



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102484435 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201080038164. 3

(22) 申请日 2010. 08. 26

(30) 优先权数据

PCT/IL2009/000831 2009. 08. 27 IL

61/310, 188 2010. 03. 03 US

61/310, 313 2010. 03. 04 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 02. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IL2010/000704 2010. 08. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02011/024173 EN 2011. 03. 03

(71) 申请人 兰达实验室(2012)有限公司

地址 以色列雷霍沃特

(72) 发明人 本齐奥恩·兰达 优素福·亚约恩

萨吉·阿布拉莫维奇

阿希尔·奥菲尔

尼尔·鲁宾 本-哈伊姆

阿米尔·利昂

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 余刚 吴孟秋

(51) Int. Cl.

H02N 3/00 (2006. 01)

H02N 11/00 (2006. 01)

H01J 45/00 (2006. 01)

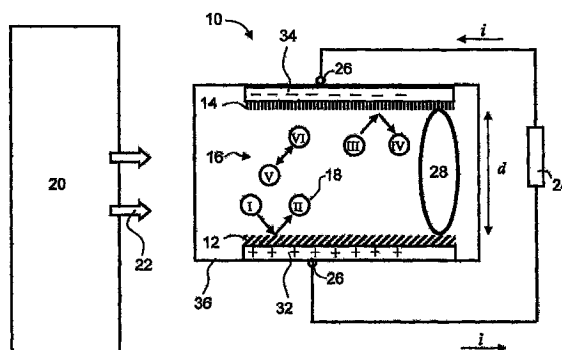
权利要求书 3 页 说明书 63 页 附图 12 页

(54) 发明名称

用于产生电的方法和装置及该装置制造方法

(57) 摘要

本发明公开了用在电发生器中的利用气体媒介电荷转移的微粒结构及其制造方法。该结构包括大量微粒,其在所述微粒的第一和第二相对表面之间包含空隙。使所述相对表面的至少一部分改性,使得所述第一相对表面的电荷可转移性与所述第二相对表面的电荷可转移性不同。



1. 一种制造微粒结构的方法,所述微粒结构用于电发生器中,利用兼容气体在微粒之间转移电荷,所述方法包括:

由大量微粒形成一结构,其中,所述结构在至少一部分所述微粒的第一和第二相对表面之间包含空隙;以及

使所述相对表面的至少一部分改性,从而,结合所述兼容气体,所述第一相对表面的电荷可转移性与所述第二相对表面的电荷可转移性不同。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,在所述微粒处于干燥形式的同时,在第一表面电极与第二表面电极之间执行所述形成步骤。

3. 根据权利要求1和2中任一项所述的方法,其中,在支撑组件内执行所述形成步骤。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,在所述微粒处于浆料中的同时执行所述形成步骤。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,通过涂布、铸造、模制、对所述浆料施加机械压力、线材涂布、喷涂、旋涂、浆料挤出以及它们的组合来实现所述形成步骤。

6. 根据权利要求1和5中任一项所述的方法,进一步包括对所述结构施加至少一个表面电极。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中,所述改性包括在液体中执行的电化学改性。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述液体包括极性溶剂。

9. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述液体包括非极性溶剂。

10. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述液体包括选自包括以下的组的溶剂:苯、氯仿、二甲亚砜、乙醇、己烷、十二烷、异链烷烃、异丙醇、甲醇、水以及它们的组合。

11. 根据权利要求7至10中任一项所述的方法,其中,所述液体进一步包括选自包括以下的组的一种或多种电活性物质:盐、染料、氧化物、单体和表面活性剂。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述电活性物质选自包括以下的组:乙酸铈、硫酸锰、氯化镍、硝酸镍、稀土新癸酸盐和柯赫酸盐、2-乙基己酸铈、丙酸锰和新癸酸锰、2-乙基己酸钕、硼酸新癸酸钴络合物;Basonyl® blau 636、Flexo Black、甲基紫 2B;异丙氧化钛、甲醇镁、氧化镍;吡咯;(双(十三基)磺基琥珀酸)2钡和磺基琥珀酸二辛基钠;以及它们的组合。

13. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中,所述改性包括在气体环境中执行的电化学改性。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中,所述气体环境是选自包括以下的组的一种或多种气体:还原气体、氧化气体和卤化气体。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中,所述气体选自包括以下的组:二氧化氮、三氟化氮和氯化氢。

16. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中,所述改性包括电热改性。

17. 根据权利要求1至16中任一项所述的方法,其中,所述改性在存在基本垂直于所述相对表面的电场的情况下执行,所述电场由外部电源产生。

18. 根据权利要求1至17中任一项所述的方法,包括对所述结构施加具有不同功函的表面电极,其中,通过利用所述功函的差异而产生的电场来至少部分地执行所述微粒的所

述表面的所述改性。

19. 根据权利要求 1 至 18 中任一项所述的方法,进一步包括在所述改性之前对所述结构的至少一部分进行干燥或从中排出流体。

20. 根据权利要求 1 至 19 中任一项所述的方法,进一步包括在所述改性之后对所述结构的至少一部分进行干燥或从中排出流体。

21. 根据权利要求 19 和 20 中任一项所述的方法,其中,通过对基片施加所述微粒的浆料来形成所述结构,然后,在所述干燥或排出之后从所述基片去除所述结构。

22. 根据权利要求 19 所述的方法,进一步包括对所述结构施加至少一个表面电极。

23. 一种通过根据权利要求 1 至 22 中任一项所述的方法制造的微粒结构。

24. 一种微粒结构,用于电发生器装置中,利用兼容气体在微粒之间转移电荷以将热能转换成电,所述微粒结构包括:

大量微粒和空隙,所述空隙在至少一部分所述微粒的第一和第二相对表面之间;

其中,结合所述气体,至少一部分的所述第一相对表面的电荷可转移性与至少一部分的所述第二相对表面的电荷可转移性不同,使得相应的第一活性表面用来将电荷转移至与其相互作用的气体分子,并且相应的第二活性表面用来从与其相互作用的气体分子接收电荷,产生了相对微粒之间的电荷转移和从所述微粒结构的一侧到其相对侧的净电荷转移。

25. 一种用于将热能转换成电的电发生器装置,所述装置包括:

根据权利要求 23 和 24 中任一项所述的微粒结构;以及

在所述空隙的至少一部分中具有气体分子的气体介质。

26. 根据权利要求 23 至 25 中任一项所述的微粒结构或装置,其中,对于一部分所述微粒中的每个微粒,所述微粒的所有表面的电荷可转移性是基本相同的。

27. 根据权利要求 23 至 26 中任一项所述的微粒结构或装置,其中,所述第一相对表面和所述第二相对表面具有基本上相同的化学组成。

28. 根据权利要求 23 至 27 中任一项所述的微粒结构或装置,进一步包括第一电极和第二电极,所述第一电极和所述第二电极设置成使得所述微粒结构在所述电极之间,其中,所述第一电极和所述第二电极具有相同材料的工作表面。

29. 根据权利要求 23 至 27 中任一项所述的微粒结构或装置,进一步包括第一电极和第二电极,所述第一电极和所述第二电极设置成使得所述微粒结构在所述电极之间,其中,所述第一电极和所述第二电极的工作表面的材料的特征在于具有不同功函。

30. 根据权利要求 23 至 29 中任一项所述的微粒结构或装置,其中,对于所述微粒表面的至少一部分,所述第一相对表面上的分子、原子或离子类型的浓度与所述第二相对表面上的分子、原子或离子类型的浓度不同。

31. 根据权利要求 23 至 30 中任一项所述的微粒结构或装置,其中,所述微粒形成自支撑结构。

32. 根据权利要求 23 至 30 中任一项所述的微粒结构或装置,其中,所述微粒是粉末形式并包含在支撑结构中。

33. 根据权利要求 23 至 32 中任一项所述的装置,其中,当没有外部施加的电压时,存在从所述微粒结构的一侧到其相对侧的净电荷转移。

34. 一种对电激活系统供电的方法,包括将所述电激活系统与根据权利要求 23 至 33 中

任一项所述的装置连接。

35. 根据权利要求 1 至 34 中任一项所述的方法、微粒结构或装置,其中,所述微粒是无孔的。

36. 根据权利要求 1 至 34 中任一项所述的方法、微粒结构或装置,其中,所述微粒是多孔的。

37. 根据权利要求 1 至 36 中任一项所述的方法、微粒结构或装置,其中,所述微粒是可膨胀的。

38. 根据权利要求 1 至 36 中任一项所述的方法、微粒结构或装置,其中,所述微粒是非膨胀的。

39. 根据权利要求 1 至 38 中任一项所述的方法、微粒结构或装置,其中,所述微粒是被涂覆的。

40. 根据权利要求 1 至 38 中任一项所述的方法、微粒结构或装置,其中,所述微粒是未涂覆的。

41. 根据权利要求 1 至 40 中任一项所述的方法、微粒结构或装置,其中,所述微粒的平均厚度小于 $1\mu\text{m}$ 。

42. 根据权利要求 1 至 41 中任一项所述的方法、微粒结构或装置,其中,所述微粒的最长尺寸小于 1mm 。

43. 根据权利要求 1 至 42 中任一项所述的方法、微粒结构或装置,其中,通过隔离物保持所述微粒之间的空隙。

44. 根据权利要求 1 至 42 中任一项所述的方法、微粒结构或装置,其中,通过向外突出的粗糙特征保持所述微粒之间的空隙。

45. 根据权利要求 1 至 44 中任一项所述的方法、微粒结构或装置,其中,所述微粒基本是小片状的。

46. 根据权利要求 1 至 45 中任一项所述的方法、微粒结构或装置,其中,所述微粒沿基本一致的方向分布。

47. 根据权利要求 1 至 46 中任一项所述的方法、微粒结构或装置,其中,所述微粒由选自包括以下的组的材料制成:金属、半金属、合金、本质的或掺杂的、无机的或有机的、半导体、介电材料、纯的或掺杂的聚合物、导电聚合物、分层材料、陶瓷、氧化物、金属氧化物、盐、冠醚、有机分子、季铵化合物、金属陶瓷、玻璃和硅酸盐化合物、以及它们的任何组合。

48. 根据权利要求 1 至 47 中任一项所述的方法、微粒结构或装置,其中,所述微粒由选自包括以下的组的材料制成:玻璃、蛭石、片状剥落蛭石、膨胀蛭石、珍珠岩、金云母、石墨烯、石墨、石墨氧化物、还原的石墨氧化物、铝和涂有硅石的铝。

49. 根据权利要求 1 至 48 中任一项所述的方法、微粒结构或装置,其中,将所述结构进一步封装在被构造为包含兼容气体介质的封装物中。

50. 根据权利要求 1 至 48 中任一项所述的方法、微粒结构或装置,其中,所述气体介质选自包括以下的组:空气、氩气、氯气、二乙胺、氦气、氯化氢、氟气、甲烷、氟气、氮气、二氧化氮、三氟化氮、八氟丙烷、二氧化硫、六氟化硫、硫酰氟、四氟甲烷、水蒸汽、氩气、以及它们的组合。

用于产生电的方法和装置及该装置制造方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求以下专利的优先权：2009 年 8 月 27 日提交的国际专利申请 No. PCT/IL2009/000831、2010 年 3 月 3 日提交的美国申请 No. 61/310, 188 和 2010 年 3 月 4 日提交的美国申请 No. 61/310, 313。

[0003] 所有以上文献的内容通过引用全部结合于此，等同于记载在本文中。

[0004] 技术领域和背景技术

[0005] 在本发明的一些实施方式中，本发明涉及能量转换，更特别地但是并非唯一地，涉及一种用于产生电的装置和方法。一些实施方式涉及一种适于制造可包含在用于产生电的装置中的结构的方法。

[0006] 能量转换系统接收一种形式的能量并将其转换成另一种形式的能量。在许多情况中，机械能（例如从热力发动机、水力或风力而产生的）驱动涡轮机的旋转，从而产生电。在其他情况中，在转换过程中不包括运动机件，例如，在固态电发生器中。但是，闭路电化学电池（通常称作电池）是这种电发生器的一个实例，其通常用于储存而不是有目的地产生电，原因在于，包含于电池中的化学反应物的量会限制其产生电。开路电化学电池（例如可充电的燃料电池（例如，在产生待转换的化学能的氧化反应中用氢作为核心反应物））更可能用于一般的电产生。闭路和开路装置都具有这样的原理：在电极和电解液之间，或在电解液内，发生不可逆的化学反应，通常产生装置的零件的化学降解，例如，电极的腐蚀，或燃料的消耗。

[0007] 其他能量转换系统包括热电、热离子和热隧道装置，其中，将热能转换成电。这些装置通常依赖于冷热表面之间的高温梯度和 / 或依赖于高工作温度。在大多数情况中，表面处于真空中，以确保保持驱动产生电的热梯度。然而，在一些这样的装置中，可用诸如铯蒸汽的气体来改变表面的特性并防止在电极附近形成空间电荷。

发明内容

[0008] 本发明的一些实施方式涉及一种用于产生电的装置，其从气体分子的热运动中得到能量。

[0009] 在一些实施方式中，该装置包括气体介质和大量微粒，该大量微粒分布为形成在其中具有微粒间空隙的微粒结构。气体介质包括在空隙中进行热运动的气体分子。一些空隙与位于这些空隙侧面的微粒一起如下所述地用作活化电池（有源电池）。对于给定的这种活化电池，气体分子在位于空隙一侧的微粒的表面变得带电，并且通过热运动而越过空隙移动至位于空隙的相对侧的另一微粒的表面，并将净电荷转移至另一微粒。

[0010] 微粒结构的外侧可用作表面电极。可选地，将至少一个表面电极应用于微粒结构。

[0011] 可在使用前将气体介质引入微粒结构。或者，可在微粒间空隙中对微粒结构提供气体分子。

[0012] 固体表面将电荷转移至气体分子或从气体分子接收电荷的能力在这里被称作存在气体时的表面的“电荷可转移性”。下面进一步讨论术语“电荷可转移性”。

[0013] 装置内的活化电池的两个相对表面的电荷可转移性是不同的。本发明人已经发现了几种确保两个表面具有不同的转移电荷的能力的技术。优选地,对微粒进行原位的表面改性,从而,对于给定的活化电池,在该微粒间空隙的相对侧的基本彼此面对的微粒表面具有不同的电荷可转移性。

[0014] 考虑几种原位改性技术。通常,用大体沿着结构的厚度方向和/或与表面电极垂直地指向的电场来引起改性。电场用作在相对微粒表面之间提供电荷可转移性差异的对称断路器。可利用电动的电压源产生电场。或者,可通过在两个具有不同功函的电极之间插入微粒结构来产生电场,其中,利用功函的这种差异而产生所需电场。电场可使两个相对表面中的一个改性,或者其可以不对称的方式使两个相对表面都改性。

[0015] 表面改性可存在于液体或气体中,并且其可在升高或不升高的温度下执行,如在下文中进一步详细描述。所考虑的表面改性处理的代表性实例包括,但不限于,化学改性、吸附、电镀、涂布和表面极化或定向。可通过电处理、热处理、电化学处理或电热处理及其任何组合来实现这些改性。

[0016] 根据本发明的一些实施方式的一个方面,提供了一种制造微粒结构的方法,该微粒结构用于在利用兼容气体(compatible gas,可相容气体)在微粒之间转移电荷的电发生器中使用。该方法包括:由大量微粒形成一结构,其中,该结构在至少一部分微粒的第一和第二相对表面之间包含空隙;并使相对表面的至少一部分改性,从而,结合兼容气体,第一相对表面的电荷可转移性与第二相对表面的电荷可转移性不同。

[0017] 根据本发明的一些实施方式,在微粒处于干燥形式的同时在第一表面电极和第二表面电极之间执行所述形成步骤。

[0018] 根据本发明的一些实施方式,在支撑组件内执行所述形成步骤。

[0019] 根据本发明的一些实施方式,在微粒处于浆料中的同时执行所述形成步骤。

[0020] 根据本发明的一些实施方式,通过涂布、铸造、模制、对浆料施加机械压力、线材涂布、喷涂、旋涂、浆料挤出及其组合来实现所述形成步骤。

[0021] 根据本发明的一些实施方式,该方法进一步包括对结构应用至少一个表面电极。

[0022] 根据本发明的一些实施方式,所述改性包括在液体中执行的电化学改性。

[0023] 根据本发明的一些实施方式,液体包括极性溶剂。根据本发明的一些实施方式,液体包括非极性溶剂。

[0024] 根据本发明的一些实施方式,液体包括选自包含以下的组中的溶剂:苯、氯仿、二甲亚砜、乙醇、己烷、十二烷、异烷烃、异丙醇、甲醇、水、以及它们的组合。

[0025] 根据本发明的一些实施方式,液体进一步包括从以下组成的组中选择的一种或多种电活性物质:盐、染料、氧化物、单体和表面活性剂。

[0026] 根据本发明的一些实施方式,电活性物质选自包括以下的组:乙酸铯、硫酸锰、氯化镍、硝酸镍、稀土新癸酸盐和柯赫酸盐(versatate salts)、2-乙基己酸铯、丙酸锰和新癸酸锰、2-乙基己酸钕、硼酸新癸酸钴络合物(cobalt borate neodecanate);Basonyl® blau 636、Flexo Black、甲基紫 2B;异丙氧化钛、甲醇镁、氧化镍;吡咯;(双(十三基)磺基琥珀酸)₂ 钡和磺基琥珀酸二辛基钠(琥珀酸二辛基磺酸钠);以及它们的组合。

[0027] 根据本发明的一些实施方式,改性包括在气体环境中执行的电化学改性。

[0028] 根据本发明的一些实施方式,气体环境是选自包括以下的组中的一种或多种气

体:还原气体、氧化气体和卤化气体。

[0029] 根据本发明的一些实施方式,该气体选自包括以下的组:二氧化氮、三氟化氮和氯化氢。

[0030] 根据本发明的一些实施方式,所述改性包括电热改性。

[0031] 根据本发明的一些实施方式,在存在基本垂直于相对表面的电场时执行改性,该电场由外部电源产生。

[0032] 根据本发明的一些实施方式,该方法包括对结构应用具有不同功函的表面电极,其中,通过利用功函差异而产生的电场而至少部分地执行微粒表面的改性。

[0033] 根据本发明的一些实施方式,该方法包括在改性前对结构的至少一部分进行干燥或从中排出流体。

[0034] 根据本发明的一些实施方式,该方法进一步包括在改性后对结构的至少一部分进行干燥或从中排出流体。

[0035] 根据本发明的一些实施方式,通过对基片施加微粒浆料来形成该结构,然后在干燥或排出后从基片去除该结构。

[0036] 根据本发明的一些实施方式的一个方面,提供了一种通过如上所述或在下面进一步详细描述或举例说明的方法制造的微粒结构。

[0037] 根据本发明的一些实施方式的一个方面,提供了一种微粒结构,用于电发生器装置,所述电发生器装置利用兼容气体在微粒之间转移电荷以将热能转换成电。该微粒结构包括:大量微粒和空隙,空隙在至少一部分微粒的第一和第二相对表面之间;其中,结合气体,第一相对表面的至少一部分的电荷可转移性与第二相对表面的至少一部分的电荷可转移性不同,使得相应的第一活性表面用来将电荷转移至与其相互作用的气体分子,并且相应的第二活性表面用来从与其相互作用的气体分子接收电荷,产生了相对微粒之间的电荷转移以及从微粒结构的一侧到其相对侧的净电荷转移。

[0038] 根据本发明的一些实施方式的一个方面,提供了一种用于将热能转换成电的电发生器装置。该装置包括如上所述或在下面描述或举例说明的微粒结构,以及在空隙的至少一部分中具有气体分子的气体介质。

[0039] 根据本发明的一些实施方式,对于一部分微粒中的每个微粒,微粒的所有表面的电荷可转移性基本是相同的。

[0040] 根据本发明的一些实施方式,第一相对表面和第二相对表面具有基本上相同的化学组成。

[0041] 根据本发明的一些实施方式,微粒结构或装置进一步包括第一电极和第二电极,其设置成使得微粒结构在电极之间,其中,第一电极和第二电极具有相同材料的工作表面。

[0042] 根据本发明的一些实施方式,微粒结构或装置进一步包括第一电极和第二电极,其设置成使得微粒结构在电极之间,其中,第一电极和第二电极的工作表面的材料的特征在于具有不同功函。

[0043] 根据本发明的一些实施方式,对于微粒表面的至少一部分,第一相对表面上的分子、原子或离子的类型的浓度与第二相对表面上的分子、原子或离子的类型的浓度不同。

[0044] 根据本发明的一些实施方式,微粒形成自支撑结构。

[0045] 根据本发明的一些实施方式,微粒是粉末形式并包含在支撑结构中。

[0046] 根据本发明的一些实施方式,当没有外部施加的电压时,存在从微粒结构的一侧到其相对侧的净电荷转移。

[0047] 根据本发明的一些实施方式的一个方面,提供了一种对电激活系统供电的方法。该方法包括将电激活系统与电发生器装置连接。

[0048] 根据本发明的一些实施方式,微粒是无孔的。根据本发明的一些实施方式,微粒是多孔的。根据本发明的一些实施方式,微粒是可膨胀的。根据本发明的一些实施方式,微粒是不可膨胀的(非膨胀的)。根据本发明的一些实施方式,微粒是涂覆的。根据本发明的一些实施方式,微粒是未涂覆的。

[0049] 根据本发明的一些实施方式,微粒具有小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的平均厚度。

[0050] 根据本发明的一些实施方式,微粒的最长尺寸小于 1mm 。

[0051] 根据本发明的一些实施方式,用隔离物保持微粒之间的空隙。

[0052] 根据本发明的一些实施方式,用向外突出的粗糙特征保持微粒之间的空隙。

[0053] 根据本发明的一些实施方式,微粒基本是小片状的。

[0054] 根据本发明的一些实施方式,将微粒沿通常一致的方向分布。

[0055] 根据本发明的一些实施方式,微粒由选自包括以下的组的材料制成:金属、半金属、合金、纯的(本征的)或掺杂的、无机的或有机的、半导体、介电材料、纯的(本征的)或掺杂的聚合物、导电聚合物、分层材料、陶瓷、氧化物、金属氧化物、盐、冠醚、有机分子、季铵化合物、金属陶瓷、玻璃和硅酸盐化合物、以及它们的任何组合。

[0056] 根据本发明的一些实施方式,微粒由选自包括以下的组的材料制成:玻璃、蛭石、片状脱落蛭石、膨胀蛭石、珍珠岩、金云母、石墨烯、石墨、石墨氧化物、还原的石墨氧化物、铝和涂有硅石的铝。

[0057] 根据本发明的一些实施方式,将该结构封闭在被构造为包含兼容气体介质的封装物中。

[0058] 根据本发明的一些实施方式,所述气体介质选自包括以下的组:空气、氩气、氯气、二乙胺、氦气、氯化氢、氮气、甲烷、氟气、氦气、二氧化氮、三氟化氮、八氟丙烷、二氧化硫、六氟化硫、硫酰氟、四氟甲烷、水蒸汽、氙气、以及它们的组合。

[0059] 除非另外定义,否则这里使用的所有技术和/或科学术语具有本发明所属领域中的一名普通技术人员通常理解的含义。虽然在本发明的实施方式的实践或测试中可使用与这里描述的那些方法和材料相似或等同的方法和材料,但是下面描述了典型的方法和/或材料。另外,材料、方法和实例仅是说明性的,并非旨在是限制性的。

附图说明

[0060] 这里参考附图和图像仅通过实例描述了本发明的一些实施方式。现在详细具体地参考附图,强调的是,通过实例示出细节并且是为了说明性地讨论本发明的所公开的实施方式的目的。在这点上,结合附图的描述使得本领域的技术人员了解如何实践本发明的实施方式。

[0061] 在图中:

[0062] 图1是根据本发明的各种示例性实施方式的用于产生电的电池的示意图。

[0063] 图2A至图2E是根据本发明的各种示例性实施方式的包括用于将热能直接转换成

电的微粒结构的装置的示意图。

[0064] 图 3A 是根据本发明的一些实施方式的用于制造微粒结构的方法的流程图。

[0065] 图 3B 至图 3C 是根据本发明的一些实施方式的在存在电场时的表面改性处理的示意图。

[0066] 图 4 是根据本发明的一些实施方式的用于从浆料制造微粒结构的方法的流程图。

[0067] 图 5 是根据本发明的一些实施方式的用于从粉末制造微粒结构的方法的流程图。

[0068] 图 6A 至图 6C 是根据本发明的一些实施方式的适于挤压支撑组件中的粉末的处理的示意图。

[0069] 图 7 是根据本发明的一些实施方式的用于测量由微粒结构产生的电流的实验装置的示意图。

[0070] 图 8 示出了对于根据本发明的一些实施方式执行的实验的过程中的几个温度所测量的电流（作为时间的函数）。

[0071] 图 9 示出了对于由根据本发明的一些实施方式的各种方法激活的几个结构所测量的电流（作为温度的函数）。

[0072] 图 10 示出了在各种温度下对根据本发明的一些实施方式的几个结构所测量的电流（作为开路电压的函数）。

[0073] 图 11 示出了对根据本发明的一些实施方式执行的实验的过程中的结构的两个方向所测量的电流（作为时间的函数）。

[0074] 图 12A 至图 12I 示出了根据本发明的一些实施方式制备的微粒结构的横截面和顶视图的显微照片。

具体实施方式

[0075] 在其一些实施方式中，本发明涉及能量转换，更特别地但是并非唯一地，涉及一种用于生成电的微粒结构、装置和方法。一些实施方式涉及一种适于制造可包含在用于产生电的装置中的微粒结构的方法。

[0076] 将理解，并非必须将本发明的应用限制于在以下描述中阐述和 / 或在附图和 / 或实例中示出的部件的结构和布置方式和 / 或方法的细节。本发明能够是其他实施方式或以各种方式实践或执行。此外，虽然发明人认为对各种实施方式的操作给出的理论解释是正确的，但是所述和所要求的设备和方法并不取决于所述理论。各种实施方式并非必须是相互排斥的，因为可将一些实施方式与一个或多个其他实施方式组合以形成新的实施方式。为了清楚起见，在一些图中，某些元件是不成比例地示出的。并不将这些图认为是设计说明书。

[0077] 现在参考附图，图 1 示出了根据本发明的各种示例性实施方式的用于生成电的电池 (cell) 装置 10。可将电池装置 10 包含在微粒结构中（见图 2A 至图 2E）。电池装置 10 包括一对隔开的表面 12 和 14，并可在表面 12 和 14 之间容纳兼容气体介质 16。表面之间的空间在这里称作空隙或间隙。表面 12 和 14 分别是基片 32 和 34 的一部分或由其支撑。气体分子 18（也表示为罗马数字 I 至 VI）将电荷从第一表面 12 传送至第二表面 14。气体分子的运动由其热能引起并由气体的温度决定。气体的温度由热能 22 保持，并由储热器 20 供应，如在下面进一步详细描述。

[0078] 在图 1 的示意图中,在与表面 12 相互作用的过程中,中性或带电的气体分子 I 从表面 12 接收至少一个负电荷,产生了分子 II,其在与其相互作用后离开表面 12。当带电或中性的气体分子 III 到达表面 14 并与其相互作用时,表面 14 从分子接收至少一个负电荷,产生了分子 IV,其在与其相互作用后离开表面 14。离开的分子 II 本质上与进入的分子 I 相同,除了其电荷以外。类似地,离开的分子 IV 本质上与进入的分子 III 相同,除了其电荷以外。当气体分子 II 越过表面 12 和 14 之间的间隙并在两个表面之间转移电荷时,II 和 III 代表相同的气体分子,包括电荷。当分子 IV 越过间隙并在两个表面之间转移电荷时,IV 和 I 可代表相同的气体分子,包括电荷。

[0079] 当任意两个中性或带电的气体分子 V 和 VI 在两个表面之间的间隙中碰撞时,分子可在其间转移电荷。分子 V 和 VI 可以和前述过程中的气体分子 I 相同的方式与表面 12 相互作用,或以与气体分子 III 相同的方式与表面 14 相互作用。离开表面的分子还可与间隙内的其他气体分子碰撞。例如,离开表面 12 的分子 II 可间接地越过间隙到达表面 14,在其间与中间气体分子碰撞,如对分子 V 和 VI 描述的过程一样,其接着将负电荷转移至表面 14。

[0080] 因此,第一表面用作电荷供体表面,第二表面用作电荷受体表面。还可将此情况颠倒,第一表面用作电荷受体,第二表面用作电荷供体表面。

[0081] 如在这里使用的,术语“兼容气体”指的是具有便于通过在与这些分子与表面的相互作用的过程中获得或失去电荷而在两个表面之间转移电荷的分子的气体介质。

[0082] 在下文中,“气体分子”包括中性气体分子和具有负电荷或正电荷的气体离子。

[0083] 气体分子可经由两个表面之间的间隙中的气体分子之间的相互作用,而直接或间接地将净负电荷从表面 12 转移至表面 14。在此电荷转移过程中,表面 12 变得带正电,表面 14 变得带负电,从而在表面之间建立电势差。可通过将负载 24(例如经由电触点 26)与表面连接来利用此电势差。电流 i 从表面 12 通过负载流至表面 14。因此,隔离的电池 10 可产生电流,可将多个这种电池包含在一个结构中,并最终包含在对电路、设备或其他负载供应电流的电源装置中。

[0084] 根据国际公开号 W02010/023669A2 的教导,分子和表面之间的相互作用可以是瞬时的,例如,经由弹性或非弹性碰撞过程,或是延时的,例如经由吸附-解吸过程,该专利的内容通过引用结合于此。

[0085] 如这里使用的,“吸附-解吸过程”或“吸附-解吸电荷转移过程”表示这样的过程:分子首先由表面吸附足够长的时间,使得分子失去其大量动能,然后从表面解吸,其中,分子在吸附前的净电荷与分子在解吸后的净电荷不同。

[0086] 在一些吸附-解吸过程中,分子和表面在吸附分子的时间间隔的过程中是热平衡的。在吸附时间的过程中,可将分子认为是表面的一部分。因此,在此时间间隔的过程中,表面的电子波函数包括表面处所有分子的电子波函数,包括由表面吸附的那些。典型地,但是并非必须地,所吸附的分子在表面的最外分子层处。

[0087] 分子和表面之间的“瞬时过程”指的是这样的过程:气体分子足够靠近表面以允许表面和分子之间的电荷转移,其中,该过程的时间间隔比在分子和表面之间达到热平衡所需的时间显著地短。

[0088] 一种类型的瞬时过程是碰撞。如果分子的电子波函数和表面的电子波函数之间至

少存在部分的空间重叠,那么将气体分子和固体表面称为“相撞”。典型地,当气体分子的中心和固体表面的最外原子的中心之间的距离小于 10 埃,或小于 5 埃时(取决于用来实现电池的微粒表面材料和气体),认为气体分子和固体表面相撞。

[0089] 当碰撞前的动能等于碰撞后的动能时,将碰撞称为是“弹性的”,当碰撞前的动能高于碰撞后的动能时,将碰撞称为是“非弹性的”。分子和表面之间的碰撞可以是弹性的或非弹性的。

[0090] 在任何以上情况中,普通技术人员将理解,该过程使表面 12 带正电并使表面 14 带负电,如图 1 所示。因此,根据本发明的一些优选实施方式,气体分子作为媒介实现从表面 12 到表面 14 的负电荷转移和/或从表面 14 到表面 12 的正电荷转移。

[0091] 在本发明的各种示例性实施方式中,通过转移电子来促进从表面 12 到分子和从分子到表面 14 的电荷转移。因此,在这些实施方式中,分子从表面 12 接收电子并将电子转移至表面 14。

[0092] 在本发明的各种示例性实施方式中,气体分子的动能仅归因于气体的温度。在这些实施方式中,不需要额外的机构(例如外部电压源)来保持气体分子的运动,这全部是因为热能的原因。此外,虽然气体与工作表面相互作用,但是与燃料电池不同,这种相互作用不包括不可逆的化学反应并且在过程中不消耗气体。

[0093] 当电池装置 10 达到稳定状态时,经过负载的电荷的量与通过气体分子转移至相应表面的电荷的量大致相同,并且,对于给定负载和温度,表面之间的电势差是大约恒定的。即使存在的话,表面之间的小温差在上述电荷转移机构中也不会起重要的作用。然而,根据所有实施方式,并非必须排除温差的存在。

[0094] 电荷在表面 12 和 14 上的存在会产生对从一个表面向另一个表面传送电荷的分子造成势垒的电位。当在相应表面上回弹时,这本身表示为由表面 12 或 14 在带相反电荷的分子上施加的吸引力,并表示为在带相同电荷的分子上施加的排斥力。

[0095] 在热隔离条件中,由在表面之间回弹(并且,这样做时,克服势垒)的分子进行的电荷转移将连续减小气体分子的平均动能,导致气体介质冷却至气体分子的动能不再克服势垒的温度。然而,由于装置 10 与储热器 20 热连接,所以将热能 22 连续地供应至气体介质,从而补充气体分子的动能。储热器 20 可以是,例如,电池装置 10 在其中工作的环境(例如自然环境),并可通过传导、对流和/或辐射将热能供应至电池装置 10,接着转移至气体介质。

[0096] 一旦表面之间的电势差达到稳定状态,便由于已在表面上累积电荷后建立的电场而可抑制电荷转移。当将电池装置 10 与负载 24 连接时,从表面通过负载传导所累积的电荷,从而允许继续电荷转移的过程。由于流过负载的电流的原因,在负载处产生热量或其他有用功。因此,从储热器 20 转移至气体介质 16 的热能的至少一部分由负载 24 用来执行有用功。

[0097] 分子离开表面的方向取决于许多参数,诸如,分子的到达表面的速度(即速度和方向)和分子与表面之间的相互作用的类型(例如,参与碰撞的表面原子的数量、位置和方向)。一旦气体分子在特定方向上离开表面,则其移动一定距离,直到其与表面或另一气体分子碰撞并改变方向为止。气体分子的两次连续碰撞之间的平均距离称作平均自由路径,并用希腊字母 λ 表示。 λ 的值取决于分子的直径、气压和温度。在本发明的各种示例性实

施方式中,对于任何给定压力和气体组成,表面之间的间隙 d 足够小,以限制分子间碰撞的次数。此结构增加了有足够能量的分子在不与其他气体分子碰撞的情况下成功越过间隙的可能性。

[0098] 除了减少分子间碰撞的次数以外,足够小的间隙还减小了由带电分子和表面之间的相互作用产生的图像 (image) 电荷势垒,如在国际公开号 W02010/023669A2 中描述的,其内容通过引用结合于此。

[0099] 优选地,表面 12 和 14 之间的间隙 d 是装置 10 的工作温度和压力下的气体分子的平均自由路径的等级。例如, d 可小于平均自由路径的 10 倍,更优选地小于平均自由路径的 5 倍,更优选地小于平均自由路径的 2 倍。例如, d 可大约是平均自由路径或更小。表面 12 和 14 之间的间隙 d 的典型值小于或大约是 1000nm,更优选地小于大约 100nm,更优选地小于大约 10nm,更优选地小于或大约是 2nm。

[0100] 可以不止一种方式保持表面 12 和 14 之间的分离。在本发明的一些实施方式中,在表面之间插入一个或多个不导电的隔离物 28,以保持分离。隔离物在以下意义上是“不导电的”:其防止大量电荷从一个表面流到基本面对的表面,从而使得能够在间隙上存在电势。根据间隙的大小 d 来选择隔离物 28 的大小。优选地,隔离物的尺寸是所需间隔。隔离物可以是,例如任何形状的纳米结构。在与表面基本上平行的平面中的隔离物的横截面面积优选地平均基本上比表面 12 和 14 的面积小或小一些 (例如小 10% 或小 20%),以允许将表面充分有效地暴露于彼此。

[0101] 在本发明的一些实施方式中,通过这种表面的向外突出的粗糙特征来保持表面之间的分离 (为了说明,见图 2B,图 2C 和图 2E)。当表面 12 和 14 中的至少一个由导电性差的材料制成时,这些实施方式特别有用。

[0102] 根据本发明的一些实施方式,表面之间的气体媒介的电荷转移出现在基本上低于 400°C,或低于 200°C,或低于 100°C,或低于 50°C 的温度下。然而,在一些实施方式中,气体媒介的电荷转移也出现在高于 400°C 的温度下。从本发明的范围并不排除在低于 0°C 的温度下的操作。虽然对于本实施方式的电池或装置的操作来说极端温度条件并不是必须的,但是,能够是有效电荷输送体的高速气体分子的比例随着温度而增加。

[0103] 在本发明的各种示例性实施方式中,两个表面都处于低于 30°C 且高于 15°C 的温度下,例如在室温下 (例如大约 25°C) 或在其附近。在本发明的一些实施方式中,两个表面都处于低于 15°C 且高于 0°C 的温度下,在本发明的一些实施方式中,两个表面都处于低于 0°C 的温度下。

[0104] 在本发明的各种示例性实施方式中,两个表面在彼此的 50°C 内,或在 10°C 内,或在 1°C 内。

[0105] 由于表面之间的电势差由用作从一个表面到另一个表面的电荷输送体的分子的热运动产生,所以不需要保持表面之间的温度梯度。因此,两个表面可基本上处于相同的温度。这与传统的热电转换器不同,在此热电转换器中,将发射电极保持在相对于集电极升高的温度下,并通过塞贝克效应来维持通过电负载的电子流。在这种传统的热电转换器中,没有用作电荷输送体的气体分子。相反,热电子从热发射电极直接流至冷集电极。

[0106] 表面 12 和 14 可具有任何形状。典型地,如图 1 和图 2A 至图 2C 所示,表面可以是基本平面的,但是也考虑非平面的结构 (如图 2D 至图 2E 所示)。表面 12 和 14 可由不同材

料制成,或可由具有改性表面的相同材料制成,以允许气体分子通过气体媒介电荷转移效应而在接触表面 12 的同时获得负电荷(例如通过获得电子),和/或在接触表面 14 的同时获得正电荷(例如通过失去电子)。

[0107] 将本实施方式的气体媒介电荷转移归因于气体和/或表面的电荷可转移性。

[0108] 如这里结合表面而使用的,“电荷可转移性”表示表面将电荷转移至气体分子或从气体分子接收电荷的能力,并如这里结合气体分子而使用的,表示气体分子将电荷转移至表面或从表面接收电荷的能力。

[0109] 电荷可转移性描述了特定表面和特定气体分子之间的相互作用,并反映成相互作用导致电荷转移的可能性、电荷转移的程度以及电荷转移的极性。在本文中,将表面表示成当气体分子使表面带正电时具有正电荷可转移性,当气体分子使表面带负电时具有负电荷可转移性。例如,具有正电荷可转移性的表面是失去一个电子给气体分子的表面,使气体分子中性或形成分子-电子单元。具有负电荷可转移性的表面是从中性气体分子或分子-电子单元接收电子的表面。

[0110] 电荷可转移性取决于参与电荷转移的表面和气体的特性。电荷可转移性还可取决于气体的温度和/或压力,因为温度和压力影响了气体分子的动能以及许多材料特性,例如能隙、热膨胀、传导性、功函等。在数量上,可用能量单位表示电荷可转移性(表示为 Θ)。例如,可将正电荷可转移性定义为 $\Theta = E_{\min}^S$,其中, $E_{\min}^S$ 是从表面移动电子并将其附着至中性气体分子所需的最小能量,并可将负电荷可转移性定义为 $\Theta = -E_{\min}^M$,其中, $E_{\min}^M$ 是从中性气体分子移动电子并将其转移至表面所需的最小能量。

[0111] 应理解,当如上所定义地将 Θ 以能量单位表示时,在一些情况中,其值并非必须与将电荷转移至中性分子所需的能量相同,因为当已经使分子和/或表面带电时也会出现电荷转移。因此,从气体分子移动电子并将其与表面结合所需的能量可高于或低于 $E_{\min}^M$,从表面移动电子并将其附着至气体分子所需的能量可高于或低于 $E_{\min}^S$,如现在将更详细地说明的。

[0112] 当气体分子带正电时,在分子和电子之间存在吸引的库仑力。因此,在从表面移动电子并将其附着至带正电的分子时所做的功可低于 $E_{\min}^S$,因为分子倾向于这种附着。另一方面,在从带正电的分子移动电子并将其转移至表面时所做的功可高于 $E_{\min}^M$,因为带正电的分子不倾向于使得电子从那里分离。

[0113] 当气体分子带负电时,情况相反。在从带负电的分子移动电子并将其转移至表面时所做的功可低于 $E_{\min}^M$,特别是在电子松散地附着至分子的情况中。这是因为松散连接的电子的结合能低于中性分子的价电子的结合能。在从表面移动电子并将其附着至带负电的分子时所做的功可高于 $E_{\min}^S$,这是由于电子和分子之间的排斥的库仑力的原因。

[0114] $E_{\min}^S$ 和 $E_{\min}^M$ 都取决于固体表面以及气体介质的性质。因此,表示给定固体表面和一种气体介质的相互作用的电荷可转移性并非必须与表示相同固体表面和另一种气体介质的相互作用的电荷可转移性相同。

[0115] 对于一些固体表面,使表面的电荷可转移性与表面的功函相互关联。然而,这两个量并不是相同的。而将表面的功函定义为从表面释放电子(通常释放至真空)所需的最小能量,电荷可转移性与移动电荷并将其附着至气体分子所需的能量相关,因此其取决于气体分子的特性以及表面的那些特性。

[0116] 应注意,在真空中具有一定功函的固体材料可能在有气体介质的情况中具有不同的表现,并可能在各种气体环境中显示出不同的接触电势差。在本说明书和权利要求中,术语“电荷可转移性”描述了特定固体表面在有特定气体介质存在且不是在真空中的情况中的状态。

[0117] 除了功函以外,表面的电荷可转移性还取决于其介电常数和气体分子接收或失去电荷的能力。气体介质的电子亲合势、电离势、负电性和正电性会影响气体分子接收或失去电荷的此能力,因此其也与电荷可转移性大致相关。

[0118] 一个众所周知的事实是:气体分子可与表面交换电荷。1922年,K. H. Kingdon 和 Irving Langmuir 发现,铯原子与钨丝碰撞变得带正电 (Proceedings of The 24th meeting of the American Physical Society, Cambridge, Massachusetts, 1922, page 381 (美国物理学会第 24 届会议的会议记录,剑桥市,马萨诸塞州,1922,第 381 页))。

[0119] 可用各种方法来表现气体分子和表面之间的电荷转移的特征(由此表现电荷可转移性)。一种已知的方法是表面电离(SI),其中,将与第一电极表面热平衡的所吸附的分子解除吸附成离子,并由第二电极收集以产生电流(E. Ya. Zandberg and N. I. Ionov, “Surface Ionization”, Israel program for scientific translations, Jerusalem, 1971 (E. Ya. Zandberg 和 N. I. Ionov, “表面电离”,以色列科技译文社,耶路撒冷,1971))。第二种方法是过热表面电离(HSI)。在此方法中,分子在从第一表面分散并由第二表面收集以产生电流的同时高速电离(即具有超过平均热能的动能)(Albert Danon and Aviv Amirav, “Surface-Molecule electron transfer: I₂-Diamond scattering at 1-12eV”, Physical Review Letters, 61, 2961 (1988) (Albert Danon 和 Aviv Amirav, “表面-分子电子转移:1 至 12eV 下的 I₂-金刚石散射”,物理评论快报,61, 2961 (1988)))。在 SI 和 HSI 方法中,在两个电极之间施加电压,以将离子从第一电极拉至第二电极。使在第二电极上测量的电流的幅值和方向与第一电极的材料和从那里解吸或散射的气体分子之间的电荷可转移性相关。

[0120] 在国际公开号 W02010/023669A2 的实例 2 中描述了另一种评估测试材料到特定气体的电荷可转移性的技术,该专利的内容通过引用结合于此。

[0121] 不管是直接测量电荷可转移性还是仅测量电荷可转移性的代表(proxy)(例如功函),表示表面 12 和 14 与气体介质的相互作用的电荷可转移性或其代表的值都是不同的。

[0122] 在本发明的各种实施方式中,表示表面 12 与气体介质的相互作用的电荷可转移性是正的。典型地,但是并非必须地,表示表面 14 与气体介质的相互作用的电荷可转移性是负的。应理解,表面 12 的电荷可转移性足以是正的,因为当具有松散附着的电子的分子与表面 14 碰撞或由其吸附时,其具有将电子转移至表面 14 的不可忽略的可能性,即使对于中性分子来说表面 14 的电荷可转移性不是负的。

[0123] 可通过明智地选择气体介质和制成表面 12 与 14(其可以是基片 32 和 34 的表面改性)的材料,来对每个表面实现适当的电荷可转移性。可在没有任何改性的情况下使用由适当材料制成的基片。或者,一旦选择基片,根据本发明的一些实施方式,便可使相应表面改性或涂布,以将电荷可转移性增强或减小至所需等级。

[0124] 表面改性可包括改变基片表面、对基片表面增加一种或多种材料、从表面去除一种或多种材料,或这些方式的组合。

[0125] 改变基片表面可包括化学反应,包括但不限于氧化或还原,以及包括沉积或涂布的化学或物理吸附处理,如下面进一步详细描述。

[0126] 对表面增加一种或多种材料可包括但不限于,涂布一层或多层,吸附一层或多层分子或原子等。在一些实施方式中,形成相应表面的材料直接涂布基片。在一些实施方式中,提供一个或多个内涂层,在基片和形成相应表面的材料之间插入。当改性包括增加材料时,基片的下层材料仍可是表面的一部分并参与电荷转移过程。

[0127] 从表面去除一种或多种材料包括但不限于,剥离技术、蚀刻等。任何这种表面改性在这里可称作表面激活或简单地称作激活。

[0128] 现在参考图 2A 至图 2E,其是根据本发明的各种示例性实施方式的电源装置 40 的示意图。装置 40 包括多个电池 10,每个电池 10 具有一对上述表面 12 和 14 和用于容纳表面之间的气体介质的间隙(为了说明,见图 1A 中的 16)。通过气体媒介电荷转移效应,气体介质的分子将负电荷从表面 12 传送至表面 14,和 / 或将正电荷从表面 14 传送至表面 12,如上面进一步详细描述的。

[0129] 在其中将电池 10 相互连接,以允许电流在相邻串联的电池之间流动。优选地,串联和并联地布置电池,与单一电池相比,串联布置提供增加的电压输出,并联布置提供增加的电流。此互连可从包括电池的微粒的表面的分层的、有序的或随机的分布和 / 或方向得到。

[0130] 如这里使用的,“串联电池”表示电池被布置成使得电流从一个电池流过相邻电池的电池。

[0131] 装置的总电压是沿着串联方向的电压的和,总电流由横向方向上的传送面积决定。

[0132] 在图 2A 至图 2E 所示的图中,装置 40 包括被分布为形成微粒结构的大量微粒 44。微粒 44 用作基片 32 和 34(图 1 所示)。

[0133] 如这里使用的,术语“大量”指的是范围从大于 1000 个个体到例如较大的无限数量的微粒的数量。

[0134] 如这里使用的,术语“微粒”表示包括比电极小的微粒,其最长尺寸分别小于 5mm,优选地小于 1mm,更优选地小于 0.1mm,最优选地小于 0.01mm。在其厚度尺寸上,各个微粒可小于 10 μ m,优选地小于 100nm,更优选地小于 1nm,最优选地小于或等于 0.3nm。这种微粒可具有任何形状,包括但不限于不规则的、球形的、球体的、细长的、平的、薄片状或小片状的。优选形状是平的(例如小片状的),以在气体和微粒之间提供相对大的相互作用面积。可使微粒彼此分离或可使其部分地连接(例如粘结、接触或以其他方式连接在一起)并部分地分离。

[0135] 微粒在微粒结构中的分布可以是随机的或者其可具有相同的顺序。例如,在一些实施方式中,以分层的方式堆叠微粒;在一些实施方式中,分层地布置微粒,而不是一个堆叠在另一个上,每层由大量可彼此横向地转移和 / 或彼此堆叠的微粒组成;并且,在一些实施方式中,随机地或根据电极之间的容积中的任意三维分布来分布微粒。如这里使用的,术语“微粒结构”包含所有这些实施方式,包括其所有组合或子组合。该结构不需要是刚性的。

[0136] 在限定于两个电极 46 和 48 之间的容积 60 中分布微粒 44。在一些实施方式中,电极 46 和 48 是平面的或接近平面的,并可具有间隔突起或上述粗糙。气体分子(未示出,为

了说明,见图 1 中的 18) 在微粒间空隙 62 中热运动。

[0137] 在一些实施方式中,以分层的方式在容积 60 中分布微粒,在一些实施方式中,以不分层的方式在容积 60 中分布微粒。

[0138] 在本发明的一些实施方式中,微粒 44 的至少一部分基本是小片状的。

[0139] 如这里使用的,“小片状微粒”指的是其沿着厚度方向的尺寸至少比其最长尺寸小 X 倍的微粒,其中, X 等于 10 或 100。

[0140] 可在容积 60 内沿一致或不一致的方向上分布小片状微粒。

[0141] 如这里使用的,“一致方向”指的是这样的结构构造:将大于 50% 的微粒彼此地或与外部电极 46 和 48 基本平行地或以小角度地(例如最多 30° 或最多 20°)定向。

[0142] 如这里使用的,“不一致方向”指的是这样的结构构造:对于结构内的任何虚平面,至少 50% 的微粒相对于该平面以至少 30° 的角度倾斜。

[0143] 小片状微粒可以是包括单层或多层的微粒。如这里使用的,术语“表面”指的是可用作电池的一个表面的最外层。每个小片状微粒可具有两个平面或接近平面的表面,其优选地具有不同的电荷可转移性,在图 2A 中示出为不同的阴影。为了表达清楚,在图 2B 至图 2E 中未示出这些不同的电荷可转移性。在下面描述并在以下实例部分中举例说明了几种在相对表面上提供具有不同电荷可转移性的微粒的优选技术。

[0144] 虽然参考小片状微粒描述了本发明的一些实施方式,但是将理解,小片状微粒的更详细的参考将不被解释为以任何方式限制本发明的范围。如图 2A 至图 2E 所示,微粒结构可由任何形状的微粒形成,包括但不限于不规则的、球形的、球体的、细长的、平的、薄片状或小片状的。对于任何这些形状,相对表面可具有不同的电荷可转移性。此结构确保越过间隙的彼此相对的微粒表面具有不同的电荷可转移性,从而促进气体媒介电荷转移的过程。在一些实施方式中(例如参见图 2A,图 2B,图 2D 和图 2E),微粒 44 形成自支撑的微粒结构,在一些实施方式中(例如参见图 2C),微粒包含在支撑组件 52 中。机械保持件的平面侧可基本由电极 46 和 48 形成。保持件 52 的侧壁 54 优选地是不导电的,并可选地,是不存在的。虽然在图 2C 中示出了包含在机械保持件内的微粒结构,其中,通过粗糙特征 50 隔开微粒,但是并非必须是这种情况,因为微粒间空隙也可由不导电隔离物 28 保持,如上面进一步详细描述并在图 2A 和图 2D 中示意性地示出的。

[0145] 可看作是用于促进电极 46 和 48 之间的电荷转移的多个电荷转移元件的微粒 44 可彼此分离,或可部分地连接和部分地分离。例如,可将某些多孔材料看作是包括部分连接和分离的多个电荷转移元件,其中内部空隙至少部分地是可透气的。

[0146] 与本发明的实施方式一致,微粒和电荷转移元件的表面可彼此“相对”或“基本面对”。如这里使用的,这两个术语都不需要特定的方向角。相反,当用来表示相邻微粒或其他电荷转移元件的表面时,术语“相对”和“基本面对”包括任何在表面之间存在路径的方向。因此,例如,虽然图 2D 所示的相邻微粒是圆的,但是在不同微粒的相邻表面之间存在路径,因此相邻表面彼此相对并基本彼此面对。

[0147] 类似地,不管图 2E 所示的相对微粒表面的不规则和稍微成随机角度的性质如何,相邻微粒的表面仍被称为是彼此相对并基本彼此面对的,因为在表面之间存在电子路径。箭头 56 示出了这种路径的一个代表性实例。

[0148] 在操作中,每个微粒对的一个表面将负电荷转移至至少一部分气体分子,并且,相

对表面越过间隙从至少一部分带电气体分子接收负电荷,如上面进一步详细描述。除了气体媒介电荷转移以外,还可能存在着在厚度方向上通过微粒的电荷传导。利用微粒的电导来建立后面的电荷传导,此电导由微粒的几何形状(特别是厚度)和电导率决定。应注意,当微粒非常薄时,甚至可将通常认为是不导电的材料认为是导电的。下面提供了适于某些实施方式的优选电导率值。

[0149] 电极 46 和 48 之间的微粒形成可看作是大量与电池 10 相似的电池的分布的微粒结构。装置的功率密度随着总活性表面而增加,总活性表面大约是微粒的活性表面之和。

[0150] 如这里使用的,“活性表面”表示彼此相对并参与电荷转移过程的微粒的那些表面,即,其与气体相互作用并从分子转移或接收净电荷。

[0151] 根据微粒的尺寸和几何形状的不同,有用装置可具有范围从用于粗糙微粒的每立方厘米几千微粒到优选地用于非常精细的微粒的每立方厘米几亿微粒的微粒密度。理想地,对于给定微粒,微粒一侧上的表面用作一个电池的电子供体,微粒另一侧上的表面用作另一电池的电子受体,微粒本身用作两个电池之间的电互连。电极 46 和 48 的面向内的表面优选地也分别用作电子供体表面和电子受体表面,使得气体媒介电荷转移也出现在这些电极与紧邻该电极的微粒之间。或者,在一些实施方式中,电极表面与相邻微粒表面紧密接触(即,其间基本上没有间隙),和在通过涂布、溅射或真空金属化对结构应用(施加)电极的情况一样。因此,通过微粒将电荷从一个电极传送至另一个电极,从而在电极之间产生电势差,可选地,在没有任何外部电压源时。可将电极 46 和 48 与外部负载 24 连接。

[0152] 当微粒的数量大且各个微粒的尺寸小时,并非必须使所有微粒都参与电荷转移过程。在本发明的一些实施方式中,对于一部分微粒的每个微粒,微粒的所有表面的电荷可转移性基本是相同的。这些实施方式是典型的,但是不是唯一的,用于根据下面描述的教导的一部分制造的特定结构。一个实例是这样一种情况:两个或更多个相邻微粒无法在其间保持空隙。另一实例是这样一种情况:两个相邻微粒之间的间隙过大。在这些情况中,这些微粒的相对表面不需要具有不同的电荷可转移性,对于其所有表面,这些微粒中的至少一个可具有基本相同的电荷可转移性。

[0153] 气体介质和储热器 20 之间的热交换保持了在每个电池的表面之间传送电荷的气体分子的热运动。可直接在气体和储热器 20 之间实现热交换和/或通过微粒的导热率实现热交换。

[0154] 概括地说,希望减小或消除在垂直于电极表面的方向上的相邻微粒之间的电接触,以使结构的总电势最大并使反向泄漏电流最小。

[0155] 如这里使用的,“反向泄漏电流”指的是通过接触产生的并且方向与气体媒介电荷转移的方向相反的电流。这种分路电流减小了装置的总效率。

[0156] 反向泄漏电流可由相邻微粒之间的直接传导产生并可以不止一种方式减小。在一些实施方式中,微粒 44 可由隔离物 28 隔开,如图 2A 所示。隔离物 28 优选地是不导电的,例如,以减小或消除通过隔离物的反向泄漏电流。

[0157] 在一些实施方式中,如图 2B 至图 2E 所示,通过从相对面向的表面向外突出的粗糙特征 50 保持相邻微粒之间的空隙 62。表面之间的总接触面积通常较小,使得通过粗糙特征 50 的泄漏电流也较小。可通过将至少一个面对的表面选择为导电较差的材料来进一步减小泄漏电流。

[0158] 还考虑这样的实施方式：一些微粒由隔离物隔开，一些微粒由向外突出的粗糙特征隔开。

[0159] 本发明人理解，在未充分隔开的相邻微粒中可能存在一些局部泄漏电流。然而，将这些电流对于电极 46 和 48 之间的总电势差的效应认为是可忽略的，因为装置中的其他微粒之间的气体媒介电荷转移可补偿局部电流。因为微粒结构具有大量微粒和大量电池，所以即使具有大量的这种局部短路电池，对于总系统效率的影响也是可以忽略的。

[0160] 在一些实施方式中，装置 10 和 40 可包括用于保持气压并防止气体介质的泄漏或污染的密封外壳 36。为了表达清楚，仅在图 1A，图 2A，图 2B，图 2D 和图 2E 中示出了外壳 36，但是也考虑在其他实施方式中使用密封外壳，例如以上结合图 2C 描述的实施方式。

[0161] 外壳 36 内的压力可与环境压力不同（高于或低于）。可选择封装 36 内的压力，以达到所需平均自由路径（压力越高，平均自由路径越小）和 / 或所需导热率（压力越高，导热率越高）。通过减小封装 36 内的压力，增加平均自由路径，并且通过增加压力，增加载体分子的数量和导热率。最佳压力平衡了这些效果，以产生最大电流。在本发明的各种示例性实施方式中，虽然也考虑更高的压力，但是封装 36 内的压力低于 10 个大气压，特别是对于间隔近的间隙。事实上，对于纳米范围的间隙，特别是当使用小分子直径的气体时（例如氦气），可在几百个大气压的气压下达到高效率。通常，对于这种小间隙，压力上限将由压力安全考虑所限制或由气体在工作温度下的液化压力所限制。优选的气压超过一个大气压。典型地，气压高于 1.1 个大气压或高于 2 个大气压或高于 3 个大气压或高于 4 个大气压或高于 5 个大气压。

[0162] 以下是根据本发明的一些实施方式的适于制造微粒结构的方法的描述。

[0163] 将理解，除非另外定义，否则可在执行的许多组合或顺序中同时或连续地执行以下描述的操作。特别地，并不将流程图的排序认为是限制性的。例如，可以不同的顺序（例如相反的顺序）或基本上同时地执行两个或更多个以特定顺序出现在以下描述中或出现在流程图中的操作。另外，以下描述的几个操作是可选的，并且不需要执行。

[0164] 现在参考图 3A，其是根据本发明的一些实施方式的用于制造微粒结构的方法的流程图。

[0165] 该方法在 70 开始并继续至 71，在 71 处，在两个表面电极之间引入微粒。微粒可以是干燥粉末形式或是浆料的形式，如下面进一步详细描述。该方法继续至 72，在 72 处，使微粒或其至少一部分改性，使得对于每个改性的微粒，其一个表面的电荷可转移性与相对表面的电荷可转移性不同。可在液体或气体环境中并在任何适当的温度下执行改性。在一些实施方式中，在室温下（例如大约 25℃）或在其附近执行改性。在一些实施方式中，在相对于室温升高的温度（例如高于 100℃，或高于 200℃，或高于 500℃，或高于 700℃）下执行改性。

[0166] 优选地，在存在基本垂直于电极表面的电场的情况下执行表面改性。可选地，一旦对部分或所有微粒间空隙填充导致改性的介质，便施加电场。当微粒是在一致方向上的小片状微粒时，电场也基本垂直于微粒的大体平面的表面。可通过对电极 46 和 48 施加电压或通过本领域已知的任何其他技术来产生电场。下面描述了这些技术中的一部分。

[0167] 电场用作提供相对表面的不对称改性并在相对微粒表面之间提供电荷可转移性差异的对称断路器。电场优选地产生如下过程的条件，在该过程中，使每个微粒对的相对表

面的至少一个的表面特性改性。

[0168] 在图 3B 至图 3C 中示出了此情况。图 3B 示出了具有两个带有相同电荷可转移性的表面 12 和 14 的微粒 44。图 3C 示出了在存在大体如箭头 38 所示的电场的情况下的相同的微粒 44。电场沿着微粒 44 的厚度方向破坏对称性,并以将说明的方式促进表面 12 和 14 获得不同电荷可转移性的过程。

[0169] 在激活电场时,一个或多个以下机制确保表面特性的改性:(i) 微粒表面处的化学反应,(ii) 微粒表面的极性的变化,以及(iii) 离子从一个表面到另一表面的迁移。

[0170] 由于可通过表面改性技术实现所期望的电荷可转移性,所以微粒 44 可由任何可传导适当电流的材料制成,至少在其厚度方向上传导,允许电流流过负载。可用具有高电导率(例如高于 10^3S/m)的基片或具有低电导率(例如低于 10^{-9}S/m)的基片或具有中等电导率(例如在 10^{-9} 至 10^3S/m 之间)的基片建立适当的电导率,前提是基片在厚度方向上(即在电流方向上)具有足够的电导率。因此,如果基片较薄,那么其可具有相对低的电导率,并在本发明的一些实施方式仍是有用的。

[0171] 以下是根据本发明的一些实施方式的几个改性过程的描述。

[0172] 在本发明的一些实施方式中,在施加电场之前,使微粒或分层结构充满或接触在其中可选地具有电活性物质(例如溶解或悬浮的盐、氧化物、单体、表面活性剂、染料等)的液体介质,使得至少一部分微粒间空隙由液体介质占据。液体介质可包括极性溶剂或非极性溶剂。当用浆料制备微粒结构时,在用液体介质充满之前将其可选地干燥。或者,浆料本身可包含电活性物质,在此情况中,并不需要在施加电场之前使结构干燥。

[0173] 当导致改性的介质是包括电活性物质的液体介质时,表面处的化学相互作用可包括(i) 化学反应(即表面的化学组成的转换),(ii) 在表面吸附电活性物质的至少一种成分,和/或(iii) 增强电活性物质或其成分的集中(浓度)(例如经由电镀或电泳)。在液体中表面改性之后,使结构干燥。

[0174] 优选地,对结构施加电压,以产生基本垂直于电极表面的电场。在施加电场之后,已使两个相对表面中的至少一个改性,因此其具有与相对表面不同的电荷可转移性。

[0175] 如这里结合微粒使用的,术语“表面”包含微粒的整个表面和微粒的部分表面。

[0176] 表面处的化学相互作用可以是实际的化学反应,或者可以是在表面处的电活性物质的至少一种成分的吸附作用,或者可以是由于该电活性物质的至少一种成分的电泳或电泳引起的该电活性物质的至少一种成分的浓缩。可选地,液体介质可包含相反电荷类型的电活性物质,使得一种类型与一个表面相互作用,而另一类型与相对表面相互作用。

[0177] 适于本实施方式的电活性物质的代表性实例包括但不限于,诸如,乙酸铯($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Cs}$)、硫酸锰(MnSO_4)、氯化镍(NiCl_2)、硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)、稀土新癸酸盐和柯赫酸盐、2-乙基己酸铈、丙酸锰和新癸酸锰、2-乙基己酸钕、硼酸新癸酸钴络合物;诸如Basonyl® blau 636、Flexo Black 和甲基紫 2B 的染料;诸如异丙氧化钛、甲醇镁和氧化镍的氧化物;诸如(双(十三基)磺基琥珀酸)₂钡和磺基琥珀酸二辛基钠($\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{NaS}$)的表面活性剂;以及它们的组合。液体载体可以是有机溶剂,优选地是高纯度的,例如但不限于,苯、氯仿、二甲亚砜、乙醇、己烷、十二烷、异烷烃(例如Isopar® L)、甲醇、去离子水;以及它们的组合。

[0178] 在用浆料制备微粒结构和/或在液体中表面改性之后,可使结构干燥。在一些实施方式中,干燥过程可使总体积(表面和液体)收缩,使得,在排出后,表面之间的距离可比

干燥前小。

[0179] 在一些实施方式中,使用气体环境中的电化学改性。在这些实施方式中,使微粒结构与改性气体(例如二氧化氮、三氟化氮或氯化氢)接触,优选地,在足以用气体填充微粒间空隙的至少一部分的压力下。当用浆料形成微粒结构时,优选地,在使其与气体接触之前使结构干燥或部分地干燥。然后对结构施加电压以产生基本垂直于电极表面的电场。使部分气体分子电离(例如通过与微粒表面或其他机构的电场相互作用)。这些离子使与其相互作用的微粒的表面改性。气体导致的表面改性出现在两个相对表面的至少一个上,使得对于每个改性的微粒,一个表面的电荷可转移性与相对表面的电荷可转移性不同。在一些实施方式中,在改性后从表面排出气体。

[0180] 典型地,选择所施加的电压,例如以在微粒结构内产生 10^3 至 10^6 V/m 的等级的电场。化学表面改性的持续时间可根据微粒的类型、液体载体、电活性物质或气体,并根据执行改性时的条件而改变。典型的持续时间是从几秒到几小时,尽管在一些情况中可能需要许多小时(例如 12 小时,或 24 小时,或 36 小时,或 48 小时)。

[0181] 在一些实施方式中,使用气体环境中的电热改性。在这些实施方式中,对结构施加电压以产生基本垂直于电极表面的电场,但是并非必须在存在附加液体载体、电活性物质或气体的情况中。当用浆料形成微粒结构时,优选地,在施加电压之前使结构干燥。可选地,在高于室温的温度下施加电压。高温和电场的组合使得分子在微粒表面极化和/或离子朝着微粒表面迁移,使得在微粒的相对表面上形成不同的电荷分布。典型地,选择所施加的电压,例如,以在微粒结构内产生 10^3 至 10^6 V/m 的等级的电场。典型的适于电热改性的温度直至大约 800°C。

[0182] 本发明人还考虑这样一种技术:对结构不施加外部电压。在这些实施方式中,微粒结构位于不同功函的电极之间。

[0183] 已知当使不同功函的两种材料短路时,电子从低功函材料流至高功函材料,以使两种材料之间的费米能级相等。低电导率的材料的过程的特征时标(time scale)小于高电导率的材料。例如,如果材料是金属,那么此过程几乎立即出现。两种材料的费米能级的相等导致相互充电,其中,低功函材料变得带正电,高功函材料变得带负电。类似地,相邻表面之间的电荷分布的这种差异建立了从低功函材料引导至高功函材料的电场。因此,那些表面之间的自由的带正电的分子朝着高功函表面漂移,并远离低功函表面。当微粒结构位于不同功函的电极之间时,本质上在这样的电场中,导致了分子在微粒表面极化和/或离子朝着微粒表面移动,使得在微粒的相对表面形成不同的电荷分布。典型地,电极之间的功函的差在室温下大于或等于 0.1 eV。

[0184] 还考虑这样的实施方式,在该实施方式中,组合两种或更多种以上改性技术。例如,微粒结构可具有不同功函的电极,并进一步被电化学或电热地改性。

[0185] 在任何以上表面改性技术中,温度和/或电场在改性过程中可能改变。例如,该过程可以高温开始,并在结构冷却至室温的同时在相同电场下继续。另一实例是这样的过程:在温度降低的同时增加电场。

[0186] 本发明人发现,任何以上表面改性技术在微粒的相对表面上实现电荷可转移性的差异,从而便于根据气体媒介电荷转移的原理而产生电。在本发明的发明人所进行的实验中,产生基本上稳定的电流并持续延长的时间段,证明本实施方式的表面改性技术实现了

稳定的热能转换。

[0187] 该方法在 73 结束。

[0188] 以下参考图 4 至图 6 描述了更详细的根据本发明的一些实施方式的用于制造微粒结构的方法。图 4 是根据本发明的一些实施方式的用浆料制造微粒结构的方法的流程图。

[0189] 该方法在 80 开始并继续至 81, 在 81 处, 形成微粒和液体的浆料。微粒可由任何适当的材料制成。适当微粒的代表性实例包括但不限于, 玻璃片、蛭石、珍珠岩、MicroLite®、石墨、石墨烯、氧化石墨 (GO)、还原的氧化石墨 (r-GO) 以及铝片。当微粒的电导率高时 (例如当微粒是铝片时), 其可选地由减小电导率的薄层 (例如 10nm) 涂布, 例如硅石等。当希望制造通过粗糙特征保持微粒间空隙的微粒结构时, 此实施方式特别有用。

[0190] 液体可以是任何类型的, 前提是其制备浆料的过程中不会与微粒不利地起反应。适于本实施方式的液体的代表性实例包括但不限于, 水 (优选地是去离子水)、有机溶剂 (例如氯仿、乙醇、异丙醇等) 和乙酸。液体内的微粒的浓度按重量计算典型地直至 10%。在混合之前, 可对微粒施以被选择为增加其可湿性和 / 或减小其粘着性的实验方案。这种实验方案可包括化学处理、机械处理、洗涤 (washing) 等。

[0191] 该方法继续至 82, 在 82 处, 对基片施加浆料以在基片上形成平面表面。可以本领域已知的任何适当的方式执行此涂布、成形、模制或铸造处理, 包括但不限于旋涂、离心铸造、线材涂布 (棒涂布)、逆转辊涂布、刮板涂布、喷涂等。在一些实施方式中, 模制或挤出浆料, 在此情况中并非必须将其施加在基片上。

[0192] 在替代实施方式中, 可通过在液体中原位形成微粒来制造浆料 (例如通过溶胶凝胶反应、聚合、结晶化、沉淀等)。

[0193] 在一些实施方式中, 该过程包括施加机械压力。例如, 可将高粘性浆料放在模具中, 浆料在模具中受到施加于模具的至少一个表面上的机械压力, 以形成浆料的平面表面。模具的壁部 (包括其至少一个表面) 可选地涂有抗粘性材料 (例如特氟纶®), 以便于微粒结构从该壁部的后续释放。在施加压力之前, 模具和浆料可受到剪切或振动, 以去除留在微粒之间的空气并使微粒平行于模具表面地定向。振动频率和振幅可改变, 并典型地取决于模具的大小。例如, 对于 5cm 直径的模具, 可将振动频率设置为 50Hz, 振幅为十分之几毫米。模具中的典型压力直至大约 700kg/cm²。

[0194] 在一些实施方式中, 通过旋涂施加浆料。例如, 可将浆料放在可旋转的支撑基片上, 使得当旋转基片时, 在基片的表面上形成一层薄的 (优选地平面的) 浆料。然后, 优选地使浆料干燥, 至少部分地干燥, 以在支撑基片的表面上形成微粒结构。可重复执行该过程, 其中, 在每个阶段, 在之前形成的微粒结构上形成一层附加的浆料, 直到达到所需厚度的微粒结构为止。在旋转过程中, 浆料可受到各种类型的处理, 包括例如鼓风、加热等。典型的旋转速度是大约 200RPM, 典型的鼓风温度直至大约 60°C。

[0195] 在一些实施方式中, 通过线材涂布 (rod coating) 施加浆料。例如, 可将浆料放在支撑基片上, 并可用移动线材涂布浆料达到预定厚度。然后, 优选地使浆料干燥, 至少部分地干燥, 以在支撑基片的表面上形成微粒结构。可重复执行该过程, 其中, 在每个阶段, 在之前形成的层上涂布附加层, 直到达到所需厚度的微粒结构为止。在涂布过程中, 浆料可受到各种类型的处理, 包括例如鼓风、加热等。典型的线材速度是大约 3cm/s 至 5cm/s, 典型的鼓风温度直至大约 70°C。

[0196] 在一些实施方式中,通过喷涂施加浆料。例如,可将浆料供应至喷射装置中,例如喷枪等。然后可操作该装置以将浆料喷射在基片上。可调节装置的操作参数(气流、喷嘴端、喷射范围),以实现基本均匀的涂布。支撑基片可选地涂有释放材料(例如特氟纶®),以便于微粒结构之后与其基片的分离。可选地,可从下方加热基片,以便于在喷射装置的连续工作(activation)过程中及其之间使涂层干燥。下层基片的典型加热温度直至大约80℃。浆料的粘性、载体流(例如空气)的压力以及喷嘴的大小会影响液滴的大小。类似地,喷嘴和支撑基片之间的距离会影响每层的均匀性,并且其取决于之前提到的气枪和浆料的特性。喷嘴和支撑基片之间的典型距离直至大约15cm,基本在10cm左右。

[0197] 在一些实施方式中,将浆料引入具有一个或多个侧壁102和底部104的支撑组件52中(见图6A),其中,底部104可用作基片。

[0198] 一旦对基片施加浆料,该方法可选地并优选地继续至83,在83处,使液体浆料干燥。这可通过将结构暴露于高温(例如200℃或更高)下几个小时的时间段来实现。还可在真空条件下执行干燥。在一些实施方式中,该方法继续至84,在84处,使自支撑结构可选地与基片分离。这可在升高温度下进行,以便于干燥的微粒结构与基片之间的分离。还可通过对预涂有释放材料(例如特氟纶®)的基片施加浆料来便于从其支撑基片去除该结构。

[0199] 在本发明的各种示例性实施方式中,该方法继续至85,在85处,用表面电极涂布该结构。这可通过任何本领域中已知的技术来实现,例如但不限于溅射。例如,可将导电材料(例如铝、铬、金、锰、钼、镍、钽、铂、钛、钨等)溅射在结构的表面上以形成表面电极。优选地,在真空条件下执行该过程。本发明的范围并不排除其他电极形成技术,例如化学或物理沉积。还考虑这样的实施方式:分别制备一个或多个表面电极(例如在平面上)并将其层压至微粒结构或以另外方式保持得与结构表面电接触。或者或另外,电极可由本质上接受或送出电荷或具有本质电荷可转移性特性的材料制成,或可涂有接受或送出电荷或具有电荷可转移性特性的材料。

[0200] 该方法可选地继续至86,在86处,使微粒的表面改性。这可通过任何上述表面改性技术来实现。

[0201] 在改性后,该方法可选地继续至87,在87处,该结构受到干燥处理或可选地受到排气处理,如上面进一步详细描述。

[0202] 在一些实施方式中,该结构在初始改性后受到退火过程。当在液体中改性时这特别有用,并且退火可改进产生的电荷可转移性。例如,当用溶胶凝胶电泳实现表面改性时(其中,退火促进了所需分子在改进表面的电荷可转移性的结构中的结晶化),情况如此。退火还可通过从沉积层去除可能影响电荷可转移性的热敏污染物来改进表面的电荷可转移性。在这些实施方式中,在高温下(例如高于250℃)执行一段时间(例如5至60分钟)的退火。

[0203] 该方法在88结束。

[0204] 现在参考图5,其是根据本发明的一些实施方式的用干燥粉末或浆料制造微粒结构的方法的流程图。粉末或浆料通常包括具有或不具有隔离物的微粒,如上面进一步详细描述的。

[0205] 虽然可用于任何适当的干燥微粒材料,但是此方法对当从浆料干燥时不容易形成

自支撑结构的微粒特别有用。这种微粒的代表性实例包括但不限于铝片。

[0206] 该方法在 90 开始并继续至 91, 在 91 处, 通过拧紧螺钉以施加直至大约 1.5 吨 (20MPa/210 巴) 的压力, 将微粒挤压在支撑组件内的底面电极和顶面电极之间。在图 6A 至图 6C 中示意性地示出了示例过程。

[0207] 将微粒 100 引入具有一个或多个侧壁 102 和底部 104 的支撑组件 52 中。侧壁 102 优选地由不导电且无粘性的材料制成 (例如特氟纶®), 底部 104 是导电的并可用作底部电极。将附加的表面电极 106 (其可用作上电极) 引入支撑组件 52, 并在电极 106 上施加力 F, 以在电极 104 和 106 之间挤压微粒 100。可选地, 在施加压力之前轻轻地摇动支撑组件 52, 以使微粒与电极 104 和 106 平行或成一些小角度地定向。在施加力后, 可选地移除侧壁 102。

[0208] 该方法继续至 92, 在 92 处, 该方法使微粒的至少一部分改性, 使得其一个表面上的电荷可转移性与相对表面的电荷可转移性不同。表面改性过程可以是根据任何上述实施方式的过程。当使用液体环境中的电化学改性时, 整个结构 52 优选地与适当的液体介质接触, 使得液体介质使微粒间空隙的至少一部分变湿。然后, 在电极 104 和 106 之间施加电压, 如上面进一步详细描述。当使用气体环境中的电化学改性时, 结构 52 与适当的气体接触, 优选地, 在足够高以用气体填充微粒间空隙的至少一部分的压力下。然后, 在电极之间施加电压, 如上面进一步详细描述。

[0209] 在化学的或以其他方式的表面改性之后, 该方法可选地继续至 93, 在 93 处, 结构受到干燥或可选排气处理, 如上面进一步详细描述的。

[0210] 该方法在 94 结束。

[0211] 在本发明的一些实施方式中, 微粒 44 的表面 12 和 14 都是平滑的。在这些实施方式中, 表面具有小于或大约是 20Å RMS 的表面粗糙度, 更优选地小于或大约是 10Å RMS, 更优选地小于或大约是 5Å RMS, 如通过使用标准过程的原子力显微镜 (AFM) 的图像分析来传统地确定的。还考虑原子平面。进一步考虑具有几纳米或几十纳米 (例如直至大约 100 纳米) 的 RMS 粗糙度的表面。然而, 将理解, 本发明的范围并不排除基本上不平滑的表面。

[0212] 在替代实施方式中, 微粒的表面包括向外突出的粗糙特征, 如上面进一步详细描述的。

[0213] 可用于微粒 44 的表面 12 和 / 或表面 14 的适当材料包括磁性或非磁性物质, 例如但不限于, 金属、半金属、合金、纯的或掺杂的、无机的或有机的、半导体、介电材料、纯的或掺杂的聚合物、导电聚合物、分层材料、陶瓷、氧化物、金属氧化物、盐、冠醚、有机分子、季铵化合物、金属陶瓷、玻璃和硅酸盐化合物、以及它们的任何组合。

[0214] 可用于微粒 44 的任何表面 12 和 / 或 14 或用作表面 12 和 / 或 14 的改良剂的材料适当的且代表性的实例包括但不限于, 金属和半金属 (例如, 镍、金、钴、钨、铂、石墨、石墨烯、铝、铬、钨、钼、钨、钨等) 及其氧化物 (例如氧化钨、氧化石墨 (可选地还原或部分还原)、硅石、氧化镧 (III)、甲醇镁、氧化镁、二氧化锰、氧化镍锰、氧化钛、异丙氧化钛、掺锡氧化铟 (ITO) 和三氧化钨)、合金 (例如不锈钢)、半导体 (例如掺硼或掺磷硅片)、陶瓷、任选掺杂的 (例如诸如 MACOR® 的玻璃陶瓷、氮化铝、六硼化镧和氮化硼)、金属陶瓷 (例如硅化铬)、玻璃和硅酸盐化合物 (例如玻璃、二氧化硅和金云母)、盐, 例如钙盐 (例如磺化环烷酸钙、诸如 NAP-ALL® 的环烷酸钙盐、CaF₂)、稀土盐 (例如, 诸如

TEN-CEM®的稀土新癸酸盐或柯赫酸盐、诸如 HEX-CEM®的稀土辛酸盐,其是由 2-乙基己酸制备的辛酸盐)、锆盐(例如,诸如 CEM-ALL®、ZirconiumHEX-CEM®的羧酸锆盐)、锰盐(例如 Manganese HEX-CEM®、ManganeseNAP-ALL®、Manganese Hydro Cure®和 Hydro Cure® II)、镍盐(例如氯化镍和硝酸镍)、季铵盐 Arquad®(例如 Arquad 3HT-75®)、铅盐(例如铅 CEM-ALL®、铅 NAP-ALL®)、钴盐(例如钴 TEN-CEM®、钴 NAP-ALL®、钴 CEM-ALL®)、锌盐(例如锌 NAP-ALL®、锌 CEM-ALL®、锌 HEX-CEM®、硬脂酸锌)、苯胺黑、吡咯、石油磺酸钠、聚乙烯亚胺、马拉加胶(马来加树胶, gum malaga)、OLOA 1200、卵磷脂、聚合物,例如硝化纤维、基于硝化纤维的聚合物、可选地掺杂的,(例如硝化纤维清漆)、聚偏二乙烯聚亚苯(polyvynilene phenylene)衍生物(例如 MEH-PPV)、基于聚氯乙烯的聚合物(例如 Episol® 310、Episol® 410、Episol® 440、Epivyl® 32、Epivyl® 40、Epivyl® 43、Epivyl® S43、Epivyl® 46)和丙烯酸树脂(例如 Elvacite® 2041)以及它们的任何组合。

[0215] 某些以上材料也适合于微粒 44,只要其能够形成自支撑结构即可,。

[0216] 这里提到的某些标记可以是习惯法或第三方的注册商标。通过实例使用这些标记,并且不应将其解释为是描述性的或将本发明的范围限制于仅与这种标记相关的材料。也可使用这种材料的适当的等同物。

[0217] 可用作气体介质 16 的适当的材料包括但不限于,卤素和包含卤素的气体,例如 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 和 CHF₃;惰性气体,例如 Ar、He、Kr、Ne、Rn 和 Xe;含氮气体,例如 N₂、NF₃、NH₃、NO、NO₂、C₄H₁₁N 和 N₂O;含硫气体,例如 SF₆、SF₄、SO₂ 和 SO₂F₂;含氧气体;例如 O₂、CO 和 CO₂;含氢气体,例如 H₂、氘、i-C₄H₁₀ 和 CH₄;碱性气体,例如 Cs、Li、Na、K、Cr、Rb 和 Yb;以及它们的组合。在本发明的各种示例性实施方式中,气体介质相对于电池或装置的表面在化学上是惰性的。

[0218] 在上述适当的气体介质中,具有还原、氧化和卤化特性的气体特别适合于改性目的。

[0219] 可用作隔离物 28 的适当材料包括但不限于,任何绝缘的有机或无机化合物,例如现在举例说明的云母、笼型低聚硅倍半氧烷、聚丙烯、聚酰亚胺和硅石衍生物。

[0220] 可用如国际公开号 W02010/023669A2 的实例 6 中所述执行的实验来确定其他适当的材料,该专利的内容通过引用结合于此。代表性材料包括已发现在放电 8 分钟后具有超过 50% 的剩余电荷的那些材料,包括:盐,包括氟化铝、柠檬酸铵、乙酸钡、溴酸钡、氯酸钡一水合物、硫酸钡、乙酸钙、氯化硼、碳酸钙、柠檬酸钙、磷酸三钙、溴化铯、氟化铯、硝酸铯、氯化镓、氟化锂、乙酸镁、氯酸镁、氟化镁、硫酸镁、溴酸钾、溴化钾、氯酸钾、氯化钾、高氯酸钾、乙酸钠、溴酸钠、氯化钠、氯酸钠、硝酸钠、高氯酸钠、硫酸钠、乙酸锶、碳酸锶、氯酸锶、氟化锶、氢氧化锶、硝酸锶和硫酸锶;氧化物,包括氧化铝、氧化钙、氧化镁和氧化锌;以及染料,包括 Bontron™E-84、Bontron™E-88、Bontron™E-89、Bontron™E-108、Bontron™N-04、Bontron™N-05 和 Bontron™N-07。

[0221] 如上所述,微粒结构的微粒可由导电性相对差的电导体制成。通过实例,认为玻璃是不良导体,因为其在室温下的典型电导率(10⁻¹⁵S/m)比金属的典型电导率(10⁶S/m的等级)低得多。然而,这种材料的足够薄的层或微粒可传导大电流,适用于某些低功率应用。

[0222] 适于基片 32 和 34 的材料的代表性实例包括但不限于,金属,例如但不限于,铝、镉、铬、铜、钼、金、铁、铅、镁、锰、钨、镍、钨、银、钽、锡、钛、钨和锌;半金属,包括但不限于锑、砷和铋;合金,包括但不限于黄铜、青铜、硬铝(杜拉铝)、因瓦合金和钢;纯的和掺杂的,无机的和有机的,半导体和半导体异质结构,包括但不限于硅片、锗、硅、砷化镓、硒化镉、砷化镓、碲化镓、磷化镓、砷化镓和聚乙炔;薄片状材料,包括但不限于石墨、石墨烯、氧化石墨、二硫化钨、二硫化钼、二硫化锡和六方氮化硼;纯的或掺杂的氧化物,包括但不限于硅石、三氧化钨、二氧化锰、氧化镍、掺锡氧化铟(ITO);纯的或掺杂的陶瓷,包括但不限于氮化硼、氮化铝,以及诸如MACOR®的玻璃陶瓷;金属陶瓷,包括但不限于硅化铬;玻璃和硅酸盐化合物,包括但不限于玻璃和金云母;或它们的组合。还考虑任何涂有任何以上材料的材料的基片。

[0223] 适于基片和涂层的材料可以是磁性的(例如 Co、Fe、Gd、Ni、GaMnAs 等)和非磁性的(例如 Al、Cu 等)。

[0224] 表面 12 和 14 可以是裸露的基片(32 和 34)、表面改性的基片或有涂层的基片。裸露基片 32 和 34 的典型厚度从大约 1nm 到大约 100 μm 。在本发明的一些实施方式中,裸露基片的厚度可以在 1nm 至 20nm 之间。在一些实施方式中,厚度可以低至一个原子单层(在石墨烯的情况中是 0.34nm)。在某些表面改性的基片的情况中,(例如电化学改性的、氧化的或还原的表面),表面 12 和 14 的典型厚度可低于 1nm。然而,在有涂层或改性的表面的情况中,表面 12 和 14 的典型厚度从大约 1nm 到大约 600nm,但是本发明的范围并不排除其他厚度。在基片 32 和表面 12 之间或基片 34 和表面 14 之间的任何中间层或结合层(如果存在的话)的情况中,典型厚度从低于 1nm 到大约 250nm。

[0225] 如这里使用的,术语“大约”指的是 $\pm 20\%$ 。

[0226] 术语“包括”、“包含”、“包含”、“含有”、“具有”及其变化表示“包括但不限于”。

[0227] 术语“由...组成”表示“包括但不限于”。

[0228] 术语“基本上由...组成”表示该组成、方法或结构可包括附加成分、步骤和/或零件,但是只有当附加成分、步骤和/或零件不会在本质上改变所要求的成分、方法或结构的基本和新颖的特性时才是这样。

[0229] 如这里使用的,单数形式“一个(a)”、“一种(an)”和“该(所述, the)”包括复数含义,除非上下文清楚地另有表示。例如,术语“化合物”或“至少一个化合物”可包括多个化合物,包括其混合物。

[0230] 将理解,为了清楚起见,也可在一个实施方式中组合地提供在不同实施方式的上下文中描述的本发明的某些特征。相反,为了清楚起见,也可单独地提供或以任何适当的子组合地提供或如在本发明的任何其他所述实施方式中适当地提供在一个实施方式的上下文中描述的本发明的各种特征。并不将各种实施方式的上下文中描述的某些特征认为是那些实施方式的基本特征,除非没有那些元件该实施方式便不起作用。

[0231] 如上描述并如在所附权利要求部分要求的本发明的各种实施方式和方面可在以下实例中找到实验支持。

[0232] 实例

[0233] 现在参考以下实例,其与以上描述一起以非限制性的方式示出了本发明的一些实施方式。

[0234] 实例 1

[0235] 理论思考

[0236] 在国际公开号 W02010/023669A2 的实例 1 中提供了本发明人建议的理论思考,作为通过具有不同电荷可转移性的表面之间的气体分子的热运动产生电流的假设基础,该专利的内容通过引用结合于此。

[0237] 实例 2

[0238] 用开尔文探测器测量

[0239] 本实例描述了根据本发明的一些实施方式执行的实验,以通过开尔文探测器评估表面的电荷可转移性。如国际公开号 W02010/023669A2 的实例 3 中描述地执行实验,该专利的内容通过引用结合于此,具有与基线真空能级相关的微小改性。

[0240] 表 1A 的样本与 W02010/023669A2 中公开的实验相应,其基线真空能级 (baseline vacuum level) 是大约 10^{-2} mbar。

[0241] 在其他实验中,将开尔文探测器设备 (开尔文控制 07, Besocke Delta Phi) 放在允许大约 10^{-3} mbar 的真空压力的可密封腔室中。通过在 1mm 厚度的薄盘或正方形玻璃元件上溅射 30nm 至 1000nm 的所需材料层来制备样本 (更详细地见实例 5, TGD 和 STG 支撑部)。在真空、空气、氩气 (Ar)、四氟甲烷 (CF_4)、六氟丙烯 (C_3F_6)、氦气 (He)、二氧化氮 (NO_2)、氧气 (O_2)、六氟化硫 (SF_6) 和氙气中测试铝 (Al)、金 (Au)、氟化钙 (CaF_2)、钆 (Gd)、铪 (Hf)、六硼化镧 (LaB_6)、二氧化锰 (MnO_2)、镍 (Ni)、铅 (Pb)、铂 (Pt) 和钽 (Ta)。通常从 BOC 气体公司购买至少 99.99% 纯度的已经干燥的气体。

[0242] 开尔文探测器在第一步骤中测量样本和金参考探测器之间的接触电势差 (CPD), 测量在真空或气体中进行。在第二步骤中, 对之前测量的 CPD 增加金探测器的功函值 (5.1eV), 以给出所测样本的功函 (WF)。

[0243] 结果

[0244] 表 1A 至表 1C 总结了由开尔文探测器在以 mbar 表示的不同压力下在室温下测量的功函 (WF) (单位是 eV), 当基本真空压力是 10^{-2} 和 10^{-3} mbar 时, 如所表示的。在 W02010/023669 中公开了表 1A, 为了方便, 在下面复制该表。表 1B 给出了在一个压力下测试的各种气体获得的结果, 而表 1C 给出了通过气体获得的结果, 针对每种气体在三种不同压力下进行测试。

[0245] 表 1A

[0246]

介质 材料	真空	空气	Ar	C ₂ H ₂	CO ₂	Kr	N ₂	NF ₃	O ₂	SF ₆	Xe
压力 (mbar)	1x10 ⁻²	1x10 ³	1x10 ³	1x10 ³	1x10 ³	1x10 ³	1x10 ³	4x10 ³	1x10 ³	1x10 ³	1x10 ³
碳酸铯 (Cs ₂ CO ₃)	4.00	4.50	3.95	3.85	4.15	4.00	3.75	3.70	4.20	3.80	4.20
氟化铯 (CsF)	4.00	4.40	4.05	4.13	4.10	4.17	4.15	3.90	4.06	4.20	4.30
镁 (Mg)	2.90	3.60	2.90	2.90	2.85	2.95	2.90	2.60	3.70	3.05	3.00
聚乙烯亚胺 (PEI)	4.60	4.40	4.47	4.54	4.53	4.50	4.55	3.90	4.84	4.52	4.45

[0247] 表 1B

[0248]

介质 材料	真空	空气	CF ₄	C ₃ F ₆	He	NO ₂	O ₂	SF ₆
压力 (mbar)	1x10 ⁻³	1x10 ³	4x10 ²	4x10 ²	4x10 ²	4x10 ²	4x10 ²	4x10 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	NA	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

[0249] 表 1C

[0250]

介质 材料	真空	Ar	Ar	Ar	Xe	Xe	Xe
压力 (mbar)	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
Pt	5.07	5.28	5.37	5.53	5.41	5.81	6.38
Ta	4.80	5.12	5.21	5.36	5.18	5.56	6.15

[0251] 如所示出的, WF 在真空中和在存在气体时是不同的, 其取决于气体类型并取决于其压力。对于给定固体材料, 在存在一种类型的气体介质时增加 WF, 并在相对于真空条件存在另一类型的气体介质时减小 WF。类似地, 给定气体介质的存在增加了一种固体材料的 WF, 并相对于真空条件减小了另一固体材料的 WF。在所测试的压力范围上, 气压的增加增加了所测量的 WF。

[0252] 假设所吸附的气体分子由于其与测试材料的表面的相互作用而变得带电。所吸附的分子和表面之间的电荷转移产生了改变所测量的 WF 的电偶极子。

[0253] 此现象允许对每种气体介质定义零电荷可转移性 (ZCT) 的点。将此点定义为气体从电子供体变成电子受体的材料的 WF。换句话说, ZCT 是在存在气体时不变化的材料的 WF。气体的 ZCT 落在两种材料的功函之间, 其具有所有对 (couple) 中的最接近的 WF, 其中, 一种材料表现出 WF 的增加, 另一材料表现出 WF 的减小。

[0254] 在表 2 中列出了根据以上过程对一些气体介质估计的 ZCT 值。

[0255] 表 2

[0256]

气体介质	压力 (mbar)	ZCT (eV)
空气	1×10^3	4.45
Xe	1×10^3	4.45

O ₂	1x10 ³	4.60-5.05
SF ₆	1x10 ³	2.90-4.90
O ₂	4x10 ²	4.01-4.82
CF ₄	4x10 ²	1.90
C ₃ F ₈	4x10 ²	0.43
NO ₂	4x10 ²	5.50

[0257] 如氧气的情况所示的,气压可稍微影响所估计的 ZCT。在本情况中,在更低的气压下 (400mbar),ZCT 值的所估计的范围比更高气压 (1000mbar) 下的范围稍低。这符合 WF 随着气压增加的之前的观察。换句话说,ZCT 值是气压的函数。

[0258] 另外,开尔文探测器用来测量在以下详述的实验装置中使用的样本的功函。特别地,在不小于 10⁻²mbar 的真空下,在室温下测量通过如以下在实例 5 中描述的溅射所制备的样本的功函。在确定外部涂层后,提供测量值或其范围。在测量条件下获得的结果是:铝 3.9-4.1eV,碳 4.9-5.0eV,氧化铟锡 4.65eV,钼 4.9eV,氧化镍 5.5-5.6eV,(镍:锰)氧化物(以 1:1 的比例)5.5-5.6eV,钛 4.3-4.55eV,钨 4.8eV,氧化钛 4.95-5.2eV,硅化铬:硅石(以 1:1 的比例)4.55eV,以及无机玻璃 1.4-2.0eV。

[0259] 本实例证明,气体分子将正电荷或负电荷传送离开固体表面,并证明表面由于与气体分子的相互作用而变得带电的电势取决于固体材料和气体介质的类型。本实例进一步证明,开尔文探测器可用于提供电荷可转移性的表示。

[0260] 实例 3

[0261] 电沉积

[0262] 本实例描述了经由电沉积 (ED) 的涂布。可将电沉积细分成电化学沉积 (ECD) 和电泳沉积 (EPD),在所述电化学沉积中,将电活性物质(通常是盐)在溶剂内分离成离子;在所述电泳沉积中,使电活性物质在溶剂内带电。在两种情况中,溶剂可以是极性的或非极性的。

[0263] 用与在国际公开号 W02010/023669 的实例 5 中描述的电沉积装置相似的装置执行实验,该专利的内容通过引用结合于此。将理解,在 W02010/023669 中描述的材料和条件的任何组合可以在本发明的上下文中使用。

[0264] 在彼此平行地(大约 1cm 的距离)放在 250ml 断路器中的一对铝盘(50mm 直径、2mm 厚)上执行电泳沉积。在这些实验中,涂层是纳米孔薄膜。为了获得一层二氧化钛,在 250ml 的乙醇 (Gadot AR) 中分散 1.5gr 的具有 25nm (Deggusa, P-25) 的平均大小的 TiO₂ 纳米微粒。另外,对溶液增加 33mg 的碘,4ml 的丙酮和 2ml 的双蒸水。将大约 150ml 的悬浮液转移至电沉积断路器。在施加直至 1 分钟的 20 至 100 伏的范围的电压下,在铝基片上阴极地电沉积纳米孔 TiO₂ 薄膜。为了制备二氧化锰 (MnO₂) 的纳米孔薄膜,首先通过用相同体积的乙醇还原含水的 0.3M 高锰酸钾,来合成氧化锰纳米微粒。然后,用乙醇冲洗合成的纳米

微粒,并在室温下将其干燥至少 24 小时。根据文献,用此方法制备的氧化锰纳米微粒应具有 30nm 的平均尺寸,其目前尚未验证。对于电沉积步骤,用 0.25gr 的粹通™H-66(陶氏化学公司的磷酸盐聚醚酯阴离子表面活性剂)将 10gr 的干燥氧化锰纳米微粒悬浮在 250ml 的乙醇中。将 150ml 的此悬浮液转移至电沉积断路器,在那里,对铝电极施加 20 至 100V 的电压直至一分钟,以沉积二氧化锰的纳米孔薄膜。表面 3 总结了上述电沉积实验的主要参数。

[0265] 表 3

[0266]	溶解 / 分散的物质	主溶剂	电压 (V)	沉积时间 (min)	预期涂布	厚度 (μm)
	TiO ₂ + 碘 + 丙酮	乙醇	20-100	1	TiO ₂	10
	MnO ₂ + 粹通™H-66	乙醇	20-100	1	MnO ₂	10

[0267] 另外,在微粒结构中执行溶胶凝胶电泳沉积。下面描述了液体中的化学改性下的这些表面改性。

[0268] 实例 4

[0269] 微粒结构的制备

[0270] 本实例描述了根据本发明的一些实施方式执行的实验,以制备微粒结构。

[0271] 材料和方法

[0272] 使用具有较差体积电导率(bulk conductivity)的材料(例如玻璃)、具有中间体积电导率的材料(例如氧化石墨(GO))或具有较高体积电导率的材料(例如铝)。当材料的电导率被其几何形状和晶体取向影响时,如果足够薄,被认为具有较差体积电导率(例如低于 10^{-9} S/m)的某些材料可在其厚度方向上充分地传导电流,不管是包括一个原子单层还是多个原子单层。

[0273] 当使用由充分导电的材料制成的微粒时,可选地,对结构增加不导电的隔离物,以将相邻微粒的相对表面隔开。隔离物在以下意义上是“不导电的”:其防止占据两个电极之间的间隙的微粒之间的短路。选择隔离物(其可以是例如任何形状的纳米结构)的大小,使得隔离物在小片表面上覆盖的面积基本上小于小片表面的面积(例如小于其 10%),以允许充分有效地彼此暴露相对的表面。本发明人还考虑这样的实施方式:隔离物覆盖大于小片表面的面积的 10%(例如直至其 20%)的表面。将以下材料用作隔离物:具有 1.5nm 的平均直径的笼型低聚硅倍半氧烷(POSS)纳米微粒和具有 20,35 和 50nm 的平均直径的硅石纳米微粒。

[0274] 除了具有不同的导电特性以外,在本实例中使用的材料的形态是变化的,是无孔的或多孔的,是可扩展的或不可扩展的。各个微粒具有多种形状,从基本平面薄片状或小片状微粒(例如 GO)到无定形微粒(例如珍珠岩),通过任何中间形状。任何微粒形状可以是适当的,只要相对/面对表面的总面积足以产生有用的电流。微粒的典型最长尺寸从几十纳米到几毫米,其平均厚度在微米范围上向下至一纳米。某些可扩展且多孔的材料(例如珍珠岩和蛭石)具有直至 10 μm 的孔径大小或间隙。

[0275] 以下材料用于制备微粒结构:(a) 玻璃片,具有大约 150 至 1750 μm(用于未铣削

材料)和 25 至 50 μm (用于砂浆铣削和过滤的薄片)的平均大小以及大约 100nm 的厚度(玻璃薄片公司);(b) 蛭石,可扩展硅酸盐,具有大约 76 至 112 kg/m^3 的体积密度和 5 至 14 m^2/g 的表面积(扩展 4 号,Grace Construction Products 公司);(c) 珍珠岩,多孔无定形火山玻璃,具有大约 200 至 250 μm 之间的平均大小、范围从大约 10nm 到 7 μm 的孔径大小以及大约 65 kg/m^3 的体积密度(Grace Construction Products 公司);(d) **MicroLite® 923**, 化学剥落形式的蛭石,自然出现的硅酸铝镁矿物,具有大于 45 μm 的平均大小、大约 0.6nm 的厚度(用于全部剥落的薄片)、7.5% 的百分比固体含量以及小于 15% 的超大微粒(OSP)(Grace Construction Products 公司);(e) 化学剥落的氧化石墨(GO),具有大约 25 至 75 μm 的平均大小和大约 3nm 的平均厚度,“按原状”使用或至少部分地还原以产生石墨烯小片;(f) 传统铣削的石墨,具有大约 0.5 至 10 μm 的平均大小和大约 1 至 100nm 的范围的平均厚度(用具有大约 25 至 75 μm 的范围的未铣削薄片大小的阿斯伯里石墨 3763 制备);以及(g) 具有大约 17 μm 的平均大小的非剥离铝银硬币形状的薄片,是具有大约 100nm 的平均厚度的未涂布的(**Sparkle Silver Ultra® 6555**, Silberline 制造公司;其包含 75% 的固体)或具有大约 75nm 的平均厚度的未涂布的(**Platinvario® PM-85001**;Eckart;甲氧基丙醇中的 50% 固体),或涂有具有大约 300nm 的平均厚度的硅石(**SilBerCote® PC 8602X**, Silberline 制造公司;其包含 100% 的固体)。

[0276] 平均微粒大小由制造商提供,并由筛析进一步决定,以获得大量具有较窄的已知粒度分布的微粒。用 AFM 评估 GO 的平均尺寸。在聚焦离子束(FIB)分析(FEI, Helios 600)的基础上任意定义铝片的平均厚度尺寸。具有 100nm 的平均厚度的上述 Sparkle Silver Ultra® 6555 的未涂布薄片在显微分析中显示大约 50 至 500nm 的范围的薄片厚度。类似地,具有 75nm 的平均厚度的所述未涂布 **Platinvario® PM-85001** 薄片也具有 50 至 200nm 的范围的薄片,具有大约 300nm 的平均厚度的所述涂有硅石的铝片代表 100 至 800nm 的范围的总量。

[0277] 用 Hirata 的方法氧化和剥落石墨(具有大约 25 至 75 μm 的范围的薄片大小的阿斯伯里石墨 3763)(例如见美国专利号 6,596,396)。用 **Microza®** 膜过滤(Pall 公司, UMP-1047R)清洗、冲洗并浓缩产生的氧化石墨(GO)。AFM 扫描确定:由此获得的 GO 纳米小片具有范围从一个大约 1nm 厚的 GO 薄片到多个薄片的厚度,具有大约 3nm 的总平均厚度。在一些实验中,不用进一步处理而使用剥落的 GO,在一些实验中,通过 UV 辐射和/或热处理而将其部分地还原。

[0278] 用五种技术来制备微粒结构:第一种技术以模具内的挤压为基础,例如用在玻璃薄片、蛭石、珍珠岩以及涂布和未涂布铝片的情况中;第二种技术以连续旋涂为基础,例如用于 **MicroLite®** 和氧化石墨(最终相伴地还原);第三种技术以线材涂布为基础,例如用于制备可选地包括隔离物的氧化石墨的薄膜;第四种技术以在基片上连续喷射微粒为基础,下面在可选地包括隔离物的 GO 的情况中举例说明;第五种技术使用将微粒保持为固定结构的机械保持件,下面在涂布和未涂布的铝片的情况中举例说明。

[0279] 模制

[0280] 在第一种技术中,将微粒作为干燥材料或浆料挤压(在极性或非极性溶剂中)。例如,将铝片与最小量的去离子水混合,以形成含水浆料。由于铝是氧化敏感的,所以对不管是否用硅石进行表面处理的微粒提供涂有脂肪酸的保护层,以减少在铝芯上氧化铝外层的

形成。因此,为了用这种材料制备含水浆料,首先用甲醇冲洗铝微粒,同时轻轻摇动 10 分钟,并以 10000RPM 分离 5 分钟 (Thermo Sorvall RC6Plus)。重复此过程三次,然后将微粒在真空炉中在 100℃ 下干燥 4 小时。为了增加可湿性,可选地用 2% 的硫酸将干燥的微粒处理 15 分钟,然后如上所述地执行三次冲洗步骤,这次用去离子水冲洗。应注意,预计在铝片的上述冲洗过程中自发形成至少部分氧化铝涂层,以影响产生的微粒结构的电导率。通常不用任何预备冲洗或润湿步骤地使用其他微粒。

[0281] 通常,浆料中的微粒按重量计算的浓度在 4% 至 6% 之间。将浆料注入圆柱形金属模具中,其具有陪替氏 (petri) 培养皿的形状。根据结构的所需直径 (通常直至 52mm) 选择模具的尺寸。注入模具的材料在在很大程度上决定最终产品的厚度。模具涂有增强的特氟纶® (Kastilo 5038AP),以便后来释放最终产品。将包含浆料的模具放在振动筛 (RestschAS-200) 上,以去除留在微粒之间的气泡。通过以 0.3mm/s 的振幅振动至少 1 分钟,使悬浮微粒定向,以确保微粒基本上平行于模具底座。在具有适于装入模具的直径的金属重量的圆柱形活塞的一端覆盖有增强特氟纶®。将此涂布的末端精密地放在之前定向的微粒上。使圆柱形重物在模具内缓慢地旋转,以确保适当地包装并排列微粒。缓慢地吸收液体溢流。用此方法制备例如包括 GO 薄片的结构。当需要时,则用液压机 (Mazzola&Co. W20) 以直至 15 吨的预定力对活塞施加压力。用此附加压力步骤制备例如包括玻璃薄片的结构。所施加的压力压缩该结构,改变其厚度和体积密度。在一些情况中,适当的压力可使结构在从模具去除后自支撑。然后对受压盘施加适度的压力至少 12 小时,同时在真空炉中保持在 95℃。在此第一干燥步骤和后续冷却至室温后,从模具去除所产生的脱水盘,并将其进一步在 400℃ 下干燥一整夜,以实现改进的干燥。

[0282] 用相同的过程来制备包括扩展蛭石的微粒结构 (见表 4 的第 6 项)。图 12I 显示了此微粒结构的横截面,如由 SEM 建立的。

[0283] 不希望限制于任何特定理论,相信在某些材料 (例如铝片) 的情况中,施加于模具中的微粒上的压力在相邻表面之间产生足够等级的粘合,以使得产生的粘性结构能够自支撑。表面粘附的等级取决于微粒的类型和形态,并取决于所施加的压力和过程的持续时间。优选地,此过程用于由具有较差电导率的材料制成、涂布、或间隔的微粒,使得相邻表面的部分粘合不会使结构的总效率明显变差。由此制备的微粒结构圆盘 (盘) 具有大约 25 或大约 52mm 的直径,范围从大约 33 μ m 到大约 2mm 的厚度,以及范围从大约 34% 到大约 77% 的百分比空隙体积。

[0284] 旋涂

[0285] 在第二种技术中,用旋涂制造该结构。将微粒悬浮在按重量计算浓度为 10% 的有机溶剂中,以获得低粘性混合物。具有大约 52mm 的直径、大约 5mm 的厚度和小于 50nm 的粗糙度的抛光 D2 钢盘用作支撑基片。使圆盘的外围倾斜,以避免增加最终产品的外边缘的厚度。在一些情况中,圆盘涂有粘性底漆的薄层 (例如在 MicroLite® 薄片的情况中使用沉淀的 MicroLite® HST-XE20 的上清液,或在剥落的 GO 的情况中使用金的薄层),以增加材料与钢基片的初始粘合。将预涂有或未涂有粘性底漆的圆盘放在旋转头上,并用浆料悬浮液充分润湿 (直到溢流为止)。然后将旋转速度设置为 200RPM。然后在旋转的同时用热空气鼓风机使留在基片圆盘上的材料的薄层干燥。用热电偶 (Fluka) 监测圆盘表面附近的温度,并且其不超过 60℃。在涂布过程中用连续 UV 辐射还原的 GO 的情况中,将剥落的 GO 纳

米小片以 0.1% 至 1% 的重量百分比悬浮在 1% 重量百分比的乙酸溶液中, 并且, 底漆粘合层是溅射于钢支撑盘上的金的薄涂层。将 UV 灯 (190 至 400nm) 放在旋涂的圆盘上方大约 10cm 处。

[0286] 当该层看起来干燥时, 停止旋转并重复涂布 - 旋转 - 干燥步骤 (当相关时伴随 UV 辐射), 直到达到所需厚度为止。每个单个旋涂循环 (周期) 将微粒结构的厚度增加了单个微粒厚度的大约一至五倍。然后将涂有微粒结构的圆盘在真空炉中在 95°C 和 1 至 25mbar 下进一步干燥 4 个小时。在此预干燥步骤后, 将微粒结构转移至炉子 (Ney Vulcan 3-1750), 在那里, 使其干燥, 并在以大约 1°C / 分的速度从室温逐渐增加至至少 200°C 的温度下进一步还原 GO。然后将圆盘保持在被选择为低于微粒的体积熔点的最大温度下至少再多两个小时, 然后从炉子将其移除以使其冷却。通过加热至 600°C 至少 1 小时, 使部分微粒结构与钢支撑板缓慢地分离。当微粒结构的最终厚度从大约 1 μm 到大约 10 μm 时, 将其按原样使用, 由钢基片盘支撑。然而, 当微粒结构的最终厚度从大约 10 μm 到大约 50 μm 时, 可将其作为自支撑结构而从基片移除。

[0287] 线材涂布 (棒涂布, rod coating)

[0288] 第三种技术使用线材涂布机。在线材涂布中, 圆柱形杆越过支撑于平面上的载片。杆的横向运动展开了并计量了在载片上留下均匀涂层的液体 (在此情况中是浆料)。相信, 杆在浆料上的剪切力提供小片在结构中的组织和定向。最终微粒结构的厚度由移动杆的类型和速度控制, 并由杆和载片之间的间隙控制。用背面涂有粘合剂 (Kastilo 5038AP) 的特氟纶®涂布载片, 以便容易地从载片基片释放涂布的结构。在 1% wt/wt 的乙酸中制备如上所述制备并净化的 3% 至 4% wt/wt 的剥落 GO 的悬浮液。此悬浮液用于利用没有图案的标准平滑杆制造结构。涂布速度是恒定的, 并将杆定位在涂布载片上方大约 250 μm 的高度处。用被设置为不超过大约 70°C 的涂布温度的鼓风机使产生的 GO 薄膜干燥。从深棕到亚光黑的颜色变化表示成功地从微粒结构去除大部分溶剂。假设, 与将 GO 薄片暴露于 UV 辐射以实现至少部分还原的上述制造方法相比, 此过程仅导致最小 GO 还原。相同过程用于制备用隔离物保持微粒间空隙的微粒结构。在这些实验中, 隔离物是具有大约 1.5nm 的平均直径的笼型低聚硅倍半氧烷 (POSS) 纳米微粒 (混合塑料)。隔离物纳米微粒增加了 5% 重量百分比的剥落 GO。包括剥落 GO 和 POSS 隔离物纳米微粒的悬浮液用于利用如前所述的杆涂布机制备薄膜。

[0289] 可用任何传统方法铣削石墨, 例如双辊塑炼机、砂磨机和灰浆搅拌机。为了获得至少 250m²/g 的表面积, 典型地需要具有小于 100nm 的厚度和至少 0.5 μm 的 x-y 尺寸的薄片。传统地, 在 Isopar® G 或 L (Exxon Mobile) 中铣削具有大约 25 至 75 μm 的初始尺寸的石墨薄片 (阿斯伯里石墨 3763), 可选地, 利用表面活性剂, 并且所产生的 BET 值是 250m²/g。在湿度分析器 (Sartorius MA-150) 中确定所产生的铣削石墨溶液中的固体百分比, 并发现其是 27.5% (每个总成分的重量)。以 30% 每铣削石墨的重量的比例向溶液添加油兼容的表面活性剂。用高剪切混合器以 24000RPM 将表面活性剂和铣削石墨混合至少 5 分钟。用由 100 μm 厚的纸制成的基片载体将混合溶液引入上述线材涂布机。杆的速度是 3.3cm/s 并且杆是平滑的。在 60°C 和 100mbar 下将所产生的薄片在真空炉中干燥 24 小时。图 12G 显示了用 SEM 建立的此微粒结构的横截面。

[0290] 喷射

[0291] 第四种制备微粒结构的技术以空气喷射为基础。空气喷枪（微型喷射式喷枪 K-350HVLP, 喷嘴大小 0.5mm）用于利用悬浮于适当载液中的微粒喷射目标基片。在一些情况中, 悬浮液还包括纳米微粒隔离物。调节气流和喷嘴, 以实现基片的均匀涂布。虽然使用各种浓度的固体, 但是在喷嘴中没有微粒的阻塞。在一个实例中, 为了制造 G0 薄片, 用空气喷射将在 1% 乙酸中包括 1% 剥落 G0 固体的悬浮液施加在预热表面上 (80°C), 该热表面由背面涂有粘合剂 (Kastilo 5038AP) 的特氟纶®覆盖。从大约 10cm 的距离喷射热特氟纶®基片, 并在其上形成 G0 薄片的均匀涂层。一旦第一层湿润薄膜由加热的表面干燥, 并且颜色从深棕变成亚光灰, 便重复涂布过程, 直到达到所需厚度为止。

[0292] 在分开的制备中, 将 G0 薄片（在乙醇中是 0.1%）喷射在永久支撑部上。为此目的, 将支撑部浸入 1% 氨基硅烷或 1% 巯基硅烷的乙醇溶液中, 已知这两种都在 G0 和所选表面之间有效地结合。氨基硅烷用来将 G0 与玻璃结合, 巯基硅烷用来增强 G0 与金的粘合。在浸于粘合溶液中 10 分钟后, 用异丙醇冲洗支撑部并使其在氮气流下干燥。然后立即用 G0 悬浮液涂布（通过浸渍）预处理支撑部, 以允许活性硅烷和 G0 薄片上的相关基团之间的初始结合。然后, 如前所述地, 使预处理和预准备的支撑部干燥并用 G0 喷射。当需要包括还原的 G0 的结构时, 执行该过程, 在真空炉中在 200 至 1000°C 下热还原大约 12 小时后, 在每层之间暴露于 UV。G0 还原的程度由接触角测量装置 (Kruss EasyDrop D0-4010) 和测试结构的体积电阻率的四点探测器决定。认为表现出至少 80° 的接触角和小于 1000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率的结构是适当还原的。

[0293] 相同的喷射过程用于制备包括 MicroLite®（即剥落蛭石）的微粒结构。在此情况中, 利用漆刷 (paint brush) 在被置于 60°C 热表面上的背面涂有粘合剂的特氟纶®支撑部上施加一层底涂 (MicroLite® HTS-XE20; 具有 17.5% 的百分比固体含量和小于 33% 的 OSP)。在底涂 (primer coat) 干燥后, 表现出消光处理, 从大约 10cm 的距离通过空气喷射在底部预热基片上施加包括 7.5% 固体的 MicroLite® 923 的溶液。一旦用加热的基片使第一层湿润薄膜干燥并将其发光涂层变成亚光涂层, 便喷射第二层, 重复涂布过程, 直到达到所需厚度为止。图 12H 显示了用 SEM 建立的此微粒结构的横截面。

[0294] 相同过程用于制备用隔离物保持微粒间空隙的微粒结构。在这些实验中, 隔离物是具有大约 1.5nm 的平均直径的笼型低聚硅倍半氧烷 (POSS) 纳米微粒和具有大约 20, 35 和 50nm 的平均直径的硅石纳米微粒（分别是来自 Nyacol 纳米技术公司的酸性硅胶系列的 NexSil™ 20A, 35A 和 85A）。向隔离物纳米微粒增加 5% 重量百分比的剥落 G0。用空气将包括剥落 G0 和隔离物纳米微粒的悬浮液喷射在涂有支撑基片的特氟纶®上, 如前所述。

[0295] 虽然在本实例中厚度选择为允许从特氟纶®基片剥离 G0 薄片以产生自支撑结构, 但是可通过控制浆料组成和各个喷射循环的数量来制造更厚或更薄的层。在一些情况中, 可通过直接喷射在能够在电源装置中用作表面电极的基片表面上来形成该结构。

[0296] 机械保持件的使用

[0297] 第五种制造技术包括在微粒上施加压力以用机械保持件形成所需结构, 该机械保持件被设计为将微粒结构限制并保持在所需形状（例如圆盘）。与减小结构上的压力以从模具移除自支撑结构的上述“模制”方法不同, 在表面改性和装置的产生电的后续阶段的过程中也保持本方法中的机械压力。虽然适用于任何适当的微粒材料, 但是, 对于不容易使自己制造成自支撑结构的微粒, 此方法特别有用。

[0298] 将微粒放在内圆柱形容器中,大约是 30mm 的直径。容器的下底板和上活塞由在改性过程和实验的电流测量阶段的过程中被选择为用作电极的材料制成(见下面的 613 和 621)。上活塞是可去除的。圆柱形机械保持件的外径是大约 50mm,以允许其轻松地装入实验装置中,将在后面描述。此可去除的圆柱形保持件的外边缘由特氟纶®制成,由允许在水平方向上限制结构的不导电环组成。可使允许气体和液体通过的特氟纶®环改性,以允许任何所需高度的结构,在厚度上从几十微米到几毫米,类似地,不同的机械保持件可适应具有任何适当尺寸的环或其他形状。在插入微粒后,拧紧活塞电极,将微粒压成模具的形状。微粒的量(以及在某种程度上其相应个形状和大小)与活塞施加的压力一起决定了机械保持件内的结构的厚度。例如,大约 1.5g 的 100nm 的未涂布铝片产生具有 30mm 的直径和大约 2mm 的厚度的圆盘结构。一旦用螺栓活塞的所施加压力将微粒保持在适当的位置,便可选地去除特氟纶®环。特氟纶®固定环的去除使得能够接触微粒圆盘的外围。这在传导小片状微粒的情况中是特别有用的,所述微粒不仅趋向于将其自身平行于底板和活塞表面地定向,而且平行于外围特氟纶®环面地定向,使得在外边缘将微粒定向为垂直于电极表面,这会导致圆盘外径的电分流。为了防止此现象,一旦去除特氟纶®固定环,便使得可轻松地接触圆盘外围,并可对其进行拂拭或刮擦,以去除微粒的最外定向的层。此过程具有的附加好处是,增加对于结构内部容积的可达性以改性流体(如果相关的话)以及气体介质(在改性和电流测量过程中)。

[0299] 一般来说,当微粒由具有较差体积电导率的材料制成时,不使用附加的隔离物,微粒的相对表面之间的距离主要由微粒表面粗糙度决定。因此,微粒之间的间隙在微粒表面上从 0(接触)到其他区域中的几十到几百纳米变化,这取决于粗糙特征的大小和分布。当微粒由导电材料制成时,使用绝缘间隔均值,如上面进一步详细描述。隔离物沿着 z 方向(通常垂直于电极表面)的高度可从几纳米到几百纳米。例如,用具有大约 20nm 的平均直径的 0.5%重量百分比的硅石隔离物(NexSil™ 20A)制备基于未涂布铝片的机械保持的结构。

[0300] 机械保持件还用于制备使用隔离物的微粒结构,不管组成小片的先验(priori)低电导率如何。在这些实验中,隔离物是具有大约 20,35 和 50nm 的平均直径的硅石纳米微粒(分别是来自 Nyacol 纳米技术公司的酸性硅胶系列的 NexSil™ 20A,35A 和 85A)。用双蒸水将硅石隔离物纳米微粒的原始悬浮液稀释成 0.3%重量百分比。将 2.5ml 的稀释悬浮液增加至 1.5g 的干燥的涂有硅石的铝片(即,每份重量的纳米薄片 0.5%重量的隔离物),并将产生的制备物充分混合 5 分钟,以确保薄片的最大覆盖。在真空炉中(50℃,100mbar)使隔离物润湿薄片干燥至少 12 小时。HSEM 分析表明,用此方法制备的铝片表现出了由所需隔离物覆盖大约 20 至 40%的表面积。当在小片和隔离物的相对量及其相应密度、大小和表面横截面的基础上计算隔离物覆盖面积时,发现估计的平均覆盖面积仅是 4%。观察到的和所计算的隔离物覆盖面积之间的此差异并不是意外的,与解决平均覆盖面积的所计算的隔离物覆盖面积相比,HSEM 分析仅代表一个点的评估。

[0301] 用显微镜检查法分析所制备的微粒结构。使用以下仪器:光学显微镜(奥林巴斯 PX71)、共焦显微镜(奥林巴斯的 LEXT3000 和 LEXT4000)、原子力显微镜(AFM)(Veeco 的具有“毫微秒示波器 5”的控制器的双多模 V 型号)、高分辨率扫描电子显微镜(HRSEM;FEI Magellan 400)、聚焦离子束(FEI, Helios 600)。

[0302] 还用 BET 表面分析 (ASAP2020 微粒学) 和 X 射线衍射 (XRD) 技术来分析微粒结构, 如纳米材料领域中已知的。

[0303] 在图 12A 至图 12I 中示出了微粒结构的代表图。图 12A, 图 12C, 图 12E 和图 12G 至图 12I 是横截面图, 图 12B, 图 12D 和图 12F 是微粒结构的顶视图。用 SEM 显微镜检查法获得图片, 除了从 AFM 得到的包括 CO 的结构的顶视图 (图 12D) 和用常规光学显微镜得到的包括玻璃薄片的结构的顶视图 (图 12F) 以外。这些图像的放大倍率如下所述: 图 12A ($\times 14000$) 和图 12B ($\times 15000$), 用于包括未涂布的铝片的结构; 图 12C ($\times 5000$) 和图 12D ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 的帧), 用于包括剥落 CO 薄片的结构; 图 12E ($\times 4000$) 和图 12F ($\times 40$), 用于包括玻璃薄片的结构; 图 12G ($\times 40000$), 用于包括石墨的结构; 图 12H ($\times 40000$), 用于包括剥落蛭石的结构; 以及图 12I ($\times 40000$), 用于包括扩展蛭石的结构。

[0304] 用以下方式将微粒间空隙占据的体积确定为微粒结构的总体积的百分比。通过将基于其所测尺寸的结构体积乘以制成微粒的材料密度 (例如玻璃密度是 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$), 来估计采用零空隙体积 (体积重量) 的微粒结构的重量。将此估计的体积重量表示为 W_B 。测量微粒结构的实际重量。将此测量的重量表示为 W_P 。然后, 将微粒间空隙的百分比定义为比值 $(W_B - W_P) / W_B$ 。虽然所使用的材料的类型和形态也会影响微粒间空隙的百分比, 但是, 对于给定类型的微粒, 认为如上定义的百分比表示各个表面之间的间隔, 其中, 认为具有更低百分比的微粒间空隙的结构在相对表面之间具有更小的间隔。注意, 在最终微粒结构是干燥的或所包括的溶剂量是可忽略的假设下进行以上计算。如果在干燥后微粒结构包括不可忽略的量的表面吸附的溶剂, 那么以上计算低估了微粒间空隙的百分比。

[0305] 结果

[0306] 在表 4 中给出了与由这些方法制备的微粒结构相关的信息。材料列中表示的尺寸指的是各个微粒的大致的厚度。所报告的力 (吨) 指的是对于每个给定尺寸的结构所施加的力。NA 表示特定条目的信息是无法获得的。

[0307] 表 4

[0308]

序号	材料	方法	重量 (g)	直径 (cm)	最终厚度 ($\mu\text{m}/\text{mm}$)	%空隙 体积
1	玻璃薄片 100 nm	手动挤压	0.90 g	5.2 cm	70 μm	77%
2	玻璃薄片 100 nm	液压挤压 1.5 T	0.86 g	5.2 cm	42 μm	65%
3	玻璃薄片 100 nm	液压挤压 4 T	0.94 g	5.2 cm	33 μm	48%
4	玻璃薄片 100 nm	液压挤压 10 T	0.96 g	5.2 cm	34 μm	48%
5	玻璃薄片 1 μm	液压挤压 10 T	2.14 g	5.2 cm	70 μm	43%
6	膨胀性蛭石	液压挤压 10 T	3.00 g	5.2 cm	1-2 mm	38%
7	珍珠岩	液压挤压 10 T	NA	5.2 cm	NA	NA
8	未涂布的铝片 100 nm	液压挤压 10 T	5.00 g	5.2 cm	1-2 mm	34%
9	涂有硅石 的铝片 300 nm	液压挤压 10 T	5.00 g	5.2 cm	1-2 mm	34%
10	MicroLite®	旋涂 10 个步骤	0.08 g	5.2 cm	10-50 μm	44%
11	GO 薄片 3 nm	旋涂 7 个步骤	NA	5.2 cm	NA	NA
12	UV 还原的 GO 3 nm	旋涂 7 个步骤	NA	5.2 cm	NA	NA
13	GO 薄片 3 nm	线材涂布	0.04 g	5.2 cm	10-30 μm	10%
14	GO 薄片 3 nm + POSS 隔离物 1.5 nm	线材涂布	0.01 g	5.2 cm	11 μm	72%
15	石墨 1-100 nm	线材涂布	0.01 g	4 cm	150 μm	76%
16	GO 薄片	空气喷射	0.05 g	5.2 cm	20-30 μm	62%

[0309]

	3 nm	20 个步骤				
17	GO 薄片 3 nm + 硅石隔离物 20 nm	空气喷射	0.01 g	5.2 cm	25 μ m	75%
18	GO 薄片 3 nm + 硅石隔离物 35 nm	空气喷射	0.004 g	5.2 cm	12 μ m	80%
19	GO 薄片 3 nm + 硅石隔离物 50 nm	空气喷射	0.005 g	5.2 cm	8 μ m	56%
20	MicroLite®	空气喷射	0.23 g	5.5 cm	150 μ m	75%
21	未涂布的铝片 100 nm	机械保持	1.50 g	3.0 cm	2 mm	NA
22	未涂布的铝片 100 nm + 20 nm 硅石隔离物	机械保持	0.25 g	3.0 cm	1 mm	NA
23	涂有硅石的 铝片 300 nm + 硅石 隔离物 20 nm	机械保持	0.25 g	3.0 cm	1 mm	NA
24	涂有硅石的 铝片 300 nm + 硅石 隔离物 35 nm	机械保持	0.25 g	3.0 cm	1 mm	NA
25	涂有硅石的 铝片 300 nm + 硅石 隔离物 50 nm	机械保持	0.25 g	3.0 cm	1 mm	NA

[0310] 如上所述地制备的微粒结构表现出良好的同质性和机械稳定性。照原样地使用这些结构,不进一步涂布,或至少在一侧上涂布,例如通过溅射,如在以下实例中描述的。将溅射前后的微粒结构储存在干燥器中,直到在本发明的装置中使用其为止。在机械保持件中制备的结构通常用于直接在表面改性后的电流测量实验使用(没有中间存储)。

[0311] 实例 5

[0312] 表面溅射

[0313] 本实例描述了被执行为在本发明的微粒结构的至少一个最外侧的外表面上沉积通过阴极溅射发射的薄且连续的材料层的实验。此方法也用来制备在实例 2 的开尔文探测器测量和实例 8 的电测量中使用的样本。

[0314] 材料和方法

[0315] 溅射广泛地用于通过将材料从目标沉积在基片上而施加薄膜或在此过程的反过程中去除不想要的薄膜。溅射方法在薄膜涂布领域中是已知的(例如见“薄膜材料科学”第二版中的第 4 章和第 5 章,作者是 Milton Ohring, 2001)。

[0316] 通过用氩气离子辐射目标材料以涂布相对基片来实现的溅射过程,在低至大约 2.7×10^{-7} mbar 的低底压(low base pressure)下在真空室内进行该溅射过程。用 ATC Orion 8HV 溅射系统(AJA 国际公司)执行溅射。溅射系统包括 DC 和 RF 电源,并被设定成

适应多达四个 3" 目标 (大约 7.62cm), 这允许用不同材料执行连续溅射或用不同材料的组合进行共溅射。溅射系统还能够适应活性气体, 例如 CH_4 、 N_2 、 O_2 等, 以执行反应溅射。例如, 这用于在存在 Ar 和 O_2 时以 10 : 5sccm 的流比来执行锰的反应溅射, 这使得沉积一层氧化锰 (见表 5 中的第 28-30 项)。所有的用于溅射的气体是至少 99.99% 纯度的。优化该系统, 以在直径直至大约 15cm 的基片上实现具有小于 1% 的变化的厚度均匀性。

[0317] 以下结构用作基片: (i) 如实例 4 中描述并在表 4 中列出并详细描述在所制备的微粒结构; (ii) 具有 50mm 或 25mm 的直径、5mm 的厚度和不大于 100nm 的粗糙度的铝 (Al, AL6061-T4) 或不锈钢 (S/S, AISI303) 的圆盘; (iii) 具有 30mm 或 50mm 的直径、100 μm 的厚度和小于 50nm 的粗糙度的薄玻璃圆盘 (TGD, Menzel-Glaser 公司); (iv) 具有 30mm 的长度、25mm 的宽度、1mm 的厚度和小于 50nm 的粗糙度的正方形厚玻璃 (STG, Menzel-Glaser 公司); (v) 具有 40mm 或 50mm 的直径、5mm 或 10mm 的厚度和小于 10nm 的粗糙度的浮法玻璃圆盘 (FGD, Perez Brothers, 以色列); (vi) 具有 50.8mm 的直径、300 μm 的厚度、最多 1nm 的粗糙度、晶体取向 $\langle 100 \rangle$ 以及硼 (B) 掺杂剂的 8 至 12 $\Omega \cdot \text{cm}$ 或 0.1 至 1.2 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率或磷 (P) 掺杂剂的 8 至 12 $\Omega \cdot \text{cm}$ 或 0.7 至 1.3 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率的双面抛光硅 (Si) 晶片圆盘 (弗吉尼亚半导体公司); (vii) 具有 50.8mm 的直径、350 μm 的厚度、晶体取向 $\langle 111 \rangle$ 以及磷 (P) 掺杂剂的 7 至 10 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率的单面抛光 Si 晶片圆盘 (弗吉尼亚半导体公司); (viii) 具有 50.8mm 的直径、500 μm 的厚度、晶体取向 $\langle 111 \rangle$ 以及碲化物 (Te) 掺杂 (0.0004 $\Omega \cdot \text{cm}$) 的单面抛光锑化铟 (InSb) 晶片圆盘 (中国稀有金属材料公司); 以及 (ix) 具有 50.8mm 的直径、500 μm 的厚度、晶体取向 $\langle 111 \rangle$ 以及碲化物掺杂 (0.016 $\Omega \cdot \text{cm}$) 的单面抛光砷化镓 (GaAs) 晶片圆盘 (电子材料技术公司研究所)。

[0318] 当不由制造商供应时, 基片的粗糙度由表面轮廓曲线仪 (Veeco-Dektak 3ST) 确定。

[0319] 以下材料单独或组合地用作最终涂布的目标材料, 基片: 铝 (Al)、氮化铝 (AlN)、钛酸钡 (BaTiO_3)、氮化硼 (BN)、氟化钙 (CaF_2)、氧化钙 (CaO)、铬 (Cr)、硅化铬 (Cr_3Si)、铜 (Cu)、碳 (C)、钆 (Gd)、金 (Au)、铪 (Hf)、氧化铟锡 (ITO)、六硼化镧 (LaB_6)、氧化镧 (La_2O_3)、锰 (Mn)、钼 (Mo)、镍 (Ni)、钯 (Pd)、钯-金 (Pd-Au)、铂 (Pt)、硅石 (SiO_2)、氧化锶 (SrO)、钽 (Ta)、钛 (Ti)、钨 (W)、三氧化钨 (WO_3)、氧化钇 (Y_2O_3)、锌 (Zn)、氧化锆 (ZrO_2) 和无机玻璃。每种目标材料的纯度是至少 99.99% (不包括具有未知纯度的无机玻璃目标)。从 AJA 国际公司或 Kurt Lesker 公司购买所有目标材料, 除了无机玻璃由以色列的 Perez Brothers 供应以外。

[0320] 为了确保最佳粘结和均匀的薄膜沉积, 首先通过在有机溶剂中 (接续地在正己烷、丙酮和异丙醇中, 每种各 5 分钟) 进行声处理来清洗非微粒基片 (ii) 至 (ix), 然后, 在声处理下冲洗过滤掉的去离子水 (一分钟), 并在氮气流下进行干燥。在溅射前, 所清洗的非微粒基片经历等离子蚀刻, 典型地用等离子体在 $4 \times 10^{-3} \text{mbar}$ 、30W RF 功率、10Sccm Ar 下处理 20 分钟, 从表面去除任何剩余的有机 / 无机污染物。

[0321] 结果

[0322] 在表 5 中给出了如此制备在任何前述基片 (i) 至 (ix) 上的薄涂层的所选实例。表 5 中列出的是主要溅射条件, 包括电源的类型及其强度 (瓦特)、加热样本保持件的温度 (摄氏度)、气体的流速 (标准立方厘米 / 分, sccm)、腔室内的压力 (mbar), 以及溅射的持

续时间（秒）。用表面轮廓曲线仪确定产生的涂层的厚度（mm）。NA 表示某一条目是无法获得的（例如不加热基片或不测量厚度）。

[0323] 在所有以下实例中，目标和基片之间的距离是 146mm。根据需要，用相同或不同的材料在基片的一侧或两侧上执行溅射。可用此方法连续地施加不同材料的层，例如通常首先用 15nm 的铬的薄层将所有玻璃基片（TGD、FGD 和 STG）全部溅射在两侧上（两分钟），以更好地粘结以下薄层。当所需最外层非常薄时（例如小于 20nm），直接使用没有中间铬层的支撑部。可执行任何其他后续溅射，例如一些支撑部在下面表 5 中详细描述的条件下首先涂有一层 210nm 的 LaB_6 ，然后涂有一层 20nm 的 SiO_2 。可共同溅射两种或更多种材料，如用同时使用的目标之间的冒号表示的（例如 $\text{Cr}:\text{SiO}_2$ ， $\text{Cr}_3\text{Si}:\text{SiO}_2$ ， $\text{Mn}:\text{Cu}$ ， $\text{Ni}:\text{Mn}$ ）。在这种情况下，功率指的是对每个目标施加的功率。以相似的方式，可以不对称的量来使用两个目标，使得一种材料用作另一种材料的掺杂剂。对于用 SiO_2 溅射的支撑部，是这种情况，当需要时用铝对其共同溅射。为此目的，用占目标表面的大约 10% 的铝箔来部分地覆盖 SiO_2 目标。

[0324] 当可获得不同条件时，一个星号表示典型地施加在包括氧化石墨的结构上的涂层。在溅射过程中加热一些样本，如表 5 第 4 列中表示的。两个星号表示，在溅射过程后，在 550°C 和 10^{-6} mbar 下对样本进行后退火一小时。三个星号表示用分别用于反应溅射或掺杂的氮气 (N_2) 或甲烷 (CH_4) 溅射的样本。例如，当在 500°C 的加热条件下用氮化铝溅射基片时，存在 15sccm 的反应氮气流，而在存在 0.5sccm 掺杂甲烷的情况下溅射未加热的基片，各自除了相关氩气流以外。类似地，在存在用于掺杂目的的 10sccm 的氩气和 0.5sccm 的甲烷的情况下，使用氮化硼溅射的未加热的基片被沉积。

[0325] 表 5

[0326]

目标	电源	功率 [w]	温度 [°C]	氩气流 [sccm]	氧气流 [sccm]	压力 [mbar]	时间 [s]	薄膜厚度 [nm]
Au	DC	70	NA	10	0	4×10^{-3}	1,320	200
Al	DC	100	NA	10	0	4×10^{-3}	10	0.5
Al	DC	200	NA	10	0	4×10^{-3}	2,700	300
Al	DC	100	NA	10	0	4×10^{-3}	3,600	200*
Al	DC	100	NA	10	8	4×10^{-3}	64,800	NA
AlN***	RF	300	500	10	0	4×10^{-3}	14,400	200**
AlN***	RF	200	NA	30	0	4×10^{-3}	14,400	200**
BN	RF	200	500	10	0	4×10^{-3}	10,800	300
BN***	RF	200	NA	10	0	4×10^{-3}	10,800	300
碳	RF	200	NA	10	0	4×10^{-3}	18,540	200
CaF ₂	RF	200	350	10	0	4×10^{-3}	28,800	500
Cr	DC	200	NA	10	0	4×10^{-3}	120	15
Cr	DC	200	NA	10	0	4×10^{-3}	2,700	340
Cr	DC	100	NA	10	0	4×10^{-3}	3,600	200*
Cr:SiO ₂	DC:RF	50:250	NA	10	0	4×10^{-3}	3,600	180
Cr ₃ Si: SiO ₂	DC:RF	190:75	NA	10	0	4×10^{-3}	5,400	540
Gd	DC	80	NA	10	0	4×10^{-3}	13	2
Gd	DC	80	NA	10	0	4×10^{-3}	1,320	210
Gd	DC	100	NA	10	5	4×10^{-3}	1,800	1,800
Hf	DC	100	NA	10	0	4×10^{-3}	3,600	360
ITO	DC	100	NA	10	0	4×10^{-3}	1,500	210**
LaB ₆	DC	100	NA	10	0	4×10^{-3}	3,600	210
LaB ₆	DC	100	NA	10	0	4×10^{-3}	5,000	300
La ₂ O ₃	RF	200	NA	10	0	4×10^{-3}	9,000	120
无机 玻璃	RF	250	NA	10	0	4×10^{-3}	28,800	400
Mn	DC	100	NA	10	0	4×10^{-3}	29	2
Mn	DC	100	NA	10	0	4×10^{-3}	5,100	360
Mn	DC	100	NA	10	5	4×10^{-3}	57,600	750
Mn	DC	100	NA	10	5	4×10^{-3}	122,400	1,500
Mn	DC	100	NA	10	5	4×10^{-3}	201,600	2,500
Mn:Cu	DC:DC	25:100	NA	10	5	4×10^{-3}	216,000	580
Mo	DC	100	NA	10	0	4×10^{-3}	4,200	330
Ni	DC	100	NA	10	0	4×10^{-3}	4,800	370

[0327]

目标	电源	功率 [w]	温度 [°C]	氩气流 [sccm]	氧气流 [sccm]	压力 [mbar]	时间 [s]	薄膜厚度 [nm]
Ni	DC	100	NA	10	0	4×10^{-3}	2,700	200*
Ni	DC	150	NA	10	8	4×10^{-3}	25,200	500
Ni	DC	150	NA	10	8	4×10^{-3}	50,400	1,000
Ni	DC	150	NA	10	8	4×10^{-3}	126,400	2,500
Ni:Mn	DC:DC	60:90	NA	10	8	4×10^{-3}	18,000	300
Pd	DC	80	NA	10	0	4×10^{-3}	2,100	230
Pt	DC	100	NA	10	0	4×10^{-3}	1,600	200
SiO ₂	RF	250	NA	10	0	4×10^{-3}	1,080	20
SiO ₂	RF	250	NA	10	0	4×10^{-3}	18,000	500
Ta	DC	100	NA	10	0	4×10^{-3}	2,500	300
Ti	DC	200	NA	10	0	4×10^{-3}	4,500	360
W	DC	200	NA	10	0	4×10^{-3}	3,600	430
W	DC	200	NA	10	0	4×10^{-3}	1,380	200*
WO ₃	RF	200	NA	10	5	4×10^{-3}	8,400	500

[0328] 具有至少一个根据上述方法制备的其最外表面的结构最终受到表面改性（如在以下实例中详细描述），并在图 7 中示意性地示出的实验装置中使用（如在以下实例 7 和实例 8 中详细描述）。用开尔文探测器评估在真空中和 / 或在存在各种气体时制备的一些结构的功函，如实例 2 中描述的。

[0329] 实例 6

[0330] 微粒表面的改性

[0331] 本实例描述了根据本发明的一些实施方式执行的实验，用于使微粒的表面改性，其中，相对表面具有不同电荷可转移性的微粒。

[0332] 在本实例中，首先将可由具有先验的相同或相似电荷可转移性的材料制成的表面组织 (organize) 成微粒结构，例如如以上实例 4 中描述的。根据本发明的一些实施方式，使该结构改性，其中，可认为微粒结构的每个电池装置内的相对表面在其电荷可转移性方面是基本上对称的，以破坏对称性并在相对表面上产生不同的电荷可转移性。

[0333] 实验 I

[0334] 方法

[0335] 在此实验中，用具有不同功函的表面电极制备微粒结构。可将各个微粒看成，受到仅由表面电极的功函差产生的永久的电场，不从附加电源施加电压。通过如以上实例 5 中描述的溅射，来制备涂布于每个具有不同材料的外面上的结构。通过在云母层之间插入刀，从具有 1mm 的厚度的 5cm×10cm 的料块切割出具有 50mm 的直径和 10 μm 厚的金云母的圆盘。将可被看作是均匀组织的分层结构的金云母的圆盘溅射在具有铝的一侧上并溅射在具有金的另一侧上，如上所述。用开尔文探测器（开尔文控制 07, Besocke Delta Phi）在真空中在室温下测量外表面电极的功函。

[0336] 结果

[0337] 在表 6 中给出了在每个外侧上具有不同薄涂层的微粒结构的所选实例。在表 6 中， ΔWF 表示表面电极的功函之间的差并以 eV 表示。表面电极之间的 ΔWF 的绝对值的范围从大约 0.00eV (例如 Ni/Mo) 到大约 1.20eV (例如 Au/Al)。假设存在于没有由外部电源施加的任何电压时的电极之间的电场的强度与 ΔWF 相关。结构的侧面 1 处的电极 (电极 1) 和结构的侧面 2 处的电极 (电极 2) 用于测量, 分别作为用于电流和电压测量的连接的 (621) 和接地的 (613) 电极 (见图 7)。

[0338] 表 6

[0339]

序号	包括..... 的结构	结构厚度 [mm/ μ m]	侧面 1 (621)	电极 1 厚度 [nm]	侧面 2 (613)	电极 2 厚度 [nm]	ΔWF [eV]
1	100 nm 玻璃薄片	1 mm	Al	300 nm	Ni	370 nm	-0.80 eV
2	100 nm 玻璃薄片	1 mm	Mn	360 nm	Ti	360 nm	0.05 eV
3	100 nm 玻璃薄片	1 mm	Mn	360 nm	Mo	330 nm	-0.50 eV
4	100 nm 玻璃薄片	1 mm	W	430 nm	Mo	330 nm	0.10 eV
5	100 nm	1 mm	Mo	330 nm	Ti	360 nm	0.45 eV

[0340]

序号	包括..... 的结构	结构厚度 [mm/ μ m]	侧面 1 (621)	电极 1 厚度 [nm]	侧面 2 (613)	电极 2 厚度 [nm]	Δ WF [eV]
	玻璃薄片						
6	100 nm 玻璃薄片	1 mm	Ni	370 nm	Mo	330 nm	0.00 eV
7	100 nm 玻璃薄片	1 mm	Ni	370 nm	Mn	360 nm	0.50 eV
8	100 nm 玻璃薄片	1 mm	Mo	330 nm	Mo	330 nm	0.00 eV
9	100 nm 玻璃薄片	1 mm	Ti	360 nm	Ni	370 nm	-0.45 eV
10	3 nm GO 薄片	30 μ m	Al	200 nm	Al	200 nm	0.00 eV
11	3 nm GO 薄片	30 μ m	Al	200 nm	Ni	200 nm	0.80 eV
12	3 nm GO 薄片	30 μ m	W	200 nm	Ni	200 nm	0.50 eV
13	3 nm GO 薄片	30 μ m	Cr	200 nm	Ni	200 nm	0.60 eV
14	300 nm 涂有硅石 的铝片	0.75 mm	Pd-Au	300 nm	Pt	300 nm	-0.20 eV
15	金云母	10 μ m	Au	200 nm	Al	300 nm	1.20 eV
16	膨胀性蛭石	150 μ m	Au	200 nm	Al	300 nm	1.20 eV

[0341] 在以下描述的实验装置中,表面电极与电流测量计 (Keithley) 直接连接,没有外部电阻性负载。可进一步使具有不同功函的表面电极的微粒结构改性,如下所述。

[0342] 实验 II

[0343] 方法

[0344] 在此实验中,使用干燥环境中的电热改性。

[0345] 将根据本发明的某些实施方式制备的微粒结构插入将在下面详细描述的实验装置。简单地说,在结构的外侧上施加绝对值为 1000V 的正电压或负电压,而另一侧接地。典型地,当测量电流时,由于在实验阶段接地,所以对结构的侧面施加负电压 (见实例 7 以得到细节)。

[0346] 可将此实验分成三个阶段:加热、稳定温度和冷却。在加热阶段的过程中,可在施加电压的同时升高温度。在一些情况中,当增加温度时减小电压,以防止结构的电击穿。稳定温度阶段可持续 24 小时,此时,可在样本处于 800℃ 的恒定温度的同时在结构电极上施加 1000V 的电压。在冷却阶段的过程中,将温度逐渐降低至大约 20 至 25℃ 的环境条件或其他所需工作温度,典型地在室温至 200℃ 之间。

[0347] 对直至 24 小时的不同时间周期,在结构上保持 1000V 的电势差,同时,将结构保持在 800℃ 的温度。电压和温度在改性期间是恒定的或随着时间改变。在后一种情况中,通常在最低温度下施加更高的电压。可在加热期间施加电压,在该情况中,当增加温度时减小电压,或者,一旦微粒结构达到最高所需温度便可施加电压。在任何情况中,在冷却期间施加

电压,并当减小温度时增加电压。温度减小和电压增加可同时出现。在真空条件中执行实验(最多 10^{-2} mbar 的压力)。在一些实验中,仅在冷却过程中施加电压,并且,在一些实验中,当温度逐渐减小至环境条件(通常大约 20 至 25℃)或其他所需工作温度(例如如以下实例中对电流测量示出的)时,在加热和冷却期间施加电压。

[0348] 在本实验中,使用原位的微粒结构(如实例 4 中制备的)和涂布的微粒结构(如实例 5 中制备的)。

[0349] 结果

[0350] 在表 7 中列出了如此制备的改性微粒结构的所选实例。以下给出的结构由具有大约 $1\mu\text{m}$ (表 7 中的条目 1)和 100nm(条目 2 至 7)的单独微粒厚度的玻璃薄片和具有 300nm(条目 8)的单独微粒厚度的涂有硅石的铝片制成。通过施加范围从 11 吨到 13 吨的压力来制备这些结构,如实例 4 中描述的,并且这些结构具有大约 1mm 的总厚度。表 7 表示相应结构的每侧的涂层的类型和改性条件:电压(V)、温度(℃)和持续时间(小时)。在时间列中,左边的值指的是加热和使得结构处于所需改性温度(或其范围)的稳定阶段的持续时间。右边的值指的是仅当在此阶段连续施加电势差时的冷却阶段的持续时间。“NR”表示在稳定最大激活温度结束后不再施加电压。在侧面 2 接地时,对结构的侧面 1 施加正电压。在测量实验中(见实例 7),侧面 1 接地,而侧面 2 与测量仪器连接。

[0351] 表 7

[0352]

序号	包括..... 的结构	侧面 1	侧面 2	所施加的 电压[V]	温度 [°C]	加热 / 冷却 时间 [小时]
1	1 μm 玻璃薄片	Al	Al	-100 V	400 °C	0.5 / 2.0
2	100 nm 玻璃薄片	Al	Al	-500 V	710 °C	3.0 / 8.0
3	100 nm 玻璃薄片	Al	Al	-500 V	700 °C	14.0 / NR
4	100 nm 玻璃薄片	Al	Al	-400 V	780 °C	3.0 / 8.0
5	100 nm 玻璃薄片	Al	Al	-1,000 to -350 V	200 to 800 °C	3.0 / 8.0
6	100 nm 玻璃薄片	W	Mo	-400 V	780 °C	3.0 / 8.0
7	100 nm 玻璃薄片	Cr	Cr	-1,000 V	600 °C	14.0 / 8.0
8	300 nm 涂有硅石 的铝片	Au	Au	-200 V	600 °C	2.0 / 2.0

[0353] 不希望限制于任何特定理论,相信在结构上施加的电场会在微粒的绝缘部分内产生稳定的内部电极化。通过在外部施加的电场的方向上的离子的移动和/或分子的极化来建立此极化。换句话说,此改性技术在在其电荷可转移性方面最初对称的微粒中产生稳定偶极极化或定向。可认为这种效应与在驻极体(electret)的制备中观察到的效应相似。由于在没有外来化学品(例如电话活性物质)时在真空中执行改性,所以假设仅使微粒的内部或表面附近的特性改性。

[0354] 实验 III

[0355] 方法

[0356] 在此实验中,使用液体和气体环境中的电化学改性。

[0357] 如实例 4 中描述地制备一些受到本实验中的电化学改性的微粒结构。将该结构切割成具有大约 50mm 或更小的直径的圆盘的形状。在不切割的情况下使用在机械保持件中制备的结构。在其厚度方向上移除所制造的微粒结构的边缘,这增加了微粒结构的内部对改性流体的暴露。

[0358] 液体环境中的电化学改性

[0359] 对于液体电化学改性,在本实验中使用的液体载体包括超纯双蒸水和高纯度(例如高于 99%)的有机溶剂中的至少一种,所述有机溶剂包括苯、氯仿、二甲亚砜(DMSO)、乙醇、己烷、异丙醇(IPA)和甲醇。在一些情况中,液体载体还包括至少一种辅助电活性物质。

[0360] 为了方便,对这些电活性物质中的一部分分配代号(T-No),在典型来源的名称边上的括号中表示。电活性物质包括:盐,例如乙酸铯($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Cs}$)、硫酸锰(MnSO_4)、氯化镍(NiCl_2)、硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)、稀土新癸酸盐和柯赫酸盐(T-4;例如提供为 OMG 的 6% 的稀土 TEN-CEM®)、2-乙基己酸铈(例如提供为 OMG 的 10% 的铈 HYDRO-CEM® (T-5) 或 12% 的铈 HEX-CEM® (T-1116))、羧酸锰(T-25;例如丙酸锰和新癸酸锰,提供为 OMG 的锰 HYDRO-CURE®)、2-乙基己酸钕(T-1137;例如提供为 OMG 的 NEO-CEM®)、硼酸新癸酸钴络合物(T-1111;例如提供为 OMG 的 ULTRA-DRI 360D);染料,例如Basonyl® blau 636(BASF)、Flexo Black 和甲基紫 2B;氧化物,例如异丙氧化钛($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)、甲醇镁($\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$)和氧化镍(NiO);单体,例如吡咯和表面活性剂,例如(双(十三基)磺基琥珀酸)₂钡(T-29;其中,从(双(十三基)磺基琥珀酸)钠获得该盐 $\text{C}_{30}\text{H}_{57}\text{O}_7\text{S}^-$ 的磺基琥珀酸根部分(基团),例如提供为 Cytec 的气溶胶 TR-70)、磺基琥珀酸二辛基钠(T-39; $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{NaS}$,例如提供为 Cytec 的气溶胶 OT-100)。

[0361] 当相关时,使每种辅助电活性物质以 30% 的重量百分比悬浮或溶解在相关液体载体中。在一些情况中,用适当的酸或碱使液体载体的 pH 改性。例如,将氯化镍以 300g/L 的浓度溶解在用 30g/L 的硼酸(H_3BO_3)酸化的水中。从 OMG 购买的金属盐的原始溶液通常作为赋形剂包含不可忽略的量的表面活性剂和/或有机溶剂。类似地,表面活性剂 T-29 的原始溶液可以 5.5% 的重量浓度在 Isopar® L 中获得。因此,如果使用不止一种电活性物质,则包括 0.2% 的电活性物质的改性液体介质也最终包含少量的表面活性剂或不同的有机溶剂。

[0362] 将微粒结构放在将在图 7 和实例 7 中描述的实验装置的腔室 601 中。一旦放在作为保持件的内部加热器的表面上,允许该结构在环境温度下通过毛细管作用吸收改性液体介质(即具有或没有辅助电活性物质的液体载体),直至 30 分钟。一旦液体介质完全渗透微粒间空隙,便轻轻地擦去湿润结构中的多余液体(如果有的话),并固定在内部加热器与腔室中的导电弹簧-弹簧的触点之间。

[0363] 通过在微粒结构的下侧(见下面的 613)或上侧(见下面的 621)上施加 1000V 的电压来产生电场,相对侧接地。在 600°C 的温度下执行此液体改性,持续直至 14 小时。用实验装置的内部加热器设置温度。在改性后,在 200°C 的 T_m 下整夜排空腔室,以去除改性液体,同时继续施加外部电压。

[0364] 一些样本的制备包括在初始改性后的退火步骤。对于在机械保持件中制备的某些微粒结构,是这样一种情况。包括具有 100nm 的平均厚度的未涂布的铝片和具有 20nm 的平

均大小的硅石隔离物（小片重量的0.5%的隔离物）的这种结构首先由改性流体充满，并使其在60℃的温度下受到所需电压，持续直至15分钟的时间。然后，排空腔室以去除剩余的改性液体。将 T_{in} 的温度升高直至300℃，以将涂层退火直至大约20分钟，在此过程中，连续地施加所需电压。此过程用于包括金属盐或氧化物的电活性物质（见表8的条目28-34）。

[0365] 例如，对于镍活化，改性流体在二甲亚砜（DMSO；MP 生物学）中包含0.2M的六水氯化镍（ $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ；MP 生物学）。对于 TiO_2 或MgO活化，改性流体由以下物质组成：均从Sigma Aldrich购买的分别0.5gr的异丙氧化钛（ $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ ）或甲醇镁（ $Mg(OCH_3)_2$ ），2ml的双蒸水和溶解在250ml乙醇中的15μl的硝酸（ HNO_3 ）。在一个实验中，对10ml的之前描述的异丙氧化钛溶液增加1ml的含水的0.01M的氯化钾（KCL；Sigma Aldrich），以增加涂层电导率。对于NiO活化，使用包含0.2M的六水硝酸镍（ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ；Sigma Aldrich）和0.2M的六亚甲基四胺（ $(CH_2)_6N_4$ ；Sigma Aldrich）的水溶液。对于 MnO_2 沉积，使用0.2M的一水硫酸锰（ $MnSO_4 \cdot H_2O$ ；Sigma Aldrich）的水溶液。对于聚吡咯沉积，使用包括0.1M的吡咯和0.1M的对甲基苯磺酸（p-TS）。在表8中示出了所施加的电压的振幅和改性的持续时间。

[0366] 气体环境中的电化学改性

[0367] 对于气体电化学改性，在本实验中使用的改性气体包括二氧化氮（ NO_2 ）、三氟化氮（ NF_3 ）和氯化氢（HCl）。将例如如实例4所述制备的微粒结构首先放在腔室601中，并固定在内部加热器的表面（见下面的605）和导电弹簧-弹簧（见下面的623）之间。密封并排空腔室，施加电压，在该阶段，以所需压力喷射改性气体。在200℃的预定温度下执行表面改性，特定地持续直至2小时，同时在结构上施加600V的电压。在一些情况中，在改性过程中还打开外部加热器。

[0368] 结果

[0369] 在表8中列出了电化学改性的微粒结构的所选实例。除非另外说明，否则改性流体（气体或液体）中的电活性物质（例如盐、染料、氧化物、单体和表面活性剂）的浓度以总组成的重量百分比提供或以摩尔浓度提供。当组合使用时，分子量或摩尔浓度涉及每种电活性物质，并且，用相同的分子量或摩尔单位来表示不同化学品之间的比例。除非另外说明，否则所使用的有机溶剂至少是99%纯度的。当改性流体包括不止一种流体时，用体积表示不同流体之间的比例。

[0370] 表8中的负电压表示，在底电极（见下面的613）上施加电压，而正电压表示，在上电极（见下面的621）上施加电压，其中，相对侧接地。在电流测量实验中（见实例7），底电极接地，上电极与外部电路连接。在表8中，20至25℃的温度表示不加热，其他温度表示通过将实验装置（见图7）的内部和/或外部加热器设置在表示为 T_{in} 和 T_{ex} 的温度下而在电化学改性的过程中加热结构。除非另外说明，否则表8中报告的值涉及电化学改性过程中的 T_{in} 。受到液体环境中的电化学改性的结构被报告在第1至第34项，并受到气体环境中的电化学改性的结构被报告在第35至第38项。当相关时，Ann.表示退火条件（例如持续时间）。

[0371] 表8

[0372]

序号	包括	侧面 1/ 侧面 2 613/ 621	改性流体	所施加 的电压 [V]	温度 [°C]	时间 [小时]
1	300 nm 的涂有硅石 的铝片	NR / NR	苯	200 V	20-25 °C	2.0
2	300 nm 的涂有硅石 的铝片	NR / NR	氯仿	200 V	20-25 °C	2.0
3	300 nm 的涂有硅石 的铝片	NR / NR	甲醇	200 V	20-25 °C	2.0
4	100 nm 玻璃薄片	Cr/Cr	IPA:H ₂ O 中 0.1% 的 乙酸铈 (4:1)	-330 to - 50 V	20-25 °C	3.0
5	100 nm 玻璃薄片	Cr/Cr	IPA:H ₂ O 中 0.1% 的 乙酸铈 (4:1)	-1,000 V	600 °C	14.0
6	300 nm 的涂有硅石 的铝片	NR / NR	己烷中 0.1% 的 T-5	300 V	20-25 °C	2.0
7	300 nm 的涂有硅石	NR / NR	己烷中 0.1% 的 T-25	300 V	20-25 °C	2.0

[0373]

序号	包括..... 的结构	侧面 1/ 侧面 2 613/ 621	改性流体	所施加的 电压 [V]	温度 [°C]	时间 [小时]
	的铝片					
8	300 nm 的涂有硅石 的铝片	NR / NR	己烷中 0.1% 的 T-29	300 V	20-25 °C	2.0
9	300 nm 的涂有硅石 的铝片	NR / NR	己烷中 0.1% 的 T-39	300 V	20-25 °C	2.0
10	300 nm 的涂有硅石 的铝片	NR / NR	己烷中 0.1% 的 T-5:T-29 (1:1)	300 V	20-25 °C	2.0
11	300 nm 的涂有硅石 的铝片	NR / NR	己烷中 0.1% 的 T-5:T-39 (1:1)	300 V	20-25 °C	2.0
12	300 nm 的涂有硅石 的铝片	NR / NR	己烷中 0.1% 的 T-25:T-29 (1:1)	300 V	20-25 °C	2.0
13	300 nm 的涂有硅石 的铝片	NR / NR	己烷中 0.1% 的 T-25:T-39 (1:1)	300 V	20-25 °C	2.0
14	300 nm 的涂有硅石 的铝片	NR / NR	氯仿中 0.1% 的甲基紫	100 V	20-25 °C	0.5
15	300 nm 的涂有硅石 的铝片	NR / NR	氯仿中 0.1% 的 Basonyl® blau 636	100 V	20-25 °C	0.5
16	300 nm 的涂有硅石 的铝片	NR / NR	氯仿中 0.1% 的 Flexo black	100 V	20-25 °C	0.5
17	300 nm 的涂有硅石 的铝片	Pd-Au / Pd- Au	己烷中 0.1% 的 T-25:T-39 (1:1)	300 V	20-25 °C	2.0
18	300 nm 的涂有硅石 的铝片	Pd-Au / Pd- Au	己烷中 0.1% 的 T-39:T-1111 (1:1)	300 V	20-25 °C	2.0
19	300 nm 的涂有硅石 的铝片	Pd-Au / Pd- Au	己烷中 0.1% 的 T-39:T-1137 (1:1)	200 V	20-25 °C	2.0
20	300 nm 的涂有硅石 的铝片	Pd-Au / Pd- Au	己烷中 0.1% 的 T-29:T-1116 (1:1)	200 V	20-25 °C	2.0
21	300 nm 的涂有硅石 的铝片	Pd-Au / Pd- Au	己烷中 0.1% 的 T-39:T-1116 (1:1)	200 V	20-25 °C	2.0
22	300 nm 的涂有硅石	Pd-Au / Pd-	己烷中 0.1% 的 T-4:T-29	200 V	20-25 °C	2.0

[0374]

序号	包括..... 的结构	侧面 1/ 侧面 2 613/ 621	改性流体	所施加的 电压 [V]	温度 [°C]	时间 [小时]
	的铝片	Au	(1:1)			
23	300 nm 的涂有硅石 的铝片	Pd-Au / Pd- Au	己烷中 0.1% 的 T-4:T-39 (1:1)	200 V	20-25 °C	2.0
24	300 nm 的涂有硅石 的铝片	Pd-Au / Pd- Au	己烷中 0.1% 的 T-5:T-29 (1:1)	200 V	20-25 °C	2.0
25	300 nm 的涂有硅石 的铝片	Pd-Au / Pd- Au	己烷中 0.1% 的 T-5:T-39 (1:1)	200 V	20-25 °C	2.0
26	300 nm 的涂有硅石的 铝片 - 机械支持	Al/Al	己烷: 氯仿 (1:1) 中 0.1% 的 T-5:T-29 (1:1)	-200 V	20-25 °C	2.0
27	3 nm 的 GO 薄片 和 35 nm 的 硅石隔离物	Cr/Cr	水中的 300 g/L 的 NiCl_2 + 30 g/L 的硼酸	-2V	T_{In} 30 °C T_{Ex} 30 °C	1.75
28	100 nm 的铝片 +20 nm 的硅石 隔离物 - 机械支持	Al/Al	DMSO 中的 40 g/L 的 NiCl_2	-30 V	T_{In} 60 °C and annealing at T_{In} 300 °C	0.1 + 0.3 ann.
29	100 nm 的铝片 +20 nm 的硅石 隔离物 - 机械支持	Al/Al	乙醇中的 $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	-30 V	T_{In} 60 °C and annealing at T_{In} 300 °C	0.1 + 0.3 ann.
30	100 nm 的铝片 +20 nm 的硅石 隔离物 - 机械支持	Al/Al	乙醇中的 $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ + 水中的 0.01 M 的 KCl	-30 V	T_{In} 60 °C and annealing at T_{In} 300 °C	0.1 + 0.3 ann.
31	100 nm 的铝片 +20 nm 的硅石 隔离物 - 机械支持	Al/Al	乙醇中的 $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$	-30 V	T_{In} 60 °C and annealing at T_{In} 300 °C	0.1 + 0.3 ann.
32	100 nm 的铝片 +20 nm 的硅石 隔离物 - 机械支持	Al/Al	水中的 0.2M 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 0.2M $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	-3 V	T_{In} 50 °C and annealing at T_{In} 260 °C	0.1 + 0.3 ann.
33	100 nm 的铝片 +20 nm 的硅石 隔离物 - 机械支持	Al/Al	水中的 0.2M 的 MnSO_4	-10 V	T_{In} NA	0.25
34	100 nm 的铝片 +	Al/Al	水中的 0.1 M	-6 V	T_{In} 40 °C	0.25

[0375]

序号	包括..... 的结构	侧面 1/ 侧面 2 613/ 621	改性流体	所施加的 电压 [V]	温度 [°C]	时间 [小时]
	20 nm 的硅石 隔离物 - 机械支持		的吡咯 + 0.1 M 的 Na-pTS			
35	300 nm 的涂有硅石 的铝片	NR / NR	200 mbar 下的 NO ₂	-600 V	T _{in} 200 °C T _{Ex} NA	1.0
36	3 nm 的 GO 薄片	Al/Al	235 mbar 下的 NO ₂	-5 V	T _{in} 50 °C T _{Ex} 40 °C	1.5
37	3 nm 的 GO 薄片 和 1.5 nm 的 POSS 隔离物	Al/Al	300 mbar 下的 HCl	-2 V	T _{in} 40 °C T _{Ex} 40 °C	2.0
38	金云母	Al/Au	200 mbar 下的 NF ₃	-200 V	T _{in} 400 °C T _{Ex} 150 °C	0.5

[0376] 在涉及在根据本发明的各种示例性实施方式的装置中电产生的实验中,使用由上述方法改性的部分微粒结构。在下面的实例 7 中详细描述了这些实验。

[0377] 实验 7

[0378] 通过气体分子的热运动产生电流

[0379] 本实例描述了根据本发明的一些实施方式执行的实验,通过微粒结构内的相邻小片的表面之间的气体分子的热运动产生电流。在下述实验中,用不导电的隔离物或其表面上的向外突出的粗糙特征保持各个小片分离。用这些小片制备的微粒结构的最外层的表面是裸露的,或是用相同或不同材料改性的。

[0380] 装置

[0381] 在图 7 中示意性地示出了在本实例的所有实验中使用的实验装置。此装置用于测量电流和电压,对于在那些测量之前的电化学和电热改性技术(见实例 6 中的实验 II 和 III),具有下述微小变化。

[0382] 实验发生在可密封的不锈钢腔室 601(AISI 316)内。将微粒结构 603 定位在内部加热器 607 的电绝缘陶瓷界面 605 上。经由连接线 611 将控制器 609(陶瓷——直至 1200°C 的可控样本加热器)与加热器 607 连接。

[0383] 在电化学和电热改性过程中,经由与功率和电量计 617(Trek Model 615A-1) 连接的连接线 615 将微粒结构 603 连接在第一侧 613 上,并经由与地面 625 连接的导电弹簧 623 将其连接在第二侧 621 上。导电弹簧 623 由钢琴丝(music wire)高碳钢制成,并定位在微粒结构 603 的上方。

[0384] 在测量电流和电压的过程中,微粒结构 603 的侧面 613 接地至 619,并且,侧面 621 通过腔室 601 的上壁中的电馈通与外部静电计 627(Keithley 6517A) 连接。

[0385] 校准该静电计,并且其显示小于 ±1% 的高精度的读数。虽然结构的外侧 613 和 621 在空间中可具有任何其他位置和方向,但是,在以下描述中,按照实验装置的示意图,侧面 613 可互换地称作下侧或底侧,侧面 621 可互换地称作上侧或顶侧。

[0386] 在一个或多个侧面 613 和 621 由涂有较差体积电导率的材料制成的实验中,将由导电材料制成的重叠圆盘(通常是由 AL6061-T4 制成并具有 50mm 的直径和 12mm 的厚度的

铝盘)放在结构 603 的下方或上方,以确保经由 615 和 / 或 623 与外部电路的连通性。

[0387] 腔室 601 的形状是圆柱形的,具有大约 8.5cm 的平均直径、大约 7cm 的高度、大约 0.17cm 厚的壁部,以及大约 400cm³ 的气体容量。腔室由耐腐蚀低除气 (low-outgassing) 材料制造并且是电解抛光的。其零件和通过 O 形环的连接适于至少保持操作真空和温度条件。腔室 601 设置有用于将气体喷入腔室的入口 629、631 和 633,以及被构造为经由真空泵 637 (Boc Edwards, XDS10 ;可选地与第二真空泵 Boc Edwards, EXT-255H Turbo 串联) 将气体从腔室排出。在注气和排气时控制腔室 601 内的压力。用压力计 (BOC Edwards, 主动数字控制器, 具有测量型号 APG100-XLC, ASG2000mbar, 以及 WRG-SL, 每个 WRG-SL 覆盖压力测量范围内的不同部分) 监测压力。在各种压力下进行实验,在 10⁻¹⁰ 至 8 巴的范围内。

[0388] 以两种方式控制实验过程中的温度:经由内部加热器 605 和控制器 607 控制该结构 603 的温度 T_{in},并通过外部条带式加热器(未示出)控制腔室 601 的温度 T_{ex}。在各种内部和外部温度下进行实验,均用于改性目的,当相关时,用于测量目的。特别地,将 T_{in} 从 25℃ 改变成 800℃,并将 T_{ex} 从大约 25℃ 改变成大约 200℃。用 k 型热电偶和控制器 641 (Eurotherm 2216e) 监测 T_{in} 和 T_{ex}。

[0389] 在初步实验中建立:将微粒结构 603 的两侧 613 和 621 与热电偶连接,当仅(经由加热器 605) 进行内部加热且切断外部加热时,在存在气体的情况中,侧面 613 和 621 之间的温差可以忽略。特别地,侧面 613 的开尔文温度比侧面 621 的开尔文温度仅仅高 1%。如从以下结果部分中证明的,在真空中,没有超过噪声电平的电,并仅在存在气体时观察到可测量的电流。

[0390] 因为在此实验中监测的信号基本低于 1mA,所以一旦不再需要,便使任何可能影响记录的信号并在测量时不再是必要的装置断开。例如,一旦达到并测量到所需稳定压力,便断开压力计。

[0391] 材料

[0392] 下述实验用于具有较高电导率(高于 10³S/m)、较差电导率(低于 10⁻⁹S/m) 或中间电导率(在 10⁻⁹ 和 10³S/m 之间) 的结构 603 的材料。一些实验中,微粒结构包括隔离物。制备并可选地溅射和 / 或改性微粒结构,如之前在实例 5 至 7 中描述的。假设,当外部涂层相同时,如果有的话,那么其在破坏结构的初始对称性方面没有什么作用,并且其作用仅是对外部电路提供电连通性。

[0393] 方法

[0394] 从直径直至大约 50mm 的圆盘切割出部分的微粒结构 603,如上面进一步详细描述。去除圆周边缘以改进均匀性,如此前描述的。用 Wavetek Meterman DM28XT 万用表(未示出)测量该结构 603 的两侧 613 和 621 之间的电阻。电阻始终高于 2 千兆欧,证明结构内没有明显的电短路。

[0395] 在每个实验前根据以下过程排空腔室 601。密封腔室,施加真空至少 1 小时(至最多 10⁻² 巴的基线压力),同时在大多数情况中,用内部加热器 607 将微粒结构加热至至少 100℃,以去除剩余的湿气。在高真空中周期性地整夜清空腔室,同时加热至 150℃ 的 T_{ex},以进一步消除从实验装置之间的腔壁除气时的污染的可能性。通过确保稳定的基线压力 P_b 和大约为零的基线电流 i_b,检验实验装置的稳定性。除非另外说明,否则 P_b 小于 10⁻² 巴, i_b 小于 0.1pA。

[0396] 对于每个实验,改变并监测以下参数:(i) 供应至之前排空的腔室中的气体的类型,(ii) 腔室中的压力(P),(iii) 内部加热器的温度(T_{in}),以及(iv) 腔壁的温度(T_{ex})。所使用的气体至少是 99.9% 纯的,并由 BOC 气体公司供应。

[0397] 对于每组参数,以每秒大约 1 次测量的采样速度测量并记录所产生的通过结构的电流或电压。由于一个实验的典型时标是 10 至 50 小时,所以每次运行进行 10^4 至 10^5 次测量。因此,实验的统计误差是比较小的。

[0398] 当相关时,在 IV 扫描中测量开路电压 V_{oc} ,如下所述。将结构的底侧 613 与电压源(Yokogawa 7651) 连接,该电压源以 1mV/s 的速度而施加范围从 -3V 到 +3V 的电压。在结构的上侧 621 上测量产生的电流,并当稳定 30 秒时加以记录。画出所测量的电流(I) 与所施加的电压(V) 之间的关系,并且在零电流时从 IV 曲线找回 V_{oc} 的值。

[0399] 结果

[0400] 下面,在表 9 和表 10 中大体总结了结果,并在图 8 至图 11 中图示了部分结果的曲线图显示。

[0401] 实验 I

[0402] 图 8 示出了如在实验中测量的所测量的电流(Amp) 与时间(s) 的函数关系,与表 10 中的 1 号至 5 号条目相应。在图的上部中表示了每个时间间隔的内部温度。如图 8 所示,在 80°C 的初始温度下,真空中的基线电流是可忽略的, 10^{-14} Amp。在 250 秒时喷入氦气后,电流增加至 7pA。当大约 2 小时 39 分后,内部温度 T_{in} 增加至 100°C,电流进一步增加至 26pA。当大约 1 小时后 T_{in} 增加至 120°C 时(这使电流达到大约 74pA),进一步确定此温度依赖性。半小时后,温度减小至 80°C,在此阶段,电流减小至 6pA,接近于在此相同温度下的其之前的 7pA 的值,从而建立信号的可重复性。实验开始后大约 5 小时 20 分,排空腔室以确定,电流取决于在结构内气体的存在,并且内部温度减小至 40°C。当真空中的电流达到 0.5pA 时,在 1200mbar 下喷入氦气,并且,在瞬时峰值后,测量 40°C 下的电流。虽然 0.06pA 的测量值较低,但是其高于大约 0.01pA 的基线。

[0403] 此实验确定,根据本发明的一些实施方式的微粒结构在存在气体介质的情况下产生电流。在本实验中,各个小片由具有较差电导率的材料制成(100nm 的玻璃薄片)。对该结构进行了两种类型的改性技术:(a) 结构的外表面涂有不同材料,钨和钼,以及(b) 使涂布结构在高温下受到电场作用(780°C 下 -400V,见表 7 中的条目 6)。根据由气体分子的热运动产生的电流的预测,电流的产生取决于气体介质的存在及其随着增加的温度而增加的电平。在此结构中,电流方向是正的,表示钨和具有相同内部方向的薄片的表面用作电子受体,而钼和具有相同内部方向的薄片的表面用作电子供体。

[0404] 电流取决于温度的这一事实与本发明人发现的气体媒介电荷转移机制是一致的。

[0405] 实验 II

[0406] 图 9 示出了如在实验中测量的所测量的电流的绝对值(安培) 与温度(°C) 的函数关系,与表 10 中的 6 号至 11 号以及 21 号至 22 号条目相应。用在相关形状边上表示的字母标出每个实验。在图 9 中,(a) 菱形与具有包括 100nm 的玻璃薄片的电热改性的涂有铝的结构实验相应,(b) 实心圆形与具有包括 1 μ m 的玻璃薄片的电热改性的涂有铝的结构实验相应,(c) 正方形与具有包括 100nm 的玻璃薄片的涂有钛/钼的结构实验相应,其改性由 ΔWF 产生,(d) 实心三角形与具有包括 300nm 的涂有硅石的铝片的未涂布的结构

的实验相应,用 NO_2 气体使该结构电化学改性,(e) 加号与具有包括 300nm 的涂有硅石的铝片的未涂布的结构实验相应,用苯使该结构电化学改性,(f) 十字形与具有包括 100nm 的玻璃薄片的电热激活的涂有钨-钼的结构实验相应,(g) 空心圆形与具有包括 3nm 的 GO 薄片的涂有铝的结构实验相应,用 NO_2 气体使该结构电化学改性,以及 (h) 空心三角形与具有包括由 POSS 隔离物隔开的 3nm 的 GO 薄片的涂有铝的结构实验相应,用 HCl 气体使该结构电化学改性。

[0407] 图 9 证明,所有测试的改性技术适于制备用于产生电的微粒结构。发明人相信,此能量产生以气体分子在具有不同电荷可转移性的相对表面之间的微粒间空隙中的热运动为基础。由于未改性的结构在其电荷可转移性方面基本上是对称的,所以此实验的结果证实了,根据本发明的一些实施方式的改性方法打破了对称性,使得微粒的相对表面具有不同的电荷可转移性。

[0408] 对于改性过程的作用的这种说明进一步由线段 (e) 的受控结果支持。在未受到改性的结构上测量的电流具有相反的方向,并在所有温度下比在受到改性的结构上测量的电流低至少大约 6 倍(数据未示出)。此外,与在相同条件下显示 +0.18V 的 V_{oc} 的改性结构相比,在未改性结构上测量的开路电压是可忽略的,在大约 40°C 下是 -0.04V。

[0409] 图 9 证明,所测电流的温度依赖性通常是相似的,并是大约指数的,与用于使微粒改性的技术无关。加热方法(线段 (a) 中的外部加热和线段 (b) 至 (h) 中的内部加热)不会影响温度依赖性。这表示,所测电流不从当仅加热下侧时可能存在于结构上的任何微小的温度梯度产生,而是从气体本身的热能产生。

[0410] 实验(见线段 (a) 和 (d))的结果证明,改性的微粒结构可在室温下产生大于噪声电平的足够的可测量电流。此外,外延图 9 中的任何曲线表明,可在室温或低于室温的温度下从改性的微粒结构获得高于噪声电平的足够可测量电流。实验(见线段 (d) 和 (e))的结果证明,微粒结构并非必须涂布在其外侧上,也可在本发明中使用。实验的结果进一步证明,本发明的微粒结构可包括隔离物(见线段 (h))。

[0411] 实验 III

[0412] 下面在表 9 中给出了如在外部改性的微粒结构的连接侧上测量的 75°C 的 T_{in} 下的归一化电流(pAmp)和平均 V_{oc} (V)的代表性实例。在表 9 的实验中,如实例 4 所述制备微粒结构,并如实例 5 所述进行涂布。在改性前,相对的微粒表面是对称的(即,在其电荷可转移性方面彼此相似)。将微粒结构插入实验装置的腔室,在接地加热器 605 和导电弹簧 623 之间。将加热器设置为 45°C 的 T_{in} ,并将腔室在 6 小时内排空至 10^{-4} mbar 的真空。对腔室不施加外部热量。在排空后,以 1100mbar 的压力喷射氦气。如前所述,在真空中和在存在气体介质时测量电流和开路电压(V_{oc})。然后逐渐升高内部加热器的温度,并在 60、75、90、105 和 150°C 的 T_{in} 下重复测量。涂布于具有相同材料(钼)的两个外侧上的测试结构用作控制装置。

[0413] 包括两个蚀刻于其面对侧上并用不同金属溅射于其最外侧上的玻璃盖片(直径 50mm、厚度 130 μm)等离子体的非微粒结构用于与微粒结构相比较。在面对的玻璃表面之间不使用隔离物,并用玻璃透镜(50nm)的波纹确定间隙的大小。由此制备的双玻璃透镜的外涂层的性质和厚度如下所述,并在括号中提供所测量的 ΔWF 。将第一指定涂层与 621 连接,并将第二指定涂层接地至 613 :GD 220nm/Al 200nm(+0.25eV) ;Al 200nm/Cr

200nm(-0.20eV);Gd 220nm/Ni 200nm(-0.75eV);以及 Al 200nm/Ni 200nm(-1.00eV)。在腔室排空后,在 160℃的 T_{in} 和 1100mbar 氦气的压力下测试这些双玻璃透镜结构(大约 260 μ m 的总厚度)。

[0414] 将表 9 中的电流值认为是正规化(normalized)的,因为其代表在存在气体时测量的值减去基线真空值。表 9 的 V_{oc} 值代表在真空中和在存在气体时进行的测量的平均值,因为 V_{oc} 不会被此参数影响。表 9 中的另一参数是 ΔWF ,被定义为 WF_1-WF_2 。此参数表示连接侧(621)的功函 WF_1 和接地侧(613)的功函 WF_2 之间的差。在表 9 中,“NA”表示特定条目的数据是无法获得的。

[0415] 表 9

[0416]

序号	包括.....的结构	接地侧 613	连接侧 621	ΔWF [eV]	V_{oc} [eV]	I [pA]
1	100 nm 玻璃薄片	Mo	Mo	0.00 eV	0.01 V	+0.6 pA
2	100 nm 玻璃薄片	Ni	Al	-0.80 eV	-0.71 V	-49.0 pA
3	100 nm 玻璃薄片	Ti	Mn	0.05 eV	+0.07 V	+1.5 pA
4	100 nm 玻璃薄片	Mo	Mn	-0.50 eV	-0.35 V	-28.5 pA
5	100 nm 玻璃薄片	Ti	Mo	+0.45 eV	+0.47 V	+22.0 pA
6	100 nm 玻璃薄片	Mo	Ni	0.00 eV	+0.01 V	+0.4 pA
7	100 nm 玻璃薄片	Mn	Ni	+0.50 eV	+0.35 V	+14.5 pA
8	100 nm 玻璃薄片	Ni	Ti	-0.45 eV	-0.50 V	-36.5 pA
9	3 nm GO 薄膜	Al	Ni	0.80 eV	+0.01 V	+6 nA
10	300 nm 涂有硅石的铝片	Pd/Au	Pt	-0.20 eV	-0.24 V	-50 pA
11	金云母	Al	Au	1.20 eV	0.8 V	1 pA
12	膨胀性蛭石	Al	Au	1.20 eV	0.7 V	4 pA

[0417] 表 9 证明了 ΔWF 和所测 V_{oc} 之间的相互关系。通过气体分子与微粒表面的相互作用而使其带电。外部电极之间的功函产生施加于整个微粒结构上的电场。因此,部分带电气体分子沿着电场朝着相对的微粒表面漂移,实现电荷朝着收集电荷的外部电极的逐渐漂移,从而确保通过结构的电流流动。在开路模式中,在微粒结构上的电势继续增加,直到各个微粒的带电表面产生的电场与两个电极的功函差产生的电场抵消为止。此条件导致这样的情况: V_{oc} 大约等于 ΔWF 。数据进一步表明,对于给定对的材料,所测 V_{oc} 值通常是附加的(例如见表 9 的 4 号,6 号和 7 号条目)。电压是附加的事实证实了,测量结果由出现在结构内的气体媒介电荷转移而产生,而不是由外部电路产生。

[0418] 图 10 示出了如对微粒结构测量的在氦气中测量的电流(pA)与 V_{oc} (V) 的函数关系,如实例 4 中详细描述地制备并如实例 5 中描述地涂布所述微粒结构。在图 10 中,每个符号与施加于结构上的不同内部温度相应,而对于给定符号,每个点与包围在特定电极对之间的不同结构相应,如由不同的 V_{oc} 值表示。还示出了对每个温度计算的线性配合。直线(a)与 45℃的 T_{in} 相应,其中,每个菱形与具有一对不同的外涂层的不同结构相应,直线(b)和正方形与 60℃相应,直线(c)和三角形与 75℃相应,直线(d)和十字形与 90℃相应,直线(e)和加号与 105℃相应。与 150℃的 T_{in} 相应的点在毫微安培范围内,因此未在图 12 中示

出。在下面的表 10 中将在 150°C 的 T_{in} 下测量的电流报告为 12 号至 20 号条目,并将用包围在不同功函的电极结构之间的其他微粒结构获得的附加结果表示为表 10 中的 8 号以及 46 至 47 号条目。

[0419] 图 10 示出了所测电流和 V_{oc} (其本身与 ΔWF 成正比) 之间的良好的相互关系。此外,如上面已经示出的,所测电流随着温度上升。在所显示的温度范围 ($45\text{--}105^{\circ}\text{C}$) 之外, V_{oc} 保持相对稳定,具有小于 20% 的较小变化 (数据未示出)。

[0420] 本发明人发现,由两个平面玻璃盖片制成的结构产生比由相似材料制成的微粒结构相对低的电流,受到可比较的 ΔWF 或经历相似的 V_{oc} 的作用。例如,在外部涂有 Al/Gd 的双玻透镜在 160°C 下显示 $+0.36\text{V}$ 的 V_{oc} ,其可与在 75°C 下对在外部涂有 Mn/Ni 的玻璃薄片测量的 V_{oc} ($+0.35\text{V}$,见表 9 中的条目 7) 相比。然而,对双玻透镜测量的 $+4.8\text{pA}$ 的电流比对微粒结构测量的电流 ($+14.5\text{pA}$) 相对小,特别是考虑到以下事实:(a) 测量温度应在 160°C (平面) 下比在 75°C (微粒) 下具有有利的更高的电流,(b) 对于可比较的 V_{oc} ,作用在结构上的电场应比更薄结构中的强 (平面结构大约比微粒结构薄 4 倍)。

[0421] 类似地,在外部涂有 Ni/Gd 的双玻透镜显示 -0.72V 的 V_{oc} ,其可与对在外部涂有 Ni/Al 的相似的微粒结构测量的 V_{oc} (-0.71V ,见表 9 中的条目 2) 相当。然而,对双玻透镜测量的 -7.8pA 的电流再次比对微粒结构测量的电流 (-49.0pA) 相对小。在外部涂有 Al/Cr 的双玻透镜显示 -0.075V 的 V_{oc} ,其在大小上可与对在外部涂有 Ti/Mn 的相似的微粒结构测量的 V_{oc} ($+0.07\text{V}$,见表 9 中的条目 3) 相当。虽然在此情况中对双玻透镜测量的电流在绝对值上与对微粒结构测量的电流相似 (1.5pA),但是在明显更高的温度和更强的场 (每个间隙距离) 下实现这种相似性。在外部涂有 Ni/Al 的双玻透镜在 160°C 下显示 -1.0V 的 V_{oc} 和 -12.3pA 的电流。因此,对于给定条件,本实施方式的微粒结构产生的电流明显比将已经产生的电流高,具有包括两个或几个活性表面的结构。

[0422] 实验 IV

[0423] 图 11 示出了如在具有未涂布的微粒结构的实验中测量的电流 ($\times 10^{-11}\text{Amp}$) 与时间 ($\times 10^5\text{s}$) 的函数关系,微粒结构的厚度是大约 1.7mm ,由具有 300nm 的平均单独厚度的涂有硅石的铝片组成,并用纯 NO_2 气体而化学激活。实验的目的是研究电流方向上的结构定向的效果。在图的上部中表示了结构在每个时间间隔时的方向。如图 11 所示,用于第一方向的真空中的基线电流是可忽略的。在 t_{264300} 秒时喷射 NO_2 后,在喷气后典型地观察到的瞬时峰值后,电流增加至大约 20pA 。当排空腔室后大约 1 小时 40 分后 ($t_{270000}\text{s}$ 时),电流朝着基线电流回落。在建立此预期趋势后,但在电流变零之前,打开腔室。在腔室中去除、反转并替换该结构,在此反转方向上继续测量电流。然后排空腔室,这导致初始负电流朝着零基线减小。已经建立此预期趋势,在 t_{273700} 秒时喷射 NO_2 。在常见瞬时拾取后,将电流稳定在大约 -21pA 的值,与当结构处于其原始方向时之前观察到的电流相比,其具有相似的大小和相反的极性。

[0424] 在存在气体时和在排气过程中在两个方向上 (头部向上和尾部向上) 测量的电流随着时间具有相似的表现的事实证实,所测电流来自激活的微粒结构及其与气体介质的相互作用,而不是来自假的或不希望有的实验效果。

[0425] 在表 10 的 1 号,7 号,11 号以及 57 至 58 号条目中给出了附加实验的代表性结果,所述附加实验旨在测量由受到电热改性的微粒结构产生的电流,其中,在没有附加液体或

气体化学品时使用温度升高的电场。在图 9 的线段 (a)、(b) 和 (f) 中给出了受到电热改性的结构的代表性 IT 曲线。

[0426] 在表 10 的 9 至 10 号, 21 至 45 号, 48 至 56 号以及 59 至 68 号条目中给出了附加实验的代表性结果, 所述附加实验旨在测量由受到电场作用的微粒结构产生的电流。在图 9 的线段 (d)、(e)、(g) 和 (h) 中给出了电热改性的结构的代表性 IT 曲线。注意, 在所有实验中, 气压不下降, 表示在气体反应中不消耗气体。

[0427] 下面, 表 10 总结了所有用微粒结构执行的实验的结果。在表 10 中, NA 表示特定条目的信息是无法获得的。所示温度指的是可用的 T_{In} 和 / 或 T_{Ex} 。例如, T_{Ex} NA 表示关闭外部加热器, 并表示腔室因此至少处于环境温度。

[0428] 表 10

[0429]

序号	包括..... 的结构	613/ 621	改性 (表 # 中的条目 #)	气体 & 压力 [mbar]	T_{In} T_{Ex} [°C]	电流 [pA/nA]
1	100 nm 玻璃薄片	W / Mo	780°C 下, -400 V (表 7 中的 条目 6)	10^{-6} mbar 的真空	T_{In} 80 °C T_{Ex} NA	0.01 pA
2	- " -	- " -	- " -	1,200 mbar 的氦气	- " -	6-7 pA
3	- " -	- " -	- " -	- " -	T_{In} 100 °C T_{Ex} NA	26 pA
4	- " -	- " -	- " -	- " -	T_{In} 120 °C	74 pA

[0430]

序号	包括..... 的结构	613 / 621	改性 (表 # 中 的条目 #)	气体 & 压力 [mbar]	T _{In} T _{Ex} [°C]	电流 [pA/nA]
					T _{Ex} NA	
5	- " -	- " -	- " -	- " -	T _{In} 40 °C T _{Ex} NA	0.05 pA
6	100 nm 玻璃薄片	Al / Al	710°C下, -500 V (表 7 中 的条目 2)	1,800 mbar 的氦气	T _{In} NA T _{Ex} 25-35 °C	1.2-2.9 pA
7	1 μm 玻璃薄片	Al / Al	400°C下, -100 V (表 7 中 的条目 1)	1,500 mbar 的氦气	T _{In} 50-100 °C T _{Ex} NA	5.5-200 pA
8	100 nm 玻璃薄片	Ti / Mo	Δ WF (表 9 中 的条目 5)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 45-142 °C T _{Ex} NA	3 pA to 5.3 nA
9	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	NO ₂ 气体 (表 8 中的 条目 35)	200 mbar 的NO ₂	T _{In} 22-60 °C T _{Ex} NA	20-120 pA
10	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	苯 (表 8 中 的条目 1)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 37-82 °C T _{Ex} NA	3-135 pA
11	100 nm 玻璃薄片	W / Mo	780°C下, -400 V (表 7 中的条目 1)	1,200 mbar 的氦气	T _{In} 40-120 °C T _{Ex} NA	0.1-74 pA
12	100 nm 玻璃薄片	Mo / Mo	Δ WF (表 9 中 的条目 1)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 45-150 °C T _{Ex} NA	-0.2 pA to +1.1 nA
13	100 nm 玻璃薄片	Ni / Al	Δ WF (表 9 中 的条目 2)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 45-150 °C T _{Ex} NA	-55 to - 669 pA
14	100 nm 玻璃薄片	Ti / Mn	Δ WF (表 9 中 的条目 3)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 45-150 °C T _{Ex} NA	1.8 pA to 3.4 nA
15	100 nm 玻璃薄片	Mo / Mn	Δ WF (表 9 中 的条目 4)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 45-150 °C T _{Ex} NA	-2 pA to -2.5 nA
16	100 nm 玻璃薄片	Ti / Mo	Δ WF (表 9 中 的条目 5)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 45-150 °C T _{Ex} NA	34 pA to 5.3 nA
17	100 nm 玻璃薄片	Mo / Ni	Δ WF (表 9 中 的条目 6)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 45-150 °C T _{Ex} NA	1 pA to 2.0 nA
18	100 nm 玻璃薄片	Mn / Ni	Δ WF (表 9 中 的条目 7)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 45-150 °C T _{Ex} NA	20 pA to 3.7 nA
19	100 nm 玻璃薄片	Ni / Ti	Δ WF (表 9 中 的条目 8)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 45-150 °C T _{Ex} NA	-30 pA to - 1.8 nA
20	3 nm GO 薄片	Al / Ni	Δ WF (表 9 中 的条目 9)	1,500 mbar 的氦气	T _{In} NA T _{Ex} 40-65 °C	1.2 to 4.0 nA
21	3 nm GO 薄片	Al / Al	NO ₂ 气体 (表 8 中的 条目 36)	1,500 mbar 的氦气	T _{In} 50-60 °C T _{Ex} 40 °C	0.6 to 1.1 nA
22	具有 1.5 nm POSS 隔离物的	Al / Al	HCl 气体 (表 8 中	1,500 mbar 的氦气	T _{In} 40-80 °C T _{Ex} 40 °C	0.2 to 6.0 nA

[0431]

序号	包括..... 的结构	613 / 621	改性 (表 # 中 的条目 #)	气体 & 压力 [mbar]	T _{In} T _{Ex} [°C]	电流 [pA/nA]
	3 nm GO 薄片		的条目 37)			
23	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	甲醇 (表 8 中 的条目 3)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 50 °C T _{Ex} NA	-2.5 pA
24	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	氯仿 (表 8 中 的条目 2)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 50 °C T _{Ex} NA	0.2 pA
25	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	苯 (表 8 中 的条目 1)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 50 °C T _{Ex} NA	3 pA
26	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	甲基紫 (表 8 中的条目 14)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 50 °C T _{Ex} NA	0.1 pA
27	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	Basonyl® blau 636 (表 8 中的 条目 15)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 50 °C T _{Ex} NA	0.3 pA
28	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	Basonyl® blau 636 (表 8 中的 条目 15)	500 mbar 的氧气	T _{In} 50 °C T _{Ex} NA	2.7 pA
29	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	Flexo black (表 8 中的 条目 16)	500 mbar 的氧气	T _{In} 50 °C T _{Ex} NA	1 pA
30	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	T-29 (表 8 中 的条目 8)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 50 °C T _{Ex} NA	-0.7 pA
31	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	T-5 (表 8 中 的条目 6)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 50 °C T _{Ex} NA	1 pA
32	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	T-25 (表 8 中 的条目 7)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 50 °C T _{Ex} NA	2.2 pA
33	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	T-39 (表 8 中 的条目 9)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 50 °C T _{Ex} NA	0.1 pA
34	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	T-5:T-29 (表 8 中的 条目 10)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 50 °C T _{Ex} NA	-1.7 pA
35	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	T-25:T-29 (表 8 中的 条目 12)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 50 °C T _{Ex} NA	3 pA
36	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	T-5:T-39 (表 8 中的 条目 11)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 50 °C T _{Ex} NA	5 pA
37	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	T-25:T-39 (表 8 中的	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 50 °C T _{Ex} NA	0.5 pA

[0432]

序号	包括..... 的结构	613 / 621	改性 (表 # 中 的条目 #)	气体 & 压力 [mbar]	T _{in} T _{Ex} [°C]	电流 [pA/nA]
			条目 13)			
38	300 nm 涂有硅石的铝片	Pd-Au / Pd-Au	T-25:T-39 (表 8 中的 条目 17)	1,100 mbar 的氦气	T _{in} 50 °C T _{Ex} 50 °C	8 pA
39	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	T-5:T-39 (表 8 中的 条目 11)	200 mbar 的 NO ₂	T _{in} 50 °C T _{Ex} NA	3 pA
40	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	T-5:T-39 (表 8 中的 条目 11)	125 mbar 的 CF ₄	T _{in} 50 °C T _{Ex} 50 °C	12 pA
41	300 nm 涂有硅石的铝片	Pd-Au / Pd-Au	T-39:T-1111 (表 8 中的 条目 18)	125 mbar 的 CF ₄	T _{in} 50 °C T _{Ex} 50 °C	-160 pA
42	300 nm 涂有硅石的铝片	NA / NA	NO ₂ 气体 (表 8 中的 条目 35)	500 mbar 的 NO ₂	T _{in} 60 °C T _{Ex} NA	120 pA
43	3 nm GO 薄片	Al / Al	NO ₂ 气体 (表 8 中的 条目 36)	500 mbar 的 NO ₂	T _{in} NA T _{Ex} NA	20 pA
44	3 nm GO 薄片	Al / Al	NO ₂ 气体 (表 8 中的 条目 36)	1,300 mbar 的氦气	T _{in} 50 °C T _{Ex} 40 °C	600 pA
45	3 nm GO 薄片和 1.5 nm POSS 隔离物	Al / Al	HCl 气体 (表 8 中的 条目 37)	1,300 mbar 的氦气	T _{in} 50 °C T _{Ex} 40 °C	800 pA
46	3 nm GO 薄片	Ni / Al	Δ WF (表 9 中的条目 2)	1,200 mbar 的氦气	T _{in} 50 °C T _{Ex} 50 °C	100 pA
47	300 nm 涂有硅石的铝片	Pt / Pd- Au	Δ WF (表 9 中的条目 10)	135 mbar 的 CF ₄	T _{in} 150 °C T _{Ex} NA	-160 pA
48	300 nm 涂有硅石的铝片	Pd-Au / Pd-Au	T-29:T-1116 (表 8 中的 条目 20)	1,700 mbar 的氦气	T _{in} 100 °C T _{Ex} NA	-13 pA
49	300 nm 涂有硅石的铝片	Pd-Au / Pd-Au	T-39:T-1137 (表 8 中的 条目 19)	1,700 mbar 的氦气	T _{in} 100 °C T _{Ex} NA	13 pA
50	300 nm 涂有硅石的铝片	Pd-Au / Pd-Au	T-4:T-29 (表 8 中的 条目 22)	1,700 mbar 的氦气	T _{in} 100 °C T _{Ex} NA	40 pA
51	300 nm 涂有硅石的铝片	Pd-Au / Pd-Au	T-4:T-39 (表 8 中的 条目 24)	1,700 mbar 的氦气	T _{in} 100 °C T _{Ex} NA	-14 pA

[0433]

序号	包括..... 的结构	613 / 621	改性 (表 # 中 的条目 #)	气体 & 压力 [mbar]	T _{In} T _{Ex} [°C]	电流 [pA/nA]
52	300 nm 涂有硅石的铝片	Pd-Au / Pd-Au	T-5:T-29 (表 8 中的 条目 24)	1,700 mbar 的氦气	T _{In} 100 °C T _{Ex} NA	-485 pA
53	300 nm 涂有硅石的铝片	Pd-Au / Pd-Au	T-5:T-39 (表 8 中的 条目 25)	1,700 mbar 的氦气	T _{In} 100 °C T _{Ex} NA	-195 pA
54	300 nm 涂有硅石的铝片	Al / Al	T-5:T-29 (表 8 中的 条目 26)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 50 °C T _{Ex} 50 °C	65 pA
55	3 nm GO 薄片和 1.5 nm POSS 隔离物	Al / Al	HCl 气体 (表 8 中的 条目 37)	300 mbar 的 HCl	T _{In} 40 °C T _{Ex} 40 °C	2.5 nA
56	3 nm GO 薄片 和 35 nm 硅石 隔离物	Cr / Cr	NiCl ₂ (表 8 中的条目 27)	1,500 mbar 的氦气	T _{In} 30 °C T _{Ex} 30 °C	1.0 nA
57	300 nm 涂有硅石的铝片	Au / Au	600°C下, -200 V (表 7 中的 条目 8)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 50 °C T _{Ex} 50 °C	8.5 pA
58	300 nm 涂有硅石的铝片	Au / Au	600°C下, -200 V (表 7 中的 条目 8)	160 mbar 的 CF ₄	T _{In} 50 °C T _{Ex} 50 °C	4.5 pA
59	金云母	Al / Au	NF ₃ 气体 (表 8 中的 条目 38)	200 mbar 的 NF ₃	T _{In} 150 °C T _{Ex} 150 °C	130 pA
60	金云母	Al / Au	NF ₃ 气体 (表 8 中的 条目 38)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 150 °C T _{Ex} 150 °C	15 pA
61	金云母	Al / Au	NF ₃ 气体 (表 8 中的 条目 38)	1,100 mbar 的氦气	T _{In} 350 °C T _{Ex} 150 °C	250 pA
62	100 nm 铝片 + 20 nm 硅石 隔离物	Al / Al	NiCl ₂ (表 8 中的 条目 28) [→Ni]	1,400 mbar 的氦气	T _{In} 150 °C T _{Ex} NA	2 pA
63	100 nm 铝片 + 20 nm 硅石 隔离物	Al / Al	异丙氧基钛 (表 8 中的 条目 29) [→TiO ₂]	1,400 mbar 的氦气	T _{In} 150 °C T _{Ex} NA	2 pA
64	100 nm 铝片	Al / Al	异丙氧基钛 +KCl (表 8 中	1,400 mbar 的氦气	T _{In} 150 °C T _{Ex} NA	10 pA

[0434]

序号	包括..... 的结构	613/ 621	改性(表#中 的条目#)	气体 & 压力 [mbar]	T _{In} T _{Ex} [°C]	电流 [pA/nA]
	+ 20 nm 硅石 隔离物		的条目 30) [→TiO ₂]			
65	100 nm 铝片 + 20 nm 硅石 隔离物	Al / Al	甲醇镁 (表 8 中的 条目 31) [→MgO]	1,800 mbar 的氦气	T _{In} NA T _{Ex} NA	40 pA
66	100 nm 铝片 + 20 nm 硅石 隔离物	Al / Al	NiCl ₂ (表 8 中的 条目 32) [→NiO]	1,800 mbar 的氦气	T _{In} 50 °C T _{In} NA T _{Ex} NA	65 pA 5 pA
67	100 nm 铝片 + 20 nm 硅石 隔离物	Al / Al	MnSO ₄ (表 8 中的 条目 33) [→MnO ₂]	1,800 mbar 的氦气	T _{In} NA T _{Ex} NA	0.15 pA
68	100 nm 铝片 + 20 nm 硅石 隔离物	Al / Al	吡咯 (表 8 中的 条目 34) [聚吡咯]	1,800 mbar 的氦气	T _{In} NA T _{Ex} NA	30 pA

[0435] 表 10 证明,用根据本实施方式的教导的微粒结构产生电流。实验表明,所测电流和电压来自所选材料和气体介质之间的相互作用。这可通过以下方面来证明:电流的温度依赖性、在真空中观察不到电流的事实,以及当颠倒微粒结构的方向时颠倒电流方向的事实。实验进一步表明,甚至用惰性气体和 / 或惰性材料也可产生电流。

[0436] 观察到总电压是附加的这个事实进一步表明,由本发明产生的所测电功率并不来自任何外部电路或不需要的实验效果。与根据本发明的一些实施方式的电流和电压的产生结合进行的观察,符合本发明人所发现的气体媒介电荷转移机制。表现出了,针对各种不同电荷可转移性的表面而产生电,具有横跨几个数量级的大小的电导率范围。发现各种气体在各种工作条件下是适当的。电流对温度的依赖性证明,存在用本发明的气体媒介电荷转移机制进行的热能到电的转换。实验表明,按照本发明,在室温下已经明显高于噪声的电流随着温度成指数地增长(图 9)。

[0437] 实例 8

[0438] 用气体分子的热运动产生电流

[0439] 根据本发明的一些实施方式,执行用具有不同电荷可转移性的表面之间的气体分子的热运动产生电流的实验。如国际公开号 W02010/023669A2 的实例 8 中描述地执行实验,该专利的内容通过引用结合于此。为了表达简便,从表 11 中省略部分在 W02010/023669A2 中描述的材料,但是应理解,也考虑将在 W02010/023669A2 中描述的材料和条件的任何组合用于本发明的上下文中。

[0440] 如以上实例中描述地制备表面。Kapton®是聚酰亚胺薄膜,Prolene®是聚丙烯网。将这些材料的条带放在表中所示的重叠表面之间,以用作隔离物。MEH-PPV 代表聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-p-苯撑乙烯撑]。通过在每 ml 氯仿中溶解 1mg MEH-PPV(Sigma Aldrich),在 40°C 下搅拌 2 小时,来制备导电聚合物溶液。通过如前所述地

以 600RPM 旋涂,将溶解的聚合物应用于所需支撑部上。

[0441] 下面,在表 11 中总结了结果。

[0442] 表 11

[0443]

序号	接地 结构表面	非接地 结构表面	隔离物	气体	测量条件 P (mbar) T _{In} (°C) T _{Ex} (°C)	所测电流 (pAmp)
1	铝上的 TiO ₂ 纳米薄膜	不锈钢	NA	氦气	P 1,400 mbar T _{In} 200 °C T _{Ex} 70 °C	5.5 pA
2	玻璃	铬	NA	氯气	P 200 mbar T _{In} 100-200 °C T _{Ex} 70 °C	15 to 200 pA
3	玻璃	Al 上的 MEH-PPV	NA	氦气	P 1,400 mbar T _{In} 150-180 °C	0.4 to 1.6 pA
4	镍	Gd 上的 MEH-PPV	氧化铝, 3 μm	二乙胺	P 25 mbar T _{In} 50 °C	-30 pA

[0444]

序号	接地 结构表面	非接地 结构表面	隔离物	气体	测量条件 P (mbar) T _{In} (°C) T _{Ex} (°C)	所测电流 (pAmp)
5	Gd 上的 MEH-PPV	Ni 上的掺杂 LiClO ₄ 的 硝酸纤维素	氧化铝, 3 μm	二乙胺	P 25 mbar T _{In} 100 °C T _{Ex} 50 °C	13.5 pA
6	400 nm 的 Al 上无机 玻璃	镍	7 μm Kapton®	干燥空气	P 500 mbar T _{In} 150 °C	120 pA
7	400 nm 的 Gd 上无机 玻璃	镍	NA	氦气	P 800 mbar T _{In} 80 °C T _{Ex} 40 °C	15 pA
8	400 nm 的 Gd 上无机 玻璃	SS 上的 氧化锰纳米 薄膜	NA	氦气	P 1,050 mbar T _{In} NA	1 pA
9	400 nm 的 Gd 上无机 玻璃	SS 上的 氧化锰纳米 薄膜	NA	SO ₂ F ₂	P 300 mbar T _{In} NA	0.05 pA
10	铝	GaAs 晶片	NA	氦气	P 1,100 mbar T _{In} 80 °C	-90 to -170 pA
11	SiO ₂	GaAs 晶片	NA	氦气	P 1,100 mbar T _{In} 120-200 °C	+0.02 to +0.06 pA
12	20 nm 的 LaB ₆ 上 SiO ₂	GdO ₂	NA	氦气	P 1,100 mbar T _{In} 80-160 °C	-0.01 to -3 pA
13	MnO ₂	Cr ₃ Si-SiO ₂	NA	氦气	P 1,100 mbar T _{In} 80-170 °C	+1.23 to 1400 pA
14	MnO ₂	Cr ₃ Si-SiO ₂	NA	空气	P 1,000 mbar T _{In} 80-120 °C	+0.2 to 14 pA
15	MnO ₂	10% 的 Al 掺杂的 SiO ₂	NA	氦气	P 1,100 mbar T _{In} 80-140 °C	-1.5 to 6.6 pA
16	MnO ₂	NiO	NA	氦气	P 1,100 mbar T _{In} 120-240 °C	+0.6 to 31 pA
17	MnO ₂	NiO	NA	氧气	P 500 mbar T _{In} 120-240 °C	-0.75 to -110 pA
18	400 nm 的 Al 上无机 玻璃	MnO ₂	4 μm Prolene®	氦气	P 1,100 mbar T _{In} 30-130 °C	+2 to 920 pA

序号	接地 结构表面	非接地 结构表面	隔离物	气体	测量条件 P (mbar) T _{in} (°C) T _{Ex} (°C)	所测电流 (pAmp)
19	400 nm 的 Al 上无机 玻璃	MnO ₂	4 μm 的 Prolene®	氦气	P 1,100 mbar T _{in} 45 °C	+6,500 pA
20	SiO ₂	CH ₄ :Ar (0.5:10) 掺杂 AlN	NA	氦气	P 1,100 mbar T _{in} 120-200 °C	-0.005 to -0.5 pA
21	铝	CH ₄ :Ar (1:10) 掺杂 AlN	NA	氦气	P 1,100 mbar T _{in} 80 °C	+0.5 pA
22	SiO ₂	铝	NA	氦气	P 1,100 mbar T _{in} 80-160 °C	-0.25 to 1.4 pA
23	400 nm 的 Al 上无机 玻璃	MnO ₂	NA	氦气	P 1,100 mbar T _{in} NA T _{Ex} 27 °C	+0.05 pA
24	400 nm 的 Al 上无机 玻璃	MnO ₂	NA	NO ₂	P 100 mbar T _{in} NA T _{Ex} 27 °C	+0.20 pA
25	400 nm 的 Al 上无机 玻璃	MnO ₂	NA	氧气	P 1,100 mbar T _{in} 80-140 °C T _{Ex} 100 °C	+47 to 600 pA
26	400 nm 的 Al 上无机 玻璃	NiO	NA	氦气	P 1,100 mbar T _{in} 40-50 °C T _{Ex} 40-50 °C	+1.5 to 5 pA
27	400 nm 的 Al 上无机 玻璃	NiO	NA	NO ₂	P 100-300 mbar T _{in} 50 °C T _{Ex} 50 °C	+3 to 6 pA
28	400 nm 的 Al 上无机 玻璃	NiO	NA	NO ₂	P 400 mbar T _{in} 19-30 °C T _{Ex} 19-30 °C	+0.2 to 3 pA
29	400 nm 的 Al 上无机 玻璃	NiO	NA	O ₂	P 500 mbar T _{Ex} 17-50 °C	+0.1 to 2.5pA
30	MnO ₂	InSb 晶片	7 μm Kapton®	氦气	P 1,100 mbar T _{in} 80-200 °C	-10 to -230 pA
31	CaF ₂	400 nm 的 LaB ₆ 上 无机玻璃	NA	SO ₂	P 270 mbar T _{in} 160 °C	-3 pA

[0445]

[0446]

序号	接地 结构表面	非接地 结构表面	隔离物	气体	测量条件 P (mbar) T _{in} (°C) T _{ex} (°C)	所测电流 (pAmp)
32	CaF ₂	400 nm 的 LaB ₆ 上 无机玻璃	NA	氦气	P 1,100 mbar T _{in} 160 °C	-2.2 pA
33	400 nm 的 Gd 上无机 玻璃	CaF ₂	NA	SO ₂	P 300 mbar T _{in} 80-120 °C	+0.5 to 6 pA
34	镍	Al 上的掺杂 LiClO ₄ 的 硝酸纤维素	NA	SO ₂	P 260 mbar T _{in} 80 °C	+1.6 pA
35	镍	Al 上的掺杂 LiClO ₄ 的 硝酸纤维素	NA	氦气	P 260 mbar T _{in} 80 °C	+2 pA
36	镍	Al 上的掺杂 LiClO ₄ 的 硝酸纤维素	NA	SO ₂ + 氦气	P 均为 100 mbar T _{in} 80 °C	+3.8 pA
37	铬	Al 上的掺杂 LiClO ₄ 的 硝酸纤维素	NA	氦气	P 1,100 mbar T _{in} 80 °C	+8 pA
38	MnO ₂	镍	7 μm Kapton®	氦气	P 1,200 mbar T _{in} 160 °C	-102 pA
39	MnO ₂	Au	7 μm Kapton®	氦气	P 1,100 mbar T _{in} 120 °C	-20 pA
40	MnO ₂	Au	7 μm Kapton®	NO ₂	P 400 mbar T _{in} 120 °C	-2.5 pA
41	MnO ₂	Au	7 μm Kapton®	O ₂	P 400 mbar T _{in} 160 °C	-15 pA
42	钇	CaF ₂	7 μm Kapton®	NO ₂	P 400 mbar T _{in} 160 °C	-3.2 pA
43	钇	CaF ₂	7 μm Kapton®	O ₂	P 400 mbar T _{in} 160 °C	-5.9 pA
44	MnO ₂	Al	7 μm Kapton®	氦气	P 1,100 mbar T _{in} 160 °C	-0.1 pA

[0447]

序号	接地 结构表面	非接地 结构表面	隔离物	气体	测量条件 P (mbar) T _{in} (°C) T _{Ex} (°C)	所测电流 (pAmp)
45	NiO	Al	7 μm Kapton®	氦气	P 1,100 mbar T _{in} 120 °C	-0.35 pA
46	TiO	Al	7 μm Kapton®	氦气	P 1,100 mbar T _{in} 160 °C	-1.5 pA

[0448] 虽然已经结合其特定实施方式描述了本发明,但是显而易见的是,许多替代、修改和变型对于本领域的技术人员来说将是显而易见的。因此,旨在包含所有这种落在所附权利要求的实质和宽泛范围内的替代、修改和变型。将隔离物描述为由微粒或不同元件形成,部分导电的表面本身的表面粗糙可用作隔离物,因为表面之间的总电导率保持较低,尽管表面粗糙接触。另外,虽然本发明描述了在室温或接近室温下操作的方法和装置,但是可在诸如 50、100、150、200 或 400°C 的升高温度以及更高、中间和更低的温度下实践该方法。

[0449] 本说明书中提到的所有公开物、专利和专利申请通过引用整体结合于本说明书中,就好像每个单独公开物、专利或专利申请特别地并单独地表示为通过引用结合于此的相同程度。另外,不应将本申请中的任何参考文献的引证或证明解释为允许这种参考文献用作本发明的在先技术。在所使用的段落标题的方面,不应将其解释为必须是限制性的。

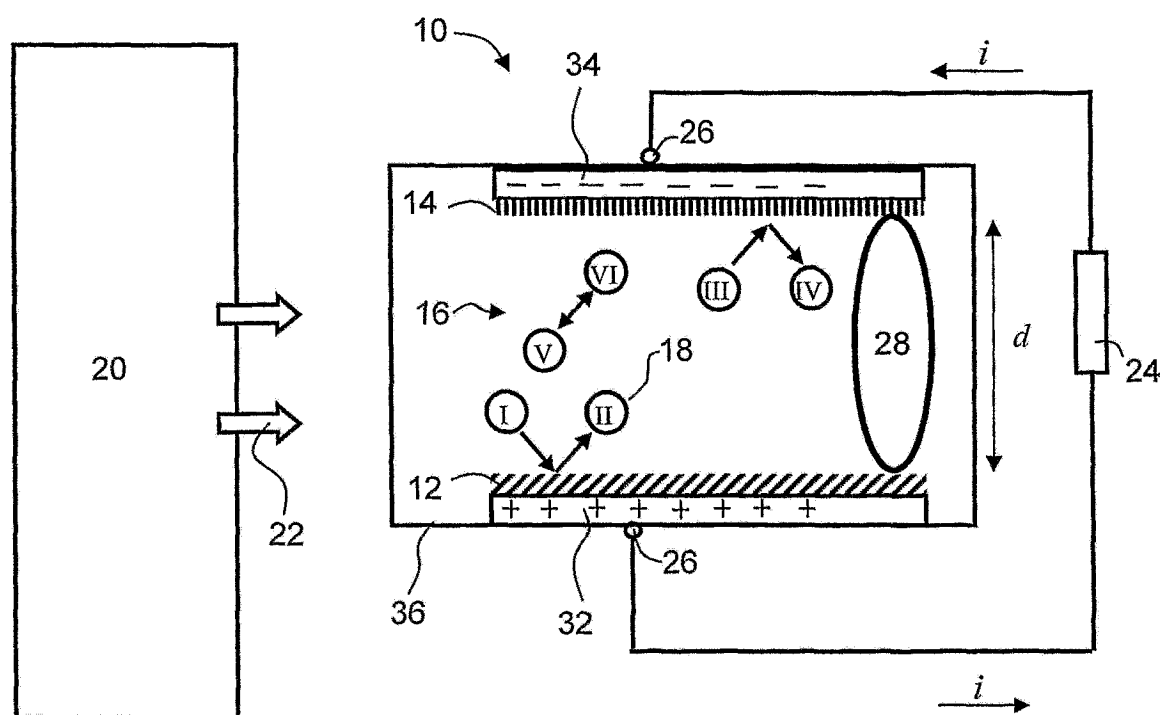


图 1

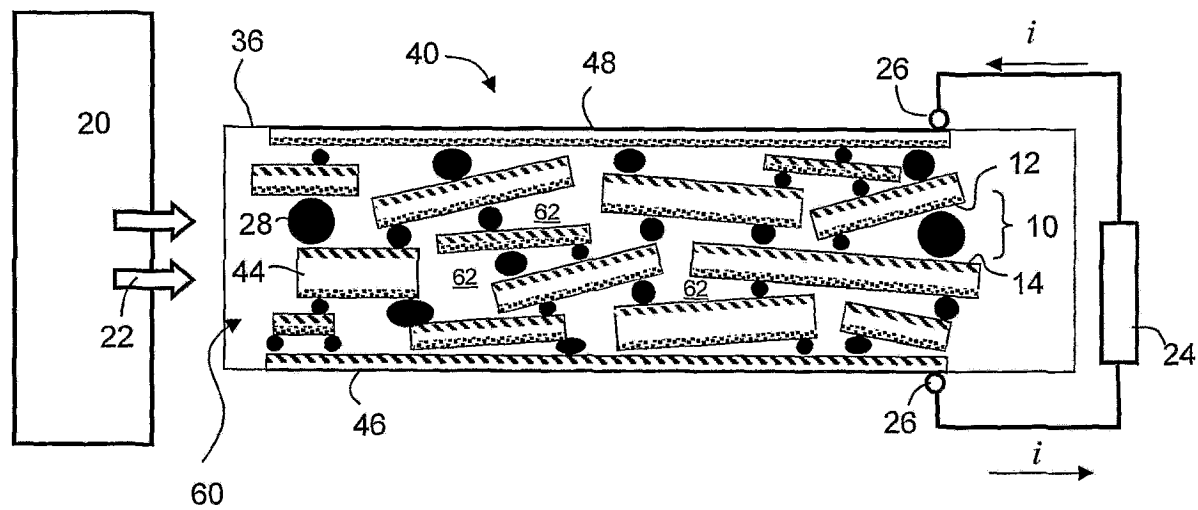


图 2A

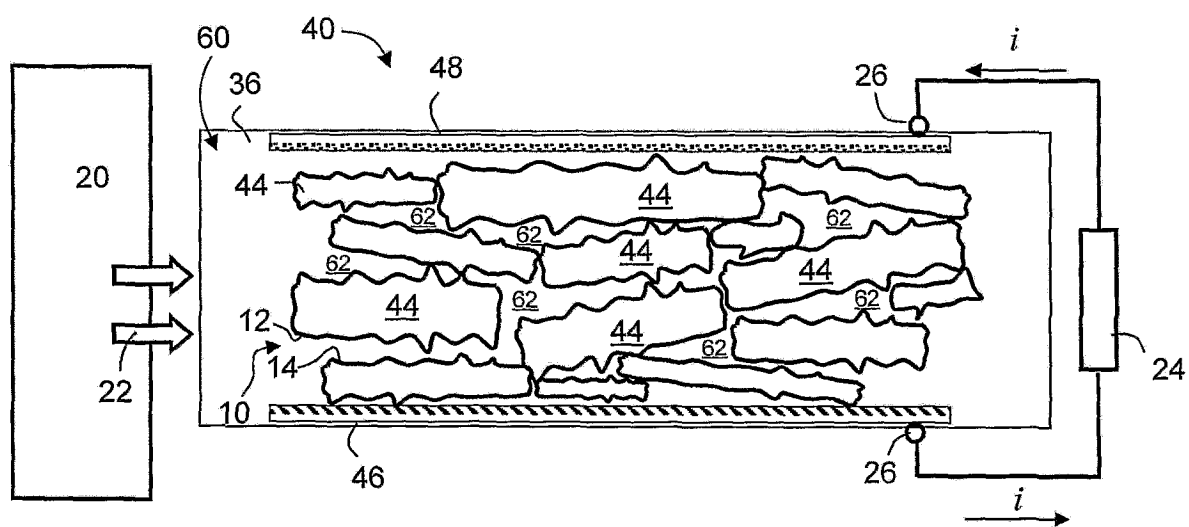


图 2B

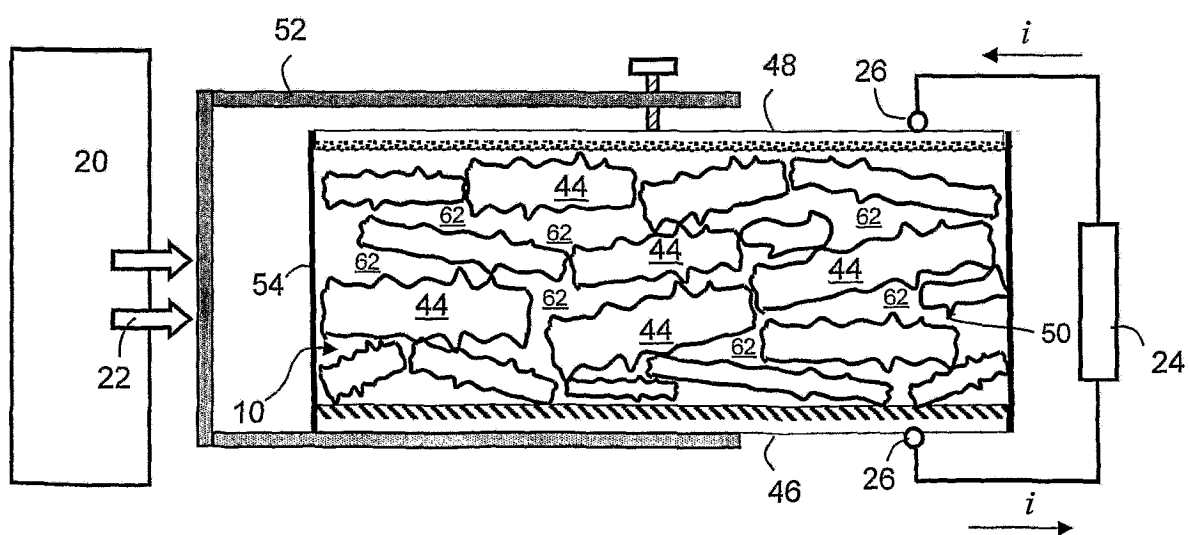


图 2C

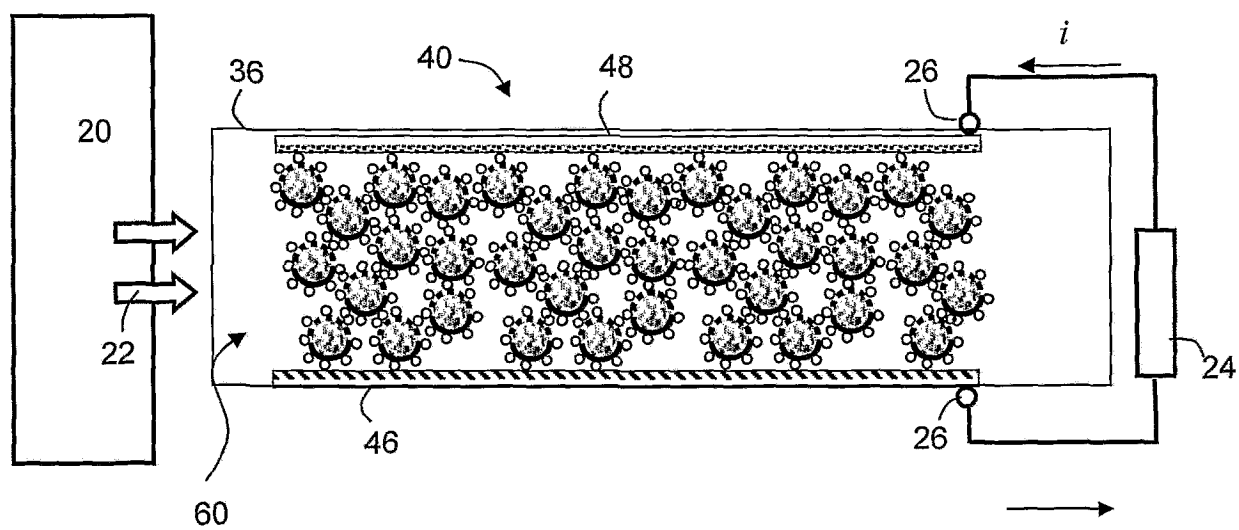


图 2D

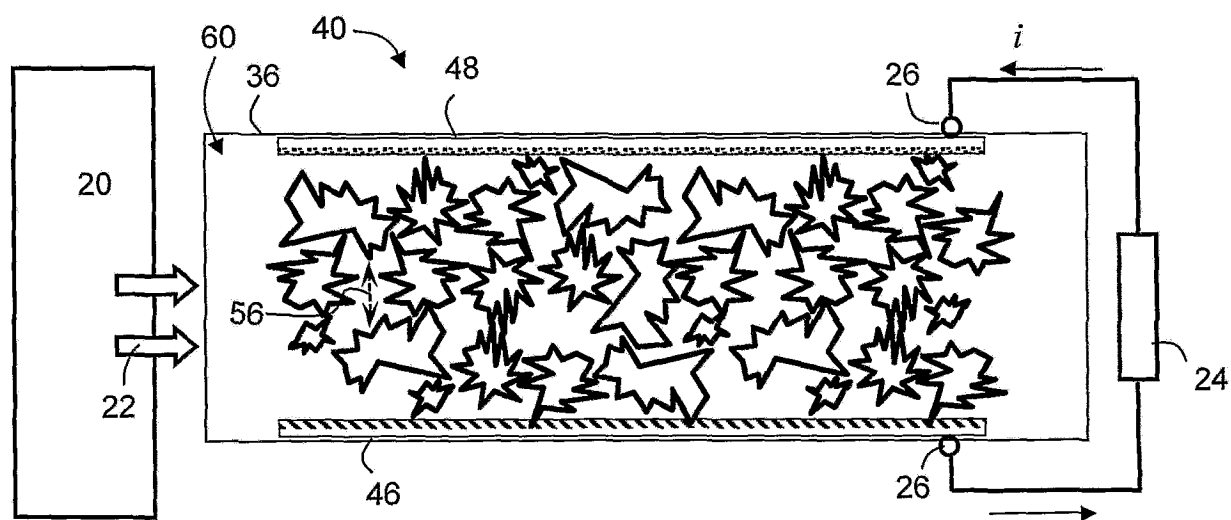


图 2E

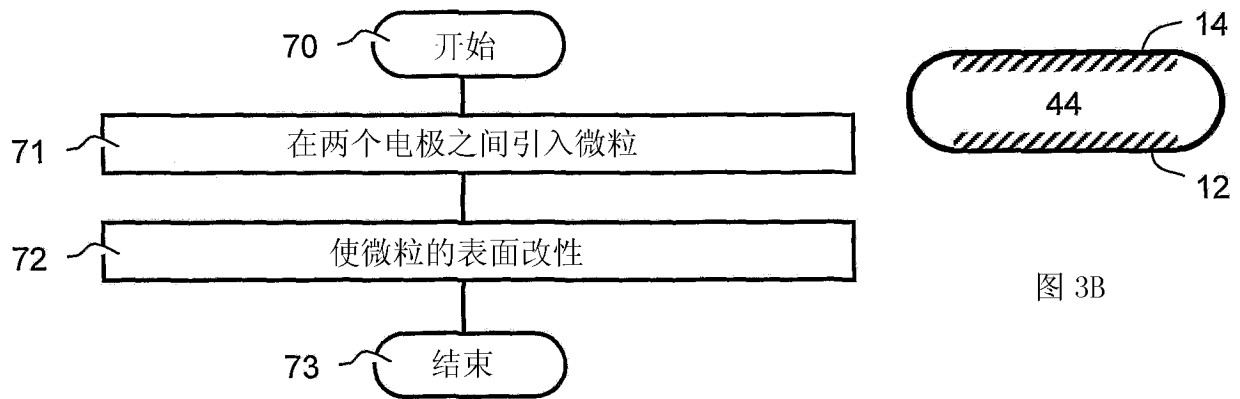


图 3A

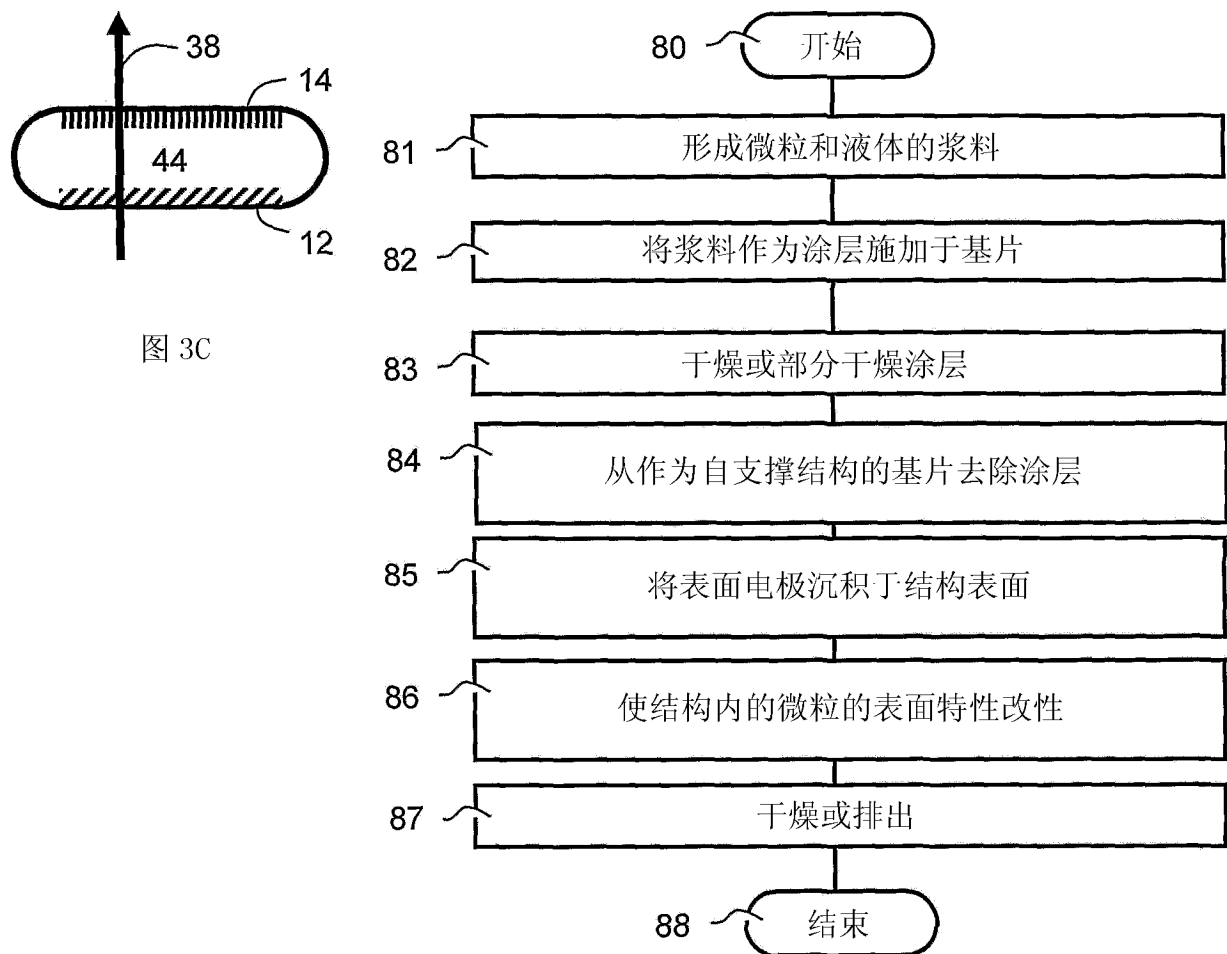


图 3C

图 4

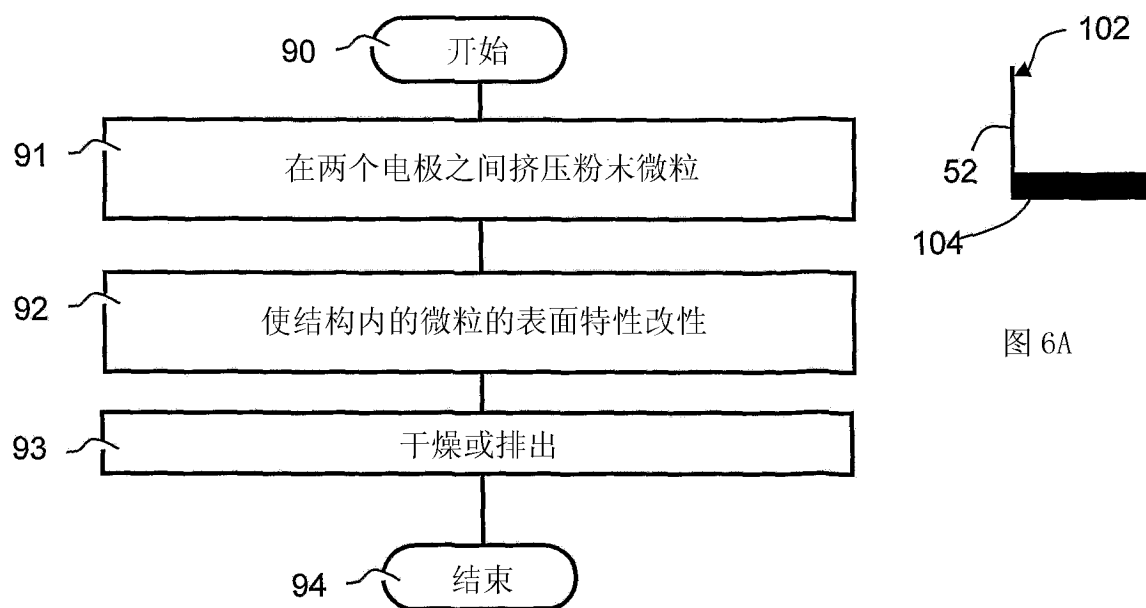


图 5

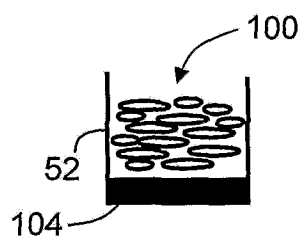


图 6B

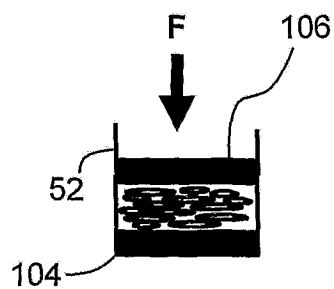


图 6C

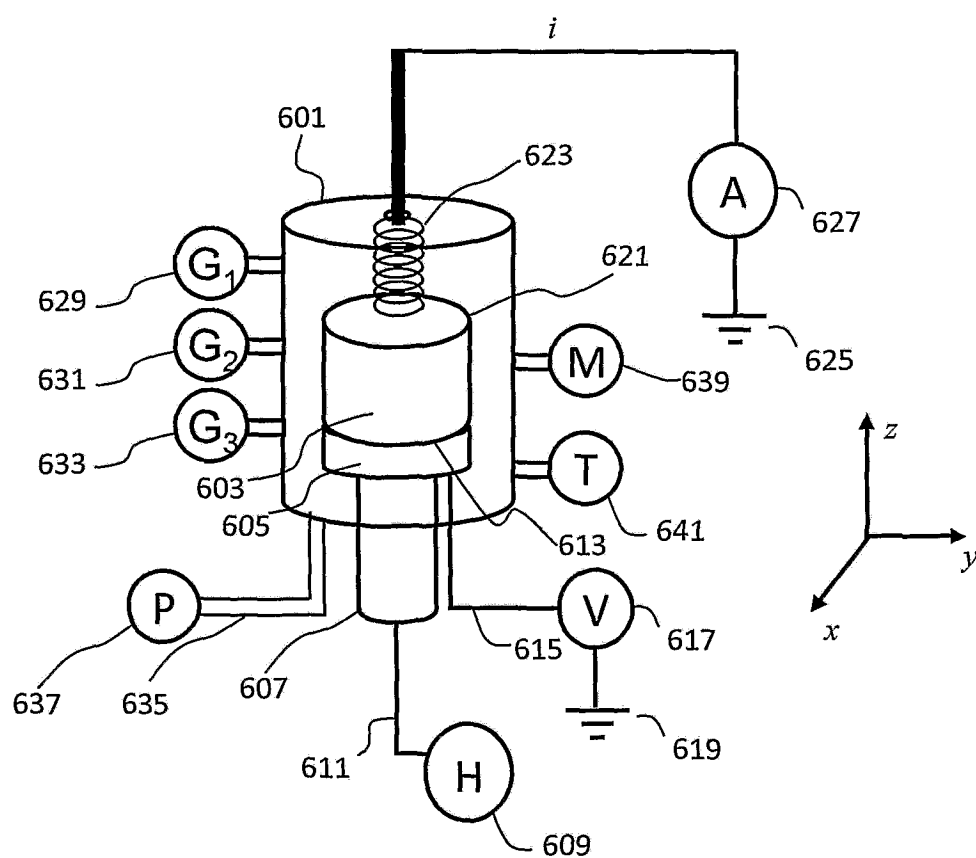


图 7

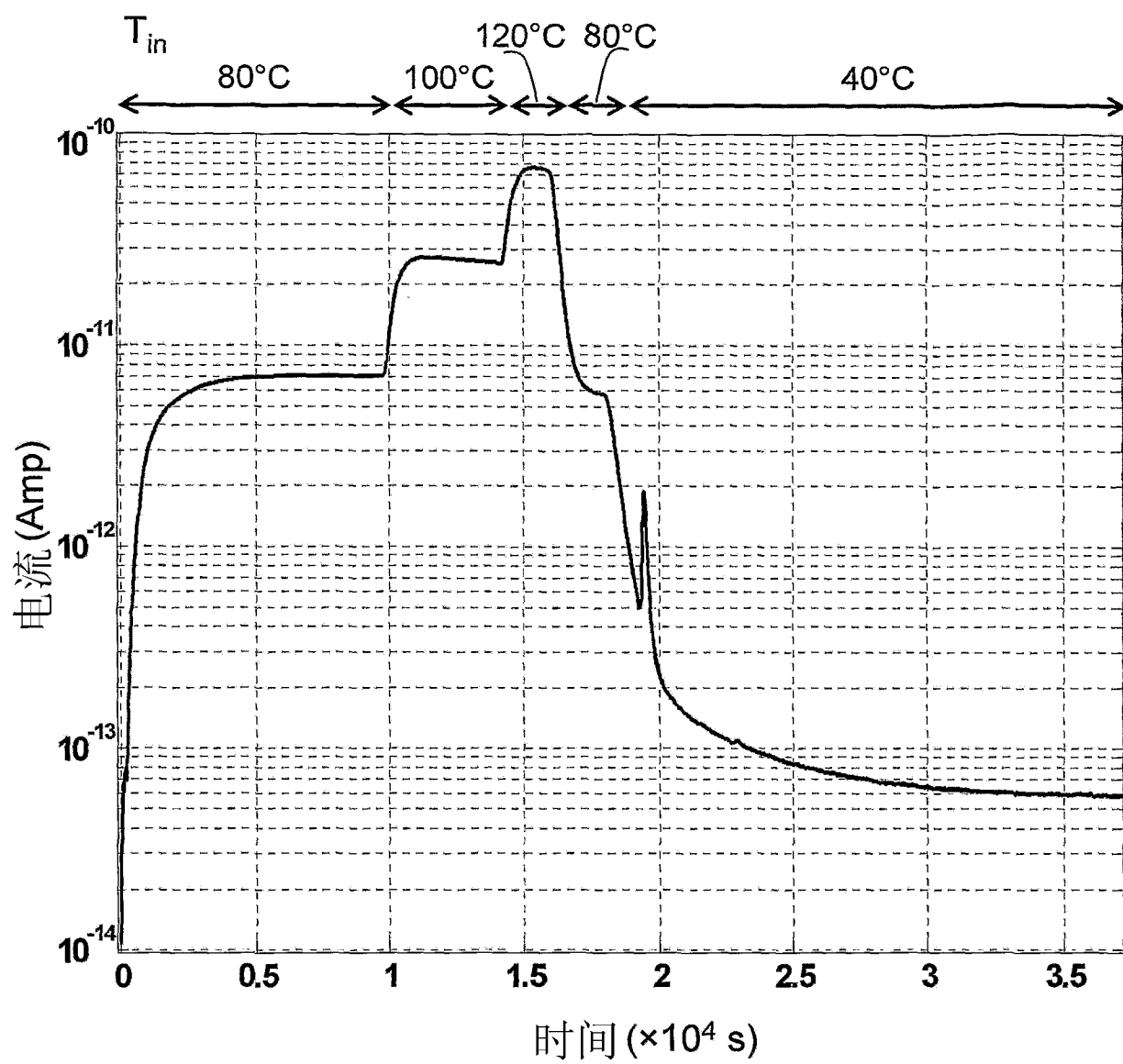


图 8

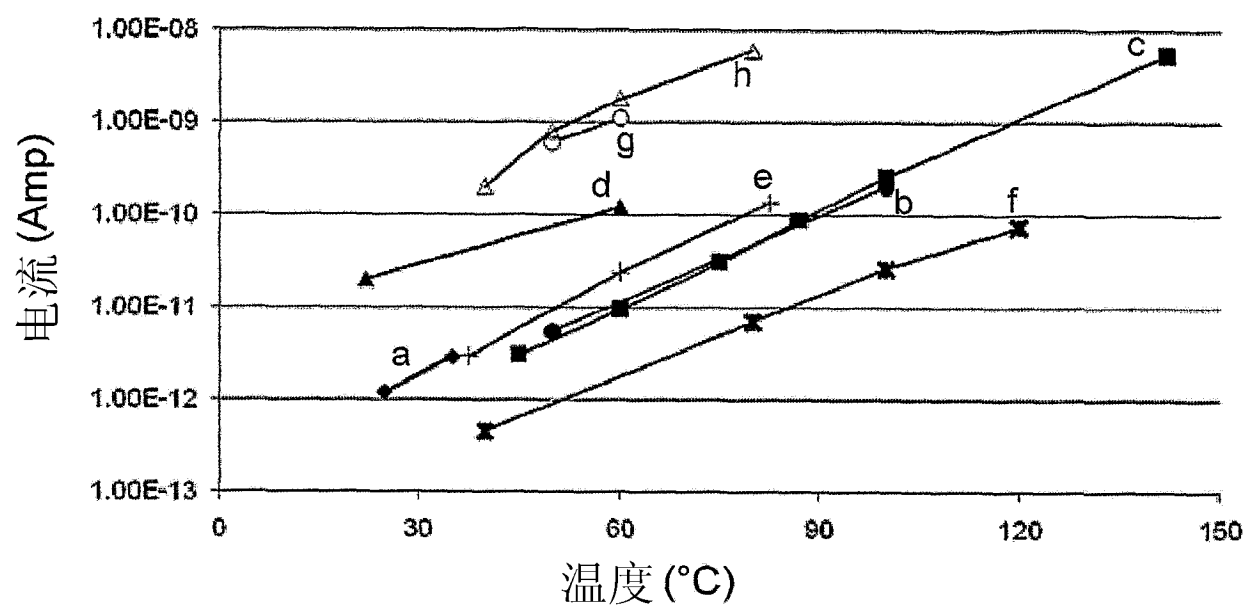


图 9

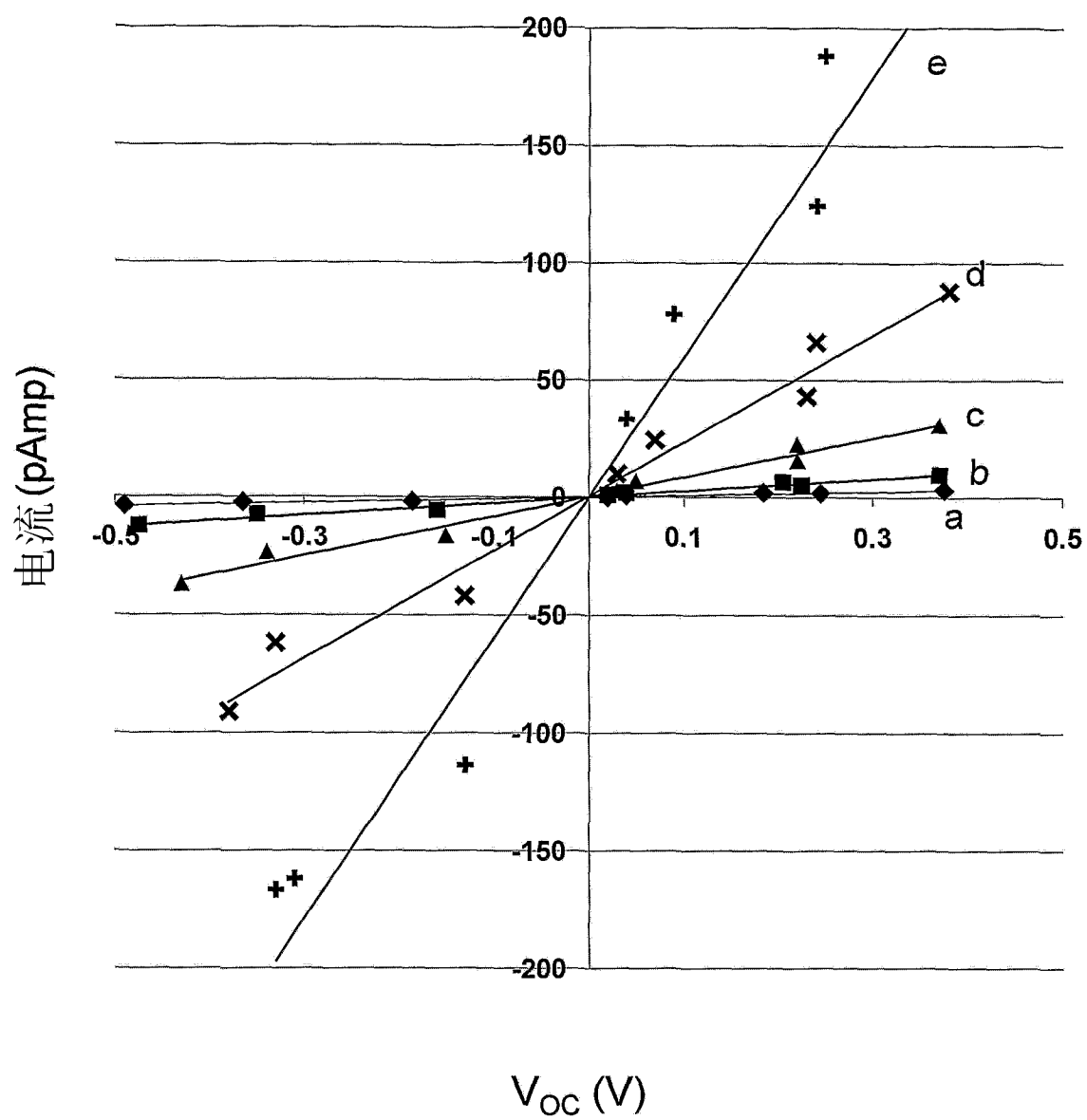


图 10

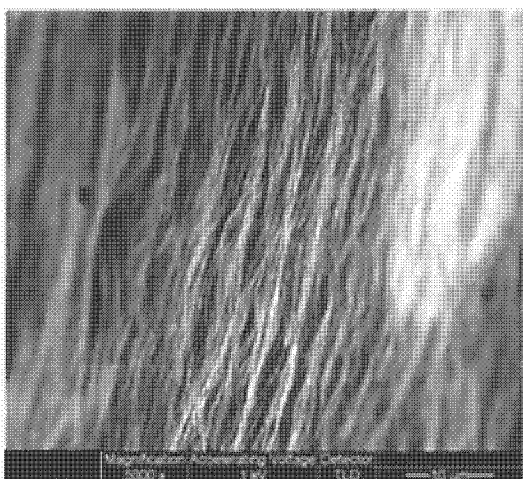


图 12C

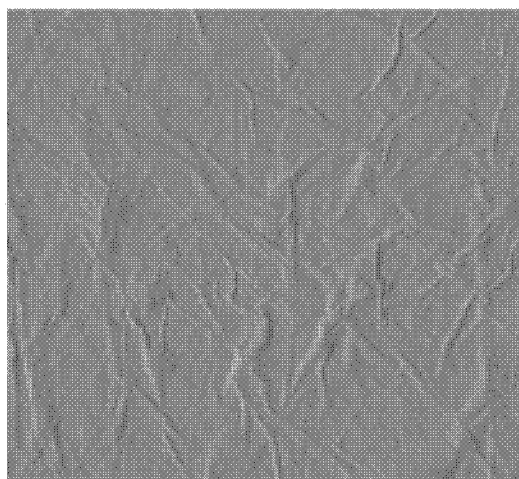


图 12D

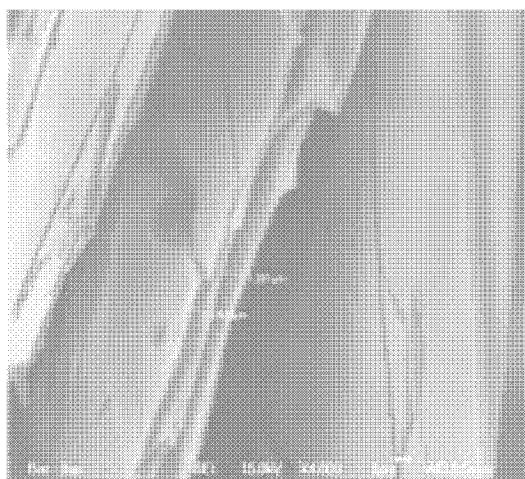


图 12E

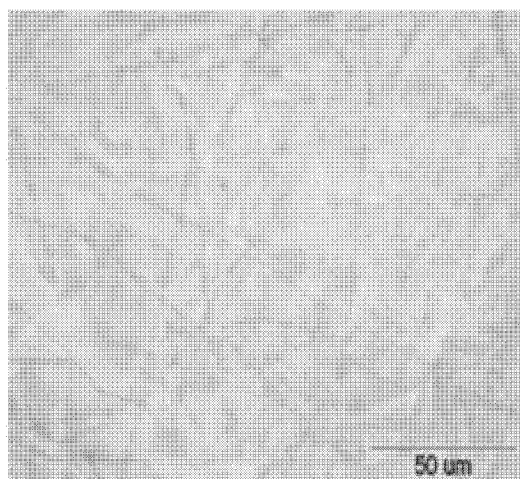


图 12F

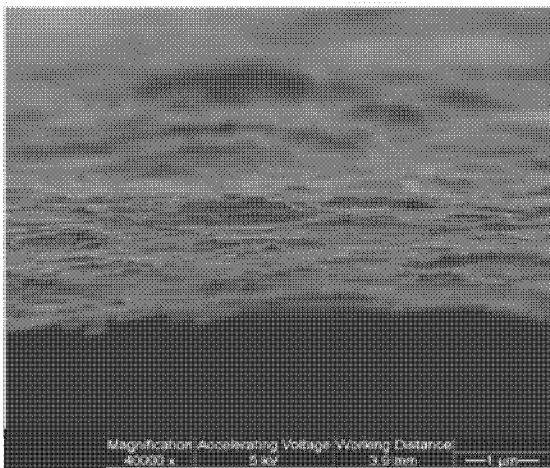


图 12G

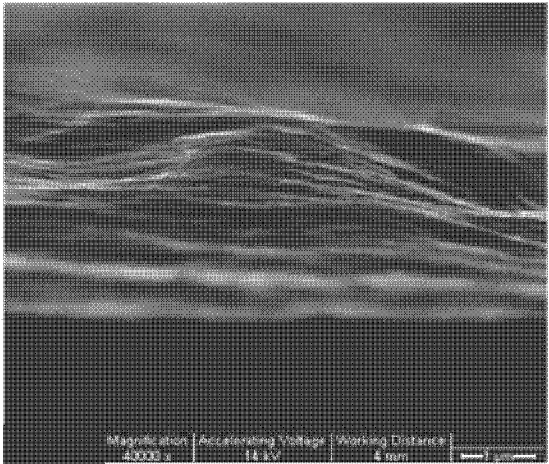


图 12H

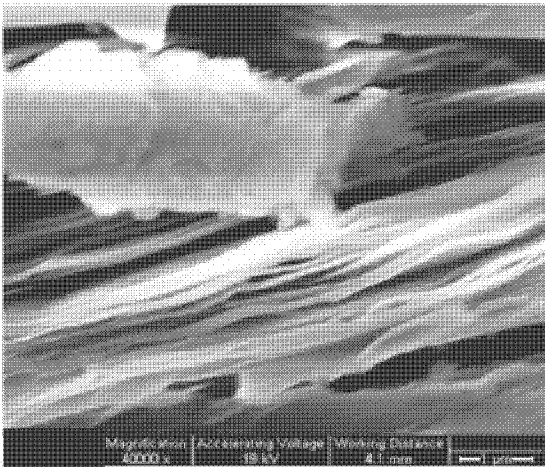


图 12I