



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109070542 B

(45) 授权公告日 2021.03.09

- 
- (21) 申请号 201780027765.6  
(22) 申请日 2017.06.09  
(65) 同一申请的已公布的文献号  
    申请公布号 CN 109070542 A  
(43) 申请公布日 2018.12.21  
(30) 优先权数据  
    62/348,423 2016.06.10 US  
    62/349,339 2016.06.13 US  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
    2018.11.05  
(86) PCT国际申请的申请数据  
    PCT/US2017/036687 2017.06.09  
(87) PCT国际申请的公布数据  
    W02017/214474 EN 2017.12.14  
(73) 专利权人 琳得科美国股份有限公司  
    地址 美国德克萨斯州
- (72) 发明人 C.黄 伊藤雅春  
(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
    11105  
    代理人 宋莉 詹承斌  
(51) Int.Cl.  
    B32B 15/00 (2006.01)  
    B32B 27/00 (2006.01)  
    B32B 25/00 (2006.01)  
(56) 对比文件  
    CN 105209383 A, 2015.12.30  
    CN 101023026 A, 2007.08.22  
    JP 2014154350 A, 2014.08.25  
    JP 2004338982 A, 2004.12.02  
    审查员 马晨
- 
- 权利要求书3页 说明书14页 附图30页

(54) 发明名称  
    纳米纤维片材

### (57) 摘要

本发明描述了一种由基底和取向纳米纤维层构成的纳米纤维片材。所述片材的纳米纤维可在共同方向上取向。在一些取向上,光吸收性片材可吸收99.9%以上以及一些情况下99.95%以上的入射在所述片材上的光的强度。本发明还描述了用于制造光吸收性片材的方法。

1. 一种纳米纤维片材,其包括:  
基底;  
所述基底上的至少一层纳米纤维,至少一些所述纳米纤维具有终止于开口端的笔直部分和与所述开口端相对的弧形端,其中:  
至少一些所述纳米纤维的所述笔直部分在共同方向上对齐;以及  
至少一些所述纳米纤维的所述开口端设置于与所述基底相对的所述至少一层的暴露表面处。
2. 如权利要求1所述的纳米纤维片材,其中所述弧形端邻近所述基底设置。
3. 如权利要求1所述的纳米纤维片材,其中所述基底是粘合剂基底。
4. 如权利要求3所述的纳米纤维片材,其中所述基底的粘合强度为2N/25mm至4N/25mm。
5. 如权利要求3所述的纳米纤维片材,其中所述粘合剂基底包括:  
具有第一粘合强度的第一部分;  
具有第二粘合强度的第二部分;  
其中所述共同方向包括:  
对应于所述粘合剂基底的所述第一部分的第一角度;以及  
对应于所述粘合剂基底的所述第二部分的第二角度。
6. 如权利要求1所述的纳米纤维片材,其中所述基底是生长基底。
7. 如权利要求6所述的纳米纤维片材,其中所述生长基底包括下列中的至少一个的图案:所述生长基底的表面,和所述生长基底的所述表面上的催化剂,其中所述图案化影响纳米纤维的密度和取向中的至少一个。
8. 如权利要求1所述的纳米纤维片材,其中所述基底上的所述至少一层纳米纤维以图案形式设置于所述基底上。
9. 如权利要求1所述的纳米纤维片材,其中所述共同方向为相对于所述基底的表面 $20^{\circ}$ 至 $80^{\circ}$ 。
10. 如权利要求9所述的纳米纤维片材,其中所述共同方向为相对于基底的表面 $30^{\circ}$ 至 $60^{\circ}$ 。
11. 如权利要求9所述的纳米纤维片材,其还包括至少96%的辐射发射率,所述辐射的波长在 $60^{\circ}\text{C}$ 下为 $8\mu\text{m}$ 至 $12\mu\text{m}$ 。
12. 如权利要求9所述的纳米纤维片材,其中入射在所述片材上的可见辐射的吸光度为至少99.96%。
13. 如权利要求12所述的纳米纤维片材,其中所述入射的可见辐射的波长为650nm。
14. 如权利要求1所述的纳米纤维片材,其中所述共同方向垂直于所述基底的表面。
15. 一种光学装置,所述光学装置包括:  
光学管;  
设置于所述光学管内的结构元件;以及  
如权利要求1所述的纳米纤维片材,其设置于所述光学管的内部和所述结构元件的表面的至少一个上。
16. 一种光学装置,其包括:  
光学管;

所述光学管内的结构元件;以及

设置于所述光学管的内部和所述结构元件中的至少一个上的光吸收性片材,所述光吸收性片材包括:

基底;以及

设置于所述基底上的纳米纤维的光吸收层,所述纳米纤维具有开口端,所述开口端设置于所述光吸收层的面向所述光学管的所述内部的表面处,至少一些所述纳米纤维具有终止于开口端的笔直部分和与所述开口端相对的弧形端。

17.如权利要求16所述的光学装置,其中至少一些所述纳米纤维具有弧形端,所述弧形端设置于所述光吸收层的邻近所述基底并且与暴露于所述光学管的所述内部的所述表面相对的另一个表面处。

18.如权利要求16所述的光学装置,其中所述光学装置是望远镜。

19.如权利要求16所述的光学装置,其中所述纳米纤维的光吸收层吸收至少97%的入射可见光。

20.如权利要求19所述的光学装置,其中所述纳米纤维的光吸收层吸收至少99.96%的入射可见光。

21.如权利要求16所述的光学装置,其中所述光吸收层的所述纳米纤维在共同方向上进行取向。

22.如权利要求21所述的光学装置,其中所述纳米纤维的所述共同方向垂直于所述结构元件的表面。

23.如权利要求21所述的光学装置,其中所述纳米纤维的所述共同方向为相对于所述结构元件的表面 $30^{\circ}$ 至 $60^{\circ}$ 。

24.一种制造纳米纤维片材的方法,其包括:

将拉力施加至附着到纳米纤维簇的相对侧的第一基底和第二基底,施加的拉力造成第一基底和第二基底相互分离;和

响应于施加的拉力,造成纳米纤维簇的纳米纤维将它们的取向从相对于第一基底的表面的第一角度改变为大于第一角度的相对于第一基底的表面的第二角度,其中第二角度为相对于第一基底表面 $20^{\circ}$ 至 $80^{\circ}$ 。

25.一种制造纳米纤维片材的方法,其包括:

在基底上提供两层或多层纳米纤维;

将第二粘合剂基底施加到所述纳米纤维层的暴露表面;

通过向所述两层或多层纳米纤维施加压缩力来对所述两层或多层纳米纤维的所述纳米纤维进行取向;以及

分离所述基底和所述第二粘合剂基底,所述分离将所述两层或多层纳米纤维的所述纳米纤维在共同方向上重新取向。

26.如权利要求25所述的方法,其中所述基底包括图案化表面。

27.如权利要求25所述的方法,其中所述基底是生长基底。

28.如权利要求27所述的方法,其中所述生长基底包括设置于所述生长基底的表面上的图案。

29.如权利要求25所述的方法,其中所述基底是第一粘合剂基底。

30. 如权利要求29所述的方法,其中所述第一粘合剂基底包括包含第一粘合强度和不同于所述第一粘合强度的第二粘合强度的图案。

31. 如权利要求29所述的方法,其中所述第二粘合剂基底包括具有第三粘合强度和不同于所述第三粘合强度的第四粘合强度的图案。

32. 如权利要求29所述的方法,其还包括:

所述第一粘合剂基底的粘合强度在2N/25mm至4N/25mm的范围内;以及

所述第二粘合剂基底的粘合强度在0.1N/25mm至0.5N/25mm的范围内。

33. 如权利要求29所述的方法,其中所述第一粘合剂基底的粘合强度与所述第二粘合剂基底的粘合强度之比在4:1至400:1的范围内。

34. 如权利要求25所述的方法,其中所述共同方向垂直于所述第二粘合剂基底的表面。

35. 如权利要求25所述的方法,其中所述共同方向为相对于所述第二粘合剂基底的表面 $20^{\circ}$ 至 $80^{\circ}$ 。

36. 如权利要求25所述的方法,其还包括:

响应于所述分离,将第一层纳米纤维设置在所述基底上,并且将第二层纳米纤维设置在所述第二粘合剂基底上。

37. 如权利要求25所述的方法,其中在所述分离之后,在共同方向上重新取向的所述纳米纤维层的可见光吸光度为至少97%。

38. 如权利要求25所述的方法,其中在所述分离之后,在共同方向上重新取向的所述纳米纤维层的可见光吸光度为至少99.96%。

39. 如权利要求37所述的方法,其中所吸收的所述可见光的波长为650nm。

40. 如权利要求25所述的方法,其中所述第二粘合剂基底与所述基底的粘合强度的差值为2N/25mm。

## 纳米纤维片材

[0001] 本申请要求于2016年6月10日提交的美国临时申请号62/348,423和于2016年6月13日提交的美国临时申请号62/349,339的优先权,所述申请均整体并入本文。

### 技术领域

[0002] 本公开总体上涉及纳米纤维片材。具体地,本公开涉及一种与各种波长的辐射相互作用的纳米纤维片材。

### 背景技术

[0003] 表面以两种机制中的一种或两种反射入射光。第一种机制“光谱反射”描述将入射光线从单一入射方向反射到单一出射方向上。也就是说,入射光线和反射光线相对于表面成相同的角度,其中表面由反射表面的参考“法线”或反射表面的平面限定。镜面反射表面的一个实例是镜子。第二种机制“漫反射”描述将入射光线从单一入射方向反射到多个出射方向上。也就是说,照射在漫反射表面上的入射光线散射成跨越相对于表面法线(或相对于反射表面的表面平面)一定范围的出射角的多个出射光线。

[0004] 在一些情况下,设备或装置受益于抑制反射或减少反射的光的量。

### 发明内容

[0005] 本公开的实例包括纳米纤维片材,其包括:基底;所述基底上的至少一层纳米纤维,至少一些所述纳米纤维具有终止于开口端的笔直部分和与所述开口端相对的弧形端,其中:至少一些所述纳米纤维的所述笔直部分在共同方向上对齐;并且至少一些所述纳米纤维的所述开口端设置于与所述基底相对的所述层的暴露表面。

[0006] 在实施方案中,弧形端邻近基底设置。在实施方案中,基底是粘合剂基底。在实施方案中,基底的粘合强度为2N/25mm至4N/25mm。在实施方案中,粘合剂基底包括:具有第一粘合强度的第一部分;具有第二粘合强度的第二部分;其中共同方向包括:对应于粘合剂基底的第一部分的第一角度;以及对应于粘合剂基底的第二部分的第二角度。在实施方案中,基底是生长基底。在实施方案中,生长基底包括生长基底的表面和生长基底表面上的催化剂中的至少一个的图案,其中图案化影响纳米纤维的密度和取向中的至少一个。在实施方案中,其中基底上的至少一层纳米纤维以图案形式设置于基底上。在实施方案中,共同方向为相对于基底的表面 $20^{\circ}$ 至 $80^{\circ}$ 。在实施方案中,共同方向为相对于基底的表面 $30^{\circ}$ 至 $60^{\circ}$ 。在实施方案中,共同方向垂直于基底的表面。实施方案还包括至少96%的辐射发射率,辐射的波长在 $60^{\circ}\text{C}$ 下为 $8\mu\text{m}$ 至 $12\mu\text{m}$ 。在实施方案中,入射在片材上的可见辐射的吸光度为至少99.96%。在前述实施方案的实施方案中,其中入射的可见辐射的波长为650nm。在实施方案中,实例还包括光学装置,所述光学装置包括:光学管;设置于所述光学管内的结构元件;以及前述实例的纳米纤维片材,其设置于所述光学管的内部和所述结构元件的表面中的至少一个上。

[0007] 本公开的实例包括:光学管;所述光学管内的结构元件;以及设置于所述光学管的

内部和所述结构元件中的至少一个上的光吸收片材,所述光吸收片材包括:基底;以及设置于所述基底上的纳米纤维的光吸收层,所述纳米纤维具有开口端,所述开口端设置于所述光吸收层的面向所述光学管内部的表面处。在实施方案中,至少一些所述纳米纤维具有弧形端,所述弧形端设置于所述光吸收层的邻近所述基底并且与暴露于所述光学管内部的所述表面相对的另一个表面处。在实施方案中,其中所述光学装置是望远镜。在实施方案中,其中所述纳米纤维的光吸收层吸收至少97%的入射可见光。在实施方案中,其中所述纳米纤维的光吸收层吸收至少99.96%的入射可见光。在实施方案中,其中所述光吸收层的所述纳米纤维在共同方向上取向。在实施方案中,其中所述纳米纤维的所述共同方向垂直于所述结构元件的表面。在实施方案中,其中所述纳米纤维的所述共同方向为相对于所述结构元件的表面 $30^{\circ}$ 至 $60^{\circ}$ 。

[0008] 本公开的实例包括:在基底上提供至少一层纳米纤维,大部分所述纳米纤维以大致上垂直于所述基底的平面的角度进行取向;将粘合剂基底施加到所述基底上的所述至少一层纳米纤维的暴露表面;以及将所述基底与所述粘合剂基底分离,使得所述层的所述纳米纤维的开口端暴露。在实施方案中,实例还包括通过向所述基底和所述粘合剂基底施加压缩力来压缩所述至少一层纳米纤维。在实施方案中,实例还包括改变至少一部分所述纳米纤维相对于所述基底的所述平面的角度。在实施方案中,其中施加所述粘合剂基底包括:将粘合剂施加到所述至少一层纳米纤维的暴露表面;以及将第二基底施加到所述粘合剂。在实施方案中,其中所述粘合剂基底与所述基底的粘合强度的比在4:1至400:1的范围内。在实施方案中,其中所述粘合剂基底的粘合强度大于所述基底的粘合强度。在实施方案中,其中基底的粘合强度大于所述粘合剂基底的粘合强度。在实施方案中,其中所述粘合剂基底的粘合强度与所述基底的粘合强度之间的差值为 $2\text{N}/25\text{mm}$ 。

[0009] 本公开的实例包括:在基底上提供一层纳米纤维;将第二粘合剂基底施加到所述纳米纤维层的暴露表面;通过向所述层施加压缩力使所述层的所述纳米纤维取向;以及将所述基底和所述第二粘合剂基底分离,所述分离使所述层的所述纳米纤维在共同方向上重新取向。

[0010] 在实施方案中,所述基底是生长基底。在实施方案中,其中所述基底包括图案化表面。在实施方案中,其中所述生长基底包括设置于所述生长基底的表面上的图案。在实施方案中,其中所述基底是第一粘合剂基底。在实施方案中,其中所述第一粘合剂基底包括具有第一粘合强度和不同于所述第一粘合强度的第二粘合强度的图案。在实施方案中,其中所述第二粘合剂基底包括第三粘合强度和不同于第三粘合强度的第四粘合强度的图案。在实施方案中,其还包括选择:第一粘合剂基底的粘合强度在 $2\text{N}/25\text{mm}$ 至 $4\text{N}/25\text{mm}$ 的范围内;以及第二粘合剂基底的粘合强度在 $0.1\text{N}/25\text{mm}$ 至 $0.5\text{N}/25\text{mm}$ 的范围内。在实施方案中,其中共同方向垂直于第二粘合剂基底的表面。在实施方案中,其中共同方向为相对于第二粘合剂基底的表面 $20^{\circ}$ 至 $80^{\circ}$ 。在实施方案中,其还包括:在基底上提供第一层纳米纤维,并且在第一层纳米纤维上提供第二层纳米纤维;以及响应于分离,第一层设置在基底上,并且第二层设置在第二粘合剂基底上。在实施方案中,其中在分离之后,在共同方向上重新取向的纳米纤维层的可见光吸光度为至少97%。在实施方案中,其中在分离之后,在共同方向上重新取向的纳米纤维层的可见光吸光度为至少99.96%。在实施方案中,其中所吸收的可见光的波长为约650nm。在实施方案中,其还包括选择:第一粘合剂基底的粘合强度在 $2\text{N}/25\text{mm}$ 至 $4\text{N}/$

25mm的范围内;以及第二粘合剂基底的粘合强度在0.01N/25mm至0.05N/25mm的范围内。在实施方案中,其还包括选择第一粘合剂基底的粘合强度与第二粘合剂基底的粘合强度之比在4:1至400:1的范围内。在实施方案中,其中第二粘合剂基底与基底的粘合强度的差值为2N/25mm。

[0011] 附图简述

[0012] 图1A是实施方案中具有多个单个纳米管的碳纳米管簇(或者本文称为“层”)的透视图扫描电子显微镜(SEM)图像,每个纳米管包括笔直部分和弧形部分。

[0013] 图1A'是实施方案中碳纳米管簇的缠结部分的平面图SEM图像。

[0014] 图1B是实施方案中纳米纤维片材的示意图,所述片材包括基底和设置于基底上的多个纳米纤维。

[0015] 图1C是实施方案中图1B所示的纳米纤维片材的一部分的示意性放大图,其中单个纳米纤维具有笔直部分和弧形部分,并且被取向来吸收纤维之间的空间中的光。

[0016] 图1C'是实施方案中图1B和1C所示纳米纤维片材的单个纳米纤维的笔直部分的示意图,其中光在中空纳米纤维内被吸收。

[0017] 图1D是实施方案中的纳米纤维片材的示意图,所述片材包括基底和以相对于基底表面在30°与60°之间的角设置于基底上的多个纳米纤维。

[0018] 图1E是实施方案中图1D所示的纳米纤维片材的一部分的示意性放大图,其中单个纳米纤维具有笔直部分和弧形部分,并且被取向来吸收纤维之间的空间中的光。

[0019] 图2A-2G是实施方案中的碳纳米管簇的剖视图,其中已经使用本文所述的技术使包括各种簇的单个纳米管相对于基底的表面成角度。

[0020] 图2H是实施方案中的示例性多层碳纳米管簇的SEM图像。

[0021] 图3是实施方案中用于制造本公开的纳米纤维片材的方法的方法流程图。

[0022] 图4A至4H示意性地示出实施方案中各个制造阶段的纳米纤维片材。

[0023] 图4I示意性地示出实施方案中片材上的纳米纤维层被图案化的纳米纤维片材。

[0024] 图4J示意性地示出实施方案中其上设置有印刷图案的纳米纤维片材。

[0025] 图4K示出实施方案中印刷在图案化纳米纤维层上的顶层。

[0026] 图5A是实施方案中单个纳米管处于其沉积形式的参考碳纳米管簇的反射率数据。

[0027] 图5B是实施方案中根据本公开的实施方案制备的碳纳米管簇的反射率数据,其中如图1B示意性地示出,纳米纤维的开口端位于纳米纤维层的暴露表面处。

[0028] 图5C是实施方案中参考碳纳米管簇的反射率数据,其中纳米管设置于其生长基底上并相对于基底的表面成30°取向。

[0029] 图5D是实施方案中根据本公开的实施方案制备的碳纳米管簇的反射率数据,其中纳米纤维的开口端位于簇的暴露表面处并且与下方基底成大约30°取向。

[0030] 图6A是参考碳纳米管簇的发射率数据,并且其中通过手动重新取向簇,单个纳米纤维在开放端放置在暴露表面处的情况下大致垂直于下方生长基底。

[0031] 图6B是实施方案中根据本公开的实施方案制备的碳纳米管簇的发射率数据,其中纳米纤维的开口端位于簇的暴露表面处并且还大致垂直于下方基底。

[0032] 图7示意性地示出实施方案中的光学仪器,其内部衬有本公开的实施方案。

[0033] 图8是实施方案中用于制造本公开的纳米纤维片材的方法的方法流程图。

[0034] 附图仅出于说明性目的示出本公开的各种实施方案。多种变型、构型和其他实施方案将根据以下详细讨论而显而易见。

### 具体实施方式

#### [0035] 概况

[0036] 如本文所用,术语“纳米纤维”是指直径小于 $1\mu\text{m}$ 的纤维。出于本公开的目的,碳基材料(例如,碳纳米管)和非碳基材料均可认为是“纳米纤维”。如本文所用,术语“碳纳米管”涵盖将碳原子连接在一起以形成圆柱形结构的单壁碳纳米管和/或多壁碳纳米管。在一些实施方案中,如本文提及的碳纳米管具有在4个与10个之间的壁。碳纳米管的尺寸可根据所使用的生产方法而变化很大。例如,碳纳米管的直径可为 $0.4\text{nm}$ 至 $100\text{nm}$ ,并且其长度可在 $10\mu\text{m}$ 至长于 $55.5\text{cm}$ 的范围内。碳纳米管还能够具有非常高的纵横比(长度与直径的比),其中一些高达 $132,000,000:1$ 或更多。鉴于尺寸可能性的宽范围,碳纳米管的特性是高度可调整的或可调的。虽然已鉴定出碳纳米管的许多有趣特性,但是在实际应用中利用碳纳米管的特性需要使碳纳米管的特征被保持或增强的可规模化且可控的产生方法。

[0037] 本文所述的实施方案包括与多种波长的辐射相互作用的纳米纤维片材。例如,本文所公开的实施方案在光学波段(约 $400\text{nm}$ 至约 $800\text{nm}$ )中的辐射波长的吸光度意想不到地高(并且因此反射率意想不到地低)。在其他实例中,本文所公开的实施方案在红外波段(约 $700\text{nm}$ 至约 $1\text{mm}$ )中的辐射波长的发射率意想不到地高。

[0038] 本文所述的一些实施方案由基底和取向纳米纤维层构成。在一些实施方案中,纳米纤维大致上彼此对齐,但不与片材的平面对齐。例如,纳米纤维可取向为与片材的平面成 $20$ 度至 $90$ 度。虽然本文的实施方案主要描述为由碳纳米管制造,但是应了解其他碳同素异形体(不论是石墨烯、微米级或纳米级石墨纤维和/或板)以及甚至其他组成的纳米级纤维可以用于使用下文所述的技术制造纳米纤维片材。本公开的纳米纤维片材可吸收 $99.9\%$ 以上并且在一些情况下 $99.95\%$ 以上的入射光强度。换句话说,纳米纤维片材反射大约 $0.1\%$ 或更少(在一些实施方案中低至 $0.04\%$ )的入射光。本文还公开了制造纳米纤维片材的方法。

[0039] 如本文所述,将用于制造纳米纤维片材的实施方案的纳米纤维(或其他纳米级材料)设置于基底上并且在共同方向上对齐。在一个实施方案中,共同方向为与下方基底成 $90^\circ$ 。在另一个实施方案中,共同方向为相对于(或等效地相对于)下方基底的 $30^\circ$ 与 $60^\circ$ 之间。

[0040] 在一个实施方案中,通过在基底之间压缩纤维来实现在第一共同方向上对齐纳米纤维,使得纤维的纵向轴线与基底的表面更加对齐(即,具有取向平行的部件)。这与(例如)常常在沉积或生长状态下垂直于基底的表面取向的纳米纤维形成对比。通过向压缩纤维施加拉力来将纤维取向在第二共同方向上。这一拉力通过设置于基底上的粘合剂或通过固有地附着于纳米纤维(而不是通过单独的粘合剂层而粘合)的基底来传递到纤维。拉力与基底的粘合相配合,将纳米纤维从刚压缩取向牵拉至第二共同方向。在实例中,与通过压缩纳米纤维实现的第一共同方向相比,第二共同方向与下方基底的平面较不对齐(即,更垂直于下方基底的平面)。在一些实例中,第二共同方向大致垂直于基底。在其他实例中,纳米纤维的对齐直线端的第二共同方向为相对于其上设置有纳米纤维的基底在大约 $20^\circ$ 与大约 $80^\circ$ 之



间或大约30°与大约60°之间(其中“大约”是指测量仪器和技术中的不精确性以及单个角度的自然变化,其总计为测量值的+/-10%)。

[0041] 如本文所用,纳米纤维相对于基底的角度是在位于与纳米纤维接触的点处的基底主表面的平面与连接纳米纤维的基部(近端)与纤维的远端的直线之间形成的角度。

[0042] 所公开的实施方案还包括控制纳米纤维相对于下方基底表面的取向角度的方法。这至少出于可选择(并且在一些实例中图案化)纳米纤维取向角度以最大化纳米纤维片材所附着的多种表面的任一种的辐射(本文通常称为“光”)吸收(并且在一些应用中,红外(IR)发射率)的原因是有益的。也就是说,无论下方表面对于入射辐射的取向如何,可相对于入射辐射的方向配置纳米纤维的角度。这对于弯曲表面或纹理表面特别有用。鉴于通常制造的纳米纤维片材包括垂直于生长基底或平行于生长基底的纳米纤维,这种独立于下方表面的取向选择和/或图案化层的纳米纤维的取向的能力是不寻常的。

[0043] 本文所公开的实施方案还包括制造纳米纤维片材的方法。在一个实例中,多层(例如,至少两层)纳米纤维叠层内的纳米纤维层彼此分离。这种分离暴露一层或两层中在共同方向上取向的纳米管的“开口”端。这些开口端可接收入射辐射。通过暴露设置有对齐纳米纤维的“开口”端的表面,本公开的纳米纤维片材拥有不寻常且意想不到地高的吸光度以及对地意想不到地低的反射率。在一些实例中,纳米纤维层内的单个纳米纤维的取向可部分地由用于分离相邻纳米纤维层的粘合剂的粘合强度来确定。粘合剂越强,从基底向上牵拉纳米纤维的力就越大,并且纳米纤维相对于由基底表面限定的平面越接近垂直。粘合剂越弱,相对于由基底表面限定的平面的角度就越接近30°。在一些实例中,选择第一基底与第二基底相比的相对粘合强度用来确定纳米纤维在基底上的取向。

[0044] 如上所提及,使用本公开的技术能够控制(并选择)纳米纤维的角度与入射辐射对齐,使得无论附着纳米纤维片材的下方表面的入射光的取向如何,吸收最大量的辐射。同一簇的不同部分可通过例如使用具有沿基底的长度和/或宽度改变粘合强度的图案的基底来以不同的角度取向。纳米纤维的图案(无论是取向和/或角度不同的纳米纤维的图案,还是纳米纤维的区域和缺少纳米纤维的区域的图案)也可通过图案化生长基底本身、生长基底上的催化剂、粘合剂层及其组合来产生。

[0045] 本文所述的实施方案的应用是多变的。示例应用包括用于光敏应用的光吸收性片材,诸如用于望远镜(无论是基于地面的还是基于卫星的)、光学显微镜、相机或其他光学仪器,其中去除仪器内的反射光提高了分辨率、清晰度和/或其他操作特征。类似地,其他示例应用包括干涉仪和其他科学设备,所述科学设备测量光并且可受益(例如,受益于提高的精度)于减少设备内部的反射和/或使用意想不到地高的发射性和/或辐射吸收性表面。类似地,由于光吸收度高,所以在一些实例中可使用部分材料作为光学设备的校准工具。在其他实例中,由于所吸收的入射光的部分非常高,并且由吸收性为至少97%且在一些实例中为至少99.95%的入射可见光所致的颜色为深黑色,所以光吸收性材料可用于制造受益于深黑色外观、视觉上吸引人的产品元件,诸如桌上架或艺术品。在其他应用中,纳米纤维片材被制造并由于其高IR发射率而被应用。

[0046] 片材层内的纳米纤维的构造

[0047] 包括本公开的辐射相互作用片材的纳米纤维(简称“纳米纤维片材”)通常具有处于沉积形式的两个部分(在应用增加由片材吸收的入射光的分数的下述制造方法之前)。参

考图1A和1A'，一部分是“笔直部分”（终止于“开口端”中）。笔直部分通常连接到纳米纤维簇的生长状态下的生长基底并被设置于其附近。纳米纤维的第二部分是“弧形部分”（有时也称为“缠结端”），并且处于纳米纤维的与开口端的相对端。通常，缠结端设置于纳米纤维层的与生长基底相对的暴露表面处。缠结端远离笔直部分的纵向轴线弯曲。这些端部在大约300X的放大率和10kV的加速电压下取得的图1A扫描电子显微镜（SEM）图像示出。图1A'是纳米纤维层的俯视图，并且示出弧形部分的缠结性质。

[0048] 在图1A和1A'所示的沉积形式中，纳米纤维的弧形部分部分地阻挡进入纳米纤维之间的开放空间并且在片材的暴露表面处设置纳米纤维的外壁。因此，这种纳米纤维的沉积构造具有相对较高（例如，大于1%）的入射光反射率和相对较低的入射光吸收性（小于99%）。据信沉积构造具有高反射率出于至少两个原因：（1）纤维间空间以及一些情况下的纤维内腔室被弧形部分阻挡；以及（2）增加纳米纤维层的暴露表面处的反射表面（也就是纳米纤维的外表面）的量。

[0049] 本公开的一些实施方案的一个特征是，与沉积的纳米纤维层不同，纳米纤维层的暴露表面并不缠结，而是“开口”的。也就是说，纳米纤维层的暴露表面由以下的至少一种构成：（1）纳米纤维的笔直（并且在一些情况下对齐）部分；以及（2）纳米管的至少部分未（例如，由弧形端、纳米纤维的壁或片段、催化剂颗粒）闭塞的端部。在一个实施方案中，在暴露表面处设置纳米纤维的开口端通过使用粘合剂基底将纳米纤维的取向从存在于沉积状态下的取向“翻转”来实现。在另一个实施方案中，通过（例如，通过激光、切割或使用粘合剂基底拉出弧形部分）去除弧形部分来实现这种构造。无论如何，这种构造（以及用于实现这种构造的制造方法）通过增加纳米纤维间空间对入射光的暴露来提高纳米纤维片材的辐射吸光度，并且对于纳米管纤维内腔室的情况，通过向入射辐射打开纤维内室从而增加所吸收的光的比例来提高纳米纤维片材的辐射吸收。还已经发现，对于在这种构造中具有纳米纤维的实施方案，IR发射率也是意想不到地高。

[0050] 图1B示意性地示出本公开的纳米纤维片材的一个实例，其中纳米纤维垂直（即，成大约90°）于具有暴露的开口端的下方基底的表面取向。这不是生长构造，而是示出纳米纤维片材已被转移到不是生长基底的第二基底的实施方案。如图所示，纳米纤维片材100包括基底104和设置于基底104上的纳米纤维层110中的多个单个纳米纤维108。在图1B和图1C所示的实施方案中，每个单个纳米纤维108包括笔直部分112（对应于每个纤维的“纵向轴线”），其开口端设置于纳米纤维的开口端处（换句话说，笔直部分112终止于纳米纤维的开口端）。纳米纤维的一些或全部相对下方基底104以大约90°的角度 $\alpha$ 取向。

[0051] 纳米纤维的开口端邻近层110的暴露表面设置（即，与基底104相对）。如上所指出，这种取向与生长状态下的纳米纤维的取向大致相反，因为开口端通常邻近基底104而不是处于层110的暴露表面处。单个纳米纤维108还包括与笔直部分112成一体并且设置于纳米纤维108的第二端部处的弧形部分116。弧形部分116邻近基底104并且与纳米纤维108的开口端相对。仅仅为了说明一个实施方案而包括弧形部分116，并且应了解，根据用于制造层100的方法，弧形部分116可被去除或以其他方式不存在。在实施方案中，处于暴露表面处的多于50%的开口端和笔直部分在彼此与共同方向的30°内、与垂直于基底表面的矢量不超过45°或其组合。

[0052] 如上所述以及如图1C示意性所示，通过以这种方式取向层110的单个纳米纤维108

的一些或全部,入射辐射(由箭头示出)可进入单个纳米纤维108之间的空间(或在某些情况下进入由纳米纤维本身限定的纤维内腔室)。这些纤维间空间和纤维内腔室可接收入射辐射(例如,光学可见光),因为进入空间并未被单个纳米纤维的弧形部分116、生长催化剂的颗粒或甚至其他笔直部分112阻挡。对应于纳米纤维内径,纤维内室的内径可在以下任一范围内:1nm至100nm;1nm至10nm;1nm至5nm;10nm至50nm;50nm至100nm;25nm至75nm;75nm至100nm。如图1C和图1C'中的虚线和箭头所示,即使入射光最初从纳米纤维108反射,所述实施方案中纳米纤维108的取向为使得入射光反射深入到纤维间空间或纤维内腔室中,直到光最终被吸收。因此,在一些实施方案中,纳米纤维片材的反射率减少到小于0.25%、小于0.15%、小于0.10%或小于0.05%。

[0053] 图1C'是实施方案中光在单个纳米纤维(在这种情况下是中空碳纳米管)内被吸收的图示。类似于上述机制,光可进入纳米纤维108的开口端,并且因此进入由单个纳米纤维的壁限定的腔室。一旦光线已经进入纳米纤维的腔室,它被迅速吸收或反射深入到纳米纤维中直到它最终被吸收。虽然不希望受理论束缚,但应理解,本文所述的光吸收机制等中的任何一种可致使本文所述的一些实施方案的光吸收意想不到地高。

[0054] 如图1D和图1E示意性所示,在实施方案中,纳米纤维相对于基底的角度 $\beta$ 可选自例如 $30^\circ$ 至 $90^\circ$ 。图1D和图1E的示意图示出图2A至2G所示的实验实例的图像。图2A至2G是纳米纤维片材横截面的SEM图像(300X放大倍数,加速电压为10kV),其中每个具有 $60^\circ$ 至 $90^\circ$ 的纳米纤维角度。在一些应用中,具有以 $30^\circ$ 至 $90^\circ$ 的角度取向的纳米纤维的片材可能是有益的,因为可选择纳米纤维取向以使入射光吸收最大化,而与下方表面相对于入射光的角度无关。下面对用于制造这些构造中的纳米纤维层110的方法进行描述。

[0055] 用于制造纳米纤维片材的方法

[0056] 通过示例性方法300制造如图1A和图2A-2G所示以及图1B至1E示意性地示出的那些的纳米纤维片材,所述方法300的要素示于图3的方法流程图中。方法300的各个阶段的示意图示于图4A至4H中,以便于解释所述方法。

[0057] 方法300开始于制造304具有至少两个不同纳米纤维层的碳纳米纤维叠层。单层碳纳米纤维簇的制造304公开于例如PCT专利申请公开号W02007/015710中,其通过引用整体并入本文。如下面更详细地描述,簇是本文所述的实施方案的前体,其可用于产生纳米纤维片材。如本文所用,纳米纤维或碳纳米管的簇(或层)是指具有大致相同尺寸的纳米纤维的阵列,所述纳米纤维大致上彼此平行地布置于基底上,其中至少90%纳米纤维的纵向轴线大致上垂直于其上设置有纳米纤维的基底的表面。

[0058] 在一些实施方案中,簇的纳米纤维可各自相对于基底的生长表面以大于或小于 $90^\circ$ 的共同角度取向。例如,簇的纳米纤维可相对于基底的表面成在 $45^\circ$ 与 $135^\circ$ 之间的角。在特定实施方案中,簇的纳米纤维可以取向成偏离基底的表面 $75^\circ$ 与 $105^\circ$ 之间,并且在选择的实施方案中,纳米纤维可以取向成偏离基底大约 $90^\circ$ 。

[0059] 本文所公开的纳米纤维簇可相对致密。具体地,所公开的纳米纤维簇的密度可为大约100亿至300亿个纳米纤维/ $\text{cm}^2$ 。在一些具体实施方案中,如本文所述的纳米纤维簇的密度可在150亿与250亿个纳米纤维/ $\text{cm}^2$ 之间。簇可包括高密度或低密度区域,并且特定区域可以不含纳米纤维。这些变化可通过选择性地图案化生长基底(其一些实施方案中是不锈钢)上的催化剂以选择基材上簇的密度、高度和其他物理尺寸以及电学、机械和光学特

性来实现。簇内的纳米纤维还可表现出纤维间连接性。例如，纳米纤维簇内的相邻纳米纤维可通过范德华力彼此吸引。各种方法可以用于产生根据本公开的纳米纤维簇。例如，在一些实施方案中，纳米纤维可以在高温炉中生长。在一些实施方案，催化剂可以沉积在基底上、放置于反应器中并且然后可以暴露于供应至反应器的燃料化合物。基底可承受大于800℃或甚至1000℃的温度，并且可以是惰性材料。基底可包括设置于下方硅(Si)晶片上的不锈钢或铝，但可使用其他陶瓷基底代替Si晶片(例如，氧化铝、氧化锆、SiO<sub>2</sub>、玻璃陶瓷)。在簇的纳米纤维是碳纳米管的实例中，可使用诸如乙炔的碳基化合物作为燃料化合物。在引入到反应器之后，燃料化合物然后可开始积聚在催化剂上，并且可通过从基底向上生长来组装以形成纳米纤维簇。反应器还可包括可将燃料化合物和载气供应到反应器的气体入口以及可将消耗的燃料化合物和载气从反应器释放的气体出口。载气的实例包括氢气、氩气和氦气。也可将这些气体、特别是氢气引入到反应器以促进纳米纤维簇的生长。另外，可将待掺入纳米纤维中的掺杂剂添加到气流。

[0060] 可改变纳米纤维生长期间的反应条件，以调整所得的纳米纤维簇的特性。例如，可根据需要调整催化剂的粒度、反应温度、气体流速和/或反应时间，以产生具有期望规格的纳米纤维簇。在一些实施方案中，控制催化剂在基底上的位置以形成具有期望图案化的纳米纤维簇。例如，在一些实施方案中，催化剂以图案沉积在基底上，并且根据图案化催化剂生长的所得簇被类似地图案化。示例性催化剂包括具有氧化硅(SiO<sub>2</sub>)或氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)缓冲层的铁。这些可使用化学气相沉积(CVD)、压力辅助化学气相沉积(PCVD)、电子束(eBeam)沉积、溅射、原子层沉积(ALD)、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)等沉积在基底上。

[0061] 在一些特定实施方案中，多个纳米纤维簇(或“层”)可在同一基底上顺序生长，以形成多层纳米纤维簇，或者称为“叠层”。示例性多层纳米纤维簇如图2H所示，并在下面更详细地描述。在这一过程中，在基底上形成一个纳米纤维簇，随后进行与第一纳米纤维层接触的第二纳米纤维层的生长。多层纳米纤维簇可通过多个合适的方法形成，诸如通过在基底上形成第一纳米纤维簇并且使第二簇在同一基底上在第一簇下生长，或者通过在第一纳米纤维簇上沉积催化剂，然后将另外的燃料化合物引入到反应器以促进第二纳米纤维簇从位于第一纳米纤维簇上的催化剂生长。

[0062] 形成后，可任选地对纳米纤维簇进行修饰。例如，在一些实施方案中，纳米纤维簇可暴露于处理剂，诸如氧化剂或还原剂。在一些实施方案中，簇的纳米纤维可任选地由处理剂以化学方式进行官能化。处理剂可通过任何合适的方法引入到纳米纤维簇，包括但不限于化学气相沉积(CVD)。在一些实施方案中，可对纳米纤维簇进行修饰以形成图案化簇。可(例如)通过从簇中选择性地去除纳米纤维来实现簇的图案化。可通过化学或物理手段来实现去除。

[0063] 制造304簇的这一过程可重复至少一次(用居间空气和/或氢还原步骤来减少催化剂)，以制造具有至少两层纳米纤维的纳米管叠层，其中每层内的纳米纤维大致上对齐。根据应用的生长方法、催化剂的类型和催化剂的位置，第二纳米纤维层可在第一纳米纤维层的顶部生长，或者在更新催化剂之后(例如，通过将其暴露于氢气)，直接在基底上生长，从而在第一纳米纤维层下生长。无论如何，第二纳米纤维簇可与第一纳米纤维簇的纳米纤维大致端对端对齐，但在第一簇与第二簇之间存在可易于检测的界面。多层纳米纤维簇可包括任何数量的簇。例如，多层簇可包括两个、三个、四个、五个或更多个簇。在不同实施方案

中,叠层的每个簇中的纳米纤维可与叠层的其他簇中的那些对齐或不对齐。如上所指出的两层纳米纤维簇连同叠层的两个纳米纤维层之间的可观测界面一起示出于图2H中。图4A中示出两层纳米纤维簇400的实施方案的图示。

[0064] 如图4A所示,纳米纤维层(或等效地纳米纤维簇)404A设置于生长基底402上。纳米纤维层404B设置于纳米纤维层404A的纳米纤维的弧形部分的表面上。如图所示,层404A的弧形部分的这一表面与生长基底402相对。这种构造与前述对其沉积状态下的纳米纤维层的说明一致。

[0065] 因此在生长基底402上已经制造了两层纳米纤维簇400,图4B示出应用308于纳米纤维层404B的暴露表面(包括弧形部分)的第一粘合剂基底408。纳米纤维层404B的暴露表面与层404B接触纳米纤维层404A的表面相对。在实例中,第一粘合剂基底408包括涂覆有粘合剂(无论是压敏粘合剂还是其他类型的粘合剂)的聚合物膜。如本文其他地方所述,第一粘合剂基底408的粘合强度可大于最终用于替代生长基底402的第二粘合剂基底的粘合强度,如下面更详细地描述。在实施方案中,第一粘合剂基底与第二粘合剂基底之间的粘合强度的相对差值影响纳米纤维最终相对于基底表面取向的共同方向。

[0066] 在实例中,当使用180°剥离粘合测试(通过West Chester, Ohio的CHEMINSTRUMENTS®销售)测量时,在使第一粘合剂基底408与层404B的暴露表面保持接触大约30分钟(以促进粘合)之后以5mm/秒的速率牵拉时,第一粘合剂基底408的粘合强度在2N/25mm至4N/25mm的范围内。在其他实例中,粘合强度的范围在2N/25mm至3N/25mm、3N/25mm至4N/25mm或2.5N/25mm至3.5N/25mm的范围内。破坏粘合剂/纳米纤维结合所需的力可大于破坏叠层的两个簇之间的结合所需的力,或者大于生长基底与簇之间的结合所需的力。

[0067] 如图4C所示,向生长基底402和第一粘合剂基底408中的一个或两个施加312压缩力。虽然图4C示出向生长基底402和第一粘合剂基底408两者施加312的法向力,但应理解,可使用例如将生长基底402和第一粘合剂基底408挤压在一起的一个滚轴(或多个滚轴)、板材或其他机构施加312力。此外,应理解,虽然在图4C中示出了法向力,但是所施加的力可包括法向分量和剪切分量两者,使得层404A和层404B(以及具有三个或更多个纳米纤维簇层的实施方案中的其他层)中的每层的单个纳米纤维从生长取向移动,其中单个纤维的纵向轴线通常垂直于生长基底的表面、垂直于其中纤维的纵向轴线与生长基底402的表面成锐角或与所述表面平行的取向。在这种过程期间,相对的基底402与408之间的距离可减小至少20%、至少30%、至少40%、至少50%或至少70%。

[0068] 无论施加312的机制或所施加312的力的压缩分量和剪切分量的相对量值如何,压缩力具有使两层纳米纤维在共同方向上对齐316的效果。这种的一个实例在图4C'中示意性地示出,其中所施加312的压缩力使纳米纤维层404A和404B中的两个的单个纤维的一些或全部相对于生长基底402的表面的平面成锐角对齐。层404A和404B的纳米纤维相对于生长基底的表面设置的锐角的精确值并不重要,不同的是其应是低于最终纳米纤维片材中纤维的最终期望取向的值(例如,具有更接近于0°或者换句话说,平行于生长基底402的表面的分量)。

[0069] 如图4D所示,然后去除320生长基底402,并且将第二粘合剂基底420施加320到通过去除生长基底402而暴露的第一纳米纤维层404A的表面。根据最终纳米纤维片材期望的

纳米纤维的取向选择第二粘合剂基底420的粘合强度。例如,具有小于第一粘合剂基底408的粘合强度但在0.1N/25mm至0.5N/25mm范围内的粘合强度的第二粘合剂基底420将粘附到层404A,使得大致垂直于粘合剂基底408和420的表面牵拉层404A和404B的纤维。粘合强度的其他范围也将促进这种取向,包括0.1N/25mm至0.4N/25mm、0.1N/25mm至0.2N/25mm、0.2N/25mm至0.3N/25mm、0.2N/25mm至0.4N/25mm以及0.3N/25mm至0.5N/25mm。应了解,虽然描述了0.5N/25mm的上限,但是可使用具有甚至更高粘合强度的粘合剂。如下将更详细地说明,第一粘合剂基底的粘合剂相对于第二粘合剂基底的粘合剂之间的相对强度确定分离两个粘合剂基底之后纤维的取向。

[0070] 在另一个实例中,具有比上述那些粘合强度低一个数量级的粘合强度的第二粘合剂基底420将促进纤维的取向,成大于施加压缩力之后实现的角度(如图4C'所示)但小于上面刚刚描述的垂直构造的锐角。例如,在0.01N/25mm至0.05N/25mm的范围内的粘合强度将在片材中产生纳米纤维的这种取向。适于这种取向的其他粘合强度范围包括0.01N/25mm至0.02N/25mm、0.01N/25mm至0.04N/25mm以及0.02N/25mm至0.03N/25mm。

[0071] 因为粘合剂的相对强度确定纳米纤维取向,所以可基于其相对强度来选择第一粘合剂基底408和第二粘合剂基底420的粘合强度。例如,第一粘合剂基底408与第二粘合剂基底420的粘合强度之比可大于1:1,并且具体在4:1至400:1的范围内。基于上面所呈现的描述理解不同比率的纤维的取向。

[0072] 如图4E所示,将第一粘合剂基底408和第二粘合剂基底420如图4E中的箭头所指出的那样拉开324。拉开第一粘合剂基底408和第二粘合剂基底420暴露第一纳米纤维层404A和第二纳米纤维层404B的纳米纤维的笔直部分。如图4F的第二纳米纤维层404B所示,取向成具有由开口端构成的暴露表面的纳米纤维层具有意想不到的光学特性,包括可为至少97%以及在一些情况下为至少99%、至少99.95%和/或至少99.96%的入射光的光吸收性。如上在图4D的情形下所指出,当将两层拉开324时,第二粘合剂基底的粘合强度改变所述层的单个纳米纤维取向的角度(相对于对应的下方基底)。

[0073] 如上所述,图4F示出第二粘合剂基底420的粘合强度在例如0.1N/25mm至0.5N/25mm范围内的一个实施方案。如上所指出,具有这一范围内的粘合强度的基底将纳米纤维层404B与纳米纤维层404A分离,同时还提供足够的粘合强度以将单个纳米纤维从“扁平化”取向(如图4D所示)重新取向成纳米纤维大致垂直于第一粘合剂基底408和第二粘合剂基底420的表面的取向。如上所述,这具有暴露层404B的单个纳米纤维的笔直端并因此产生具有意想不到的光学特性的层的效果。还暴露由单个纳米纤维的弧形端构成的层404A的表面。在这个实施方案中,每个基底的粘合强度大于将两个纳米纤维层结合在一起的粘合强度。

[0074] 图4G示出第二粘合剂基底420的粘合强度在0.01N/25mm至0.05N/25mm范围内的一个实施方案。如上所指出,这一范围内的粘合强度足以将纳米纤维层404A和404B两者从第二粘合剂基底420去除,并且将多个簇的单个纳米纤维从“扁平化”取向(如图4D所示)部分地重新取向为与第一粘合剂基底408的表面成锐角,所述锐角大于“扁平化”构造中纳米纤维与第一粘合剂基底408的表面之间的角度。然而,第二粘合剂基底420的粘合强度不足以维持与第一纳米纤维层404A的连接,使得可将两层的纳米纤维牵拉到图4G所示的多簇构造中。

[0075] 图4H示出将第二粘合剂基底420的粘合强度图案化的另一个实施方案。在这种情

形下,图案化第二粘合剂基底420的粘合剂包括改变随第二粘合剂基底420的表面上位置而变的粘合强度。在这个实例中,第二粘合剂基底420的粘合强度具有强粘合部分424A和弱粘合部分424B。当根据方法300制备时,以对应于第二粘合剂基底420的不同部分424A和424B的粘合强度的取向图案化纳米纤维层404B。也就是说,先前附着到强粘合剂部分424A的纳米纤维处于大致垂直于下方第一粘合剂基底408的表面的取向。先前附着到第二粘合剂基底420的弱粘合部分424B的纳米纤维被取向成与第一粘合剂基底408的表面成锐角。实例示出可基于第二粘合剂基底的变化的粘合强度的图案来选择层的纳米纤维的取向以及层的对应的光学特性。

[0076] 在其他实施方案中,纳米纤维簇的图案化可通过使用表面上具有图案的生长基底(例如,不同的表面能、反射率、表面粗糙度、化学活性)、生长基底上的催化剂的图案(例如,改变作为位置的函数的催化剂颗粒)及其组合来实现。这些也可与本文所述的粘合剂基底上的任一个的粘合强度的图案组合。无论将图案如何引入或者在什么基底上设置图案,如本文所述的图案化可用于控制基底上的纳米纤维密度和/或取向的图案。

[0077] 应了解,可以多种形式中的任一种将第一粘合剂基底408和第二粘合剂基底420实例化。粘合剂基底可以是柔性的或刚性的。如本文所用,柔性基底是可滚动成直径小于10cm的圆柱体的基底。在一些实施方案中,涂覆在一个或多个粘合剂中的聚合物膜可用作基底408和420的一些实施方案。聚合物膜可根据所期望的机械、电学或光学特性(无论是拉伸强度、光学透明度、断裂韧度、弹性、传导性还是一些其他特性)中的任一种来选择。在其他实施方案中,如本文所述,刚性聚合物、金属、陶瓷或复合基底可首先用粘合剂(无论是“100%固体”粘合剂还是原位反应形成粘合剂的预粘合剂组分)涂覆,然后用于对各种纳米纤维层的纳米纤维进行取向。在其他实施方案中,基底本身是粘合剂,并且不需要第二粘合剂层。无论所使用的实例化如何,本文所述的粘合剂范围仍然适用。

[0078] 图4I示出将纳米纤维层404B以图案设置于第一粘合剂基底408上的实施方案。对纳米纤维层404B进行图案化能够选择性地使用纳米纤维层404B的各种特性。所示图案的实施方案是其中纳米纤维层404B包括缺少纳米纤维的区域436的实施方案。上述方法的实施方案可适于通过调整(1)基底中的一个或两个的粘合强度或通过调整(2)基底的相对粘合强度的比率来产生这种图案。例如,可对一个基底的粘合性进行图案化,使得最初设置于层中的纳米纤维在对应于区域436的位置处从层去除。在又其他实施方案中,应了解,可将粘合强度(无论是其绝对值还是比率)图案化以生成连续并且具有不同取向的纳米纤维的区域437的纳米纤维层。或者,可通过在生长基底上图案化催化剂来产生图4I所示的图案,以防止基底的一些部分中的纳米纤维生长。在又另外的实例中,诸如图4J所示的图案,图案可包括不同取向的纳米纤维的区域437以及不存在纳米纤维的区域436。

[0079] 图4K示出顶层444印刷在图案化纳米纤维层404B上的实施方案。这一顶层444是可将图案设置于纳米纤维层上的另一种方法,从而选择显示纳米纤维层404B的不寻常特性的程度。可使用任何印刷技术(例如,喷墨、光刻等)来使顶层444沉积于纳米纤维层404B上。用于印刷顶层444的应用包括使反射材料(例如,金属)沉积为层444,从而生成光吸收性和反射性交替高的图案。另一个示例性应用包括使材料沉积为具有低红外辐射发射率的顶层444,从而产生在IR波段(对应于纳米纤维层404B的区域)中发射性交替高并且在IR波段(对应于顶层444中的低发射率材料)中发射性可忽略的图案。

[0080] 在又另外的实施方案中,根据所选择的基底,为了方便制造、装运或在后续的制造工艺中使用,可将取向层缠绕或卷起。在又其他实施方案中,第一粘合剂基底可包括双面粘合带。

[0081] 取向纳米纤维片材的镜面反射的实例

[0082] 如上所指出,本公开的实施方案的反射率异常低,其中一些实施方案反射远远少于1%、0.5%或0.1%的入射光,并且在一些情况下反射少于0.05%的入射光。图5A示出生长簇的生长基底上处于其沉积形式的纳米纤维簇的反射数据。图5C对应于根据本公开的实施方案设置于生长基底上的取向纳米纤维簇,不同的是簇已经相对于下方基底的表面成30°角。如图5A至5D中的每一个所示,对使用650nm波长光的所有样品进行反射率测量,并且在入射角范围内测量。此外,每个对应的附图中还示出光“源”和“检测器”相对于样品的构造。

[0083] 图5A是通过使用例如PCT专利申请公开号W02007/015710中所公开的技术在生长基底上使纳米纤维簇生长而制备的纳米纤维片材的参考反射率数据。与对应于图5B所示的数据的片材不同,并未将对应于图5A的数据的簇从其生长基底上去除。纤维的纵向轴线与下方生长基底的表面成大约90°。如上所述,簇的纳米纤维的弧形端处于簇的暴露表面处。反射率数据对应于650nm波长的光。

[0084] 如图所示,反射光的百分比范围为0.085% (对于以在相对于垂直于下方基底的轴线(如图5A的插图所示) +/-60°范围内的角度所示的光) 至大约0.08% (对于相对于垂直于下方基底的轴线成大约0°所示的光) 的最小值。如图所示,所反射的光的百分比增加,纳米纤维的纵向轴线与入射光之间的角度越大。虽然即使与表面成的角度大,但是所反射的光的百分比仍然相当低。

[0085] 图5B示出根据本公开的实施方案制备的碳纳米纤维簇的反射率数据。具体地,使用粘合片材将对应于图5B的数据的碳纳米纤维簇从其生长基底上去除,并且使用本文所述的方法对所述簇进行取向,使得簇的碳纳米纤维的开口端设置于纳米纤维层的暴露表面处,并且纤维的纵向轴线与下方生长基底的表面成大约90°。如图所示,即使图5B的纳米纤维层的取向与图5A的纳米纤维层的取向大致相同(即,层的纵向轴线大致垂直于下方基底表面并且大致平行于入射光的方向),由对应于图5B的样品反射的光的百分比范围为0.053%至0.58%。这些值比图5A的常规制备的样品意想不到地低近30%。

[0086] 另外如图所示,图5B的实验结果示出与图5A中对应的最小值0.08%相比最小反射率值为大约0.049%。换句话说,对应于图5B(并且根据本公开的实施方案制备)的样品最小反射率值意想不到地是常规制备的纳米纤维簇的最小反射率值的近一半。因此,光(在这种情况下是波长650nm的可见光)的吸光度为至少99.96%。

[0087] 换句话说,用于产生图5A和5B的样品的制造方法的差异导致图5B中所检查的样品的反射率意想不到地降低。

[0088] 图5C示出本公开的实施方案中参考碳纳米管簇的反射率数据,其中纳米管设置于其生长基底上并相对于基底的表面成30°取向。如图所示,在650nm入射辐射的入射角下,最小反射率在0.29%与0.30%之间。还值得注意的是反射率对入射辐射的入射角相对较低的依赖性以及反射率对图5A的入射角的对称性质。在不与基底上的30°角的纳米管对齐的入射角下,反射率上升到0.33%以上。



[0089] 图5D是实施方案中根据本公开的实施方案制备的另一个碳纳米管簇的反射率数据,其中纳米纤维的开口端位于簇的暴露表面处并且与下方基底成大约 $30^\circ$ 取向。如图所示,反射率仍然相当低,对于光的大多数入射角为小于 $1\%$ 。对于这种样品也是显而易见的,对反射率的角度依赖性不如图5C中所显示的样品的强。

[0090] 图示出在生长基底上制造并从其沉积形式(处于暴露表面处的弧形端)手动“翻转”的参考碳纳米管簇的红外(IR)发射率数据。使用镊子将簇从生长基底中去除并将其重新取向,以便将簇的纳米纤维的开口端放置于暴露表面处并将纳米纤维的弧形端邻近生长基底放置。为了测量波长在 $8\mu\text{m}$ 与 $10\mu\text{m}$ 之间的红外发射率,将参考样品放置于具有旋转加热台的热板上并加热至表面温度为 $60^\circ\text{C}$ 。旋转样品和加热台,并且将样品的发射率随旋转角度而变进行测量。如图6A所示,相对于样品的表面以 $45^\circ$ 角设置发射率检测器。用 $\epsilon=0.1$ 和 $\epsilon=0.9$ 标准对发射率检测器进行校准。如图所示,这种参考样品的发射率在 $0.97$ 与 $0.975$ 之间。

[0091] 图6B示出实施方案中根据本公开的实施方案制备的样品的发射率数据,其中使用方法300和图4A-4G所示的将纳米纤维的开口端设置于层的暴露表面处。在与对应于图6A所示的数据的参考样品的相同条件下( $60^\circ\text{C}$ 温度,用 $\epsilon=0.1$ 和 $\epsilon=0.9$ 标准校准,通过以相对于样品表面成 $45^\circ$ 角设置的发射率检测器)测量对应于图6B的样品的发射率数据。如图所示,对于一些角度,这种样品的发射率高达 $0.980$ 。通常,根据本公开的实施方案制备的这种样品的发射率与图6A的参考样品的发射率相当。如对于对应于图6A的样品的情况,应了解,使用本公开的实施方案制备纳米纤维开口端取向于暴露表面处的纳米纤维簇远比用镊子手动翻转簇更有效率且更多产。本文所述的实施方案的便利性与产生相等发射率结果组合是显著的优点。

[0092] 图7是光学装置的示意图,其中去除装置内所反射的外来光提高了光学装置的功能。光学装置700的实例可包括望远镜和显微镜等。在这一示意性实例中,光学装置700包括根据本文所述的实施方案制造的光学管704、透镜708和光吸收性衬里712。

[0093] 如图所示,光进入光学管704,被透镜708衍射,并且照在被光吸收性衬里712覆盖的光学管704的内表面。在常规光学装置中,接触光学管704的金属、塑料或复合内表面的光将在由光学管704限定的腔室内部分地反射。这种反射将减少信噪比,从而降低光学装置的性能(和/或分辨率)。然而,由于光吸收性衬里712,所以这种光被吸收,从而提高光学装置700的性能(和/或分辨率)。还应了解,在一些实例中使用光吸收性衬里712来覆盖光学管内的结构元件,诸如用于透镜、挡板、电子器件和电子器件外壳的夹具、用于平移和/或旋转光学装置700的元件的齿轮和轨道、在光学装置中通常存在的结构等。

[0094] 此外,因为本公开的实施方案可吸收超出可见光谱的频率的辐射(例如,IR、UV、射频、微波),所以其他装置可受益于包括类似于图7所示的光吸收性衬里712的衬里。

[0095] 图8是示出用于制造本公开的一些实施方案的示例性方法800的流程图。向基底提供804至少一层纳米纤维。所述至少一层可包括一层、两层、三层或更多层纳米纤维。如上所述,基底的实例包括生长基底和粘合剂基底。

[0096] 然后对提供给基底的所述至少一层纳米纤维层的一层进行构造808,使得层的纳米纤维的开口端设置于层的暴露表面处。这可使用上述任何技术来实现。例如,可将粘合剂基底放置在至少一层的顶部,然后与其上提供至少一层的基底分离。根据粘合剂基底和其上提供至少一层的基底的相对粘合强度,可将弧形端从纳米纤维的笔直部分去除,从而暴

露纳米纤维的开口端。或者,对于多层叠层,纳米纤维可彼此分离,从而暴露粘合剂基底上的纳米纤维层的开口端。

[0097] 概述

[0098] 本公开的实施方案的前述描述已经出于说明的目的来呈现;其并非旨在为详尽的或者使本公开限于权利要求的精确形式。相关领域的技术人员可了解到根据以上公开内容,许多修改和变化是可能的。

[0099] 说明书中使用的语言原则上是出于可读性和指导目的而选择的,并且其可并未被选择来界定或者限制发明主题。因此旨在使本公开的范围不受限于此详细说明,而是受限于基于在此申请所提出的任何权利要求。因此,实施方案的公开内容旨在说明而非限制权利要求书中阐明的本发明的范围。

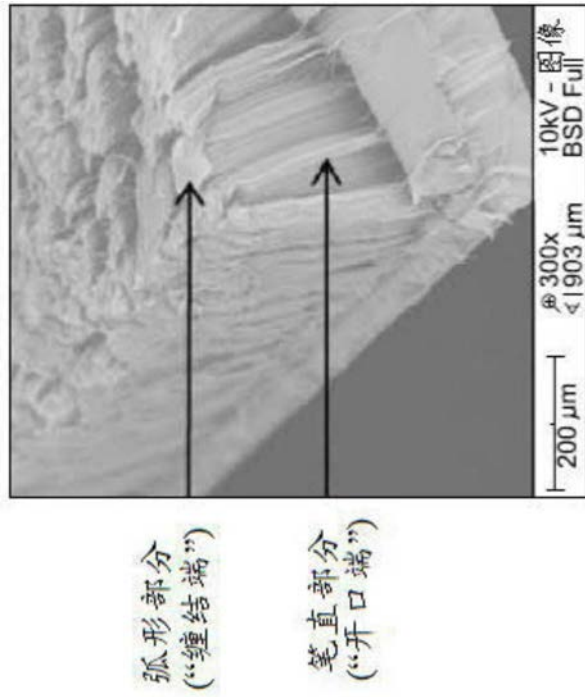


图1A

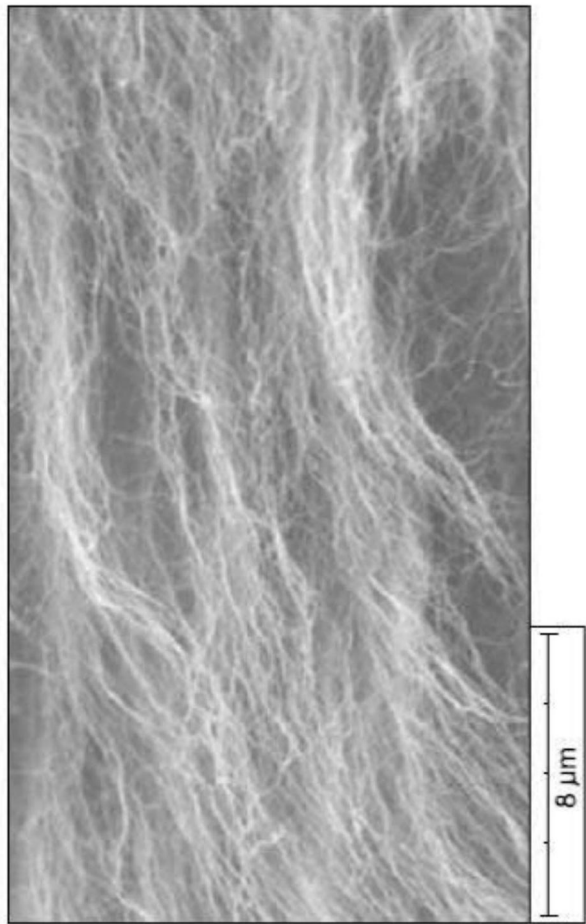


图1A'

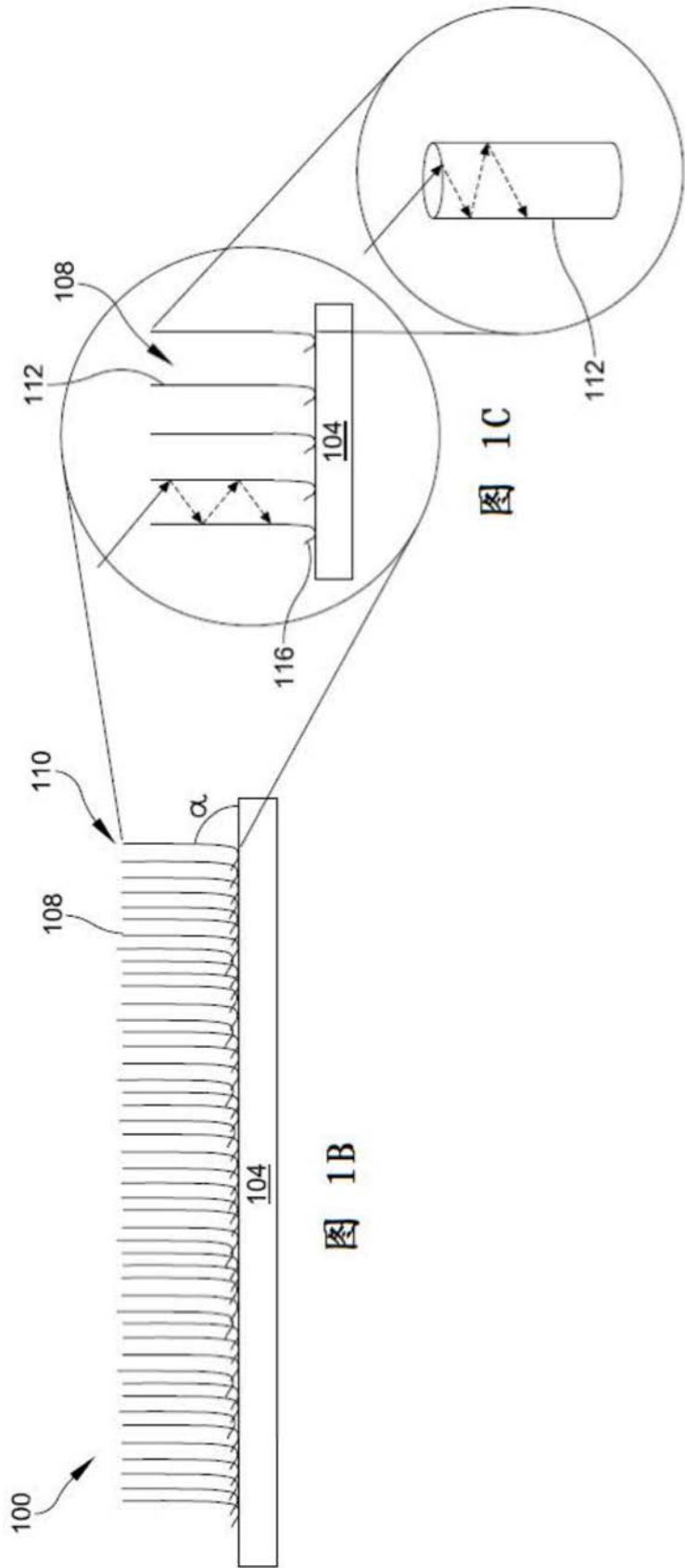


图 1B

图 1C

图 1C'

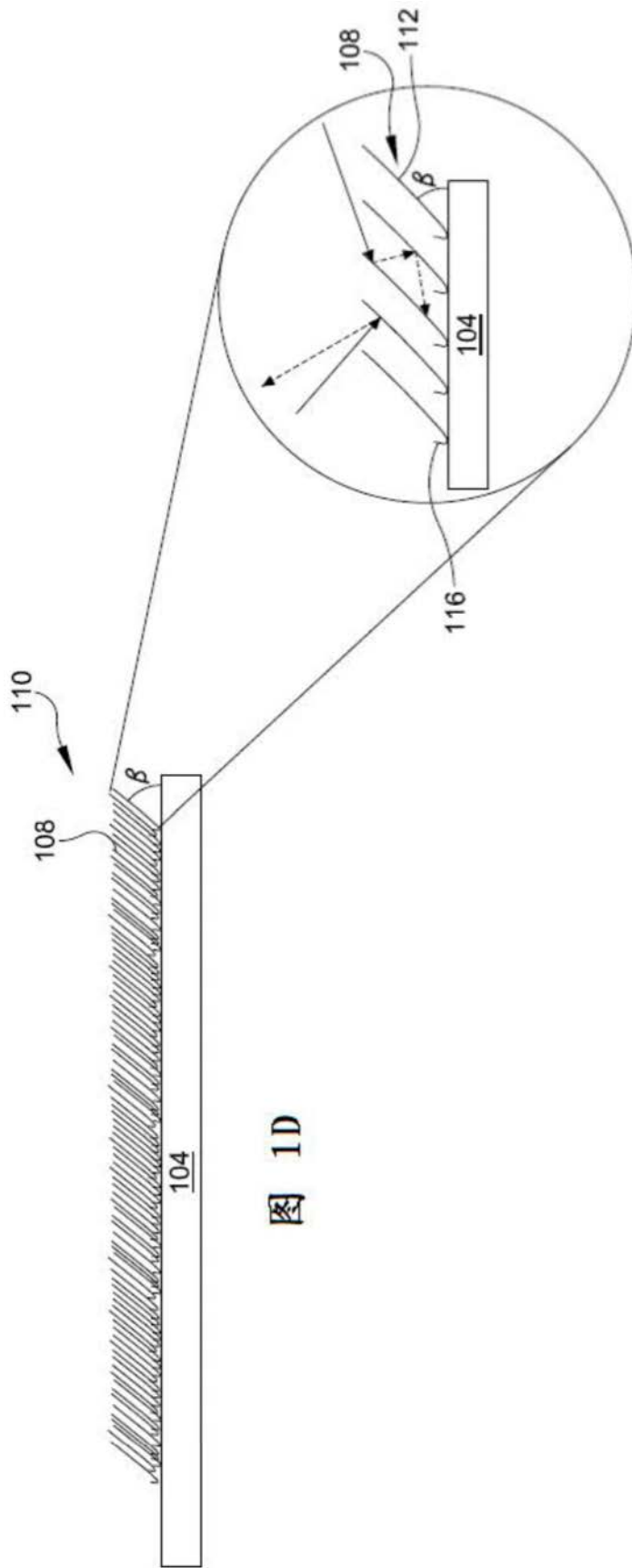


图 1D

图 1E

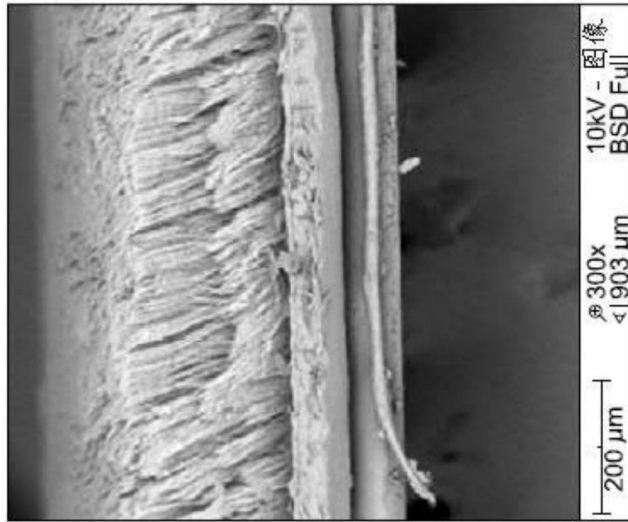


图2A

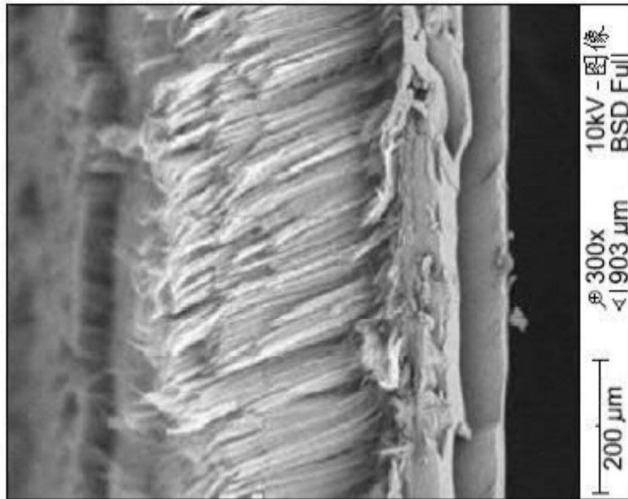


图2B

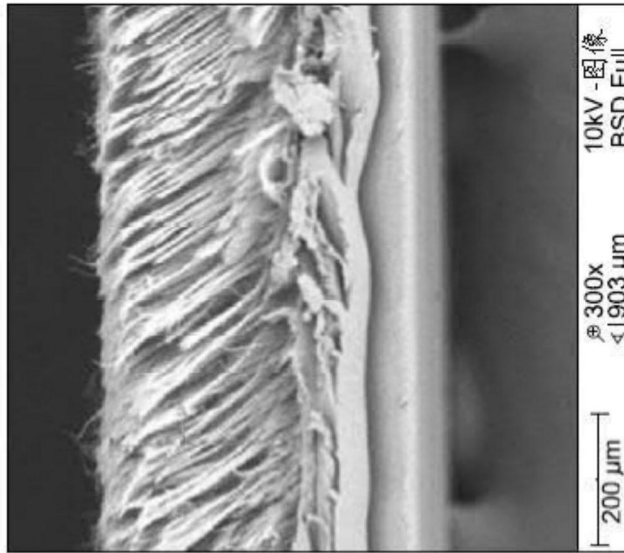


图2C

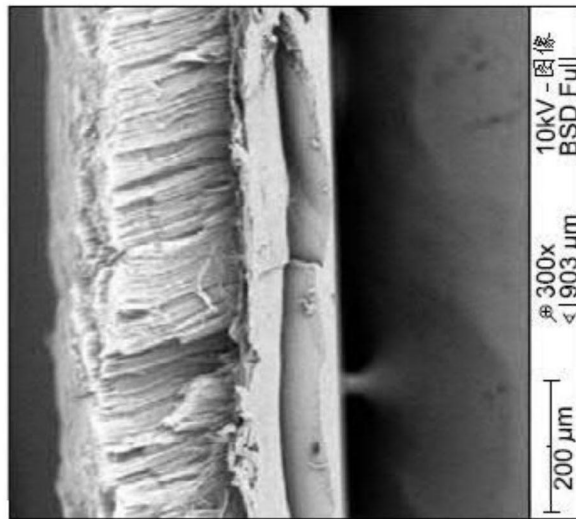


图2D



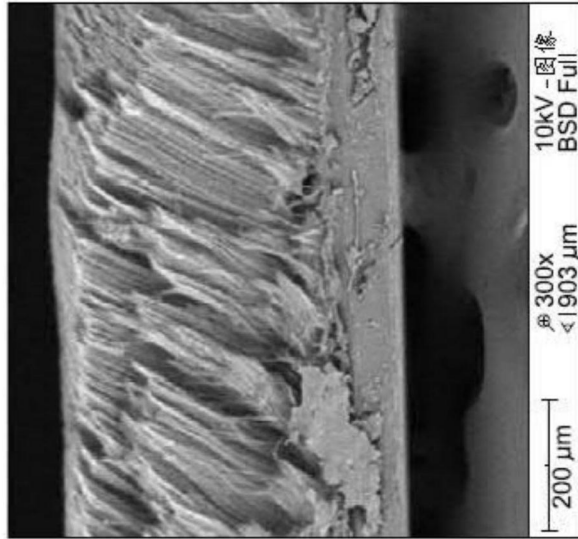


图2E

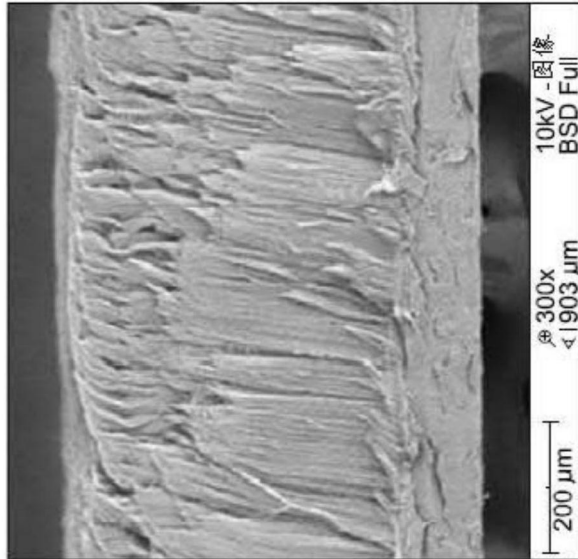


图2F

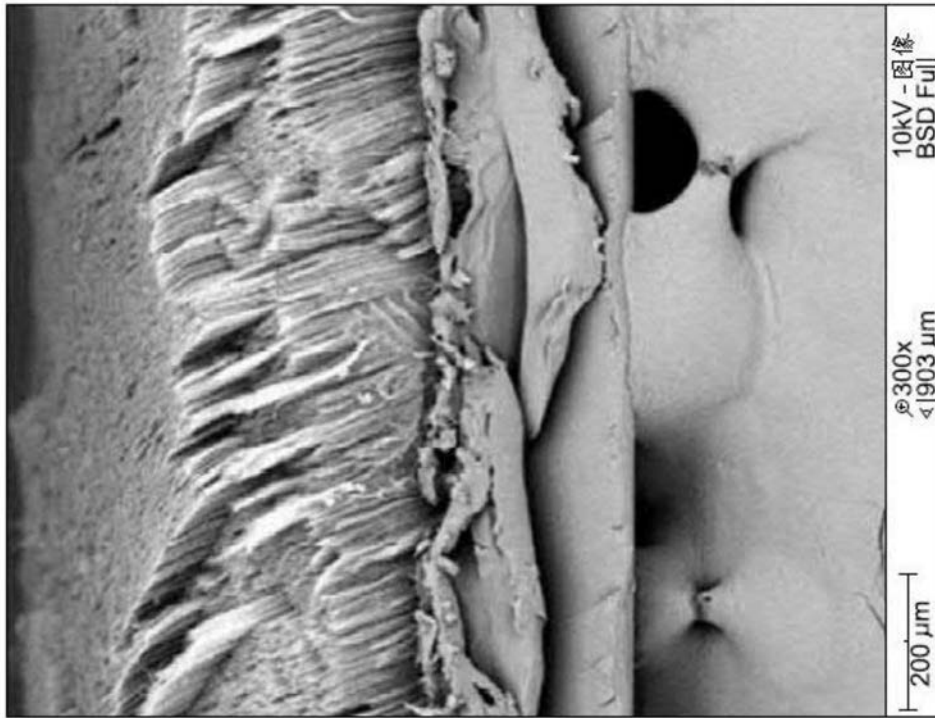


图2G

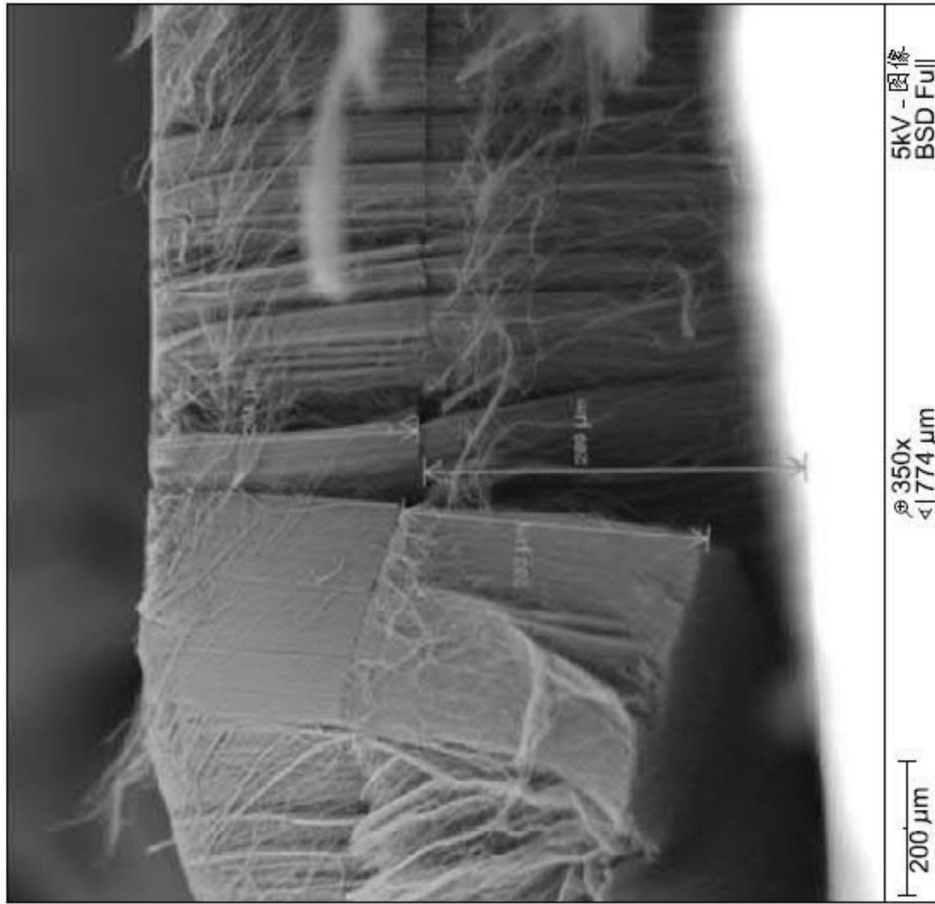


图2H

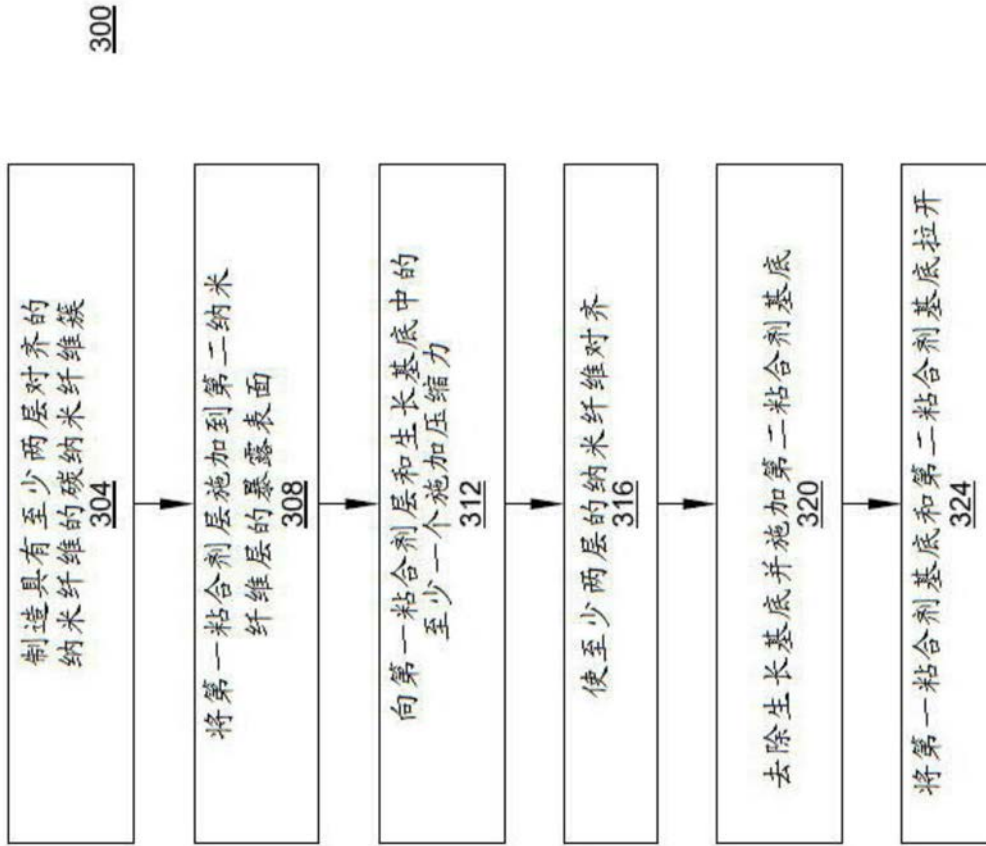


图3

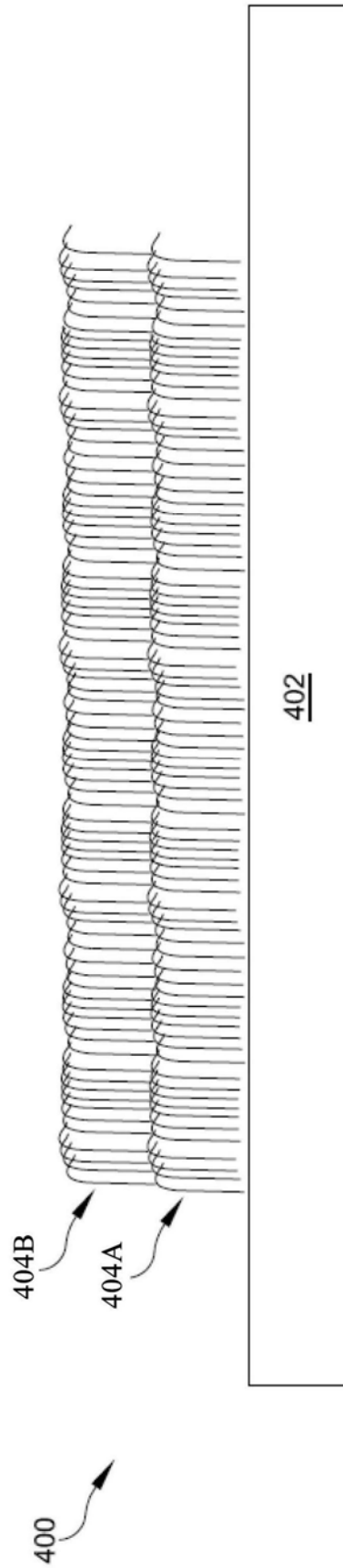


图4A

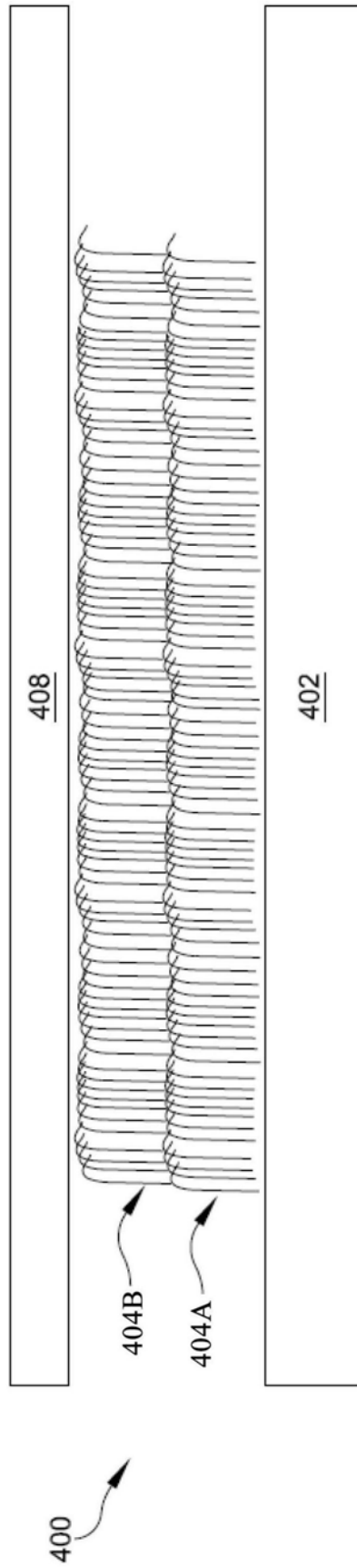


图4B

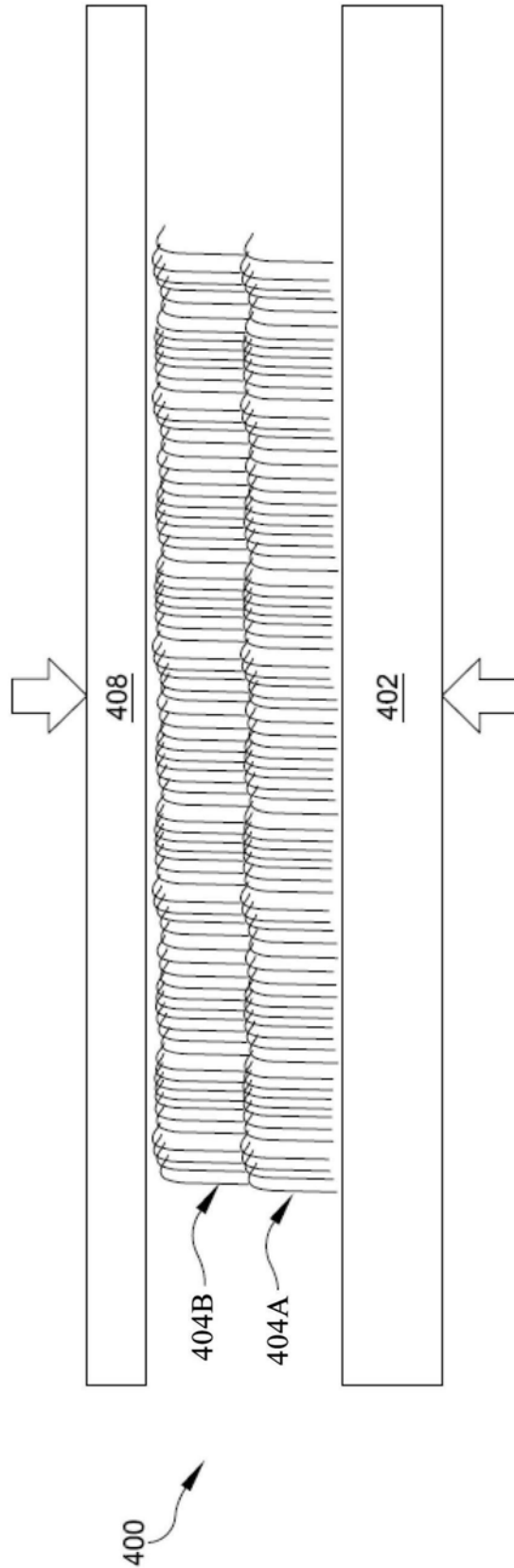


图4C

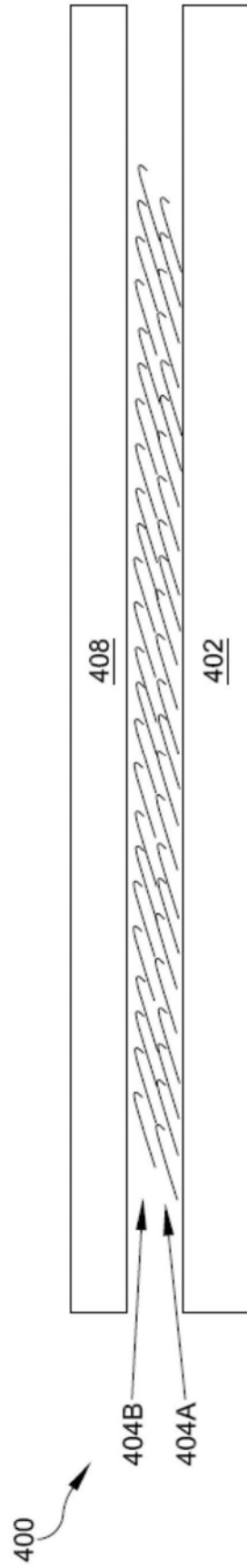


图4C'



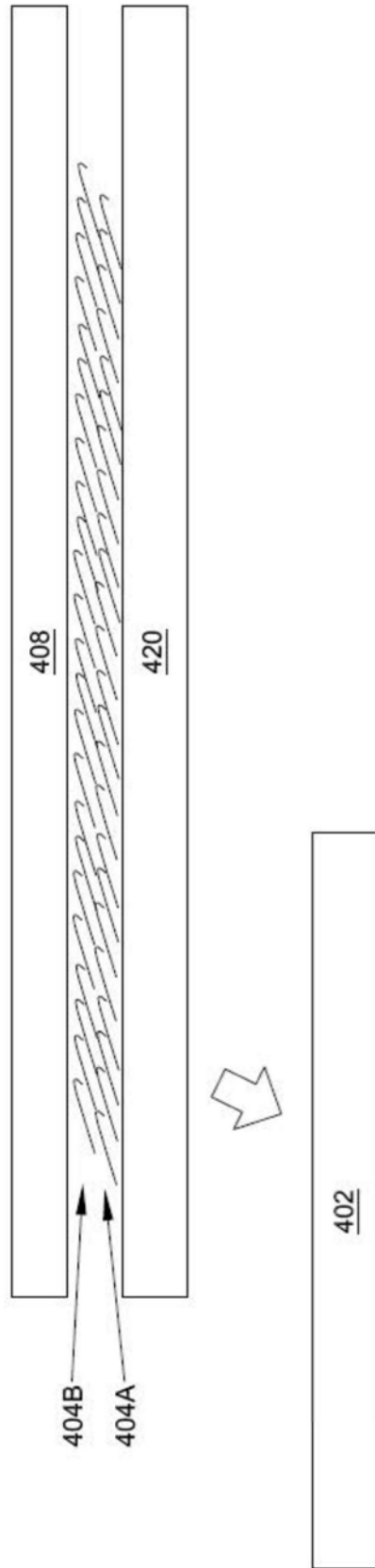


图4D

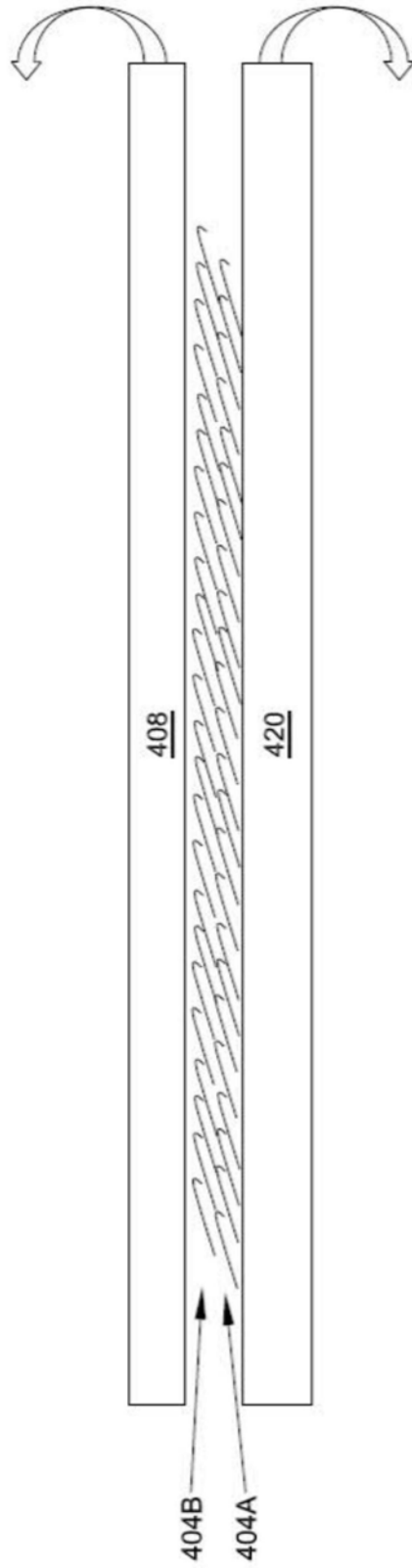


图4E

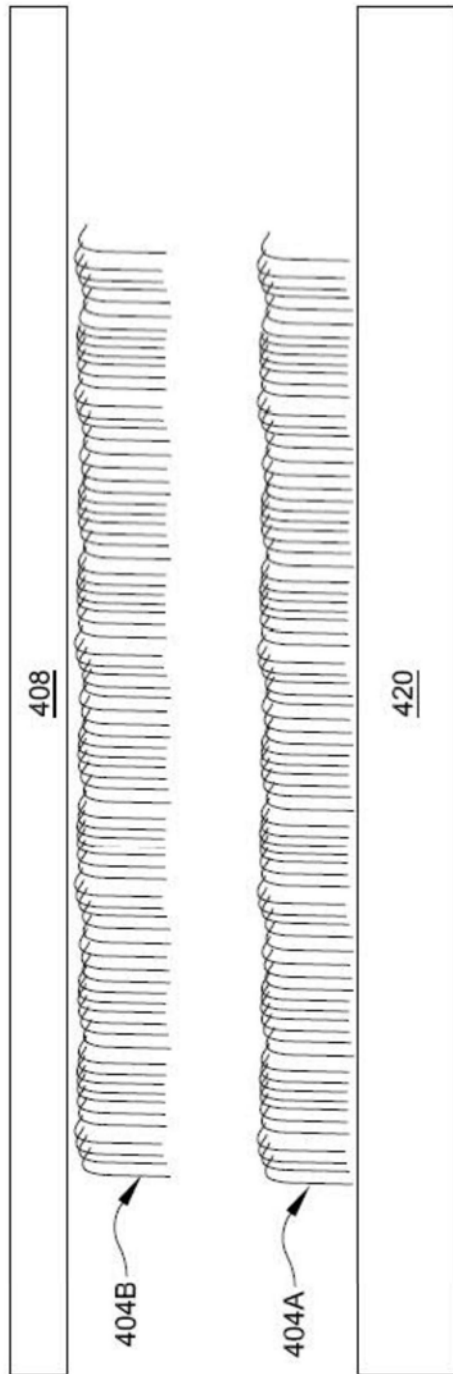


图4F

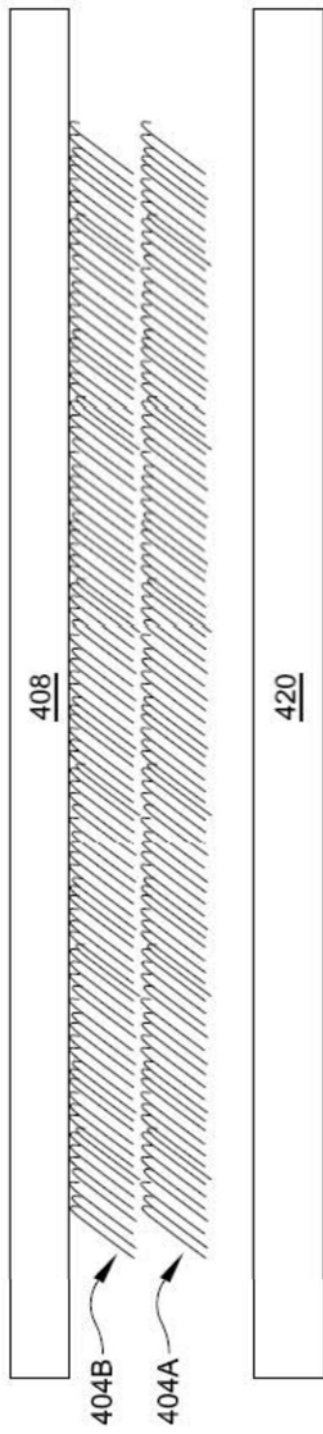


图4G

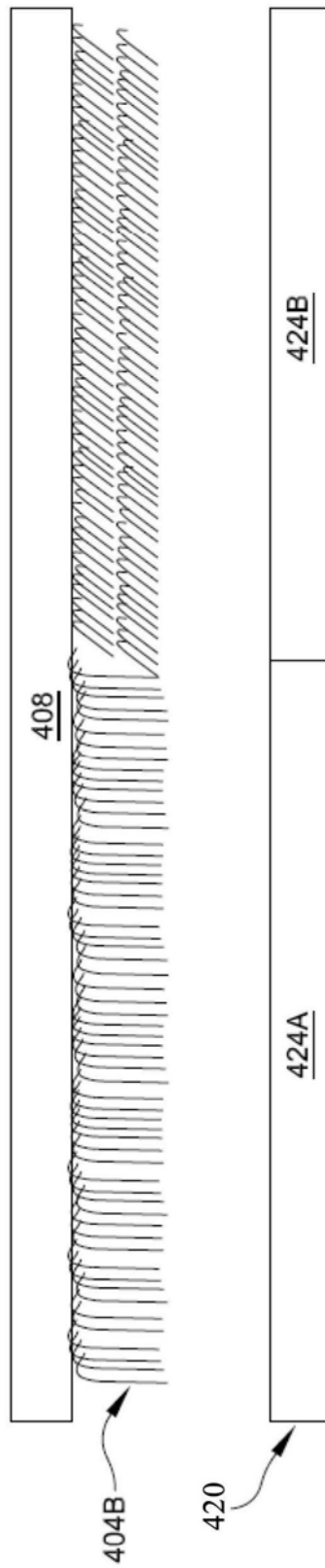


图4H

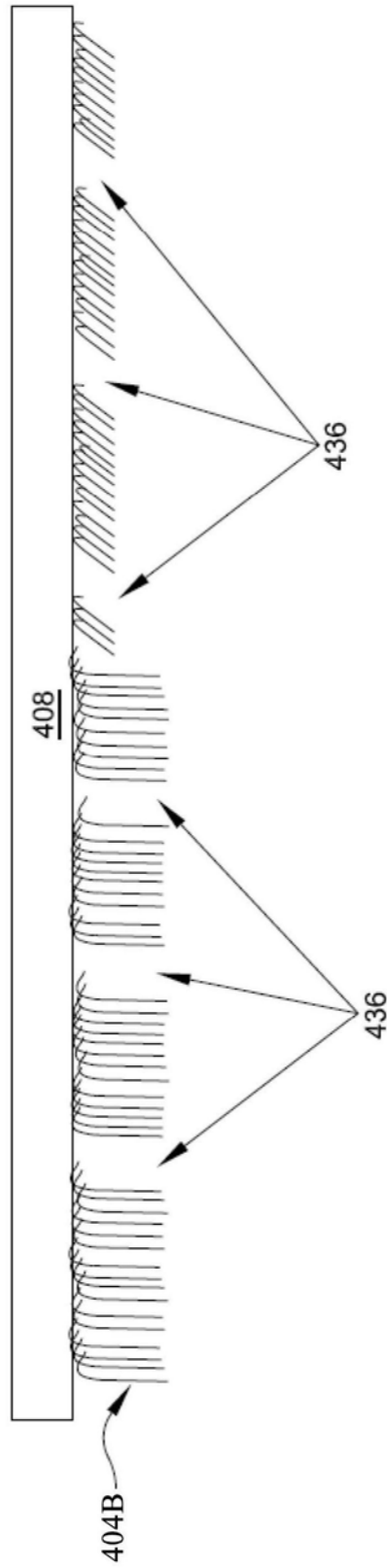


图4I

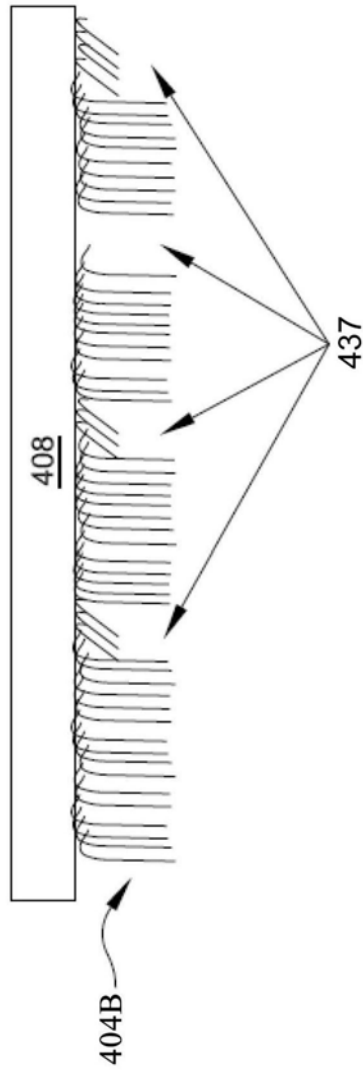


图4J

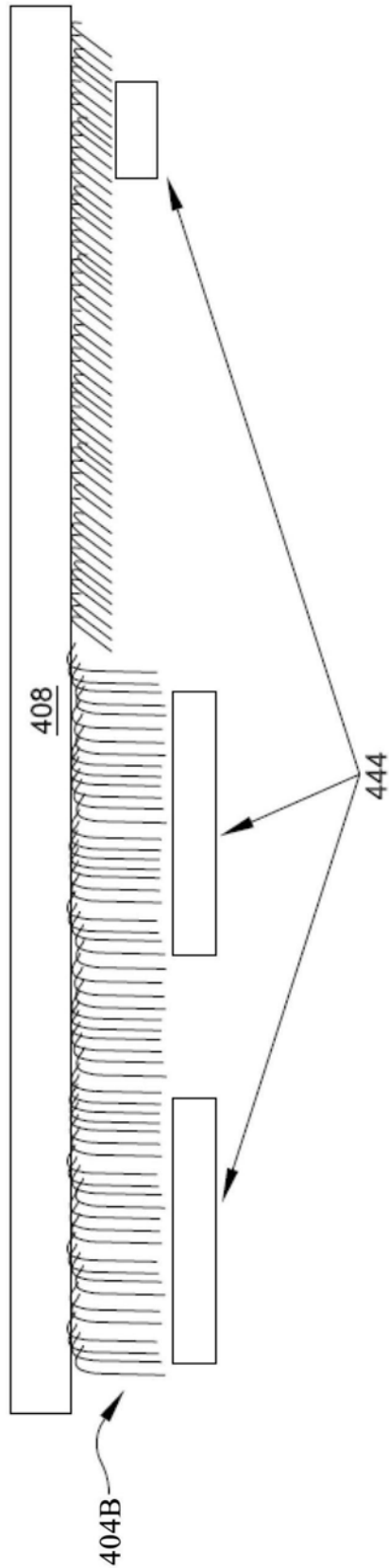


图4K



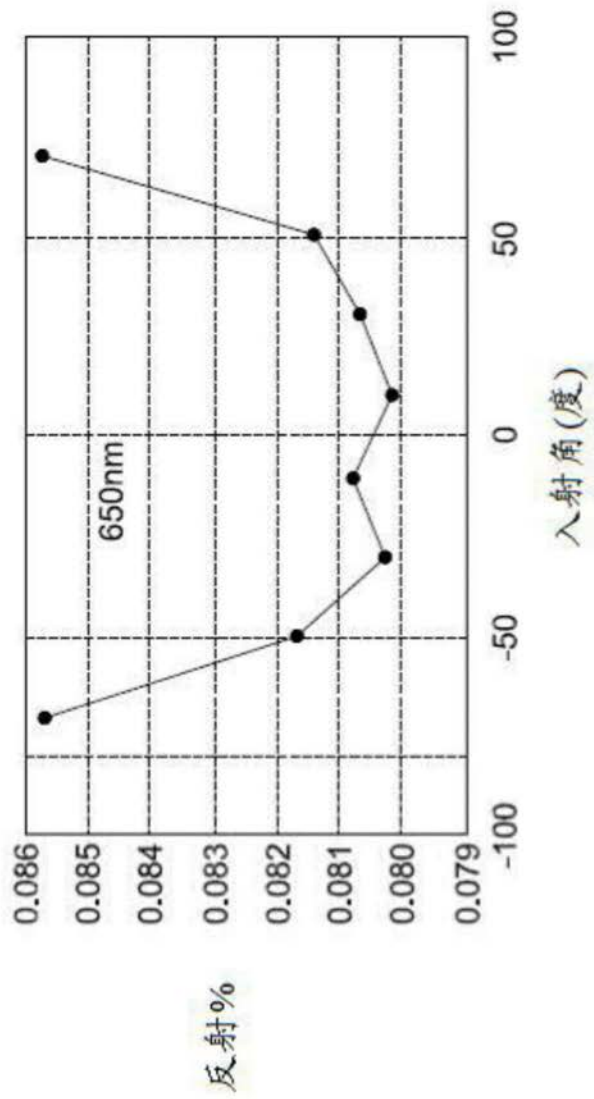
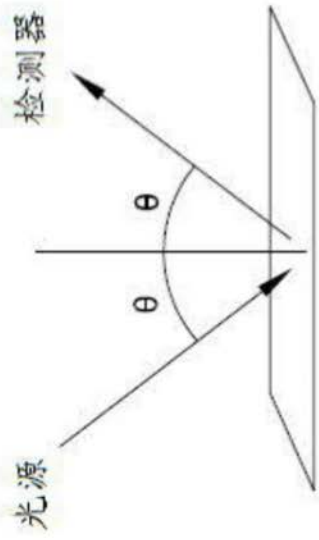


图5A

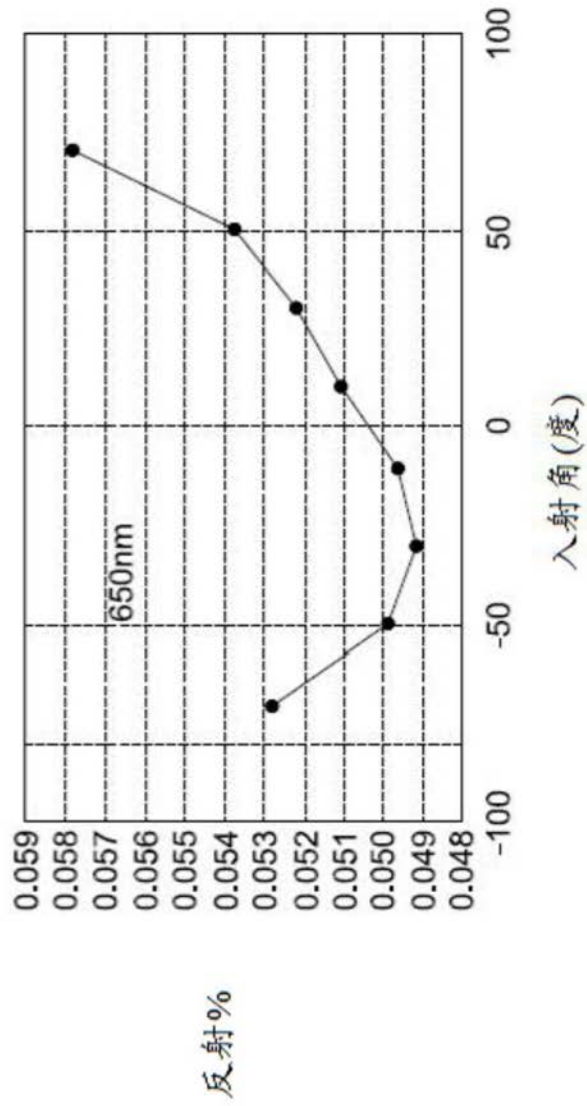
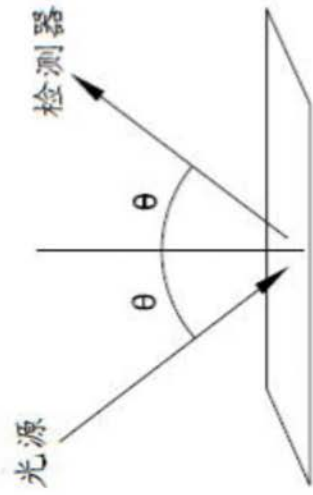


图5B

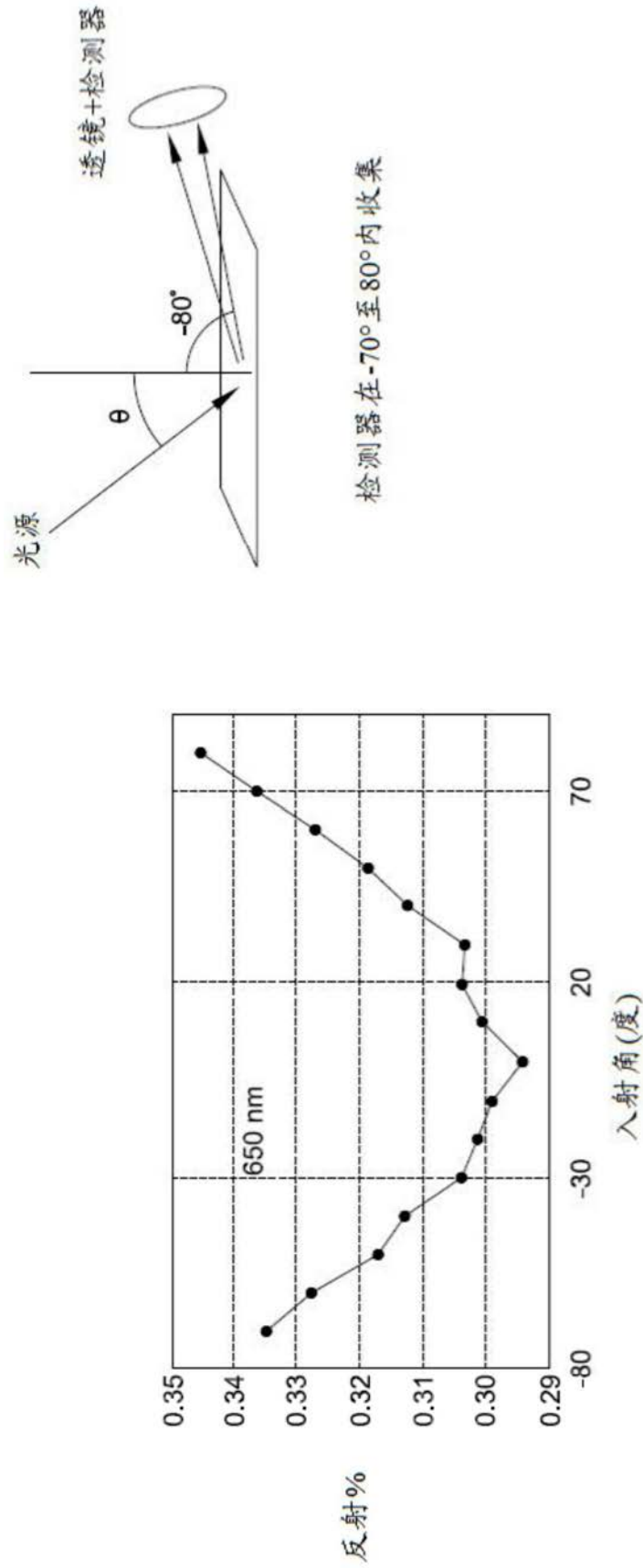
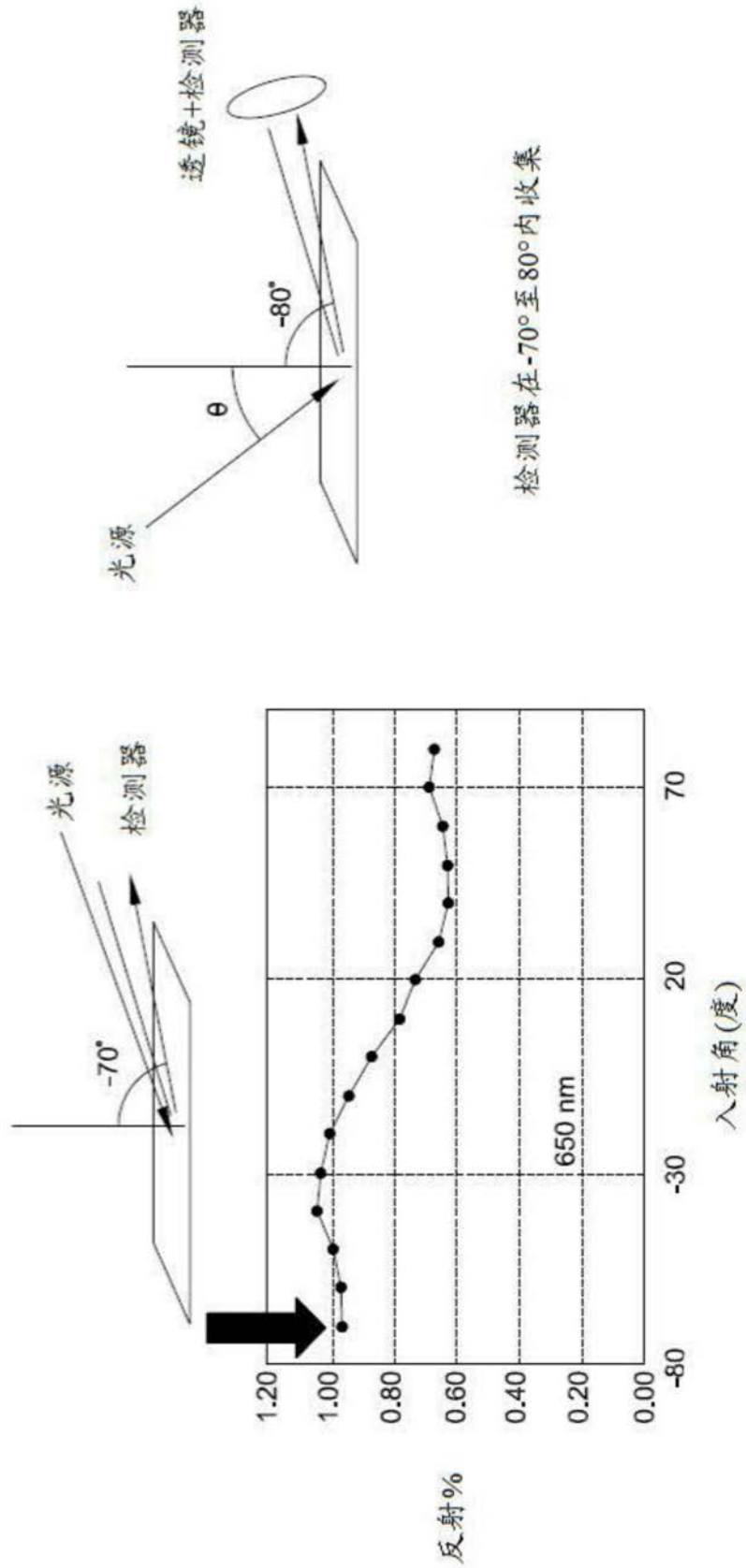


图5C



检测器在-70°至80°内收集

图5D

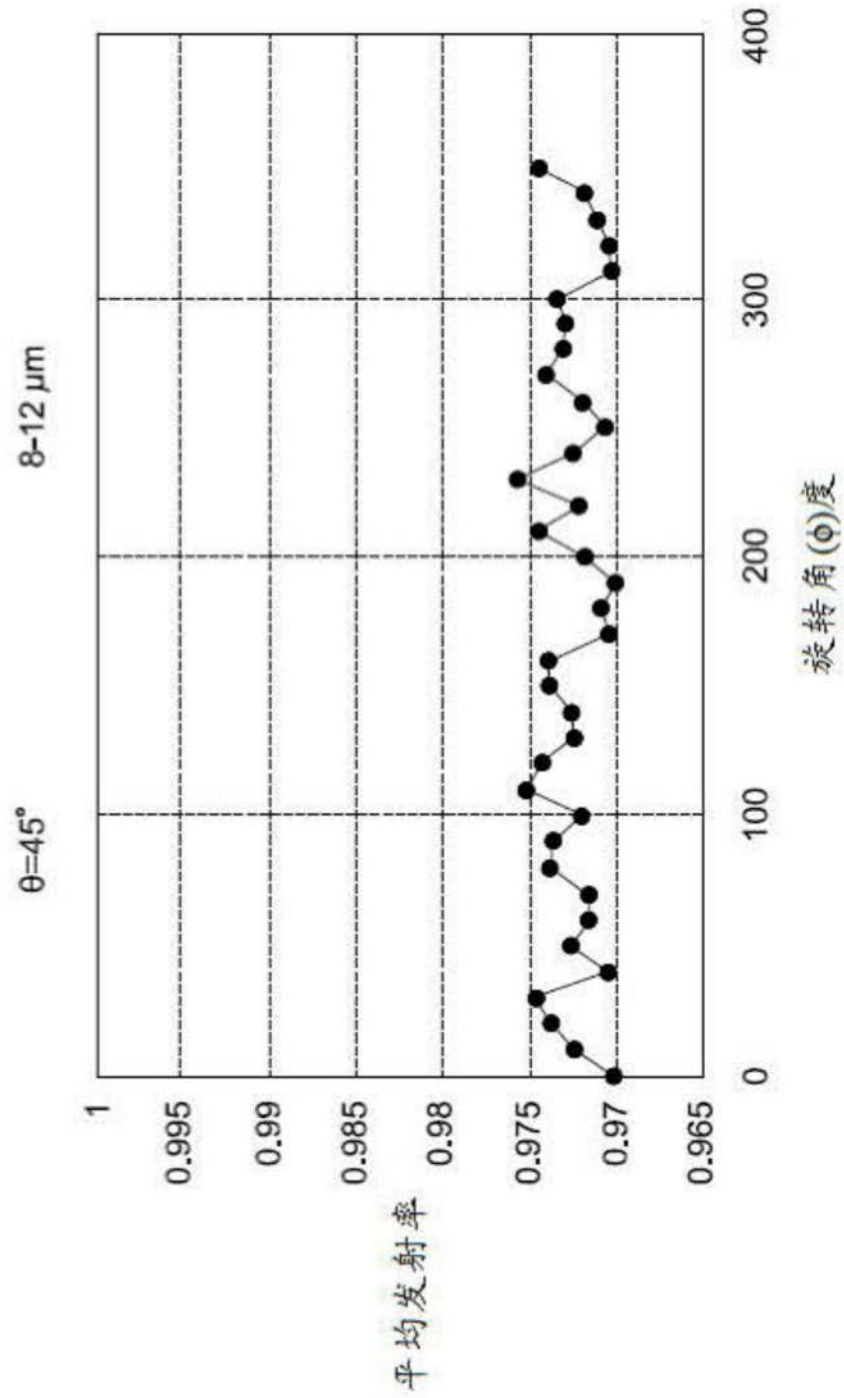


图6A

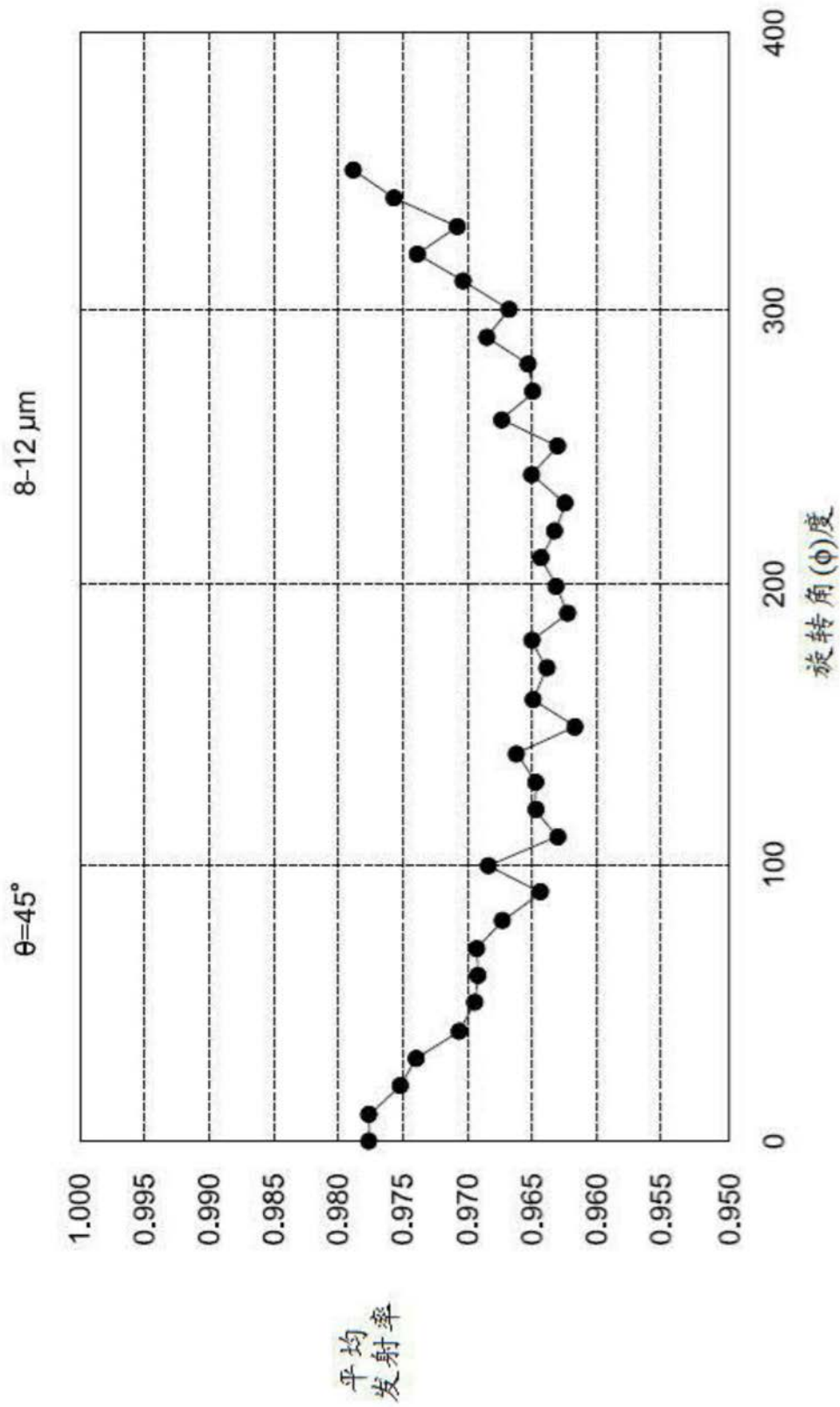


图6B

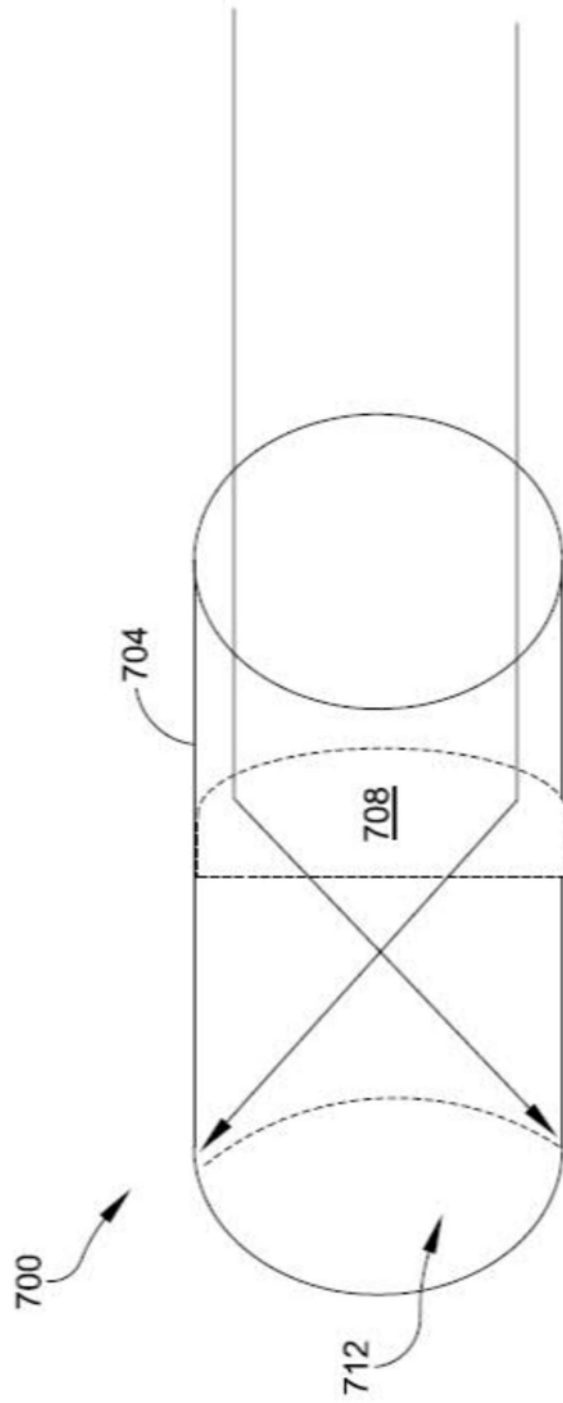


图7

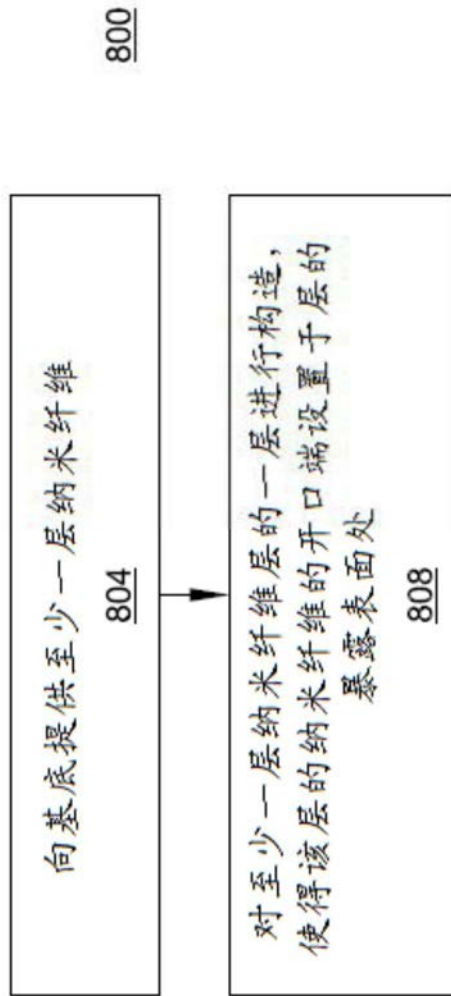


图8