



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012112118/07, 26.08.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.08.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

27.08.2009 IL PCT/IL2009/000831;

03.03.2010 US 61/310,188;

04.03.2010 US 61/310,313

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2013 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 10.01.2015 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2008150007 A1, 11.12.2008. EP
1562248 A2, 10.08.2005. US 2007042667 A1,
22.02.2007. SU 48753 A, 31.08.1936. RU 2065246
C1, 10.08.1996. JP 63169655 A, 13.07.1988. US
6841891 B1, 11.01.2005. US 20070042667 A1,
22.02.2007(85) Дата начала рассмотрения заявки PCT на
национальной фазе: 29.03.2012(86) Заявка PCT:
IL 2010/000704 (26.08.2010)(87) Публикация заявки PCT:
WO 2011/024173 (03.03.2011)

Адрес для переписки:

119019, Москва, Гоголевский бульвар, 11, этаж
3, "Гоулингз Интернэшнл Инк.", Т.Н. Лыу

(72) Автор(ы):

ЛАНДА Бензион (IL),

ЯЙОН Йосеф (IL),

АБРАМОВИЧ Сажу (IL),

ОФИР Ашер (IL),

РУБИН БЕН-ХАИМ Нир (IL),

ЛИОН Амир (IL)

(73) Патентообладатель(и):

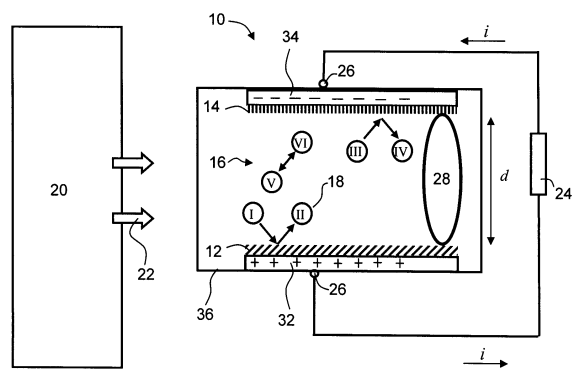
ЛАНДА ЛАБС (2012) ЛТД. (IL)

(54) СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ГЕНЕРИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к электротехнике и может быть использовано для генерирования электроэнергии. Технический результат состоит в повышении выходной электроэнергии. Дисперсные структуры, использующие передачу заряда посредством газа и предназначенные для использования в электрических генераторах, содержат множество частиц, содержащих пустоты между первой и второй противоположными

поверхностями упомянутых частиц. По меньшей мере, часть упомянутых противоположных поверхностей модифицируют таким образом, что способность передавать заряд упомянутых первых противоположных поверхностей отличается от способности передавать заряд упомянутых вторых противоположных поверхностей. 5 н. и 18 з.п. ф-лы, 12 ил., 11 табл.



ФИГ. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

H02N 3/00 (2006.01)*H02N* 11/00 (2006.01)*H01J* 45/00 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012112118/07, 26.08.2010

(24) Effective date for property rights:
26.08.2010

Priority:

(30) Convention priority:

27.08.2009 IL PCT/IL2009/000831;

03.03.2010 US 61/310,188;

04.03.2010 US 61/310,313

(43) Application published: 10.10.2013 Bull. № 28

(45) Date of publication: 10.01.2015 Bull. № 1

(85) Commencement of national phase: 29.03.2012

(86) PCT application:

IL 2010/000704 (26.08.2010)

(87) PCT publication:

WO 2011/024173 (03.03.2011)

Mail address:

119019, Moskva, Gogolevskij bul'var, 11, ehtazh 3,
"Goulingz Internehshnl Ink.", T.N. Lyu

(72) Inventor(s):

LANDA Benzion (IL),

YAYON Yosef (IL),

ABRAMOVICH Sagi (IL),

OFIR Asher (IL),

RUBIN BEN-HAIM Nir (IL),

LION Amir (IL)

(73) Proprietor(s):

LANDA LABS (2012) LTD. (IL)

(54) **METHOD AND DEVICE FOR POWER GENERATION AND METHODS OF ITS MANUFACTURING**

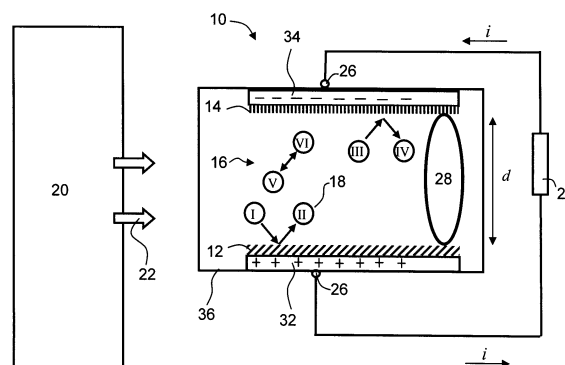
(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: invention refers to electric engineering and may be used for power generation. Disperse structures using charge transfer by gas and intended for use in the electric generators contains multiple particles with voids between the first and second opposite surfaces of the mentioned particles. At least part of the mentioned opposite surfaces is modified such that ability to transfer charge of the mentioned first opposite surfaces differs from the ability to transfer the charge of the mentioned second opposite surfaces.

EFFECT: output electric power increasing.

23 cl, 12 dwg, 11 tbl



ФИГ. 1

РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

По данной заявке испрашивается приоритет по датам подачи: Международной заявки на выдачу патента №PCT/IL2009/000831, поданной 27 августа 2009, заявке США №61/310188, поданной 03 марта 2010 и заявке США №61/310313, поданной 4 марта 2010.

Содержимое всех вышеупомянутых документов включается путем ссылки так, как будто бы оно полностью изложено в настоящей заявке.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение в некоторых его воплощениях относится к преобразованию энергии, в частности, но не ограничиваясь, к устройству и способу для генерирования электроэнергии.

Системы для преобразования энергии получают энергию в одной форме и преобразуют ее в другую форму. Во многих случаях механическая энергия, полученная, например, от тепловых двигателей, энергии воды или ветра приводит во вращение турбины, что приводит к генерированию электроэнергии. В других случаях, таких как твердотельные генераторы электрического тока, в процессе преобразования движущиеся части не применяются. Замкнутые электрохимические ячейки, главным образом известные как батареи, являющиеся всего лишь одним из примеров таких генераторов электрического тока, в основном используются для хранения, а не полноценного производства электрического тока, поскольку их производительность ограничивается количеством химического реагента, содержащегося в батарее. Открытые электрохимические ячейки, такие как топливные ячейки, которые могут дозаправляться (например, водородом в качестве ключевого реагента в реакции окисления, производящей химическую энергию, подлежащую преобразованию), являются более подходящими для использования в общем производстве электрической энергии. И в замкнутых, и в открытых устройствах имеет место необратимая химическая реакция между электродами и электролитом, или без участия электролита, в основном приводящая к химической деградации частей устройства, такой как коррозия электродов, или расходованию топлива.

Дополнительные системы для преобразования энергии включают термоэлектрические, термионные, термотунельные устройства, где тепловая энергия преобразуется в электрическую энергию. Эти устройства в основном рассчитаны на высокотемпературный градиент между холодной и горячей поверхностью и/или на высокую рабочую температуру. В большинстве случаев, эти поверхности находятся в вакууме, для того чтобы обеспечить сохранение термического градиента, приводящего к производству электрической энергии. Однако в некоторых таких устройствах, могут использоваться газы, такие как газообразный цезий, для того, чтобы модифицировать свойства поверхностей и предотвратить образование объемного заряда вблизи электродов.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Некоторые воплощения настоящего изобретения касаются устройства для генерирования электрической энергии, которые получают энергию за счет теплового движения молекул газа.

В некоторых воплощениях устройство содержит газообразную среду и множество частиц, распределенных так, чтобы образовать дисперсную структуру, имеющую пустоты в промежутке между частицами. Газовая среда включает молекулы газа, находящиеся в тепловом движении в пустотах. Некоторые из этих пустот совместно с частицами, прилегающими к этим пустотам, действуют как активные ячейки, как

описывается далее. В такой активной ячейке молекулы газа приобретают заряд на поверхности частицы, прилегающей к одной стороне полости, и посредством теплового движения передвигаются через полость к поверхности другой частицы, прилегающей к противоположной стороне полости, и передают суммарный заряд другой частице.

5 Внешние стенки дисперсной структуры могут служить в качестве поверхностных электродов. Необязательно на структуру наносится по меньшей мере один поверхностный электрод.

Газовая среда может быть введена в дисперсную структуру перед использованием. Альтернативно, молекулы газа могут содержаться в дисперсной структуре в пустотах
10 между частицами.

Способность твердой поверхности передавать заряд молекулам газа или получать заряд от молекул газа называется в настоящей заявке «способностью поверхности передавать заряд» в присутствии газа. Термин «способность передавать» дополнительно обсуждается ниже.

15 Способность передавать заряд двух противоположных поверхностей активной ячейки внутри устройства различается. Авторы настоящего изобретения открыли несколько технических решений для обеспечения того, чтобы две поверхности имели разные способности передавать заряды. Предпочтительно, поверхность частиц модифицируется *in situ*, так, чтобы в активной ячейке поверхности частиц, в основном
20 находящихся друг от друга на противоположных сторонах полости между частицами, имели разную способность передавать заряд.

Рассматривается несколько методик модификации *in situ*. В основном модификация вызывается электрическим полем, которое направляют в основном по направлению
25 толщины структуры и/или перпендикулярно поверхности электродов. Электрическое поле служит для разрушения симметрии, что обеспечивает различие в способности противоположных поверхностей частицы передавать заряд. Электрическое поле может генерироваться с помощью электрического источника напряжения. Альтернативно, электрическое поле может генерироваться с помощью помещения дисперсной структуры между двумя электродами, имеющими различные работы выхода электрона, в которых
30 требуемое электрическое поле генерируется в силу этой разницы в работе выхода электрона. Электрическое поле может модифицировать только одну из двух противоположных поверхностей, или оно может модифицировать обе противоположные поверхности асимметрично.

Модификация поверхности может происходить в присутствии жидкости или газа и
35 может осуществляться при повышенной или не повышенной температурах как дополнительно подробно описывается в настоящей заявке далее. Типичные примеры рассматриваемых способов модификации поверхности включают без ограничения химическую модификацию, адсорбцию, гальванизацию, нанесение покрытий и поверхностную поляризацию или ориентацию. Эти модификации могут быть
40 осуществлены с помощью электрических, термических, электрохимических или электротермических способов и любой их комбинации.

Согласно аспекту некоторых воплощений настоящего изобретения предлагается способ изготовления дисперсной структуры для применения в электрическом генераторе, в которой для передачи заряда между частицами используется совместимый газ. Способ
45 включает: формирование из множества частиц структуры, содержащей пустоты между первой и второй противоположными поверхностями, по меньшей мере, некоторых частиц; и модификацию, по меньшей мере, части противоположных поверхностей таким образом, что при взаимодействии с совместимым газом способность передавать заряд

первой поверхности отличается от способности передавать заряд второй противоположной поверхности.

Согласно некоторым воплощениям изобретения формирование осуществляется между первым поверхностным электродом и вторым поверхностным электродом, когда частицы находятся в сухой форме.

Согласно некоторым воплощениям изобретения формирование осуществляется без использования поддерживающего устройства.

Согласно некоторым воплощениям изобретения формирование осуществляется, когда частицы находятся в форме суспензии.

Согласно некоторым воплощениям изобретения формирование осуществляется посредством нанесения покрытия; литья; формовки; приложения к суспензии механического давления; нанесения покрытия с удалением излишков с помощью прутка; нанесения покрытия напылением; нанесения покрытия центрифугированием; экструзии суспензии и их комбинаций.

Согласно некоторым воплощениям изобретения способ дополнительно включает нанесение на структуру по меньшей мере одного поверхностного электрода.

Согласно некоторым воплощениям изобретения модификация включает электрохимическую модификацию, осуществляемую в жидкости.

Согласно некоторым воплощениям изобретения жидкость содержит полярный растворитель.

Согласно некоторым воплощениям изобретения жидкость содержит неполярный растворитель.

Согласно некоторым воплощениям изобретения жидкость содержит растворитель, выбранный из группы, содержащей бензол, хлороформ, диметилсульфоксид, этанол, гексан, додекан, изопарафиновый углеводород, изопропанол, метанол, воду и их комбинации.

Согласно некоторым воплощениям изобретения жидкость дополнительно содержит одно или более электроактивное соединение, выбранное из группы, содержащей соли, красители, оксиды, мономеры и поверхностно-активные вещества.

Согласно некоторым воплощениям изобретения электроактивное соединение выбрано из группы, содержащей ацетат цезия; сульфат марганца; хлорид никеля; нитрат никеля; неodeканоатные и версататные соли редкоземельных элементов; 2-этилгексаноат церия; пропионат и неodeканоат марганца; 2-этилгексаноат неодима; боратно-неodeканоатные комплексы кобальта; Basonyl® blau 636; Flexo черный; метиловый фиолетовый 2В; изопропоксид титана; метоксид магния; оксид никеля; пиррол; барий-(бис(тридецил)сульфосукцинат)₂ и диоктил натрия сульфосукцинат; и их комбинации.

Согласно некоторым воплощениям изобретения модификация включает электрохимическую модификацию, осуществляемую в газовой среде.

Согласно некоторым воплощениям изобретения газовая среда представляет собой один или более газ, выбранный из группы, содержащей восстанавливающие, окисляющие и галогенирующие газы.

Согласно некоторым воплощениям изобретения газ выбран из группы, содержащей диоксид азота, трифторид азота, хлороводород.

Согласно некоторым воплощениям изобретения модификация включает электротермическую модификацию.

Согласно некоторым воплощениям изобретения модификация осуществляется в присутствии электрического поля, в основном перпендикулярного противоположным поверхностям, генерируемого внешним источником энергии.

Согласно некоторым воплощениям изобретения способ включает нанесение на структуру поверхностных электродов, имеющих разные работы выхода электрона, при котором модификация поверхностей частиц осуществляется, по меньшей мере, отчасти с помощью электрического поля, генерируемого за счет разницы в работе

5 выхода электрона.

Согласно некоторым воплощениям изобретения способ включает сушку или удаление текучей среды, по меньшей мере, из части структуры перед модификацией.

Согласно некоторым воплощениям изобретения способ дополнительно включает сушку или удаление текучей среды, по меньшей мере, из части структуры после

10 модификации.

Согласно некоторым воплощениям изобретения структуру формируют с помощью нанесения суспензии частиц на подложку и удаления с подложки после сушки или вакуумирования.

Согласно аспекту некоторых воплощений настоящего изобретения предлагается дисперсная структура, производимая способом, описанным выше или дополнительно

15 подробно описанным или приведенным в виде примеров ниже.

Согласно аспекту некоторых воплощений настоящего изобретения предлагается дисперсная структура для применения в устройстве электрического генератора, использующая для передачи заряда между частицами для преобразования тепловой энергии в электрическую энергию совместимый газ. Дисперсная структура содержит множество частиц и пустот. Пустоты располагаются между первой и второй

20 противоположными поверхностями, по меньшей мере, некоторых частиц, у которых способность передавать заряд при взаимодействии с газом, по меньшей мере, части из первых противоположных поверхностей отличается от способности передавать заряд,

25 по меньшей мере, части вторых противоположных поверхностей, так, что соответствующие первые активные поверхности передают электрический заряд взаимодействующим с ними молекулам газа, а соответствующие вторые активные поверхности получают электрический заряд от взаимодействующих с ними молекул газа. В результате заряд передается между противоположными частицами и

30 результирующий заряд передается с одной стороны дисперсной структуры к противоположной ее стороне.

Согласно аспекту некоторых воплощений настоящего изобретения предлагается электрический генератор для преобразования тепловой энергии в электрическую энергию. Устройство содержит дисперсную структуру, как обозначено выше или

35 описано, или приведено в виде примеров ниже, и газовую среду, имеющую молекулы газа, по меньшей мере, в части пустот.

Согласно некоторым воплощениям изобретения для каждой частицы части частиц способность частицы передавать заряд в основном является одинаковой для всех поверхностей.

Согласно некоторым воплощениям изобретения первая противостоящая поверхность и вторая противостоящая поверхность имеют практически идентичный химический

40 состав.

Согласно некоторым воплощениям изобретения дисперсная структура или устройство дополнительно содержат первый и второй электрод, расположенные так, что дисперсная

45 структура располагается между электродами, и при этом первый электрод и второй электрод имеют рабочие поверхности, выполненные из одного того же материала.

Согласно некоторым воплощениям изобретения дисперсная структура или устройство дополнительно содержат первый и второй электрод, расположенные так, что дисперсная

структура располагается между электродами, и при этом первый электрод и второй электрод имеют рабочие поверхности из материалов с разными работами выхода электрона.

5 Согласно некоторым воплощениям изобретения, по меньшей мере, для части поверхностей частиц концентрация типов молекул, атомов или ионов на первой противоположной поверхности отличается от концентрации типов молекул, атомов или ионов на второй противоположной поверхности.

Согласно некоторым воплощениям изобретения частицы образуют самоподдерживающуюся структуру.

10 Согласно некоторым воплощениям изобретения частицы имеют форму порошка и содержатся в поддерживающей конструкции.

Согласно некоторым воплощениям изобретения результирующий заряд передается от одной стороны дисперсной структуры к противоположной ее стороне без приложения внешнего напряжения.

15 Согласно аспекту некоторых воплощений настоящего изобретения предлагается способ энергоснабжения систем, приводящихся в действие электричеством. Способ включает присоединение систем, приводимых в действие электричеством, к упомянутому электрическому генератору.

Согласно некоторым воплощениям изобретения частицы являются непористыми.

20 Согласно некоторым воплощениям изобретения частицы являются пористыми. Согласно некоторым воплощениям изобретения частицы являются набухающими. Согласно некоторым воплощениям изобретения частицы являются не набухающими. Согласно некоторым воплощениям изобретения частицы имеют покрытие. Согласно некоторым воплощениям изобретения частицы не имеют покрытия.

25 Согласно некоторым воплощениям изобретения частицы имеют среднюю толщину менее чем 1 мкм.

Согласно некоторым воплощениям изобретения наибольший размер частицы составляет менее чем 1 миллиметр.

30 Согласно некоторым воплощениям изобретения пустоты между частицами сохраняются с помощью прокладок.

Согласно некоторым воплощениям изобретения пустоты между частицами сохраняются с помощью выступающих наружу неровностей.

Согласно некоторым воплощениям изобретения частицы в основном пластинчато-подобные.

35 Согласно некоторым воплощениям изобретения частицы в основном распределены таким образом, что имеют единообразную ориентацию.

Согласно некоторым воплощениям изобретения частицы выполнены из материала, выбранного из группы, содержащей: металлы; полуметаллы; сплавы истинные или легированные, неорганические или органические; полупроводники; диэлектрические материалы; истинные или легированные полимеры; проводящие полимеры; слоистые материалы; керамические материалы; оксиды; оксиды металлов; соли; краун-эфиры; органические молекулы; четвертичные аммониевые соединения; керметы; стекло и кремниевые соединения; и любую их комбинацию.

40 Согласно некоторым воплощениям изобретения частицы выполнены из материала, выбранного из группы, содержащей: стекло, вермикулит, расщепленный вермикулит, вспученный вермикулит, перлит, флогопитовую слюду, графен, графит, оксид графита, восстановленный оксид графита, алюминий и алюминий, покрытый диоксидом кремния.

Согласно некоторым воплощениям изобретения структура заключена в герметичную

оболочку, сконструированную таким образом, чтобы содержать совместимую газовую среду.

Согласно некоторым воплощениям изобретения газовая среда выбрана из группы, содержащей: воздух, аргон, хлор, диэтиламин, гелий, хлороводород, криптон, метан, 5 неон, азот, диоксид азота, трифторид азота, октафторпропан, диоксид серы, гексафторид серы, сульфурилфторид, тетрафторметан, водяной пар, ксенон, и их комбинации.

До тех пор, пока не определено иначе, все технические и/или научные термины, используемые в настоящей заявке, имеют то же значение, что понимается под ними средним специалистом в той области, к которой относится настоящее изобретение.

10 Типичные способы и/или материалы для осуществления воплощений настоящего изобретения описаны ниже, хотя могут быть использованы способы и материалы, подобные или эквивалентные описанным в настоящей заявке. В дополнение, материалы, способы и примеры являются только иллюстративными и не предназначены для ограничения.

15 КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Некоторые воплощения изобретения описаны в настоящей заявке только в виде примера со ссылкой на сопровождающие чертежи и рисунки. Здесь конкретными ссылками на чертежи подробно подчеркивается, что конкретно показано с помощью 20 примеров для целей иллюстративного обсуждения раскрытых воплощений изобретения.

В этой связи описание, рассматриваемое совместно с чертежами, делает очевидным для специалиста в данной области, как могут быть осуществлены на практике воплощения настоящего изобретения. На чертежах:

На Фиг.1 схематично изображена ячейка для генерирования электрической энергии в соответствии с различными воплощениями настоящего изобретения.

25 На Фиг.2А-2Е схематично изображены устройства, содержащие дисперсную структуру в соответствии с различными воплощениями настоящего изобретения для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую энергию.

Фиг.3А представляет собой блок-схему способа изготовления дисперсной структуры в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения.

30 На Фиг.3В-3С схематично изображены способы модификации поверхности в присутствии электрического поля в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения.

Фиг.4 представляет собой блок-схему способа изготовления дисперсной структуры из суспензии в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения.

35 Фиг.5 представляет собой блок-схему способа изготовления дисперсной структуры из порошка в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения.

На Фиг.6А-6С схематично изображены способы, приемлемые для запрессовывания порошка в поддерживающее устройство в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения.

40 На Фиг.7 схематично изображена экспериментальная установка, используемая для измерения тока, генерируемого дисперсной структурой в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения.

На Фиг.8 показан ток в виде функции от времени, измеренный при нескольких температурах в процессе эксперимента, осуществленного в соответствии с некоторыми 45 воплощениями настоящего изобретения.

На Фиг.9 показан ток в виде функции от температуры, измеренный для нескольких структур, активированных различными способами в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения.

На Фиг.10 показан ток в виде функции от напряжения разомкнутой цепи, измеренный при различных температурах для различных структур в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения.

На Фиг.11 показан ток в виде функции от времени, измеренный в процессе эксперимента, осуществленного в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения, для двух положений структуры.

На Фиг.12А-12I показаны микрофотоснимки поперечных разрезов и видов сверху дисперсных структур, изготовленных в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение в некоторых его воплощениях относится к преобразованию энергии, а более конкретно, но не исключительно, к дисперсной структуре, устройству и способу для генерирования электрической энергии. Некоторые воплощения относятся к способу, пригодному для изготовления дисперсной структуры, которая может быть заключена в устройство для генерирования электрической энергии.

Должно быть понятно, что изобретение в этой заявке необязательно ограничивать подробностями конструкции и расположением компонентов, и/или способами, изложенными в последующем описании и/или показанными на чертежах, и/или в примерах. Изобретение может иметь другие воплощения, или может быть выполнено практически или осуществлено различными путями. Кроме того, хотя авторы настоящего изобретения уверены в том, что теоретические объяснения, приведенные для осуществления различных воплощений, верны, описанные и заявленные устройства и способы не зависят от описанной теории. Различные воплощения необязательно взаимоисключающие, поскольку некоторые воплощения могут быть скомбинированы с одним или более другими воплощениями для создания новых воплощений. Для ясности, конкретные элементы в некоторых чертежах изображены без соблюдения масштаба. Чертежи не должны рассматриваться как описания проектных чертежей.

Теперь что касается чертежей. На Фиг.1 изображено ячеечное устройство 10 для генерирования электрической энергии в соответствии с различными типичными воплощениями настоящего изобретения. Ячеечное устройство 10 может быть заключено в дисперсную структуру (см. Фиг.2А-Е). Ячеечное устройство 10 включает пару расположенных на расстоянии друг от друга поверхностей 12 и 14 и может содержать совместимую газовую среду 16 между поверхностями 12 и 14. Пространство между поверхностями называется в настоящей заявке пустотой или зазором. Поверхности 12 и 14 являются частями подложек 32 и 34 соответственно или поддерживаются этими подложками. Молекулы газа 18 (также обозначенные римскими цифрами от I до VI) переносят заряд от первой поверхности 12 ко второй поверхности 14. Движение молекул газа вызывается их тепловой энергией и определяется температурой газа. Температура газа поддерживается тепловой энергией 22, подаваемой из теплового резервуара 20, как дополнительно подробно описывается здесь далее.

На схематическом изображении Фиг.1 в процессе взаимодействия с поверхностью 12 электрически нейтральная или заряженная молекула газа I получает по меньшей мере один отрицательный заряд от поверхности 12, давая в результате молекулу II, которая покидает поверхность 12 после взаимодействия с ней. Когда электрически заряженная или нейтральная молекула газа III подходит к поверхности 14 и вступает с ней во взаимодействие, поверхность 14 получает по меньшей мере один отрицательный заряд от молекулы, давая в результате молекулу IV, которая покидает поверхность 14 после взаимодействия с ней. Исходящая молекула II фактически является той же

молекулой, что и входящая молекула I, за исключением ее заряда. Аналогично исходящая молекула IV фактически является той же молекулой, что и входящая молекула III, за исключением ее заряда. Когда молекула газа II пересекает зазор между поверхностями 12 и 14 и передает заряд между двумя поверхностями, цифрами II и III
 5 указана одна и та же молекула газа, включая заряд. Когда молекула IV пересекает зазор и передает заряд между двумя поверхностями, цифры IV и I могут указывать на одну и ту же молекулу газа, включая заряд.

Когда любые две нейтральные или заряженные молекулы газа V и VI сталкиваются в зазоре между двумя поверхностями, эти молекулы могут передавать электрический заряд между собой. Молекулы V и VI могут взаимодействовать с поверхностью 12
 10 таким же образом, что и молекула газа I в ранее описанном процессе, или с поверхностью 14 таким же образом, что и молекула III. Молекулы, покидающие поверхность, также могут сталкиваться с дополнительными молекулами газа внутри зазора. Например, молекула II, покидающая поверхность 12 может не напрямую
 15 пересекать зазор к поверхности 14, сталкиваясь в промежутке с промежуточными молекулами газа как в процессе, описанном для молекул V и VI, которые в свою очередь передают отрицательный заряд поверхности 14.

Таким образом, первая поверхность служит в качестве поверхности донора электрического заряда, а вторая поверхность служит в качестве поверхности приемника
 20 электрического заряда. Может быть также обратная ситуация с первой поверхностью, служащей в качестве приемника электрического заряда, и второй поверхностью, служащей в качестве поверхности донора электрического заряда.

Использованный в настоящей заявке термин «совместимый газ» относится к газовой среде, имеющей молекулы, обеспечивающие передачу заряда между двумя
 25 поверхностями путем получения или потери заряда в процессе взаимодействия этих молекул с поверхностями.

Здесь и далее «молекула газа» включает и нейтральные молекулы газа, и ионы газа, имеющие отрицательный или положительный заряд.

Молекулы газа могут передавать результирующий отрицательный заряд от
 30 поверхности 12 к поверхности 14 напрямую или не напрямую, посредством взаимодействия между молекулами газа в зазоре между двумя поверхностями. В этом процессе передачи заряда поверхность 12 становится положительно заряженной, а поверхность 14 становится отрицательно заряженной. Таким образом, создается разность потенциалов между поверхностями. Эта разность потенциалов может быть
 35 использована путем подсоединения нагрузки 24 (например, с помощью электрических контактов 26) к поверхностям. Электрический ток i течет от поверхности 12 к поверхности 14 через нагрузку. Таким образом, изолированная ячейка 10 может производить электрический ток, а множество таких ячеек может быть заключено в структуру и, в конце концов, в устройство - источник энергии, которое подает
 40 электрический ток в цепь, электрические бытовые приборы или иную нагрузку.

Взаимодействие между молекулами и поверхностями может быть моментальным, например, посредством процесса упругого или неупругого соударения, или длительным, например, посредством процесса адсорбции-десорбции в соответствии с идеями, изложенными в международной заявке, опубликованной под № WO 2010/023669 A2,
 45 содержимое которой включается сюда путем ссылки.

Использованные здесь термины «процесс адсорбции-десорбции» или «процесс передачи заряда адсорбцией-десорбцией» означают процесс, в котором молекула вначале адсорбируется поверхностью в течение достаточно долгого времени так, что

молекула теряет значительную часть своей кинетической энергии и в дальнейшем десорбируется с поверхности, и в котором результирующий заряд молекулы до адсорбции отличается от результирующего заряда молекулы после десорбции.

В некоторых процессах адсорбции-десорбции молекула и поверхность находятся в тепловом равновесии в течение временного интервала, во время которого молекула адсорбируется. Во время адсорбции электронная волновая функция поверхности включает в себя электронные волновые функции всех молекул на поверхности, включая те, которые были адсорбированы поверхностью. Обычно, но необязательно, адсорбированные молекулы находятся в крайнем наружном молекулярном слое поверхности.

Термин «моментальный процесс» между молекулой и поверхностью относится к процессу, в котором молекула газа находится достаточно близко к поверхности, чтобы обеспечить передачу заряда между поверхностью и молекулой, и в котором время процесса достаточно коротко, в отличие от времени, требуемого для достижения теплового равновесия между молекулой и поверхностью.

Одним из типов моментального процесса является соударение. Говорят, что молекула газа и твердая поверхность находятся в соударении, если есть, по меньшей мере, частичное пространственное перекрытие между электронной волновой функцией молекулы и электронной волновой функцией поверхности. Обычно молекула газа и поверхность рассматриваются пребывающими в соударении, когда расстоянием между центром молекулы газа и центром крайнего наружного атома твердой поверхности составляет менее чем 10 Ангстремов или альтернативно менее чем 5 Ангстремов (в зависимости от конкретных материала поверхности и газа, используемых для выполнения ячейки).

Соударение называют «упругим», если кинетическая энергия до соударения равна кинетической энергии после соударения, и «неупругим», если кинетическая энергия до соударения больше, чем кинетическая энергия после соударения. Соударение между молекулами и поверхностью может быть упругим или неупругим.

При любом вышеизложенном варианте развития событий специалист в данной области поймет, что в процессе поверхность 12 станет положительно заряженной, а поверхность 14 - отрицательно заряженной, как показано на Фиг.1. Таким образом, в соответствии с некоторыми предпочтительными воплощениями настоящего изобретения, молекулы газа служат посредниками передачи отрицательного заряда от поверхности 12 к поверхности 14 и/или передачи положительного заряда от поверхности 14 к поверхности 12.

В различных типичных воплощениях изобретения передача заряда от поверхности 12 к молекулам и от молекул к поверхности 14 обеспечивается передачей электронов. Таким образом, в этих воплощениях молекулы получают электроны от поверхности 12 и передают электроны поверхности 14.

В различных типичных воплощениях изобретения, кинетическая энергия молекул газа обуславливается только температурой газа. В этих воплощениях не требуется никакого дополнительного устройства (такого как внешний источник напряжения) для поддержания движения молекул газа, полностью обуславливаемого тепловой энергией. Более того, в процессе взаимодействий газа с рабочими поверхностями, в отличие от топливных ячеек, такие взаимодействия не приводят к необратимым химическим реакциям и газ не расходуется в процессе.

Когда ячейочное устройство достигает установившегося состояния, количество заряда, проходящее через нагрузку, приблизительно равно количеству заряда, предаваемому

соответствующей поверхности молекулами газа, и для данной нагрузки и температуры разность потенциалов между поверхностями является приблизительно постоянной. Небольшие разницы температур между поверхностями, даже если они присутствуют, не играют значимой роли в механизме передачи заряда, описанном выше. Присутствие
 5 разницы температур, однако, необязательно исключается в соответствии со всеми воплощениями.

Присутствие заряда на поверхностях 12 и 14 создает электрический потенциал, который ставит барьер для молекул, передающих заряд от одной поверхности к другой. Это проявляется в виде сил притяжения, действующих со стороны поверхности 12 или
 10 14 на противоположно заряженные молекулы, и в виде сил отталкивания на также заряженные молекулы, поскольку они отталкиваются от соответствующих им по заряду поверхностей.

В термически изолированных условиях передача зарядов молекулами, отскакивающими от поверхностей (и, тем самым, преодолевающими потенциальный
 15 барьер), будет непрерывно снижать среднюю кинетическую энергию молекул газа, охлаждая в результате газовую среду до температуры, при которой кинетическая энергия молекул газа больше не будет позволять преодолевать потенциальный барьер. Однако поскольку устройство 10 находится в термической связи с тепловым резервуаром 20, тепловая энергия 22 непрерывно подается к газовой среде, таким образом восполняя
 20 кинетическую энергию молекул газа. Тепловой резервуар 20 может, например, быть средой, в которой действует устройство 10 (например, естественной средой), и тепловая энергия может подводиться к устройству 10 с помощью теплопроводности, конвекции и/или излучения, и, в свою очередь, передаваться газовой среде.

Как только разность потенциалов между поверхностями достигает установившегося
 25 состояния, передача заряда может быть подавлена электрическим полем, которое создано после накопления заряда на поверхностях. Когда ячеечное устройство 10 подсоединено к нагрузке 24, накопленные заряды проводятся от поверхностей через нагрузку, тем самым позволяя процессу передачи зарядов продолжаться. В результате электрический ток, протекающий через нагрузку, нагревает или совершает другую
 30 полезную работу на нагрузке. Таким образом, по меньшей мере, часть тепловой энергии, переданной от резервуара 20 газовой среде 16, используется нагрузкой 24 для выполнения полезной работы.

Направление, в котором молекулы покидают поверхность, зависит от многих параметров, таких как вектор скорости (т.е. скорость и направление) молекулы
 35 подходящей к поверхности и тип взаимодействия между молекулой и поверхностью (например, число, расположение и ориентация атомов поверхности, участвующих в столкновении). Как только молекула газа покидает поверхность в конкретном направлении, она проходит определенное расстояние до тех пор, пока не сталкивается с поверхностью или другой молекулой газа и не меняет направление. Среднее расстояние
 40 между двумя последовательными столкновениями молекулы газа называется средним свободным пробегом и обозначается греческой буквой λ . Значение λ зависит от диаметра молекулы, давления газа и температуры. В различных типичных воплощениях изобретения для данных давления и состава газа зазор d между поверхностями достаточно мал для того, чтобы ограничить число межмолекулярных столкновений.
 45 Эта конфигурация повышает возможность того, чтобы молекулы, обладающие достаточной энергией, успешно пересекли зазор без столкновения с другими молекулами газа.

Помимо снижения числа межмолекулярных столкновений, достаточно малый зазор

также снижает потенциальный барьер зеркального заряда, образованный взаимодействием между заряженными молекулами и поверхностями, как описано в международной заявке, опубликованной под № WO 2010/023669 A2, содержимое которой включается сюда путем ссылки.

5 Предпочтительно зазор d между поверхностями 12 и 14 имеет порядок среднего свободного пробега молекул газа при рабочих температуре и давлении устройства 10. Например, d может быть меньше 10 кратного среднего свободного пробега, более предпочтительно меньше 5 кратного среднего свободного пробега, более предпочтительно меньше 2 кратного свободного пробега. Например, d может быть
10 приблизительно равным среднему свободному пробегу или меньше его. Обычное значение зазора d между поверхностями 12 и 14 менее чем или около 1000 нм, более предпочтительно менее чем около 100 нм, более предпочтительно менее чем 10 нм, более предпочтительно менее чем или около 2 нм.

Раздел между поверхностями 12 и 14 может поддерживаться более чем одним
15 способом. В некоторых воплощениях настоящего изобретения для поддержания раздела между поверхностями помещается одна или более непроводящая прокладка 28. Прокладка «непроводящая» в том смысле, что она предотвращает существенное перетекание зарядов от одной поверхности к в основном обращенной к ней поверхности, таким образом позволяя существовать электрическому потенциалу в зазоре. Размер
20 прокладки 28 выбирают в соответствии с размером d зазора. Предпочтительно габариты прокладки составляют желаемое разделение. Прокладка, например, может быть наноконструкцией любой формы. Поперечное сечение прокладок в плоскости в основном параллельной поверхностям предпочтительно в среднем существенно меньше или меньше (например, менее чем 10% или менее чем 20%) площади поверхностей 12
25 и 14, настолько, чтобы обеспечить достаточно эффективную открытость одной поверхности другой.

В некоторых воплощениях настоящего изобретения раздел между поверхностями поддерживается посредством выступающих наружу неровностей этих поверхностей (см. Фиг.2В, 2С, 2Е для пояснения). Эти воплощения фактически применимы, когда по
30 меньшей мере одна из поверхностей 12 или 14 выполнена из материала со слабой электропроводностью.

Газ, служащий посредником в передаче заряда между поверхностями в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения, существует при температурах, которые значительно ниже 400°C или ниже 200°C, или ниже 100°C, или ниже 50°C. Еще,
35 в некоторых воплощениях, газ, служащий посредником в передаче заряда, существует также при температурах выше, чем 400°C. Функционирование при температурах ниже 0°C не исключается из объема настоящего изобретения. Хотя для функционирования ячейки или устройства по настоящим воплощениям не требуется никаких экстремальных температурных условий, доля молекул газа с высокой скоростью, способных служить
40 эффективными переносчиками заряда, повышается с ростом температуры.

В различных типичных воплощениях изобретения обе поверхности находятся при температуре, которая ниже чем 30°C и выше 15°C, например, при комнатной температуре (например, около 25 e.g.) или при близких к ней температурах. В некоторых воплощениях изобретения обе поверхности находятся при температуре, которая меньше чем 15°C и
45 выше 0°C, а в некоторых воплощениях изобретения обе поверхности находятся при температуре, которая ниже 0°C.

В различных типичных воплощениях изобретения температуры двух поверхностей отличаются одна от другой не более чем на 50°C или не более чем на 10°C, или не более

чем на 1°C.

Поскольку разность потенциалов между поверхностями создается тепловым движением молекул, служащих в качестве переносчиков заряда от одной поверхности к другой, не требуется поддерживать градиент температур между поверхностями. Таким образом, две поверхности могут быть фактически при одной и той же температуре. В этом состоит отличие от традиционных термоэлектрических преобразователей, в которых испускающий электрод поддерживается при повышенной температуре по сравнению с собирающим электродом, и течение электронов через электрическую нагрузку поддерживается посредством эффекта Сибека. В таких традиционных термоэлектрических конвертерах нет молекул газа, служащих в качестве переносчиков заряда. Напротив, тепловые электроны текут непосредственно от горячего испускающего электрода к холодному собирающему электроду.

Поверхности 12 и 14 могут иметь любую форму. Обычно, как показано на Фиг.1, 2А и 2С, поверхности могут быть в основном плоскими, но неплоское строение также рассматривается (как показано на Фиг.2D-2Е). Поверхности 12 и 14 могут быть выполнены из различных материалов или могут быть выполнены из одного и того же материала с такой модификацией поверхностей, которая позволит молекуле газа, посредством эффекта газа, служащего посредником передачи заряда, приобретать отрицательный заряд (например, путем захвата электрона) при контакте с поверхностью 12 и/или приобретать положительный заряд (например, путем потери электрона) при контакте с поверхностью 14.

Способность газа служить посредником в передаче заряда по настоящим воплощениям объясняется способностью газа и/или поверхностей передавать заряд.

Термин «способность передавать заряд», использованный в настоящей заявке в отношении поверхности, означает способность поверхности передавать заряд молекулам газа или получать заряд от молекул газа, а использованный в отношении молекулы газа, означает способность молекулы газа передавать заряд поверхности или получать заряд от поверхности.

Способность предавать заряд описывает взаимодействие между определенной поверхностью и определенными молекулами газа и отражает вероятность передачи заряда, степень передачи заряда, а также направленность передачи заряда, вызванной взаимодействием. В данной заявке поверхность называют обладающей положительной способностью передавать заряд, если молекула газа положительно заряжает поверхность, и обладающей отрицательной способностью передавать заряд, если молекула газа отрицательно заряжает поверхность. Например, поверхность с положительной способностью передавать заряд является поверхность, теряющая электрон, передавая его молекуле газа, делая молекулу газа нейтральной или образуя связку молекула-электрон. Поверхностью с отрицательной способностью передавать заряд является поверхность, получающая электрон от нейтральной молекулы газа или связки молекула-электрон.

Способность передавать заряд зависит от свойств и поверхности, и газа, участвующих в передаче заряда. Способность передавать заряд может также зависеть от температуры и/или давления газа, поскольку температура и давление оказывают воздействие на кинетическую энергию молекул газа, а также от многих свойств материала, таких как ширина запрещенной энергетической зоны, термическое расширение, проводимость, работа выхода и т.п.. Количественно способность передавать заряд, обозначаемая Θ , может выражаться в единицах измерения энергии. Например, положительная способность передавать заряд может быть обозначена как $\Theta = E_{\text{мин}}^S$, где $E_{\text{мин}}^S$ это

минимальная энергия, требуемая для того, чтобы удалить электрон с поверхности и прикрепить его к нейтральной молекуле газа, а отрицательная способность передавать заряд может быть обозначена как $\Theta = -E_{\text{мин}}^{\text{М}}$, где $E_{\text{мин}}^{\text{М}}$ - это минимальная энергия, 5 требуемая для того, чтобы удалить электрон из нейтральной молекулы газа и передать его поверхности.

Понятно, что когда Θ выражается в единицах измерения энергии, как определено выше, ее значение необязательно идентично энергии, которая требуется для передачи заряда нейтральной молекуле, поскольку передача заряда может также происходить, 10 когда молекулы и/или поверхности уже заряжены. Таким образом, энергия, требуемая для того, чтобы удалить электрон из молекулы газа и связать его с поверхностью, может быть выше или ниже чем $E_{\text{мин}}^{\text{М}}$, а энергия, которая требуется для того, чтобы удалить электрон с поверхности и прикрепить его к молекуле газа, может быть выше или ниже чем $E_{\text{мин}}^{\text{С}}$, как сейчас будет объяснено более подробно. 15

Когда молекула газа положительно заряжена, существует притягивающее кулоновское взаимодействие между молекулой и электроном. Таким образом, работа, выполняемая при удалении электрона с поверхности и при прикреплении его к положительно заряженной поверхности, может быть меньше, чем $E_{\text{мин}}^{\text{С}}$, поскольку 20 молекула склонна к такого рода прикреплению. С другой стороны, работа, выполняемая при удалении электрона из положительно заряженной молекулы и при передаче его поверхности, может быть выше, чем $E_{\text{мин}}^{\text{М}}$, поскольку положительно заряженные молекулы не склонны отдавать электроны.

Ситуация становится противоположной, когда молекула газа заряжена отрицательно. Работа, выполняемая при удалении электрона из отрицательно заряженной молекулы и при передаче его поверхности, может быть меньше чем $E_{\text{мин}}^{\text{М}}$, фактически, как в случае, 25 когда электрон непрочно прикреплен к молекуле. Это происходит потому, что связывающая энергия непрочно связанного электрона ниже, чем связывающая энергия валентных электронов нейтральной молекулы. Работа, выполняемая при удалении электрона с поверхности и при прикреплении его к отрицательно заряженной молекуле может быть выше, чем $E_{\text{мин}}^{\text{С}}$, вследствие отталкивающего кулоновского взаимодействия 30 между электроном и молекулой.

И $E_{\text{мин}}^{\text{С}}$ и $E_{\text{мин}}^{\text{М}}$ зависят от природы поверхности, а также газовой среды. Таким образом, способность передавать заряд, описывающая взаимодействие между данной твердой поверхностью с одной газовой средой, необязательно аналогична способности 35 передавать заряд, описывающей взаимодействие между той же твердой поверхностью с другой газовой средой.

Для некоторых твердых поверхностей способность поверхности передавать заряд находится во взаимосвязи с работой выхода электрона, характерной для этой поверхности. Однако, эти две величины неодинаковы, поскольку работа выхода электрона, характерная для поверхности, определяется как минимальная энергия, 40 требуемая для высвобождения электрона с поверхности (обычно для вакуума), а способность передавать заряд относится к энергии, требуемой для того, чтобы удалить электрический заряд и прикрепить его к молекуле газа, и, таким образом, она зависит от свойств молекулы газа, также как и от свойств поверхности.

Следует заметить, что твердый материал, обладающий определенной работой выхода

электрона в вакууме, может вести себя по-другому в присутствии газовой среды и может проявлять различные контактные разности потенциалов в различных газовых средах. На протяжении настоящего описания и в формуле изобретения термин «способность передавать заряд» описывает поведение определенной твердой поверхности в

5 присутствии определенной газовой среды, а не в вакууме.

В дополнении к работе выхода электрона способность поверхности передавать заряд также зависит от ее диэлектрической постоянной и от способности молекулы газа получать и терять заряд. На эту способность молекулы газа получать и терять заряд влияют сродство к электрону, ионизационный потенциал, электроотрицательность и

10 электроположительность газовой среды, которые, таким образом, находятся в приблизительной взаимосвязи со способностью передавать заряд.

То, что молекулы газа могут обмениваться зарядом с поверхностями, является общепризнанным фактом. В 1922 году К.Н. Kingdon и Irving Langmuir обнаружили, что атомы цезия, сталкивающиеся с вольфрамовой нитью, становятся положительно

15 заряженными (Proceedings of The 24th meeting of the American Physical Society, Cambridge, Massachusetts, 1922, page 381).

Передача заряда между молекулами газа и поверхностями (а следовательно, и способность передавать заряд) может быть охарактеризована различными методами.

Одним из известных методов является поверхностная ионизация (ПИ), при которой

20 адсорбированные молекулы, находящиеся в тепловом равновесии с первой поверхностью электрода, десорбируются в виде ионов и собираются вторым электродом для того, чтобы создать ток (E.Ya.Zandberg and N.I.Ionov, "Surface Ionization", Israel program for scientific translations, Jerusalem, 1971). Вторым методом является

25 гипертермическая поверхностная ионизация (ГПИ). В этом методе молекулы с высокой скоростью (т.е. обладающие кинетической энергией выше средней тепловой энергии) ионизируются во время того, как они испускаются с первой поверхности и собираются

30 второй поверхностью, для того чтобы создать электрический ток (Albert Danon and Aviv Amirav, "Surface-Molecule electron transfer: I₂-Diamond scattering at 1-12 eV", Physical Review Letters, 61, 2961 (1988)). И в ПИ, и ГПИ методе к двум электродам прикладывается

напряжение для того, чтобы переместить ионы от одного ко второму электроду. Амплитуда и направление тока, измеренные на втором электроде, коррелируются со способностью передачи заряда между материалом первого электрода и молекулами

35 газа, десорбирующимися с него или испускающимися им.

Другая методика для оценки способности передавать заряд тестируемого материала конкретному газу описывается в примере 2 международной заявки, опубликованной под № WO 2010/023669 A2, содержимое которой включается сюда путем ссылки.

Вне зависимости от того, измеряется ли непосредственно способность передавать заряд, или замещающий ее параметр (например, работа выхода электрона), значение

40 способности передавать заряд или замещающего ее параметра описывает различия взаимодействия поверхностей 12 и 14 с газовой средой.

В различных воплощениях изобретения способность передавать заряд, описывающая взаимодействие поверхности 12 с газовой средой, положительная. Обычно, но необязательно, способность передавать заряд, описывающая взаимодействие

45 поверхности 14 с газовой средой, отрицательная. Считается, что достаточно того, чтобы была положительной только способность поверхности 12 передавать заряд, поскольку если молекула, имеющая свободно прикрепленный электрон сталкивается с поверхностью 14 или адсорбируется ею, имеется значительная вероятность передачи электрона поверхности 14, даже если способность поверхности 14 передавать заряд

нейтральным молекулам неотрицательна.

Для каждой поверхности соответствующая способность передавать заряд может быть достигнута продуманным выбором газовой среды и материалов, из которых выполняются поверхности 12 и 14 (которые могут быть поверхностными модификациями подложек 32 и 34). Подложки, выполненные из приемлемых материалов, могут использоваться без какой-либо модификации. Альтернативно, как только подложка выбрана, соответствующая поверхность, в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения, может быть модифицирована или покрыта таким образом, чтобы повысить, или снизить способность передавать заряд до желаемого уровня.

Модификация поверхности может включать изменение поверхности подложки, добавление материала или материалов на поверхность подложки, удаление материала или материалов с поверхности или комбинацию этих операций.

Изменение поверхности подложки может включать химические взаимодействия, включая, но не ограничиваясь, окисление или восстановление, и химические или физические адсорбционные процессы, включая гальванизацию или нанесение покрытия, как дополнительно подробно объясняется далее.

Добавление материала или материалов на поверхность может включать без ограничения нанесение покрытия в один или более слоев, адсорбцию молекул или атомов в один или более слоев и т.п. В некоторых воплощениях материал, который образует соответствующую поверхность, непосредственно покрывает подложку. В некоторых воплощениях наносят один или более подслоев, расположенный между подложкой и материалом, образующим соответствующую поверхность. Если модификация включает добавление материала, расположенный под покрытием материал подложки может быть еще и частью поверхности, и участвовать в процессе передачи заряда.

Удаление материала или материалов с поверхности включает без ограничения методы взрывной литографии, травление и т.п. Любая из этих модификаций поверхности может быть названа в настоящей заявке активацией поверхности или просто активацией.

Обратимся теперь к Фиг.2А-2Е, на которых изображено устройство источника энергии 40 в соответствии с различными типичными воплощениями настоящего изобретения. Устройство 40 включает множество ячеек 10, в каждой из которых имеется пара поверхностей 12 и 14, описанных выше, и зазор между поверхностями для размещения газовой среды (для пояснения см. позицию 16 на Фиг.1). Посредством газа, служащего посредником в эффекте передачи заряда, молекулы газовой среды переносят отрицательный заряд от поверхности 12 к поверхности 14 и/или положительный заряд от поверхности 14 к поверхности 12, как дополнительно подробно пояснено выше.

Ячейки 10 взаимосвязаны между собой таким образом, что позволяют току течь между прилегающими, последовательно соединенными ячейками. Предпочтительно ячейки компоуются группой и параллельно. Групповая компоновка обеспечивает повышенное выходное напряжение по сравнению с одной ячейкой, а параллельная компоновка обеспечивает повышенный ток. Взаимосвязи можно получить из слоистого, упорядоченного или случайного распределения и/или ориентации поверхностей частиц, содержащих ячейки.

Использованный здесь термин «серийно соединенные ячейки» относится к ячейкам, расположенным таким образом, что ток течет от одной ячейки к прилегающей ячейке и через нее.

Итоговое напряжение устройства представляет собой сумму напряжений по направлению группы, а итоговый ток определяется поверхностью передачи в поперечном направлении.

На изображениях, показанных на Фиг.2А-2Е, устройство 40 содержит множество частиц 44, распределенных таким образом, чтобы образовывать дисперсную структуру. Частицы 44 служат в качестве подложек 32 и 34 (показаны на Фиг.1).

Использованный здесь термин «множество» относится к числу, которое лежит в диапазоне от более чем тысячи единиц до неопределенного большего числа, например, частиц.

Термин «дисперсный», использованный в настоящей заявке, означает содержащий частицы, которые меньше чем электроды, и чей наибольший размер самих по себе меньше чем 5 мм, предпочтительно меньше чем 1 мм, более предпочтительно меньше чем 0,1 мм, а наиболее предпочтительно менее чем 0,01 мм. По толщине единичные частицы могут быть меньше чем 10 мкм, предпочтительно меньше чем 100 нм, более предпочтительно меньше чем 1 нм, а наиболее предпочтительно меньше или равны 0,3 нм. Такие частицы могут быть любой формы, включая, но не ограничиваясь, неправильную, сферическую, сфероидную, продолговатую, плоскую, слоистую или пластинчато-подобную. Предпочтительной является плоская форма (например, пластинчато-подобная) для того, чтобы обеспечить относительно большую поверхность взаимодействия между газом и частицами. Частицы могут быть отделены одна от другой или могут быть частично соединены (например, связанными, касающимися или иначе совместно связанными) и частично разъединены.

Распределение частиц в дисперсной структуре может быть случайным или они могут располагаться в каком-либо порядке. Например, в некоторых воплощениях частицы могут быть уложены послойно; в некоторых воплощениях частицы располагаются послойно, но вместо того, чтобы быть уложенным один на другой, каждый слой состоит из множества частиц, которые могут быть разделенными по бокам одна от другой и/или наложенными внахлест одна на другую; а в некоторых воплощениях частицы распределяются случайно или в соответствии с произвольным трехмерным распределением в объеме между электродами. Термин «дисперсная структура», использованный в настоящей заявке, охватывает все эти воплощения, включая все их комбинации или субкомбинации. Структура необязательно должна быть жесткой.

Частицы 44 распределяются в объеме 60, ограниченном двумя электродами 46 и 48. В некоторых воплощениях электроды 46 и 48 являются плоскими или близкими по форме к плоским и могут иметь разделяющие выступы или неровности, указанные выше. Молекулы газа (не показаны, для пояснения см. позицию 18 на Фиг.1) находятся в тепловом движении в межчастичных пустотах 62.

В некоторых воплощениях частицы распределяются в объеме 60 послойно, а в некоторых воплощениях частицы распределяются в объеме 60 не послойно.

В некоторых воплощениях настоящего изобретения, по меньшей мере, часть частиц 44 в основном пластинчато-подобные.

Использованный в настоящей заявке термин «пластинчато-подобные частицы» относится к частицам, чей размер по толщине, по меньшей мере, в X раз меньше, чем размер по длине, где X равно 10 или 100.

Пластинчато-подобные частицы могут быть распределены в объеме 60 как в единообразной, так не в единообразной ориентации.

Использованный в настоящей заявке термин «единообразная ориентация» относится к структурной конфигурации, при которой более чем 50% частиц ориентировано в основном параллельно или под небольшим углом (например, самое большее 30° или самое большее 20°) одна к другой или к внешним электродам 46 и 48.

Использованный в настоящей заявке термин «не единообразная ориентация»

относится к структурной конфигурации, при которой для любой воображаемой плоскости в структуре по меньшей мере 50% частиц отклонено по отношению к этой плоскости на угол по меньшей мере 30°.

Пластинчато-подобные частицы могут быть частицами, содержащими единственный слой или множество слоев. Термин «поверхность», использованный в настоящей заявке, относится к самому внешнему слою, который может действовать как одна из поверхностей ячейки. Каждая пластинчато-подобная частица может иметь две плоские или близкие по форме к плоским поверхности, которые предпочтительно имеют различные способности передавать заряд, изображенные на Фиг.2А разной штриховкой. Для ясности представления эти различные способности передавать заряд не изображены на Фиг.2 В-2Е. Несколько предпочтительных методик для обеспечения частиц на противоположных поверхностях различной способностью передавать заряд описаны в настоящей заявке выше и приводятся в качестве примеров в разделе Примеры далее.

Несмотря на то, что некоторые воплощения изобретения описываются со ссылкой на пластинчато-подобные частицы, следует понимать, что более подробные ссылки на пластинчато-подобные частицы не следует интерпретировать как ограничивающие каким-либо образом объем изобретения. Как показано на Фиг.2А-2Е, дисперсная структура может быть образована частицами любой формы, включая, без ограничения, неправильную, сферическую, сфероидную, продолговатую, плоскую, слоистую и пластинчато-подобную. Для любой из этих форм, противоположные поверхности могут иметь различные способности передавать заряд. Эта конфигурация обеспечивает то, что поверхности частиц, располагающиеся друг напротив друга через зазор, имеют различные способности передавать заряд, тем самым способствуя процессу передачи заряда газом, служащим посредником в этой передаче. В некоторых воплощениях (см., например, Фиг.2А, 2В, 2D и 2Е), частицы 44 образуют самоподдерживающуюся дисперсную структуру, а в некоторых воплощениях (см., например, Фиг.2С) частицы содержатся в поддерживающей сборке 52. Плоские стенки механического контейнера могут быть образованы в основном электродами 46 и 48. Боковая(-ые) стенка(-и) 54 контейнера 52 предпочтительно электрически непроводящие и необязательно представлены. Несмотря на то, что дисперсная структура, содержащаяся внутри механического контейнера изображена на Фиг.2С с частицами, разделенными с помощью неровностей 50, это необязательно имеет место, поскольку межчастичные пустоты могут также поддерживаться непроводящими прокладками 28, как дополнительно подробно объяснено в настоящей заявке выше и схематично изображено на Фиг.2А и 2D.

Частицы 44, которые могут рассматриваться как множество передающих заряд элементов, способствующих передаче заряда между электродами 46 и 48, могут быть разъединены одна от другой, или могут быть частично соединены и частично разъединены. Конкретные пористые материалы, например, могут рассматриваться как содержащие множество передающих заряд элементов, которые частично соединены и разъединены, с, по меньшей мере, частично газопроницаемыми внутренними пустотами.

В соответствии с воплощениями изобретения поверхности частиц и передающие заряд элементы могут «противостоять» одна другой или «быть в основном обращенными» друг к другу. Ни один из использованных здесь терминов не требует конкретного угла расположения. Напротив, термины «противоположные» и «в основном обращенные друг к другу», когда используются, относятся к поверхностям прилегающих частиц или других передающих заряд элементов, включая любое расположение, где существует путь между поверхностями. В виду этого, например, несмотря на то, что

прилегающие частицы, изображенные на Фиг.2D, круглые, между прилегающими поверхностями различных частиц существуют пути, и, вследствие этого, прилегающие поверхности противостоят одна другой и в основном обращены одна к другой.

Аналогично, несмотря на неправильный или несколько случайный угловатый характер поверхностей, изображенных на Фиг.2Е, поверхности прилегающих частиц по-прежнему называются противоположными одна другой или в основном обращенными одна к другой, поскольку между поверхностями существует путь электрона. Типичный пример такого пути показан стрелочкой 56.

При работе одна из поверхностей каждой пары частицы передает отрицательный заряд, по меньшей мере, некоторым молекулам газа, а противоположная поверхность, расположенная через зазор, получает отрицательный заряд от, по меньшей мере, некоторых заряженных молекул газа, как дополнительно подробно объяснено выше. В дополнение к передаче заряда посредством газа, может существовать также проводимость заряда через частицу по направлению толщины. Последняя из указанных проводимостей заряда устанавливается за счет электропроводности частиц, которая определяется геометрией (в частности, толщиной) и проводимостью частиц. Следует заметить, что если частицы очень тонкие, даже материалы, полагающиеся в основном как непроводящие, могут рассматриваться как проводящие. Предпочтительные значения проводимости, приемлемые для конкретных воплощений, приводятся ниже.

Частицы между электродами 46 и 48 образуют дисперсную структуру, которая может рассматриваться как распределение большого числа ячеек, подобных ячейке 10. Удельная мощность устройства повышается с увеличением общей активной поверхности, которая приблизительно равна сумме активных поверхностей частиц.

Использованный здесь термин «активные поверхности» означает те поверхности частиц, которые противостоят одна другой и участвуют в процессе передачи заряда, а именно которые взаимодействуют с газом и передают или получают результирующий заряд от молекул.

В зависимости от размеров и геометрии частиц пригодные для использования устройства могут иметь плотность частиц, находящуюся в диапазоне от нескольких тысяч частиц на кубический сантиметр в случае крупнозернистых частиц до предпочтительно сотен миллионов частиц на кубический сантиметр в случае очень мелких частиц. Для данных частиц идеально, если поверхность на одной стороне частицы служит в качестве донора электронов одной ячейки, поверхность на другой стороне частицы служит в качестве приемника электронов другой ячейки, а сама по себе частица служит в качестве электрической взаимосвязи между двумя ячейками. Обращенные внутрь поверхности электродов 46 и 48 предпочтительно также служат в качестве поверхности-донора электронов и поверхности-приемника электронов соответственно, так, что газ, служащий посредником в передаче заряда, также присутствует между этими электродами и частицами, непосредственно прилегающими к электродам.

Альтернативно в некоторых воплощениях поверхности электродов находятся в тесном контакте с поверхностями прилегающих частиц (то есть, между ними фактически нет зазора), как в случае электродов, наносимых на структуру путем нанесения покрытия, напыления или металлизации в вакууме. Таким образом, электрический заряд переносится от одного электрода к другому через частицы, тем самым создавая разность потенциалов между электродами, необязательно, в отсутствие каких-либо внешних источников напряжения. Электроды 46 и 48 могут быть соединены с внешней нагрузкой 24.

Когда число частиц велико, а размер отдельных частиц мал необязательно, чтобы

все частицы участвовали в процессе передачи заряда. В некоторых воплощениях настоящего изобретения для каждой частицы части способность передавать заряд в основном одна и та же для всех поверхностей частицы. Эти воплощения являются типичными, но не исключительными, для дисперсной структуры, изготовленной в соответствии с некоторыми методами, описанными ниже. Одним из примеров является ситуация, в которой две или более прилегающих частицы не имеют пустоты между ними. Другим примером является ситуация, в которой зазор между двумя прилегающими частицами слишком велик. В этих ситуациях противоположным поверхностям этих частиц необязательно иметь разную способность передавать заряд, и по меньшей мере одна из этих частиц может иметь в основном одну и ту же способность передавать заряд для всех ее поверхностей.

Теплообмен между газовой средой и тепловым резервуаром 20 поддерживается тепловым движением молекул газа, переносящими заряд между поверхностями каждой ячейки. Теплообмен может осуществляться непосредственно между газом и резервуаром 20 и/или посредством теплопроводности частиц.

В общем, желательно уменьшать или устранять электрический контакт между прилегающими поверхностями в направлении, перпендикулярном поверхностям электродов, для того, чтобы максимизировать общий электрический потенциал структуры и минимизировать обратный ток.

Использованный здесь термин «обратный ток» относится к электрическому току, который возникает вследствие контакта и который противоположен направлению передачи заряда посредством газа. Такой побочный ток снижает общую эффективность устройства.

Обратный ток может создаваться прямой проводимостью между прилегающими частицами и может быть снижен более чем одним способом. В некоторых воплощениях, частицы 44 могут быть разделены прокладками 28, как показано на Фиг.2А. Прокладки 28 являются предпочтительно непроводящими, так что снижается или устраняется обратный ток через эти прокладки.

В некоторых воплощениях, изображенных на Фиг.2В-2Е, пустоты 62 между прилегающими частицами сохраняются за счет неровностей 50, выступающих наружу из направленных друг к друг поверхностей. Общая площадь контакта между поверхностями в основном мала, так, что обратные токи через неровности 50 также малы. Обратный ток дополнительно может быть снижен с помощью выбора одной из лицевых поверхностей, выполненной из слабо проводящего материала.

Также рассматриваются воплощения, в которых некоторые частицы разделены прокладками, а некоторые частицы разделены выступающими наружу неровностями.

Авторы настоящего изобретения считают, что некоторые местные обратные токи могут существовать между прилегающими, недостаточно разделенными частицами. Однако воздействия этих токов на общую разность потенциалов между электродами 46 и 48 полагается незначительным, поскольку местные токи компенсируются передачей заряда посредством газа между другими частицами в устройстве. Поскольку в дисперсной структуре имеется большое число частиц и большое число ячеек, даже значительное число таких локализованных короткозамкнутых ячеек будет оказывать незначительное воздействие на общую эффективность системы.

Устройства 10 и 40 в некоторых воплощениях могут содержать герметичную оболочку 36 для поддержания давления газа и предотвращения утечки или загрязнения газовой среды. Для ясности представления оболочка 36 показана только на Фиг.1А, 2А, 2В, 2D и 2Е, но использование герметичной оболочки предусматривается также и в других

воплощениях, таких, как воплощение, описанное выше со ссылкой на Фиг.2С.

Давление внутри оболочки 36 может отличаться (быть как выше, так и ниже) от давления окружающей среды. Давления внутри оболочки 36 может быть выбрано так, чтобы достигались желаемый средний свободный пробег (выше давление, ниже средний свободный пробег) и/или желаемая теплопроводность (выше давление, выше теплопроводность). Понижением давления в оболочке 36 повышается средний свободный пробег, а повышением давления повышаются число молекул-носителей и теплопроводность. Оптимальное давление устанавливает баланс между этими эффектами для получения максимального тока. В различных типичных воплощениях изобретения давление внутри оболочки 36 ниже, чем 10 атмосфер, несмотря на то, что более высокое давление также предусматривается, в частности, для замкнутых пустот. Фактически, для зазоров нанометрового диапазона, в особенности если используются газы с малым диаметром молекул (такие как гелий), высокая эффективность может быть достигнута при давлении газа сотни атмосфер. В основном для таких малых зазоров верхней предел давления будет определяться соображениями устойчивости к давлению и давлением сжижения газа при рабочих температурах. Предпочтительное давление газа больше одной атмосферы. Обычно давление газа выше чем 1,1 атмосферы, или выше чем 2 атмосферы, или выше чем 3 атмосферы, или выше чем 4 атмосферы, или выше чем 5 атмосфер.

Последующее является описанием способов, приемлемых для изготовления дисперсной структуры в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения.

Понятно, что до тех пор, пока не определено иначе, операции, описанные здесь далее, могут быть выполнены одновременно или последовательно во многих комбинациях или порядках их исполнения. В особенности порядок блок-схем не рассматривается как ограничивающий. Например, две или более операции, присутствующие в последующем описании или на диаграммах в определенном порядке, могут быть выполнены в другом порядке (например, в обратном порядке) или фактически одновременно. Дополнительно, несколько операций, описанных ниже, являются необязательными и необязательно должны быть выполнены.

Обратимся теперь к Фиг.3А, которая представляет собой блок-схему способа изготовления дисперсной структуры в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения.

Способ начинают со стадии 70 и продолжают на стадии 71, на которой частицы вводят между поверхностными электродами. Частицы могут быть в виде сухого порошка или в форме суспензии как дополнительно подробно пояснено ниже. Способ продолжают на стадии 72, на которой частицы или, по меньшей мере, часть из них модифицируют таким образом, что для каждой модифицированной частицы способность передавать заряд одной из ее поверхностей отличается от способности передавать заряд противоположной поверхности. Модификация может осуществляться в жидкой или газовой среде и при любой приемлемой температуре. В некоторых воплощениях модификацию осуществляют при комнатной температуре (например, около 25°C) или при близких к ней температурах. В некоторых воплощениях модификацию осуществляют при температурах, повышенных по сравнению с комнатной температурой (например, при более чем 100°C или при более чем 200°C, или при более чем 500°C, или при более чем 700°C).

Предпочтительно модификацию поверхности осуществляют в присутствии электрического поля, в основном перпендикулярного поверхностям электродов.

Необязательно электрическое поле налагается, как только часть или все межчастичные пустоты заполнены вызывающей модификацию средой. Если частицы представляют собой пластинчатоподобные частицы, находящиеся в единообразной ориентации, электрическое поле также в основном перпендикулярно главным образом плоским поверхностям частиц. Электрическое поле может создаваться приложением к электродам 46 и 48 напряжения или с помощью иной методики, известной из уровня техники. Некоторые из этих методик раскрыты ниже.

Электрическое поле служит в качестве разрушителя симметрии, который обеспечивает асимметричную модификацию противоположных поверхностей и разницу в способности передавать заряд для противоположных поверхностей частиц. Электрическое поле предпочтительно создает условия для процесса, в котором поверхностные свойства по меньшей мере у одной из противоположных поверхностей каждой пары частиц модифицируются.

Ситуация проиллюстрирована на Фиг.3В-3С. На Фиг.3В показана частица 44, имеющая две поверхности 12 и 14 с одной и той же способностью передавать заряд. На Фиг.3С показана та же частица 44 в присутствии электрического поля, в основном показанного стрелкой 38. Электрическое поле разрушает симметрию вдоль направления толщины частицы 44 и способствует процессу, в котором поверхности 12 и 14 приобретают различные способности передавать заряд таким образом, как это будет сейчас объяснено.

При активации электрическим полем обеспечивается один или более последующий механизм модификации поверхностных свойств: (i) химическое взаимодействие на поверхности(-ях) частиц, (ii) изменение поляризации поверхности(-ей) частиц и (iii) перемещение ионов от одной поверхности к другой.

Поскольку требуемая способность передавать заряд может быть достигнута с помощью методик модификации поверхностей, частица 44 может быть выполнена из любого материала, способного проводить достаточный электрический ток, по меньшей мере, в направлении своей толщины, и позволяющего току течь через нагрузку. Достаточная электрическая проводимость может создаваться при использовании подложки, имеющей высокую проводимость (например, выше 10^3 См/м), или подложки, имеющей слабую проводимость (например, ниже 10^{-9} См/м), или подложки, имеющей среднюю проводимость (например, от 10^{-9} до 10^3 См/м), обеспечивающей то, что подложка будет иметь достаточную электропроводность в направлении толщины (т.е. в направлении протекания тока). Таким образом, если подложка является тонкой, она может иметь относительно низкую проводимость и по-прежнему оставаться пригодной для использования в некоторых воплощениях изобретения.

Последующее является описанием нескольких процедур модификации в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения.

В некоторых воплощениях настоящего изобретения перед применением электрического поля дисперсную или слоистую структуру насыщают или приводят в контакт с жидкой средой, содержащей необязательные электроактивные вещества (например, растворенные или суспендированные соли, оксиды, мономеры, поверхностно-активные вещества, красители и т.п.), так, что, по меньшей мере, часть межчастичных пустот заполняется жидкой средой. Жидкая среда может содержать полярный или неполярный растворитель. Если дисперсную структуру изготавливают из суспензии, ее необязательно высушивают перед тем, как насытить ее жидкой средой.

Альтернативно, суспензия сама по себе может содержать электроактивные вещества.

В этом случае структуру необязательно высушивать перед наложением электрического поля.

Если вызывающая модификацию среда является жидкой средой, содержащей электроактивное вещество, химическое взаимодействие на поверхности может включать:

- (i) химическую реакцию (а именно, преобразование химического состава поверхности);
- (ii) адсорбцию на поверхности по меньшей мере одного компонента из электроактивного вещества и/или (iii) повышение концентрации электроактивного вещества или его компонента (например, гальванизацией или электрофорезом). После модификации поверхности в жидкости структуру высушивают.

К структуре предпочтительно прилагают напряжение для того, чтобы создать электрическое поле, в основном перпендикулярное поверхностям электродов. После приложения электрического поля по меньшей мере одна из двух противоположных поверхностей модифицируется и тем самым приобретает способность передавать заряд отличную от способности передавать заряд противоположной поверхности.

Термин «поверхность» использованный здесь в отношении частицы охватывает и всю поверхность частицы, и часть поверхности частицы.

Химическое взаимодействие на поверхности может быть фактической химической реакцией или может быть адсорбцией на поверхности, по меньшей мере, компонента электроактивного вещества, или может быть концентрированием, по меньшей мере, компонента электроактивного вещества вследствие гальванизации или электрофореза, по меньшей мере, составляющей электроактивного вещества. Необязательно жидкая среда может содержать противоположно заряженные типы электроактивных веществ так, что один тип взаимодействует с одной поверхностью в то время, как другой тип взаимодействует с противоположной поверхностью.

Типичные примеры электроактивных веществ, пригодных для настоящих воплощений, включают без ограничения: соли, такие как ацетат цезия ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Cs}$), сульфат марганца (MnSO_4), хлорид никеля (NiCl_2), нитрат никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), неodeканоатные и версататные соли редкоземельных элементов, 2-этилгексаноат церия, пропионат и неodeканоат марганца, 2-этилгексаноат неодима и боратно-неodeканоатные комплексы кобальта; красители, такие как Basonyl® blau 636, Flexo Black и метиловый фиолетовый 2В; оксиды, такие как изопророксид титана, метоксид магния и оксид никеля; поверхностно-активные вещества, такие как барий-(бис(тридецил) сульфосукцинат)₂ и диоктил натрия сульфосукцинат ($\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{NaS}$), и их комбинации. Жидкий носитель может быть органическим растворителем, предпочтительно высокочистым, таким как, но не ограничиваясь, бензол, хлороформ, диметилсульфоксид, этанол, гексан, изопропанол, изопарафиновый углеводород (например, Isopar® L), метанол; деионизированная вода и их комбинациями.

После приготовления дисперсной структуры из суспензии и/или модификации поверхности в жидкости структура может быть высушена. В некоторых воплощениях процедура сушки может привести к усадке общего объема (поверхностей и жидкости) так, что после удаления жидкости расстояние между поверхностями может быть меньше, чем перед сушкой.

В некоторых воплощениях применяют электрохимическую модификацию в газовой среде. В этих воплощениях дисперсная структура контактирует с модифицирующим газом (например, диоксидом азота, трифторидом азота или хлороводородом), предпочтительно при давлении, достаточном для того, чтобы заполнить, по меньшей мере, часть межчастичных пустот газом. Если дисперсная структура формируется из

суспензии, перед контактированием с газом структуру предпочтительно высушивают или частично высушивают. Затем к структуре прилагают напряжение для того, чтобы создать электрическое поле в основном перпендикулярное поверхностям электродов. Некоторые из молекул газа ионизируются (например, за счет взаимодействия электрического поля с поверхностью частиц или по другим механизмам). Эти ионы модифицируют поверхность частиц, с которой они взаимодействуют. Модификация поверхности, вызванная газом, происходит на по меньшей мере одной из двух противоположных поверхностей таким образом, что для каждой модифицированной частицы способность предавать заряд одной поверхности отличается от способности передавать заряд противоположной поверхности. В некоторых воплощениях газ после модификации удаляют из структуры.

Обычно прилагаемое напряжение выбирают таким образом, чтобы создать внутри дисперсной структуры электрическое поле порядка 10^3 - 10^6 В/м. Продолжительность химической модификации поверхности может варьироваться в зависимости от типа частиц, жидкого носителя, электроактивного вещества или газа и от условий, при которых осуществляют модификацию. Обычная продолжительность составляет от нескольких секунд до нескольких часов, хотя в некоторых случаях может потребоваться много часов (например, 12 часов или 24 часа, или 36 часов, или 48 часов).

В некоторых воплощениях применяют электротермическую модификацию в газовой среде. В этих воплощениях к структуре прилагают напряжение для того, чтобы создать электрическое поле, в основном перпендикулярное поверхностям электродов, но не обязательно в присутствии дополнительного жидкого носителя, электроактивного вещества или газа. Если дисперсную структуру формируют из суспензии, перед приложением напряжения структуру предпочтительно высушивают. Напряжение прилагают необязательно при повышенных по сравнению с комнатной температурах. Комбинация высокой температуры и электрического поля вызывает в результате поляризацию молекул на поверхности частиц и/или перемещение ионов по направлению к поверхности частицы таким образом, что на противоположных поверхностях частиц формируются различные распределения заряда. Обычно прилагаемое напряжение выбирают таким образом, чтобы создать внутри дисперсной структуры электрическое поле порядка 10^3 - 10^6 В/м. Обычные температуры, пригодные для электротермической модификации, составляют вплоть до около 800°C .

Авторы настоящего изобретения также предполагают методику, при которой к структуре не прилагают никакого внешнего напряжения. В этих воплощениях дисперсная структура располагается между электродами с различными работами выхода электрона.

Известно, что если два материала с различной работой выхода электрона замыкают накоротко, электроны перетекают с материала с низкой работой выхода электрона на материал с высокой работой выхода электрона для того, чтобы уравнять между двумя материалами уровни энергии Ферми. Характеристическая временная шкала для этого процесса ниже для материалов с низкой проводимостью, чем для материалов с высокой проводимостью. Например, если материалами являются металлы, этот процесс может происходить почти мгновенно. Уравнивание уровней Ферми двух материалов вызывает взаимное приобретение зарядов, при котором материал с низкой работой выхода электрона становится положительно заряженным, а материал с высокой работой выхода электрона становится отрицательно заряженным. Подобным образом такая разница в распределении заряда между прилегающими поверхностями создает электрическое поле, направленное от материала с низкой работой выхода электрона к материалу с высокой работой выхода электрона. Таким образом, свободные положительно

заряженные молекулы между этими поверхностями дрейфуют в направлении поверхности с высокой работой выхода электрона и отдаляются от поверхности с низкой работой выхода. Если дисперсная структура располагается между электродами с разной работой выхода электрона, она, по сути, располагается в электрическом поле, вызывающем в результате поляризации молекул на поверхности частиц и/или перемещение ионов по направлению к поверхностям частиц. Обычно разница в работах выхода электрона для электродов более чем или равна 0,1 эВ при комнатной температуре.

Также рассматриваются воплощения, в которых комбинируют две или более приведенные выше методики модификации. Например, дисперсная структура может иметь электроды, обладающие различной работой выхода электрона, и быть дополнительно электрохимически или электротермически модифицированной.

При любой из вышеприведенных методик модификации поверхности температуру и электрическое поле можно варьировать в процессе модификации. Например, процесс могут начать при высоких температурах и продолжать его при одном и том же электрическом поле до тех пор, пока структура не остынет до комнатной температуры. Другим примером является процесс, в котором электрическое поле повышают, в то время как температуру понижают.

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что любая из вышеприведенных методик модификации поверхности создает разницу в способности передавать заряд на противоположных поверхностях частиц, и тем самым способствует созданию электрической энергии в соответствии с принципами передачи заряда посредством газа. В экспериментах, проведенных авторами настоящего изобретения и демонстрирующих, что методики модификации поверхности по настоящим воплощениям создают устойчивое преобразование тепловой энергии, создавались фактически стабильные токи и поддерживались в течение длительных периодов времени.

Способ заканчивают на стадии 73.

Более подробно способы изготовления дисперсной структуры в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения описаны ниже со ссылками на Фиг.4-6. Фиг.4 представляет собой блок схему способа изготовления дисперсной структуры из суспензии в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения.

Способ начинают на стадии 80 и продолжают до стадии 81, на которой формируют суспензию из частиц и жидкости. Частицы могут быть изготовлены из любого приемлемого материала. Типичные примеры приемлемых частиц включают без ограничения стеклянные хлопья, вермикулит, перлит, MicroLite®, графит, графен, оксид графита (ОГ), восстановленный оксид графита (в-ОГ) и алюминиевые хлопья. Если у частиц высокая проводимость (например, если частицы представляют собой алюминиевые хлопья), их необязательно покрывают тонким слоем (например, 10 нм) с уменьшенной проводимостью, например диоксидом кремния и т.п. Это воплощение, в частности, применяют, если желательно изготовить дисперсную структуру, в которой межчастичные пустоты сохраняются с помощью неровностей.

Жидкость может быть любого типа, который в процессе приготовления суспензии не взаимодействует нежелательным образом с частицами. Типичные примеры жидкостей, пригодных для настоящих воплощений, включают без ограничений: воду (предпочтительно деионизированную воду), органический растворитель (например, хлороформ, этанол, изопропанол и т.д) и уксусную кислоту. Концентрация частиц в жидкости обычно составляет вплоть до 10% по весу. Перед смешением частицы могут

быть подвергнуты обработке, выбранной для того, чтобы увеличить их смачиваемость и/или снизить их слипаемость. Такая обработка может включать химическую обработку, механическую обработку, отмывку и т.п.

Способ продолжают до стадии 82, на которой суспензию наносят на подложку для того, чтобы сформировать плоскую поверхность на подложке. Этот процесс нанесения покрытия, формования или отливки может быть осуществлен любым приемлемым способом, известным из уровня техники, включая без ограничения нанесение покрытия центрифугированием, центробежную отливку, нанесение покрытия с удалением излишков прутком, нанесение покрытия реверсивным валиком, шаберное покрытие, нанесение покрытия напылением и т.п. В некоторых воплощениях суспензию формуют или экструдируют. В этом случае нанесение на подложку необязательно.

В альтернативных воплощениях суспензия может быть изготовлена с помощью образования частиц in-situ в жидкости (например, посредством золь-гель взаимодействия, полимеризации, кристаллизации, осаждения и т.п.).

В некоторых воплощениях процесс требует приложения механического давления. Например, высоковязкие суспензии могут быть помещены в форму, в которой суспензию подвергают механическому давлению, прилагаемому по меньшей мере к одной из поверхностей формы так, чтобы образовать из суспензии плоскую поверхность. Стенки формы, включая по меньшей мере одну из ее поверхностей, необязательно покрывают противoadгезивным материалом (например, Teflon®) для того, чтобы облегчить последующее высвобождение из формы дисперсной структуры. Перед приложением давления форма и суспензия могут быть подвергнуты сдвигу или вибрации так, чтобы удалить воздух, захваченный частицами и сориентировать частицы параллельно поверхности формы. Частота вибрации и ее амплитуда могут варьироваться и обычно зависят от размера формы. Для формы диаметром 5 сантиметров, например, частота вибрации может быть установлена на 50 Гц с амплитудой в несколько десятков миллиметров. Обычное давление на форму составляет вплоть до 700 кг на квадратный сантиметр.

В некоторых воплощениях суспензия наносится центрифугированием. Например, суспензия может быть помещена на подложку, закрепленную во вращающемся держателе так, что если подложку вращают, на поверхности подложки образуется тонкий, предпочтительно плоский слой суспензии. Затем суспензию предпочтительно высушивают, по меньшей мере, частично для того, чтобы сформировать дисперсную структуру на поверхности закрепленной подложки. Процесс может быть осуществлен повторно. При этом на каждой фазе на сформированной на предыдущем этапе дисперсной структуре формируют дополнительный слой суспензии до тех пор, пока не будет достигнута требуемая толщина дисперсной структуры. Во время вращения суспензию могут подвергать различным типам обработки, включая, например, обдув воздухом, нагревание и т.п. Обычная скорость вращения составляет около 200 об/мин, а обычная температура обдува воздухом составляет вплоть до около 60°C.

В некоторых воплощениях суспензию наносят путем нанесения покрытия с удалением излишков прутком. Например, суспензия может быть помещена на закрепленную подложку и для нанесения покрытия из суспензии заранее определенной толщины могут использоватьдвигающийся пруток. Затем суспензию предпочтительно высушивают, по меньшей мере, частично для того, чтобы образовать на поверхности закрепленной подложки дисперсную структуру. Процесс может быть осуществлен повторно. При этом на каждой фазе на сформированный на предыдущем этапе слой наносят дополнительный слой до тех пор, пока не будет достигнута требуемая толщина

дисперсной структуры. В процессе покрытия суспензию могут подвергать различным типам обработки, включая, например, обдув воздухом, нагревание и т.п. Обычная скорость движения прутка составляет от около 3 до 5 см/с, а обычная температура обдува воздухом составляет вплоть до около 70°C.

5 В некоторых воплощениях суспензию наносят напылением. Например, суспензия может быть подана в распыляющее устройство, такое как краскопульт или ему подобное. Устройство затем могут привести в действие для того, чтобы распылить суспензию на подложку. Рабочие параметры устройства (расход воздуха, наконечник сопла, расстояние распыления) могут быть отрегулированы так, чтобы достигнуть в
10 основном равномерного нанесения покрытия. Удерживающую подложку необязательно покрывают высвобождающим материалом (например, Teflon®) для того, чтобы облегчить дальнейшее отделение дисперсной структуры от ее подложки. Необязательно, подложку нагревают снизу для того, чтобы способствовать высушиванию покрытия в процессе и между последовательными включениями распылительного устройства.
15 Обычная температура нагрева покрытой подложки составляет вплоть до около 80°C. На размер капель влияют вязкость суспензии, давление текучей среды-носителя (например, воздуха) и размер распылительного сопла. Аналогично на равномерность каждого слоя влияют расстояние между распылительным соплом и удерживающей подложкой, а также равномерность каждого слоя зависит от ранее указанных
20 характеристик краскопульта и суспензии. Обычное расстояние между распылительным соплом и удерживающей подложкой составляет вплоть до около 15 см, в основном около 10 см.

В некоторых воплощениях суспензию вводят в поддерживающую сборку 52, имеющую одну или более боковую стенку 102 и основание 104 (см. Фиг.6А), где
25 основание 104 может служить в качестве подложки.

Как только суспензию нанесли на подложку, способ необязательно и предпочтительно продолжают до стадии 83, на которой жидкую суспензию высушивают. Это может быть исполнено с помощью выдерживания структуры при высокой температуре (например, 200°C или более) в течение нескольких часов. Сушка также может быть
30 осуществлена в условиях вакуума. В некоторых воплощениях способ продолжают до стадии 84, на которой от подложки необязательно отделяют самоподдерживающуюся структуру. Это может быть осуществлено при повышенных температурах так, чтобы способствовать разделению высушенной дисперсной структуры и подложки. Удалению структуры с удерживающей ее подложки может также способствовать нанесение
35 суспензии на подложку предварительно покрытую высвобождающим материалом (например, Teflon®).

В различных типичных воплощениях изобретения способ продолжают до стадии 85, на которой структуру покрывают поверхностными электродами. Это может быть выполнено с помощью любой методики, известной из уровня техники, такой как, но
40 не ограничиваясь, металлизация напылением. Например, электропроводящий материал (например, алюминий, хром, золото, марганец, молибден, никель, палладий, платина, титан, вольфрам и т.д.) могут быть напылены на поверхности структуры для того, чтобы образовать поверхностные электроды. Предпочтительно процесс выполняют в условиях вакуума. Из объема настоящего изобретения не исключаются и другие
45 методики образования электродов, такие как химическое и физической осаждение. Также рассматриваются воплощения, в которых один или более поверхностный электрод готовят отдельно (например, на плоской поверхности) и покрывают им дисперсную структуру или иначе приводят в электрический контакт с поверхностью

структуры. Альтернативно или дополнительно электроды могут быть изготовлены из материалов, которым присуще свойство принимать или отдавать заряд, или которые обладают присущими им характеристиками способности передавать заряд, или могут быть покрыты материалами, принимающими или отдающими заряд, или которые

5 обладают характеристиками способности передавать заряд.

Способ необязательно продолжают до стадии 86, на которой модифицируют поверхности частиц. Это может быть исполнено с помощью любой методики модификации поверхности, описанной выше.

10 После модификации способ необязательно продолжают до стадии 87, на которой структуру подвергают сушке или необязательно удаляют газ как дополнительно подробно объяснено выше в настоящей заявке.

В некоторых воплощениях структуру подвергают процедуре отжига после первоначальной модификации. Эту операцию, в частности, применяют, когда модификация происходит в жидкости, а отжиг может улучшить результирующую

15 способность передавать заряд. Это имеет место, например, когда модификация поверхности обеспечивается за счет золь-гель электрофореза, при котором отжиг стимулирует кристаллизацию предпочтительных молекул в модификацию, улучшающую способность поверхности передавать заряд. Отжиг может также улучшать способность поверхности передавать заряд за счет удаления с осажденного слоя теплочувствительных

20 загрязнений, которые могут оказывать воздействие на способность передавать заряд. В этих случаях отжиг проводят при высоких температурах (например, свыше 250°C) и в течение промежутка времени (например, 5-60 минут).

Способ завершают на стадии 88.

Обратимся теперь к Фиг.5, которая представляет собой диаграмму способа

25 изготовления дисперсной структуры из сухого порошка или суспензии в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения. Порошок или суспензия в основном содержат частицы с или без прокладок, как дополнительно подробно пояснено в настоящей заявке выше.

Несмотря на то, что он применим для любого пригодного сухого порошкового

30 материала, этот способ, в том числе применим и для частиц, непосредственно не образующих самоподдерживающиеся структуры при высушивании их суспензии. Типичный пример таких частиц включает без ограничения алюминиевые хлопья.

Способ начинают на стадии 90 и продолжают до стадии 91, на которой частицы спрессовывают между нижним поверхностным электродом и верхним поверхностным

35 электродом внутри поддерживающей сборки с помощью стягивания болтом для того, чтобы приложить давление вплоть до около 1,5 тон (20 МПа/210 бар). Типичная процедура изображена на Фиг.6А-6С.

Частицы 100 вводят в поддерживающую сборку 52, имеющую одну или более боковую стенку 102 и основание 104. Боковая(-ые) стенка(-и) 102 предпочтительно выполнена

40 (-ы) из электрически непроводящего материала и неадгезивного материала (например, Teflon®), а основание 104 является электропроводящим и может служить в качестве нижнего электрода. Дополнительный поверхностный электрод 106 (который может служить в качестве верхнего электрода) вводят в поддерживающую сборку 52 и к электроду 106 прилагают силу F так, чтобы сжать частицы 100 между электродами 104

45 и 106. Необязательно поддерживающую сборку 52, перед тем как приложить давление, осторожно встряхивают таким образом, чтобы ориентировать частицы параллельно или под некоторым небольшим углом к электродам 104 и 106. После приложения силы боковую(ые) стенку(и) 102 необязательно удаляют.

Способ продолжают до стадии 92, на которой модифицируют, по меньшей мере, часть частиц таким образом, что способность передавать заряд одной из их поверхностей отличается от способности передавать заряд противоположной поверхности.

Процедурой модификации поверхности может быть любое из воплощений, описанных

5 выше. Если применяют электрохимическую модификацию в жидкой среде, предпочтительно всю структуру 52 приводят в контакт с соответствующей жидкой средой таким образом, что, по меньшей мере, часть межчастичных пустот увлажняется жидкой средой. Затем между электродами 104 и 106 создают напряжение как
10 дополнительно подробно объяснено в настоящей заявке выше. Если применяют электрохимическую модификацию в газовой среде, структуру 52 приводят в контакт с соответствующим газом, предпочтительно находящимся под давлением, достаточно высоким для того, чтобы заполнить, по меньшей мере, часть межчастичных пустот газом. Затем между электродами создают напряжение как дополнительно подробно объяснено в настоящей заявке выше.

15 После модификации поверхности, химической или иной, способ необязательно продолжают до стадии 93, на которой структуру подвергают сушке или необязательному удалению газа как дополнительно подробно объяснено в настоящей заявке выше.

Способ завершают на стадии 94.

В некоторых воплощениях настоящего изобретения каждая их поверхностей 12 и 14
20 частиц 44 является гладкой. В этих воплощениях поверхности имеют неровности, которые меньше чем или около 20Е среднеквадратично, более предпочтительно меньше чем или около 10Е среднеквадратично, более предпочтительно меньше чем или около 5Е среднеквадратично, как стандартным образом определено с помощью анализов изображений атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием стандартных
25 процедур. Также рассматриваются атомно плоские поверхности. Дополнительно рассматриваются поверхности, имеющие среднеквадратичные неровности в несколько нанометров или в десятки нанометров (например, вплоть до 100 нанометров). Однако должно быть понятно, что поверхности, не являющиеся по сути гладкими, не исключаются из объема настоящего изобретения.

30 В альтернативных воплощениях поверхности частиц содержат выступающие наружу неровности как дополнительно подробно объяснено в настоящей заявке выше.

Приемлемые материалы, которые могут быть использованы для образования поверхности 12 и/или поверхности 14 частиц 44, включают магнитные или немагнитные материалы, такие как, но не ограничиваясь, металлы; полуметаллы; сплавы: истинные
35 или легированные, органические или неорганические; полупроводники; диэлектрические материалы; истинные или легированные полимеры; проводящие полимеры; слоистые материалы; керамические материалы; оксиды; оксиды металлов; соли; краун-эфир; органические молекулы; четвертичные аммониевые соединения; керметы; стекло и силикатные соединения и любая их комбинация.

40 Приемлемые и типичные примеры материалов, которые могут быть использованы для изготовления любой из поверхностей 12 и/или 14 частиц 44, или в качестве модификаторов поверхности 12 и/или 14, включают без ограничения металлы и полуметаллы (например, никель, золото, кобальт, палладий, платина, графит, графен, алюминий, хром, гадолиний, молибден, гафний, тантал и др.), и их оксиды (например, оксид гадолиния, оксид графита (необязательно восстановленный или частично
45 восстановленный), диоксид кремния, оксид лантана (III), метоксид магния, оксид магния, диоксид марганца, марганце-никелевый оксид, оксид титана, изопророксид титана, оксид легированного оловом индия (ИТО) и триоксид вольфрама), сплавы (например,

нержавеющей стали), полупроводники (например, легированные бором или фосфором кремниевые пластины), керамические материалы необязательно меченные (например, стекло-керамические материалы, такие как MACOR®, нитрид алюминия, гексаборид лантана и нитрид бора), керметы (например, кремниевое соединение диоксида кремния с хромом), стекло и силикатные соединения (например, стекло, диоксид кремния и флогопитовая слюда), соли, такие как соли кальция (например, сульфоновые и нафтенатные соли кальция, такие как NAP-ALL®, CaF₂), соли редкоземельных элементов (например, неodeканоатные и версататные соли редкоземельных элементов, такие как TEN-CEM®, октоатные соли, такие как HEX-CEM®, являющийся октоатными солями,

10 приготовленными из 2-этилгексановой кислоты), соли циркония (например, карбоксилатные соли циркония, такие как CEM-ALL®, Zirconium HEX-CEM®), соли марганца (например, Manganese HEX-CEM®, Manganese NAP-ALL®, Manganese Hydro Cure® и Hydro Cure® II), соли никеля (например, хлорид никеля и нитрат никеля), четвертичные аммониевые соли Arquad® (например, Arquad 3HT-75®), соли свинца

15 (например, Lead CEM-ALL®, Lead NAP-ALL®), соли кобальта (например, Cobalt TEN-CEM®, Cobalt NAP-ALL®, Cobalt CEM-ALL®), соли цинка (например, Zinc NAP-ALL®, Zinc CEM-ALL®, Zinc HEX-CEM®, стеарат цинка), нигрозин, пиррол, сульфоновая соль натрия, имин полиэтилена, малаговую смолу, OLOA 1200, лецитин, полимеры, такие как нитроцеллюлоза, полимеры на основе нитроцеллюлозы, необязательно

20 легированные (например, цапонлак), поливинилден-фениленовые производные (например, МЕН-PPV), полимеры на основе поливинилхлорида (например, Episol® 310, Episol® 410, Episol® 440, Epivyl® 32, Epivyl® 40, Epivyl® 43, Epivyl® S 43, Epivyl® 46) и акриловые смолы (например, Elvacite® 2041) и любые их комбинации.

25 Определенные указанные выше материалы также являются пригодными для изготовления частиц 44 в объеме для того, чтобы они были способны образовывать самоподдерживающиеся структуры.

30 Определенные марки, указанные в настоящей заявке, могут быть товарными знаками, охраняемыми общим правом, или зарегистрированными товарными знаками третьих лиц. Использование этих знаков служит только для примера и не должно составлять описание или ограничение объема настоящего изобретения материалом, ассоциируемым только с этими марками. Приемлемые эквиваленты таких материалов также могут быть использованы.

35 Приемлемые материалы, которые могут быть использованы в качестве газовой среды 16, включают без ограничения галогены и галогенсодержащие газы, например At₂, Br₂, Cl₂, F₂, I₂, WF₆, PF₅, SeF₆, TeF₆, CF₄, AsF₅, BF₃, CH₃F, C₅F₈, C₄F₈, C₃F₈, C₃F₆O, C₃F₆, GeF₄, C₂F₆, CF₃COCl, C₂HF₅, SiF₄, H₂FC-CF₃, CHF₃, и CHF₃; инертные газы, например Ar, He, Kr, Ne, Rn, и Xe; азотсодержащие газы, например N₂, NF₃, NH₃, NO, NO₂, C₄H₁₁N и N₂O; серусодержащие газы, например SF₆, SF₄, SO₂ и SO₂F₂; кислород

40 содержащие газы, например O₂, CO, и CO₂; водородсодержащие газы, например, дейтерий, i-C₄H₁₀ и CH₄; газообразные щелочные металлы, например, Cs, Li, Na, K, Cr, Rb, и Yb; и их комбинации. В различных типичных воплощениях изобретения газовая среда является химически инертной по отношению к поверхностям ячейки или

45 устройства.

Среди вышеобозначенных приемлемых газовых сред газы, обладающие восстанавливающими, окисляющими и галогенирующими свойствами, подходят, в частности, и для целей модификации.

Приемлемые материалы, которые могут быть использованы в качестве прокладок

28, включают без ограничения любое изолирующее органическое или неорганическое соединение, такие как служащие в настоящий момент примером слюда, полиэдрический олигомер силсескиоксана, полипропилен, полиимид и производные диоксида кремния.

Дополнительные приемлемые материалы могут быть определены посредством экспериментов, проводимых как описано в Примере 6 международной заявки, опубликованной под № WO 2010/023669 A2, содержащее которой включается слюда посредством ссылки. Типичные материалы включают те материалы, для которых обнаружена способность обладать остаточным зарядом свыше 50% после 8 минут разрядки, и включают: соли, включая фторид алюминия, цитрат аммония, ацетат бария, бромат бария, моногидрат хлората бария, сульфат бария, ацетат кальция, нитрид бора, карбонат кальция, цитрат кальция, трехосновный фосфат кальция, бромид цезия, фторид цезия, нитрат цезия, нитрид галлия, фторид лития, ацетат магния, хлорат магния, фторид магния, сульфат магния, бромат калия, бромид калия, хлорат калия, хлорид калия, перхлорат калия, ацетат натрия, бромат натрия, хлорид натрия, хлорат натрия, нитрат натрия, перхлорат натрия, сульфат натрия, ацетат стронция, карбонат стронция, хлорат стронция фторид стронция, гидроксид стронция, нитрат стронция и сульфат стронция; оксиды, включая оксид алюминия, оксид кальция, оксид магния и оксид цинка; и красители, включая Bontron™ E-84, Bontron™ E-88, Bontron™ E-89, Bontron™ E-108, Bontron™ N-04, Bontron™ N-05 и Bontron™ N-07.

Как ранее указано частицы дисперсной структуры могут быть изготовлены из относительно слабых электрических проводников. В качестве примера стекло считается слабым проводником, поскольку его обычная проводимость при комнатной температуре (10^{-15} См/м) значительно ниже обычной проводимости металлов (порядка 10^6 См/м). Тем не менее, достаточно тонкий слой или частицы такого материала могут проводить значимые электрические токи, достаточные для конкретных низкоэнергетических областей применения.

Типичные примеры материалов, пригодных для изготовления подложек 32 и 34, включают без ограничения металлы, такие как, но не ограничиваясь, алюминий, кадмий, хром, медь, гадолиний, золото, железо, свинец, магний, марганец, молибден, никель, палладий, платина, серебро, тантал, олово, титан, вольфрам и цинк; полуметаллы, включая, но не ограничиваясь, сурьму, мышьяк, висмут; сплавы, включая, но не ограничиваясь, латунь, бронзу, дюралюминий, инвар и сталь; истинные и легированные, неорганические и органические полупроводники и полупроводниковые гетероструктуры, включая, но не ограничиваясь, кремниевые диски, германий, кремний, алюмо-галлиевый арсенид, селенид кадмия, галиево-марганцевый арсенид, теллурид цинка, фосфид индия, арсенид галлия и полиацетилен; слоистые материалы, включая, но не ограничиваясь, графит, графен, оксид графита, дисульфид вольфрама, дисульфид молибдена, дисульфид олова и гексагональный нитрид бора; истинные или легированные оксиды, включая, но не ограничиваясь, диоксид кремния, триоксид вольфрама, диоксид марганца, марганце-никелевый оксид, оксид легированного оловом индия (ITO); истинные или легированные керамические материалы, включая, но не ограничиваясь, нитрид бора, нитрид алюминия, и стеклянные керамические материалы, такие как MACOR®; керметы, включая, но не ограничиваясь, кремниевые соединения хрома с диоксидом кремния; стекло и силикатные соединения, включая, но не ограничиваясь, стекло, флогопитовую слюду; или их комбинации. Также в качестве подложек рассматриваются любые материалы, покрытые любым из вышеперечисленных материалов.

Материалы, пригодные для изготовления подложек и покрытий, могут быть магнитными (например, Co, Fe, Gd, Ni, GaMnAs и т.п.) и не магнитными (например, Al,

Си и т.п.).

Поверхности 12 и 14 могут быть подложками (32 и 34) без покрытия, поверхностно-модифицированными подложками или подложками с покрытием. Обычная толщина подложек 32 и 34 без покрытия составляет от около 1 нм до около 100 мкм. В некоторых воплощениях изобретения толщина подложки без покрытия может быть от 1 до 20 нм. В некоторых воплощениях толщина может быть только в один атомный монослой (0,34 нм в случае графена). В случае определенных поверхностно модифицированных подложек (таких как, электрохимически модифицированные, окисленные или восстановленные поверхности) обычная толщина поверхностей 12 и 14 может быть меньше 1 нм. Однако, в случае покрытых или модифицированных поверхностей, обычная толщина поверхностей 12 и 14 составляет от около 1 нм до около 600 нм, но другие толщины не исключаются из объема настоящего изобретения. В случае любого промежуточного слоя или связующего слоя (если присутствует) между подложкой 32 и поверхностью 12 или между подложкой 34 и поверхностью 14 обычная толщина составляет от нижней 1 нм до около 250 нм.

Использованный в настоящей заявке термин «около» означает $\pm 20\%$.

Термины «содержит», «содержащий», «включает», «включающий», «имеющий» и им родственные означают «включающий, но не ограничивающийся».

Термин «состоящий из» означает «включающий и ограничивающийся».

Термин «фактически состоящий из» означает, что композиция, метод или структура может включать дополнительные ингредиенты, стадии и/или части, но только, если дополнительные ингредиенты, стадии и/или части по существу не меняют основные и новые характеристики заявленных композиции, способа или структуры.

Использованные здесь формы единственного числа "a", "an" и "the" включают много значений до тех пор, пока контекст ясно не указывает на другое. Например, термин «соединение» или «по меньшей мере, одно соединение» может включать множество соединений, включая их смеси.

Понятно, что конкретные признаки изобретения, которые для ясности описываются в контексте отдельных воплощений, могут присутствовать в комбинации в едином воплощении. И наоборот, различные признаки изобретения, которые для краткости описываются в контексте одного воплощения, могут быть также использованы отдельно или в любой субкомбинации или в качестве приемлемых в любом другом описанном воплощении изобретения. Конкретные признаки, описанные в контексте различных воплощений, не рассматриваются как обязательные признаки этих воплощений, до тех пор, пока это воплощение не становится нерабочим без этих элементов.

Различные воплощения и аспекты настоящего изобретения, как обозначено в настоящей заявке выше и как заявлено в формуле изобретения ниже, находят экспериментальное подтверждение в последующих примерах.

ПРИМЕРЫ

Обратимся теперь к последующим примерам, которые совместно с вышеприведенными описаниями иллюстрируют некоторые воплощения изобретения в неограничивающей манере.

ПРИМЕР 1

Теоретические соображения

Теоретические соображения, сделанные авторами настоящего изобретения в качестве гипотетического обоснования генерирования электрического тока за счет теплового движения молекул газа между поверхностями, имеющими различную способность передавать заряд, были приведены в Примере 1 международной заявки, опубликованной

под № WO 2010/023669 A2, содержимое которой включается сюда путем ссылки.

ПРИМЕР 2

Измерения с помощью зонда Кельвина

Настоящий пример описывает эксперименты, осуществленные в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения с помощью зонда Кельвина, для того чтобы получить данные о способности поверхностей передавать заряд.

Эксперименты осуществляли, как описано в Примере 3 международной заявки, опубликованной под № WO 2010/023669 A2, содержимое которой включается сюда посредством ссылки с небольшими модификациями, касающимися исходных уровней вакуума. Образцы в Таблице 1А соответствуют экспериментам, раскрытым в WO 2010/023669 A2, для которых исходный уровень вакуума составлял около 10^{-2} мбар.

В дополнительных экспериментах аппарат зонд Кельвина (Kelvin Control 07, Besocke Delta Phi) помещали в герметичную камеру, выдерживающую вакуум около 10^{-3} мбар. Образцы подготавливали путем напыления слоев в 30-1000 нм требуемого материала на тонкий стеклянный дисковый или квадратный элемент толщиной 1 мм (для больших подробностей см. пример 5, подложки ТСД и ТКС). Образцы из алюминия (Al), золота (Au), фторида кальция (CaF_2), гадолиния (Gd), гафния (Hf), гексаборида лантана (LaB_6), диоксида марганца (MnO_2), никеля (Ni), свинца (Pb), платины (Pt) и тантала (Ta) испытывали в вакууме, воздухе, аргоне (Ar), тетрафторметане (CF_4), гексафторпропилене (C_3F_6), гелии (He), диоксиде азота (NO_2), кислороде (O_2), гексафториде серы (SF_6) и ксеноне. Газы в основном закупали у VOC Gases с чистотой, по меньшей мере, 99,99% и использовали осушенными.

Зондом Кельвина на первой стадии измеряли контактную разность потенциалов (КРП) между образцом и золотым зондом сравнения в вакууме или газе. На второй стадии значение работы выхода золотого зонда (5,1 эВ) прибавляли к ранее измеренной КРП для того, чтобы получить работу выхода электрона (РВ) измеряемого образца.

Результаты

В Таблицы 1А-1С сведены работы выхода электрона (РВ) в эВ, измеренные с помощью зонда Кельвина при комнатной температуре при разных давлениях, указанных в мбар, при условии, что основное давление вакуума составляло 10^{-2} и 10^{-3} мбар, как указано. Таблица 1А была раскрыта в WO 2010/023669 и для удобства воспроизводится ниже. В таблице 1В представлены результаты, полученные для различных газов, испытанных при одном давлении, при этом в Таблице 1С представлены результаты, полученные для газов, испытанных при трех различных давлениях для каждого газа.

Таблица 1А

Среда	Вакуум	Воздух	Ar	C_2H_2	CO_2	Kr	N_2	NF_3	O_2	SF_6	Xe
Материал											
Давление (мбар)	1×10^{-2}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	4×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}
Карбонат цезия (Cs_2CO_3)	4,00	4,50	3,95	3,85	4,15	4,00	3,75	3,70	4,20	3,80	4,20
Фторид цезия (CsF)	4,00	4,40	4,05	4,13	4,10	4,17	4,15	3,90	4,06	4,20	4,30
Магний (Mg)	2,90	3,60	2,90	2,90	2,85	2,95	2,90	2,60	3,70	3,05	3,00
Полиэтилен имин (ПЭИ)	4,60	4,40	4,47	4,54	4,53	4,50	4,55	3,90	4,84	4,52	4,45

Таблица 1В

Среда	Вакуум	Воздух	CF ₄	C ₃ F ₆	He	NO ₂	O ₂	SF ₆
Материал	Давление (мбар)	1×10 ⁻³	1×10 ³	4×10 ⁻²	4×10 ⁻²	4×10 ⁻²	4×10 ⁻²	4×10 ⁻²
Al	4,10	4,37	4,29	4,41	4,29	4,37	4,22	4,40
Au	5,10	5,32	5,36	5,51	5,18	5,33	5,23	5,47
CaF ₂	3,43	3,79	3,34	3,46	4,06	4,50	3,17	3,52
Gd	3,64	4,52	3,58	3,82	3,77	4,12	3,56	3,69
Hf	3,85	4,07	4,08	4,23	4,01	4,89	3,99	4,17
LaB ₆	4,11	4,79	4,34	4,43	3,35	4,84	4,11	4,39
MnO ₂	5,13	5,68	5,27	5,40	5,44	5,23	5,25	5,43
Ni	4,85	5,16	5,17	5,28	4,95	5,26	5,00	5,29
Pd	5,06	5,28	5,30	5,41	н/д	5,30	5,12	5,34
Pt	5,06	5,22	5,60	5,73	5,08	5,23	5,39	5,65
Ta	4,35	4,79	4,66	4,76	4,40	4,71	4,44	4,69

Таблица 1С

Среда	Вакуум	Ar	Ar	Ar	Xe	Xe	Xe
Материал							
Давление (мбар)	1×10 ⁻³	4×10 ⁻²	1×10 ⁻³	2×10 ⁻³	4×10 ⁻²	1×10 ⁻³	2×10 ⁻³
Al	4,15	4,52	4,58	4,70	4,40	4,75	5,44
Au	5,10	5,32	5,41	5,57	5,42	5,80	6,35
CaF ₂	4,10	4,26	4,35	4,49	4,38	4,74	5,60
Gd	4,15	4,29	4,40	4,57	4,51	5,00	5,47
Hf	4,42	4,57	4,67	4,83	4,61	4,99	5,67
LaB ₆	3,50	3,69	3,77	3,91	3,30	3,68	4,19
MnO ₂	5,25	5,60	5,69	5,86	5,60	6,00	6,53
Ni	5,07	5,28	5,37	5,53	5,41	5,81	6,38
Pd	4,80	5,12	5,21	5,36	5,18	5,56	6,15

Как показано, РВ не является одной и той же в вакууме и в присутствии газа, и зависит от типа газа и его давления. Для данных твердых материалов РВ повышалась в присутствии одной газовой среды и понижалась в присутствии газовой среды другого типа по сравнению с условиями вакуума. Аналогично, в присутствии данной газовой среды для одного твердого материала РВ повышалась и понижалась для другого твердого материала по сравнению с условиями вакуума. На испытанном диапазоне давлений измеренная РВ повышалась с повышением давления.

Гипотетически предполагается, что адсорбированные молекулы газа становятся заряженными в результате их взаимодействия с поверхностью испытываемого материала. Передача заряда между адсорбированной молекулой и поверхностью создает электрический диполь, который изменяет измеряемую работу.

Этот феномен дает определение нулевой точки способности передавать заряд (НСПЗ) для каждой газовой среды. Эту точку определяют как РВ материалов, при которой газ превращается из донора электронов в приемник электронов. Другими словами, НСПЗ представляет собой РВ материалов, которая не изменяется в присутствии газа. НСПЗ газа лежит между работой выхода двух материалов, имеющих самые близкие РВ из всех пар, где для одного материала проявляется повышение РВ, а для другого - проявляется понижение РВ.

Значения НСПЗ для некоторых газовых сред, определенные в соответствии с вышеприведенной процедурой, приводятся в Таблице 2.

Таблица 2		
Газовая среда	Давление (мбар)	НСПЗ (эВ)
воздух	1×10 ³	4,45
Xe	1×10 ³	4,45
O ₂	1×10 ³	4,60-5,05

SF ₆	1×10 ³	2,90-4,90
O ₂	4×10 ²	4,01-4,82
CF ₄	4×10 ²	1,90
C ₃ F ₈	4×10 ²	0,43
NO ₂	4×10 ²	5,50

Как показано в случае кислорода, давление газа может незначительно воздействовать на оцениваемую НСПЗ. В настоящем случае, при низком давлении газа оцениваемый диапазон значений НСПЗ немного ниже, чем диапазон при высоком давлении газа (1000 мбар). Это согласовывается с предыдущими наблюдениями, что РВ повышается с повышением давления газа. Другими словами, значение НСПЗ представляет собой функцию от давления газа.

Дополнительно зонд Кельвина использовали для того, чтобы измерить работу выхода электрона образцов, используемых в экспериментальных установках, подробно описанных ниже. В частности, работу выхода образцов, приготовленных с помощью напыления, как описано ниже в Примере 5, измеряли при комнатной температуре в вакууме не меньше чем 10⁻² мбар. Измеренные значение или их диапазоны приводятся после соответствующих им внешних покрытий. Результаты, полученные при условиях измерения, составили: алюминий 3,9-4,1 эВ, углерод 4,9-5,0 эВ, оксид индия, легированного оловом 4,65 эВ, молибден 4,9 эВ, оксид никеля 5,5-5,6 эВ, (Никель: Марганец) оксид (в соотношении 1:1) 5,5-5,6 эВ, титан 4,3-4,55 эВ, вольфрам 4,8 эВ, оксид титана 4,95-5,2 эВ, кремниевое соединение хрома: диоксид кремния (в соотношении 4:1) 4,55 эВ и минеральное стекло 1,4-2,0 эВ.

Настоящий пример демонстрирует, что молекулы газа отводят положительный или отрицательный заряд от твердой поверхности, и что потенциал, до которого поверхности становятся заряженными при взаимодействии с молекулами газа, зависит от типа твердого материала так же, как и от газовой среды. Настоящий пример дополнительно демонстрирует, что зонд Кельвина может использоваться для индикации способности передавать заряд.

ПРИМЕР 3

Электроосаждение

Настоящий пример описывает нанесение покрытия с помощью электроосаждения (ЭО). Электроосаждение может быть подразделено на электрохимическое осаждение (ЭХО), при котором электроактивные вещества, в основном соли, диссоциируют в растворителе на ионы, и электрофоретическое осаждение (ЭФО), при котором электроактивные вещества приобретают в растворителе заряд. В обоих случаях растворитель может быть полярным или неполярным.

Эксперименты проводили с использованием установки, подобной электроосадительной установке, описанной в Примере 5 международной заявки, опубликованной под № WO 2010/023669, содержимое которой включается сюда путем ссылки. Должно быть понятно, что любая комбинация материалов и условий описанная в WO 2010/023669 также подходит для использования в контексте настоящего изобретения.

Электрофоретическое осаждение осуществляли на паре алюминиевых дисков (50 мм в диаметре, 2 мм толщиной), расположенных параллельно друг другу на расстоянии около 1 см в 250 мл химическом стакане. В этих экспериментах покрытием служила нанопористая пленка. Для получения слоя диоксида титана 1,5 г наночастиц TiO₂, имеющих средний размер 25 нм (Degussa, P-25), диспергировали в 250 мл этанола (Gadot

AR). Дополнительно к раствору добавляли 33 мг йода, 4 мл ацетона и 2 мл бидистиллированной воды. Около 150 мл суспензии переносили в химический стакан для электроосаждения. Нанопористую пленку TiO_2 катодно электроосаждали на алюминиевой подложке под напряжением в диапазоне 20-100 вольт, прилагаемом вплоть до одной минуты. Для приготовления нанопористой пленки диоксида марганца (MnO_2) сначала синтезировали наночастицы оксида марганца с помощью восстановления 0,3 М водного раствора перманганата калия тем же объемом этанола. Синтезированные частицы затем отмывали этанолом и высушивали при комнатной температуре в течение по меньшей мере 24 часов. В соответствии с научной литературой наночастицы оксида марганца, приготовленные этим способом, должны иметь средний размер 30 нм, что в настоящий момент не проверялось. Для стадии электроосаждения 10 г высушенных наночастиц оксида марганца суспендировали в 250 мл этанола с 0,25 г Triton™ H-66, фосфатно-полиэфирным сложно-эфирным анионным поверхностно-активным веществом Dow Chemical Company. 150 мл этой суспензии переносили в химический стакан для электроосаждения, где к алюминиевым электродам прилагали напряжение 20-100 В на время вплоть до минуты для того, чтобы осадить нанопористую пленку диоксида марганца. В таблице 3 сведены основные параметры вышеприведенных экспериментов по электроосаждению.

Таблица 3					
Растворенное/Диспергированное вещество	Основной растворитель	Напряжение (В)	Время осаждения (мин)	Покрытие	Толщина (мкм)
TiO_2 +йод+ацетон	этанол	20-100	1	TiO_2	10
MnO_2 +Triton™ H-66	этанол	20-100	1	MnO_2	10

Дополнительно в случае дисперсных структур осуществляли соль-гель электрофоретическое осаждение. Эти поверхностные модификации описываются ниже, под химической модификацией в жидкости.

ПРИМЕР 4

Приготовление дисперсных структур Настоящий пример описывает эксперименты, осуществленные в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения для изготовления дисперсных структур.

Материалы и методы

Использовали материалы, имеющие слабую удельную объемную проводимость (например, стекло), среднюю удельную объемную проводимость (например, оксид графита (ОГ)) или высокую удельную объемную проводимость (например, алюминий). Поскольку на электропроводность материала влияют его геометрия и кристаллографическая ориентация, определенные материалы, рассматриваемые как обладающие слабой удельной объемной проводимостью (например, 10^{-9} См/м), могут проводить достаточные токи по направлению своей толщины, если она достаточно мала, либо соответствует одному атомному монослою, либо больше.

При использовании частиц, изготовленных из достаточно проводимого материала, в структуру необязательно добавляли непроводящие прокладки для того, чтобы разделить противоположные поверхности прилегающих частиц. Прокладки были «непроводящими» в том смысле, что они предотвращали короткие замыкания между частицами, занимающими зазор между электродами. Размер прокладок, которые, например, могли быть наноструктурой любой формы, выбирали таким образом, чтобы площадь, которую прокладки покрывали на поверхности пластинки, была существенно меньше (например, менее чем 10%) площади поверхностей пластинки для того, чтобы

обеспечить достаточно эффективную открытость обращенных друг к другу поверхностей. Авторы настоящего изобретения также рассматривают воплощения, в которых прокладки покрывают поверхность, большую чем 10%, например, вплоть до 20% площади поверхностей пластинки. В качестве прокладок использовали следующие материалы: наночастицы полиэдрического олигомера силсескиоксана (ПОСС), имеющие средний диаметр 1,5 нм, и наночастицы диоксида кремния, имеющие средние диаметры 20, 35 и 50 нм.

В дополнение к различным проводящим свойствам материалы, использованные в настоящих примерах, варьировались по своей морфологии и были непористыми или пористыми и расширяющимися или не расширяющимися. Единичные частицы были разнообразных форм, от в основном плоских хлопьевидных или пластинчато-подобных частиц (например, ОГ) до аморфных частиц (например, перлит), в том числе любой промежуточной формы. Приемлемой может быть любая форма частиц при условии, что общая площадь противоположных/обращенных друг к другу поверхностей достаточна для создания пригодных к использованию токов. Обычно самый длинный размер частиц составлял от десятков нанометров до нескольких миллиметров, а их толщина лежала в микронном диапазоне вплоть до одного нанометра. Определенные расширяющиеся и пористые материалы, такие как перлит и вермикулит, имели размеры пор или зазоров вплоть до 10 мкм.

Для изготовления дисперсных структур использовали следующие материалы: (a) стеклянные хлопья, имеющие средний размер около 150-1750 мкм для неизмельченного материала и 25-50 мкм для измельченных в ступке и просеянных хлопьев, и толщину около 100 нм (Glassflake Ltd.); (b) вермикулит, расширяющийся силикат, имеющий насыпную плотность около 76-112 кг/м³ и площадь поверхности 5-14 м²/г (расширяемый №4, Grace Construction Products Ltd.); (c) перлит, пористое аморфное вулканическое стекло, имеющее средний размер частиц от около 200 до около 250 мкм, размер пор, находящийся в диапазоне от около 10 нм до 7 мкм, и насыпную плотность около 65 кг/м³ (Grace Construction Products Ltd.); (d) MicroLite® 923, химически расщепленную форму вермикулита, встречающегося в природе магний-алюминиевого силикатного минерала, имеющий средний размер 45 мкм, толщину около 0,6 нм для полностью расщепленных хлопьев, процентное содержание твердого вещества 7,5% и содержание частиц выше заданного размера менее чем 15% (Grace Construction Products Ltd.); (e) химически расщепленный оксид графита (ОГ), имеющий средний размер около 25-75 мкм и среднюю толщину около 3 нм, использующийся «как есть» или, по меньшей мере, частично восстановленный для того, чтобы получить пластинки графена; (f) измельченный обычными способами графит, имеющий средний размер около 0,5-10 мкм и среднюю толщину в диапазоне около 1-100 нм (приготовленный из Asbury graphite 3763, имеющего размер неизмельченных хлопьев в диапазоне около 25-75 мкм); и (g) нелистовые алюминиевые хлопья, напоминающие по форме серебряный доллар, имеющие средний размер 17 мкм и в непокрытом состоянии имеющие среднюю толщину около 100 нм (Sparkle Silver Ultra® 6555, Silberline Manufacturing Co.; содержащие 75% твердого вещества), или среднюю толщину около 75 нм (Platinvario® PM-85001; Eckart; 50% твердых веществ в метоксипропанол), или покрытые диоксидом кремния и имеющие среднюю толщину около 300 нм (SilBerCote® PC 8602X, Silberline Manufacturing Co.; содержащие 100% твердых веществ).

Средние размеры частиц приводились производителем и дополнительно определялись ситовым анализом для получения групп частиц, имеющих узкое известное распределение по размерам. Средние размеры ОГ оценивали с помощью АСМ. Среднюю толщину

алюминиевых хлопьев оценивали, основываясь на анализе с использованием сфокусированного ионного пучка (СИП) (FEI, Helios 600). Непокрытые хлопья Sparkle Silver Ultra® 6555, описанные выше как имеющие среднюю толщину 100 нм, обнаруживали при микроскопическом исследовании толщину гранул в диапазоне от 50 до 500 нм. Аналогично, непокрытые хлопья Platinvario® PM-85001, описанные как имеющие среднюю толщину 75 нм, также имели хлопья в диапазоне 50-200 нм, а покрытые диоксидом кремния алюминиевые хлопья, описанные как имеющие среднюю толщину около 300 нм, были представлены группой в диапазоне 100-800 нм.

Графит (Asbury graphite 3763, имеющий размер частицы в диапазоне около 25-75 мкм) окисляли и расщепляли с помощью способа Хираты (см., например, US Patent No. 6596396). Полученный в результате оксид графита (ОГ) очищали, отмывали и концентрировали с помощью мембранного фильтра Microza® (Pall Corp., UMP-1047R). АСМ сканирования установили, что полученные таким образом нанопластины ОГ имели толщину, лежащую в диапазоне от одного листа ОГ около 1 нм толщиной до множества листов с общей средней толщиной около 3 нм. В некоторых экспериментах расщепленный ОГ использовали без дополнительной обработки, а в некоторых экспериментах его частично восстанавливали с помощью облучения УФ и/или тепловой обработки.

Для изготовления дисперсных структур использовали пять методик: первая методика была основана на прессовании в форму и была использована, например, в случае стеклянных хлопьев, вермикулита, перлита, покрытых и непокрытых алюминиевых хлопьев; вторая методика была основана на последовательном центробежном нанесении покрытия и была использована, например, для MicroLite® и оксида графита (впоследствии одновременно восстановленного); третья методика была основана на нанесении покрытия с удалением излишков прутком и была использована, например, для изготовления пленки оксида графита, необязательно содержащего прокладки; четвертая методика была основана на последовательном напылении частиц на подложку, приведена в качестве примера ниже для случая ОГ, необязательно содержащего прокладки; а в пятой методике использовалось механическое удерживающее устройство, в котором частицы поддерживались в виде зафиксированной структуры, приведена в качестве примера ниже для случая покрытых и непокрытых алюминиевых хлопьев.

Формование

В первой методике частицы прессовали и в виде сухого материала, и в виде суспензии (в полярном или неполярном растворителе). Например, алюминиевые хлопья смешивали с минимальным количеством деионизированной воды, для того, чтобы образовать жидкую суспензию. Поскольку алюминий чувствителен к окислению, частицы, вне зависимости от того, обработаны они диоксидом кремния или нет, поставляли покрытыми защитным слоем жирной кислоты для того, чтобы подавить формирование внешнего слоя оксида алюминия на алюминиевом ядре. Поэтому для того, чтобы приготовить водную суспензию из такого материала, алюминиевые частицы вначале отмывали метанолом, осторожно встряхивая в течение 10 минут, и центрифугировали при 10000 об/мин в течение 5 минут (Thermo Sorvall RC6 Plus). Этот процесс повторяли три раза и затем частицы высушивали в течение 4 часов при 100°C в вакуумной печи. Для того, чтобы повысить смачиваемость, сухие частицы необязательно обрабатывали в течение 15 минут 2% серной кислотой, за чем следовали три стадии отмывки, осуществленные как описано выше, но на этот раз деионизированной водой. Следует заметить, что ожидается, что самопроизвольное образование, по меньшей мере, частичного покрытия из оксида алюминия в ходе вышеописанного процесса отмывки

алюминиевых хлопьев будет воздействовать на проводимость полученной в результате дисперсной структуры. Другие частицы в основном использовали без каких-либо стадий предварительной отмывки или повышения смачиваемости.

В основном концентрация частиц в суспензии по весу составляла от 4 до 6%.

- 5 Суспензию заливали в цилиндрическую металлическую форму, имеющую форму чашки Петри. Размеры формы выбирали в соответствии с желаемым диаметром структур, который в основном составлял вплоть до 52 мм. Количество материала, заливаемого в форму, в большей степени определяло толщину конечного продукта. Форму покрывали армированным Teflon® (Kastilo 5038 AP) для того, чтобы облегчить
- 10 высвобождение конечного продукта. Форму, содержащую суспензию, помещали на встряхиватель сита (Restsch AS-200) для того, чтобы удалить пузырьки воздуха, захваченные между частицами. Суспендированные частицы ориентировали с помощью вибрации при амплитуде 0,3 мм/с в течение, по меньшей мере, 1 мин для того, чтобы быть уверенными в том, что частицы в основном параллельны основанию формы.
- 15 Предварительно взвешенный металлический плунжер, имеющий диаметр, пригодный для того, чтобы поместиться в форму, покрывали с одного конца армированным Teflon®. Этот покрытый край мягко помещали на ориентированные перед этим частицы. Цилиндрический груз медленно вращали в форме для того, чтобы убедиться в том, что частицы соответствующим образом улеглись и выровнялись. Выделившуюся жидкость
- 20 осторожно адсорбировали. С помощью такого процесса изготавливали структуры, содержащие, например, хлопья ОГ. Если требовалось, к плунжеру затем прикладывали давление с заранее определенным усилием вплоть до 15 тон с использованием гидравлического пресса (Mazzola & Co. W20). С использованием этой дополнительной
- 25 стадии сдавливания изготавливали структуры, содержащие, например, стеклянные хлопья. Прилагаемое давление сжимало структуру, меняя его толщину и насыпную плотность. Достаточное давление в некоторых случаях может сделать структуру самоподдерживающейся после извлечения ее из формы. Сжатый диск затем подвергали умеренному давлению в течение, по меньшей мере, 12 часов при выдерживании при
- 30 95°C в вакуумной печи. После этой первой стадии сушки и последующего охлаждения до комнатной температуры, получившийся в результате обезвоженный диск удаляли из формы и дополнительно высушивали при 400°C в течение ночи для того, чтобы достичь улучшенного осушения.

Ту же самую процедуру использовали для того, чтобы изготовить дисперсные структуры, содержащие расщепленный вермикулит (см. пункт 6 Таблицы 4). На Фиг.121

- 35 изображено поперечное сечение этой дисперсной структуры, определенное с помощью сканирующее электронной микроскопии.

Не желая быть связанными рамками какой-либо частной теории, авторы настоящего изобретения полагают, что в случае конкретных материалов, таких как алюминиевые хлопья, давление, прилагаемое к частицам в форме, создает достаточный уровень

- 40 адгезии между прилегающими поверхностями для того, чтобы позволить получающейся в результате целостной структуре быть самоподдерживающейся. Уровень поверхностной адгезии зависит от типа и морфологии частиц, также как и от прилагаемого давления и продолжительности процесса. Предпочтительно данный процесс используют для частиц, изготовленных, покрытых или разделенных материалом, имеющим слабую
- 45 проводимость, так, что частичная адгезия прилегающих поверхностей значительно не ухудшает общую эффективность структуры. Изготовленные таким образом диски дисперсной структуры имеют диаметр около 25 или около 52 мм, толщину, находящуюся в диапазоне от около 33 мкм до около 2 мм, и объемное процентное содержание пустот,

находящееся в диапазоне от около 34% до около 77%.

Нанесение покрытия центрифугированием

По второй методике структуру изготавливали с помощью нанесения покрытия центрифугированием. Частицы суспендировали в органическом растворителе при массовой концентрации вплоть до 10% для того, чтобы получить смеси с низкой вязкостью. В качестве подложек служили полированные диски из стали D2, имеющие диаметр около 52 мм, толщину около 5 мм и неровность менее 50 нм. На периферии диска делали откос для того, чтобы избежать нарастания толщины по внешним краям конечного продукта. В некоторых случаях диски покрывали тонким слоем повышающей адгезию грунтовки (например, с использованием надосадочной жидкости осевшего MicroLite® HST-XE 20 в случае хлопьев MicroLite® или тонким слоем золота в случае расщепленного ОГ) для того, чтобы повысить первоначальную адгезию материалов к стальной подложке. Диски, предварительно покрытые или без повышающей адгезию грунтовки, помещали на вращающуюся головку и тщательно увлажняли (до стекания) жидкой суспензией. Затем устанавливали скорость вращения на 200 об/мин. Затем тонкий слой материала, оставшийся на диске подложки высушивали обдувкой горячим воздухом при вращении. Температура вблизи поверхности диска контролировалась с помощью термопары (Fluka) и не превышала 60°C. В случае ОГ, который восстанавливали с помощью непрерывного облучения УФ в ходе процесса покрытия, нанопластинки расщепленного ОГ суспендировали в 1 мас.% растворе уксусной кислоты до содержания 0,1-1 мас.%, а в качестве повышающего адгезию слоя грунтовки служило тонкое покрытие из золота, напыленного на стальной диск подложки. Над центробежно покрываемым диском на расстоянии около 10 см помещали УФ-лампу (190-400 нм).

Если покрытие выглядело сухим, вращение останавливали и стадии покрытие-вращение-сушка повторяли (при сопутствующем облучении УФ, если необходимо) до тех пор, пока не достигали требуемой толщины. Каждый цикл центробежного покрытия увеличивал толщину дисперсной структуры на однократную и до пятикратной толщину единичной частицы. Диски, покрытые дисперсной структурой, затем дополнительно высушивали при 95°C в вакуумной печи в течение 4 часов при 1-25 мбар. После этой стадии предварительной сушки дисперсную структуру переносили в печь (Ney Vulcan 3-1750), где ее осушали, а ОГ дополнительно восстанавливали при температуре, которую постепенно повышали от комнатной температуры до, по меньшей мере, 200°C со скоростью около 1°C/мин. Затем диски выдерживали при максимальной температуре, которую выбирали меньшей, чем температуру объемного плавления частиц, в течение, по меньшей мере, еще двух часов и затем удаляли из печи для охлаждения. Некоторые из дисперсных структур осторожно отделяли от пластины стальной подложки с помощью нагревания до 600°C в течение по меньшей мере 1 часа. Если конечная толщина дисперсных структур составляла от 1 мкм до около 10 мкм, их использовали как есть, удерживаемыми на диске стальной подложки. Однако если конечная толщина дисперсных структур составляла от около 10 мкм до около 50 мкм, они могли быть удалены с подложки в виде самоподдерживающихся структур.

Нанесение покрытия с удалением излишков с помощью прутка.

В третьей методике используется машина для нанесения покрытия с удалением излишков с помощью прутка. При нанесении покрытия с удалением излишков с помощью прутка поперек закрепленного на плоской поверхности листа носителя перемещается цилиндрический прут. Пересекающее движение прутка одновременно выдавливает и отмеряет жидкость (в данном случае суспензию), оставляя на листе носителя равномерное покрытие. Полагается, что усилия сдвига прутка служат для

организации и ориентации пластинок в структуре. Толщину конечной дисперсной структуры контролировали с помощью типа и скорости движения прутка, и с помощью зазора между прутком и листом носителя. Лист носителя покрывали Teflon®, удерживаемым адгезивом (Kastilo 5038 AP), для того, чтобы способствовать легкому отделению покрывающей структуры от подложки листа носителя. В 1 мас.% уксусной кислоте готовили 3-4 мас.% суспензию расщепленного ОГ, приготовленного и очищенного как описано выше. Суспензию использовали для производства структуры с использованием стандартного гладкого прутка без рельефа. Скорость покрытия была постоянной, а прутки размещали на высоте около 250 мкм над покрываемым листом носителя. Получившуюся в результате пленку из ОГ высушивали обдувом воздуха, не превышая температуру покрытия около 70°C. Изменение окраски с темно-коричневой на матово-черную указывает, что большая часть растворителя была успешно удалена из дисперсной структуры. Предполагается, что этот процесс вызывает только минимальное восстановление ОГ по сравнению с вышеприведенным способом восстановления, в котором хлопья ОГ подвергали воздействию УФ излучения для того, чтобы осуществить, по меньшей мере, частичное восстановление. Ту же самую процедуру использовали для изготовления дисперсных структур, в которых межчастичные пустоты поддерживаются с помощью прокладок. В этих экспериментах прокладками были наночастицы полиэдрического олигомера силсесквиоксана (ПОСС) (Hybrid Plastics), имеющие средний диаметр 1,5 нм. Наночастицы прокладок добавляли к 5 мас.% расщепленному ОГ. Суспензию, содержащую расщепленный ОГ и наночастицы ПОСС прокладок, использовали для нанесения пленки с использованием машины для нанесения покрытия с удалением излишков с помощью прутка как описано ранее.

Графит может быть измельчен с использованием любого традиционного способа, такого как двухвалковая дробилка, шаровая мельница и ступка. Для того, чтобы получить площадь поверхности, по меньшей мере, 250 м²/г, обычно требуются хлопья, имеющие толщину менее чем 100 нм и размеры х-у по меньшей мере 0,5 мкм. Хлопья графита, имеющие первоначальные размеры около 25-75 мкм (Asbury graphite 3763) обычным образом измельчали в Isopar® G или L (Exxon Mobile), необязательно с использованием поверхностно-активного вещества, и получившееся в результате значение БЭТ составило 250 м²/г. Процентное содержание твердых веществ в получившемся в результате растворе измельченного графита определяли в анализаторе влажности (Sartorius MA-150) и обнаружили, что она составляет 27,5% (от общей массы композиции). К раствору добавляли совместимое с маслом поверхностно-активное вещество в соотношении 30% от массы измельченного графита. Поверхностно-активное вещество и измельченный графит смешивали с помощью мешалки с большим усилием сдвига при 24000 об/мин в течение по меньшей мере 5 минут. Перемешанный раствор вводили в описанный выше аппарат для нанесения покрытия с удалением излишков с помощью прутка с подложкой-носителем из 100 мкм плотной бумаги. Скорость прутка составляла 3,3 см/с и прутки были гладкими. Полученный в результате лист высушивали в течение 24 часов в вакуумной печи при 60°C и 100 мбар. На Фиг.12G изображено поперечное сечение этой дисперсной структуры, определенное с помощью сканирующее электронной микроскопии.

Напыление

Четвертая методика изготовления дисперсных структур основана на распылении сжатым воздухом. Для того, чтобы напылить на подложку-мишень частицы, суспендированные в приемлемой жидкости-носителе использовали краскопульт (Mini jet spray gun K-350 HVLP, размер сопла 0,5 мм). В некоторых примерах суспензия также

включала наночастицы-прокладки. Расход воздуха и распылительное сопло регулировали таким образом, чтобы достичь равномерного покрытия подложки. Использовали суспензии с различным содержанием твердого вещества, не забивающие при этом частицами сопло. В одном примере для того чтобы изготовить лист из ОГ, дисперсию, содержащую 1% твердого расщепленного ОГ в 1% уксусной кислоте, наносили распылением с помощью сжатого воздуха на предварительно нагретую горячую поверхность (80°C), покрытую Teflon®, удерживаемым адгезивом (Kastilo 5038 AP). Распыление на горячую Teflon® подложку производили с расстояния около 10 см и на нем образовывалось равномерное покрытие из хлопьев ОГ. Как только первый слой влажной пленки высушивался нагретой подложкой и менял цвет с темно-коричневого на матово-серый, процедуру покрытия повторяли до тех пор, пока не достигали требуемой толщины покрытия.

В отдельных случаях хлопья ОГ (0,1% в этаноле) напыляли на постоянные подложки. Для этой цели подложки погружали в растворы 1% аминосилана или 1% меркаптосилана в этаноле, известные как эффективно связывающие ОГ с поверхностями. Аминосилан использовали для того, чтобы связать ОГ со стеклом, а меркаптосилан использовали для того, чтобы повысить адгезию ОГ к золоту. После 10 минут в растворе связующего подложки отмывали изопропанолом и высушивали в токе азота. Предварительно обработанные подложки затем немедленно покрывали (путем погружения) суспензией ОГ для того, чтобы обеспечить первоначальное связывание реакционноспособными силанами соответствующих групп на хлопьях ОГ. Предварительно обработанные и загрунтованные подложки затем высушивали и покрывали распылением ОГ как ранее описано. Если требовались структуры, содержащие восстановленный ОГ, процесс осуществляли с выдержкой в УФ между нанесением каждого слоя с последующим термическим восстановлением при 200-1000°C в течение около 12 часов в вакуумной печи. Степень восстановления ОГ определяли путем измерения угла смачивания (Krtiss EasyDrop DO-4010) и четырехзондовым определением объемного удельного сопротивления структуры. Структуры, для которых угол смачивания составил по меньшей мере 80°, а объемное удельное сопротивление составило по меньшей мере 1000 Ом·см, рассматривались как приемлемо восстановленные.

Ту же самую распылительную процедуру использовали для изготовления дисперсных структур, содер, слой грунтового покрытия (MicroLite® HTS-XE20, имеющий процентное содержание твердого вещества 17,5% и OSP менее чем 33%) наносили кистью на удерживаемую адгезивом Teflon®, которую помещали на 60°C горячую поверхность. После высыхания грунтового покрытия, в конце выглядящего матово, с расстояния около 10 см на загрунтованную предварительно нагретую поверхность с помощью распыления сжатым воздухом наносили раствор, содержащий 7,5% твердого вещества MicroLite® 923. Как только первый слой влажной пленки высыхал под действием нагретой подложки и становился из блестящего матовым в конце, напыляли второй слой. Процедуру покрытия повторяли до тех пор, пока не достигали требуемой толщины. На Фиг. 12Н изображено поперечное сечение этой дисперсной структуры, определенное с помощью сканирующее электронное микроскопии.

Ту же самую процедуру использовали для изготовления дисперсных структур, в которых межчастичные пустоты сохраняются за счет прокладок. В этих экспериментах, прокладками были наночастицы полиэдрического олигомера силсисквиоксана (ПОСС), имеющие средний диаметр 1,5 нм, и наночастицы диоксида кремния, имеющие средний диаметр около 20, 35 и 50 нм (соответственно, NexSil™ 20A, 35A и 85A из кислых коллоидных серий диоксида кремния Nyacol Nano Technologies, Inc.). Разделяющие

наночастицы добавляли к 5 мас.% расщепленному ОГ. Суспензию, содержащую расщепленный ОГ и наночастицы прокладок наносили распылением с помощью сжатого воздуха на покрытую Teflon® удерживающую подложку как описано ранее.

Хотя в настоящем примере толщина выбиралась таким образом, чтобы позволить отслоить ОГ листы от Teflon® подложки для того, чтобы получить самоподдерживающуюся структуру, с помощью регулирования состава суспензии и числа единичных циклов распыления могут быть изготовлены более толстые или более тонкие слои. В некоторых случаях структуры могут быть образованы путем распыления непосредственно на поверхности подложек, способных служить поверхностями электродов в устройстве источника энергии.

Использование механического удерживающего устройства

Пятая методика изготовления включает приложение давления к частицам для того, чтобы образовать требуемую структуру с использованием механического удерживающего устройства, предназначенного для того чтобы заключать и удерживать дисперсную структуру требуемой формы, такой как диск. В отличие от вышеуказанного метода «формование», в котором давление на структуру снижали для того, чтобы удалить самоподдерживающиеся структуры из формы, в настоящем методе механическое давление поддерживали также в ходе последовательных стадий модификации поверхности и генерирования тока устройством. Этот метод, в частности, применяют в случае частиц, не позволяющих изготовить самоподдерживающиеся структуры непосредственно из них, хотя он и применим для любых приемлемых материалов.

Частицы помещали во внутренний цилиндрический контейнер около 30 мм в диаметре. Нижняя пластина-основание и верхний плунжер контейнера изготавливали из материала, выбранного для того, чтобы они могли служить электродами в ходе процесса модификации и фазы эксперимента по измерению тока (см. позиции 613 и 621 ниже). Верхний плунжер изготавливали с возможностью удаления. Внешний диаметр цилиндрического механического удерживающего устройства был около 50 мм для того, чтобы позволить легко уместить его в экспериментальную установку, которая будет описана позже. Внешние края этого удаляемого цилиндрического удерживающего устройства, составляющие непроводящее кольцо, позволяющее ограничить структуру в горизонтальном направлении, изготавливали из Teflon®. Teflon® кольцо, позволяющее проникать газу и жидкостям, может быть модифицировано так, чтобы допускать любую требуемую высоту структуры, от десятков микрон до нескольких миллиметров по толщине, и аналогично различные механические держатели могут содержать кольца или ограничители иной формы, имеющие любые приемлемые размеры. После введения частиц плунжер-электрод стягивали болтами, сжимая частицы в профиле формы. Количество частиц, а в некоторой степени и их индивидуальная форма и размер, совместно с давлением, прилагаемым плунжером, определяют толщину структуры в механическом удерживающем устройстве. Например, из около 1,5 г 100 нм непокрытых алюминиевых хлопьев получается дисковая структура, имеющая диаметр 30 мм и приблизительную толщину 2 мм. Как только частицы закрепили на месте с помощью давления, приложенного закрученными болтами пистолетом, Teflon® кольцо необязательно удаляли. Удаление ограничительного Teflon® кольца позволяет получить доступ к внешней периферической части дисперсного диска. Это в частности применяется в случае проводящих пластинчато-подобных частиц, склонных ориентироваться параллельно не только поверхностям пластины-основания и плунжера, но также и периферической поверхности Teflon® кольца, так что внешние края частиц ориентируются перпендикулярно поверхностям электродов, что может приводить к

образованию электрического шунта внешним диаметром диска. Для того, чтобы предотвратить это, как только ограничительное Teflon® кольцо удалили внешний периметр диска делался легко доступным и мог быть очищен щеткой или отскоблен для того, чтобы удалить самые внешние ориентированные слои частиц. Эта процедура имеет дополнительное позитивное свойство, состоящее в повышении доступности внутреннего объема структуры для модифицирующих сред, если требуется, и для газовой среды в ходе модификации и измерения тока.

В общем, если частицы были изготовлены из материала, имеющего слабую объемную удельную проводимость, не использовали никаких дополнительных прокладок и расстояние между противоположными поверхностями частиц преимущественно определялось неровностями поверхности частиц. Таким образом, зазор между частицами варьировался по поверхности частиц от 0 (контакт) до десятков или сотен нанометров в других областях в зависимости от размера и распределения неровностей. Если частицы были изготовлены из проводящего материала, применяли изолирующие разделяющие средства как дополнительно объяснено в настоящей заявке выше. Высота прокладок по оси z (в основном перпендикулярной поверхности электродов) может быть от нескольких до сотен нанометров. Например, механически удерживаемые структуры, основанные на непокрытых алюминиевых хлопьях, изготавливали совместно с 0,5 мас.% прокладками из диоксида кремния, имеющими средний диаметр около 20 нм (NexSil™ 20A).

Механическое удерживающее устройство также использовали для изготовления дисперсных структур, в которых прокладки использовались, несмотря на а priori низкую проводимость составляющих пластинок. В этих экспериментах прокладками являлись наночастицы диоксида кремния, имеющие средний диаметр около 20, 35 и 50 нм (соответственно, NexSil™ 20A, 35A и 85A из кислых коллоидных серий диоксида кремния Nyacol Nano Technologies, Inc.). Исходные суспензии наночастиц прокладок из диоксида кремния разбавляли бидистиллированной водой до концентрации 0,3 мас.%. 2,5 мл разбавленных суспензий добавляли к 1,5 г сухих, покрытых диоксидом кремния алюминиевых хлопьев (например, 0,5% массы прокладок на массу нанохлопьев) и получившуюся в результате композицию окончательно перемешивали в течение 5 минут для того, чтобы обеспечить максимальное покрытие хлопьев. Увлажненные прокладками хлопья сушили в вакуумной печи (50°C, 100 мбар) в течение по меньшей мере 12 часов. Анализ с использованием сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения показал, что приготовленные таким способом алюминиевые хлопья имеют площадь покрытия поверхности требуемыми прокладками около 20-40%. Если степень покрытия прокладками рассчитывали, основываясь на относительных количествах пластинок и прокладок, их соответствующей плотности, размере и поперечных сечениях поверхности, оцениваемая средняя степень покрытия составляла только 4%. Это несоответствие между наблюдаемой и расчетной степенью покрытия прокладками не является неожиданным. Анализ с использованием сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения представляет только одну оцениваемую точку, по сравнению с расчетной степенью покрытия прокладками, касающейся средней степени покрытия.

Изготовленные дисперсные структуры анализировали посредством микроскопии. Были использованы следующие инструменты: оптический микроскоп (Olympus PX71), конфокальный микроскоп (LEXT 3000 и LEXT 4000 от Olympus), атомно-силовой микроскоп (АСМ) (модель diMultimode V с "Nanoscope 5" контролером от Veeco), сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения (СЭМБР; FEI Magellan

400), сфокусированный ионный пучок (СИП, Helios 600).

Дисперсные структуры также анализировали способом определения поверхности методом БЭТ (ASAP 2020 Micromeritics) и рентгенодифракционным методом, известными в области нанотехнологии.

5 Характерные виды дисперсных структур показаны на Фиг.12А-И. Фиг.12А, С, Е и G-I представляют собой поперечные сечения, а Фиг.12В, D и F представляют собой виды сверху дисперсных структур. Фотографии были получены с помощью СЭМ микроскопии, за исключением вида сверху содержащей ОГ структуры (Фиг.12D), который был получен с использованием АСМ, и содержащей стеклянные хлопья структуры (Фиг.12F), который был получен с использованием обычного оптического микроскопа. Эти изображения имеют следующие увеличения: Фиг.12А ($\times 14000$) и Фиг.12В ($\times 15000$) для структур, содержащих непокрытые алюминиевые хлопья; Фиг.12С ($\times 5000$) и Фиг.12D (кадр 2 мкм \times 2 мкм) для структур, содержащих расщепленные хлопья ОГ; Фиг.12Е ($\times 4000$) и Фиг.12F ($\times 40$), для структур, содержащих стеклянные хлопья; 10 Фиг.12G ($\times 40000$) для структур, содержащих графит; Фиг.12Н ($\times 40000$) для структур, содержащих расщепленный вермикулит; и Фиг.12I ($\times 40000$) для структур, содержащих вспученный вермикулит.

Объем, занятый межчастичными пустотами, определяли как процент общего объема дисперсной структуры следующим способом. Массу дисперсной структуры с 20 предположительно нулевым объемом пустот (насыпную массу) определяли с помощью умножения объема структуры, определенного измерением ее размеров, на плотность материала, из которого изготовлены частицы (например, плотность стекла составляет 2,5 г/см³). Эта определенная насыпная масса обозначается как W_B . Измеряли фактическую массу дисперсной структуры. Измеренная масса обозначается как W_P . 25 Затем определяли процентное содержание межчастичных пустот как соотношение $(W_B - W_P)/W_B$. Хотя на процентное содержание межчастичных пустот также влияют тип и морфология использованных материалов, для данного вида частиц процентное содержание, определенное как указано выше, рассматривали как показатель промежутка 30 между индивидуальными поверхностями, в соответствии с которым структуры, имеющие меньшее процентное содержание межчастичных пустот, рассматривались как имеющие меньшие зазоры между противоположными поверхностями. Следует заметить, что приведенный выше расчет был сделан при предположении, что конечная дисперсная структура является сухой или содержит незначительное количество растворителя. При 35 последующей сушке дисперсной структуры, содержащей значимое количество поверхностно-адсорбированного растворителя, вышеприведенный расчет занижал процентное содержание межчастичных пустот.

Результаты

Информация о дисперсных структурах, изготовленных этими способами представлена 40 в Таблице 4. Размер, указанный в столбце «Материал», относится к приблизительной толщине единичной частицы. Указанная сила (в тоннах) относится к силе, прилагаемой к структуре заданных размеров. Указание «н/д» указывает на то, что информация для конкретных входящих данных недоступна.

45

Таблица 4						
№.	Материал	Способ	Масса (г)	Диаметр (см)	Конечная толщина (мкм/мм)	% объема пустот
1	Стеклянные хлопья 100 нм	Ручной пресс	0,90 г	5,2 см	70 мкм	77%

5	2	Стекланные хлопья 100 нм	Гидравлический пресс 1,5 т	0,86 г	5,2 см	42 мкм	65%
	3	Стекланные хлопья 100 нм	Гидравлический пресс 4 т	0,94 г	5,2 см	33 мкм	48%
	4	Стекланные хлопья 100 нм	Гидравлический пресс 10 т	0,96 г	5,2 см	34 мкм	48%
	5	Стекланные хлопья 1 мкм	Гидравлический пресс 10 т	2,14 г	5,2 см	70 мкм	43%
	6	Вспученный вермикулит	Гидравлический пресс 10 т	3,00 г	5,2 см	1-2 мм	38%
10	7	Перлит	Гидравлический пресс 10 т	н/д	5,2 см	н/д	н/д
	8	Непокрытые хлопья Al 100 нм	Гидравлический пресс 10 т	5,00 г	5,2 см	1-2 мм	34%
	9	Покрытые диоксидом кремния хлопья Al 300 нм	Гидравлический пресс 10 т	5,00 г	5,2 см	1-2 мм	34%
15	10	MicroLite®	Центробежное нанесение покрытия 10 стадий	0,08 г	5,2 см	10-50 мкм	44%
	11	Хлопья ОГ 3 нм	Центробежное нанесение покрытия 7 стадий	н/д	5,2 см	н/д	н/д
	12	Восстановленный УФ ОГ 3 нм	Центробежное нанесение покрытия 7 стадий	н/д	5,2 см	н/д	н/д
20	13	Хлопья ОГ 3 нм	Нанесение покрытия тонким прутком	0,04 г	5,2 см	10-30 мкм	10%
	14	Хлопья ОГ 3 нм + ПОСС прокладки 1,5 нм	Нанесение покрытия тонким прутком	0,01 г	5,2 см	11 мкм	72%
	15	Графит 1-100 нм	Нанесение покрытия тонким прутком	0,01 г	4 см	150 мкм	76%
25	16	Хлопья ОГ 3 нм	Распыление сжатым воздухом 20 стадий	0,05 г	5,2 см	20-30 мкм	62%
	17	Хлопья ОГ 3 нм + прокладки из диоксида кремния 20 нм	Распыление сжатым воздухом	0,01 г	5,2 см	25 мкм	75%
	18	Хлопья ОГ 3 нм + прокладки из диоксида кремния 35 нм	Распыление сжатым воздухом	0,004 г	5,2 см	12 мкм	80%
30	19	Хлопья ОГ 3 нм + прокладки из диоксида кремния 50 нм	Распыление сжатым воздухом	0,005 г	5,2 см	8 мкм	56%
	20	MicroLite®	Распыление сжатым воздухом	0,23 г	5,2 см	150 мкм	75%
	21	Непокрытые хлопья Al 100 нм	Механически удерживаемые	1,50 г	3,0 см	2 мм	н/д
35	22	Непокрытые хлопья Al 100 нм + 20 нм прокладки из диоксида кремния	Механически удерживаемые	0,25 г	3,0 см	1 мм	н/д
	23	Покрытые диоксидом кремния хлопья Al 300 нм + прокладки из диоксида кремния 20 нм	Механически удерживаемые	0,25 г	3,0 см	1 мм	н/д
40	24	Покрытые диоксидом кремния хлопья Al 300 нм + прокладки из диоксида кремния 35 нм	Механически удерживаемые	0,25 г	3,0 см	1 мм	н/д
	25	Покрытые диоксидом кремния хлопья Al 300 нм + прокладки из диоксида кремния 50 нм	Механически удерживаемые	0,25 г	3,0 см	1 мм	н/д

Дисперсные структуры, изготовленные, как описано выше, проявляли хорошую гомогенность и механическую стабильность. Эти структуры использовали как есть, без дополнительного покрытия, или покрытые, по меньшей мере, с одной стороны,

например, с помощью напыления металла как описано в следующем примере.

Дисперсные структуры до и после напыления металла хранили в эксикаторе до их использования в устройстве по изобретению. Структуры, изготовленные в механическом удерживающем устройстве, в основном использовали для экспериментов по измерению

тока непосредственно после модификации поверхности без промежуточного хранения.

ПРИМЕР 5

Напыление поверхностей

Настоящий пример описывает эксперименты, осуществленные для того, чтобы осадить на по меньшей мере одной из крайних внешних поверхностей дисперсной структуры по изобретению тонкий и непрерывный слой материала, испускаемого с помощью катодного распыления. Этот метод также использовали для того, чтобы приготовить образцы, используемые в измерениях с помощью зонда Кельвина по

Примеру 2 и в электрических измерениях по Примеру 8.

Материалы и методы

Напыление металла широко используется для нанесения тонких пленок с помощью осаждения материала мишени на подложке или для удаления нежелательных пленок в процессе, обратном этому. Способы нанесения металла напылением известны в области нанесения тонких пленок (см., например, главы 4 и 5 во 2-ом издании "Materials science of thin films", Milton Ohring, 2001).

Процесс напыления металла, осуществляемый с помощью бомбардирования целевого материала ионами газа аргон для того, чтобы покрыть расположенную напротив подложку, имеет место внутри вакуумной камеры, находящейся под низким начальным давлением вплоть до около $2,7 \times 10^{-7}$ мбар. Напыление осуществляли с использованием напыляющей системы ATC Orion 8 HV (AJA International Inc). Напыляющая система включает высокочастотный источник (ВЧ) энергии и источник энергии постоянного тока (DC) и изготавливается с возможностью включения вплоть до четырех 3-дюймовых (около 7,62 см) мишеней, позволяющих осуществлять последовательное напыление различных материалов или совместное напыление комбинаций различных материалов. Напыляющая система также могла содержать реакционноспособные газы, такие как CH_4 , N_2 , O_2 и т.п., для того, чтобы осуществлять реакционное распыление. Это использовали, например, для того, чтобы осуществить реакционное напыление марганца в присутствии Ag и O_2 при соотношении расходов 10:5 стандартный $\text{см}^3/\text{мин}$, что дает в результате осаждение слоя диоксида марганца (см. пункты 28-30 в Таблице 5). Все газы, использованные для напыления металла, имели чистоту по меньшей мере 99,99%. Систему оптимизировали для того, чтобы достичь равномерности толщины с отклонениями менее чем 1% на подложках вплоть до 15 см в диаметре.

В качестве подложек использовали следующие структуры: (i) дисперсные структуры, изготовленные как описано в Примере 4 и перечисленные и подробно описанные в Таблице 4; (ii) диски алюминия (Al, AL6061-T4) или нержавеющей стали (НС, AISI303) имеющие диаметр 50 мм или 25 мм, толщину 5 мм и неровность не более чем 100 нм; (iii) тонкие стеклянные диски (ТСД, Menzel-Glaser Inc.), имеющие диаметр 30 мм или 50 мм, толщину 100 мкм и неровность менее чем 50 нм; (iv) толстое квадратное стекло (ТКС, Menzel-Glaser Inc.), имеющее длину 30 мм, ширину 25 мм, толщину 1 мм и неровность менее чем 50 нм; (v) диски из флотат-стекла (ДФС, Perez Brothers, Israel), имеющие диаметр 40 мм или 50 мм, толщину 5 мм или 10 мм и неровность менее 10 нм; (vi) двусторонние полированные диски кремниевых (Si) пластин (Virginia Semiconductor Inc.), имеющие диаметр 50,8 мм, толщину 300 мкм, и неровность самое большее 1 нм,

кристаллографическую ориентацию $\langle 100 \rangle$ и легирующую примесь бора (B) с удельным электрическим сопротивлением 8-12 Ом·см или 0,1-1,2 Ом·см, или легирующую примесь фосфора (P) с удельным электрическим сопротивлением 8-12 Ом·см или 0,7-1,3 Ом·см; (vii) полированные с одной стороны диски Si пластины (Virginia Semiconductor Inc.), имеющие диаметр 50,8 мм, толщину 350 мкм, кристаллографическую ориентацию $\langle 111 \rangle$ и легирующую примесь фосфора с удельным электрическим сопротивлением 7-10 Ом·см; (viii) полированные с одной стороны диски пластины антимонида индия (InSb) (China Rare Metal Material Co.), имеющие диаметр 50,8 мм, толщину 500 мкм, кристаллографическую ориентацию $\langle 111 \rangle$ и легированные теллуридом (0,0004 Ом·см); и (ix) полированные с одной стороны диски пластины арсенида галлия (GaAs) (Institute of Electronic Materials Technology Inc.), имеющие диаметр 50,8 мм, толщину 500 мкм, кристаллографическую ориентацию $\langle 111 \rangle$ и легированные теллуридом (0,016 Ом·см).

Если неровность подложек не указана производителем, ее определяли с помощью профилометра поверхности (Veeco - Dektak 3ST).

В качестве материалов мишени для покрытия в конечном итоге подложек поодиночке или в комбинации использовали следующие материалы: алюминий (Al), нитрид алюминия (AlN), титанат бария (BaTiO_3), нитрид бора (BN), фторид кальция (CaF_2), оксид кальция (CaO), хром (Cr), силицид кремния (Cr_3Si), медь (Cu), углерод (C), гадолиний (Gd), золота (Au), гафний (Hf), индий-оловянный оксид (ITO), гексаборид лантана (LaB_6), оксид лантана (La_2O_3), марганец (Mn), молибден (Mo), никель (Ni), палладий (Pd), сплав палладия с золотом (Pd-Au), платина (Pt), диоксид кремния (SiO_2), оксид стронция (SrO), тантал (Ta), титан (Ti), вольфрам (W), триоксид вольфрама (WO_3), оксид иттрия (Y_2O_3), цинк (Zn), оксид циркония (ZrO_2) и минеральное стекло. Чистота каждого из материалов мишени составляла, по меньшей мере, 99,9% (за исключением мишени из минерального стекла, которая имела неизвестную чистоту). Все материалы мишени закупали в AJA International Inc. или в Kurt Lesker Company, за исключением минерального стекла, поставленного Perez Brothers, Израиль.

Для того, чтобы обеспечить оптимальную адгезию и гомогенность тонкой осажденной пленки, не дисперсные подложки (ii)-(ix) сначала очищали с помощью ультразвуковой обработки в органических растворителях (последовательно в n-гексане, ацетоне и изопропанол в течение 5 минут в каждом), ополаскиванием после этого при воздействии ультразвука в фильтрованной деионизированной воде в течение одной минуты и сушили в струе газообразного азота. Перед напылением очищенные не дисперсные подложки подвергали плазменному травлению, для того, чтобы удалить любые оставшиеся органические/неорганические загрязнения с поверхности обычно в течение 20 минут, используя плазму при 4×10^{-3} мбар, мощность 30 Вт высокой частоты с расходом Ar 10 стандартных $\text{см}^3/\text{мин}$.

Результаты

Избранные примеры нанесенных таким образом тонких покрытий на любую из ранее описанных подложек (i)-(ix) приведены в Таблице 5. Перечисленное в Таблице 5 является основными условиями напыления металла, включая тип источника энергии и его мощность (ватты), температуру, до которой нагревали держатель образца ($^{\circ}\text{C}$ Цельсия), расход газов (стандартные кубические сантиметры в минуту, стандартные $\text{см}^3/\text{мин}$), давление в камере (мбар) и длительность напыления (секунды). Толщину (нм) получившихся в результате покрытий определяли с помощью профилометра поверхности. Указание н/д указывает на то, что для определенных входящих данных

величина недоступна (например, подложку не нагревали или толщину не измеряли).

Во всех последующих примерах расстояние между мишенью и подложкой составляла 146 мм. Напыление осуществляли с одной или с обеих сторон подложки, с использованием одного и того же или разных материалов, как требовалось. Слои различных материалов могли быть нанесены с помощью этого способа последовательно, например, все стеклянные подложки (ТСД, ДФС и ТКС) в основном вначале полностью покрывали с обеих сторон тонким слоем хрома в 15 нм в течение двух минут для лучшей адгезии последующих слоев. Если требовалось, чтобы крайний слой был очень тонким (например, менее чем 20 нм), подложку использовали непосредственно без промежуточного слоя хрома. Могло быть осуществлено любое другое последовательное напыление. Например, некоторые подложки покрывали вначале LaB_6 слоем в 210 нм, а после этого SiO_2 слоем в 20 нм при условиях, подробно описанных ниже в Таблице 5. Два или больше материала могли быть напылены совместно, что указано с помощью двоеточия между мишенями, использующимися одновременно (например, $\text{Cr}:\text{SiO}_2$, $\text{Cr}_3\text{Si}:\text{SiO}_2$, $\text{Mn}:\text{Cu}$, $\text{Ni}:\text{Mn}$). В таком случае энергия, прилагаемая к каждой мишени, была одной и той же. Аналогично, две мишени могли быть использованы в асимметричных количествах так, что один материал служил в качестве легирующей примеси другого. Это применялось для подложек, покрытых SiO_2 , которые были, если требовалось, одновременно покрыты алюминием. Для этой цели мишень SiO_2 мишень частично укрывали алюминиевой фольгой, что составляло около 10% поверхности мишени.

Если доступны различные условия, одной звездочкой указаны покрытия, которые обычно наносили на структуры, содержащие оксид графита. Некоторые образцы нагревали в ходе процесса напыления, как указано в колонке 4 Таблицы 5. Две звездочки указывают на то, что после процедуры напыления образцы закаливались в течение одного часа при 550°C , при 10^{-6} мбар. Три звездочки указывают образцы, которые покрывали напылением металла совместно с азотом (N_2) или метаном (CH_4) для реакционного напыления или легирования соответственно. Например, если подложки покрывали нитридом алюминия при условиях нагрева до 500°C , расход реакционноспособного азота был 15 стандартных $\text{см}^3/\text{мин}$, в то время как не нагретые подложки покрывали в присутствии 0,5 стандартных $\text{см}^3/\text{мин}$ метана в целях легирования.

Таблица 5

Мишень	Источник энергии	Мощность [Вт]	Темп. [$^\circ\text{C}$]	Расход воздуха [ст.см ³ /мин]	Расход O_2 [ст.см ³ /мин]	Давление [мбар]	Время [с]	Толщина пленки [нм]
Au	DC	70	н/д	10	0	4×10^{-3}	1320	200
Al	DC	100	н/д	10	0	4×10^{-3}	10	0,5
Al	DC	200	н/д	10	0	4×10^{-3}	2700	300
Al	DC	100	н/д	10	0	4×10^{-3}	3600	200*
Al	DC	100	н/д	10	8	4×10^{-3}	64800	н/д
A1B***	ВЧ	300	500	10	0	4×10^{-3}	14400	200**
A1B***	ВЧ	200	н/д	30	0	4×10^{-3}	14400	200**
BN	ВЧ	200	500	10	0	4×10^{-3}	10800	300
BN***	ВЧ	200	н/д	10	0	4×10^{-3}	10800	300
Углерод	ВЧ	200	н/д	10	0	4×10^{-3}	18540	200

5	CaF ₂	ВЧ	200	350	10	0	4×10 ⁻³	28800	500
	Cr	DC	200	н/д	10	0	4×10 ⁻³	120	15
	Cr	DC	200	н/д	10	0	4×10 ⁻³	2700	340
	Cr	DC	100	н/д	10	0	4×10 ⁻³	3600	200*
	Cr:SiO ₂	DC:B4	50:250	н/д	10	0	4×10 ⁻³	3600	180
10	Cr ₃ Si:SiO ₂	DC:B4	190:75	н/д	10	0	4×10 ⁻³	5400	540
	Gd	DC	80	н/д	10	0	4×10 ⁻³	13	2
	Gd	DC	80	н/д	10	0	4×10 ⁻³	1320	210
	Gd	DC	100	н/д	10	5	4×10 ⁻³	1800	1800
	Hf	DC	100	н/д	10	0	4×10 ⁻³	3600	360
15	ITO	DC	100	н/д	10	0	4×10 ⁻³	1500	210**
	LaB ₆	DC	100	н/д	10	0	4×10 ⁻³	3600	210
	LaB ₆	DC	100	н/д	10	0	4×10 ⁻³	5000	300
	La ₂ O ₃	ВЧ	200	н/д	10	0	4×10 ⁻³	9000	120
	Минеральное стекло	ВЧ	250	н/д	10	0	4×10 ⁻³	28800	400
20	Mn	DC	100	н/д	10	0	4×10 ⁻³	29	2
	Mn	DC	100	н/д	10	0	4×10 ⁻³	5100	360
	Mn	DC	100	н/д	10	5	4×10 ⁻³	57600	750
	Mn	DC	100	н/д	10	5	4×10 ⁻³	12240 0	1500
	Mn	DC	100	н/д	10	5	4×10 ⁻³	20160 0	2500
25	Mn:Cu	DC:DC	25:100	н/д	10	5	4×10 ⁻³	21600 0	580
	Mo	DC	100	н/д	10	0	4×10 ⁻³	4200	330
	Ni	DC	100	н/д	10	0	4×10 ⁻³	4800	370
	Ni	DC	100	н/д	10	0	4×10 ⁻³	2700	200*
	Ni	DC	150	н/д	10	8	4×10 ⁻³	25200	500
30	Ni	DC	150	н/д	10	8	4×10 ⁻³	50400	1000
	Ni	DC	150	н/д	10	8	4×10 ⁻³	12640 0	2500
	Ni:Mn	DC:DC	60:90	н/д	10	8	4×10 ⁻³	18000	300
	Pd	DC	80	н/д	10	0	4×10 ⁻³	2100	230
	Pt	DC	100	н/д	10	0	4×10 ⁻³	1600	200
35	SiO ₂	ВЧ	250	н/д	10	0	4×10 ⁻³	1080	20
	SiO ₂	ВЧ	250	н/д	10	0	4×10 ⁻³	18000	500
	Ta	DC	100	н/д	10	0	4×10 ⁻³	2500	300
	Ti	DC	200	н/д	10	0	4×10 ⁻³	4500	360
	W	DC	200	н/д	10	0	4×10 ⁻³	3600	430
40	W	DC	200	н/д	10	0	4×10 ⁻³	1380	200*
	WO ₃	ВЧ	200	н/д	10	5	4×10 ⁻³	8400	500

Структуры, имеющие по меньшей мере одну из своих внешних поверхностей, изготовленную в соответствии с вышеописанным способом, в итоге подвергали модификациям поверхности (что подробно описано в последующих Примерах) и использовали в экспериментальной установке, схематично изображенной на Фиг.7 (что подробно описано в Примерах 7 и 8 ниже). Работу выхода электрона изготовленных таким способом структур определяли с помощью зонда Кельвина в вакууме и/или в присутствии различных газов как описано в Примере 2.

ПРИМЕР 6

Модификация поверхностей частиц

Настоящий пример описывает эксперименты, осуществленные в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения для модификации поверхностей частиц для того, чтобы изготовить частицы, в которых противоположные поверхности имеют различные способности передавать заряд.

В настоящем примере поверхности, которые могут быть изготовлены из материалов, имеющих *a priori* одинаковую или близкую способности передавать заряд, сначала группируют в дисперсные структуры, например, как описано в Примере 4 выше. Структуры, в которых противоположные поверхности внутри каждого ячеечного устройства дисперсной структуры могут быть рассмотрены в основном как симметричные с точки зрения их способности передавать заряд, модифицируют в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения, для того, чтобы разрушить эту симметрию и создать на противоположных поверхностях различные способности передавать заряд.

Эксперимент I

Способы

В этом эксперименте изготавливали дисперсные структуры с поверхностными электродами, имеющими разную работу выхода электрона. Отдельные частицы могут рассматриваться как подвергаемые воздействию постоянного электрического поля, создаваемого только за счет различия в работе выхода электрона поверхностных электродов, без приложения напряжения от дополнительного источника энергии. Структуры, покрытые с каждой внешней лицевой стороны различным материалом, изготавливали с помощью напыления металла как описано в Примере 5 выше. Диск флогопитовой слюды, имеющий диаметр 50 мм и толщину 10 мкм вырезали из блока 5×10 см, имеющего толщину 1 мм, с помощью введения скальпеля между слоями слюды. На диск флогопитовой слюды, который можно рассматривать как равномерно упорядоченную слоистую структуру, с одной стороны напыляли, как описано выше, алюминий, а с другой стороны - золото. Работу выхода электрона внешних поверхностных электродов измеряли с помощью зонда Кельвина (Kelvin Control 07, Besocke Delta Phi) при комнатной температуре в вакууме.

Результаты

Избранные примеры дисперсных структур, имеющих различные тонкие покрытия на каждой своей внешней стороне, представлены в Таблице 6. В Таблице 6 ΔWF показывает разницу между работами выхода электрона поверхностных электродов и приводится в эВ. Абсолютные величины ΔWF между поверхностными электродами колеблются в диапазоне от 0,00 эВ (например, Ni/Mo) до около 1,20 эВ (например, Au/Al). Предполагается, что сила электрического поля, существующего между электродами в отсутствие какого-либо напряжения, приложенного с помощью внешнего источника энергии, коррелируется с AWF. Электрод на Стороне 1 (электрод 1) структуры и электрод на Стороне 2 (электрод 2) структуры использовали для измерения соответственно в качестве подсоединенного (621) и заземленного (613) электродов (см. Фиг.7) в измерениях тока и напряжения.

Таблица 6							
No.	Структура содержит	Толщина структуры [мм/мкм]	Сторона 1 (621)	Толщина электрода 1 [нм]	Сторона 2 (613)	Толщина электрода 2 [нм]	ΔWF [эВ]
1	100 нм стеклянные хлопья	1 мм	Al	300 нм	Ni	370 нм	-0,80 эВ
2	100 нм стеклянные хлопья	1 мм	Mn	360 нм	Ti	360 нм	0,05 эВ
3	100 нм стеклянные хлопья	1 мм	Mn	360 нм	Mo	330 нм	-0,50 эВ

5	4	100 нм стеклянные хлопья	1 мм	W	430 нм	Mo	330 нм	0,10 эВ
	5	100 нм стеклянные хлопья	1 мм	Mo	330 нм	Ti	360 нм	0,45 эВ
	6	100 нм стеклянные хлопья	1 мм	Ni	370 нм	Mo	330 нм	0,00 эВ
	7	100 нм стеклянные хлопья	1 мм	Ni	370 нм	Mn	360 нм	0,50 эВ
	8	100 нм стеклянные хлопья	1 мм	Mo	330 нм	Mo	330 нм	0,00 эВ
10	9	100 нм стеклянные хлопья	1 мм	Ti	360 нм	Ni	370 нм	-0,45 эВ
	10	3 нм хлопья ОГ	30 мкм	Al	200 нм	Al	200 нм	0,00 эВ
	11	3 нм хлопья ОГ	30 мкм	Al	200 нм	Ni	200 нм	0,80 эВ
15	12	3 нм хлопья ОГ	30 мкм	W	200 нм	Ni	200 нм	0,50 эВ
	13	3 нм хлопья ОГ	30 мкм	Cr	200 нм	Ni	200 нм	0,60 эВ
	14	300 нм хлопья алюми- ния, покрытые диокси- дом кремния	0,75 мм	Pd-Au	300 нм	Pt	300 нм	-0,20 эВ
	15	Флогопитовую слюду	10 мкм	Au	200 нм	Al	300 нм	1,20 эВ
	16	Вспученный вермику- лит	150 мкм	Au	200 нм	Al	300 нм	1,20 эВ

В экспериментальной установке, описанной в настоящей заявке ниже, поверхностные электроды подсоединяли непосредственно к измерителю тока (Keithley) без внешней активной нагрузки. Дисперсные структуры, имеющие поверхностные электроды с различной работой выхода электрона, могут быть дополнительно модифицированы, как описано ниже.

Эксперимент II

Методы

В этом эксперименте применяли электротермическую модификацию в сухой среде.

Дисперсные структуры, изготовленные в соответствии с конкретными воплощениями изобретения, помещали в экспериментальную установку, которая подобно будет описана ниже. Ненадолго к одной внешней стороне структуры прилагали положительное или отрицательное напряжения вплоть до 1000 В по модулю, в то время как другой конец заземляли. Обычно отрицательное напряжение прилагали к стороне структуры, которая в экспериментальной фазе при измерении тока должна быть связана с землей (для подробностей см. Пример 7).

Этот эксперимент может быть разделен на три фазы: нагревание, выдерживание температуры, охлаждение. В ходе фазы нагрева температура могла повышаться в то время, когда могло быть наложено напряжение. В некоторых случаях, когда температуру повышали, напряжение понижали для того, чтобы предотвратить электрический пробой структуры. Выдерживание температуры, при которой к электродам структуры могло быть приложено напряжение 1000 В, в то время как образец оставался при постоянной температуре вплоть до 800°C, могло длиться вплоть до 24 часов. В ходе фазы охлаждения температуру постепенно понижали до температуры окружающей среды 20-25°C или других требуемых температур, обычно от комнатной температуры до 200°C.

В то время, как структура находилась при температуре вплоть до 800°C, в структуре поддерживали разность потенциалов вплоть до 1000 В в течение различных периодов времени вплоть до 24 часов. В ходе периода модификации напряжение и температура оставались постоянными или изменялись с течением времени. В последнем случае

высокое напряжение прилагали в основном при самой низкой температуре. Напряжение могло быть приложено в ходе фазы нагрева с понижением напряжения при повышении температуры, или могло быть приложено, как только дисперсная структура достигала наивысшей требуемой температуры. В любом случае напряжение прикладывают в ходе фазы охлаждения, и повышают его, в то время как снижают температуру. Снижение температуры и повышение напряжения может происходить одновременно.

Эксперименты проводили в условиях вакуума (при давлении самое большее 10^{-2} мбар). В некоторых экспериментах напряжение прилагали только в ходе охлаждения, а в некоторых экспериментах напряжение прилагали и в ходе фазы нагревания, и в ходе стадии охлаждения, когда температуру постепенно снижали до температуры окружающей среды, в основном около 20-25°C, или других требуемых рабочих температур (например, как показано в последующих примерах по измерению тока).

В настоящем эксперименте использовали дисперсные структуры «как есть» (приготовленные как в Примере 4) и покрытые дисперсные структуры (приготовленные как в Примере 5).

Результаты

Избранные примеры изготовленных таким образом модифицированных дисперсных структур перечислены в Таблице 7. Структуры, представленные ниже, изготовлены из стеклянных хлопьев, имеющих толщину отдельной частицы около 1 мкм (пункт 1 в Таблице 7) и 100 нм (пункты 2-7), и из алюминиевых хлопьев, покрытых диоксидом кремния, имеющих толщину отдельных частиц 300 нм (пункт 8). Эти структуры изготавливали с помощью приложения давления в диапазоне от 11 тонн до 13 тонн как описано в Примере 4, и они имели общую толщину около 1 мм. В Таблице 7 показан тип покрытия с каждой стороны соответствующей структуры и условия модификации: напряжение (В), температура (°C) и длительность (ч). В столбце «Время» левое значение относится к длительности фазы нагревания и фазы выдерживания, в ходе которых структура находится при требуемой температуре модификации (или ее диапазоне). Правое значение относится к длительности фазы охлаждения, только если в ходе этой фазы непрерывно прикладывали разность потенциалов. "Н/Т" указывает на то, что после завершения выдержки при максимальной активирующей температуре напряжение больше не прикладывали. К Стороне 1 структуры прикладывали положительное напряжение, в то время как Сторона 2 была заземлена. В экспериментах по измерению (см. Пример 7) Сторона 1 была заземлена, в то время как Сторону 2 подсоединяли к измерительному прибору.

Таблица 7

№.	Структура содержит	Сторона 1	Сторона 2	Приложенное напряжение [В]	Температура [°C]	Время нагрева/охлаждения [ч]
1	1 мкм стеклянные хлопья	Al	Al	-100 В	400°C	0,5/2,0
2	100 нм стеклянные хлопья	Al	Al	-500 В	710°C	3,0/8,0
3	100 нм стеклянные хлопья	Al	Al	-500 В	700°C	14,0/н/т
4	100 нм стеклянные хлопья	Al	Al	-400 В	780°C	3,0/8,0
5	100 нм стеклянные хлопья	Al	Al	-1000 до -350 В	От 200 до 800°C	3,0/8,0

6	100 нм стеклянные хлопья	W	Mo	-400 В	780°C	3,0/8,0
7	100 нм стеклянные хлопья	Cr	Cr	-1000 В	600°C	14,0/8,0
8	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	Au	Au	-200 В	600°C	2,0/2,0

Не желая быть ограниченными рамками какой-либо частной теории, авторы настоящего изобретения полагают, что приложенное к структуре электрическое поле создает устойчивую электрическую поляризацию внутри изолированной части частиц. Эта поляризация создается за счет перемещения ионов и/или поляризации молекул по направлению внешнего приложенного электрического поля. Другими словами эта методика модификации вызывает устойчивую дипольную поляризацию или ориентирование частиц, которые первоначально были симметричными с точки зрения их способности передавать заряд. Такой эффект можно рассматривать как аналогичный одному из наблюдаемых при изготовлении электретов. Поскольку модификацию осуществляли в отсутствии посторонних химических веществ, таких как электроактивные вещества, и в вакууме, предполагается, что были модифицированы только внутренние или приповерхностные свойства частиц.

Эксперимент III

Методы

В этом эксперименте проводили электрохимические модификации в жидкой и газообразной среде.

Некоторые дисперсные структуры, которые подвергали электрохимическим модификациям в этом эксперименте, изготавливали, как описано в Примере 4. Структуры вырезали в форме диска, имеющего диаметр около 50 мм или меньше. Структуры, изготовленные в механическом удерживающем устройстве, использовали без вырезания. Края изготовленных дисперсных структур, удаляемые со стороны их толщины, повышали открытость внутренней части дисперсной структуры модифицирующим текучим средам.

Электрохимические модификации в жидкой среде

При жидкостной электрохимической модификации жидкие носители, используемые в настоящем эксперименте, включают по меньшей мере одно из следующих веществ: сверхчистую бидистиллированную воду и органический растворитель высокой чистоты (например, свыше 99%), включая бензол, хлороформ, диметилсульфоксид (ДМСО), этанол, гексан, изопропанол (IPA) и метанол. В некоторых случаях жидкие носители также включают по меньшей мере одно дополнительное электроактивное вещество.

Для простоты некоторые из этих агентов обозначили кодовым номером (Т-№), указанным в круглых скобках после названия типичного образца. Электроактивные вещества включают: соли, такие как ацетат цезия ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Cs}$), сульфат марганца (MnSO_4), хлорид никеля (NiCl_2), нитрат никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), неodeканоатные и версататные соли редкоземельных элементов (Т-4, например, поставляемые OMG как 65 Rare Earth TEN-CEM®), 2-этилгексаноат церия (например, поставляемый OMG как 10% Cerium HYDRO-CEM® (Т-5) или как 12% Cerium HEX-CEM® (Т-1116)), карбоксилаты марганца (Т-25, например пропионат и неodeканоат марганца, поставляемые OMG как Manganese HYDRO-CURE®), 2-этилгексаноат неодима (Т-1137, например, поставляемый OMG как NEO-CEM® 250); борантно-неodeканоатные комплексы кобальта (Х-1111; например, поставляемые OMG как ULTRA-DRI 360D); красители, такие как Basonyl® blau 636

(BASF), Flexo Black и метиловый фиолетовый 2 В; оксиды, такие как изопропоксид титана ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), метоксид магния ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$) и оксид никеля (NiO); мономеры, такие как пиррол, и поверхностно-активные вещества, такие как барий-(бис(тридецил)сульфосукцинат)₂ (Т-29, в котором сульфосукцинатный фрагмент соли $\text{C}_{30}\text{H}_{57}\text{O}_7\text{S}^-$ был получен из (бис(тридецил)сульфосукцината) натрия), например, поставляемый Cytac как Aerosol TR-70), диоктил сульфосукцинат натрия (Т-39, $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{NaS}$, например, поставляемый Cytac как Aerosol OT-100).

Если требовалось каждое дополнительное электроактивное вещество суспендировали или растворяли до достижения концентрации вплоть до 30 мас.% в соответствующем жидком носителе. В некоторых случаях pH жидкого носителя изменяли приемлемыми кислотами или щелочами. Например, хлорид никеля растворяли в количестве 300 г/л в воде, подкисленной 30 г/л борной кислоты (H_3BO_3). Исходные растворы солей металлов, закупаемые в OMG, в основном содержали в качестве вспомогательных веществ значительные количества поверхностно-активных веществ и/или органических растворителей. Аналогично исходный раствор поверхностно-активного вещества Т-29 был доступен в Isopar® L в массовой концентрации 5,5%. Таким образом, если использовался более чем одно электроактивное вещество, модифицирующая жидкая среда, содержащая вплоть до 0,2% электроактивного вещества, в конечном итоге также содержала малые количества поверхностно-активных веществ или различных органических растворителей.

Дисперсную структуру помещали в камеру 601 экспериментальной установки, подробно описанной на Фиг.7 и в Примере 7. Как только структуру помещали на поверхность внутреннего нагревателя, используемого в качестве удерживающего устройства, ей позволяли за счет капиллярного поднятия адсорбировать жидкую модифицирующую среду (а именно жидкий носитель с или без дополнительного электроактивного вещества) в течение вплоть до 30 минут при температуре окружающей среды. Как только жидкая среда полностью проникала в межчастичные пустоты, с влажной структуры осторожно вытирали излишки жидкости (если таковые имелись), и закрепляли в камере между контактами внутреннего нагревателя и проводящей пружины.

Электрическое поле создавали с помощью приложения напряжения вплоть до 1000 В к нижней части (см. 613 ниже) или к верхней части (см. 621 ниже) дисперсной структуры, заземленной с противоположной стороны. Данную жидкую модификацию осуществляли при температуре вплоть до 600°C в течение вплоть до 14 часов. Температуру устанавливали с использованием внутреннего нагревателя экспериментальной установки. После модификации из камеры откачивали воздух в течение ночи при $T_{\text{вн}}$ вплоть до 200°C для того, чтобы удалить модифицирующую жидкость, продолжая прилагать внешнее напряжение.

Некоторые процессы изготовления включали стадию отжига после первоначальной модификации. Это касалось случаев конкретных дисперсных структур, изготовленных в механическом удерживающем устройстве. Такие структуры, содержащие непокрытые алюминиевые хлопья, имеющие среднюю толщину 100 нм, и прокладки из диоксида кремния, имеющие средний размер 20 нм (0,5% от массы пластинок), вначале пропитывали модифицирующей жидкостью и подвергали воздействию требуемого напряжения в течение периодов времени вплоть до 15 минут при температурах вплоть до 60°C. Затем из камеры откачивали воздух для того, чтобы удалить остатки модифицирующей жидкости. Температуру $T_{\text{вн}}$ поднимали вплоть до 300°C для отжига

покрытия в течение вплоть до около 20 минут, в течение которого непрерывно прилагали требуемое напряжение. Эту процедуру использовали для электроактивных веществ, содержащих соли или оксиды (см. пункты 28-34 в таблице 8).

Например, при активации никелем модифицирующая жидкость содержала 0,2 М гексагидрата хлорида никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; MP biomedical) в диметилсульфоксиде (ДМСО; MP biomedical). При активации TiO_2 или MgO модифицирующая жидкость состояла из 0,5 г, соответственно, изопропоксида титана ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) или метоксида магния ($\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$), закупленных у Sigma Aldrich, 2 мл бидистиллированной воды и 15 мкл азотной кислоты (HNO_3), растворенных в 250 мл этанола. В одном из экспериментов для того, чтобы повысить проводимость покрытия, к 10 мл ранее описанного раствора изопропоксида титана добавляли 1 мл водного 0,01 М хлорида калия (KCl ; Sigma Aldrich). При активации NiO использовали водный раствор, содержащий 0,2 М гексагидрата нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Sigma Aldrich) и 0,2 М гексаметилен-тетрамина ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$; Sigma Aldrich). Для осаждения MnO_2 использовали водный раствор 0,2 М моногидрата сульфата марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Sigma Aldrich). При осаждении полипиррола использовали водный раствор, содержащий 0,1 М пиррола и 0,1 М пара-толуолсульфоновой кислоты (п-ТС). Амплитуда прикладываемого напряжения и длительность модификации указаны в Таблице 8.

Электрохимические модификации в газовых средах

Что касается газовой электрохимической модификации, то модифицирующие газы, использованные в настоящем эксперименте, включали диоксид азота (NO_2), трифторид азота (NF_3) и хлороводород (HCl). Дисперсную структуру, изготовленную, например, как описано в Примере 4, вначале помещали в камеру 601 и закрепляли между поверхностью внутреннего нагревателя (см. позицию 605 ниже) и проводящей пружиной (см. позицию 623 ниже). Камеру герметизировали, откачивали из нее воздух и прилагали напряжение. На этой стадии впрыскивали модифицирующий газ при требуемом давлении. Модификацию поверхности осуществляли при заранее определенных температурах вплоть до 200°C в течение определенной продолжительности вплоть до 2 часов, в то время как к структуре прилагали напряжение вплоть до 600 В. В некоторых случаях внешний нагреватель включали также в ходе модификаций.

Результаты

Избранные образцы электрохимически модифицированных дисперсных структур перечислены в Таблице 8. Концентрация электроактивных веществ (например, солей, красителей, оксидов, мономеров и поверхностно-активных веществ) в модифицирующей текучей среде (газе или жидкости), до тех пор пока не определено иначе, приводится в мас. % от массы всей композиции или в молярной концентрации. При использовании в комбинации и массовая, и молярная концентрации относятся к каждому электроактивному агенту, и соотношение между различными химическими веществами приводится с использованием одних и тех же массовых или молярных единиц измерения. До тех пор пока не определено иначе, чистота используемых органических растворителей составляла 99%. Если модифицирующие текучие среды содержат более одной текучей среды, соотношение между различными текучими средами приводится по объему.

Отрицательное напряжение в Таблице 8 указывает на то, что напряжение прилагали к нижнему электроду (см. позицию 613 ниже), в то время как положительное напряжение указывает на то, что напряжение прилагали к верхнему электроду (см. позицию 621

ниже), с заземлением противоположной стороны. В экспериментах по измерению тока (см. Пример 7) нижний электрод заземляли, а верхний электрод подсоединяли к внешнему контуру. В Таблице 8 температуры 20-25°C указывают на то, что нагревание не применяли, а другие температуры указывают на то, что структуру нагревали в ходе модификации путем установки внутреннего и/или внешнего нагревателя экспериментальной установки (см. Фиг.7) на температуры, указанные как $T_{\text{вн}}$ и $T_{\text{внеш.}}$. До тех пор пока не указано иначе, значения, приведенные в Таблице 8, относятся к $T_{\text{вн}}$ в ходе электрохимической модификации. Структуры, подвергнутые электрохимической модификации в жидкой среде, указаны в пунктах №1-34, а структуры, подвергнутые электрохимической модификации в газовой среде, указаны в пунктах №35-38. Если используется указание «отж.», оно указывает на условия отжига (например, длительность).

Таблица 8

No.	Структура содержит	Сторона 1/ Сторона 2 613/621	Модифицирующая теку- чая среда	Прилагаемое напря- жение [В]	Температура [°C]	Время [ч]
1	300 нм покрытые ди- оксидом кремния алюминиевые хлопья	н/т/н/т	Бензол	200 В	20-25°C	2,0
2	300 нм покрытые ди- оксидом кремния алюминиевые хлопья	н/т/н/т	Хлороформ	200 В	20-25°C	2,0
3	300 нм покрытые ди- оксидом кремния алюминиевые хлопья	н/т/н/т	Метанол	200 В	20-25°C	2,0
4	100 нм стеклянные хлопья	Cr/Cr	0,1% ацетат цезия в изо- пропанол:H ₂ O (4:1)	-330 до -50 В	20-25°C	3,0
5	100 нм стеклянные хлопья	Cr/Cr	0,1% ацетат цезия в изо- пропанол:H ₂ O (4:1)	-1,000 В	600°C	14,0
6	300 нм покрытые ди- оксидом кремния алюминиевые хлопья	н/т/ н/т	0,1% Т-5 в гексане	300 В	20-25°C	2,0
7	300 нм покрытые ди- оксидом кремния алюминиевые хлопья	н/т/н/т	0,1% Т-25 в гексане	300 В	20-25°C	2,0
8	300 нм покрытые ди- оксидом кремния алюминиевые хлопья	н/т/н/т	0,1% Т-29 в гексане	300 В	20-25°C	2,0
9	300 нм покрытые ди- оксидом кремния алюминиевые хлопья	н/т/н/т	0,1% Т-39 в гексане	300 В	20-25°C	2,0
10	300 нм покрытые ди- оксидом кремния алюминиевые хлопья	н/т/н/т	0,1% Т-5:Т-29 (1:1) в гексане	300 В	20-25°C	2,0
11	300 нм покрытые ди- оксидом кремния алюминиевые хлопья	н/т/н/т	0,1% Т-5:Т-39 (1:1) в гексане	300 В	20-25°C	2,0
12	300 нм покрытые ди- оксидом кремния алюминиевые хлопья	н/т/ н/т	0,1% Т-25:Т-29 (1:1) в гексане	300 В	20-25°C	2,0
13	300 нм покрытые ди- оксидом кремния алюминиевые хлопья	н/т/н/т	0,1% Т-25:Т-39 (1:1) в гексане	300 В	20-25°C	2,0
14	300 нм покрытые ди- оксидом кремния алюминиевые хлопья	н/т/н/т	0,1% метиловый фиоле- товый 2В в хлороформе	100 В	20-25°C	0,5
15	300 нм покрытые ди- оксидом кремния алюминиевые хлопья	н/т/н/т	0,1% Basonyl® blau 636 в хлороформе	100 В	20-25°C	0,5
16	300 нм покрытые ди- оксидом кремния алюминиевые хлопья	н/т/н/т	0,1% Flexo black в хлоро- форме	100 В	20-25°C	0,5
17	300 нм покрытые ди- оксидом кремния	Pd-Au/Pd-Au	0,1% Т-25:Т-39 (1:1) в гексане	300 В	20-25°C	2,0

		алюминиевые хлопья					
5	18	300 нм покрытые диоксидом кремния алюминиевые хлопья	Pd-Au/Pd-Au	0,1% T-39:T-1111 (1:1) в гексане	300 В	20-25°C	2,0
	19	300 нм покрытые диоксидом кремния алюминиевые хлопья	Pd-Au/Pd-Au	0,1% T-39:T-1137 (1:1) в гексане	200 В	20-25°C	2,0
	20	300 нм покрытые диоксидом кремния алюминиевые хлопья	Pd-Au/Pd-Au	0,1% T-29:T-1116 (1:1) в гексане	200 В	20-25°C	2,0
10	21	300 нм покрытые диоксидом кремния алюминиевые хлопья	Pd-Au/Pd-Au	0,1% T-39:T-1116 (1:1) в гексане	200 В	20-25°C	2,0
	22	300 нм покрытые диоксидом кремния алюминиевые хлопья	Pd-Au/Pd-Au	0,1% T-4:T-29 (1:1) в гексане	200 В	20-25°C	2,0
	23	300 нм покрытые диоксидом кремния алюминиевые хлопья	Pd-Au/Pd-Au	0,1% T-4:T-39 (1:1) в гексане	200 В	20-25°C	2,0
15	24	300 нм покрытые диоксидом кремния алюминиевые хлопья	Pd-Au/Pd-Au	0,1% T-5:T-29 (1:1) в гексане	200 В	20-25°C	2,0
	25	300 нм покрытые диоксидом кремния алюминиевые хлопья	Pd-Au / Pd-Au	0,1% T-5:T-39 (1:1) в гексане	200 В	20-25°C	2,0
20	26	300 нм покрытые диоксидом кремния алюминиевые хлопья - механически удержи- ваемые	Al/Al	0,1% T-5:T-29 (1:1) в гексан: хлороформ (1:1)	-200 В	20-25°C	2,0
	27	3 нм хлопья ОГ и 35 нм прокладки из диок- сида кремния	Cr/Cr	300 г/л NiCl ₂ +30 г/л борной кислоты в воде	-2 В	T _{вн} 30°C T _{внеш} 30°C	1,75
25	28	100 нм алюминиевые хлопья + 20 нм про- кладки из диоксида кремния - механиче- ски удерживаемые	Al/Al	40 г/л NiCl ₂ в ДМСО	-30 В	T _{вн} 60°C и отжиг при T _{вн} 300°C	0,1+0,3 отж.
	29	100 нм алюминиевые хлопья + 20 нм прокладки из диоксида кремния - механически удержи- ваемые	Al/Al	Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄ в этаноле	-30 В	T _{вн} 60°C и отжиг при T _{вн} 300°C	0,1+ 0,3 отж.
30	30	100 нм алюминиевые хлопья + 20 нм про- кладки из диоксида кремния - механиче- ски удерживаемые	Al/Al	Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄ этано- ле+0,01М KCl в воде	-30 В	T _{вн} 60°C и отжиг при T _{вн} 300°C	0,1+0,3 отж.
35	31	100 нм алюминиевые хлопья + 20 нм про- кладки из диоксида кремния -механиче- ски удерживаемые	Al/Al	Mg(OCH ₃) ₂ в этаноле	-30 В	T _{вн} 60°C и отжиг при T _{вн} 300°C	0,1+0,3 отж.
	32	100 нм алюминиевые хлопья + 20 нм про- кладки из диоксида кремния - механиче- ски удерживаемые	Al/Al	0,2 М Ni(NO ₃) ₂ + 0,2 М (CH ₂) ₆ N ₄ в воде	-3 В	T _{вн} 50°C и отжиг при T _{вн} 260°C	0,1+0,3 отж.
40	33	100 нм алюминиевые хлопья + 20 нм про- кладки из диоксида кремния -механиче- ски удерживаемые	Al/Al	0,2 М MnSO ₄ в воде	-10 В	T _{вн} н/д	0,25
45	34	100 нм алюминиевые хлопья + 20 нм про- кладки из диоксида кремния - механически удержи- ваемые	Al/Al	0,1 М пиррол + 0,1 М Na-Π-ТС в воде	-6 В	T _{вн} 40°C	0,25
	35	300 нм покрытые диоксидом кремния алюминиевые хлопья	н/т/н/т	NO ₂ при 200 мбар	-600 В	T _{вн} 200°C T _{внеш} н/д	1,0

36	3 нм хлопья ОГ	Al/Al	NO ₂ при 235 мбар	-5 В	T _{вн} 50°C T _{внеш} 40°C	1,5
37	3 нм хлопья ОГ и 1,5 прокладки из ПОСС	Al/Al	HCl при 300 мбар	-2 В	T _{вн} 40°C T _{внеш} 40°C	2,0
38	Флогопитовая слюда	Al/Au	NF ₃ при 200 мбар	-200 В	T _{вн} 400°C T _{внеш} 150°C	0,5

Некоторые из дисперсных структур, модифицированных вышеописанными способами, использовали в экспериментах, направленных на генерирование электрической энергии в устройстве согласно различным типичным воплощениям изобретения. Эти эксперименты подробно описаны в Примере 7 ниже.

ПРИМЕР 7

Генерирование электрического тока с помощью теплового движения молекул газа

Настоящий пример описывает эксперименты, осуществленные в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения для того, чтобы сгенерировать электрический ток с помощью теплового движения молекул газа между поверхностями прилегающих пластинок в дисперсной структуре. В экспериментах, описанных ниже, между отдельными пластинками поддерживали раздел с помощью непроводящих прокладок или выступающих наружу неровностей их поверхностей. Наружные поверхности дисперсных структур, изготовленных с использованием этих пластинок, использовали непосредственно или модифицировали с использованием того же или других материалов.

Установка

Экспериментальная установка, использованная во всех экспериментах настоящего примера, схематично изображена на Фиг.7. Эту установку использовали для измерения тока и напряжения, и, с описанными ниже небольшими изменениями, для некоторых электрохимических и электротермических модификационных методик, которые предшествовали этим измерениям (см. эксперименты II и III в Примере 6). Эксперименты проводили внутри герметичной камеры из нержавеющей стали 601 (AISI 316). Дисперсную структуру 603 помещали на электрически изолированную контактную керамическую поверхность 605 внутреннего нагревателя 607. К нагревателю 607 посредством соединительной линии 611 подсоединяли контроллер 609 (Ceramisis - контролируемый нагреватель образцов с возможностью нагрева вплоть до 1200°C).

В ходе электрохимических и электротермических модификаций дисперсную структуру 603 подсоединяли первой стороной 613 посредством соединительной линии 615 к источнику энергии и вольтметру 617 (Trek Model 615A-1), а второй стороной 621 посредством проводящей пружины к заземлению 625. Проводящую пружину 623 изготавливали из струнной проволоки из высокоуглеродистой стали и располагали сверху дисперсной структуры 603.

В ходе измерений тока и напряжения сторону 613 дисперсной структуры 603 соединяли с землей 619, а сторону 621 подсоединяли к линии электропитания, проходящей через верхнюю стенку камеры 601, внешнего электрометра 627 (Keithley 6517A).

Электрометр калибровали, и он имел высокую точность показаний с отклонением менее чем $\pm 1\%$. Несмотря на то, что внешние стороны 613 и 621 структуры могут иметь любое другое положение и ориентацию в пространстве, в последующем описании и в соответствии со схематичным изображением установки, указание «сторона 613» равноценно относится к самой нижней или нижней стороне, а указание «сторона 621» равноценно относится к самой верхней или верхней стороне.

В экспериментах, в которых одна или более из сторон 613 и 621 изготовлена из материала или покрыта материалом со слабой удельной объемной

электропроводностью, сверху или снизу структур 603 помещали накладной диск, изготовленный из проводящего материала (в основном это был алюминиевый диск, изготовленный из AL6061-T4 и имеющий диаметр 50 мм и толщину 12 мм), для того, чтобы обеспечить возможность подключения к внешней схеме посредством 615 и/или 623.

По форме камера 601 была цилиндрической, со средним диаметром около 8,5 см, высотой около 7 см, толщиной стенок около 0,17 см и емкостью по газу около 400 см². Камера изготавливалась из коррозионно-устойчивых слабо выделяющих газ материалов и подвергалась электрополировке. Ее части и соединения с использованием кольцевых уплотнений адаптировали таким образом, чтобы они выдерживали, по меньшей мере, рабочие температурные условия и условия вакуума. Камера 601 оснащалась входными патрубками 629, 631 и 633 для ввода в камеру газа и выходным патрубком 637, предназначенным для удаления газа из камеры с помощью вакуумного насоса 637 (Boe Edwards, XDS 10; необязательно соединенного в группу со вторым вакуумным насосом Boe Edwards, EXT-255H Turbo). Давлением внутри камеры управляли за счет ввода и удаления газа. Давление контролировали с использованием манометра 639 (BOC Edwards, активного контроллера с цифровым управлением, с вакуумметрами APG100-XLC, ASG 2000 мбар, и WRG-SL, перекрывающими различные части диапазона измерения давления). Эксперименты проводили в диапазоне от 10⁻¹⁰ до 8 бар.

Температуры в ходе экспериментов контролировали двумя путями: температуру структуры T_{вн} регулировали с помощью нагревателя 605 и контроллера 607, а температуру стенок камеры 601 T_{внеш} регулировали с помощью ленточного нагревателя (не показан), прикрепленного к внешней стенке камеры. Эксперименты проводили при различных внутренних и внешних температурах, и то, и другое для целей модификации, а, если требовалось, и для измерительных целей. А именно, T_{вн} варьировали от 25°C до 800°C, а T_{внеш} варьировали от около 25°C до около 200°C. T_{вн}, T_{внеш} контролировали с помощью термопары типа к и контроллера 641 (Eurotherm 2216e).

В предварительных экспериментах, в которых к обеим сторонам 613 и 621 дисперсной структуры 603 прикрепляли термопары, было установлено, что если использовался только внешний нагрев (с помощью нагревателя 605), в то время как внешний нагрев был отключен, разница между температурой стороны 613 и температурой стороны 621 в присутствии газа была незначительной. А именно, температура по Кельвину стороны 613 была выше температуры по Кельвину стороны 621 не более чем на 1%. Как продемонстрировано в разделе «результаты» ниже, в вакууме не существовало токов выше уровня шума, а измеримые токи наблюдались только в присутствии газа.

Поскольку контролируемые сигналы в данном эксперименте в основном были ниже 1 мА, любые устройства, которые могли повлиять на регистрируемые сигналы и которые не были необходимы во время эксперимента, отключали, как только в них больше не было нужды. Например, манометр отключали, как только было достигнуто и измерено стабильное требуемое давление.

Материалы

Эксперименты, описанные ниже, проводили с использованием структур 603 из материалов, имеющих высокую электрическую проводимость (свыше 10³ См/м), слабую электрическую проводимость (ниже 10⁻⁹ См/м) или среднюю электрическую проводимость (от 10⁻⁹ до 10³ См/м). В некоторых экспериментах дисперсные структуры содержали прокладки. Дисперсные структуры изготавливали и необязательно покрывали

металлом с помощью напыления, и/или модифицировали как описано ранее в Примерах 5-7. Считается, что если покрытия были идентичными, они играли незначительную роль в разрушении первоначальной симметрии структуры, и их роль сводилась только к обеспечению возможности электрического подключения к внешней схеме.

5 Методы

Некоторые дисперсные структуры 603 вырезали в форме диска диаметром вплоть до около 50 мм как дополнительно подробно объяснено в материалах настоящей заявки выше. Периферические края удаляли как прежде описано для того, чтобы повысить равномерность. Сопротивление между двумя поверхностями 613 и 621 структуры 603
10 измеряли с использованием мультиметра Wavetek Meterman DM28XT (не изображен). Сопротивление, неизменно составлявшее 2 гигаОм, демонстрировало, что внутри структуры отсутствовали значимые короткие замыкания.

Каждому эксперименту предшествовало удаление воздуха из камеры 601 в соответствии со следующей процедурой. Камеру герметизировали и вакуумировали в
15 течение, по меньшей мере, 1 часа (до исходного давления, по меньшей мере, 10^{-2} бар), в то время как в большинстве случаев дисперсную структуру нагревали с использованием внутреннего нагревателя 607 до, по меньшей мере, 100°C , для того, чтобы удалить остаточную влагу. Из камеры периодически в течение ночи под высоким вакуумом при нагревании до $T_{\text{внеш}} 150^{\circ}\text{C}$ откачивали воздух, для того чтобы дополнительно
20 устранить возможность загрязнения за счет выделения газов из стенок камеры в промежутке между экспериментами. Стабилизацию установки проверяли с помощью обеспечения стабильного исходного давления $P_{\text{исх}}$ и примерно нулевого исходного тока $i_{\text{исх}}$. Пока не указано иное, $P_{\text{исх}}$ составляло менее чем 10^{-2} бар, а $i_{\text{исх}}$ составляла
25 менее чем 0,1 пА.

В каждом эксперименте варьировали и контролировали следующие параметры: (i) тип газа, подаваемого в предварительно откаченную камеру; (ii) давление (P) в камере; (iii) температуру ($T_{\text{вн}}$) внутреннего нагревателя и (iv) температуру ($T_{\text{внеш}}$) стенок
30 камеры. Чистота используемых газов составляла, по меньшей мере, 99,9%. Газы поставлялись VOC gases.

Результирующие ток и напряжение, проходящие через структуру, измеряли и регистрировали для каждого набора параметров со скоростью измерения образцов приблизительно 1 измерение в секунду. Поскольку обычная временная шкала одного
35 эксперимента составляла 10-50 часов, за один эксперимент проводили 10^4 - 10^5 экспериментов. Поэтому статистические ошибки экспериментов были незначительными.

Если требовалось, при сканировании IV измеряли напряжение разомкнутой цепи $V_{\text{рц}}$ следующим образом. Нижнюю сторону 613 структуры подсоединяли к источнику напряжения (Yokogawa 7651), обеспечивающему приложение напряжения в диапазоне
40 от -3 В до +3 В со скоростью 1 мВ/с. Получающийся в результате ток измеряли на верхней стороне 621 структуры и регистрировали, если он был стабильным в течение 30 секунд. Измеренную силу тока (I) наносили на график напротив приложенного напряжения (V) и значение $V_{\text{рц}}$ получали из кривой IV при нулевой силе тока.

45 Результаты

Результаты в основном сведены в Таблицы 9 и 10 ниже, а графическое представление некоторых результатов приведено на Фиг.8-11.

Эксперимент I

На Фиг.8 показана измеренная сила тока (A) как функция от времени, определенная

в экспериментах, соответствующих входящим номерам 1-5 в Таблице 10. Внешние температуры при каждом временном интервале указаны в верхней части фигуры. Как показано на Фиг.8, при исходной температуре 80°C исходная сила тока в вакууме была незначительной - 10^{-14} А. После введения на 250 секунде гелия сила тока повысилась до 7 пА. Когда после около 2 часов и 39 минут внутреннюю температуру $T_{\text{вн}}$ повысили до 100°C, сила тока дополнительно повысилась до 26 пА. Эта температурная зависимость подтвердилась, когда спустя примерно час температуру повысили до 120°C, что привело к силе тока около 74 пА. Полчаса спустя температуру понизили до 80°C, при которой уровень силы тока понизился до 6 пА, близких к предыдущему значению 7 пА при той же самой температуре, тем самым доказав воспроизводимость сигнала. Около 5 часов и 20 минут после начала эксперимента из камеры откачали газ, для того чтобы подтвердить, что сила тока зависит от присутствия газа внутри структуры, а внутреннюю температуру понижали до 40°C. Когда сила тока в вакууме достигла 0,5 пА, повторно ввели гелий при давлении 1200 мбар и после переходного пика измерили силу тока при 40°C. Хотя измеренное значение 0,06 пА было низким, оно было выше исходного на около 0,01 пА.

Этот эксперимент доказывает, что дисперсная структура в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения генерирует ток в присутствии газовой среды. В настоящем эксперименте отдельные пластинки были изготовлены из материала, имеющего слабую проводимость (100 нм стеклянные хлопья). Структуру подвергали модификации по двум типам методик: (а) внешние поверхности структуры покрывали различными материалами, вольфрамом и молибденом и (b) покрытую структуру подвергали воздействию электрического поля при высокой температуре (-400 В при 780°C, см. пункт 6 Таблицы 7). Генерирование тока зависит от присутствия газовой среды и его уровень повышается с повышением температуры, в соответствии с предположениями о генерировании тока тепловым движением молекул газа. При такой конструкции направление тока было положительным, указывающим на то, что вольфрам и поверхности хлопьев, имеющих ту же внутреннюю ориентацию, действовали как акцепторы электронов, в то время как молибден и поверхности хлопьев, имеющих ту же внутреннюю ориентацию, действовали как доноры электронов.

Тот факт, что ток является температурозависимым, согласуется с механизмом передачи заряда посредством газа, открытым авторами настоящего изобретения.

Эксперимент II

На Фиг.9 показана измеренная сила тока в абсолютных значениях (амперах) как функция от температуры (°C), определенная в экспериментах, соответствующих входящим номерам 6-11 и 21-22 в Таблице 10. Каждый эксперимент обозначен буквой, в последующем указываемой после маркера соответствующей формы. На Фиг.9 (а) ромбы соответствуют эксперименту со структурой, покрытой электрохимически модифицированным алюминием, содержащей 100 нм стеклянные хлопья; (b) заштрихованные круги соответствуют эксперименту со структурой, покрытой электрохимически модифицированным алюминием, содержащей 1 мкм стеклянные хлопья; (с) квадраты соответствуют эксперименту со структурой, покрытой титаном/молибденом, содержащей 100 нм стеклянные хлопья, для которой модификация является результатом AWF; (d) заштрихованные треугольники соответствуют эксперименту со структурой без покрытия, содержащей 300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния, которые были электрохимически модифицированы газом NO_2 ; (е) знаки плюс соответствуют эксперименту со структурой, покрытой электрохимически

модифицированными вольфрамом-молибденом, содержащей 100 нм стеклянные хлопья; (g) не заштрихованные круги соответствуют эксперименту со структурой, покрытой алюминием и содержащей 3 нм хлопья ОГ, разделенные прокладками из ПОСС и электрохимически модифицированные газом HCl.

Фиг.9 демонстрирует, что все тестируемые методики модификации подходят для изготовления дисперсных структур, генерирующих электроэнергию. Авторы настоящего изобретения полагают, что такое производство энергии основано на тепловом движении молекул газа в межчастичных пустотах между противоположными поверхностями, имеющими различную способность передавать заряд. Поскольку немодифицированные структуры были в основном симметричны с точки зрения их способности передавать заряд, результаты этого эксперимента подтверждают, что способы модификации в соответствии с некоторыми воплощениями изобретения разрушают симметрию таким образом, что противоположные поверхности частиц становятся обладающими различными способностями передавать заряд.

Объяснение роли процесса модификации дополнительно подтверждается контролируемыми результатами эксперимента (е). Ток, измеренный в структуре, которую не подвергали модификации, был противоположен по направлению и при всех температурах был по меньшей мере в 6 раз меньше тока, измеренного в структуре, которую подвергли модификации (данные не показаны). Более того, напряжение разомкнутой цепи, измеренное в не модифицированной структуре было незначительным, -0,04 В при около 40°C, по сравнению с модифицированной структурой, имевшей $V_{pc} + 0,18$ В при тех же самых условиях.

Фиг.9 демонстрирует, что температурная зависимость измеренной силы тока в основном аналогична, сильно экспоненциальна и не зависит от методики, применяемой для модификации частиц. На температурную зависимость не влиял способ нагрева (внешний нагрев в опыте (а) и внутренний нагрев в опытах (b)-(h)). Это указывает на то, что измеряемый ток не является результатом какого-либо малого температурного градиента, который может существовать в структуре при нагревании только нижней стороны, а является результатом тепловой энергии газа самой по себе. Результаты экспериментов (см. опыты (а) и (d)) демонстрируют, что модифицированные дисперсные структуры при комнатной температуре могут генерировать измеримый ток значительно выше уровня шума. Более того, экстраполяция любой из кривых на Фиг.9 дает возможность предположить, что при комнатной или меньшей температуре в модифицированных структурах могут быть получены измеримые токи значительно выше уровня шума. Результаты экспериментов (см. опыты (d) и (е)) демонстрируют, что дисперсные структуры не обязательно должны иметь покрытия с внешних сторон, чтобы использоваться в настоящем изобретении. Результаты экспериментов дополнительно демонстрируют, что дисперсные структуры по изобретению могут содержать прокладки (см. опыт (h)).

Эксперимент III

Типичные примеры нормализованных токов (пА) и средних V_{pc} (В) при $T_{вн}$ 75°C, определенные на подсоединенных сторонах модифицированных с внешней стороны дисперсных структур представлены в Таблице 9 ниже. В экспериментах Таблицы 9 дисперсные структуры были изготовлены, как подробно описано в Примере 4, и покрыты, как описано в Примере 5. Перед модификацией противоположные поверхности частиц были симметричными (а именно, подобными одна другой по своей способности передавать заряд). Дисперсные структуры помещали в камеру экспериментальной установки между заземленным нагревателем 605 и проводящей пружиной 623.

Нагреватель устанавливали на $T_{\text{вн}} 45^{\circ}\text{C}$ и вакууммировали камеру в течение 6 часов вплоть до вакуума 10^{-4} мбар. Никакого внешнего тепла к камере не подводили. После вакууммирования вводили гелий под давлением 1100 мбар. Ток и напряжение разомкнутой цепи ($V_{\text{рц}}$) измеряли, как описано ранее, и в вакууме, и в присутствии газовой среды. Температуру внутреннего нагревателя затем постепенно повышали и повторяли измерения при $T_{\text{вн}} 60, 75, 90, 105$ и 150°C . Тестовую структуру покрывали с обеих внешних сторон одним и тем же материалом (молибденом), служившим в качестве контроля.

Недисперсные структуры, содержащие две покрытые стеклом плашки (диаметром 50 мм, толщиной 130 мкм), протравленные плазмой с лицевых сторон, и на которые напылены различные металлы с их внешних сторон, использовали для сравнения с дисперсными структурами. Между лицевыми поверхностями стекол не использовалось никаких прокладок, а размер зазора определяли с помощью волнистости стеклянных линз (50 нм). Далее приведены материал и толщина внешних покрытий изготовленных таким образом бистеклянных линз, а измеренная ΔWF приведена в скобках. Указанное первым покрытие подсоединяли к 621, а указанное вторым покрытие заземляли 613: Gd 220 нм/Al 200 нм (+0.25 эВ); Al 200 нм/Cr 200 нм (-0.20 эВ); Gd 220 нм/Ni 200 нм (-0.75 эВ) и Al 200 нм/Ni 200 нм (-1.00 эВ). После вакууммирования камеры эти бистеклянные структуры линз (общей толщиной около 260 мкм) тестировали при $T_{\text{вн}} 160^{\circ}\text{C}$ и давлении гелия 1100 мбар.

Значения электрического тока в Таблице 9 рассматриваются как нормализованные, поскольку они представляют собой значения, измеренные в присутствии газа, из которых вычли исходные значения в вакууме. Значения $V_{\text{рц}}$ в Таблице 9 представляют собой усредненные значения измерений, сделанных в вакууме и в присутствии газа, поскольку эти параметры не оказывают воздействия на $V_{\text{рц}}$. Другим параметром в Таблице 9 является AWF, определенная как $WF_1 - WF_2$. Этот параметр указывает на разницу между работой выхода электрона WF_1 подключенных сторон (621) и работой выхода WF_2 заземленных сторон (613). Указание «н/д» в Таблице 9 указывает на то, что данные для определенных входящих параметров не доступны.

Таблица 9

№	Структура содержит	Заземленная сторона 613	Подключенная сторона 621	ΔWF [эВ]	$V_{\text{рц}}$ [эВ]	I [пА]
1	100 нм стеклянные хлопья	Mo	Mo	0,00 эВ	0,01 V	+0,6 пА
2	100 нм стеклянные хлопья	Ni	Al	-0,80 эВ	-0,71 V	-49,0 пА
3	100 нм стеклянные хлопья	Ti	Mn	0,05 эВ	+0,07 V	+1,5 пА
4	100 нм стеклянные хлопья	Mo	Mn	-0,50 эВ	-0,35 V	-28,5 пА
5	100 нм стеклянные хлопья	Ti	Mo	+0,45 эВ	+0,47 V	+22,0 пА
6	100 нм стеклянные хлопья	Mo	Ni	0,00 эВ	+0,01 B	+0,4 пА
7	100 нм стеклянные хлопья	Mn	Ni	+0,50 эВ	+0,35 B	+14,5 пА
8	100 нм стеклянные хлопья	Ni	Ti	-0,45 эВ	-0,50 B	-36,5 пА
9	3 нм пленку ОГ	Al	Ni	0,80 эВ	+0,01 B	+6 нА
10	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	Pd/Au	Pt	-0,20 эВ	-0,24 B	-50 пА

11	Флогопитовую слюду	Al	Au	1,20 эВ	0,8 В	1 пА
12	Вспученный вермикулит	Al	Au	1,20 эВ	0,7 В	4 пА

Таблица 9 демонстрирует корреляцию между ΔWF и измеренным V_{pc} . Молекулы газа приобретают заряд за счет их взаимодействия с поверхностями частиц. Разница в работах выхода электрона внешних электродов создает электрическое поле, которое действует через всю дисперсную структуру. Таким образом, некоторые из заряженных молекул газа дрейфуют в направлении противоположной поверхности частицы по направлению действия электрического поля, вызывая прогрессирующий дрейф зарядов по направлению к внешним электродам, собирающим заряды, тем самым обеспечивая протекание электрического тока через структуру. В режиме разомкнутой цепи электрический потенциал дисперсной структуры продолжает расти до тех пор, пока электрическое поле, создаваемое заряженными поверхностями отдельных частиц, не компенсирует электрическое поле, создаваемое за счет разницы в работах выхода электрона двух электродов. Это состояние приводит к ситуации, в которой V_{pc} приблизительно становится равна ΔWF . Данные дополнительно показывают, что значения измеренного V_{pc} часто являются суммарными для заданных пар материалов (см., например, входящие №4, 6 и 7 Таблицы 9). Тот факт, что напряжение является суммарным, подтверждает, что измерения получены в результате происходящей внутри структур передачи заряда посредством газа, а не исходят из внешней цепи.

На Фиг.10 показаны токи (пА), измеренные в гелии как функция от V_{pc} (В), измеренного для дисперсных структур, изготовленных, как описано в Примере 4, и покрытых, как описано в Примере 5. На Фиг.10 каждый символ соответствует различной внутренней температуре, приложенной к структуре, в то время как для данного символа каждая точка соответствует различной структуре, заключенной между определенной парой электродов, на что указывают различные значения V_{pc} . Также показано линейное приближение, которое рассчитывали для каждой температуры. Линия (а) соответствует $T_{вн}$ 45°C, в которой каждый ромб соответствует различной структуре с определенной парой покрытий; линия (b) и квадраты соответствуют температуре 60°C, линия (c) и треугольники соответствуют 75°C, линия (d) и кресты соответствуют 90°C, а линия (e) и знаки плюс соответствуют 105°C. Точки, соответствующие $T_{вн}$ 150°C лежали в диапазоне нА, а потому не показаны на Фиг.12. Токи, измеренные при $T_{вн}$ 150°C, указаны в Таблице 10 ниже как пункты №12-20, а дополнительные результаты, полученные для других дисперсных структур, заключенных между электродными структурами с различными работами выхода электрона, приведены в пунктах 8 и 46-47 в Таблице 10.

На Фиг.10 показана хорошая корреляция между измеренным током и V_{pc} (которое само пропорционально ΔWF). Более того, как уже показано выше, измеряемый ток увеличивается с ростом температуры. На протяжении показанного диапазона температур (45-105°C), V_{pc} оставалось относительно стабильным с небольшими отклонениями менее чем 20% (данные не показаны).

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что структуры, изготовленные из двух плоских покрытых стеклом плашек, генерировали относительно меньшие токи, чем дисперсные структуры, изготовленные из похожих материалов, проявляющих сравнимую ΔWF или проявляющих аналогичное $V^\circ C$. Например бистеклянные линзы, покрытые снаружи Al/Gd имели при 160°C V_{pc} +0,36 В, что было сравнимо с V_{pc} , измеренным при 75°C для стеклянных хлопьев, покрытых снаружи Mn/Ni (см. пункт 7

в таблице 9). Однако ток +4,8 пА, измеренный для бистеклянных линз, является относительно меньшим, чем одно из значений, измеренных для дисперсной структуры (+14,5 пА), в особенности в свете тех фактов, что: (а) при температуре измерений 160°C (плоская) токи должны быть больше, чем при 75°C (дисперсная), и что (б) для сравнимых V_{pc} электрическое поле, наблюдаемое в структурах, должно быть более мощным в более тонкой структуре (плоская структура примерно в 4 раза тоньше, чем дисперсная).

Аналогично, бистеклянные линзы, покрытые снаружи Ni/Gd, имели V_{pc} - 0,72 В, что сравнимо с V_{pc} , измеренным для аналогичной дисперсной структуры, покрытой снаружи Ni/Al (-0,71 В, см. пункт 2 в таблице 9). Однако ток -7,8 пА, измеренный в случае бистеклянных линз, снова был относительно меньше, чем ток, измеренный в случае дисперсной структуры (-49,0 пА). Бистеклянные линзы, покрытые снаружи Al/Cr, имели V_{pc} -0,075 В, что сравнимо по величине с V_{pc} , измеренным в аналогичной дисперсной структуре, покрытой Ti/Mn (+0,07 В, см. пункт 3 в Таблице 9). Несмотря на то, что в этом случае ток, измеренный в бистеклянных линзах, был сходен по абсолютной величине с током, измеренным в дисперсной структуре (1,5 пА), такое сходство по величине достигалось при значительно большей температуре и мощном поле (в пересчете на величину зазора). Бистеклянные линзы, покрытые снаружи Ni/Al, имели V_{pc} -1,0 В и ток 12,3 пА при 160°C. Таким образом, для данных условий ток, создаваемый дисперсной структурой по настоящим воплощениям, значительно выше, чем ток, который будет создаваться структурой, содержащей две или несколько активных поверхностей.

Эксперимент IV

На Фиг.11 показан ток ($\times 10^{-11}$ А) как функция от времени ($\times 10^5$ с), измеренная в эксперименте с использованием дисперсной структуры толщиной 1,7 мм без покрытия, состоящей из алюминиевых хлопьев, покрытых диоксидом кремния, имеющих среднюю толщину отдельных частиц 300 нм и химически активированных чистым газом NO₂.

Цель эксперимента состояла в том, чтобы исследовать воздействие положения структуры на направление тока. Положение структуры в каждом интервале времени указано в верхней части фигуры. Как показано на Фиг.11, исходный ток в вакууме для первоначального положения был незначительным. После введения N₂O при t~264300 секунд ток повысился до около 20 пА после переходного пика, обычно наблюдаемого после ввода газа. Когда спустя около 1 час и 40 минут (при t~270000 с) камеру вакуумировали, ток падал обратно к исходному. Камеру открывали после того, как устанавливалась эта ожидаемая тенденция, но до того, как ток становился нулевым. Структуру удаляли, переворачивали и снова помещали в камеру, и продолжали измерения в этом перевернутом положении. Затем камеру вакуумировали, что приводило к тому, что первоначально отрицательный ток снижался по направлению к нулевой исходной линии. Установив эту ожидаемую тенденцию, при t~273700 с вводили NO₂.

После обычного переходного пика ток стабилизировался при значении около -21 пА, что было похоже по величине и противоположно по полярности по сравнению с ранее наблюдавшимся током, когда структура находилась в своем первоначальном положении.

Тот факт, что и в присутствии газа, и в ходе вакуумирования, измеренные токи в обоих положениях (головой вверх и ногами вверх) вели себя как функция от времени одинаково, подтверждает то, что измеренные токи возникают за счет использования активированных дисперсных структур и их взаимодействия с газообразной средой, а

не за счет помех и нежелательных экспериментальных эффектов.

Типичные результаты дополнительных экспериментов, направленных на то, чтобы измерить токи, создаваемые дисперсной структурой, подвергнутой электрохимическим модификациям, при которых применяли электрическое поле при повышенных температурах без добавления жидких или газообразных химических веществ, представлены в Таблице 10 пунктами №1, 7, 11 и 57-58. Типичные кривые ИТ подвергнутых электрохимической модификации структур были представлены на Фиг.9 опытами (a), (b) и (f).

Типичные результаты дополнительных экспериментов, направленных на то, чтобы измерить токи, создаваемые дисперсными структурами, подвергнутыми воздействию электрического поля в присутствии модифицирующих текучих сред, представлены в Таблице 10 пунктами №9-10, 21-45, 48-56 и 59-68. Типичные кривые ИТ электрохимически модифицированных структур были представлены на Фиг.9 опытами (d), (e), (g) и (h). Следует заметить, что ни в одном из экспериментов не было падения давления газа, что указывает на то, что газ не расходовался в реакциях в газообразной среде.

В таблице 10 ниже сведены результаты всех экспериментов, осуществленных с использованием дисперсных структур. В таблице 10 указание «н/д» указывает на то, что данная входная величина не применяется. А в отношении температур, указанных как относящиеся к $T_{\text{вн}}$ и/или $T_{\text{внеш}}$, указывает как на применяемые. Например, $T_{\text{внеш}}$ н/д указывает на то, что внешний нагреватель выключен и что камера, таким образом, находится при, по меньшей мере, температуре окружающей среды.

Таблица 10

№	Структура содержит	613/621	Модификация (пункт № в Таблице №)	Газ и давление [мбар]	$T_{\text{вн}}$ $T_{\text{внеш}}$ [°C]	Ток [пА/нА]
1	100 нм стеклянные хлопья	W/Mo	-400 В при 780°C (пункт 6 в Таблице 7)	Вакуум 10^{-6} мбар	$T_{\text{вн}}$ 80°C $T_{\text{внеш}}$ н/д	0,01 пА
2	"-	"-	"-	Гелий при 1200 мбар	"-	6-7 пА
3	"-	"-	"-	"-	$T_{\text{вн}}$ 100°C $T_{\text{внеш}}$ н/д	26 пА
4	"-	"-	"-	"-	$T_{\text{вн}}$ 120°C $T_{\text{внеш}}$ н/д	74 пА
5	"-	"-	"-	"-	$T_{\text{вн}}$ 40°C $T_{\text{внеш}}$ н/д	0,05 пА
6	100 нм стеклянные хлопья	Al/Al	-500 В при 710°C (пункт 2 в Таблице 7)	Гелий при 1800 мбар	$T_{\text{вн}}$ н/д $T_{\text{внеш}}$ 25-35°C	1,2-2,9 пА
7	1 мкм стеклянные хлопья	Al/Al	-100 В при 400°C (пункт 1 в Таблице 7)	Гелий при 1500 мбар	$T_{\text{вн}}$ 50-100°C $T_{\text{внеш}}$ н/д	5,5-200 пА
8	100 нм стеклянные хлопья	Ti/Mo	$\Delta W F$ (пункт 5 в Таблице 9)	Гелий при 1100 мбар	$T_{\text{вн}}$ 45-142°C $T_{\text{внеш}}$ н/д	От 3 пА до 5,3 нА
9	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	газ NO ₂ (пункт 35 Таблицы 8)	NO ₂ при 200 мбар	$T_{\text{вн}}$ 22-60°C $T_{\text{внеш}}$ н/д	20-120 пА
10	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	Бензол (пункт 1 Таблицы 8)	Гелий при 1100 мбар	$T_{\text{вн}}$ 37-82°C $T_{\text{внеш}}$ н/д	3-135 пА
11	100 нм стеклянные хлопья	W/Mo	-400 В при 780°C (пункт 6 в Таблице 7)	Гелий при 1200 мбар	$T_{\text{вн}}$ 40-120°C $T_{\text{внеш}}$ н/д	0,1-74 пА
12	100 нм стеклянные хлопья	Mo/Mo	$\Delta W F$ (пункт 1 в Таблице 9)	Гелий при 1100 мбар	$T_{\text{вн}}$ 45-150°C $T_{\text{внеш}}$ н/д	От -0,2 пА до +1,1 нА
13	100 нм стеклянные хлопья	Ni/Al	$\Delta W F$ (пункт 2 в Таблице 9)	Гелий при 1100 мбар	$T_{\text{вн}}$ 45-150°C $T_{\text{внеш}}$ н/д	От -55 до -669 пА

5	14	100нм стеклянные хлопья	Ti/Mn	ΔWF (пункт 3 в Таблице 9)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 45-150°C $T_{внеш}$ н/д	От 1,8 пА до 3,4 нА
	15	100 нм стеклянные хлопья	Mo/Mn	ΔWF (пункт 4 в Таблице 9)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 45-150°C $T_{внеш}$ н/д	От -2 пА до -2,5 нА
	16	100 нм стеклянные хлопья	Ti/Mo	ΔWF (пункт 5 в Таблице 9)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 45-150°C $T_{внеш}$ н/д	От 34 пА до 5,3 нА
	17	100 нм стеклянные хлопья	Mo/Ni	ΔWF (пункт 6 в Таблице 9)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 45-150°C $T_{внеш}$ н/д	От 1 пА до 2,0 нА
10	18	100 нм стеклянные хлопья	Mn/Ni	ΔWF (пункт 7 в Таблице 9)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 45-150°C $T_{внеш}$ н/д	От 20 пА до 3,7 нА
	19	100 нм стеклянные хлопья	Ni/Ti	ΔWF (пункт 8 в Таблице 9)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 45-150°C $T_{внеш}$ н/д	От -30 пА до -1,8 нА
	20	3 нм хлопья ОГ	Al/Ni	ΔWF (пункт 9 в Таблице 9)	Гелий при 1500 мбар	$T_{вн}$ н/д $T_{внеш}$ 40-65C	От 1,2 до 4,0 нА
15	21	3 нм хлопья ОГ	Al/Al	газ NO ₂ (пункт 36 в Таблице 8)	Гелий при 1500 мбар	$T_{вн}$ 50-60°C $T_{внеш}$ 40°C	От 0,6 до 1,1 нА
	22	3 нм хлопья ОГ с 1,5 нм прокладками из ПОСС	Al/Al	газ HCl (пункт 37 в Таблице 8)	Гелий при 1500 мбар	$T_{вн}$ 40-80°C $T_{внеш}$ 40°C	от 0,2 до 6.0 нА
	23	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	Метанол (пункт 3 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 50°C $T_{внеш}$ н/д	-2,5 пА
20	24	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния s	н/д/н/д	Хлороформ (пункт 2 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 50°C $T_{внеш}$ н/д	0,2 пА
	25	300 нм алюминевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	Бензол (пункт 1 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 50°C $T_{внеш}$ н/д	3 пА
	26	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	Метилловый фиолетовый 2В (пункт 14 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 50°C $T_{внеш}$ н/д	0,1 пА
25	27	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	Basonyl® blau 636 (пункт 15 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 50°C $T_{внеш}$ н/д	0,3 пА
	28	300 нм алюминевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	Basonyl® blau 636 (пункт 15 в Таблице 8)	Кислород при 500 мбар	$T_{вн}$ 50°C $T_{внеш}$ н/д	2,7 пА
	29	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	Flexo black (пункт 16 в Таблице 8)	Кислород при 500 мбар	$T_{вн}$ 50°C $T_{внеш}$ н/д	1 пА
30	30	300 нм алюминевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	T-29 (пункт 8 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 50°C $T_{внеш}$ н/д	-0,7 пА
	31	300 нм алюминевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	T-5 (пункт 6 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 50°C $T_{внеш}$ н/д	1 пА
	32	300 нм алюминевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	T-25 (пункт 7 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 50°C $T_{внеш}$ н/д	2,2 пА
35	33	300 нм алюминевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	T-39 (пункт 9 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 50°C $T_{внеш}$ н/д	0,1 пА
	34	300 нм алюминевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	T-5:T-29 (пункт 10 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 50°C $T_{внеш}$ н/д	-1,7 пА
	35	300 нм алюминевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	T-25:T-29 (пункт 12 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 50°C $T_{внеш}$ н/д	3 пА
40	36	300 нм алюминевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	T-5:T-39 (пункт 11 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 50°C $T_{внеш}$ н/д	5 пА
	37	300 нм алюминевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	T-25:T-39 (пункт 13 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 50°C $T_{внеш}$ н/д	0,5 пА
	38	300 нм алюминевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	Pd-Au/Pd-Au	T-25:T-39 (пункт 17 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	$T_{вн}$ 50°C $T_{внеш}$ 50°C	8 пА

5	39	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	T-5:T-39 (пункт 11 в Таблице 8)	NO ₂ при 200 мбар	T _{вн} 50°C T _{внеш} н/д	3 пА
	40	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	T-5:T-39 (пункт 11 в Таблице 8)	CF ₄ при 125 мбар	T _{вн} 50°C T _{внеш} 50°C	12 пА
	41	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	Pd-Au/Pd-Au	T-39:T-1111 (пункт 18 в Таблице 8)	CF ₄ при 125 мбар	T _{вн} 50°C T _{внеш} 50°C	-160 пА
	42	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	н/д/н/д	Газ NO ₂ (пункт 35 в Таблице 8)	NO ₂ при 500 мбар	T _{вн} 60°C T _{внеш} н/д	120 пА
10	43	3 нм хлопья ОГ	Al/Al	Газ NO ₂ (пункт 36 в Таблице 8)	NO ₂ при 500 мбар	T _{вн} н/д T _{внеш} н/д	20 пА
	44	3 нм хлопья ОГ	Al/Al	Газ NO ₂ (пункт 36 в Таблице 8)	Гелий при 1300 мбар	T _{вн} 50°C T _{внеш} 40°C	600 пА
	45	3 нм хлопья ОГ и 1,5 нм прокладки из ПОСС	Al/Al	Газ HCl (пункт 37 в Таблице 8)	Гелий при 1300 мбар	T _{вн} 50°C T _{внеш} 40°C	800 пА
15	46	3 нм хлопья ОГ	Ni/Al	ΔWF (пункт 2 в Таблице 9)	Гелий при 1200 мбар	T _{вн} 50°C T _{внеш} 50°C	100 пА
	47	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	Pt/Pd-Au	ΔWF (пункт 10 в Таблице 9)	CF ₄ при 135 мбар	T _{вн} 150°C T _{внеш} н/д	-160 пА
	48	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	Pd-Au/Pd-Au	T-29:T-1116 (пункт 20 в Таблице 8)	Гелий при 1700 мбар	T _{вн} 100°C T _{внеш} н/д	-13 пА
20	49	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	Pd-Au/Pd-Au	T-39:T-1137 (пункт 19 в Таблице 8)	Гелий при 1700 мбар	T _{вн} 100°C T _{внеш} н/д	13 пА
	50	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	Pd-Au/Pd-Au	T-4:T-29 (пункт 22 в Таблице 8)	Гелий при 1700 мбар	T _{вн} 100°C T _{внеш} н/д	40 пА
25	51	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	Pd-Au/Pd-Au	T-4:T-39 (пункт 24 в Таблице 8)	Гелий при 1700 мбар	T _{вн} 100°C T _{внеш} н/д	-14 пА
	52	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	Pd-Au/Pd-Au	T-5:T-29 (пункт 24 в Таблице 8)	Гелий при 1700 мбар	T _{вн} 100°C T _{внеш} н/д	-485 пА
30	53	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	Pd-Au/Pd-Au	T-5:T-39 (пункт 25 в Таблице 8)	Гелий при 1700 мбар	T _{вн} 100°C T _{внеш} н/д	-195 пА
	54	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	Al/Al	T-5:T-29 (пункт 26 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	T _{вн} 50°C T _{внеш} 50°C	65 пА
	55	3 нм хлопья ОГ и 1,5 нм прокладки из ПОСС	Al/Al	Газ HCl (пункт 37 в Таблице 8)	HCl при 300 мбар	T _{вн} 40°C T _{внеш} 40°C	2,5 нА
35	56	3 нм хлопья ОГ и 1,5 нм прокладки из ПОСС	Cr/Cr	NiCl ₂ (пункт 27 в Таблице 8)	Гелий при 1500 мбар	T _{вн} 30°C T _{внеш} 30°C	1,0 нА
	57	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	Au/Au	-200 В при 600°C (пункт 8 в Таблице 7)	Гелий при 1100 мбар	T _{вн} 50°C T _{внеш} 50°C	8,5 пА
40	58	300 нм алюминиевые хлопья, покрытые диоксидом кремния	Au/Au	-200 В при 600°C (пункт 8 в Таблице 7)	CF ₄ при 160 мбар	T _{вн} 50°C T _{внеш} 50°C	4,5 пА
	59	Флогопитовую слуду	Al/Au	Газ NF ₃ (пункт 38 в Таблице 8)	NF ₃ при 200 мбар	T _{вн} 150°C T _{внеш} 150°C	130 пА
	60	Флогопитовую слуду	Al/Au	Газ NF ₃ (пункт 38 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	T _{вн} 150°C T _{внеш} 150°C	15 пА
45	61	Флогопитовую слуду	Al/Au	Газ NF ₃ (пункт 38 в Таблице 8)	Гелий при 1100 мбар	T _{вн} 350°C T _{внеш} 150°C	250 пА
	62	100 нм алюминиевые хлопья + 20 нм прокладки из диоксида кремния	Al/Al	NiCl ₂ (пункт 28 в Таблице 8) [→Ni]	Гелий при 1400 мбар	T _{вн} 150°C T _{внеш} н/д	2 пА

5	63	100 нм алюминиевые хлопья + 20 нм прокладки из диоксида кремния	Al/Al	Изопропоксид титана (пункт 29 в Таблице 8) [\rightarrow TiO ₂]	Гелий при 1400 мбар	T _{вн} 150°C T _{внеш} н/д	2 пА
	64	100 нм алюминиевые хлопья + 20 нм прокладки из диоксида кремния	Al/Al	Изопропоксид титана + KCl (пункт 30 в Таблице 8) [\rightarrow TiO ₂]	Гелий при 1400 мбар	T _{вн} 150°C T _{внеш} н/д	10 пА
	65	100 нм алюминиевые хлопья + 20 нм прокладки из диоксида кремния	Al/Al	Метоксид магния (пункт 31 в Таблице 8) [\rightarrow MgO]	Гелий при 1800 мбар	T _{вн} н/д T _{внеш} н/д	40 пА
	66	100 нм алюминиевые хлопья + 20 нм прокладки из диоксида кремния	Al/Al	NiCl ₂ (пункт 32 в Таблице 8) [\rightarrow NiO]	Гелий при 1800 мбар	T _{вн} 50°C T _{вн} н/д T _{внеш} н/д	65 пА 5пА
10	67	100 нм алюминиевые хлопья + 20 нм прокладки из диоксида кремния	Al/Al	MnSO ₄ (пункт 33 в Таблице 8) [\rightarrow MnO ₂]	Гелий при 1800 мбар	T _{вн} н/д T _{внеш} н/д	0,15 пА
	68	100 нм алюминиевые хлопья + 20 нм прокладки из диоксида кремния	Al/Al	Пиррол (пункт 34 в Таблице 8) [полипиррол]	Гелий при 1800 мбар	T _{вн} н/д T _{внеш} н/д	30 пА

Таблица 10 демонстрирует, что с использованием дисперсных структур в соответствии с идеями настоящих воплощений генерировался электрический ток. Эксперименты показывают, что измеряемые ток и напряжение происходят из взаимодействия выбранных материалов и газовой среды. Это доказывалось: температурной зависимостью тока; тем фактом, что в вакууме тока не наблюдалось; и тем фактом, что направление тока менялось на противоположное при изменении положения структуры на противоположное. Эксперименты показывают, что ток генерировался даже при использовании благородных газов и/или инертных материалов.

Тот факт, что общее наблюдаемое напряжение было суммарным, дополнительно указывает на то, что измеряемая электрическая мощность, создаваемая настоящим изобретением, получена не за счет какой-либо внешней цепи или нежелательного экспериментального эффекта. Наблюдения, сделанные в связи с генерированием тока и напряжения в соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения, согласовывались с механизмом передачи заряда посредством газа, открытым авторами настоящего изобретения. Генерирование электроэнергии было показано для разнообразных поверхностей с различной способностью передавать заряд и с проводимостью, перекрывающей по величине несколько порядков. При различных рабочих условиях различные газы были признаны приемлемыми. Зависимость тока от температуры доказывает существование преобразования тепловой энергии в электрическую по механизму передачи заряда посредством газа согласно настоящему изобретению. Эксперименты показали, что согласно настоящему изобретению ток, уже значительно превышающий шум при комнатной температуре, экспоненциально растет с ростом температуры (Фиг.9).

ПРИМЕР 8

Генерирование электрического тока тепловым движением молекул газа

В соответствии с некоторыми воплощениями настоящего изобретения были проведены эксперименты по генерированию электрического тока с использованием теплового движения молекул газа между поверхностями, имеющими различную способность передавать заряд. Эксперименты проводили, как описано в Примере 8 международной заявки, опубликованной под № WO 2010/023669 A2, содержимое которой включается сюда путем ссылки. Для краткости представления некоторые материалы, описанные в WO 2010/023669 A2, в Таблице 11 пропущены, но должно быть понятно, что в контексте настоящего изобретения пригодной для использования рассматривается также любая комбинация материалов и условий, описанных в WO 2010/023669 A2.

Поверхности изготавливали, как описано в приведенных выше примерах. Kapton® представляет собой пленку из полиимиды, а Prolene® представляет собой полипропиленовую сетку. Полоски из этих материалов помещали между накладываемыми поверхностями, указанными в таблице, и они служили в качестве прокладок. Аббревиатура МЕН-PPV соответствует поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-п-фенилен венилену. Раствор проводящего полимера готовили путем растворения 1 мг МЕН-PPV (Sigma Aldrich) на мл хлороформа при перемешивании в течение двух часов при 40°C. Растворенный полимер наносили на требуемую подложку с помощью центробежного нанесения покрытия при 600 об/мин как описано ранее.

Результаты сведены в Таблицу 11 ниже.

Таблица 11						
№	Заземленная поверхность структуры	Незаземленная поверхность структуры	Прокладки	Газ	Условия измерений Р (мбар) T _{вн} (°C) T _{внеш} (°C)	Измеренный ток (пА)
1	Нанопленка TiO ₂ на алюминии	Нержавеющая сталь	н/д	Гелий	P1400 мбар T _{вн} 200°C T _{внеш} 70°C	5,5 пА
2	Стекло	Хром	н/д	Хлор	P 200 мбар T _{вн} 100-200°C T _{внеш} 70°C	От 15 до 200 пА
3	Стекло	МЕН-PPV на Al	н/д	Гелий	P1400 мбар T _{вн} 150-180°C	От 0,4 до 1,6 пА
4	Никель	МЕН-PPV на Gd	Оксид алюминия, 3 мкм	Диэтиламин	P 25 мбар T _{вн} 50°C	-30 пА
5	МЕН-PPV на Gd	нитроцеллюлоза, легированная LiClO ₄ , на Ni	Оксид алюминия, 3 мкм	Диэтиламин	P 25 мбар T 50°C T _{вн} 100°C T _{внеш} 50°C	13,5 пА
6	400 нм минеральное стекло на Al	Никель	7 мкм Kapton®	Сухой воздух	P 500 мбар T _{вн} 150°C	120 пА
7	400 нм минеральное стекло на Gd	Никель	н/д	Гелий	P 800 мбар T _{вн} 80°C T _{внеш} 40°C	15 пА
8	400 нм минеральное стекло на Gd	Нанопленка оксида марганца на SS	н/д	Гелий	P 1050 мбар T _{вн} н/д	1 пА
9	400 нм минеральное стекло на Gd	Нанопленка оксида марганца SS	н/д	SO ₂ F ₂	P 300 мбар T _{вн} н/д	0,05 пА
10	Алюминий	GaAs пластина	н/д	Гелий	P 1100 мбар T _{вн} 80°C	От -90 до -170 пА
11	SiO ₂	GaAs пластина	н/д	Гелий	P1100 мбар T _{вн} 120-200°C	От +0,02 до +0,06 пА
12	20 нм SiO ₂ на LaB ₆	GdO ₂	н/д	Гелий	P 1100 мбар T _{вн} 80-160°C	От -0,01 до -3 пА
13	MnO ₂	Cr ₃ Si-SiO ₂	н/д	Гелий	P1100 мбар T _{вн} 80-170°C	От +1,23 до 1400 пА
14	MnO ₂	Cr ₃ Si-SiO ₂	н/д	Воздух	P 1000 мбар T _{вн} 80-120°C	От +0,2 до 14 пА
15	MnO ₂	10% Al легированный SiO ₂	н/д	Гелий	P1100 мбар T _{вн} 80-140°C	От -1,5 до 6,6 пА
16	MnO ₂	NiO	н/д	Гелий	P 1100 мбар T _{вн} 120-240°C	От+0,6 до 31 пА
17	MnO ₂	NiO	н/д	Кислород	P 500 мбар T _{вн} 120-240°C	От -0,75 до -110 пА

5	18	400 нм минеральное стекло на Al	MnO ₂	4 мкм Prolene®	Гелий	P 1100 мбар T _{вн} 30-130°C	От +2 до 920 пА
	19	400 нм минеральное стекло на Al	MnO ₂	4 мкм Prolene®	Гелий	P 1100 мбар T _{вн} 45°C	+6500 пА
	20	SiO ₂	AlN, легированный CH ₄ :Ar (0.5:10)	н/д	Гелий	P 1100 мбар T _{вн} 120-200°C	От -0,005 до -0,5 пА
	21	Алюминий	AlN, легированный CH ₄ :Ar (0.5:10)	н/д	Гелий	P 1100 мбар T _{вн} 80°C	+0,5 пА
	22	SiO ₂	Алюминий	н/д	Гелий	P 1100 мбар T _{вн} 80-160°C	От -0,25 до 1,4 пА
10	23	400 нм минеральное стекло на Al	MnO ₂	н/д	Гелий	P 1100 мбар T _{вн} н/д T _{внеш} 27°C	+0,05 пА
15	24	400 нм минеральное стекло на Al	MnO ₂	н/д	NO ₂	P 100 мбар T _{вн} н/д T _{внеш} 27°C	+0,20 пА
	25	400 нм минеральное стекло на Al	MnO ₂	н/д	Кислород	P 1100 мбар T _{вн} 80-140°C T _{внеш} 100°C	От+47 до 600 пА
	26	400 нм минеральное стекло на Al	NiO	н/д	Гелий	P 1100 мбар T _{вн} 40-50°C T _{внеш} 40-50°C	От+1,5 до 5 пА
20	27	400 нм минеральное стекло на Al	NiO	н/д	NO ₂	P 100-300 мбар T _{вн} 50°C T _{внеш} 50°C	От+3 до 6 пА
25	28	400 нм минеральное стекло на Al	NiO	н/д	NO ₂	P 400 мбар T _{вн} 19-30°C T _{внеш} 19-30°C	От +0,2 до 3 пА
	29	400 нм минеральное стекло на Al	NiO	н/д	O ₂	P 500 мбар T _{внеш} 17-50°C	От +0,1 до 2,5 пА
	30	MnO ₂	InSb пластина	7 мкм Kapton®	Гелий	P1100 мбар T _{вн} 80-200°C	От -10 до -230 пА
30	31	CaF ₂	400 нм минеральное стекло на LaB ₆	н/д	SO ₂	P 270 мбар T _{вн} 160°C	-3 пА
	32	CaF ₂	400 нм минеральное стекло на LaB ₆	н/д	Гелий	P 1100 мбар T _{вн} 160°C	-2,2 пА
	33	400 нм минеральное стекло на Gd	CaF ₂	н/д	SO ₂	P 300 мбар T _{вн} 80-120°C	От +0,5 to 6 пА
35	34	Никель	нитроцеллюлоза, легированная LiClO ₄ , на Al	н/д	SO ₂	P 260 мбар T _{вн} 80°C	+1,6 пА
	35	Никель	нитроцеллюлоза, легированная LiClO ₄ , на Al	н/д	Гелий	P 260 мбар T _{вн} 80°C	+2 пА
40	36	Никель	нитроцеллюлоза, легированная LiClO ₄ , на Al	н/д	SO ₂ +Гелий	P 100 мбар каждый T _{вн} 80°C	+3,8 пА
	37	Хром	нитроцеллюлоза, легированная LiClO ₄ , на Al	н/д	Гелий	P 1100 мбар T _{вн} 80°C	+8 пА
45	38	MnO ₂	Никель	7 мкм Kapton®	Гелий	P 1200 мбар T _{вн} 160°C	-102 пА
	39	MnO ₂	Au	7 мкм Kapton®	Гелий	P 1100 мбар T _{вн} 120°C	-20 пА
	40	MnO ₂	Au	7 мкм Kapton®	NO ₂	P 400 мбар T _{вн} 120°C	-2,5 пА

41	MnO ₂	Au	7 мкм Kapton®	O ₂	P 400 мбар T _{вн} 160°C	-15 пА
42	Гадолиний	CaF ₂	7 мкм Kapton®	NO ₂	P 400 мбар T _{вн} 120°C	-3,2 пА
43	Гадолиний	CaF ₂	7 мкм Kapton®	O ₂	P 400 мбар T _{вн} 120°C	-5,9 пА
44	MnO ₂	Al	7 мкм Kapton®	Гелий	P 1100 мбар T _{вн} 120°C	-0,1 пА
45	NiO	Al	7 мкм Kapton®	Гелий	P 1100 мбар T _{вн} 120°C	-0,35 пА
46	TiO	Al	7 мкм Kapton®	Гелий	P 1100 мбар T _{вн} 120°C	-1,5 пА

Хотя изобретение было описано во взаимосвязи с определенными его воплощениями, ясно, что специалисту в данной области будет очевидно множество альтернатив, модификаций и вариаций. Следовательно, эти фразы предназначены для того, чтобы охватить все эти альтернативы, модификации и вариации, попадающие под существо и широту объема прилагаемой формулы изобретения. Прокладки описываются как прокладки, сформированные из частиц или отдельных элементов; шероховатости (поверхностные неровности) частично проводящих поверхностей, способные сами по себе действовать как прокладки, при которых только малый процент одной поверхности действительно контактирует с другой поверхностью так, что общая проводимость между поверхностями остается низкой, несмотря на контактирование шероховатостей. В дополнение, хотя изобретение описывает способы и устройства, работающие при температурах, близких к комнатной, способ может быть осуществлен и при повышенных температурах, таких как 50, 100, 150, 200 или 400°C, также как и при более высоких, промежуточных и более низких температурах.

Все публикации, патенты и заявки на выдачу патента, упомянутые в этом описании, включаются сюда во всем своем объеме путем ссылки, в равной мере, как если бы в отношении каждой отдельной публикации, патента или заявки на выдачу патента было обособлено и индивидуально указано на то, что она включается сюда путем ссылки. Дополнительно, цитирование или указание на любую из ссылок в настоящей заявке не должно рассматриваться как признание того, что такая ссылка является доступной в качестве предшествующего уровня техники настоящего изобретения. В той мере, как используются заголовки разделов, они не должны рассматриваться как необходимые ограничения.

Формула изобретения

1. Способ изготовления дисперсной структуры, предназначенной для использования в электрическом генераторе, в которой для передачи заряда между поверхностями частиц используется совместимый газ, включающий:

формирование структуры из множества частиц, при котором упомянутая структура содержит межчастичные пустоты между первыми и вторыми противоположными поверхностями, по меньшей мере, некоторых из упомянутых частиц;

отличающийся тем, что включает асимметричную модификацию, по меньшей мере, части упомянутых противоположных поверхностей таким образом, что при взаимодействии с совместимым газом и при том, что упомянутые частицы находятся в сухом состоянии, способность предавать заряд первых упомянутых противоположных поверхностей положительная, а способность передавать заряд вторых упомянутых противоположных поверхностей отрицательная.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что формирование осуществляют между первым

поверхностным электродом и вторым поверхностным электродом и при этом частицы находятся в сухой форме.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что формирование осуществляют притом, что частицы находятся в форме суспензии.

5 4. Способ по п.1, дополнительно включающий нанесение на структуру по меньшей мере одного поверхностного электрода.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что модификация включает электрохимическую модификацию, осуществляемую в жидкости.

10 6. Способ по п.5, отличающийся тем, что жидкость дополнительно содержит одно или более электроактивное вещество, выбранное из группы, содержащей соли, красители, оксиды, мономеры и поверхностно-активные вещества.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что упомянутая модификация включает по меньшей мере одну модификацию, выбранную из группы, состоящей из электрохимической модификации, осуществляемой в газовой среде, и
15 электротермической модификации.

8. Способ по п.1, включающий нанесение на упомянутую структуру поверхностных электродов, имеющих различную работу выхода электрона, отличающийся тем, что упомянутую модификацию упомянутых поверхностей упомянутых частиц, по меньшей мере, отчасти осуществляют с помощью электрического поля, создаваемого в силу
20 упомянутой разницы в работе выхода электрона.

9. Способ по п.1, дополнительно включающий сушку или удаление текучей среды из, по меньшей мере, части упомянутой структуры перед упомянутой модификацией.

10. Способ по п.1, дополнительно включающий сушку или удаление текучей среды, по меньшей мере, из части упомянутой структуры осуществляют после упомянутой
25 модификации.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что средняя толщина упомянутых частиц составляет менее чем 1 мкм.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что наибольший размер упомянутых частиц составляет менее чем 1 миллиметр.

30 13. Способ по п.1, отличающийся тем, что пустоты между упомянутыми частицами сохраняются за счет прокладок.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что пустоты между упомянутыми частицами сохраняются за счет выступающих наружу неровностей.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что частицы в основном пластинчато-подобные.

35 16. Дисперсная структура, изготовленная способом по любому из пп. 1-15.

17. Дисперсная структура, предназначенная для использования в электрическом генераторе, в которой для передачи заряда между частицами для преобразования тепловой энергии в электрическую энергию используется совместимый газ, содержащая:

40 множество частиц в сухом состоянии и межчастичных пустот, где упомянутые пустоты располагаются между первыми и вторыми противоположными поверхностями, по меньшей мере, некоторых частиц,

отличающаяся тем, что при взаимодействии с упомянутым газом способность передавать заряд, по меньшей мере, части из упомянутых первых противоположных поверхностей положительная, а способность передавать заряд, по меньшей мере, части
45 из упомянутых вторых противоположных поверхностей отрицательная, так что соответствующие первые активные поверхности передают электрический заряд молекулам газа, вступающим с ними во взаимодействие, а соответствующие вторые активные поверхности принимают электрический заряд от молекул газа, вступающих

с ними во взаимодействие, что приводит в результате к передаче заряда между противоположными частицами и передаче результирующего заряда от одной стороны упомянутой дисперсной структуры к противоположной ее стороне.

18. Дисперсная структура по п.17, дополнительно содержащая первый электрод и второй электрод, расположенные таким образом, что упомянутая дисперсная структура находится между упомянутыми электродами, отличающаяся тем, что упомянутый первый электрод и упомянутый второй электрод имеют рабочие поверхности из одного и того же материала.

19. Дисперсная структура по п.17, дополнительно содержащая первый электрод и второй электрод, расположенные таким образом, что упомянутая дисперсная структура находится между упомянутыми электродами, отличающаяся тем, что упомянутый первый электрод и упомянутый второй электрод имеют рабочие поверхности из материалов, характеризующихся различными работами выхода электрона.

20. Дисперсная структура по п.17, отличающаяся тем, что, по меньшей мере, для части упомянутых поверхностей частиц концентрация типов молекул, атомов или ионов на упомянутой первой противоположной поверхности отличается от концентрации типов молекул, атомов или ионов на упомянутой второй противоположной поверхности.

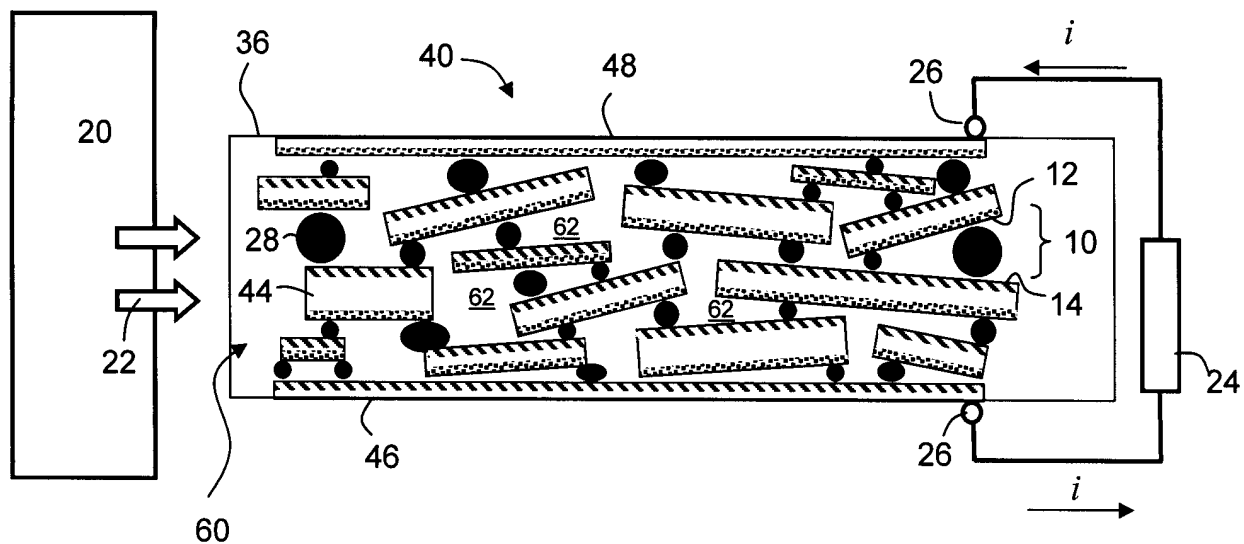
21. Дисперсная структура по п.17, отличающаяся тем, что структура дополнительно заключена в герметичную оболочку, сконструированную таким образом, чтобы содержать совместимую газовую среду.

22. Электрический генератор для преобразования тепловой энергии в электрическую энергию, содержащий:

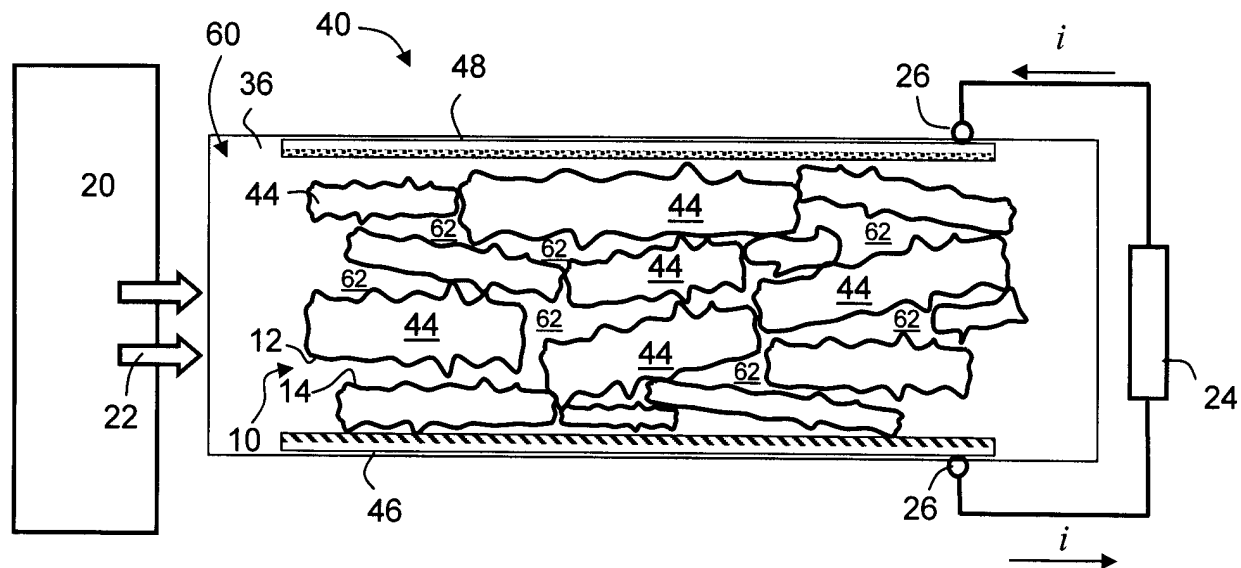
дисперсную структуру по любому из пп. 16-21; и

газовую среду, имеющую молекулы газа, по меньшей мере, в части из упомянутых пустот.

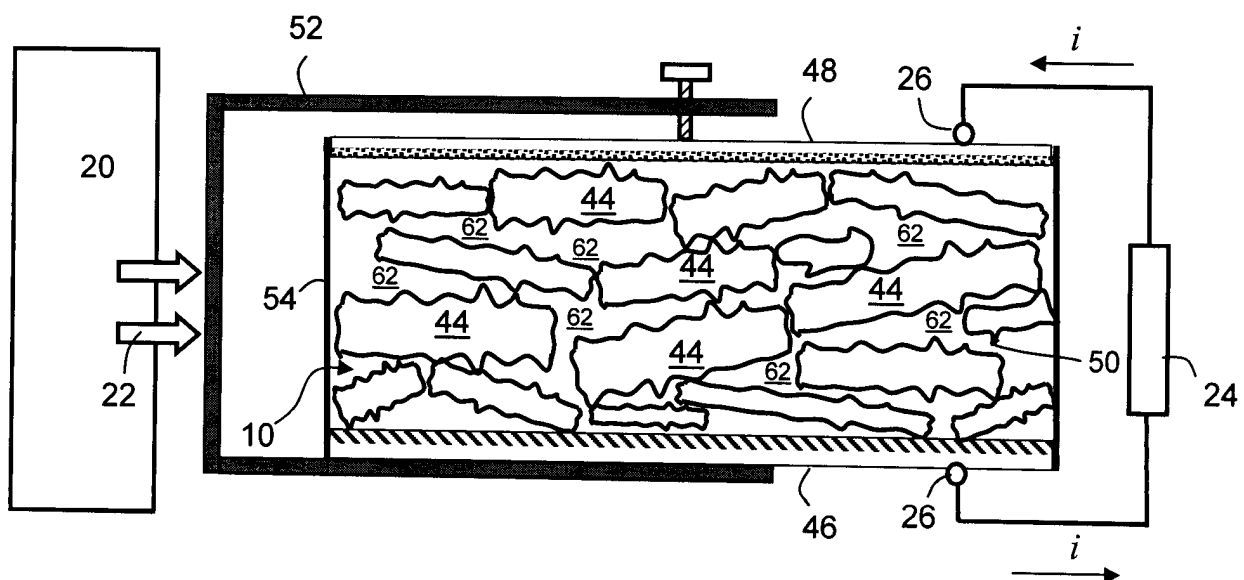
23. Способ энергоснабжения систем, приводимых в действие электрической энергией, включающий подключение приводимой в действие электрической энергией системы к устройству по любому из пп. 16-22.



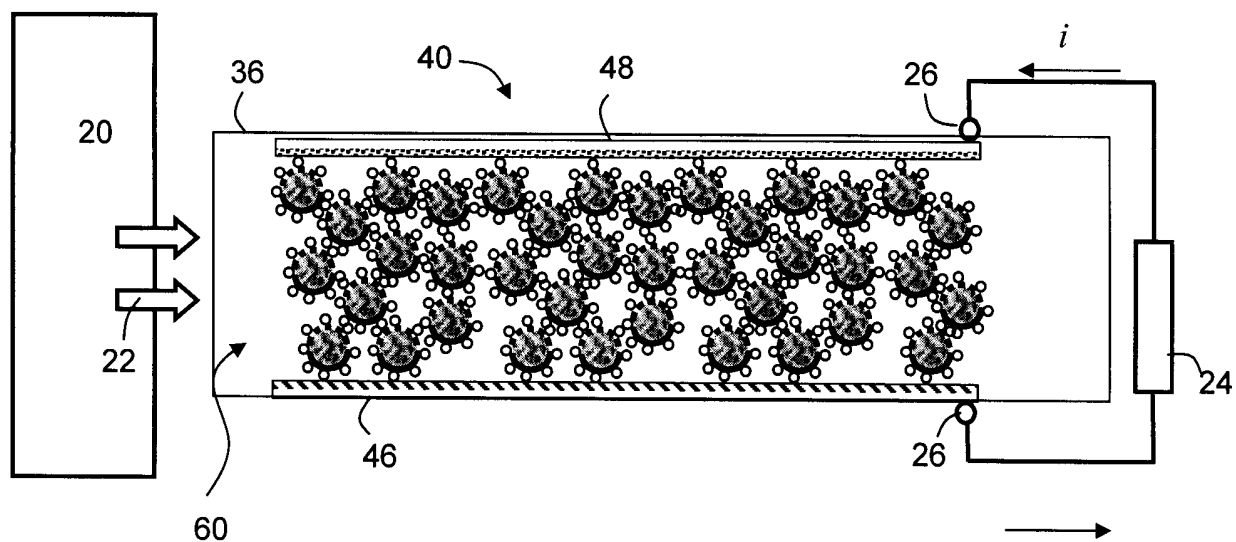
ФИГ. 2А



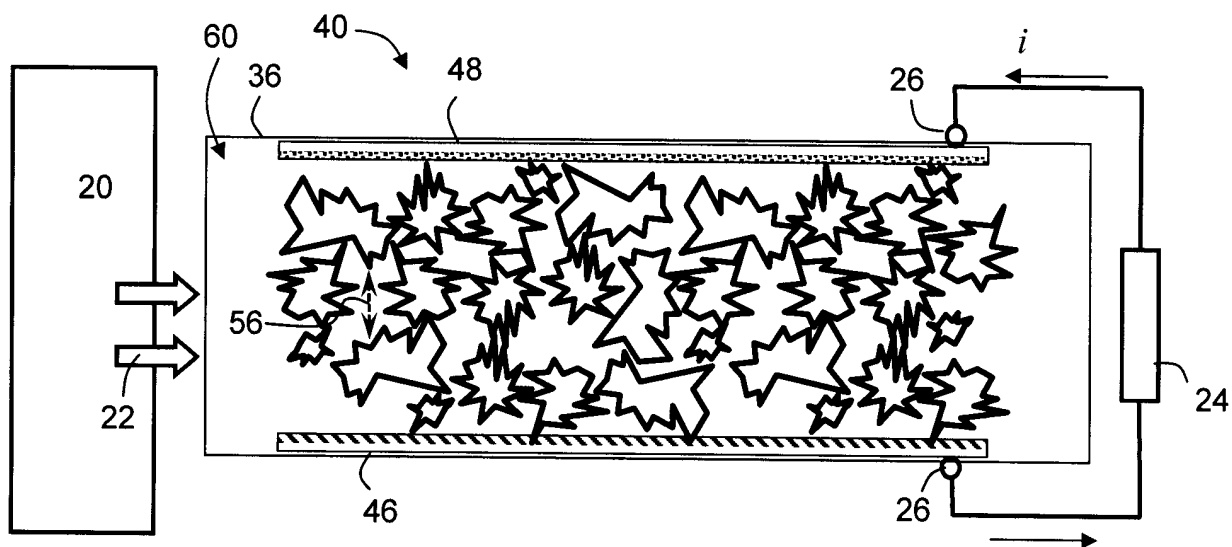
ФИГ. 2В



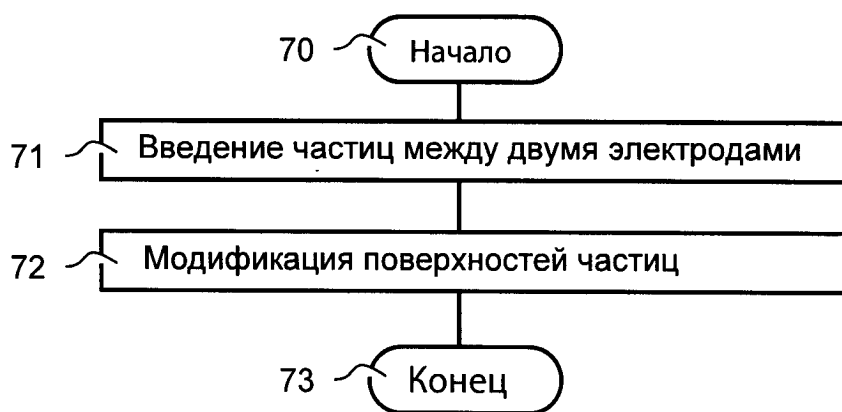
ФИГ. 2С



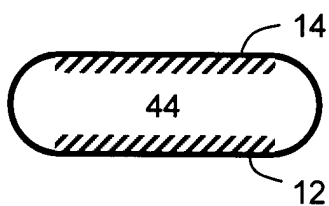
ФИГ. 2D



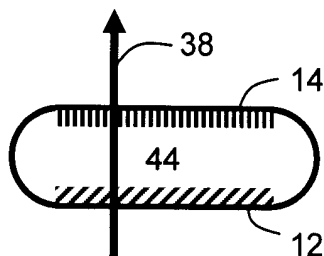
ФИГ. 2Е



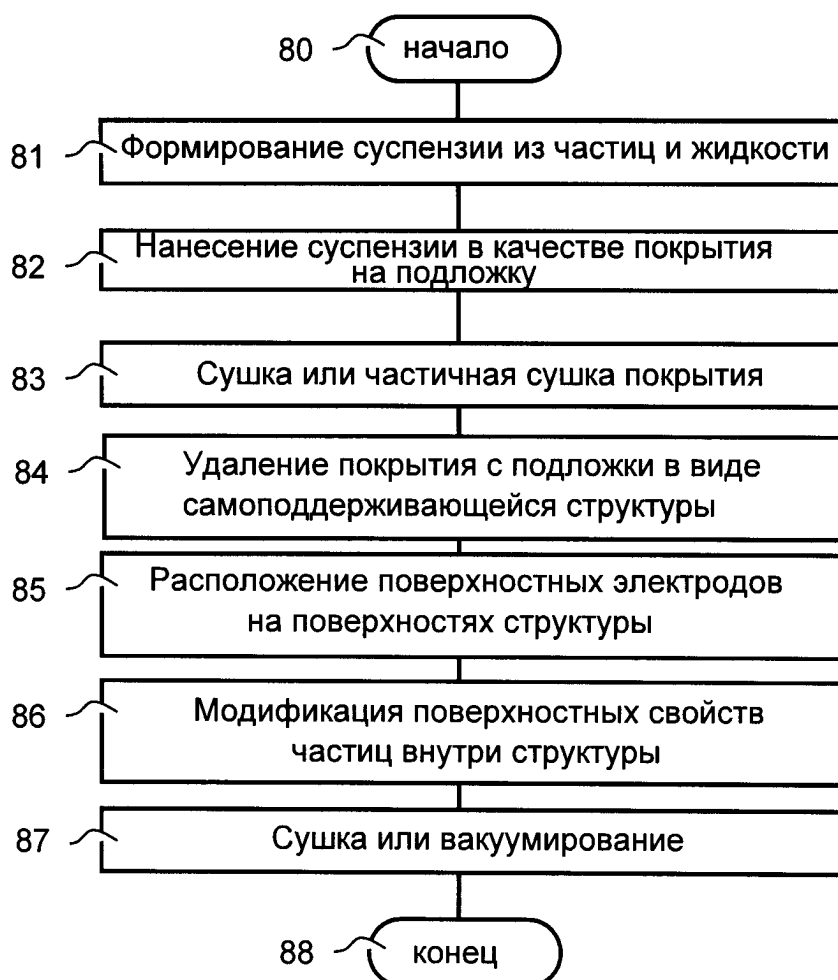
ФИГ. 3А



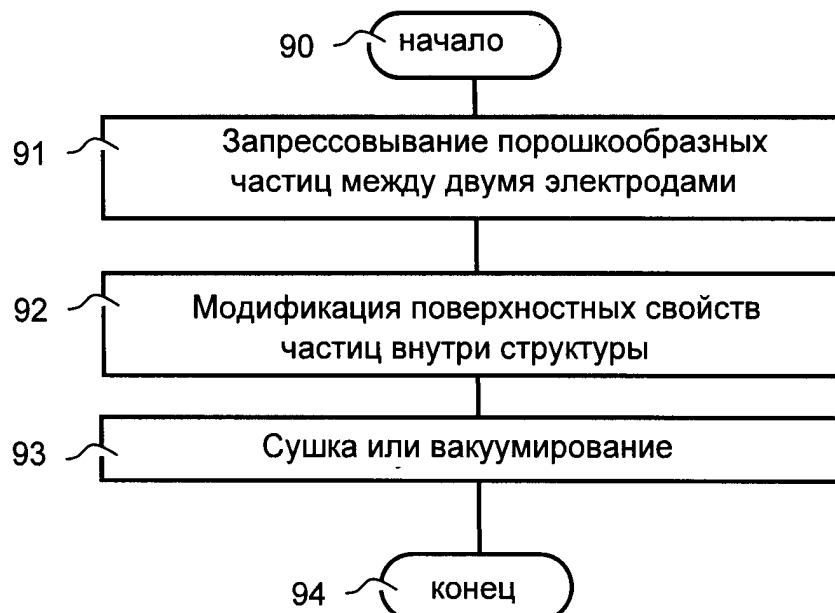
ФИГ. 3В



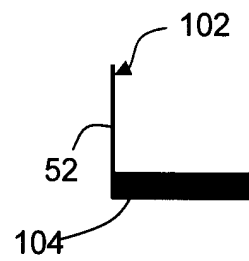
ФИГ. 3С



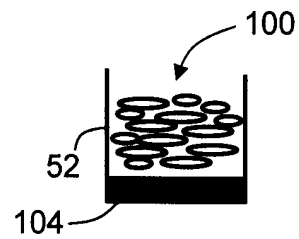
ФИГ. 4



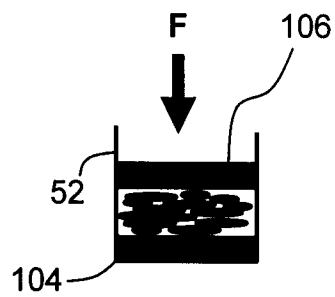
ФИГ. 5



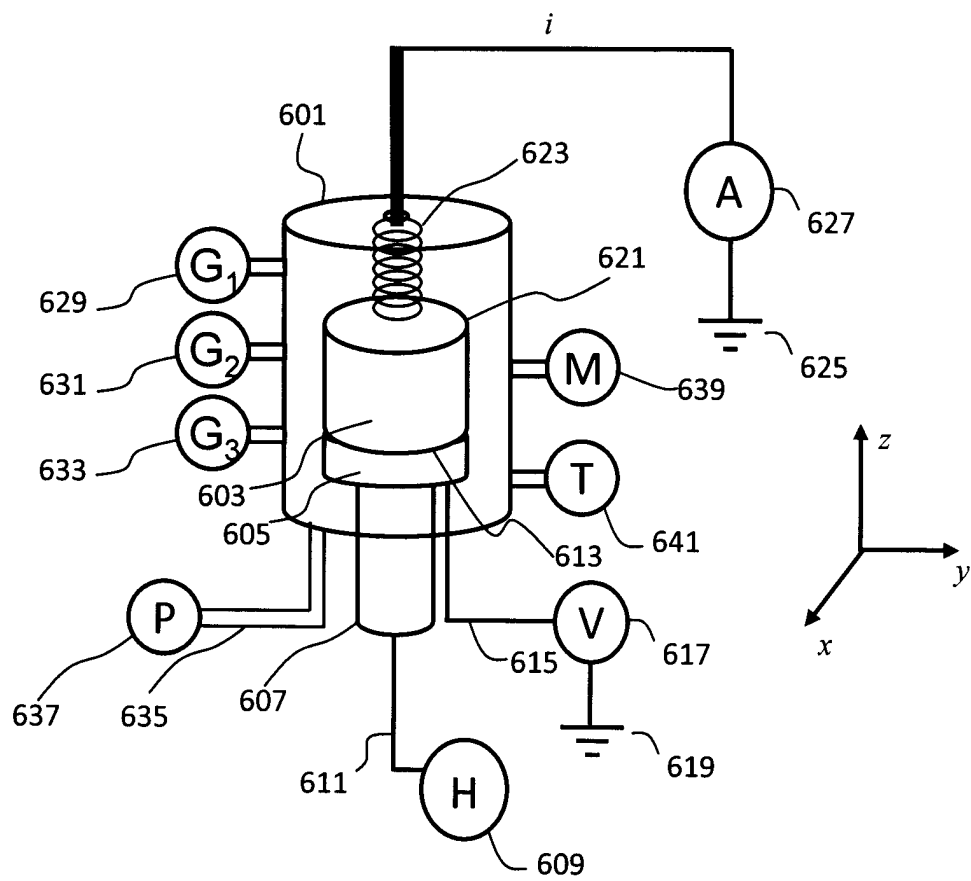
ФИГ. 6А



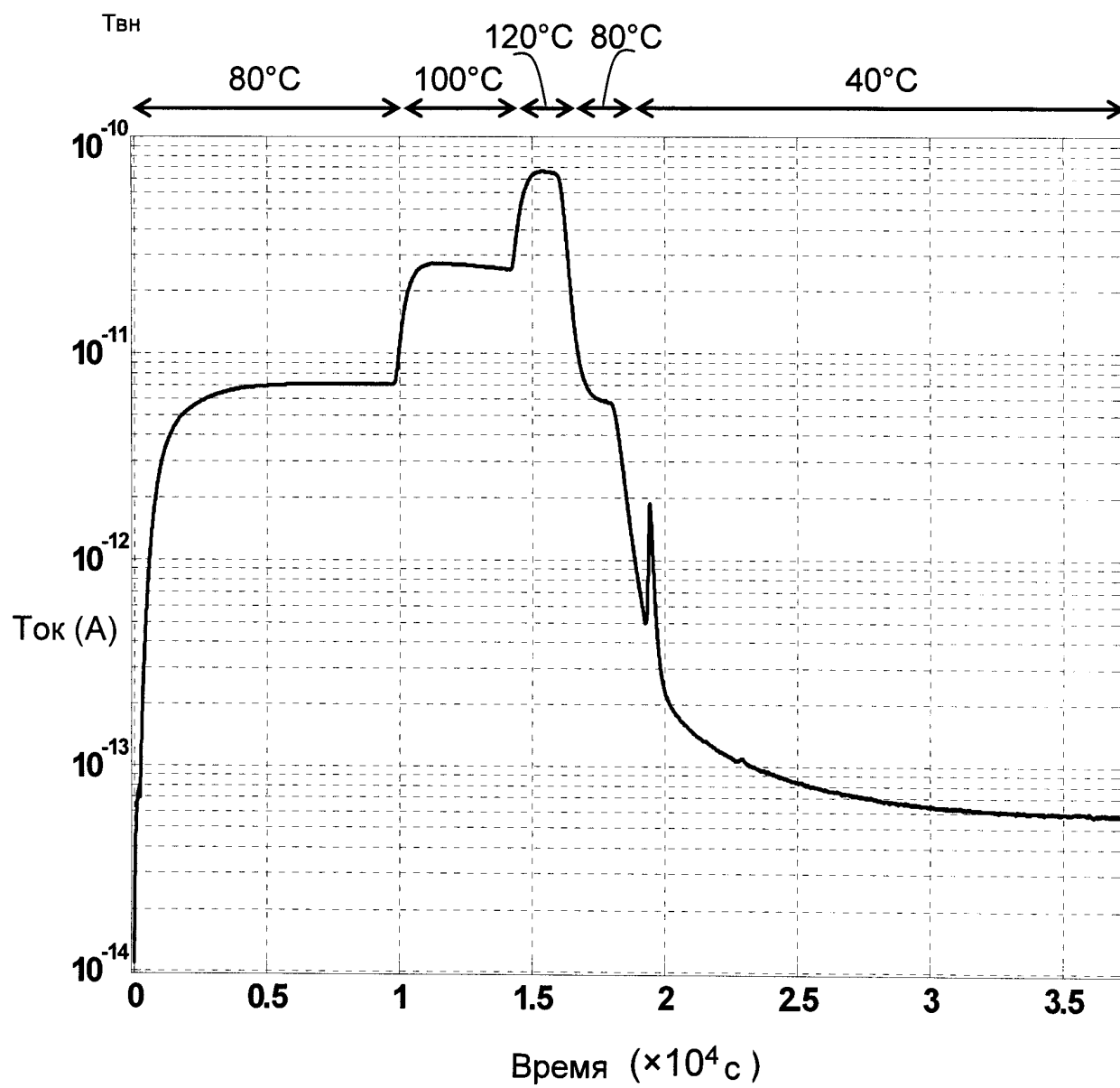
ФИГ. 6В



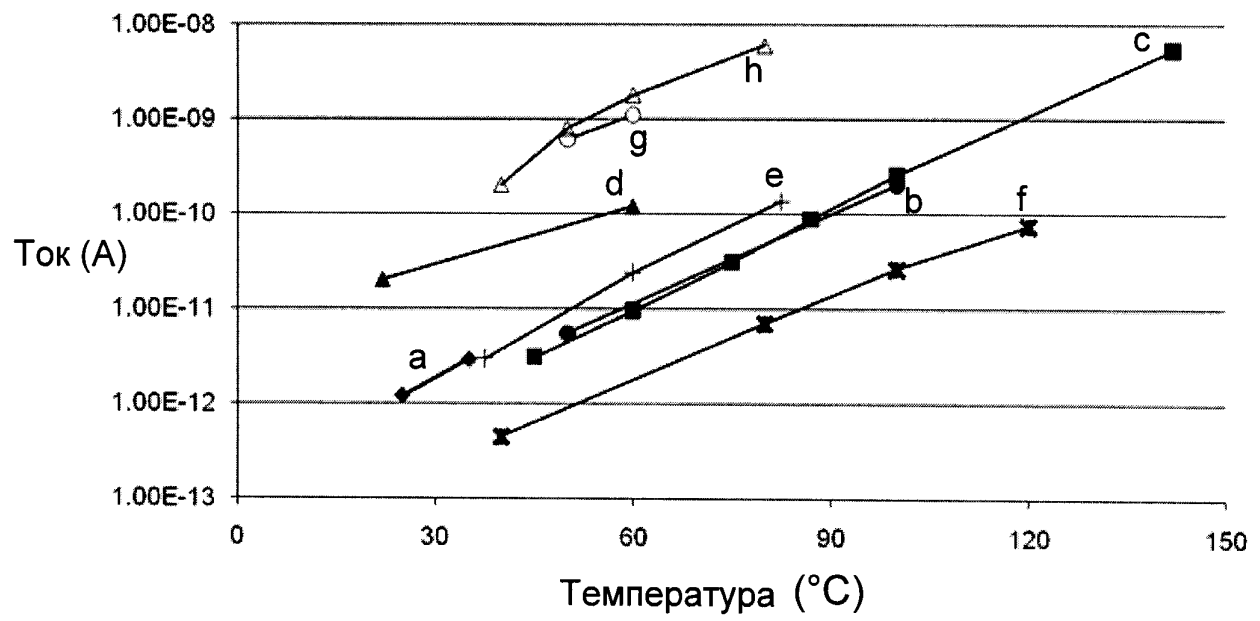
ФИГ. 6С

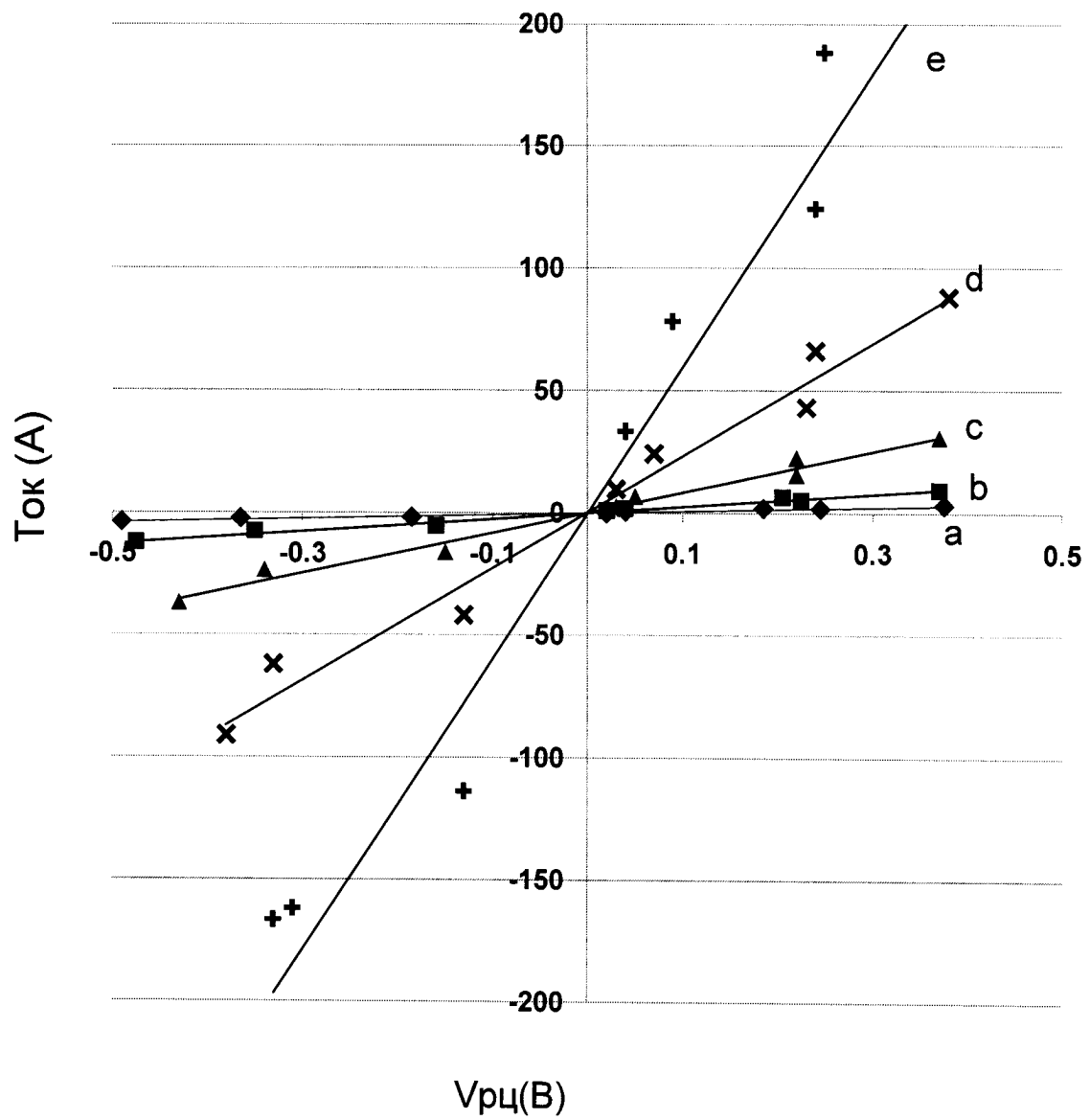


ФИГ. 7

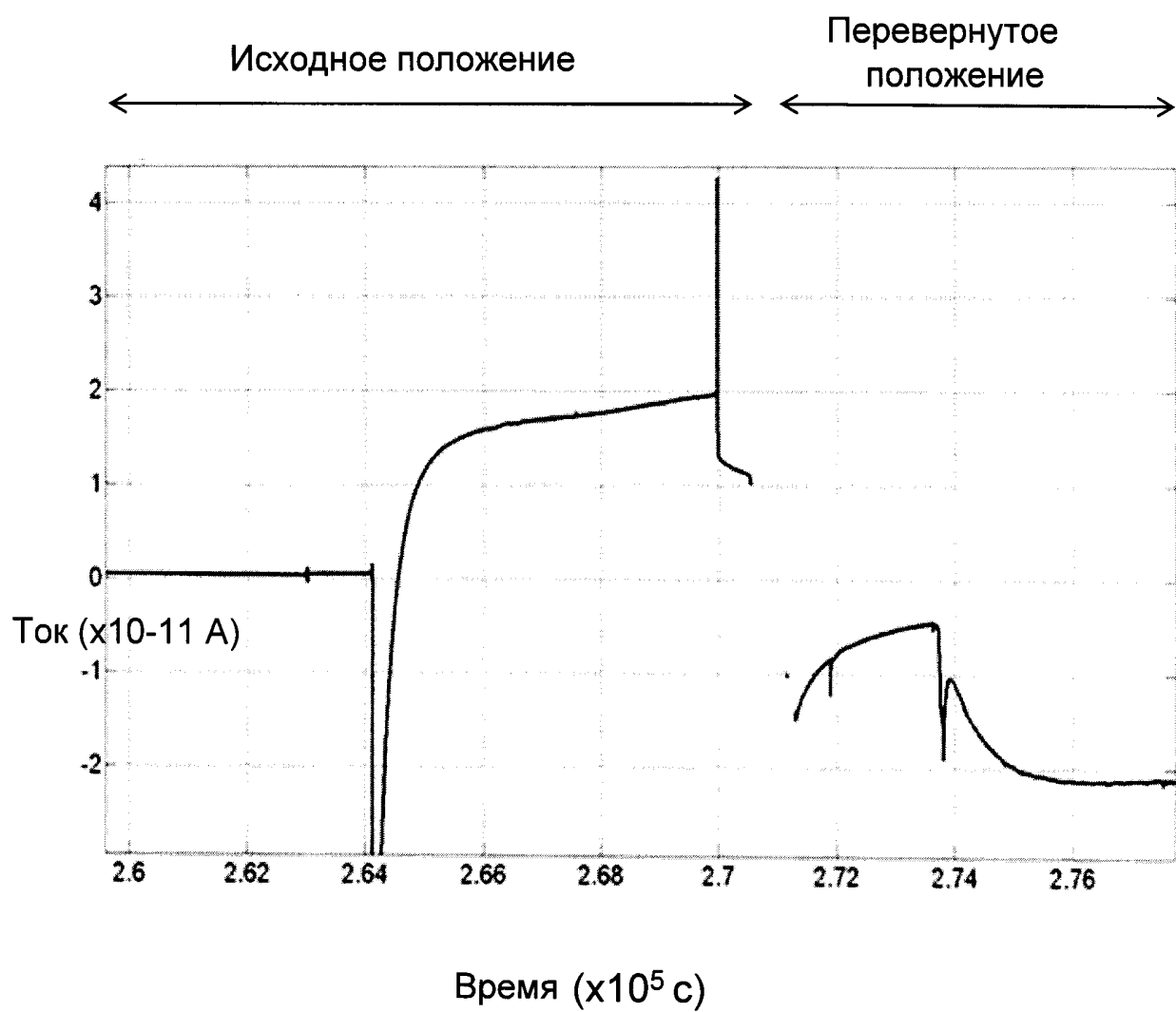


ФИГ. 8





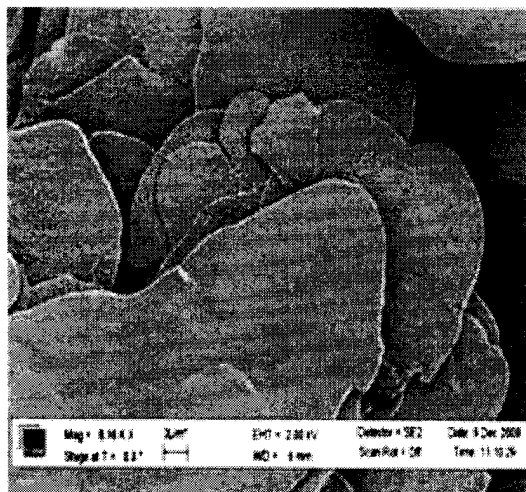
ФИГ. 10



ФИГ. 11



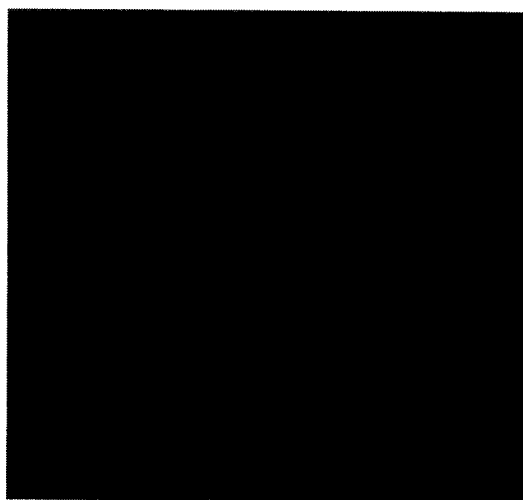
ФИГ. 12А



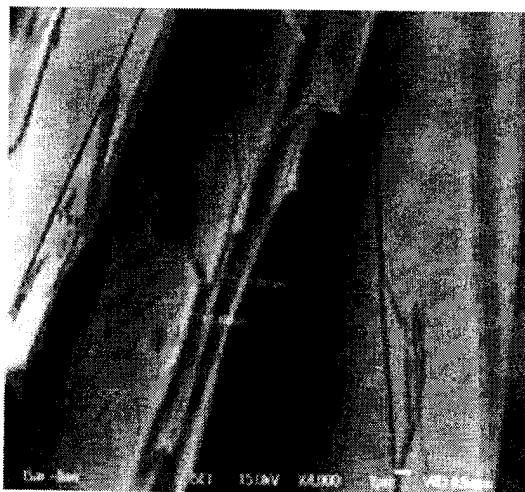
ФИГ. 12В



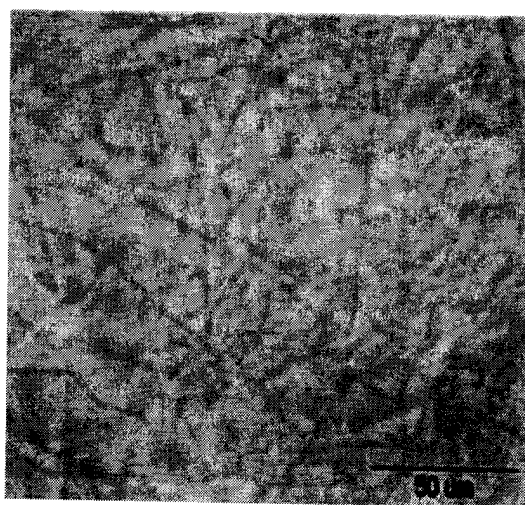
ФИГ. 12С



ФИГ. 12D



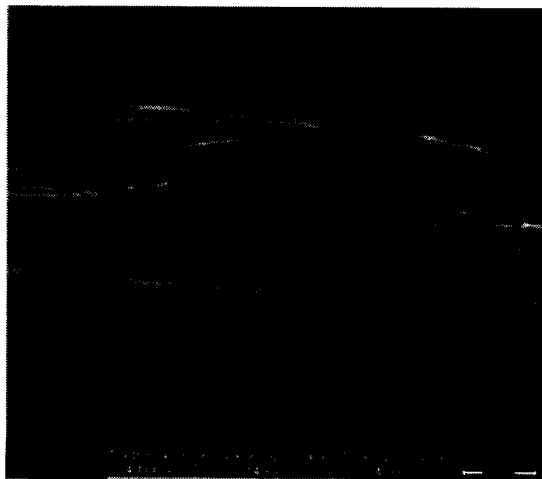
ФИГ. 12Е



ФИГ. 12F



ФИГ. 12G



ФИГ. 12H



ФИГ. 12I