覆的纳米结构的多功能复合材料)" 的美国临时专利申请序列号 61/119, 673 的权益, 该文献出于所有目的全文引入本文作为参考。

技术领域

[0003] 本发明总体上涉及纳米结构的加工, 包含纳米结构的复合材料, 和相关体系和方法。在一些实施方案中, 将保形涂层 (conformal coating) 施加于纳米结构上。

背景技术

[0004] 复合材料是包含两种或更多种组分的非均相结构, 这种组合利用每种组分的独立性能以及如果相关的协同效应。高级复合材料是指一类这样的材料, 其中工程 (例如, 人造) 纤维嵌入基体, 通常其中纤维对齐 (being aligned) 或甚至纺织以致形成具有方向性 (各向异性) 性能的材料。纳米结构例如碳纳米管 (CNT) 预期为这些应用中的成分, 这归因于它们有吸引力的多功能 (机械和非机械) 性能。通常, 纳米结构的松散纳米粉末用于制造复合材料。

[0005] 经涂覆的纳米结构可以显示提高的性能, 例如电学或机械性能。用于 CNT 阵列的早先涂覆方法已经导致遭受组成不均匀性的材料, 这通常归因于纳米管在涂覆期间的附聚。此外, 早先的涂覆方法已经显示改变纳米管的形态和 / 或排列, 并且还已经导致 CNT 束的收缩。所得的纳米结构的无规取向通常使得难以研究复合材料的方向依赖性性能。另外, 具有高长径比的纳米结构的均匀涂覆方法还没有出现。

[0006] 因此, 需要改进的材料和方法。

发明内容

[0007] 发明概述

[0008] 本发明总体上涉及纳米结构的加工, 包含纳米结构的复合材料, 和相关制品和方法。在一些情形下, 本发明的主题涉及相关产物, 对特定问题的替代方案, 和 / 或一种或多种体系和 / 或制品的多个不同用途。

[0009] 本发明涉及制品, 其包括多个纳米结构, 其中至少一些具有至少 10 微米的长度, 所述纳米结构的长轴相互之间基本上对齐 (being substantially aligned relative to each other); 和与所述纳米结构连接的保形聚合物涂层, 其中在实质上相同 (essentially identical) 的条件下所述纳米结构具有与实质上相同但没有所述聚合物涂层的纳米结构的形态基本上类似的形态。

[0010] 本发明还涉及制品, 其包括多个纳米结构, 其中至少一些具有小于 20nm 的直径, 所述纳米结构的长轴相互之间基本上对齐; 和与所述纳米结构连接的保形聚合物涂层, 其

中在实质上相同的条件下所述纳米结构具有与实质上相同但没有所述聚合物涂层的纳米结构的形态基本上类似的形态。

[0011] 本发明涉及制品,其包括多个纳米结构,其中所述纳米结构的长轴相互之间基本上对齐和所述纳米结构具有至少 $10^8/\text{cm}^2$ 的密度;和与所述纳米结构连接的保形聚合物涂层,其中在实质上相同的条件下所述纳米结构具有与实质上相同但没有所述聚合物涂层的纳米结构的形态基本上类似的形态。

[0012] 本发明还提供材料的制备方法,包括提供多个纳米结构,其中至少一些具有至少 10 微米的长度,所述纳米结构的长轴相互之间基本上对齐;和在所述多个纳米结构上形成包含聚合物材料的保形涂层。

[0013] 当结合附图考虑时,本发明的其它方面、实施方案和特征将通过以下详细描述变得明显。所述附图是示意性的,并无意按比例绘制。为清楚起见,在图示对本领域技术人员理解本发明并非必需的情况下,并非每个组合件都在每幅图中标出,也并非本发明每个实施方案的每个组合件都在每幅图中示出。引入本文供参考的所有专利申请和专利以全文引入作为参考。在抵触的情况下,以本说明书(包括定义)为准。

[0014] 附图简述

[0015] 本发明的非限制性实施方案通过实施例并参考附图进行描述,所述附图是示意性的,并无意按比例绘制。在附图中,所示的每个相同或几乎相同的组合件通常由同一数字表示。为清楚起见,在图示对本领域技术人员理解本发明并非必需的情况下,并非每个组合件都在每幅图中标出,也并非本发明每个实施方案的每个组合件都在每幅图中示出。在附图中:

[0016] 图 1A 示出了根据本发明一个实施方案的两相制品(a two-phase article)的图解。

[0017] 图 1B 示出了根据本发明一个实施方案的包括纤维基材的三相制品(a three-phase article)的图解。

[0018] 图 2 示出了根据本发明一个实施方案的三相制品的图解。

[0019] 图 3 示出了 PEDOT-涂覆的碳纳米管(剖视图)的扫描电子(SEM)图像。

[0020] 图 4 示出了 PEDOT 涂覆的碳纳米管的高倍放大 SEM 图像。

[0021] 图 5 示出了经保形涂覆的纳米管使用能量色散光谱(EDS)的图像分布。

[0022] 图 6 示出了 PEDOT 涂覆的碳纳米管的硫含量的 EDS 分布。

[0023] 图 7 示出了 PEDOT 涂覆的碳纳米管的透射式电子显微镜照片(TEM)。

[0024] 图 8 示出了碳纳米管在 PEDOT 涂覆之后的显微照片和涂有 PEDOT 的单一碳纳米管的更高放大倍数图像(插图)。

[0025] 图 9 示出了在除去碳纳米管之后硅基材上的 PEDOT 点的显微照片。

[0026] 图 10 示出了在除去碳纳米管之后硅基材的 FTIR 光谱和 oCVD 沉积的 PEDOT 膜的标准光谱。

[0027] 图 11A 示出了两相复合材料的图示,其中径向由箭头块(block arrow)指示。

[0028] 图 11B 示出了三相复合材料的图示,其中径向由箭头块指示。

[0029] 图 12A 示出了两相和三相复合材料沿径向的导电率随温度变化的阿仑尼乌斯(Arrhenius)曲线。

[0030] 图 12B 示出了在两相和三相复合材料中电荷传导需要的活化能随纳米结构在复合材料内的体积分数变化的曲线,其中观察到保形导电聚合物涂层的引入减小沿径向传导需要的活化能。

[0031] 图 12C 示出了各种复合材料的电阻率沿径向随温度变化的曲线。

[0032] 图 13 示出了电荷沿着含纳米管的复合材料的径向和轴向传导所要求的活化能随保形涂覆的纳米管的管间距离变化的表。

[0033] 图 14A 示出了两相复合材料的图示,其中轴向由箭头块指示。

[0034] 图 14B 示出了三相复合材料的图示,其中轴向由箭头块指示。

[0035] 图 15A 示出了两相和三相复合材料沿轴向方向的导电率随温度变化的阿仑尼乌斯曲线。

[0036] 图 15B 示出了两相和三相复合材料中电荷传导需要的活化能随纳米结构在复合材料内的体积分数变化的曲线,其中观察到保形导电聚合物涂层的引入对沿轴向方向传导需要的活化能具有可忽略的影响。

[0037] 图 15C 示出了各种复合材料的电阻率沿轴向方向随温度变化的曲线。

[0038] 图 16 示出了三相复合材料的横截面的显微照片。

[0039] 图 17 示出了水滴在不同表面上的接触角测量的图像,该不同表面包括 (i) 未涂覆的碳纳米管, (ii) PEDOT 涂覆的碳纳米管和 (iii) PEDOT。

[0040] 图 18A 示出了具有碳纳米管没有保形聚合物涂层的 Al 布 (Al cloth) 的 SEM 图像。

[0041] 图 18B 示出了具有碳纳米管的 Al 布在用 PEDOT 保形涂覆之前 (左图像) 和在用 PEDOT 保形涂覆之后 (右图像) 的 SEM 图像。

[0042] 图 19 示出了用于制造根据本发明一个实施方案的复合材料制品的方法的图示。

[0043] 发明详述

[0044] 一般而言,本发明涉及包括纳米结构 (例如,纳米管) 的材料和制备此种材料的各种方法。在一些情形下,保形涂层 (例如,聚合物涂层) 在纳米结构上的形成可以制备具有提高的机械、热、光学和 / 或电学性能的材料。纳米结构可以例如如下制造:使纳米结构在基材的表面上生长,以致它们的长轴对齐且不平行 (例如,基本上垂直) 于基材表面,接着在纳米结构上形成保形涂层。在一些情形下,保形涂层可以包括导电聚合物。该材料可以进一步加工而引入附加组分,包括热固性或热塑性聚合物。本文描述的材料和制品可以显示高机械强度、各向异性性能,例如方向依赖性的电学性能,并且可以用于各种应用,例如微电子技术、电容器 (例如,超级电容器)、高级航天复合材料、传感器 (例如,化学传感器、生物学传感器)、机电探针、电极 (例如,包括太阳能电池的用于光电子器件的纳米结构电极)、电池、过滤器 (例如,纳米级过滤器、细菌 (例如,大肠杆菌 (E. coli)) 过滤器) 等。

[0045] 一些实施方案的有利特征是能够在材料 (例如,纳米结构) 上形成保形涂层,而在下层材料 (underlying material) 的排列、形态和 / 或其它特性方面有少许变化或基本上无变化。本文所使用的“保形”涂层是指在材料上形成并与材料连接或粘附的涂层,其中该涂层与下层材料的表面积的外部轮廓物理配合并且该涂层基本上不改变下层材料的形态。即,经涂覆材料在实质上相同的条件下具有与实质上相同但没有所述聚合物涂层的材料的形态实质上相同的形态。应当理解,保形涂层可以均匀地提高材料的一个或多个尺寸 (例如,厚度),然而,材料的整个形态保持实质上无变化的。例如,圆柱碳纳米管上的保

形涂层可以围绕着纳米管形成圆柱状涂层。这些性能可以是有利的,例如,当希望维持材料(例如,纳米结构)的方向依赖性性能并且已知的涂覆技术可能产生不希望的可能不利地影响材料的各向异性的不规则性和形态变化(例如,归因于纳米结构的附聚)时。在一些情形下,保形涂层可以在具有高长径比的材料(例如,纳米结构)上形成。此外,保形涂层可以形成稳定结构并且不会从纳米结构的表面分层。

[0046] 在一些情形下,本文描述的保形涂层可以在具有高密度的纳米结构组合件上形成,其中个体纳米结构在所述纳米结构的表面积的主要部分上被保形地涂覆。在一些情形下,保形涂层可以具有基本上均匀的厚度。具有“基本上均匀”的厚度的材料可以是指在纳米结构组合件的大部分表面积内厚度与材料的平均厚度偏差小于200%,小于100%,小于50%,小于10%,小于5%或在一些情形下,小于1%的材料。在一些情形下,保形涂层可以是基本上不含缺陷和/或空隙的,并且可以均匀地包封下层材料,或其部分。

[0047] 与纳米结构连接的保形涂层的存在可以为本文描述的制品提供许多有利的性能。本文所使用的术语“连接”或“粘附”是指经由共价键、非共价键(例如,离子键、范德华力等)等的连接或粘附。在一些情形下,保形涂层可以提高下层材料的机械稳定性和/或强度。在一些情形下,保形涂层可用来以基本上不干扰纳米结构的排列、间隔、形态或其它希望特征的方式赋予下层纳米结构所需性能。例如,当在实质上相同的条件下与实质上相同但没有保形涂层的制品相比时,所述制品可以显示不同的性能(例如,导热和/或导电率、传热、疏水性、亲水性等)。在一个说明性的实施方案中,可以提供多个实质上非导电性的纳米结构,并且在形成包含导电聚合物的保形涂层后,该纳米结构可以显示提高的导电率。在一些情形下,导电性纳米结构可以采用实质上非导电性的材料(例如,绝缘聚合物)保形地涂覆。

[0048] 保形涂层在多个纳米结构上的形成还可以有效地改变纳米结构的表面能。在一些情形下,保形涂层可以提高相对于未涂覆下层材料的表面能。在一些情形下,保形涂层可以降低相对于未涂覆下层材料的表面能。例如,保形涂层可以使材料的表面,或其部分变得疏水性或亲水性,如通过接触角测量测定。

[0049] 可以使用各种方法,包括化学气相沉积,并且由任何适合的材料形成保形涂层。在一些实施方案中,材料可以是聚合物。保形涂层可以是导电性、非导电性、半导电的等等。在一些实施方案中,保形涂层可以包含导电聚合物,包括聚亚芳基、聚亚芳基亚乙烯基、聚亚芳基亚乙炔基等。此类聚合物的实例包括聚噻吩、聚吡咯,聚乙炔、聚亚苯基、它们的取代的衍生物和它们的共聚物。在一些实施方案中,聚合物可以包括聚吡咯(PPY)、聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)(PEDOT)、聚(噻吩-3-乙酸)(PTAA)或它们的共聚物。在一些实施方案中,聚合物包括绝缘聚合物(即,非导电性的),例如聚酯、聚乙烯(例如,聚四氟乙烯(PTFE))、聚丙烯酸酯、聚丙烯、环氧树脂、聚酰胺、聚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚(氨基酸)等。例如,聚合物可以是TEFLON®、聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)(PGMA)、聚(马来酸酐-交替-苯乙烯)(p(MA-alt-St))、聚[马来酸酐-共聚-二甲基丙烯酰胺-共聚-二(乙二醇)二乙氧基醚](聚(MaDmDe))、聚(甲基丙烯酸糠基酯)(PFMA)、聚(乙烯基吡咯烷酮)(PVP)、聚(对-亚二甲苯基)或它的衍生物、聚(二甲基氨基甲基苯乙烯)(PDMAMS)、聚(甲基丙烯酸炔丙基酯)(PPMA)、聚(甲基丙烯酸-共聚-丙烯酸乙酯)(PMAA-co-EA)、聚(全氟烷基乙基甲基丙烯酸酯)、聚(丙烯酸全氟癸基酯)(PPFA)、聚(三乙基三甲氧基环三硅氧烷)、

聚(甲基丙烯酸糠基酯)、聚(甲基丙烯酸环己酯-共聚-乙二醇二甲基丙烯酸酯)、聚(甲基丙烯酸环己酯)(PCHMA)、聚(甲基丙烯酸五氟苯基酯)(PPFM)、聚(甲基丙烯酸五氟苯基酯-共聚-乙二醇二丙烯酸酯)、聚(甲基丙烯酸-共聚-乙二醇二甲基丙烯酸酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)或聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)。本领域中普通技术人员将能识别适合用于本发明上下文的附加绝缘聚合物。

[0050] 在一些实施方案中,聚合物的至少一个尺寸(例如,厚度)可以响应于刺激而改变。聚合物的尺寸可以对其响应的刺激的实例包括,但不限于,电磁辐射(例如,波长、强度等)、温度、湿度水平、pH值或化学物质的浓度。任何适合的刺激响应性聚合物可以与本文描述的体系和方法联合使用。在一些实施方案中,所述聚合物可以包括聚(甲基丙烯酸-共聚-丙烯酸乙酯)(PMAA-co-EA),它的尺寸可以响应于pH值的改变而改变。作为另一个实例,聚合物可以是水凝胶例如聚(甲基丙烯酸2-羟乙基酯)(pHEMA)、聚(甲基丙烯酸2-羟乙基酯-共聚-乙二醇二丙烯酸酯)、聚(甲基丙烯酸-共聚-乙二醇二甲基丙烯酸酯)、聚(对-亚二甲苯基)(聚对亚苯基二甲基)或聚(三乙基三甲基环三硅氧烷)(PV₃D₃),它们可以在暴露于不同的湿度水平时经历一个或多个尺寸的改变。在一些实施方案中,聚合物可以是热敏聚合物例如,聚(N-异丙基丙烯酰胺)(NIPAAm)。在一些实施方案中,聚合物在暴露于第一刺激条件(例如,电磁辐射的第一波长、第一pH值、第一温度等)中时可以有第一尺寸(例如,厚度)。在一些情形下,当聚合物暴露于不同于第一刺激条件的第二刺激条件(例如,电磁辐射的第二不同的波长、pH值、温度等)中时,它可以具有不同于第一尺寸的第二尺寸(例如,厚度)。

[0051] 如上所述,本文描述的一些实施方案可以提供具有高长径比的经保形涂覆的纳米结构,其中所述保形涂层可以基本上包封所述纳米结构。纳米结构可以是纳米管(例如,单壁纳米管、多壁纳米管)、纳米线(nanowire)、纳米纤维等。在一些实施方案中,纳米结构的至少一些具有至少10微米,至少50微米、至少100微米,至少500微米,至少1000微米或在一些情形下,更大的长度。在一些实施方案中,纳米结构的至少一些具有小于75nm,小于50nm,小于25nm,小于20nm,小于15nm,小于10nm,小于7nm,小于5nm,或在一些情形下,小于2nm的直径。

[0052] 在一些情形下,在制品内的纳米结构可以紧密间隔,其中保形涂层可以沿着纳米结构的长度(例如,在表面积的主要部分上)以及在相邻、紧密间隔的纳米结构之间的区域,即,下层基材的暴露区域上形成。例如,纳米结构可以具有至少 $10^8/\text{cm}^2$,至少 $10^9/\text{cm}^2$ 或更大的密度。在一些实施方案中,相邻纳米结构之间的平均距离可以小于大约80nm,小于大约60nm,小于大约40nm,小于大约30nm,小于大约20nm,小于大约10nm,小于大约5nm或更小。在一些情形下,纳米结构材料或纳米复合材料可以包含高体积分数的纳米结构。例如,纳米结构在材料内的体积分数可以是至少大约0.01%,至少大约0.05%,至少大约0.1%,至少大约0.5%,至少大约1%,至少大约5%,至少大约10%,至少大约20%,至少大约40%,至少大约60%,至少大约70%,至少大约75%,或在一些情形下,至少大约78%。

[0053] 此类材料可用于制备具有可调性能,包括电学性能、机械性能等的各种制品(例如,两相制品、三相制品、四相制品或更多相制品)。在一些情形下,多个纳米结构可以布置在基材的表面上,例如基本上平坦的表面或基本上非平面的表面。例如,基材可以是纤维、纺织物、布、丝束(tow)、纺织丝束(woven tow)等)。可以组合地选择基材、纳米结构、保形

涂层材料和任何附加组分以适应特别的应用。

[0054] 在一些实施方案中,提供了两相制品,其中通过材料(例如,“第二相”)保形涂覆纳米结构组合件(例如,“第一相”)。图 1A 包括两相制品 40 的示意图。提供多个纳米结构 20 以致纳米结构的长轴(由虚线 12 指示)相互之间基本上对齐。每个纳米结构相对于相邻的纳米结构按使得一起限定相邻纳米结构之间的平均距离的距离布置。保形涂层 30 可以形成在纳米结构 20 上以及形成在基材 10 的部分上。如上所述,本文描述的一些实施方案的优点是能够在具有高的密度和/或长径比的纳米结构上形成保形涂层。如果表面上的纳米结构的密度使得基材表面的至少一些不被纳米结构覆盖,则保形涂层也可以基本上涂覆基材表面的暴露部分。如图 1A 所示,保形涂层可以沿着纳米结构 20 的主要长度(例如,整个长度)并在基材的部分 32 上形成,布置在紧密填充的高长径比纳米结构之间的区域中。

[0055] 在一些情形下,基材可以是基本上非平面的,其中多个纳米结构径向围绕着布置和/或均匀地布置在非平面表面的主要大部分上。图 1B 示出了说明性实施方案,其中纳米结构 50 布置在圆柱纤维 60 上,并且保形涂层 70 形成在该纳米结构以及基材 60 的暴露部分 72 上。

[0056] 在一些实施方案中,两相制品可以包括布置在基材上的碳纳米管的组合件,和形成在该碳纳米管上的保形涂层,其中所述保形聚合物涂层包含导电聚合物例如 PEDOT。

[0057] 附加组分也可以结合到本发明制品中,如下面更完全描述。例如,至少一种载体材料可以与多个纳米结构连接,即作为保形或不保形涂层。在一些实施方案中,示范了“三相制品”。三相制品可以包括通过第二材料(例如,“第二相”)保形涂覆的纳米结构组合件(例如,“第一相”),以及附加载体材料(例如,“第三相”)。在一些实施方案中,载体材料可以包含聚合物,例如热固性聚合物或热塑性聚合物(例如,环氧树脂、PTFE)。

[0058] 图 2 示出了根据本发明一个实施方案的三相制品。三相制品可以包括在基材 90 上生长并具有保形涂层 100 的多个纳米结构 80。载体材料 110 可以施加于经涂覆的纳米结构上以形成三相制品。在一些实施方案中,载体材料基本上沿着纳米结构的整个长度延伸。载体材料还可以填充纳米结构之间的实质上所有空隙。在一些实施方案中,载体材料可以不完全覆盖纳米结构。例如,载体材料可以施加以致纳米结构在载体材料的表面上方延伸。

[0059] 在其它实施方案中,载体材料可以形成在纳米结构的部分上。例如,载体材料可以沿着至少一些纳米结构的主要长度形成。在一些实施方案中,载体材料可以部分沿着纳米结构的长度形成,例如,让纳米结构的最接近基材表面的部分基本上不含载体材料。在一些情形下,载体材料可以形成为纳米结构上的保形涂层。

[0060] 在一些实施方案中,三相制品可以包括布置在基材上的碳纳米管组合件、在碳纳米管上形成的包含导电聚合物例如 PEDOT 的保形涂层和在保形涂层上形成的包含热固性或热塑性聚合物(例如环氧树脂)的载体材料。

[0061] 在一组实施方案中,本文描述的三相制品可用作高表面积电化学器件(例如,电容器)。例如,如图 2 所示,导电性纳米结构 80(例如纳米管)的组合件可以布置在基材 90 的表面上,该基材 90 可以任选地是导电性的,以提供电活性组件。包含介电材料(例如绝缘聚合物)的第一涂层 100 可以保形布置在导电性纳米结构 80 上。包含导电性材料的第二涂层 110 可以保形或不保形地与第一涂层 100 接触,以形成另一个电活性组件,以致纳米

结构 80 和第二涂层 110 可以经由第一涂层 100 彼此电连通。此种布置可以提供具有活性组件的电化学器件,所述活性组件具有高的表面积和提高了的电学性能。

[0062] 本文描述的制品可以容易地经调整而适应特别的应用。例如,可以改变纳米结构的长径比、长度、直径、间隔和类型,以及保形涂层材料(一种或多种)的类型。还可以使用本文描述的方法制备具有附加组件或相的制品。例如,可以按任何布置制造包括任意数目的相的制品。

[0063] 一些实施方案(例如,诸如与图 1A-1B 和图 2 联合描述的那些的布置)可以允许在电极方面的较有效的操作。例如,薄纳米结构(例如纳米管)的应用可以导致大的表面积与体积比。不希望受任何理论束缚,较低量的总体积(bulk volume)可以减少电子和空穴当它们在电极中产生时的重组量,这可能导致输送离开电极的电子的量的相对提高。此种操作可以提高由电极作出的功的量,相对于具有更大量松散材料的电极。

[0064] 一些实施方案可以发现尤其用作电容器(例如,超级电容器)的一部分。不希望受任何特别理论的束缚,电容器的电容可以与电极表面积成正比并与电极之间的距离成反比。在一些实施方案中,导电层(例如,导电性基材上的多个纳米管、在多个纳米管上的导电性层等)可以具有较高表面积。另外,在一些实施方案中,可以在一些情况下控制导电层之间的距离(例如,通过在导电性实体例如多个导电性纳米结构上沉积不导电聚合物的较薄层)以致它较小(例如,小于大约 80nm,小于大约 60nm,小于大约 40nm,小于大约 30nm,小于大约 20nm,小于大约 10nm,小于大约 5nm,小于大约 1nm 或更小)。这些实施方案可以制备具有较高电容的电容器。

[0065] 还提供了本文描述的制品和材料的制备方法。该方法可以包括提供多个纳米结构,如本文所描述的那样,并在该纳米结构上形成保形涂层。纳米结构可以经布置以致纳米结构的长轴相互之间基本上对齐。在一些情形下,可以通过使纳米结构在基材的表面上均匀地生长制造纳米结构,以致长轴对齐并不平行于基材表面(例如,基本上垂直于基材表面)。在一些情形下,纳米结构的长轴按相对于基材的表面基本上垂直的方向取向,而形成纳米结构“森林(forest)”。在一些实施方案中,纳米结构的至少一些可以具有至少 10 微米的长度(例如,沿着纳米结构的长轴的尺寸)。

[0066] 纳米结构可以在基材的表面上催化地形成。例如,纳米结构前体材料(例如,烃气例如 C_2H_4 , H_2 , 氢气, 氩气, 氮气, 它们的组合等)可以与例如,布置在基材表面上的催化剂材料(例如,Fe 的纳米颗粒)接触。适合的纳米结构制造技术的实例更详细地论述在于 2007 年 5 月 18 日提交的标题为“Continuous Process for the Production of Nanostructures Including Nanotubes”,于 2007 年 11 月 29 日公开为 W0 2007/136755 的国际专利申请序列号 PCT/US2007/011914 和于 2007 年 5 月 18 日提交的标题为“Nanostructure-Reinforced Composite Articles”,于 2008 年 5 月 8 日公开为 W0/2008/054541 的国际专利申请序列号 PCT/US2007/011913 中,它们全文引入本文作为参考。

[0067] 在一些实施方案中,纳米结构在纳米结构“森林”中的排列可以基本上维持,甚至在后续加工(例如,施加力到森林上,森林的保形涂覆,森林向其它表面的转移,和/或将森林与辅助材料例如聚合物、金属、陶瓷、压电材料、压磁材料、碳和/或流体以及其它材料结合)后仍如此。

[0068] 如上所述,保形涂层可以形成在多个纳米结构上,以及纳米结构布置在其上的基

材的部分,即该基材的暴露部分上。例如,保形涂层可以沿着具有高长径比的纳米结构的主要长度并在布置在相邻纳米结构之间的下层基材的部分上形成,如图 1A 和 1B 所示。保形涂层可以使用各种方法,包括化学气相沉积 (CVD) 形成。即,纳米结构可以暴露于呈气相的一种或多种保形涂层前体(例如,单体类物质)中,以致保形涂层在该纳米结构的表面上形成。

[0069] CVD 的应用可能是有利的,因为基本上均匀的涂层可以形成在宽范围的基材材料上,即用于 CVD 的保形涂层的形成可以是基材独立性的。此外,CVD 可以在较低温度(例如,小于 500°C,小于 300°C,小于 100°C,小于 50°C,小于 30°C)下进行。在一些实施方案中,可以使用干式化学气相沉积方法。一些实施方案涉及在室温下和/或不使用热丝(hot filament)激活单体类物质的聚合的情况下使用化学气相沉积方法。

[0070] 在一些实施方案中,可以使用氧化化学气相沉积(oCVD)方法,其中在用于沉积的气相中提供氧化剂和单体材料。例如,固态氧化剂可以在接触纳米结构之前以气相升华。在一个说明性实施方案中,将氯化铁氧化剂加热到 350°C 以便升华过程,并维持待涂覆的基材在 70°C,其中涂覆持续时间为大约 15 分钟且单体(例如 EDOT 单体)流量为 5sccm。

[0071] 在一些实施方案中,可以使用引发的化学气相沉积(iCVD)方法,其中除了一种或多种单体之外还包括引发剂。在一些实施方案中,当使用引发剂时,可以采用较低能量,这当在例如,较精密基材(例如,非常薄金属箔、棉纸(tissue paper)等)上沉积聚合物时可能是有用的。在一些这样的实施方案中,引发剂可以热分解。例如,在一些情形下,可以加热在真空室内的一排电阻发热灯丝以驱使引发剂的热解,同时允许基材保持足够冷以促进膜生长所要求的物质的吸附。适合的引发剂的实例可以包括,但不限于,全氟辛烷磺酰氟、三乙胺、叔丁基过氧化物、2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷)和二苯甲酮。

[0072] 在一些实施方案中,保形涂层的形成基本上不改变相邻纳米结构之间的平均距离或纳米结构的排列。例如,在形成保形涂层之前,纳米结构在相邻的纳米结构之间可以具有第一平均距离,并在形成保形涂层之后,纳米结构在相邻的纳米结构之间可以具有第二平均距离,其中第一和第二平均距离基本上相同。本文所使用的“基本上相同”的平均距离彼此相差少于 10%,少于 5%,少于 1%或在一些情形下,少于 0.5%。在一些情形下,平均距离可以是指相邻的纳米结构或经涂覆的纳米结构的中心之间的距离(例如,图 2 中的距离 82)。在一些情形下,平均距离可以是指相邻的经涂覆的纳米结构之间的管间距离,即两个相邻的经涂覆的纳米结构的外表面或边缘之间的距离(例如,图 2 中的距离 84)。

[0073] 在一些实施方案中,保形涂层的形成可以改变相邻纳米结构之间的平均距离。在一些实施方案中,保形涂层的形成可以将纳米结构之间的平均间隔减少至少大约 10%,至少大约 25%,至少大约 50%,至少大约 75%,至少大约 90%,大约 10% - 大约 99%,大约 10% - 大约 90%,大约 10% - 大约 75%,大约 10% - 大约 50%,大约 10% - 大约 25%,大约 25% - 大约 99%,大约 50% - 大约 99%或大约 75% - 大约 99%。改变相邻纳米结构之间的平均距离的能力可用于产生在相邻纳米结构之间具有较接近,在一些情况下,基本上均匀,的平均距离的多个纳米结构。例如,在一些情形下,保形涂层的形成可以在多个纳米结构之间产生少于大约 1 微米,少于大约 500nm,少于大约 100nm,少于大约 80nm,少于大约 60nm,少于大约 40nm,少于大约 30nm,少于大约 20nm,少于大约 10nm 或少于大约 5nm 的平均间隔。产生均匀紧密间隔的纳米结构的能力可以是有用的,例如,在其中难以在形成涂层

之前达到纳米结构的一致且紧密间隔的实施方案中。在一些实施方案中,可以选择保形涂层的厚度(例如,通过改变涂层形成参数例如温度、压力、涂层前体的类型或涂层前体的浓度)以达到相邻经涂覆的纳米结构之间的预定平均间隔。

[0074] 控制相邻纳米结构之间的平均距离的能力(例如,经由保形聚合物涂层的沉积)可以允许技术人员制造,例如,过滤器,它们在让包括宽范围颗粒尺寸的流体穿过该纳米结构时能够分离出特定范围内的颗粒尺寸(例如,纳米颗粒尺寸)。例如,在一些实施方案中,含有第一和第二群颗粒的流体的流动可以经由多个纳米结构(例如,经保形涂覆的纳米结构)建立。第一群可以包括最大横截面尺寸大于所述相邻纳米结构之间的平均距离的颗粒,第二群可以包括最大横截面尺寸小于所述相邻纳米结构之间的平均距离的颗粒。在建立含有第一和第二群的流体朝向纳米结构的流动之后,该第一群可以至少部分地与该第二群分离。在一些实施方案中,第一群的至少一部分可以被纳米结构保留,而第二群的至少一部分穿过纳米结构。在一些实施方案中,所述第一和第二群可以基本上完全分离。

[0075] 本文描述的实施方案可以用于至少部分地分离各种类型的颗粒。例如,在一些情形下,所述颗粒可以包括量子点、生物分子等。作为一个特定实例,一些实施方案可用作较廉价的水过滤器,它们可以用于分离有害细菌例如大肠杆菌。

[0076] 本文所使用的“最大横截面尺寸”是指可以测量的个体结构(例如颗粒)的两个相对边界间的最大距离。多个结构的“平均最大横截面尺寸”是指数量平均。

[0077] 在一些实施方案中,(例如,其中使用刺激响应性聚合物),相邻纳米结构之间的平均距离可以随刺激条件(例如,电磁辐射、温度、pH值、化学物质浓度等)的变化而改变。在一些情形下,聚合物在暴露于第一刺激条件中时可以具有第一尺寸(例如,厚度),并且聚合物在暴露于不同于所述第一刺激条件的第二刺激条件中时可以具有可以不同于第一尺寸的第二尺寸(例如,厚度)。聚合物的尺寸改变可以导致相邻纳米结构之间的平均距离改变。作为一个具体实例,在一些实施方案中,多个纳米结构在第一pH值下在相邻纳米结构之间可以具有第一平均距离并且在不同于第一pH值的第二pH值下可以具有在相邻纳米结构之间的第二平均距离(可以不同于第一平均距离)。在有些情况下,多个纳米结构在第一温度下可以具有在相邻纳米结构之间的第一平均距离并且在不同于第一温度的第二温度下可以具有在相邻纳米结构之间的第二平均距离(可以不同于第一平均距离)。作为另一个实例,多个纳米结构在暴露于第一波长的电磁辐射中时可以具有在相邻纳米结构之间的第一平均距离并且在暴露于不同于第一波长的电磁辐射的第二波长的电磁辐射中时可以具有在相邻纳米结构之间的第二平均距离(可以不同于第一平均距离)。在一些实施方案中,湿度水平、化学物质浓度或任何其它合适刺激的变化可以用于产生相似的效果。

[0078] 使用刺激条件控制相邻纳米结构之间的平均间隔可以是有用的,例如,可用于产生可调过滤器。在这些实施方案中,分离的颗粒的尺寸可以取决于纳米结构暴露于其中的刺激条件。例如,在一些实施方案中,含有第一、第二和第三群颗粒的流体的流动可以经由多个纳米结构(例如,经保形涂覆的纳米结构)建立。第一群可以包括具有较大的最大横截面尺寸的颗粒,第二群可以包括最大横截面尺寸小于第一群中的颗粒的颗粒,第三群可以包括最大横截面尺寸小于第一和第二群中的颗粒的颗粒。在将纳米结构暴露于第一刺激条件(例如,第一温度、第一pH值、第一波长的电磁辐射等)中时,可以建立相邻纳米结构之间的第一平均距离。相邻纳米结构之间的第一平均距离可以小于第一群中的颗粒的最大横

截面尺寸,但是大于第二和第三群中的颗粒的最大横截面尺寸。在让第一、第二和第三群的流体混物流经纳米结构后,第一群可以至少部分地与第二和第三群分离。在一些实施方案中,第一群可以被纳米结构至少部分地保留,而第二和第三群至少部分地穿过纳米结构。

[0079] 在暴露于第二刺激条件(例如,第二温度、第二 pH 值、第二波长的电磁辐射等)中时,可以建立相邻纳米结构之间的第二平均距离(例如,不同于相邻纳米结构之间的第一平均距离)。相邻纳米结构之间的第二平均距离可以小于第二群中的颗粒的最大横截面尺寸,且大于第三群中的颗粒的最大横截面尺寸。在让含第二和第三群的流体流经纳米结构之后,第二群可以至少部分地与第三群分离。在一些实施方案中,第二群可以被纳米结构至少部分地保留,而第三群可以至少部分地穿过纳米结构。在一些实施方案中,可以达到第二和第三群的基本上完全分离。此种过程可以对于任意数目的刺激条件重复并且可以用于分离(部分或基本上完全地)任意数目的群的颗粒。

[0080] 本发明的一些实施方案可以进一步包括处理纳米结构,例如,以改变纳米结构的密度。在一些情形下,在纳米结构上形成保形涂层之前进行致密化(例如,单轴或双轴致密化)。纳米结构组合件可以经由化学、机械或其它方法处理,以改变(例如,提高,降低)相邻纳米结构之间的平均距离。例如,纳米结构通过机械手段处理以提高纳米结构的密度,并且可以随后如上所述经保形涂覆。改变纳米结构密度的方法描述在于 2008 年 11 月 14 日提交的标题为“Controlled-Orientation Films and Nanocomposites Including Nanotubes or Other Nanostructures”的美国临时专利申请序列号 61/114,967 中,该文献引入本文供参考。

[0081] 在有些情况下,可以将具有垂直于纳米结构长轴的分量的力施加于多个纳米结构上以减小它们的间隔,即减小相邻纳米结构之间的平均距离。在一些实施方案中,第二力可以施加于纳米结构上。第二力可以包括垂直于纳米结构长轴并与第一力的第一分量正交的第二分量。如果需要,该方法还可以附加的其它致密化步骤。此种力(一种或多种)的施加可以产生包含高体积分数或质量密度的纳米结构的材料。

[0082] 本文描述的力可以使用本领域中已知的任何方法施加。在一些实施方案中,机械工具用来向多个纳米结构施加力。例如,操作者可以对着多个纳米结构的侧面施加工具(例如,塑料活塞)的平整表面,并手工压缩纳米结构。在一些实施方案中,可以使用压缩弹簧施加力。例如,多个纳米结构可以位于封闭或半封闭的容器结构中,一个或多个压缩弹簧位于所述多个纳米结构的侧面和容器结构的相邻壁之间。可以使用其它元件包括但不限于,重物(weights)、机器螺钉和/或气动装置等施加力。例如,在一组实施方案中,在两个板之间布置多个纳米结构。设备(例如,机器螺钉、弹簧等)可用来经由板对着纳米结构的侧面施加压力。在机器螺钉情况下,例如,纳米结构可以在旋转该螺钉时在板之间压缩。在还有的其它实施方案中,可以将液体施加于多个纳米结构上并干燥;在干燥后,毛细管力可以将纳米结构牵引在一起,而导致纳米结构之间的平均距离减小。向多个纳米结构施加力的其它方法可以由本领域普通技术人员预期。

[0083] 第一和/或第二力的施加可以将相邻纳米结构之间的平均距离减小不同的量。在一些情形下,相邻纳米结构之间的平均距离减小至少大约 25%。在有些情况下,相邻纳米结构之间的平均距离减小至少大约 50%,至少大约 70%,至少大约 80%,至少大约 90%,至少大约 95%,至少大约 99%或更多。

[0084] 如上所述,本文描述的方法可用来制备具有高体积分数的纳米结构的材料。本文所使用的纳米结构在材料(例如,多个纳米结构、纳米复合材料等)内的体积分数是通过用由纳米结构限定的体积之和除以由所述材料限定的总体积而计算得到的。应该指出的是,由纳米结构限定的体积可以含有一些空隙空间。例如,在中空纳米管情况下,由纳米管限定的体积将包括在该管内的内部空隙空间。

[0085] 附加组分可以引入在本文描述的制品内。在一些情形下,至少一种载体材料可以施加于纳米结构上以为所述多个纳米结构提供机械、化学或另外稳定化支持。在一些情形下,载体材料可以是单体、聚合物、纤维、陶瓷或金属,并且可以进一步加工来支撑纳米结构。在一些实施方案中,载体材料前体可以添加到纳米结构中并且可以经处理而形成与纳米结构连接的载体材料。例如,单体类物质的混合物可以添加到纳米结构中,并且单体类物质的随后聚合可以产生包含在其中布置的纳米结构的聚合物基体。在另一个实例中,聚合物类物质可以添加到纳米结构中,并且聚合物类物质的后续硬化可以产生包含在其中布置的纳米结构的聚合物基体。适合的载体材料的实例更完全描述在下面。

[0086] 载体材料前体可以使用各种方法添加到纳米结构中。在一些实施方案中,可以经由毛细管力在纳米结构之间输送载体材料前体。例如,纳米结构组合件(例如,纳米管“森林”)可以接触载体材料前体的汇聚物(a pool)或溶液的表面,以致载体材料前体注入纳米结构组合件,填充个体纳米结构之间的空间同时维持纳米结构之间的排列和间隔。在一些情形下,纳米结构组合件可以浸没在载体材料前体内。毛细管引起的润湿可以按各种速率进行,这取决于纳米结构组合件的特性(例如,体积分数、表面条件)和载体材料的类型(例如,粘度)。在一些实施方案中,包含长度超过1mm且体积分数大于20%的纳米结构的制品可以用载体材料,或其前体润湿。在一个说明性实施方案中,通过z-阶(z-stage)输送多个纳米复合材料并使之浸没入环氧树脂前体的汇聚物之中。在纳米结构之间经由毛细管作用输送环氧树脂前体,并且从环氧树脂汇聚物中取出纳米结构。在其它实施方案中,可以在纳米结构之间通过压力驱动流动、模塑或任何其它已知的技术输送载体材料前体。

[0087] 在其它实施方案中,可以使用任何适合的方法使载体材料前体固化或硬化。可以例如,通过允许前体材料凝固(set),或任选地通过施加热使环氧树脂固化。在一些实施方案中,硬化可以包括载体材料前体的聚合。

[0088] 在一些情形下,载体材料前体可以施加于形成自支撑结构的多个纳米结构上,或载体材料前体可以施加于与基材连接的多个纳米结构上。另外,纳米结构可以固化,同时与基材和/或任何其它载体材料连接或脱离。

[0089] 在一些情形下,纳米结构基本上均匀地分散在硬化的载体材料内。例如,纳米结构可以基本上均匀地分散在硬化载体材料的至少10%内,或,在一些情形下,在硬化载体材料的至少20%,30%,40%,50%,60%,70%,80%,90%,95%或100%内。本文所使用的“均匀地分散在硬化载体材料的至少X%内”是指纳米结构基本上均匀地布置在硬化载体材料的体积的至少X%内。在包含多个纤维的整个结构中实质上均匀地布置纳米结构的能力允许总体结构的机械强度提高。

[0090] 纳米结构可以在制造工艺的任何步骤处经进一步处理以改进纳米结构材料的性能。在一些情形下,纳米结构可以经退火。

[0091] 在一些情形下,所述方法可以包括从基材移除纳米结构的行为。在一些情形下,纳

米结构可以与基材共价键接,并且移除步骤包括使至少一些共价键断裂。移除行为可以包括从第一基材(例如,生长基材)的表面将纳米结构直接地转移到第二基材(例如,接收基材)的表面。移除纳米结构可以包括向纳米结构和/或基材表面应用机械工具、机械或超声波振动、化学试剂、热或其它外部能量源。例如,刮削(“刮刀”)或剥离刀片,和/或其它手段例如电场可用来引发和继续纳米结构从基材的分层。在一些情形下,可以通过应用例如压缩气体移除纳米结构。在一些情形下,可以移除(例如,分离)纳米结构并以本体(in bulk)收集,而不使纳米结构与接收基材连接,并且纳米结构在从基材移除之后可以保持它们的原始或“生长时”的取向和构象(例如,按排列的“森林”)。

[0092] 在一组实施方案中,纳米结构和基材之间的连接可以通过将纳米结构和/或基材暴露于化学物质(例如,气体)中而改变。在一些情形下,将纳米结构和/或基材暴露于化学物质中可以显著地减小纳米结构和基材之间的连接或粘附水平。可用于减小纳米结构和基材之间的连接水平的化学物质的实例包括,但不限于,氢气、氧气和空气等。在一些情形下,升高的温度(例如,大于大约 100°C 的温度)可用来加快纳米结构与基材的分离。例如,纳米结构(例如,碳纳米管)可以在基材上生长并随后暴露于氢气中,同时它们保留在加工室中。在一些情形下,将纳米结构暴露于氢气中可以导致纳米结构与基材的分层。在一些实施方案中,将纳米结构暴露于氢气中不会导致多个纳米结构的完全分层,但是可以,例如,导致足够大比例的键断裂以致移除多个纳米结构所要求的力减小至少大约 50%,至少大约 70%,至少大约 90%,至少大约 95%,至少大约 99%或更多。

[0093] 移除纳米结构还可以包括向纳米结构和/或基材表面应用机械工具、机械或超声波振动、化学试剂、热或其它外部能量源。在一些情形下,可以通过应用例如压缩气体移除纳米结构。在一些情形下,可以移除(例如,分离)纳米结构并以本体收集,而不使纳米结构与接收基材连接,并且纳米结构在从基材移除之后可以保持它们的原始或“生长时”的取向和构象(例如,按排列的“森林”)。

[0094] 外力可用来引发和继续所述层与第一基材的分层,和将所述层朝向第二基材引导。例如,刮削(“刮刀”)或剥离刀片,和/或其它手段例如电场可用来引发和继续分层。在一些情形下,所述层可以分层和/或处理为膜、带或网。或者,在转移至第二基材之前,所述膜可以悬浮,处理,和按连续方式任选地机械(例如,辊压、压实、致密化)、热或化学(例如,纯化、退火)处理。

[0095] 本文描述的方法可用来控制多个纳米结构的尺寸及其它性能。如本文所描述的那样,可以用向纳米结构上赋予特别性能(例如,电学性能)的材料保形涂覆纳米结构。在一些实施方案中,可以提供多个纳米结构,以致纳米结构的长轴基本上对齐,并且多个纳米结构具有由该纳米结构长轴(例如,由纳米结构长轴的平均长度)限定的厚度。多个纳米结构的长轴的平均长度可以受控制,例如,通过调节生长过程的参数(例如,所使用的反应物类型、纳米结构生长的时间等)控制。在一些情形下,可以通过后加工步骤例如抛光(例如,化学-机械抛光)、化学处理或一些其它步骤控制多个纳米结构的长轴的平均长度。在一些实施方案中,可以通过使用具有垂直于纳米结构长轴的分量的力控制相邻纳米结构之间的平均间隔。

[0096] 在一些实施方案中,一起选择保形涂层,以及纳米结构的长度、厚度和密度以形成具有所需水平的电磁辐射吸收、导电率、电阻、模量或一些其它性能的制品。本文描述的制

品还可以包括可调的多功能性能。例如，

[0097] 如上所述，纳米结构在本文所述制品内的存在可以赋予合乎需要的性能例如改进的机械强度和 / 或韧性、导热和 / 或导电率、传热和表面特性（例如，疏水性、亲水性）。例如，在一些情况下，当在实质上相同的条件下与实质上相同但没有该组基本上对齐的纳米结构的材料相比时，复合材料可以显示更高的机械强度和 / 或韧性，同时纳米结构的排列或形态保持实质上不受影响。在一些实施方案中，纳米结构可以经布置以提高各组分在材料或基材内的层内相互作用，提高在复合材料结构内的两个基材或层的层间相互作用，或以机械方式增强或以其它方式提高两个基材之间的粘结，以及其它功能。在一些情形下，本文所述制品的导热、导电率和 / 或其它性能（例如，电磁性质、比热等）可以经选择是方向依赖性的（例如，各向异性）。

[0098] 本文所使用的术语“纳米结构”是指具有纳米数量级直径和微米至毫米或更大数量级长度的伸长化学结构，导致长径比大于 10、100、1000、10,000 或更大。术语“长轴”用来是指平行于纳米结构的最长长度绘制并横穿纳米结构几何中心的虚线。在一些实施方案中，纳米结构可以具有小于大约 1 μm ，小于大约 500nm，小于大约 250nm，小于大约 100nm，小于大约 75nm，小于大约 50nm，小于大约 25nm，小于大约 10nm，或在一些情形下，小于大约 1nm 的平均直径。在有些情况下，纳米结构具有圆柱形或准圆柱形形状。纳米结构可以是例如，纳米管（例如，碳纳米管）、纳米线或纳米纤维等。在一些实施方案中，用于本文所述体系和方法的纳米结构可以在基材上生长。在其它实施方案中，纳米结构可以与基材分开地提供，或者与另一个基材连接，或作为与任何基材分离的自支撑结构。

[0099] 在一些实施方案中，本文描述的制品和方法包括基于碳的纳米结构。基于碳的纳米结构的实例包括碳纳米管、碳纳米线、碳纳米纤维等。应当理解，本文描述的纳米结构可以包括除碳以外的原子。

[0100] 本文描述的材料还可以在大表面积上形成。在一些实施方案中，最初提供的多个纳米结构沿各自垂直于所述长轴的方向的两个正交方向中的每一个延伸是相邻纳米结构之间的平均距离至少 10 倍的距离。在一些情形下，所述多个纳米结构沿各自垂直于所述长轴的两个正交方向延伸是相邻纳米结构之间的平均距离至少 100 倍，至少 1000 倍，至少 10,000 倍，至少 100,000 倍，至少 1,000,000 倍或更长的距离。

[0101] 在一些实施方案中，多个纳米结构可以作为自撑材料提供。在其它情况下，纳米结构可以与基材（例如，生长基材）连接。在一些实施方案中，纳米结构的长轴基本上对齐并且不平行于所述基材表面，而具有由所述纳米结构的长轴限定的厚度。

[0102] 纳米结构可以包括任何合乎需要的长径比。在一些情形下，可以提供多个纳米结构以致该多个纳米结构沿基本上垂直于所述长轴的至少一个尺寸（例如，沿一个尺寸，沿两个正交尺寸等）延伸是基本上平行于该纳米结构的长轴的尺寸至少大约 1.5 倍，至少大约 2 倍，至少大约 5 倍，至少大约 10 倍，至少大约 25 倍，至少大约 100 倍或更多的距离。作为具体实例，所述多个纳米结构可以构成薄膜以致纳米结构的长轴基本上垂直于该膜的最大表面。在有些情况下，可以提供多个纳米结构，以致该多个纳米结构沿基本上平行于长轴的至少一个尺寸延伸是基本上垂直于该纳米结构的长轴的尺寸至少大约 1.5 倍，至少大约 2 倍，至少大约 5 倍，至少大约 10 倍，至少大约 25 倍，至少大约 100 倍或更多的距离。

[0103] 在一些情形下，所述纳米结构的至少 10%，至少大约 20%，至少大约 30%，至少大

约 40%，至少大约 50%，至少大约 60%，至少大约 70% 或更多基本上延伸穿过所述多个纳米结构的厚度。

[0104] 本文所使用的术语“纳米管”被赋予其在本领域中的普通意义并且是指包含主要是 6 元芳族环的稠合网络的基本上圆柱形的分子或纳米结构。在一些情形下，纳米管可以相似于形成无缝圆柱形结构的石墨片。应当理解，纳米管还可以包含除六元环以外的环或晶格结构。通常，纳米管的至少一端可以是封端的，即用弯曲或非平面芳族基团封端。纳米管可以具有纳米数量级的直径和毫米数量级的长度，或，数十微米数量级的长度，而得到大于 100、1000、10,000 或更大的长径比。在一些情形下，纳米管是碳纳米管。术语“碳纳米管”是指主要包含碳原子的纳米管并包括单壁纳米管 (SWNT)、双壁 CNT (DWNT)、多壁纳米管 (MWNT) (例如，同心碳纳米管)、它们的无机衍生物等。在一些实施方案中，碳纳米管是单壁碳纳米管。在一些情形下，碳纳米管是多壁碳纳米管 (例如，双壁碳纳米管)。在一些情形下，纳米管可以具有小于 $1\ \mu\text{m}$ ，小于 100nm，50nm，小于 25nm，小于 10nm，或在一些情形下，小于 1nm 的直径。在一组实施方案中，纳米管具有 50nm 或更低的平均直径，并布置在本文所述的复合材料制品中。无机材料包括半导体纳米线例如硅 (Si) 纳米线、铟-镓-砷化物 (InGaAs) 纳米线和包含氮化硼 (BN)、氮化硅 (Si_3N_4)、碳化硅 (SiC)、二硫属化物例如 (WS_2)、氧化物例如二氧化钛 (TiO_2) 和三氧化钼 (MoO_3) 和硼-碳-氮组合物例如 BC_2N_2 和 BC_4N 的纳米管。

[0105] 适合用于本发明的基材包括预浸料 (prepreg)、聚合物树脂、干纺织物和丝束、无机材料例如碳 (例如，石墨)、金属、合金、金属互化物、金属氧化物、金属氮化物、陶瓷等。在一些情形下，基材可以是纤维、纤维丝束、纺织物等。基材可以进一步包括导电材料，例如导电纤维、纺织物或纳米结构。在一些实施方案中，本文所使用的基材对电磁辐射是基本上透明的。例如，在一些情形下，基材可以对可见光、紫外辐射或红外辐射基本上透明。在其它情况下，纳米结构可以作为不含基材和 / 或任何其它材料的自支撑结构提供。在一些实施方案中，基材可以包括氧化铝、硅、碳、陶瓷或金属。

[0106] 在一些情形下，基材可以是中空和 / 或多孔的。在一些实施方案中，基材是多孔的，例如多孔 Al_2O_3 。本文所使用的“多孔”材料定义为具有足够数目的孔隙或空隙以致材料被例如，流体或流体混合物 (例如，液体、气体) 容易穿过或渗透的材料。在一些实施方案中，基材是包含 Al_2O_3 、 SiO_2 或碳的纤维。在一些实施方案中，基材可以包含在下层材料，例如金属或陶瓷的表面上形成的层，例如过渡金属氧化物 (Al_2O_3) 层。

[0107] 在一些情形下，本文描述的基材可以是预浸料，即，含嵌入、排列和 / 或交织的 (例如，纺织或编织) 的纤维例如碳纤维的聚合物材料 (例如，热固性或热塑性聚合物)。本文所使用的术语“预浸料”是指含嵌入的纤维，例如碳、玻璃、碳化硅等的纤维的一个或多个热固性或热塑性树脂的层。在一些实施方案中，热固性材料包括环氧树脂、橡胶增强环氧树脂、BMI、PMK-15、聚酯、乙烯基酯等，优选的热塑性材料包括聚酰胺、聚酰亚胺、聚亚芳基硫醚、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚亚芳基、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚丙烯、聚烯烃、聚酮、聚醚酮、聚醚酮酮、聚醚醚酮、聚酯和它们的类似物和混合物。通常，预浸料包括排列和 / 或交织 (纺织或编织) 的纤维并且预浸料经布置以致许多层的纤维不与其它层的纤维对齐，所述布置由待由所述方法形成的制品的方向性劲度要求指示。纤维一般不能沿纵向相当地伸展，因此每个层不能沿将其纤维排列的方向相当地伸展。示例性的预浸料包括

TORLON 热塑性层压体、PEEK(聚醚醚酮, Imperial Chemical Industries, PLC, England)、PEKK(聚醚酮酮, DuPont) 热塑性塑料、得自 Toray(Japan) 的 T800H/3900-2 热固性树脂和得自 Hercules(Magna, Utah) 的 AS4/3501-6 热固性树脂。

[0108] 本文描述的基材可以是能够承载本文描述的催化剂材料和 / 或纳米结构的任何材料。基材可以经选择以在特定的工艺中使用的条件组, 例如纳米结构生长条件、纳米结构移除条件等下是惰性和 / 或稳定的。在一些实施方案中, 基材可以经由选择是导电性的。在一些情形下, 基材包括基本上平坦的表面。在一些情形下, 基材包括基本上非平面的表面。例如, 基材可以包括圆柱形表面(例如, 纤维)。

[0109] 如本文所描述的那样, 本发明可以包括使用或添加一种或多种粘结材料或载体材料。所述粘结或载体材料可以是聚合物材料、纤维、金属或本文描述的其它材料。如本文所描述的那样, 用作粘结材料和 / 或载体材料的聚合物材料可以是与纳米结构相容的任何材料。例如, 聚合物材料可以经选择以均匀地“润湿”纳米结构和 / 或粘结一个或多个基材。在一些情形下, 聚合物材料可以经选择以具有特定的粘度, 例如 50,000cPs 或更低, 10,000cPs 或更低, 5,000cPs 或更低, 1,000cPs 或更低, 500cPs 或更低, 250cPs 或更低, 或 100cPs 或更低。在一些实施方案中, 聚合物材料可以经选择以具有 150-250cPs 之间的粘度。在一些情形下, 聚合物材料可以是热固性或热塑性塑料。在一些情形下, 聚合物材料可以任选地包含导电材料, 包括导电纤维、纺织物或纳米结构。

[0110] 热固性材料的实例包括 Microchem SU-8(UV 固化环氧树脂, 等级 2000.1 至 2100, 和粘度为 3cPs-10,000cPs)、Buehler Epothin(低粘度, ~ 150cPs, 室温固化环氧树脂)、West Systems 206+109Hardener(低粘度, ~ 200cPs, 室温固化环氧树脂)、Loctite Hysol 1C(20min 固化导电性环氧树脂, 粘度 200,000-500,000cPs)、Hexcel RTM6(树脂压铸环氧树脂, 加工期间的粘度 ~ 10cPs)、Hexcel HexFlow VRM 34(结构 VARTM 或真空辅助树脂压铸环氧树脂, 加工期间的粘度 ~ 500cPs)。热塑性塑料的实例包括聚苯乙烯或 Microchem PMMA(UV 固化热塑性塑料, 等级为 10cPs 至 ~ 1,000cPs)。在一个实施方案中, 聚合物材料可以是 PMMA、EpoThin、WestSystems EPON、RTM6、VRM34、977-3、SU8 或 Hysol 1C。

[0111] 在一些情形下, 载体材料可以是单体类物质和 / 或包含交联基的聚合物, 以致聚合物的聚合和 / 或交联可以形成包含对齐的纳米结构的硬化结构。在其它实施方案中, 载体材料可以是金属或金属粉末例如具有纳米结构的直径或基材上的纳米结构之间的间隔数量级的直径。当添加到所述对齐纳米结构中时, 可以使所述金属软化、烧结或熔融, 以致金属的冷却可以形成包含所述对齐的纳米结构的金属结构。本文所使用的“整体自支撑结构”定义为具有足够的稳定性或刚性以维持它的结构完整性(例如, 形状)而无需沿着该结构表面的外部支撑的非固态结构。包含对齐的纳米结构的固态和 / 或自支撑结构可用作复合材料的基材或其它组分, 如本文所述。

[0112] 本文所使用的聚合物或聚合物材料是指包含主链(例如, 非共轭主链、共轭主链)的延伸的分子结构, 该主链任选地含有侧挂的侧基, 其中“主链”是指聚合物的最长的连续键通道。在一个实施方案中, 聚合物的至少一部分是共轭或 π -共轭的, 即, 聚合物具有至少一个沿着它可以传导电子密度或电子电荷的部分, 其中所述电子电荷称为“离位”电子电荷。参与共轭的每个 p-轨道可以与相邻的共轭 p-轨道具有足够的重叠。在一个实施方案中, 主链的至少一部分是共轭的。在一个实施方案中, 主链的基本上大部分是共轭的

并且该聚合物称为“ π -共轭聚合物”或“共轭聚合物”。具有能够传导电子电荷的共轭 π -主链的聚合物可以称为“导电聚合物”。在一些情形下,共轭 π 主链可以由直接参与共轭的原子的平面限定,其中该平面由p-轨道的优选排列产生以使p-轨道重叠最大化,从而使共轭和电子传导最大化。在一些情形下, π 主链优选可以具有非平面或扭转的基态构象,这导致降低的共轭和更高的能量传导带。

[0113] 所述聚合物可以是均聚聚合物或共聚聚合物,例如无规共聚物或嵌段共聚物。在一个实施方案中,聚合物是嵌段共聚物。嵌段共聚物的有利的特征是它们可以摹拟多层结构,其中每个嵌段可以设计用来具有不同的带隙 (band gap) 组分,并且由于嵌段共聚物的化学结构的性质,每个带隙组分是分离的。如本文所描述的那样,特定分析物的带隙和/或选择性可以通过不同聚合物类型的改性或引入达到。聚合物组成可以连续地改变以获得锥形嵌段结构并且聚合物可以通过逐步增长 (step growth) 或链增长方法合成。

[0114] 以下申请和专利为了所有目的在此全文引入作为参考:于2007年5月18日提交的标题为“Continuous Process for the Production of Nanostructures Including Nanotubes”于2007年11月29日公开为W02007/136755的国际专利申请序列号PCT/US2007/011914;于2007年5月18日提交的标题为“Nanostructure-reinforced Composite Articles and Methods”于2008年5月8日公开为W0 2008/054541的国际专利申请序列号PCT/US 07/11913;于2006年3月22日提交的标题为“Nano-Engineered Material Architectures:Ultra-Tough Hybrid Nanocomposite System”的美国专利申请序列号11/386,378;于2007年8月24日提交的标题为“Nanostructure-Reinforced Composite Articles”于2008年3月27日公开为美国专利申请公开号2008/0075954的美国专利申请序列号11/895,621;于2008年8月22日提交的标题为“Nanostructure-reinforced Composite Articles and Methods”于2009年3月5日公开为W0 2009/029218的国际专利申请序列号PCT/US2008/009996;于2009年5月26日颁布的标题为“Nano-Engineered Material Architectures:Ultra-Tough Hybrid Nanocomposite System”的美国专利号7,537,825;于2008年11月14日提交的标题为“Controlled-Orientation Films and Nanocomposites Including Nanotubes or Other Nanostructures”的美国临时专利申请序列号61/114,967;于2009年11月13日提交的标题为“Controlled-Orientation Films and Nanocomposites Including Nanotubes or Other Nanostructures”的美国专利申请序列号12/618,203;于2008年12月3日提交的标题为“Multifunctional Composites Based on Coated Nanostructures”的美国临时专利申请序列号61/119,673;于2009年7月31日提交的标题为“Systems and Methods Related to the Formation of Carbon-Based Nanostructures”的美国临时专利申请61/230,267;和于2009年11月25日提交的标题为“Systems and Methods for Enhancing Growth of Carbon-Based Nanostructures”的美国临时专利申请61/264,506;其中每一篇全文引入本文。

[0115] 以下实施例旨在举例说明本发明的某些实施方案,但不示例本发明的全部范围。

实施例

[0116] 实施例 1

[0117] 这一实施例说明 CNT 和导电聚合物的两相复合材料的制造。制造方法示意性地示于图 19 中,其中 (1) 碳纳米管在硅基材上生长,(2) 在碳纳米管和硅基材上形成保形聚合物涂层,(3) 从基材移除经涂覆的碳纳米管,和 (3) 使用 SEM、TEM、FTIR 及其它方法进行表征。

[0118] 使用通过电子束蒸发沉积的 Fe/Al₂O₃ 的薄催化剂层 (1/10nm) 在硅晶片上通过热化学气相沉积 (CVD) 方法使多壁碳纳米管 (MWNT) 生长。在石英管炉 (22mmID) 中在大气压下进行 CNT 生长。乙烯用作碳源以便获得 CNT。典型的生长温度是 750°C,生长速率是 2 微米/秒。通常,CNT 森林在 1cm² 硅晶片上生长,这导致具有大约 10⁹-10¹⁰CNT/cm² 的密度的充分对齐的 CNT。在 CNT 的生长之后,在 750°C 下吹洗 H₂/He 气体混合物 5min 以实现 CNT 阵列从 Si 基材的更容易分层。

[0119] 使用氧化化学气相沉积方法 (oCVD) 达到 PEDOT 在 CNT 阵列上的沉积。简要地,在真空中 CNT 阵列保持面朝下,面对氧化剂。氧化剂的纯粹加热允许其升华到基材上。这种引入的氧化剂与 EDOT 单体 (经由气相提供) 的进一步反应导致 PEDOT 膜在 CNT 阵列基材上形成。所有 PEDOT 沉积实验在 70°C 的基材温度下进行。在 PEDOT 沉积之后在异丙醇中温和地冲洗样品以除去样品上存在的任何过量的氧化剂。

[0120] PEDOT 涂覆的 CNT 阵列的扫描电子横截面显微照片提供在图 3 中。如图 3 中观察到的那样,CNT 阵列的取向和形状不受 oCVD PEDOT 涂覆方法干扰。为了确认各个个体 CNT 涂有 PEDOT,从基材移除这些 CNT,分散在异丙醇中并进行高分辨率显微方法。分散的 CNT 的高倍放大图像显示个体 CNT 的直径在 PEDOT 沉积之后是 30nm (图 4),这指示每个纳米管周围有 10nm PEDOT 涂层。

[0121] 为了进一步确认 PEDOT 在 CNT 周围存在,沿着 PEDOT 涂覆的 CNT 阵列的长度进行能量色散分析 (EDS)。PEDOT 涂覆的 CNT 阵列连同硫的线分布的显微照片分别提供在图 5 和 6 中。分析显示硫沿着阵列的长度存在。此外,发现硫的浓度沿着阵列的长度是均匀的 (图 6)。值得指出的是,硫仅仅来自复合材料的 PEDOT 组分。

[0122] 在沉积之前 (图 7) 和在沉积之后 (图 8) 的透射电子显微方法也显示 CNT 涂有 PEDOT。在每个管子的边缘的厚涂层指示 PEDOT 在 CNT 的周围存在 (图 8)。图 8 插图所示的高倍放大 TEM 图像显示 CNT 的边缘和中心之间的厚度对照。

[0123] PEDOT 保形涂覆 CNT 的其它证据来自观察到 PEDOT 存在于担载 CNT 阵列的硅基材上,这仅在基材的没有任何碳纳米管的区域上观察到 (在这一实施例中,1% 体积分数 CNT 具有 80nm 的管间距离)。显示在移除 CNT 之后 PEDOT 存在于硅基材上的显微照片示于图 9 中。观察到的点图案指示 PEDOT 存在于基材上。硅基材的 FT-IR 分析证实 PEDOT 存在于基材上。在硅基材 (担载碳纳米管) 顶部的 PEDOT 涂层的 FTIR 谱与沉积在新鲜硅晶片上的标准 PEDOT 膜的 FTIR 谱的对比提供在图 10 中。如在图 10 中观察到的那样,存在于担载碳纳米管的硅基材上的 PEDOT 的谱显示通常在 PEDOT 膜中观察到的模式。C-S 键在 689cm⁻¹、842cm⁻¹ 和 979cm⁻¹ 处的振动模式和在 922cm⁻¹ 处的亚乙基二氧基环变形模式在图 10 所示的谱中观察到。在 890cm⁻¹ 处不存在 C-H 模式指示聚合在 2 和 5 位处发生。

[0124] 图 17 示出了水滴在各种表面上的接触角测量的图像,所述各种表面包括 (i) 未涂覆的碳纳米管、(ii) PEDOT 涂覆的碳纳米管和 (iii) PEDOT。所得的接触角测量证实 PEDOT 涂覆的 1% 体积分数 CNT 的疏水性与 1% 体积分数 CNT (125°) 和 PEDOT 涂覆的硅 (65°)

相比是中等的 (93°) (图 17)。经涂覆的碳纳米管的润湿行为也预期是方向依赖性的。

[0125] 实施例 2

[0126] 这一实施例说明三相复合材料的制造。

[0127] 在将 PEDOT 沉积在 CNT 阵列上之后,将该两相复合材料沉入环氧树脂汇聚物中并固化而获得三相复合材料(包含 CNT、PEDOT 和环氧树脂)。双轴压缩 CNT 森林,然后用 PEDOT 涂覆。然后将该 PEDOT 涂覆的森林沉入未固化的环氧树脂汇聚物中。航空等级环氧树脂、RTM 6(在 90°C 下具有 33cP 的粘度的环氧树脂)用于这一目的。该环氧树脂经由毛细管驱动的润湿注入到 CNT 阵列中。在环氧树脂的注入之后,在 200°C 下在空气中固化整个复合材料。所获得的 CNT 阵列称为 1% 体积分数,致密化的 CNT 阵列称为 5%、8% 和 20% 体积分数。对应于各体积分数的经保形涂覆的纳米结构的管间距离提供在图 13 中。在这一实施例中使用的“管间距离”是指两个相邻的经保形涂覆的纳米结构的外表面(例如,保形涂层的外表面)之间的距离。

[0128] 图 16 示出了包含用 PEDOT 保形涂覆的碳纳米管(在该经涂覆的碳纳米管之上和之间形成了附加的环氧树脂层)的三相复合材料的扫描电子显微横截面图像。切割该三相复合材料并在 SEM 下观察横截面。如图 16 所示,可以在三相复合材料的制造之后观察个体纳米结构。个体经保形涂覆的纳米管的直径测得为大约 50nm,这指示碳纳米管在复合材料制造过程中没有附聚,即,没有被“捆扎”。相反,个体纳米结构的观察到的直径指示存在具有直径大约 10nm 的个体碳纳米管,形成在个体碳纳米管上的 PEDOT 涂层具有厚度大约 10nm,而产生大约 30nm 的经涂覆纳米管的总体外直径,和存在环氧树脂组分。

[0129] 实施例 3

[0130] 这一实施例证实使用两点探针电学测量对 PEDOT 涂覆的 CNT 三相复合材料进行电学表征。

[0131] 为了理解复合材料的电学行为,研究该复合材料的电阻随温度的改变。使用两点探针测量不使用任何额外的金属接触垫进行电阻测量。然后将所获得的电阻转化成导电率。图 11 示出了 (a) 两相复合材料和 (b) 三相复合材料的图示,其中径向由箭头指示。图 14 示出了 (a) 两相复合材料和 (b) 三相复合材料的图示,其中轴向由箭头指示。

[0132] 对于半无限 (semi-infinite) 样品,可以使用关系 $\rho = RA/L$ 从电阻 (R) 获得电阻率 (ρ)。在此,L 是探针之间的距离,A 是横截面面积。然后可以使用关系 $\sigma = 1/\rho$ 从电阻率获得导电率。复合材料样品的沿着径向 (CNT 长轴的横向) 方向 (图 11) 的数据显示电阻率随温度的变化遵循 VRH 模型并且电阻率与 $T^{-1/3}$ 成正比。根据 VRH 变量范围跳跃模型 (hopping mode),导电率通过电荷载流子的跳跃发生并且电阻率 (ρ) 与温度遵循以下关系: $\rho = \rho_0 e^{\{(T_0/T) \wedge [1/(n+1)]\}}$ 。在此, T_0 是特性温度,n 是传导的维数。观察到当 $n = 3$ 时电阻率随温度的变化最佳拟合。这一结果指示复合材料中的沿着径向的导电率是二维的。

[0133] 在径向上导电率随温度的倒数变化的阿仑尼乌斯曲线 (图 12A) 显示产生活动电荷载流子所要求的活化能与体积分数成反比 (即,与管间距离成正比)。这种活化能 (图 12B) 与两相复合材料相比在三相复合材料中也更低。此外,两相和三相复合材料之间的活化能的降低与较高的体积分数复合材料相比在较低体积分数复合材料中更高。随着复合材料的体积分数提高 (即,管间距离降低),导电聚合物的引入对活化能的影响预期低于所观

察到的,这归因于管间距离减小。在径向上电阻率随温度的变化(图 12C)指示导电率在这些复合材料中是三维的。

[0134] 相对照而言,沿轴向方向,传导主要沿着 CNT 的长度(图 15A)。因此,没有预期活化能随管间距离的变化而相当大地改变。如图 15B 所示,活化能与三相复合材料相比在两相复合材料中更低。导电聚合物的引入也不预期改变活化能,因为对导电率的贡献由 CNT 本身支配。图 15C 示出了各种复合材料的电阻率沿轴向方向随温度变化的曲线。发现沿轴向方向的活化能显著低于沿径向观察到的那些(图 12C)。发现活化能对于所有样品非常低(0.009-0.098eV)(图 13)。

[0135] 这种分析指示复合材料显示方向依赖性行为并且 CNT 森林的排列不受导电聚合物沉积方法干扰。CNT 森林的润湿行为也发现是方向依赖性的。

[0136] 实施例 4

[0137] 这一实施例描述包括 Al 布(例如,纤维)、碳纳米管和 PEDOT 保形涂层的三相复合材料的制造。使用本文描述的方法,通过使碳纳米管在 Al 布上生长,然后用 PEDOT 保形涂覆碳纳米管和 Al 布制造三相复合材料。图 18A 示出了有碳纳米管而没有保形聚合物涂层的 Al 布的 SEM 图像。图 18B 示出了具有碳纳米管的 Al 布在用 PEDOT 保形涂覆之前(左图像)和在用 PEDOT 保形涂覆之后(右图像)的 SEM 图像。

[0138] 虽然本文中已经描述并举例说明了本发明的几个实施方案,但本领域技术人员将很容易预见到用于实现本文中所述的功能和/或获得本文中所述的结果和/或一个或多个优点的多种其它的方法和/或结构,并且这些变化和/或修改中的每一种均被认为在本发明的范围内。更具体地,本领域技术人员将容易理解,本文中所述的所有参数、尺寸、材料和结构都旨在是示例性的并且实际的参数、尺寸、材料和/或结构将取决于使用本发明教导的具体应用。本领域技术人员公认或者能够确定仅利用常规实验就可获得本文中所述的本发明具体实施方案的多种等同方式。因此,应当理解,前述实施方案仅是通过实例方式提出的,并且在所述权利要求和其等同方式的范围内,可不按照具体所描述和所要求保护的内容而实施本发明本发明涉及本文中所述的每一种单独的特征、系统、制品、材料、试剂盒和/或方法。此外,任何两种或更多种这些特征、系统、制品、材料、试剂盒和/或方法的组合(如果这些特征、系统、制品、材料、试剂盒和/或方法不彼此矛盾)都包括在本发明的范围内。

[0139] 除非有明确的相反说明,本说明书和权利要求书中所使用的不定冠词“一种”和“一个”均应理解是指“至少一个”。

[0140] 本说明书和权利要求书中所使用的短语“和/或”应理解为意指如此结合的要素中的“任一个或二者皆有”,即联合存在于相同情形中和分别存在于其它情形中的要素。不同于通过“和/或”短语所具体表明要素的其它要素也可任选地存在,不论其与具体表明的那些要素相关或不相关,除非有明确的相反说明。因此,作为非限定性的实例,对于“A 和/或 B”的引用,当与开放式语言(如“包括”)联用时,在一个实施方案中可仅指 A 而无 B(任选地包括除 B 以外的要素);在另一个实施方案中可仅指 B 而无 A(任选地包括除 A 以外的要素);在又一个实施方案中可指 A 和 B 二者(任选地包含其它要素)等。

[0141] 在本文的说明书和权利要求书中所用的“或”应当理解为具有与如上所定义的“和/或”相同的含义。例如,当在名单中分隔项目时,“或”或“和/或”应解释为开放性的,即包含至少一个,但也包含多于一个的一定数目的要素或要素列表,并且可任选

地包含其它未列出的项目。仅当术语明确地做出相反指明时（比如“仅...之一”或“确切地...之一”）或者“由...组成”（在权利要求中使用时）才指包括多个要素或所列举要素中的恰好一个要素。通常，当前面有排他性术语比如“任一个”、“...其中之一”、“仅...其中之一”或“...中确切之一”时，本文中所用的术语“或”应仅解释为表示排他性的替代方案（即“一个或另一个但非二者皆有”）。当用于权利要求中时，“基本上由...组成”具有其在专利法领域中所用的普通含义。

[0142] 在本文的说明书和权利要求书中所用的短语“至少一个”在指代一个或多个要素中的一系列时，应当理解为意指从所述要素列表中的任何一个或多个要素中所选出的至少一个要素，但不必包含至少其中所述要素列表中具体列出的至少每一种，也不排除所述要素列表中要素的任意组合。此定义还允许可任选地存在与短语“至少一个”所指的要素列表中所具体指明要素不相同的要素，无论其与所具体指明的那些要素相关或不相关。因此，作为一个非限定性实例，“A和B中的至少一个”（或作为等价的“A或B中的至少一个”或“A和/或B中的至少一个”）在一个实施方案中可以指至少一个（任选地包括多于一个）A而没有B存在（任选地包括除B以外的要素）；在另一个实施方案中可以指至少一个（任选地包括多于一个）B而没有A存在（任选地包括除A以外的要素）；在又一个实施方案中可以指至少一个（任选地包括多于一个）A和至少一个（任选地包括多于一个）B（以及任选地包括其它要素）等。

[0143] 在权利要求书中以及在上述说明书中，所有的过渡性短语如“包含”、“包括”、“带有”、“具有”、“含有”、“涉及”、“容纳”等均应理解为开放式的，即意为包括但不限于。仅过渡性短语“由...组成”和“基本上由...组成”分别是封闭式或半封闭式的过渡性短语，如United States Patent Office Manual of Patent Examining Procedures, Section 2111.03中所述那样。

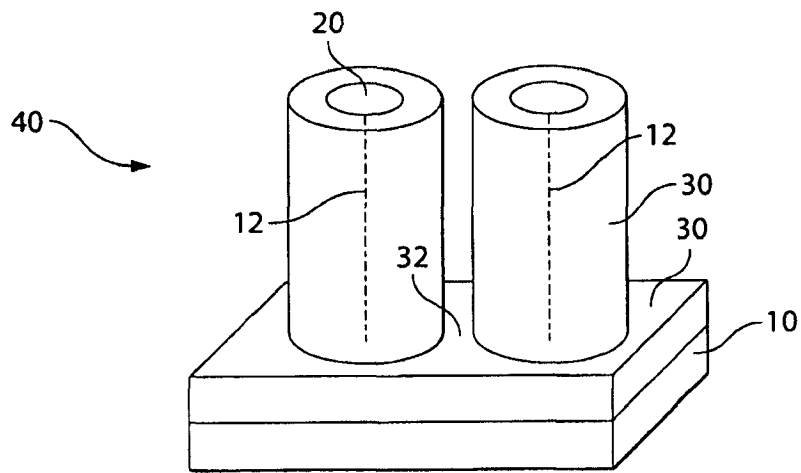


图 1A

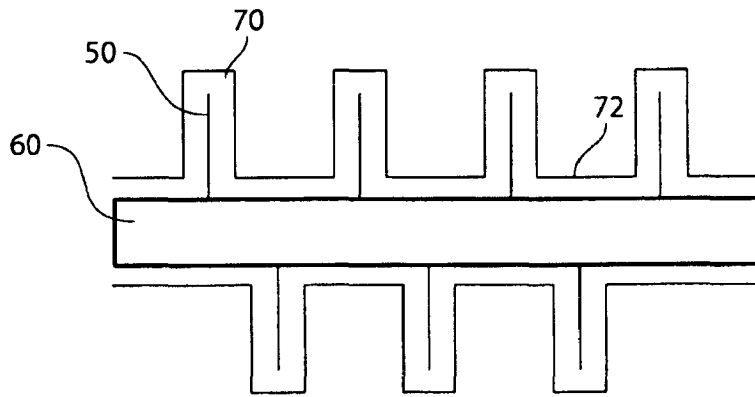


图 1B

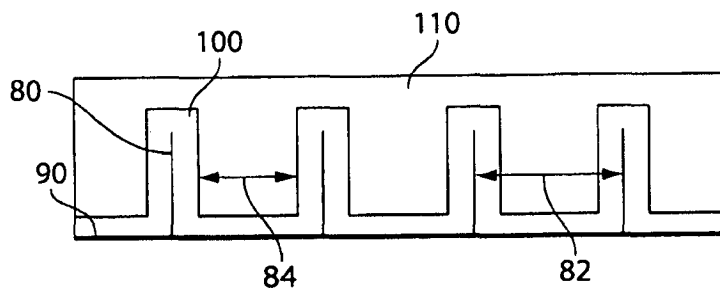


图 2

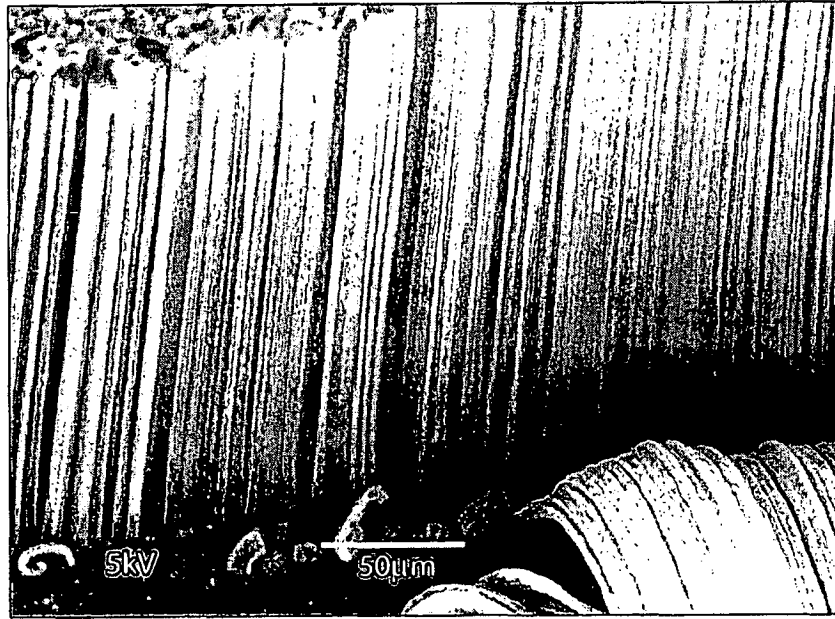


图 3

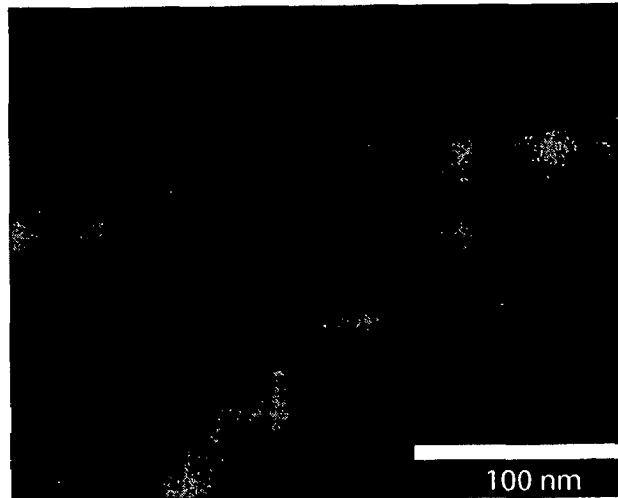


图 4

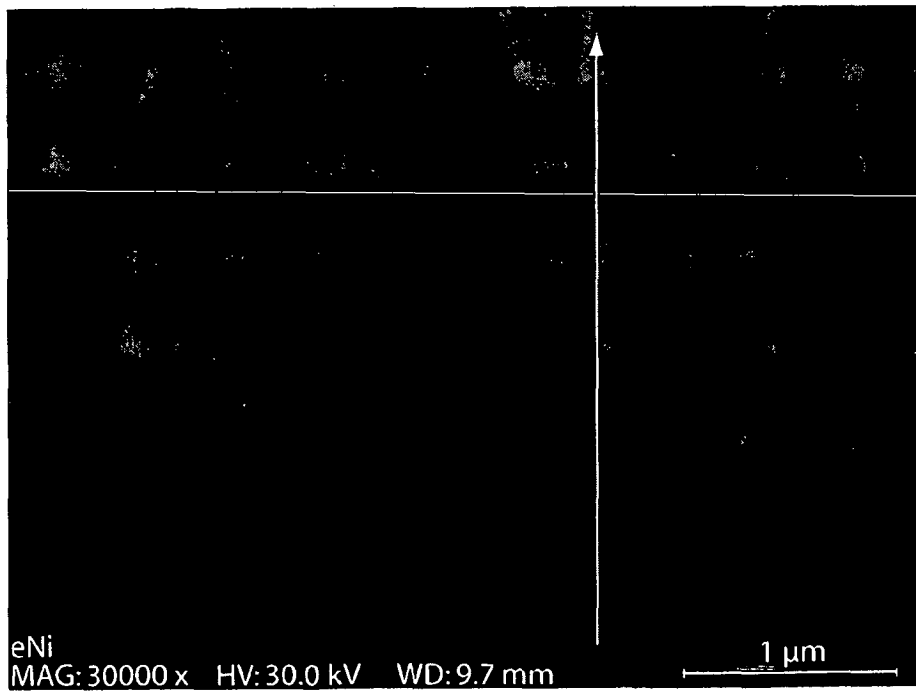


图 5

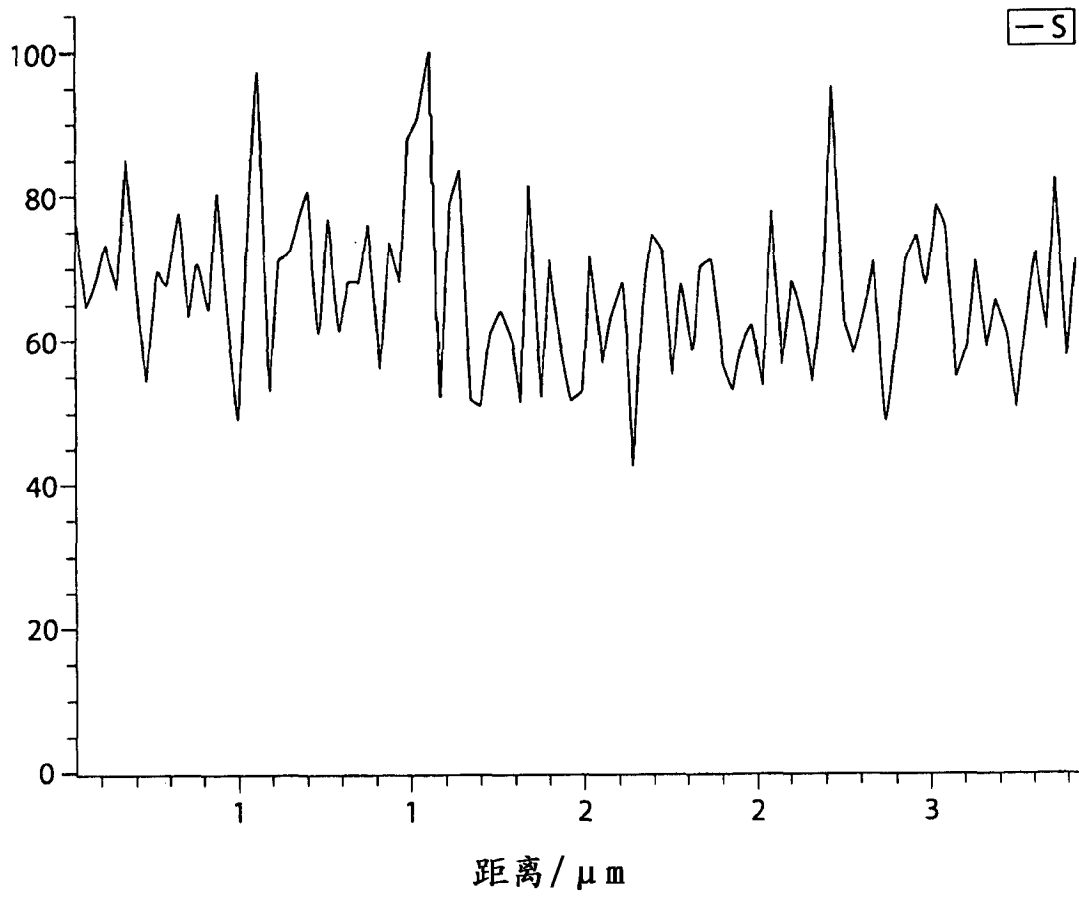


图 6



图 7

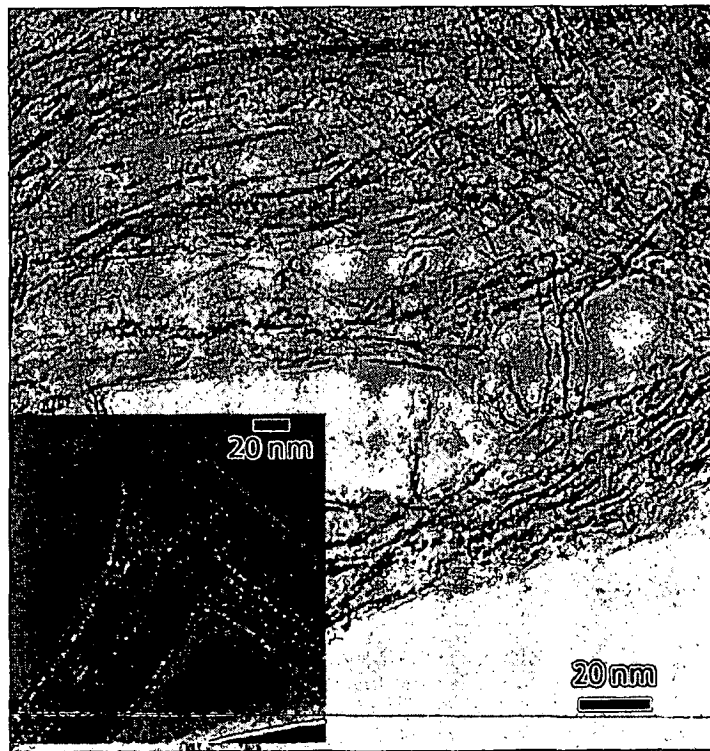


图 8

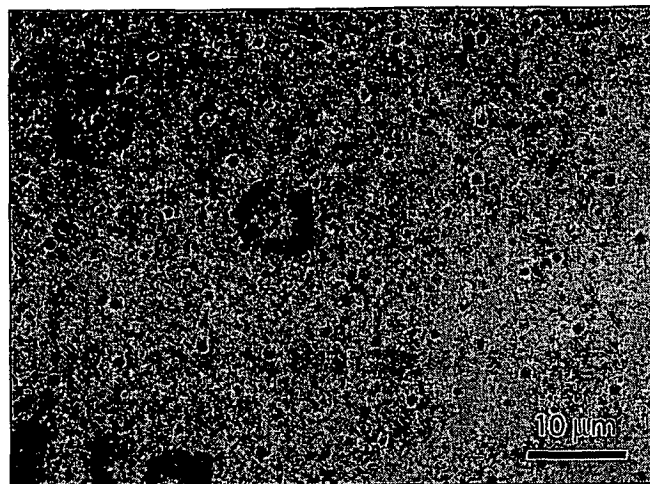


图 9

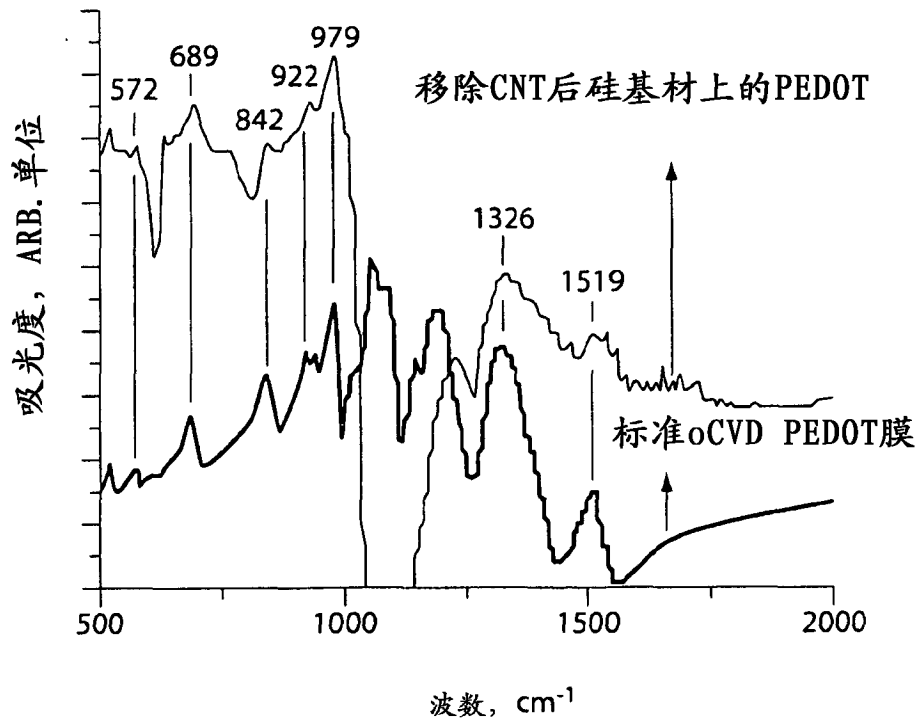


图 10

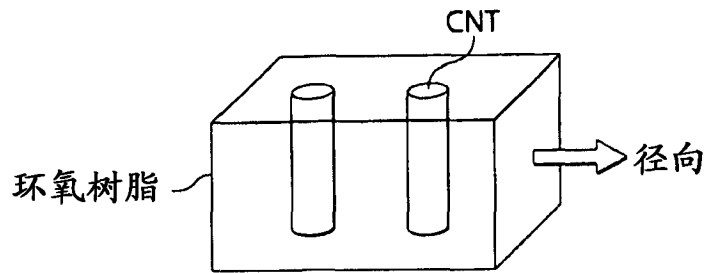


图 11A

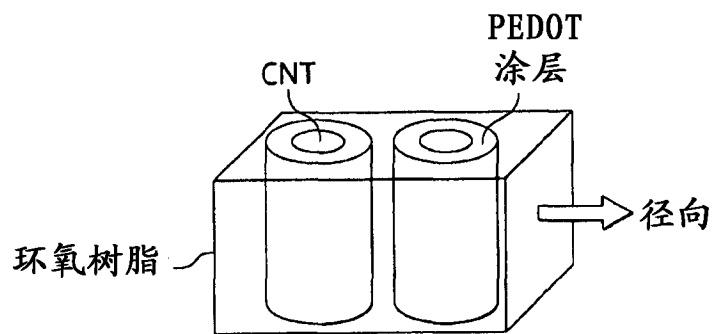


图 11B

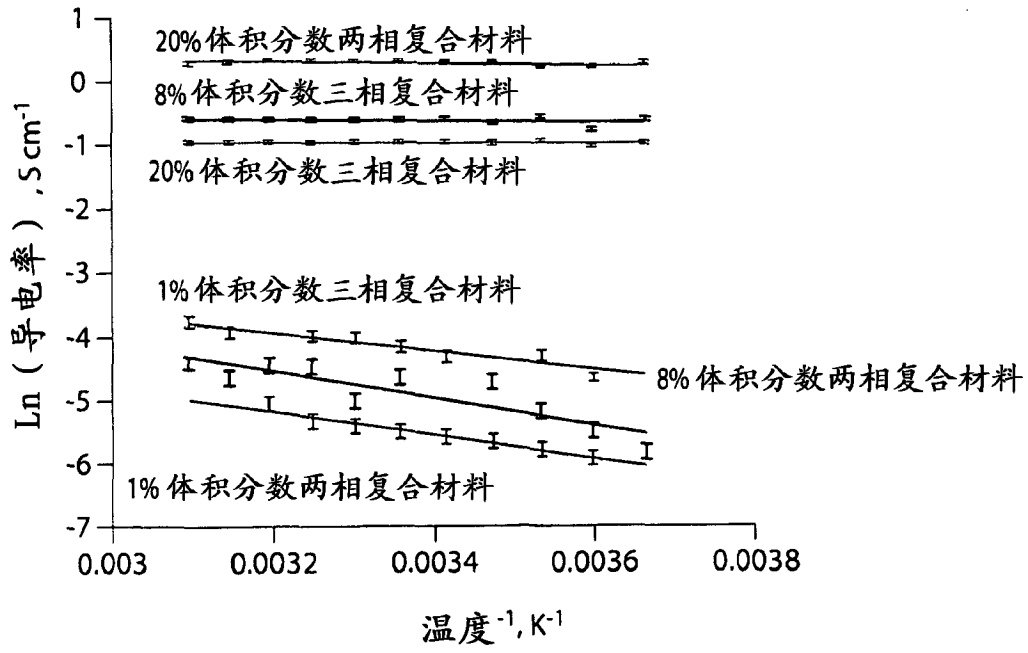


图 12A

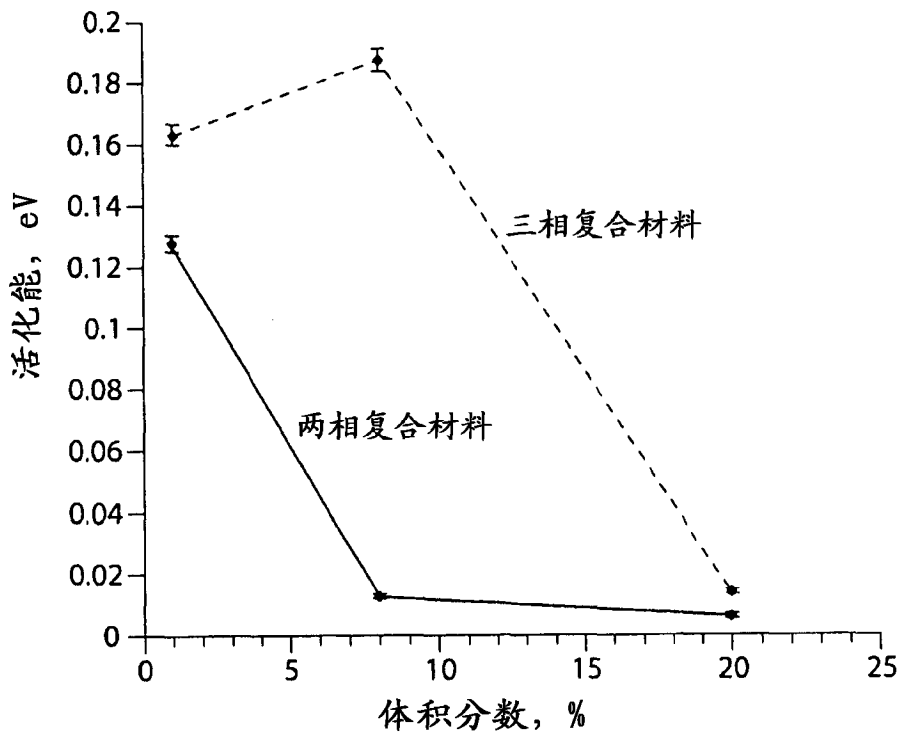


图 12B

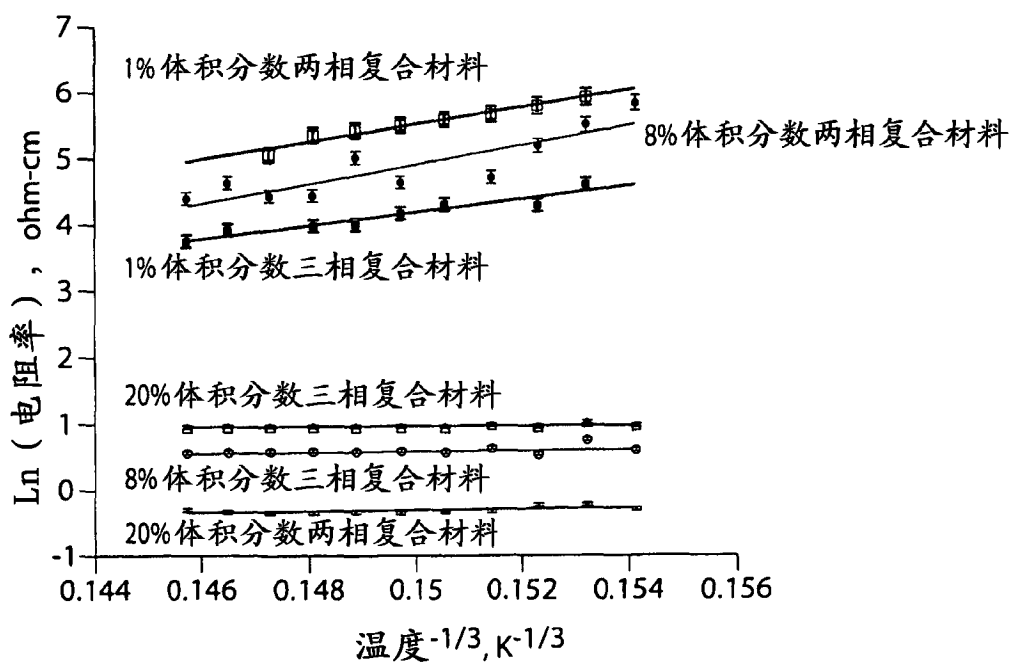


图 12C

样品	管间距离, nm	电荷沿径向传导所要求的活化能, eV	电荷沿轴向传导所要求的活化能, eV
1%体积分数两相复合材料	70	0.163	0.014
1%体积分数三相复合材料	50	0.128	0.009
8%体积分数两相复合材料	30	0.187	0.02
8%体积分数三相复合材料	10	0.012	0.026
20%体积分数两相复合材料	20	0.013	0.04
20%体积分数三相复合材料	<1	0.006	0.098

图 13

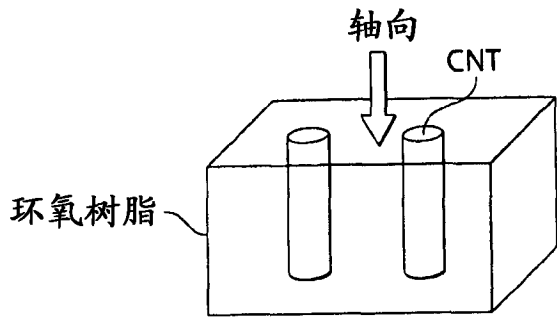


图 14A

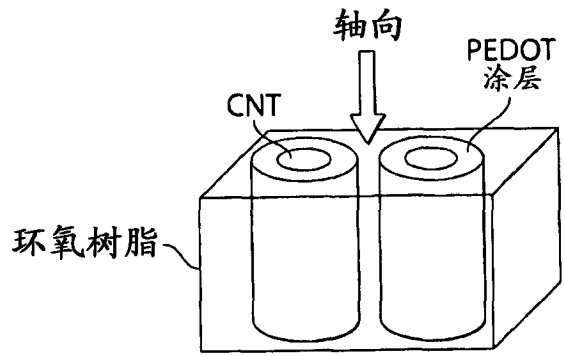


图 14B

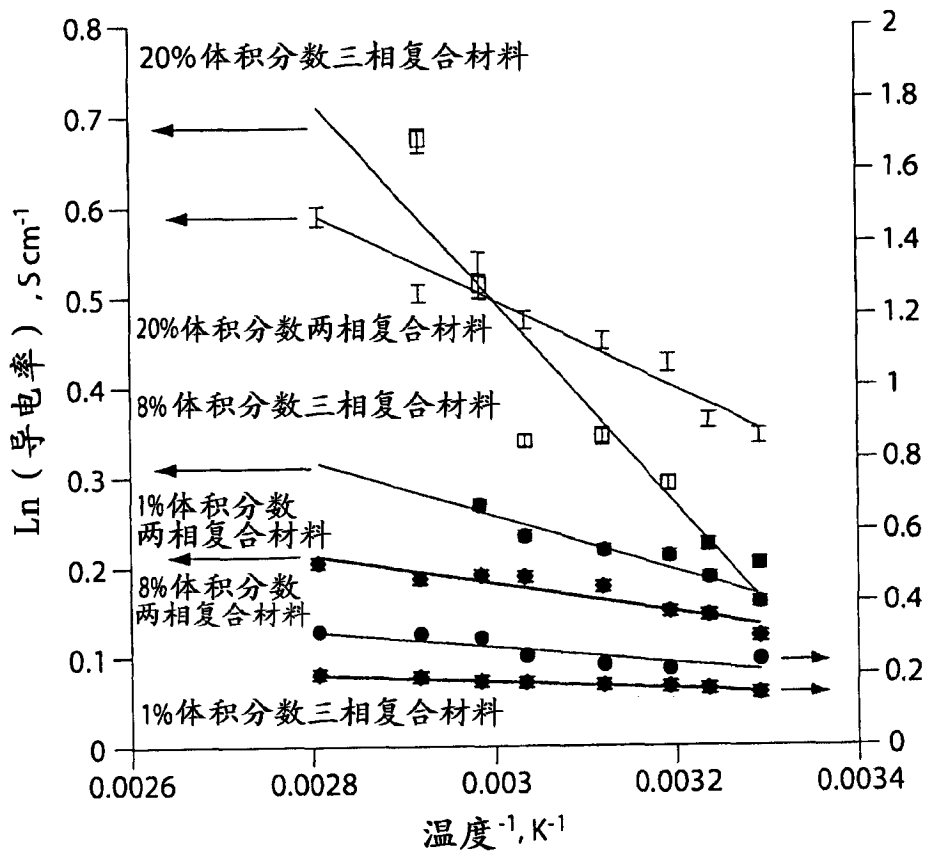


图 15A

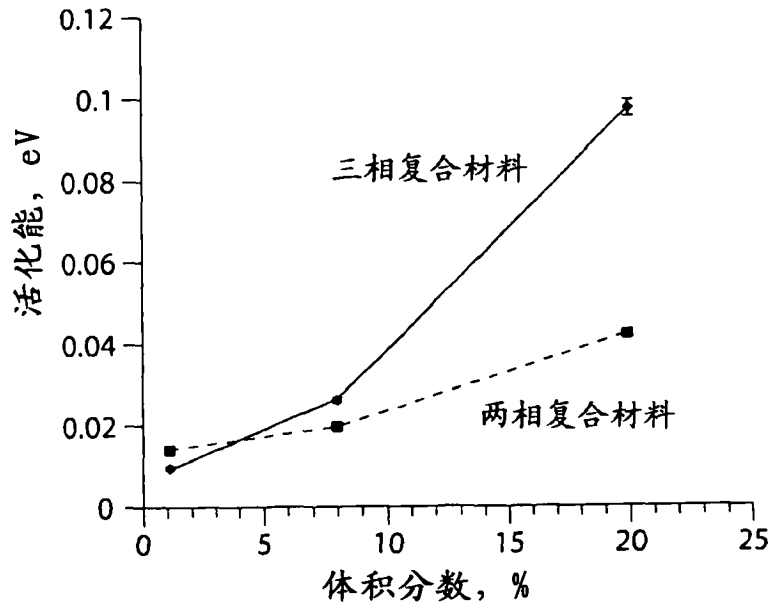


图 15B

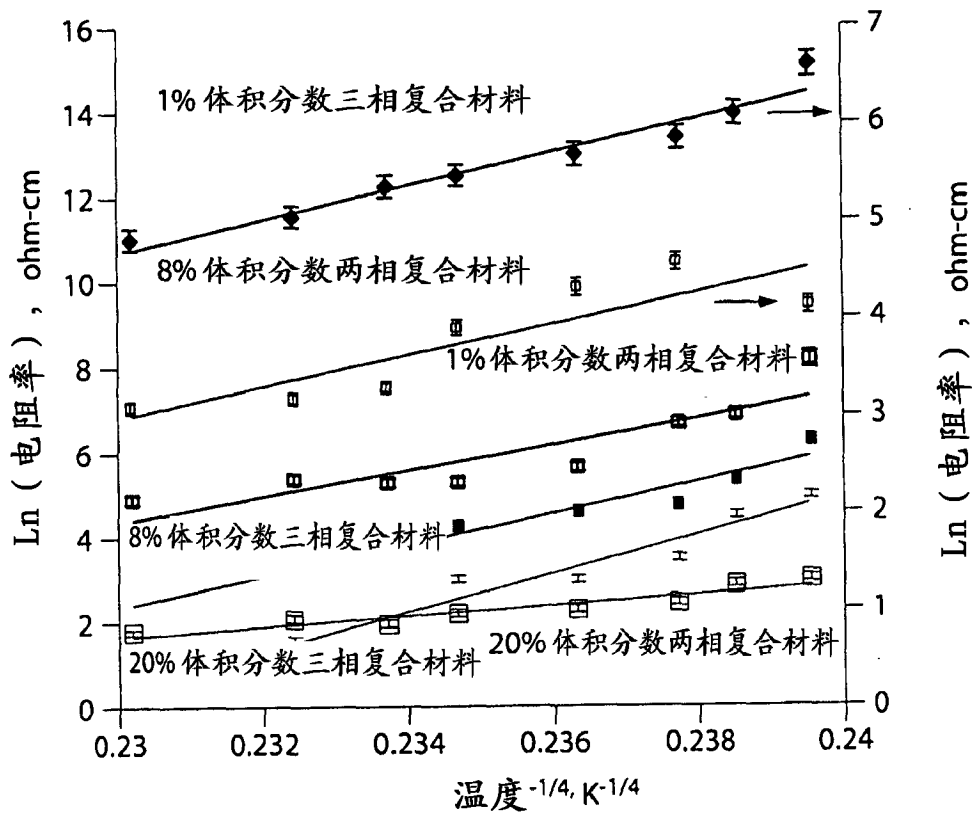


图 15C

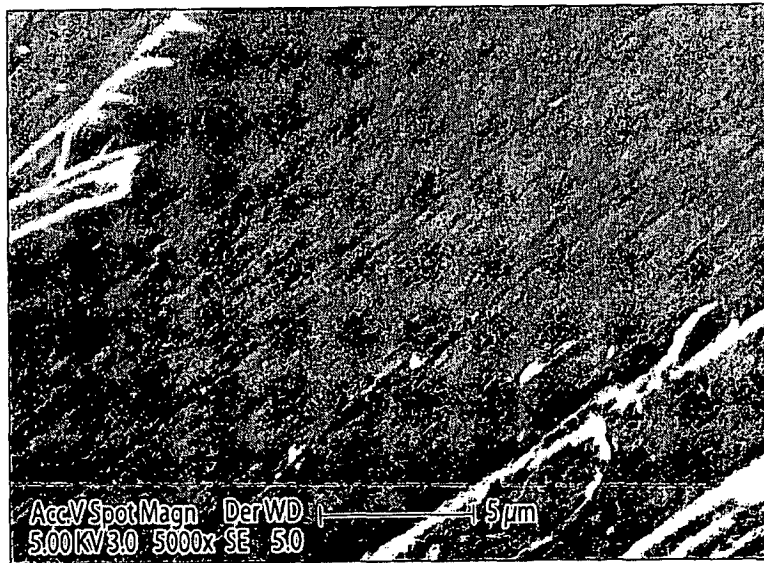


图 16

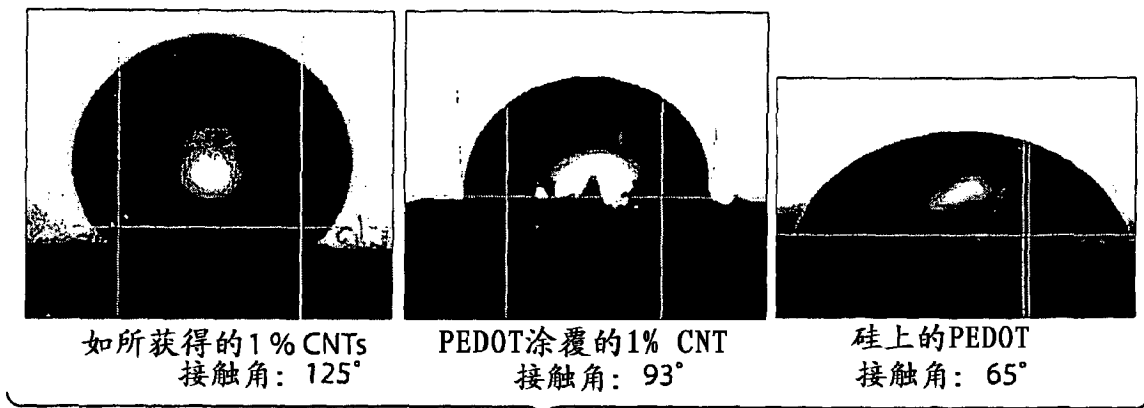


图 17

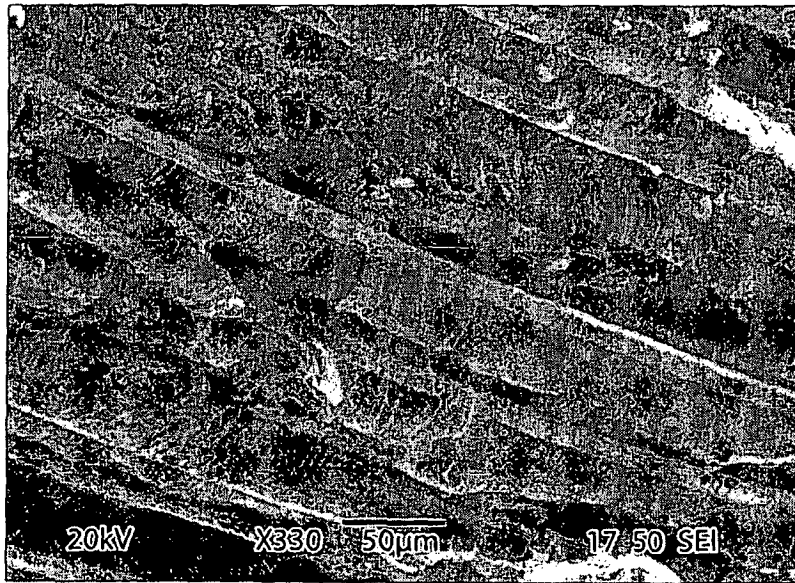


图 18A

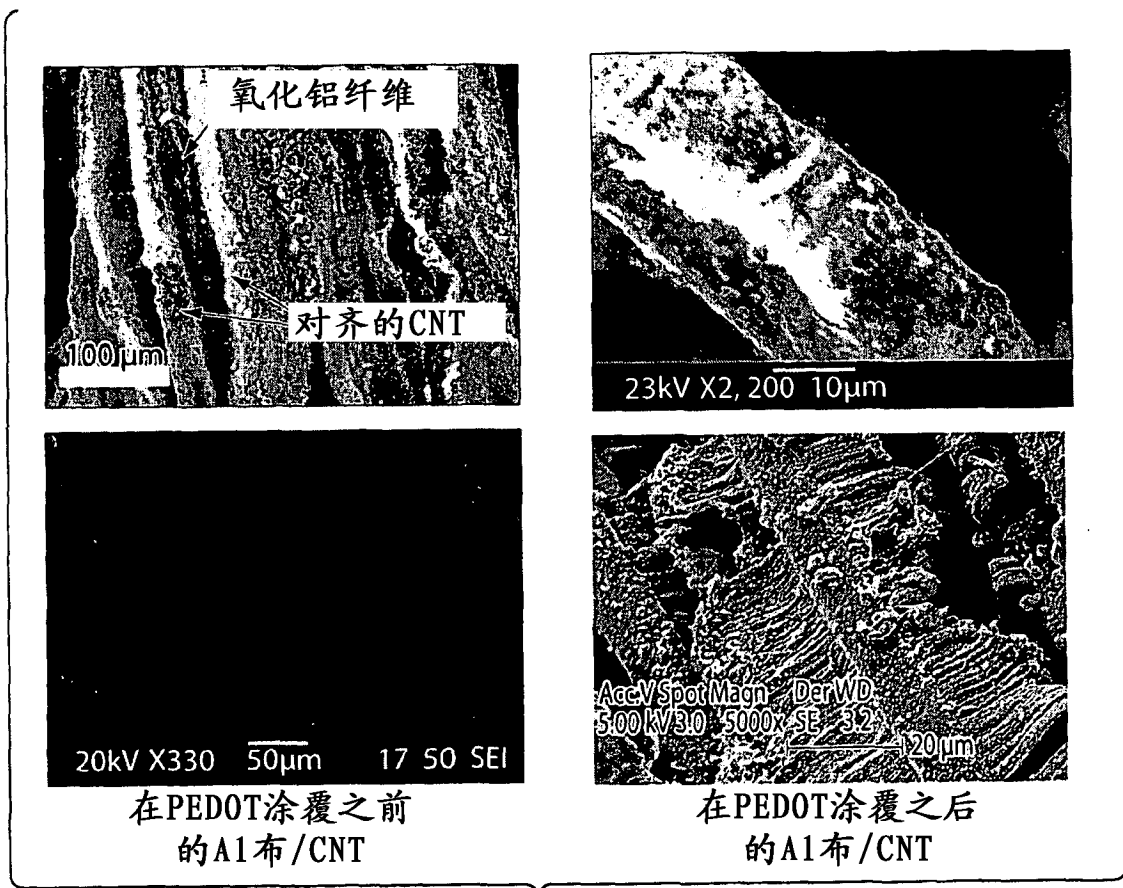


图 18B

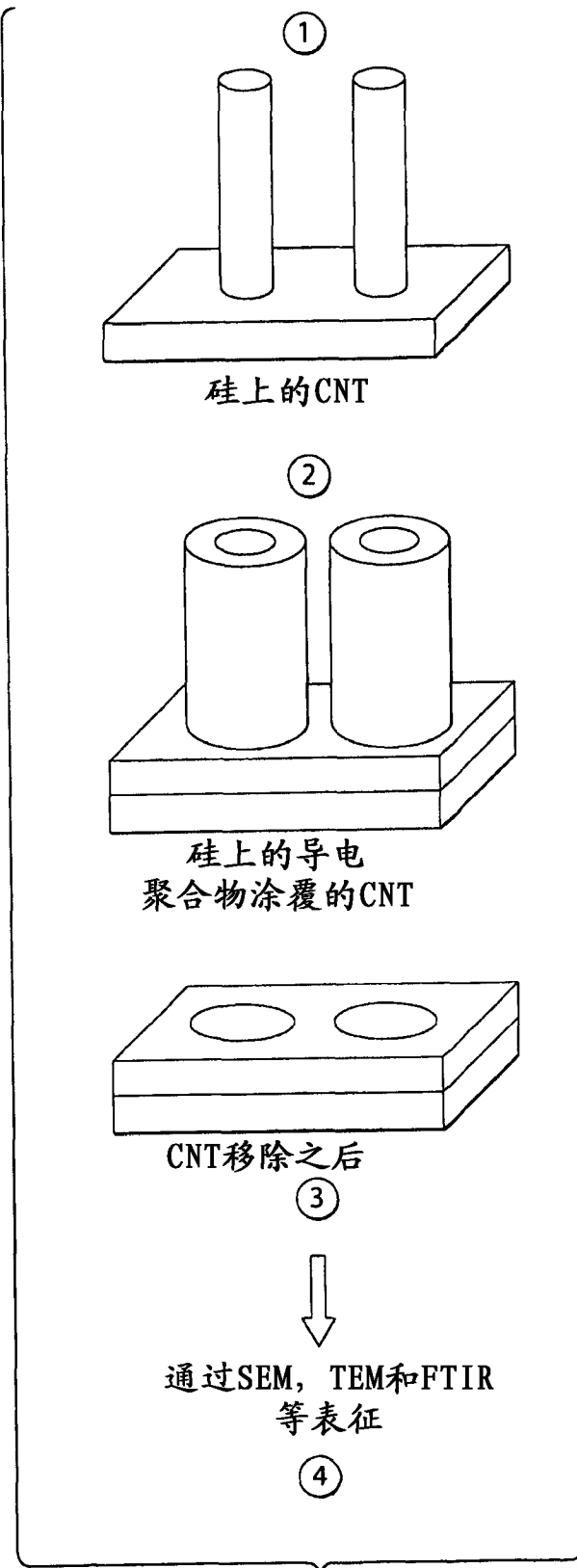


图 19