

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102481595 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201080032626. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 07. 15

B05D 3/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/225, 797 2009. 07. 15 US

12/836, 547 2010. 07. 14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 01. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/042169 2010. 07. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02011/008980 EN 2011. 01. 20

(71) 申请人 应用纳米技术公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 Z·雅尼弗 江南 J·P·诺瓦克

R·L·芬克

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 郭辉

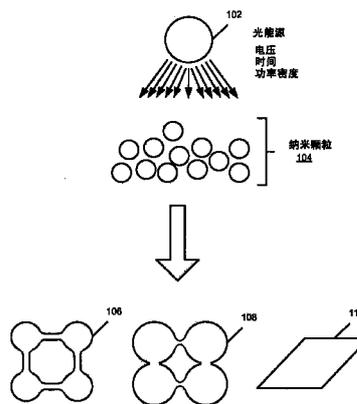
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 10 页

(54) 发明名称

将光能施加至纳米颗粒以制备特定纳米结构

(57) 摘要

本发明的制品可通过在预定条件下将光能施加至一个或多个纳米颗粒材料层以制备纳米结构而制成。所述纳米结构包括具有预定孔密度、预定孔径或二者的光学熔融纳米颗粒层。用于施加光能的预定条件包括预定电压、预定持续时间、预定功率密度或其组合。



1. 一种制品,其通过包括以下步骤的方法制备:

将光能在预定条件下施加至一个或多个纳米颗粒材料层以制备具有一个或多个光学熔融层的纳米结构,所述一个或多个光学熔融层具有预定孔密度、预定孔径或二者。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述一个或多个纳米颗粒材料层包括至少一个 Cu 纳米颗粒层。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述至少一个 Cu 纳米颗粒层置于聚酰胺基底上。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中通过将所述至少一个 Cu 纳米颗粒层印刷在所述聚酰胺基底上来使所述至少一个 Cu 纳米颗粒层置于所述聚酰胺基底上。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述至少一个 Cu 纳米颗粒层通过下降式印刷法、丝网印刷法或其组合印刷在所述聚酰胺基底上。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述一个或多个纳米颗粒材料层包括至少一个 Si 纳米颗粒层。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述至少一个 Si 纳米颗粒层置于至少一个 Cu 纳米颗粒层上。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述至少一个 Si 纳米颗粒层通过下降式印刷法、丝网印刷法或其组合印刷在所述至少一个 Cu 纳米颗粒层上。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述预定条件包括预定电压、预定持续时间、预定功率密度或其组合。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述光能经由光功率为  $10^6\text{W}$  的光能源施加。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述光能的施加持续时间为 0.2 至 1.0 毫秒。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中将所述光能以最高至  $12\text{J}/\text{cm}^2$  的能量密度施加。

13. 一种 Li 离子电池的 Si 阳极,其通过权利要求 1 所述的方法制成。

14. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述一个或多个纳米颗粒材料层包括至少一个含有置于其中的 MnO 纳米颗粒添加剂的 Cu 纳米颗粒层。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其还包括通过在  $200^\circ\text{C}$  和  $300^\circ\text{C}$  之间的温度下对所述至少一个含有置于其中的 MnO 纳米颗粒添加剂的 Cu 纳米颗粒层加热介于 3 分钟和 5 分钟之间的时间段来形成氧化铜层。

16. 一种超级电容器,其通过权利要求 15 所述的方法制成。

17. 一种制品,其包括:

基底;

置于所述基底上的至少一个 Cu 纳米颗粒层,其中所述至少一个 Cu 纳米颗粒层的至少一部分 Cu 纳米颗粒光学熔融在一起形成连续膜;和

置于所述至少一个 Cu 纳米颗粒层上的至少一个 Si 纳米颗粒层,其中所述至少一个 Si 纳米颗粒层的至少一部分 Si 纳米颗粒光学熔融在一起,并且所述至少一个 Si 纳米颗粒层具有预定的孔密度、预定孔径或二者。

18. 一种制备权利要求 17 所述的制品的方法,其包括:

将所述至少一个 Cu 纳米颗粒层经由印刷方法置于所述基底上;

将所述至少一个 Si 纳米颗粒层经由另外的印刷方法置于所述至少一个 Cu 纳米颗粒层上;和

将光能施加至所述基底、所述至少一个 Cu 纳米颗粒层和所述至少一个 Si 纳米颗粒层。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其还包括在 1050V 和 1175V 之间的电压下以 5.50kW/cm<sup>2</sup> 和 6.50kW/cm<sup>2</sup> 之间的功率密度将光能施加约 800 微秒。

20. 根据权利要求 18 所述的方法,其还包括:

提供包含 Cu 纳米颗粒的油墨制剂,其中经由印刷方法将所述至少一个 Cu 纳米颗粒层置于所述基底上包括将包含 Cu 纳米颗粒的所述油墨制剂经由印刷方法施加至所述基底;  
和

提供包含 Si 纳米颗粒的另外的油墨制剂,其中经由另外的印刷方法将所述至少一个 Si 纳米颗粒层置于所述至少一个 Cu 纳米颗粒层上包括经由另外的印刷方法施加所述含 Si 纳米颗粒的油墨制剂。

21. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述光能经由 Xe 灯施加。

## 将光能施加至纳米颗粒以制备特定纳米结构

相关专利申请的优先权要求和交叉引用

[0001] 本申请要求 2010 年 7 月 14 日提交的美国正式申请序列号 12/836,547 的优先权并且与其相关,该正式申请以引用的方式并入本文。

[0002] 2010 年 7 月 14 日提交的美国正式申请序列号 12/836,547 要求 2009 年 7 月 15 日提交的美国临时申请序列号 61/225,797 的优先权并且与其相关,该临时申请以引用的方式并入本文。

背景

[0003] 本申请涉及将光能施加至纳米颗粒以制备特定纳米结构。

概述

[0004] 本发明的制品可通过这样一种方法来制备:该方法包括在预定条件下将光能施加至一个或多个未熔融纳米颗粒材料层以制备具有某些性质和特性的纳米结构。例如,纳米结构可包括具有预定孔密度、预定孔径或二者的各层。用于施加光能的预定条件包括预定电压、预定持续时间、预定功率密度或其组合。

[0005] 一个或多个未熔融纳米颗粒材料层可包括置于聚酰胺基底上的至少一个 Cu 纳米颗粒层。至少一个 Cu 纳米颗粒层的 Cu 纳米颗粒的至少一部分可光学熔融在一起以在整个基底上形成连续膜。可将至少一个 Cu 纳米颗粒层施加至基底作为油墨制剂并且经由诸如下降式(drop down)印刷法或丝网印刷法的印刷方法置于基底上。

[0006] 一个或多个未熔融纳米颗粒材料层还可包括置于一个或多个 Cu 纳米颗粒层上的至少一个 Si 纳米颗粒层。至少一个 Si 纳米颗粒层的 Si 纳米颗粒的至少一部分可光学熔融在一起,使得至少一个 Si 纳米颗粒层具有预定孔密度、预定孔径或二者。可将至少一个 Si 纳米颗粒层施加至一个或多个 Cu 纳米颗粒层作为油墨制剂且经由印刷方法置于一个或多个 Cu 纳米颗粒层上。

[0007] 另外,一个或多个未熔融纳米颗粒材料层可包括至少一个含有置于其中的 MnO 纳米颗粒添加剂的 Cu 纳米颗粒层。氧化铜层可由至少一个含有 MnO 纳米颗粒添加剂的 Cu 纳米颗粒层形成。

[0008] 可基于纳米结构的具体应用预先确定纳米结构的性质和特性。例如,纳米结构可用于形成 Li 离子电池的 Si 阳极。因此,将光能以制备纳米结构的方式施加至多个未熔融纳米颗粒材料层,所述纳米结构具有优化为起到 Li 离子电池的 Si 阳极作用的特性。

[0009] 在另一个实施方式中,纳米结构可用于形成超级电容器。因此,将光能施加至多个未熔融纳米颗粒材料层以制备纳米结构,该纳米结构具有设计为起到超级电容器作用的特性和性质。

示例性实施例的附图说明

[0010] 参照附图进行详细说明。在附图中,参考标号最左侧的数字标识其中该参考标号首次出现的附图。整个图中使用相同的数字来指示类似的结构和元件。

[0011] 图 1 示出将光能施加至纳米颗粒以制备具有预定和特定特性及性质的纳米结构的方法。

[0012] 图 2 示出将光能施加至一个或多个 Cu 纳米颗粒层和一个或多个 Si 纳米颗粒层来制备纳米结构,该纳米结构包括位于 Cu 导电层上的熔融 Si 纳米颗粒结构且具有预定性质和特性。

[0013] 图 3A 为在第一程度上熔融的 Cu 纳米颗粒的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。

[0014] 图 3B 为在第二程度上熔融的 Cu 纳米颗粒的 SEM 图像。

[0015] 图 4A-4C 为 Si 纳米颗粒在施加光能之前的各个实例。

[0016] 图 5A 为印刷于 Cu 纳米颗粒层上的 Si 纳米颗粒的低倍 SEM 图像。

[0017] 图 5B 为印刷于 Cu 纳米颗粒层上的 Si 纳米颗粒的高倍 SEM 图像。

[0018] 图 6A 为置于光学熔融的 Cu 纳米颗粒层和基底上的光学熔融的 Si 纳米颗粒的低倍 SEM 图像,所述光学熔融的 Cu 纳米颗粒层和基底已在第一组预定条件下暴露于预定水平和持续时间的光能下。

[0019] 图 6B 为置于光学熔融的 Cu 纳米颗粒层和基底上的光学熔融的 Si 纳米颗粒的高倍 SEM 图像,所述光学熔融的 Cu 纳米颗粒层和基底已在第一组预定条件下暴露于预定水平和持续时间的光能下。

[0020] 图 7A 为置于光学熔融的 Cu 纳米颗粒层和基底上的光学熔融的 Si 纳米颗粒的低倍 SEM 图像,所述光学熔融的 Cu 纳米颗粒层和基底已在第二组预定条件下暴露于预定水平和持续时间的光能下。

[0021] 图 7B 为置于光学熔融的 Cu 纳米颗粒层和基底上的光学熔融的 Si 纳米颗粒的高倍 SEM 图像,所述光学熔融的 Cu 纳米颗粒层和基底已在第二组预定条件下暴露于预定水平和持续时间的光能下。

[0022] 图 8A 为示出未熔融 Si 纳米颗粒在施加预定水平和持续时间的光能之前的能量色散 x 射线光谱 (EDS) 图像的图。

[0023] 图 8B 为示出图 8A 的 Si 纳米颗粒在暴露于预定水平和持续时间的光能之后的 EDS 图像的图,其中 Si 纳米颗粒经光学地熔融。

[0024] 图 9 为置于光学熔融的 Cu 纳米颗粒层和基底上的光学熔融的 Si 纳米颗粒的 TEM 图像,所述光学熔融的 Cu 纳米颗粒层和基底已暴露于预定水平和持续时间的光能下。

[0025] 图 10 为置于光学熔融的 Cu 纳米颗粒层和 KAPTON®基底上的光学熔融的 Si 纳米颗粒的另一 SEM 图像,所述光学熔融的 Cu 纳米颗粒层和 KAPTON®基底已暴露于预定水平和持续时间的光能下。

[0026] 图 11 示出将光能施加至含有置于其中的 MnO 纳米颗粒添加剂的 Cu 纳米颗粒层并将所述含有置于其中的 MnO 纳米颗粒添加剂的 Cu 纳米颗粒层氧化以制备具有预定性质和特性的特定纳米结构的方法。

[0027] 图 12 为示出用于制备具有预定性质和特性的特定纳米结构的方法的流程图。

#### 示例性实施例详述

[0028] 图 1 示出将光能施加至纳米颗粒以制备具有特定性质和特性的纳米结构。具体地讲,图 1 示出将光能施加至纳米颗粒 104 的光能源 102。光能源 102 可为光功率接近约  $10^6$ W 的高强度、宽光谱灯,并且可施加的持续时间介于 100 微秒至 1 毫秒。

[0029] 当将光能施加至纳米颗粒 104 时,纳米颗粒 104 可光学熔融形成纳米结构 106-110。光能源 102 的预定工艺条件可基于施加至纳米颗粒 104 的光能的量来控制纳米

结构 106-110 的特性和性质。例如,电压、时间、功率密度或其组合可进行变化以制备纳米结构 106、108 或 110。

[0030] 具体地讲,纳米颗粒 104 光学熔融在一起的程度可取决于施加至纳米颗粒 104 的光能源 102 的电压、时间(即,持续时间)和功率密度。因此,光能源 104 的电压、时间和功率密度的预定和特定范围可制备各种纳米结构 106-110。在一些情况下,施加以制备特定纳米结构的光能源 104 的预定电压、时间和功率密度还考虑到纳米颗粒 104 的化学性质和组成。为了进行说明,将各组条件的光能源 102 施加至 Cu 纳米颗粒以制备纳米结构 106-110 中的一者。此外,将各组条件的光能源 102 施加至 Si 纳米颗粒以制备纳米结构 106-110 中的一者。

[0031] 纳米结构 106-110 可通过将光能施加至纳米颗粒 104 时纳米颗粒 104 熔融在一起的程度来表征。换句话说讲,将光学熔融的程度进行量化以表征纳米结构。例如,光能源 102 的预定电压、时间(即,持续时间)和/或功率密度设定值可制备具有在第一程度上熔融的纳米颗粒的纳米结构,如纳米结构 106。

[0032] 在另一个实施方式中,光能源 104 的不同预定电压、时间(即,持续时间)和/或功率密度设定值可得到具有在第二程度上熔融的纳米颗粒的纳米结构,如纳米结构 108。在另一实施方式中,光能源 106 的其他电压、持续时间、和/或功率密度设定值可制备熔融纳米颗粒的连续膜,如纳米结构 110。

[0033] 纳米颗粒 104 熔融在一起的程度可通过孔隙率表示。具体地讲,光学熔融的程度可通过纳米结构 106-110 内的孔径、纳米结构 106-110 的孔的数量(即,孔密度)或二者(取决于用于将光能施加至纳米颗粒 104 的预定工艺条件)来表征。纳米颗粒 104 熔融在一起的程度可附加或替代地表示为光学熔融纳米颗粒的粒度。

[0034] 具体地讲,纳米结构 106-110 的孔隙率从纳米结构 106 到纳米结构 110 逐渐降低。因此,纳米结构 106 的孔密度大于纳米结构 108 的孔密度。纳米结构 108 的孔密度大于纳米结构 110 的孔密度。另外,光学熔融纳米颗粒的孔径从纳米结构 106 到纳米结构 110 增大。因此,纳米结构 106 的光学熔融纳米颗粒的孔径小于纳米结构 108 的光学熔融纳米颗粒的孔径,纳米结构 108 的光学熔融纳米颗粒的孔径小于纳米结构 110 的光学熔融纳米颗粒的孔径。

[0035] 通过改变将光能施加至纳米颗粒 104 的预定工艺条件,纳米结构 106-110 的特性可设计用于特定应用。例如,一些应用可能需要纳米结构具有特定预定孔径和/或孔密度的特定组成的熔融纳米颗粒。因此,可以预定的方式控制光能源 104 的设定值以产生具有适用于预期应用的特性的纳米结构。

[0036] 图 2 示出将光能施加至未熔融纳米颗粒以制备特定纳米结构的示例性方法。具体地讲,图 2 示出基底 202。基底 202 可为聚合物材料。在一些情况下,聚合物材料可为聚酰胺如 KAPTON®。基底 202 还可调配为包含分散或以其他方式包含于其中的金属组分。

[0037] 可将一个或多个未熔融纳米颗粒层施加至基底 202,诸如未熔融 Cu 纳米颗粒层 204 和一个或多个未熔融 Si 纳米颗粒层 206。可经由印刷方法将一个或多个纳米颗粒层施加至基底 202。例如,可通过常规的下降式印刷法将一个或多个 Cu 纳米颗粒层 204 施加到基底 202 上。此外,可经由常规的下降式印刷法将一个或多个 Si 纳米颗粒层 206 施加至一个或多个 Cu 纳米颗粒层 204。用于将一个或多个纳米颗粒层 204、206 至基底 202 的印刷方

法还可包括已知的常规丝网印刷方法。还可经由已知的油墨沉积法将一个或多个纳米颗粒层 202、204 施加至基底 202。另外,可以图案如网格图案或以连续层将一个或多个纳米颗粒层 204、206 施加至基底 202。

[0038] 一个或多个未熔融 Cu 纳米颗粒层 204 和 / 或一个或多个未熔融 Si 纳米颗粒层 206 可为包含 Cu 纳米颗粒和 / 或 Si 纳米颗粒的油墨制剂。Cu 纳米颗粒和 Si 纳米颗粒的油墨制剂可根据美国专利 7, 514, 369 ;7, 531, 155 和 7, 244, 513 中所述的技术进行制备,这些美国专利以引用的方式全文并入本文。在一个特定实施方式中, Si 纳米颗粒的油墨制剂可来源于得自供货商的 Si 纳米颗粒, 已机械研磨成纳米颗粒的晶体硅粉末和湿法酸蚀硅纳米颗粒或其组合。Si 纳米颗粒的粒度可小于 100nm。另外, Si 纳米颗粒可包括 p 型 Si 纳米颗粒、n 型 Si 纳米颗粒或其混合物。

[0039] 在一个示例性实例中, 为制备包含 Si 纳米颗粒的油墨制剂, 将微米级 Si 粉末或碎片进行球磨, 然后进行化学蚀刻, 接着进行 Si 纳米颗粒的粒析 (size separation)。然后将 Si 纳米颗粒转移至惰性气氛手套箱 (如 VACUMATMOSPHERERS NEXUS® 手套箱), 并用诸如苯醇和分散剂的低沸点溶剂进行调配。还可添加  $\text{Si}_3\text{N}_4$  珠粒以进行进一步超声处理。然后将混合物转移至玻璃瓶, 密封并保持在惰性  $\text{N}_2$  气氛中。将所得纳米颗粒浆料在超声浴中超声处理至少约 30 分钟, 然后用旋转式转筒机进行球磨。经由离心移除  $\text{Si}_3\text{N}_4$  珠粒, 并且对留在悬浮液中的颗粒进行倾析以获得包含 Si 纳米颗粒的油墨制剂。可用功能溶剂对包含 Si 纳米颗粒的油墨制剂进行调节以获得目标 Si 负载。

[0040] 每次对基底 202 施加各纳米颗粒层之后, 可将该层烘干。例如, 将一个或多个 Si 纳米颗粒层 206 施加至基底 202 后, 将 Si 纳米颗粒层 206 在约  $100^\circ\text{C}$  的温度下烘干约 10 分钟的时间段。

[0041] 将光能 208 施加至一个或多个纳米颗粒层, 诸如层 204 和 206 以及基底 202。光能 208 可来源于高强度、宽光谱源, 诸如 Xe 灯。可将光能 208 施加预定的持续时间且以预定电压和 / 或预定功率密度 (取决于一个或多个层 204、206 的所需熔融量和程度、孔径和 / 或孔密度) 进行施加。在一个特定实例中, 光能源的功率密度在  $5.50\text{kW}/\text{cm}^2$  至  $6.50\text{kW}/\text{cm}^2$  的范围内。在此实例中, 可将光能 208 在 1075V 至 1175V 的范围内施加, 并且可将光能 208 施加约 800 微秒。还可将光能 208 在空气中和 / 或在约  $25^\circ\text{C}$  下施加。

[0042] 由层 204、206 的纳米颗粒所吸收的光能 208 转化成热能并且增加纳米颗粒的温度。由于纳米颗粒相比其对应的松散材料趋于在较低温度下熔化, 因此层 204、206 的纳米颗粒可在一定程度上熔融在一起。一些来自纳米颗粒的热能消散到基底 202 和环境空气中。由于施加光能的持续时间较快, 因此基底 202 的温度小于  $100^\circ\text{C}$ , 这有利地防止了对基底 202 的热损害或将该损害降至最低。

[0043] 施加光能 208 后, 可形成光学熔融的 Cu 导电层 210。另外, 还可形成光学熔融 Si 纳米颗粒结构 212。Cu 导电层 210 和 / 或 Si 纳米颗粒结构 212 的性质和特性可进行控制或通过用于施加光能 208 的光能源的设定值来预先确定。在一些情况下, Si 纳米颗粒层 206 的 Si 纳米颗粒可光学熔融在一起以形成光学熔融的纳米颗粒 Si 球 214 (即, 聚集体)。光学熔融的纳米颗粒 Si 球 214 的粒度和 / 或密度可进行控制或通过光能 208 施加至未熔融 Si 纳米颗粒层 204 的条件来预先确定。除了对一个或多个层 204、206 的纳米颗粒进行光学熔融外, 还可固化一个或多个纳米颗粒层 204、206。固化时, 一个或多个 Cu 纳米颗粒层

204 可具有大于约  $10^5\text{S/cm}$  的电导率。

[0044] 可将其他层的元素态纳米颗粒施加至基底 202, 诸如 Li、B、Zn、Ag、Al、Ni、Pd、Sn、Ga 等。另外, 还可将纳米颗粒合金置于基底 202 上, 诸如 Cu-Zn、Al-Zn、Li-Pd、Al-Mg、Mg-Al-Zn 等。另外, 还可将纳米颗粒化合物置于基底 202 上, 诸如  $\text{ITO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnS}$  等。

[0045] 在一个示例性实施方式中, 可利用纳米颗粒结构 212、Cu 导电层 210 和基底 202 构造电池的阳极, 诸如 Li 离子电池阳极。具体地讲, Si 可用作理论放电容量为约  $4200\text{mAh/g}$  的 Li 离子电池的阳极。然而, 许多 Si 阳极的容量在循环期间衰减。例如, Si 可与 Li 根据以下公式形成金属间合金:



由于 Li 的原子半径高于 Si 的原子半径 (Li 的约 2.05 埃对 Si 的约 1.46 埃), Si 晶格可发生体积膨胀。Si 晶格的此类体积膨胀可引起 Si 晶格的内应力, 从而导致 Si 颗粒内部粉碎和断裂。结果, Li 离子扩散通道坍塌, 从而截获 Li 离子。Li 扩散通道的坍塌引起电流损失且导致 Li 离子电池在进行或增加循环时是容量衰减。

[0046] 在某些情况下, 已将非晶硅、硅复合材料、硅合金和纳米硅设计用于改善 Li 离子电池的 Si 阳极的循环性能。然而, 在一些情况下, 例如相对于纳米 Si 粉末, Si 可在循环期间聚集, 这使 Li 传导通道受到限制。在其他情况下, 如非晶 Si 和 Si 合金, 这些材料形成的 Si 阳极的性能可得以改善。另外, 就不锈钢基底上具有金粒催化剂的 Si 纳米线而言, 催化剂的成本和工艺的复杂性可能是限制因素。

[0047] 因此, 通过将光能施加至一个或多个 Si 纳米颗粒层而将 Si 纳米颗粒熔融在一起以形成光学熔融纳米颗粒结构 212 有利地增加了纳米颗粒结构 212 的机械强度, 并且 Li 传导通道得以维持或改进。另外, 本发明熔融方法的简单性和成本效益提供了优于现有 Si 电池阳极制造方法的替代方法。

[0048] 图 3A 为在第一程度上熔融的 Cu 纳米颗粒的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。可使用 JEOL 35CF 扫描电子显微镜或 JEOL 6330F 场发射扫描电子显微镜获得 SEM 图像。

[0049] 图 3B 为在第二程度上熔融的 Cu 纳米颗粒的 SEM 图像。

[0050] 图 4A 为得自供货商 (如西格玛阿尔德里奇 (Sigma Aldrich)) 的 Si 纳米颗粒的 SEM 图像, 所述 Si 纳米颗粒的平均粒度为约  $30\text{nm}$  (直径)、负载浓度为约 9 重量% 且粘度为约 5 厘泊 (cp) (10 转 / 分钟 (rpm))。

[0051] 图 4B 为研磨 Si 纳米颗粒的 SEM 图像, 所述 Si 纳米颗粒的平均粒度为约  $100\text{nm}$  (直径)、负载浓度为约 2 重量% 且粘度为约 3cp (10rpm)。

[0052] 图 4C 为湿法蚀刻 Si 纳米颗粒的 SEM 图像, 所述 Si 纳米颗粒的平均粒度为约  $15\text{nm}$  (直径)、负载浓度为约 8 重量% 且粘度为约 5cp (10rpm)。

[0053] 图 4A-4C 的 Si 纳米颗粒可包括图 1 的纳米颗粒 104 ; 和 / 或可施加至基底, 如图 2 的基底 202。

[0054] 图 5A 为印刷于 Cu 纳米颗粒层上的 Si 纳米颗粒的低倍 SEM 图像。图 5B 为印刷于 Cu 纳米颗粒层上的 Si 纳米颗粒的高倍 SEM 图像。图 5A 和 5B 的 Si 纳米颗粒可采用 Si 块 (bulk) 或粉末原料来制备。可对 Si 块或粉末材料进行球磨、化学蚀刻和粒析以获得图 5A 和 5B 的 Si 纳米颗粒。图 5A 和 5B 的 Si 纳米颗粒可包括图 1 的纳米颗粒 104 ; 和 / 或可施

加至基底,如图 2 的基底 202。

[0055] 图 6A 为置于光学熔融 Cu 纳米颗粒层和基底上的光学熔融 Si 纳米颗粒的低倍 SEM 图像,所述光学熔融 Cu 纳米颗粒层和基底已暴露在功率密度为约  $4.69\text{kW}/\text{cm}^2$ ,电压为约 1000V 且持续时间为约 800 微秒的光能下。图 6B 为置于光学熔融 Cu 纳米颗粒层和基底上的光学熔融 Si 纳米颗粒的高倍 SEM 图像,所述光学熔融 Cu 纳米颗粒层和基底已暴露在功率密度为约  $4.69\text{kW}/\text{cm}^2$ ,电压为约 1000V 且持续时间为约 800 微秒的光能下。图 6A 和 6B 表明缺乏熔融的 Si 纳米颗粒。

[0056] 图 7A 为置于光学熔融 Cu 纳米颗粒层和基底上的光学熔融 Si 纳米颗粒的低倍 SEM 图像,所述光学熔融 Cu 纳米颗粒层和基底已暴露在功率密度为约  $6.20\text{kW}/\text{cm}^2$ ,电压为约 1150V 且持续时间为约 800 微秒的光能下。图 7B 为置于光学熔融 Cu 纳米颗粒层和基底上的光学熔融 Si 纳米颗粒的高倍 SEM 图像,所述光学熔融 Cu 纳米颗粒层和基底已暴露在功率密度为约  $6.20\text{kW}/\text{cm}^2$ ,电压为约 1150V 且持续时间为约 800 微秒的光能下。图 7A 和 7B 表明形成熔融的 Si 纳米颗粒。

[0057] 图 8A 为示出 Si 纳米颗粒在施加预定水平和持续时间的能量色散 x 射线光谱 (EDS) 图像的图。图 8B 为图 8A 的 Si 纳米颗粒在功率密度为  $6.20\text{kW}/\text{cm}^2$ ,电压为约 1150V 且持续时间为约 800 微秒的光能下暴露之后的 EDS 图像。图 8A 和 8B 的 EDS 光谱的峰表明 Si 的存在,在施加光能之后具有不可检测量的  $\text{O}_2$ 。

[0058] 图 9 为置于光学熔融 Cu 纳米颗粒层和基底上的光学熔融 Si 纳米颗粒的 TEM 图像,所述光学熔融 Cu 纳米颗粒层和基底已暴露在功率密度为约  $5.67\text{kW}/\text{cm}^2$ ,电压为约 1100V 且持续时间为约 800 微秒的光能下。可使用飞利浦 (Philips)CM-200TEM 获得 TEM 图像。

[0059] 图 10 为施加至光学熔融的 Cu 纳米颗粒层和 KAPTON®基底上的光学熔融的 Si 纳米颗粒的另一图像,所述光学熔融的 Cu 纳米颗粒层和 KAPTON®基底已暴露于预定水平和持续时间的能量下。

[0060] 图 11 示出将光能施加至含有置于其中的 MnO 纳米颗粒添加剂的 Cu 纳米颗粒层并将所述含有 MnO 纳米颗粒添加剂的 Cu 纳米颗粒层氧化以制备具有预定性质和特性的特定纳米结构的方法。具体地讲,图 11 示出基底 1102。基底 1102 可为聚合物材料。在一些情况下,聚合物材料可为聚酰胺如 KAPTON®。基底 1102 还可调配为包含分散或以其他方式包含于其中的金属组分。

[0061] 可将一个或多个未熔融纳米颗粒层施加至基底 1102,诸如一个或多个未熔融 Cu 纳米颗粒层 1104。可经由印刷方法将一个或多个未熔融纳米颗粒层施加至基底 1102。例如,可通过已知和常规的下降式印刷法将一个或多个未熔融 Cu 纳米颗粒层 1104 施加到基底 1102 上。此外,用于将一个或多个层施加至基底 1102 的印刷方法还可包括已知的常规丝网印刷方法。还可经由已知的油墨沉积法将一个或多个未熔融纳米颗粒层施加至基底 1102。

[0062] 未熔融 Cu 纳米颗粒层 1104 可为包含 Cu 纳米颗粒的油墨制剂。油墨制剂还可包含置于其中的添加剂,诸如 MnO 纳米颗粒添加剂 1106。包含 Cu 纳米颗粒和 MnO 纳米颗粒添加剂的油墨制剂可根据美国专利 7,514,369 ;7,531,155 和 7,244,513 中所述的技术进行制备,这些美国专利以引用的方式全文并入本文。在一个特定实例中,Cu 纳米颗粒和 MnO 纳米颗粒可在得自 NETZSCH®的 MicroCer 球磨机中以介于 2000-2500rpm 的搅拌速度混合

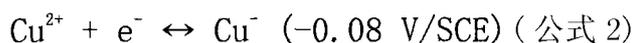
并经由超声处理研磨约 30 分钟的时间段。包含 Cu 纳米颗粒和 MnO 纳米颗粒添加剂的油墨制剂的粘度介于 5cp 和 15cp 之间,表面张力介于 20mN/m 和 30mN/m 之间且平均粒度小于约 100nm。此外,MnO 纳米颗粒添加剂的负载可介于 10 重量%和 40 重量%之间。

[0063] 将光能 1108 施加至一个或多个未熔融纳米颗粒层,诸如层 1104 和基底 1102。光能 1108 可来源于高强度、宽光谱灯。具体地讲,光能源可为 Xe 灯。可将光能 1108 施加预定的持续时间且以预定电压和 / 或预定功率密度进行施加,以达到一个或多个层 1104 的预定熔融量和程度、孔径和 / 或孔密度)。施加至一个或多个 Cu 纳米颗粒层 1104 和基底 1102 的总能量密度可高达约 12J/cm<sup>2</sup>,持续时间介于 0.2 毫秒和 1.0 毫秒之间。

[0064] 施加光能 1108 后,可形成光学熔融的 Cu 导电层 1110。光学熔融 Cu 导电层 1110 的性质和特性可进行控制或通过用于施加光能 1108 的光能源的设定值来预先确定。光学熔融 Cu 导电层 1110 可具有小于 1Ω/cm<sup>2</sup> 的电阻。

[0065] 另外,Cu 氧化层 1112 可在光学熔融 Cu 导电层 1110 上形成。例如,可将光学熔融 Cu 导电层 1110 在空气或在 O<sub>2</sub> 环境中在介于 200°C 和 300°C 之间的温度下加热介于 3 分钟和 5 分钟之间的时间段。

[0066] 在一个示例性实施方式中,包括基底 1102、光学熔融 Cu 导电层 1110 和 Cu 氧化层 1112 的纳米结构可用作超级电容器的电极。具体地讲,氧化铜电极可经由以下公式储存能量:



超级电容器可应用于无线部件和移动设备,诸如 PCMCIA 卡、紧凑型闪存、移动手持装置、智能电话、个人数字助理 (PDA)、数字照相机、网络、数字媒体播放器、玩具、电子书阅读器等。超级电容器的优点可包括快速的充电 / 放电速率、长循环寿命、高循环效率和宽工作温度范围。然而,超级电容器可具有低的比能量密度。

[0067] 具体地讲,包括基底 1102、光学熔融 Cu 导电层 1110 和 Cu 氧化层 1112 的纳米结构可用于构造伪电容器 (pseudocapacitor)。伪电容器同时表现出电化学双层电容器和电池的特性,诸如电子转移反应和体效应 (bulk) 即界面过程。伪电容器将能量储存在表面上和 / 或表面下。因此,具有较大表面积的伪电容器可具有较大的能量密度。由于图 11 纳米结构的多孔性,纳米结构可具有较高的表面积,具有大于 20Wh/kg 的能量密度和大于 1kW/kg 的比功率密度。

[0068] 图 12 为制备由具有预定性质和特性的光学熔融纳米颗粒构成的纳米结构的方法 1200 的流程图。在 1202 中,确定纳米结构的所需特性和性质。例如,纳米结构的特性和性质可取决于纳米颗粒结构的应用。具体地讲,一些应用可利用具有第一孔密度和孔径的纳米结构,而其他应用利用具有第二孔密度和孔径的纳米结构。在一些情况下,特定的孔径可为平均孔径。还可确定纳米结构的其他性质,诸如纳米结构的一个或多个层的电阻率、纳米结构的一个或多个层的导热率等。

[0069] 在 1204 中,预先确定光能源的设定值以制备具有预定特性的纳米结构。例如,可预先确定与光能源操作有关的电压、持续时间、和 / 或功率密度以使得当将光能源施加至纳米颗粒起始物料时,产生具有预定特性的纳米结构。

[0070] 在 1206 中,一个或多个未熔融纳米颗粒层施加至基底。未熔融纳米颗粒层的组成可取决于所得纳米结构的预定特性和性质。例如,一个或多个未熔融纳米颗粒层的组成可

取决于纳米结构的预定量的电阻率。在另一个实例中,施加至基底的一个或多个未熔融纳米颗粒层的组成可取决于纳米结构的预定机械稳定性。在其他实例中,施加至基底的一个或多个未熔融纳米颗粒层的组成可取决于纳米结构的预定导热率。在一些情况下,一个或多个纳米颗粒层的组成可包括元素态纳米颗粒,如 Cu 纳米颗粒或 Si 纳米颗粒、含有置于其中的纳米颗粒添加剂的元素态纳米颗粒、纳米颗粒化合物、纳米颗粒合金或其组合。

[0071] 在 1208 中,将光能施加至已施加到基底上的一个或多个未熔融纳米颗粒层。将光能以预定的持续时间、电压和 / 或功率密度设定值施加以制备具有预定特性的纳米结构。在 1210 中,可对纳米结构进行进一步处理。例如,可使一个或多个纳米结构层热固化。在另一个实例中,可对一个或多个纳米结构层施加氧化过程。

[0072] 在 1212 中,将纳米结构用于特定应用中。为了进行说明,可将纳米结构用作电池的阳极,如 Li 离子电池阳极。在其他情况下,纳米结构可用作超级电容器。

[0073] 尽管将操作 1202-1212 描述为以特定次序出现,但描述操作 1202-1212 的次序不应理解为进行限制,并且所述操作的序号可以任何次序进行组合和 / 或与实施方法 1200 并行。

## 实施例

### 实施例 1

[0074] 将光能施加至具有 Cu 纳米颗粒层和 Si 纳米颗粒层的 KAPTON®基底。Si 纳米颗粒层由购自供货商的 Si 纳米颗粒制备的油墨制剂构成,所述油墨制剂具有 5cp (10rpm) 的粘度和 9 重量%的负载浓度。将光能在约 800V 的电压和约 3.00kW/cm<sup>2</sup> 的功率密度下施加约 800 微秒。Si 纳米颗粒层未固化,存在极少的未熔融的 Si 纳米颗粒。另外,Cu 纳米颗粒层未固化。

### 实施例 2

[0075] 将光能施加至具有 Cu 纳米颗粒层和 Si 纳米颗粒层的 KAPTON®基底。Si 纳米颗粒层由购自供货商的 Si 纳米颗粒制备的油墨制剂构成,所述油墨制剂具有 5cp (10rpm) 的粘度和 9 重量%的负载浓度。将光能在约 1000V 的电压和约 4.69kW/cm<sup>2</sup> 的功率密度下施加约 800 微秒。Si 纳米颗粒层未固化,存在极少的未熔融的 Si 纳米颗粒。另外,Cu 纳米颗粒层固化并具有导电性。

### 实施例 3

[0076] 将光能施加至具有 Cu 纳米颗粒层和 Si 纳米颗粒层的 KAPTON®基底。Si 纳米颗粒层由购自供货商的 Si 纳米颗粒制备的油墨制剂构成,所述油墨制剂具有 5cp (10rpm) 的粘度和 9 重量%的负载浓度。将光能在约 110V 的电压和约 5.67kW/cm<sup>2</sup> 的功率密度下施加约 800 微秒。Si 纳米颗粒层固化,存在熔融的 Si 纳米颗粒。另外,Cu 纳米颗粒层固化并具有导电性。

### 实施例 4

[0077] 将光能施加至具有 Cu 纳米颗粒层和 Si 纳米颗粒层的 KAPTON®基底。Si 纳米颗粒层由购自供货商的 Si 纳米颗粒制备的油墨制剂构成,所述油墨制剂具有 5cp (10rpm) 的粘度和 9 重量%的负载浓度。将光能在约 1150 的电压和约 6.20kW/cm<sup>2</sup> 的功率密度下施加约 800 微秒。Si 纳米颗粒层固化,存在熔融的 Si 纳米颗粒。另外,Cu 纳米颗粒层固化并具

有导电性。

#### 实施例 5

[0078] 将光能施加至具有 Cu 纳米颗粒层和 Si 纳米颗粒层的 KAPTON®基底。Si 纳米颗粒层由购自供货商的 Si 纳米颗粒制备的油墨制剂构成,所述油墨制剂具有 5cp(10rpm) 的粘度和 9 重量%的负载浓度。将光能在约 1200 的电压和约 6.75kW/cm<sup>2</sup> 的功率密度下施加约 800 微秒。Si 纳米颗粒层与 Cu 纳米颗粒层部分分离。另外,Cu 纳米颗粒层固化并具有导电性。

#### 实施例 6

[0079] 将光能施加至具有 Cu 纳米颗粒层和 Si 纳米颗粒层的 KAPTON®基底。Si 纳米颗粒层由购自供货商的 Si 纳米颗粒制备的油墨制剂构成,所述油墨制剂具有 5cp(10rpm) 的粘度和 9 重量%的负载浓度。将光能在约 1600 的电压和约 19.20kW/cm<sup>2</sup> 的功率密度下施加约 500 微秒。Si 纳米颗粒层与 Cu 纳米颗粒层部分分离。另外,Cu 纳米颗粒层与基底部分分离。

#### 实施例 7

[0080] 将光能施加至具有 Cu 纳米颗粒层和 Si 纳米颗粒层的 KAPTON®基底。Si 纳米颗粒层由购自供货商的 Si 纳米颗粒制备的油墨制剂构成,所述油墨制剂具有 5cp(10rpm) 的粘度和 9 重量%的负载浓度。将光能在约 2000 的电压和约 5.00kW/cm<sup>2</sup> 的功率密度下施加约 200 微秒。Si 纳米颗粒层固化并且存在一些熔融的 Si 纳米颗粒,但 Si 纳米颗粒的固化和熔融不均匀。另外,Cu 纳米颗粒层固化并具有导电性。

#### 实施例 8

[0081] 在电化学表征的 Si 阳极样品中,使用普林斯顿应用研究所 (Princeton Applied Research) 的 VMP3-CHAS 16 通道分析仪测定实施例 3 成品的比容量。测试条件为:

半电池

工作电极 :Si 基薄膜

参比电极 :Li

反电极 :Li

电解质 :FC-130

隔板 :聚丙烯

电压窗口 :0.02V-1.5V

电流 :100mA/g

第一循环的比容量为 6000mAh/g,第二循环的比容量为 1700mAh/g。

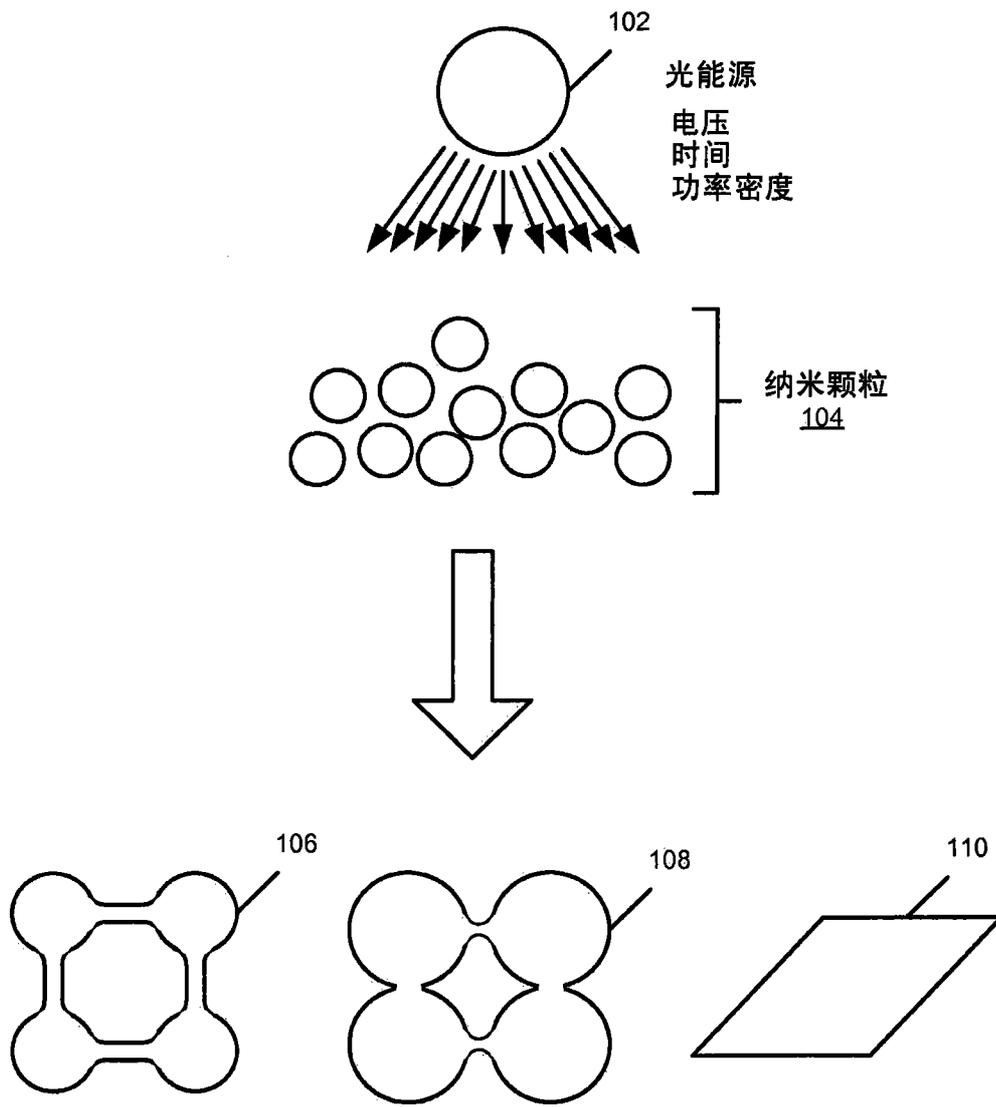


图 1

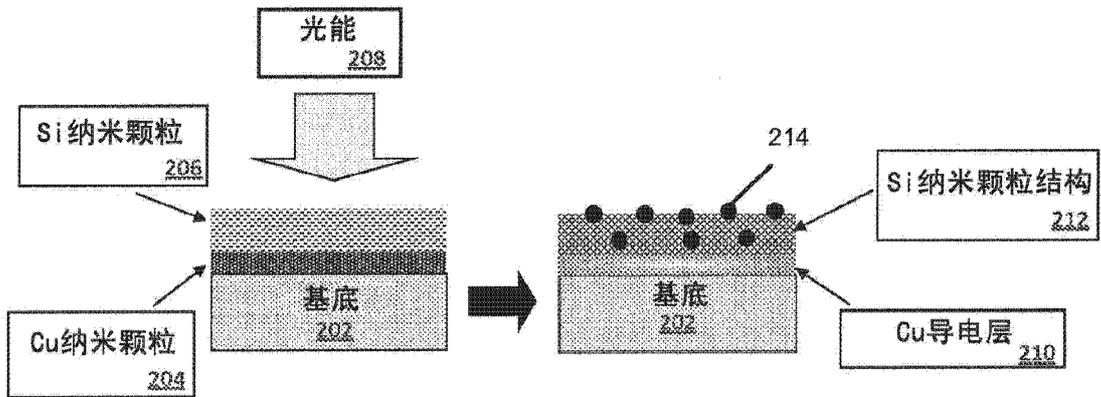


图 2

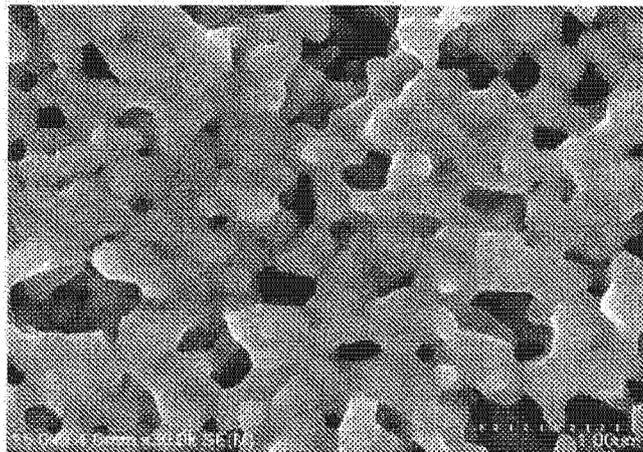


图 3A



图 3B

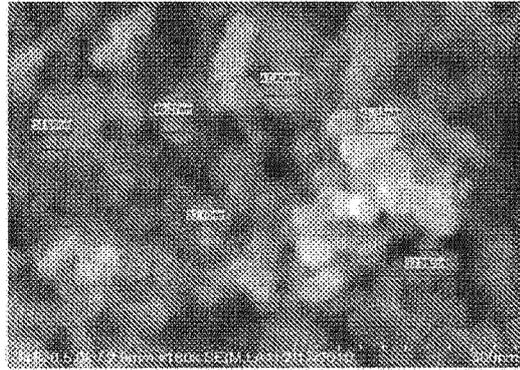


图 4A

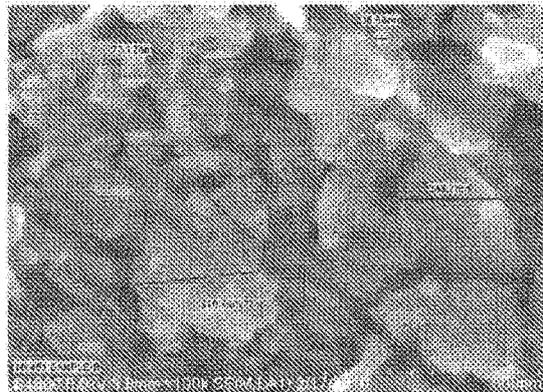


图 4B

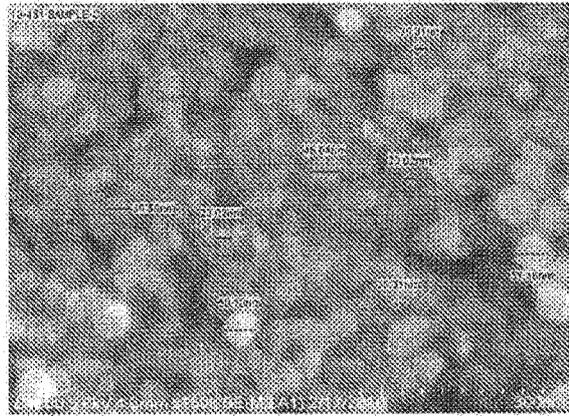


图 4C

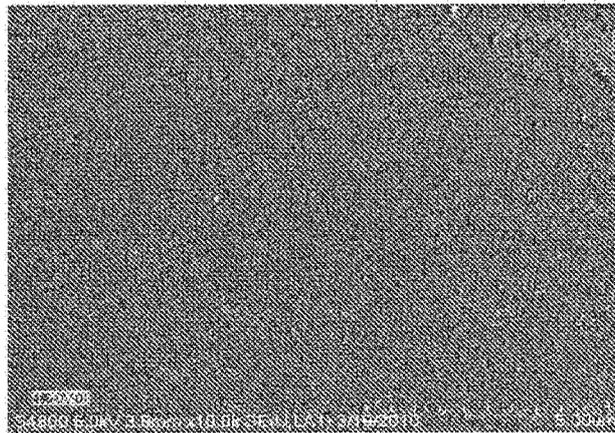


图 5A

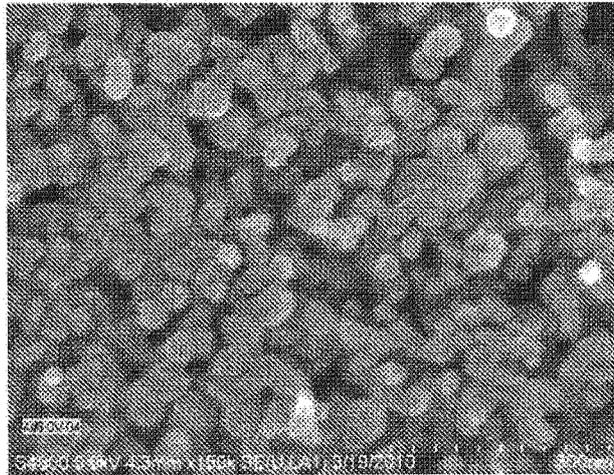


图 5B

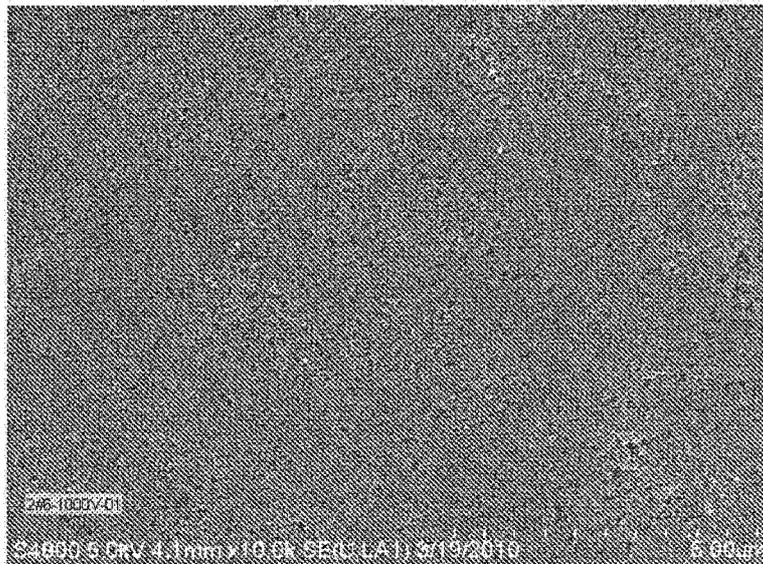


图 6A

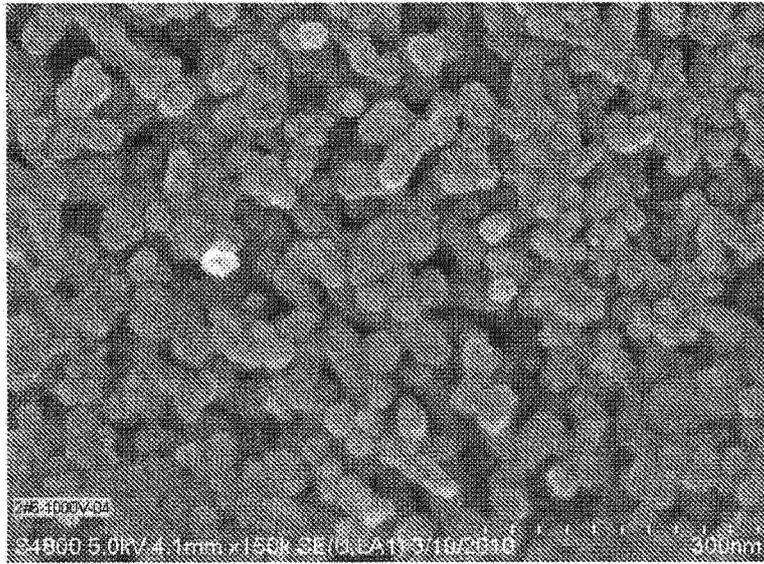


图 6B

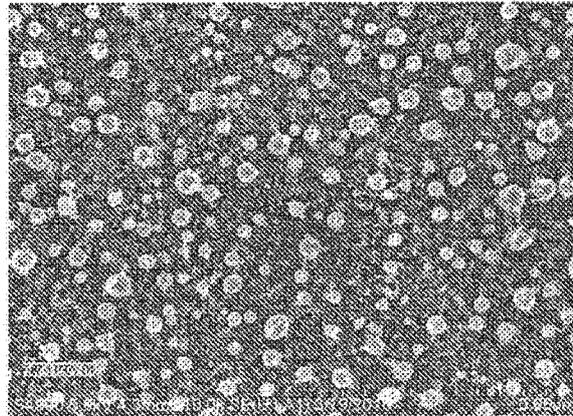


图 7A

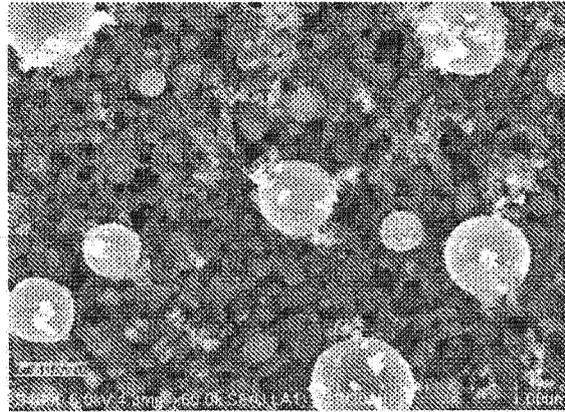


图 7B

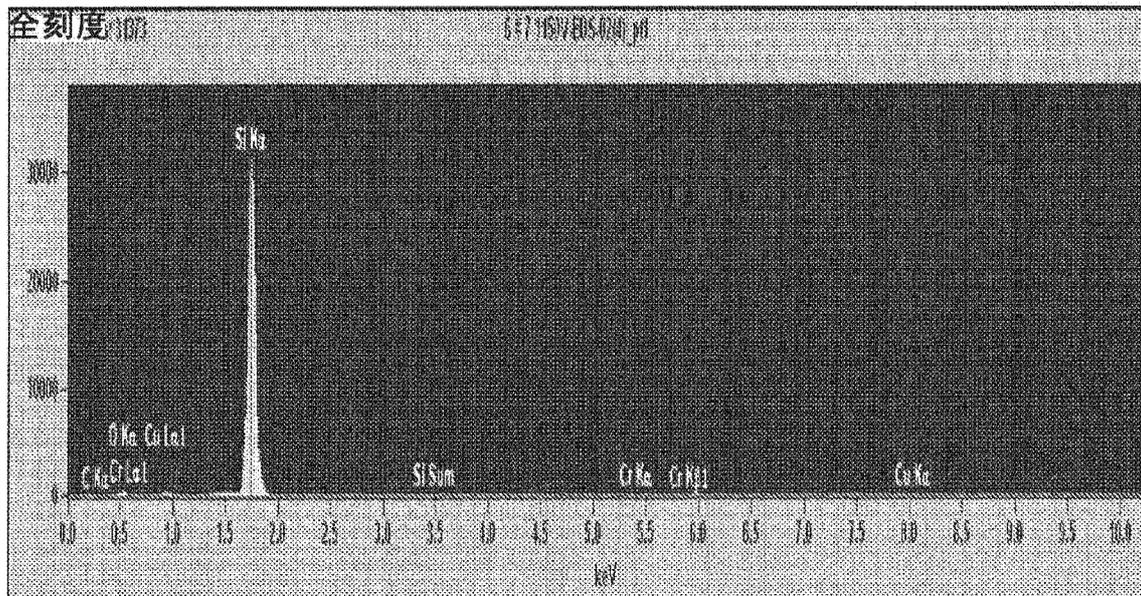


图 8A

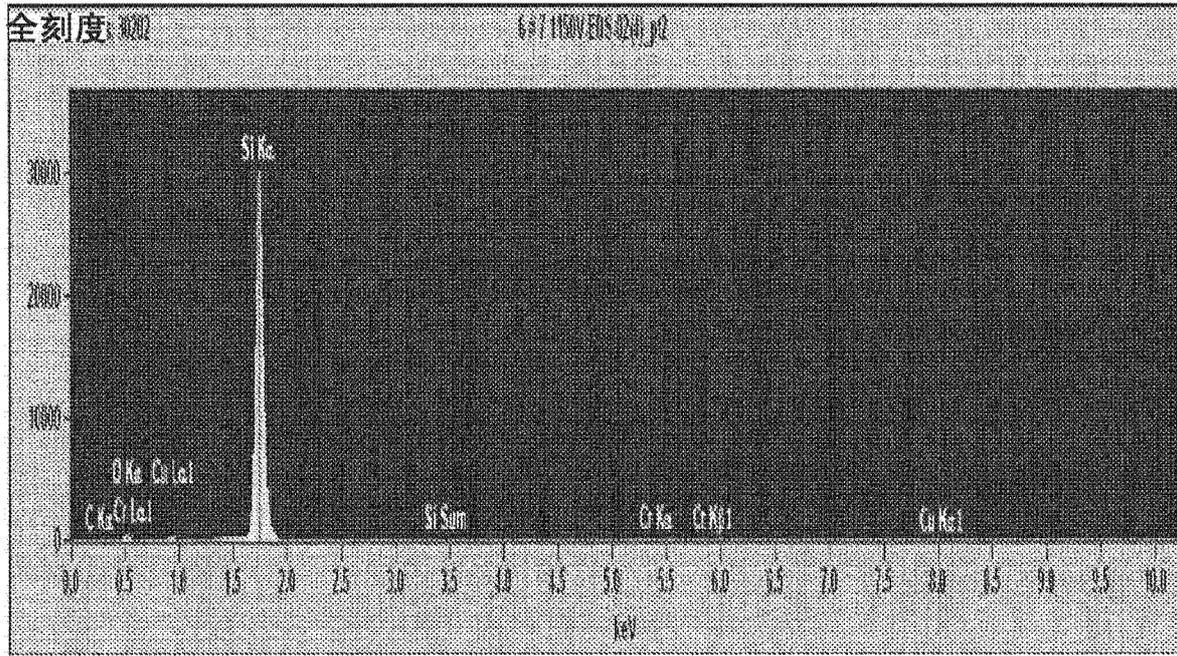


图 8B

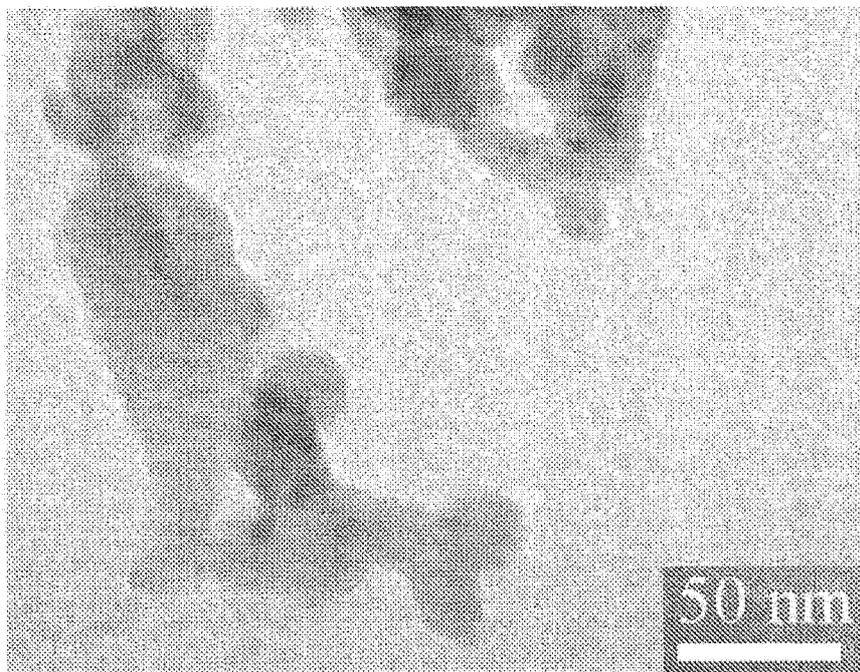


图 9



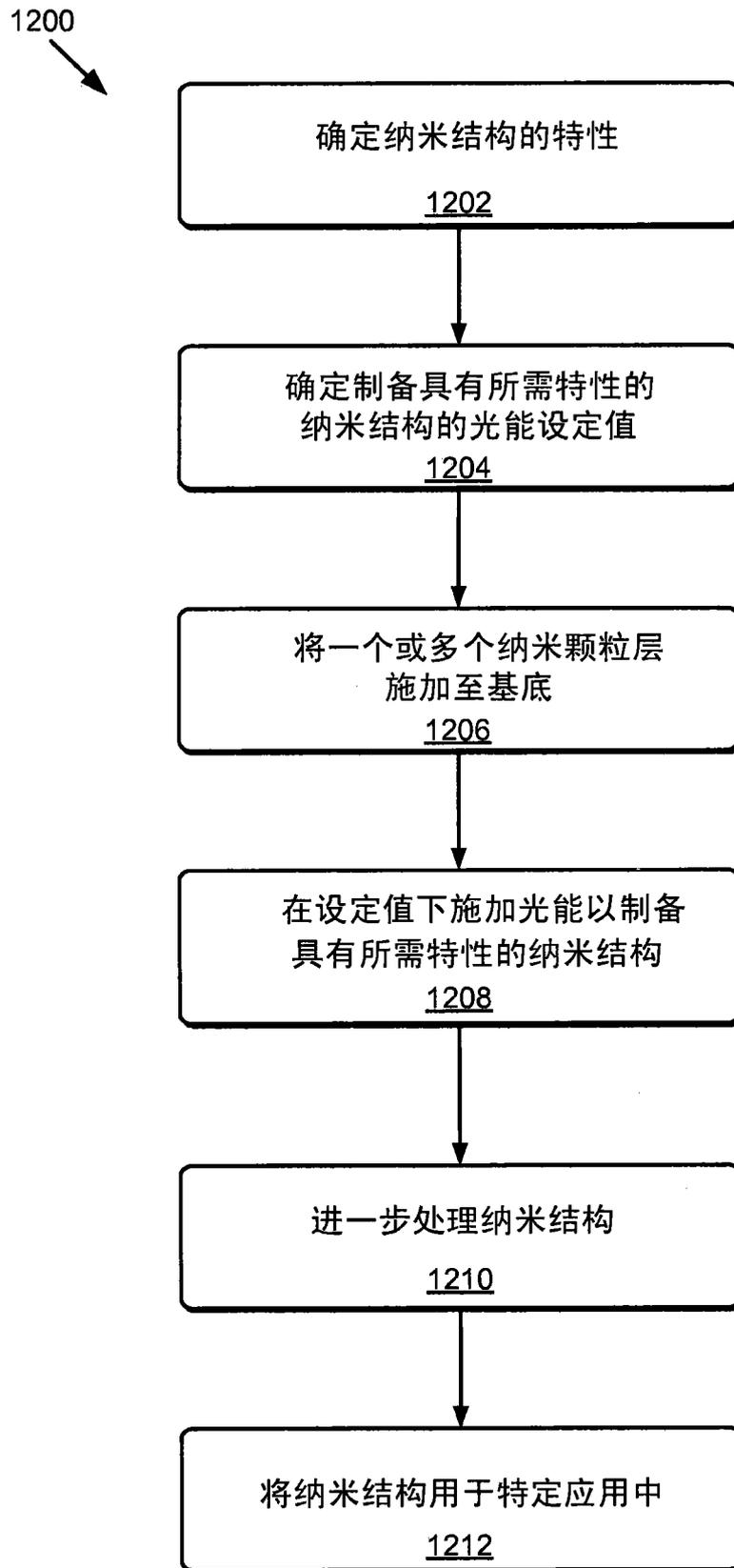


图 12