

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6449154号  
(P6449154)

(45) 発行日 平成31年1月9日 (2019.1.9)

(24) 登録日 平成30年12月14日 (2018.12.14)

|                          |             |   |
|--------------------------|-------------|---|
| (51) Int. Cl.            | F I         |   |
| HO 1 M 4/13 (2010.01)    | HO 1 M 4/13 |   |
| HO 1 M 4/36 (2006.01)    | HO 1 M 4/36 | A |
| HO 1 M 4/38 (2006.01)    | HO 1 M 4/36 | C |
| HO 1 M 4/139 (2010.01)   | HO 1 M 4/38 | Z |
| HO 1 M 4/134 (2010.01)   | HO 1 M 4/36 | E |
| 請求項の数 23 (全 26 頁) 最終頁に続く |             |   |

|               |                               |           |                     |
|---------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2015-528675 (P2015-528675)  | (73) 特許権者 | 513198814           |
| (86) (22) 出願日 | 平成25年8月23日 (2013.8.23)        |           | シラ ナノテクノロジーズ インク    |
| (65) 公表番号     | 特表2015-529960 (P2015-529960A) |           | アメリカ合衆国 94501 カリフォル |
| (43) 公表日      | 平成27年10月8日 (2015.10.8)        |           | ニア アラメダ マリナー スクエアー  |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2013/056339             |           | ループ 2450            |
| (87) 国際公開番号   | W02014/031929                 | (74) 代理人  | 100112737           |
| (87) 国際公開日    | 平成26年2月27日 (2014.2.27)        |           | 弁理士 藤田 考晴           |
| 審査請求日         | 平成28年8月9日 (2016.8.9)          | (74) 代理人  | 100118913           |
| (31) 優先権主張番号  | 61/693,070                    |           | 弁理士 上田 邦生           |
| (32) 優先日      | 平成24年8月24日 (2012.8.24)        | (74) 代理人  | 100136168           |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                       |           | 弁理士 川上 美紀           |
| (31) 優先権主張番号  | 13/973,943                    | (72) 発明者  | グレブ ユーシン            |
| (32) 優先日      | 平成25年8月22日 (2013.8.22)        |           | アメリカ合衆国 30326 ジョージア |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                       |           | アトランタ 3334 ピーチツリー   |
|               |                               |           | ロード エヌイー #903       |
|               |                               |           | 最終頁に続く              |

(54) 【発明の名称】 内部ナノ粒子を有する骨格マトリックス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複合粒子を含む電池電極組成物であって、  
各複合粒子が、

電池作動時にイオンを貯蔵及び放出するために用意された活物質であり、前記イオンの前記貯蔵及び放出が前記活物質の体積が10%を超える実質的な変化を引き起こす活物質と、

前記活物質がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックスであり、前記活物質を構造的に支持し、前記活物質を電氣的に相互接続し、前記活物質の体積の前記変化に対応する、モノリス粒子である前記多孔質導電性骨格マトリックスとを含む、電池電極組成物。

【請求項 2】

各複合粒子が、前記活物質及び前記骨格マトリックスを少なくとも部分的に包み込むシェルを更に含み、該シェルが、前記活物質によって貯蔵及び放出される前記イオンに対して実質的に透過性である、請求項 1 に記載の電池電極組成物。

【請求項 3】

前記シェルが、電解質溶媒分子に対して実質的に非透過性である材料から形成される保護層を備える、請求項 2 に記載の電池電極組成物。

【請求項 4】

前記シェルが活物質層を備え、前記骨格マトリックス内に配置されている前記活物質が

10

20

、第1の活物質から形成され、前記活物質層が第2の活物質から形成される、請求項2に記載の電池電極組成物。

【請求項5】

前記第1の活物質が、前記第2の活物質に対して実質的により高い容量を有する、請求項4に記載の電池電極組成物。

【請求項6】

前記シェルが、前記骨格マトリックスよりも小さい平均細孔径を有する多孔質層を備える、請求項2に記載の電池電極組成物。

【請求項7】

前記骨格マトリックス内に配置されている前記活物質が第1の活物質から形成され、前記シェルの前記多孔質層内の少なくとも一部の細孔に、第2の活物質が浸透している、請求項6に記載の電池電極組成物。

10

【請求項8】

前記シェルが、内層及び外層を備える複合材料である、請求項2に記載の電池電極組成物。

【請求項9】

前記内層が、前記骨格マトリックスよりも小さい平均細孔径を有する多孔質層であり、前記外層が、(i)電解質溶媒分子に対して実質的に非透過性である材料から形成される保護層、または(ii)前記骨格マトリックス内に配置されている前記活物質とは異なる活物質から形成される活物質層である、請求項8に記載の電池電極組成物。

20

【請求項10】

各複合粒子が、前記骨格マトリックスがその周りに配置される活物質コアを更に含み、前記骨格マトリックス内に配置されている前記活物質が第1の活物質から形成され、前記活物質コアが第2の活物質から形成される、請求項1に記載の電池電極組成物。

【請求項11】

前記第1の活物質が、前記第2の活物質に対して実質的により高い容量を有する、請求項10に記載の電池電極組成物。

【請求項12】

各複合粒子が、前記骨格マトリックスの外表面から前記骨格マトリックスの中心に対して延在する外部チャンネル細孔を更に含み、前記イオンの平均拡散距離を縮小することによって、前記骨格マトリックス内に配置されている前記活物質への前記イオンのより速い拡散のためのチャンネルを提供する、請求項1に記載の電池電極組成物。

30

【請求項13】

前記外部チャンネル細孔の少なくとも一部が、(i)前記骨格マトリックスとは異なるミクロ構造を有する多孔質材料、(ii)前記骨格マトリックス内に配置されている前記活物質とは異なる活物質、及び／または(iii)固体電解質材料で充填されている、請求項12に記載の電池電極組成物。

【請求項14】

電池作動時の前記活物質の体積の前記変化が、前記骨格マトリックスの体積の相当する変化を100%超上回る、請求項1に記載の電池電極組成物。

40

【請求項15】

前記活物質がシリコンを含む、請求項1に記載の電池電極組成物。

【請求項16】

複合粒子を含む電池電極組成物を作製する方法であって、

電池作動時にイオンを貯蔵及び放出するための活物質であり、前記イオンの前記貯蔵及び放出が前記活物質の体積が10%を超える実質的な変化を引き起こす活物質を用意すること、並びに

前記活物質がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックスであり、該骨格マトリックスが前記活物質を構造的に支持し、前記活物質を電氣的に相互接続し、前記活物質の体積の前記変化に対応する、モノリス粒子である前記多孔質導電性骨格マトリックス

50

を形成することを含む、方法。

【請求項 17】

前記骨格マトリックスを形成することが、  
炭素含有前駆体を形成すること、  
前記炭素含有前駆体を酸化及び炭化して、炭化粒子を形成すること、並びに  
前記炭化粒子を高温で活性化して、前記骨格マトリックスを形成することを含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記骨格マトリックスを形成することが、(i) 化学気相成長法、(ii) 溶液浸透に続く溶媒蒸発、(iii) 溶液浸透に続く溶媒蒸発及びアニーリング、(iv) 溶液浸透に続く非溶媒添加時の沈殿、(v) ゼルゲル、(vi) 蒸気浸透、(vii) 原子層成長法、(viii) 電気めっきまたは(ix) 溶解浸透による、前記骨格マトリックスへの前記活物質の浸透を更に含む、請求項 17 に記載の方法。

10

【請求項 19】

前記活物質及び前記骨格マトリックスを少なくとも部分的に包み込むシェルを形成することを更に含み、前記シェルが、前記活物質によって貯蔵及び放出される前記イオンに対して実質的に透過性である、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 20】

前記シェルが、内層及び外層を備える複合材料として形成され、前記内層が、前記骨格マトリックスよりも小さい平均細孔径を有する多孔質層であり、前記外層が、(i) 電解質溶媒分子に対して実質的非透過性である材料から形成される保護層、または(ii) 前記骨格マトリックス内に配置されている前記活物質とは異なる活物質から形成される活物質層である、請求項 19 に記載の方法。

20

【請求項 21】

前記骨格マトリックスが多孔質炭素粒子である、請求項 1 に記載の電池電極組成物。

【請求項 22】

前記活物質が活物質粒子を含み、前記骨格マトリックスの一部が前記活物質粒子へと入り込む、請求項 1 に記載の電池電極組成物。

【請求項 23】

前記骨格マトリックスが、その内に配置される他の導電性付与粒子を含まない、請求項 1 に記載の電池電極組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本特許出願は、2013年8月22日に提出された、題名「内部ナノ粒子を有する骨格マトリックス」の米国特許出願第13/973,943号、及び、2012年8月24日に提出された、題名「内部ナノ粒子を有する骨格マトリックス」の米国特許仮出願第61/693,070号の優先権を主張し、これらの出願は、参照により本明細書中に明示的に組み込まれる。

40

【0002】

本開示は、一般にエネルギー貯蔵デバイスに、特に、金属イオン電池技術等に関する。

【背景技術】

【0003】

一部では比較的エネルギー密度が高く、軽量で、かつ長寿命の見込みがあるため、リチウムイオン(Liイオン)電池などの新型金属イオン電池が、幅広い家庭用電化製品にとって望ましい。しかしながら、それらの電池の商業的普及の高まりにもかかわらず、特に、低排出または無公害ハイブリッド電気自動車または完全な電気自動車、消費家電、エネルギー効率の良い貨物船及び機関車、航空宇宙用途並びに電力網における潜在用途について、これら電池のさらなる開発が必要とされている。

50

## 【0004】

このような電池に高容量を提供する材料として、従来型の電極（例えば、 $\text{Li}$ イオン電池向けの金属フッ化物、硫化物、酸化物、窒化物、リン化合物及び水素化物他）、合金型電極（例えば、 $\text{Li}$ イオン電池向けのシリコン、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、マグネシウム他）他が挙げられる。このような材料の大部分は、（i）それらの材料の利用と、電池におけるエネルギー特性及び電力特性の両方とを制限する低電気伝導度、（ii）それらの材料の利用と、電池におけるエネルギー特性及び電力特性の両方とを制限する低イオン伝導度、（iii）電池作動時に電極の機械的及び電氣的劣化を、また（特にアノード材料の場合には）固体－電解質界面（SEI）の劣化を生じさせることがある、金属イオン挿入／抽出時の体積変化、（iv）粒子－バインダ界面の強度を弱める（または壊すことさえある）ことにより、電極及び電池の劣化に至ることがある、それらの材料表面の化学的性質の変化を含めた、様々な金属イオン電池化学的性質についての制限を受けている。

10

## 【0005】

粒径が減少すると、イオン拡散距離が減少し、低イオン伝導度の制限に対処するための一手法が提供される。しかしながら、ナノ粉末は、個々の粒子間に形成される多数の高抵抗性点接触によって生じる高い電気抵抗に悩まされている。加えて、粒径が小さくなると、望ましくない電気化学的副反応に利用可能な比表面積を増大させる。更に、単に粒径が減少すると、体積変化や粒子の外部表面積の変化、並びに粒子－バインダ界面の脆弱化など、材料の他の制限が対処されない、または場合によっては悪化することがある。

20

## 【0006】

硫黄（S）など特定の高容量材料は加えて、電池電解質における中間反応生成物（例えば、金属多硫化物）の溶解に悩まされ、この溶解は更に、中間反応生成物の劣化に寄与する。溶解浸透による多孔質炭素への硫黄取込みが、溶解を低減させ、またSに基づくカソードの電気伝導度を増大させることは示されているが、このような技法は、硫黄（約 $115^{\circ}\text{C}$ ）のように融点が低い一連の限定された材料に、また一連の限定された生成可能な構造（例えば、共形コーティング）に辛うじて沿うようになっている。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

従って、改善された電池、構成要素、並びに他の関連する材料及び製造プロセスの必要性が依然としてある。

30

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本明細書中に開示されている諸実施形態が、改良型電池構成要素、その構成要素から作り出される改良型電池、及び同電池を作り出す及び使用する方法を提供することによって、上記要求に対処する。

## 【0009】

複合粒子を含む電池電極組成物が提供され、各複合粒子は、活物質及び骨格マトリックスを備える。活物質は、電池作動時にイオンを貯蔵及び放出するために用意される。特定の目的活物質では、イオンの貯蔵及び放出が、活物質の体積の実質的な変化を引き起こす。骨格マトリックスは、活物質がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックスとして用意される。このようにして、骨格マトリックスが活物質を構造的に支持し、活物質を電氣的に相互接続し、活物質の体積の変化に対応する。

40

## 【0010】

複合粒子を含む電池電極組成物を作成する方法も提供される。この方法は、例えば、電池作動時にイオンを貯蔵及び放出するための活物質であり、イオンの貯蔵及び放出が活物質の体積の実質的な変化を引き起こす活物質を用意すること、並びに活物質がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックスであり、骨格マトリックスが活物質を構造的に支持し、活物質を電氣的に相互接続し、活物質の体積の変化に対応する多孔質導電性骨

50

格マトリックスを形成することを含むことができる。

【0011】

添付図面は、発明の諸実施形態についての説明に役立つよう提示され、諸実施形態を限定するためではなく図解するためだけに提供されている。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】 特定の実施形態例による電池電極組成物例を示す図である。

【図2】 他の実施形態例による、機能性シェルが更に組み込まれている電池電極組成物設計例を示す図である。

【図3】 他の実施形態例による、機能性シェルが組み込まれている別の電池電極組成物設計例を示す図である。 10

【図4】 他の実施形態例による、機能性シェルが組み込まれている別の電池電極組成物設計例を示す図である。

【図5】 他の実施形態例による、第2の活物質を有する機能性シェルが組み込まれている別の電池電極組成物設計例を示す図である。

【図6】 他の実施形態例による、多層機能性シェルが組み込まれている電池電極組成物設計例を示す図である。

【図7】 他の実施形態例による、多層機能性シェルが組み込まれている別の電池電極組成物設計例を示す図である。

【図8】 他の実施形態例による電池電極組成物設計代替例を示す図である。 20

【図9】 他の実施形態例による、活物質コア及び機能性シェルが組み込まれている電池電極組成物設計例を示す図である。

【図10】 他の実施形態例による、活物質コア及び機能性シェルが組み込まれている別の電池電極組成物設計例を示す図である。

【図11】 他の実施形態例による、外部チャネル細孔が組み込まれている電池電極組成物設計例を示す図である。

【図12】 他の実施形態例による、外部チャネル細孔及び充填材料が組み込まれている電池電極組成物設計例を示す図である。

【図13】 他の実施形態例による、外部チャネル細孔及び充填材料が組み込まれている別の電池電極組成物設計例を示す図である。 30

【図14】 他の実施形態例による、外部チャネル細孔及び充填材料が組み込まれている別の電池電極組成物設計例を示す図である。

【図15】 他の実施形態例による、外部チャネル細孔及び機能性シェルが組み込まれている電池電極組成物設計例を示す図である。

【図16】 他の実施形態例による、外部チャネル細孔、充填材料及び機能性シェルが組み込まれている電池電極組成物設計例を示す図である。

【図17】 様々な実施形態例による電池電極組成物を作製する方法例を示すフローチャートである。

【図18】 特定の実施形態例による、図1または図3に示されている種類の複合粒子例の形成を示す断面図法による図式流れ図である。 40

【図19】 特定の実施形態例による、図8に示されている種類の複合粒子例の形成を示す断面図法による図式流れ図である。

【図20】 特定の実施形態例による、図4、図5または図7に示されている種類の複合粒子例の形成を示す断面図法による図式流れ図である。

【図21】 特定の実施形態例による、図5または図7に示されている種類の複合粒子例の形成を示す断面図法による図式流れ図である。

【図22】 特定の実施形態例による、図4に示されている種類の複合粒子例の形成を示す断面図法による図式流れ図である。

【図23】 特定の実施形態例による、図4または図6に示されている種類の複合粒子例の形成を示す断面図法による図式流れ図である。 50

【図 2 4】シリコンナノ粒子をその中に堆積させて作製した炭素骨格粒子例の S E M 像及び T E M 像を示す図である。

【図 2 5】本明細書に記載の構成要素、材料、方法及び他の技法、あるいはこれらの組合せを様々な実施形態により適用することができる電池（例えば、L i イオン）例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 3】

以下の説明において、また本発明の特定の諸実施形態を対象とする関連図面に、本発明の態様を開示する。用語「発明の諸実施形態」とは、本発明の実施形態すべてが、論じられている特徴、利点、プロセスまたは作動モードを備えていることを要するわけではなく、本発明の範囲から逸脱することなく代替の諸実施形態を考案することができる。加えて、本発明の周知の要素が詳細には記載されていない、または他のより関係のある詳細が曖昧にならないように省略されていることがある。

【0 0 1 4】

本開示により、その中に取り込まれている（1 種または複数の）活物質を有する多孔質導電性「骨格」マトリックスから形成される電池電極向けの進歩した複合材料が提供される。以下でより詳細に論じるように、この種の骨格マトリックスに活物質を取り込むことによって、従来の設計に対するいくつかの利点がもたらされる。例えば、（表面堆積とは対照的に）骨格マトリックス内部における活物質の堆積は、多くの場合個々の活物質粒子の望ましくない凝集の回避に役立つ。

【0 0 1 5】

更に、骨格マトリックスの一部を露出させたままとすることができ、従って（ポリマー）バインダを安定して付着させるために使用することができる。より安定した粒子-バインダ界面により、電極性能がより安定化する。イオン伝導性の（かつ溶媒不透過性の）外殻を堆積させるために、骨格マトリックスの外表面積を使用することもでき、それにより骨格マトリックス内部に堆積している活物質が封止され、多くの場合活物質と電解質の溶媒分子との望ましくない接触が回避される。

【0 0 1 6】

この骨格マトリックスを使用して個々の活性（ナノ）粒子を電気的に接続することもできる。この電気的接続は、活性粒子のより高い利用度には重要である。更に、骨格マトリックスは、イオンの挿入及び抽出時（充電及び放電時など、電池作動時）に活性粒子が寸法を変える場合であっても、このような電気的接続を維持することができる。

【0 0 1 7】

図 1 は、特定の実施形態例による電池電極組成物例を示す図である。ここでは、個々の複合粒子 1 0 0 が、例示の目的で示してある。所与の用途向けに、必要に応じてこのような複合粒子 1 0 0 の一群（例えば、集電体等上で凝集している）から電池電極を形成することができる。例示のみを目的として球形が示してあるが、一部の用途にとっては有益となる場合がある。

【0 0 1 8】

複合粒子 1 0 0 は、活物質 1 0 2 と、多孔質導電性骨格マトリックス 1 0 4 とを含む。この例においては、活物質 1 0 2 は、個々の活性（ナノ）粒子の一群として示している。一般に、個々の活性粒子の特徴的寸法（例えば、理想的な球形の場合個々の活性粒子の直径）は、複合粒子 1 0 0 の特徴的寸法の約 0 . 1 % ~ 約 5 0 % の範囲内でよい。活物質 1 0 2 は、電池作動時にイオンを貯蔵及び放出するために用意される。

【0 0 1 9】

上述したように、特定の目的活物質（例えば、シリコン）では、これらのイオン（例えば、L i イオン電池における L i イオン）の貯蔵及び放出が、活物質の体積の実質的な変化を引き起こし、従来の設計では、この変化により不可逆的な機械的損傷がもたらされ、最終的には個々の電極粒子間、または電極と下層の集電体との間で接触損失がもたらされることがある。更に、この変化により、このような体積が変化する粒子の周りで固体-電

10

20

30

40

50

解質界面（S E I）の連続成長がもたらされることがある。S E I 成長によりイオンが消費され、セル容量が低下する。

#### 【0020】

多孔質導電性骨格マトリックス104は、その骨組み内に配置される活物質102を有することによりこれらの問題に対処するため設けられる。このようにして、骨格マトリックス104は活物質102を構造的に支持し、活物質102を電氣的に相互接続し、活物質102の体積の変化に対応する。一般に、複合粒子100は、骨格マトリックス104の対応する体積変化を100%超上回る、電池作動時の活物質102の体積の変化に対応することが可能であることがある。

#### 【0021】

より具体的には、多孔質導電性骨格マトリックスをこのようにして使用すると、(i) 活性粒子が電氣的に相互接続され、(ii) 金属イオンを挿入すると、粒子膨張のための体積が提供され、(iii) 粒子の表面へのイオンを迅速にアクセスさせるための経路を提供することができ、(iv) 金属イオンに対して浸透性であるが溶媒分子に対して不透過性である外殻を堆積させるための土台が提供され、(v) ポリマーバインダを安定して付着させるためのサイトが提供され、(vi) 含浸戦略により活性粒子／活物質を取り込むための簡易な経路が支援されることを含めたいくつかの利点がもたらされる。

#### 【0022】

このような利点は、幅広い高容量アノード及びカソード材料に対して、特に、高融点材料（融点が約600℃を超える材料など）に対してもたらされるが、低融点材料（SnやInなど）にも開示の技術の様々な態様から有益であることがある。加えて、イオン（例えば、金属イオン）を挿入及び抽出すると大きな体積変化（例えば、約10%を超える）を示す高容量アノード及びカソード材料に対しては、特に利点がある。金属イオン（例えば、Liイオン）電池において使用することができるアノードについては、高濃度にドーピングされた、ドーピングされた、及び、ドーピングされていないSi、In、Sn、Sb、Ge、Mg、Pb、それらの金属の他の金属及び半金属との合金、それらの金属の他の金属との混合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属オキシフッ化物、金属窒化物、金属リン化物、金属硫化物及び半導体酸化物が例として挙げられるが、これらに限定されない。金属イオン（例えば、Liイオン）電池において使用することができるカソードに対しては、数例挙げるとすれば、金属硫化物、金属フッ化物、金属オキシフッ化物及びそれらの混合物が例として挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0023】

電池作動時に溶解を経ない高容量（例えば、Liイオン電池カソードでは約250mAh/gを超え、Liイオン電池アノードでは約400mAh/gを超える）電極粒子でさえ、本明細書中の設計によって安定性も電力特性も大きく改善することができる。このことは、低い電気伝導度を有する（例えば、約5S/m未満）活物質、または用いる金属イオンについての小さい拡散係数を有する（例えば、約 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{S}$ 未満）活物質に特に当てはまる。

#### 【0024】

本明細書に記載の電極材料設計と併せて、様々な金属イオンを利用することができることが理解されよう。例として、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{Al}^{3+}$ が挙げられるが、これらに限定されない。本明細書中の設計は、イオンサイズが $\text{Li}^+$ よりも大きい、またはイオン電荷が+1よりも大きい金属イオンに対して特に魅力的となることがある。しかしながら、本発明は、金属イオン電池に限定されず（従って、金属イオンには限定されず）、例えば、水性電解質含有電池を含めた、その作動（例えば、可逆的酸化還元反応）時に活性粒子が大きな体積変化を受ける他の電池化学において使用することができる。

#### 【0025】

図1を参照すると、骨格マトリックス104内の所望の細孔径は、所望の用途及び相当する使用材料に基づき異なることがあると認められる。一般に、骨格マトリックス104

10

20

30

40

50

内のすべての細孔総体積がイオン挿入時に活物質102の体積膨張のための空間に提供されるよう十分にすることが有利となることがある。特徴的寸法が通常約3~100nm程度である活性ナノ粒子では、細孔が約0.4nm~約50nmの範囲にあると、うまく作用することがわかっている。場合によっては、骨格マトリックス104内におけるマイクロ細孔（例えば、約2nm未満）とメソ細孔（例えば、約2~50nm程度）との組合せが更に有益となることがあるが、他の設計においては、単にメソ細孔を用いることが有利となることがある。一例として、多孔質（例えば、炭素）マトリックス内のメソ細孔の体積が約0.05cc/g（炭素）を超えると、うまく作用することがわかっている。

#### 【0026】

一部の設計においては、骨格マトリックスの一部が活性粒子へと入り込むようにして（例えば、1つまたは複数の骨格細孔壁の周りに粒子が形成されるように）、または個々の高容量活性粒子が骨格マトリックスの細孔壁のいくつかを接続するようにして、骨格マトリックスに埋め込まれている高容量活性粒子を形成することが有利となることがある。このことは、電池作動時、並びに、イオンの挿入及び抽出時の活性粒子の膨張／収縮時の、複合体の構造的及び電氣的安定性を高めるために役立つ。

#### 【0027】

様々な設計において用いることができる骨格マトリックス材料の一例が、多孔質炭素材料である。しかしながら、他の様々な多孔質導電性材料を用いることもできる。例えば、他の設計における多孔質炭素骨格粒子の代わりに、導電性多孔質ポリマー骨格粒子を使用することができる。更に、一部の設計においては、例えば、内部で活物質のナノ粒子の不均一核形成（または付着）を促進するために、骨格マトリックスの内表面に追加の官能基または他の材料を導入することが有利となることがある。多孔質炭素または生成される複合体のいずれかに複合体の電気またはイオン伝導度を高める元素（窒素など）をドーピングすると、金属イオン電池の電極においてこれらの複合体を使用する際に有益となることもある。Liイオン電池における特定の用途では、例えば、多孔質炭素-ナノ粒子複合体にLiを導入することが有利となることもある。同様に、他の金属に基づく電池における複合材料の用途では、利用するイオンと同じ金属を骨格マトリックスに導入することが有利となることがある。

#### 【0028】

骨格マトリックスに注入される活物質の作製方法の例をいくつか以下に説明する。これら作製技術により、例として、融点が高い（例えば、約600℃を超える）、または融点のない（高温では材料が単に分解することになる場合）電気化学的に活性な電池材料のナノ粒子を十分に、また制御して多孔質炭素マトリックスに取り込むことが可能となる。

#### 【0029】

一例では、事前に作製した多孔質炭素マトリックス／骨格粒子に、化学気相成長法（CVD）により活性ナノ粒子を導入することができる。ポリマー前駆体粒子の化学合成もしくは沈殿駆動作製または化学的方法及び沈殿法の組合せ、それらの前駆体粒子の熱分解（熱処理）及び活性化（相互接続している細孔の体積を導入または増大させるための部分酸化）によって、多孔質炭素粒子を作製することができる。例えば、ポリマー前駆体における気孔率と炭素活性化プロセスとの組合せによって、所望の細孔径及びその分布を達成することができる。多孔質炭素骨格を生成するための別の方法は、大きなポリマーモノリスの合成と、そのモノリスの炭化と、炭素モノリスを所望形状の粒子へ機械的に粉碎することを含む。活性化プロセスには、酸素含有ガス（CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、空気、O<sub>2</sub>など）を用いた物理的酸化、化学的活性化（例えば、KOHを用いて）またはこれら手法の組合せを含めることができる。この活性化は、熱処理中または熱処理後に行うことができる。マイクロ細孔及びメソ細孔を共に導入する（これは、上述したように場合によっては有益であることがある）ために、異なる温度で（例えば、約800℃及び約1000℃で）、または、異なる活性化剤（例えば、CO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>O）を用いて炭素活性化を行うこともできる。場合によっては、ポリマー前駆体粒子内で2種のポリマーの混合物（または有機液体との炭素産出ポリマー混合物）を利用することによって、多孔質炭素にメソ細孔を導入する

10

20

30

40

50

ことが有益であることがある。場合によっては、有機液体はポリマーに対する非溶媒であってもよく、その液体中でポリマーを膨潤させることができる。液体の非溶媒／溶媒性質により、細孔の細孔径及び分布が定義されることになる。ポリマーの一方を、選択的抽出によってポリマー粒子の合成後に取り除くか、あるいはポリマーの一方が、低い熱安定性を本質的に示し、または非常に低い炭素収率を炭化中もしくは活性化後に本質的に示すかいずれであってもよく、両方であってもよい。場合によっては、高密度炭素粒子（合成または人工グラファイト、メソカーボンマイクロビーズなど）の表面に細孔を導入することもできる。一例では、炭素の表面に金属または他の無機ナノ粒子を、炭素内の細孔をエッチングまたは酸化するための触媒として働くように事前に堆積させることができる。別の例では、炭化を施したポリマー粒子に、抽出可能な非炭化性ナノ粒子を導入することができる。他の例では、無機材料から作り出される高度に多孔質の骨格上に、炭素堆積（例えば、CVD）によって炭素多孔質骨格を作り出すことができる。シリカエアロゲルが、炭素堆積向けのこのような無機骨格の一例である。

10

#### 【0030】

別の方法例によれば、蒸気浸透及び／または毛管凝縮により、事前に作製した多孔質炭素マトリックスに活性粒子を導入することができる。この手法は、適度に高い温度（例えば、約1000℃未満）で高い蒸気圧を有する（例えば、約0.1Paを超える）材料には特に魅力的であることがある。

#### 【0031】

別の方法例によれば、(i) 溶媒中に活性粒子または活性粒子前駆体を溶解させ、(i i) 常圧下、加圧下または真空中で事前に作製した多孔質炭素マトリックスの細孔に溶液を浸透させ、(i i i) 溶媒を蒸発させ、(i v) (必要な場合) 前駆体を活性粒子へと変換することによって、活性粒子を導入することができる。場合によっては、上記ステップの一部を繰り返して、多孔質炭素マトリックスへ導入される活物質ナノ粒子の総量を増大させることができる。

20

#### 【0032】

別の方法例によれば、(i) 溶媒中に活性粒子または活性粒子前駆体を溶解させ、(i i) 常圧下、加圧下または真空中で事前に作製した多孔質炭素マトリックスの細孔に溶液を浸透させ、(i i i) 例えば、非溶媒を添加し、溶液のイオン強度もしくはpHを変化させ、または系の温度／圧力を変化させることによって、溶液から炭素内表面上にナノ粒子を不均一に沈殿させ、(i v) (必要な場合) 前駆体を活性粒子へと変換することによって、活性粒子を導入することができる。場合によっては、上記ステップの一部を繰り返して、または組み合わせ、多孔質炭素マトリックスへ導入される活物質ナノ粒子の総量を増大させることができる。

30

#### 【0033】

別の方法例によれば、常圧下または加圧下または真空中で懸濁浸透法を用いて、事前に形成した多孔質炭素の細孔へと活物質のナノ粒子を浸透させることによって、活性粒子を導入する。

#### 【0034】

別の方法例によれば、(i) まず、(例えば、活性ナノ粒子の表面及びポリマー前駆体ナノ粒子の表面上で反対の電荷を導入することによって) 炭素形成用ポリマー前駆体のナノ粒子の表面上に活性ナノ粒子を吸着させることができ、(i i) ポリマー前駆体の炭化と、活性ナノ粒子、炭素及びナノ細孔を含むナノ複合体の形成とを誘発する熱処理、並びに、(i i i) 細孔の体積を増大させるための任意選択の活性化を行うことができる。別の例では、ナノ粒子堆積後、粒子とは反対の表面電荷を有するポリマーの静電吸着によって、別の炭素形成または非炭素形成ポリマー層で複合ポリマー粒子を覆うことができる。

40

#### 【0035】

別の方法例によれば、(i) 溶液／懸濁液から活性ナノ粒子及びポリマー前駆体ナノ粒子を不均一に凝固させて、より大きい複合前駆体粒子を形成することができ、(i i) 炭素及び細孔内にナノ粒子が均一に分布しているナノ複合体を形成するための熱アニーリン

50

グ（炭化）、並びに、（i i i）細孔の体積を増大させるための任意選択の活性化を行うことができる。

#### 【0036】

別の方法例によれば、以下を行うことができる。（i）まず、モノマーまたはポリマー溶液に活性ナノ粒子を分散させることができ、（i i）生成される懸濁液を（例えば、水中で）乳化して、水中で球状ナノ粒子ポリマーコロイドを生成することができ、（i i i）コロイド中のモノマーを重合させて（またはポリマー溶液から溶媒を抽出して）、活性ナノ粒子とポリマーとで構成される球状複合粒子を生成し、（i v）水が蒸発すると、複合粒子を炭化することができ、（v）生成される炭素－活性ナノ粒子複合体を（任意選択で）活性化して、細孔の体積を増大させることができる。別の例では、合成されているポリマーの非溶媒である、モノマーの非水溶媒中で重合を実施することができる。重合の間、沈殿機構によってポリマー粒子を形成することができる。沈殿の過程で、活性ナノ粒子の重合がポリマー粒子内を占拠するようになる。粒子が分離すると、複合粒子を炭化することができる。

10

#### 【0037】

別の方法例によれば、以下を行うことができる。（i）活性粒子前駆体を有する水を、モノマー溶液中で乳化することができ、（i i）生成される混合物を再び水中で乳化して、モノマー溶液のコロイド（その中には活性粒子前駆体のコロイドがある）を生成することができ、（i i i）モノマーを重合させることにより、活性粒子の前駆体の分布を含む球形に近いポリマー粒子を生成することができ、（i v）生成されるエマルジョンを乾燥させ、仮焼／炭化して、活物質のナノ粒子が取り込まれている多孔質炭素粒子を生成することができ、（v）生成される炭素－活性ナノ粒子複合体を（任意選択で）活性化して、細孔の体積を増大させることができる。上記のように、非水媒体中で類似の手法を実現させることができる。

20

#### 【0038】

別の方法例によれば、以下を行うことができる。（i）有機溶媒に、活性粒子前駆体を適切な炭素形成ポリマーと共に溶解させることができ、（i i）この均一溶液を、粒子前駆体及びポリマーに対する過剰な非溶媒と混合することができ、また沈殿によって複合粒子を形成することができ、（i i i）生成される粒子を乾燥させ、仮焼／炭化して、活物質のナノ粒子が取り込まれている多孔質炭素粒子を生成することができる。別の例では、溶液のイオン強度もしくはpHを変化させる、または系の温度／圧力を変化させることで、沈殿を実施することができる。

30

#### 【0039】

本明細書に記載されている一部の設計においては、追加のイオン（例えば、Liイオン電池の場合にはLiイオンなど、金属イオン電池の場合には金属イオン）透過性であるが、電解質溶媒不透過性である薄層コーティング（例えば、約1～50nm程度）などの「シェル」コーティングによって、電極安定性を高めることができる。

#### 【0040】

図2は、他の実施形態例による、機能性シェルが更に組み込まれている電池電極組成物設計例を示す。図のように、図2の複合粒子200は、活物質102と、図1の設計と同様に、活物質102がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックス104とを含み、活物質102及び骨格マトリックス104を少なくとも部分的に包み込むシェル208を更に含む。一般に、シェル208は、活物質102によって貯蔵及び放出されるイオンに対して実質的に透過性となるが、異なる用途に対して所望の通りに他の異なる機能性を提供することができる。

40

#### 【0041】

図2に示す特定の例では、シェル208は、具体的には、電解質溶媒分子に対して実質的に不透過性である材料から形成される保護層である、またはそうでなければその保護層を備える。Liイオン電池におけるLi/Li<sup>+</sup>に対して約1Vを下回る酸化還元反応が起こるアノードなど、金属イオン電池において使用する低電圧アノードの場合には、シェ

50

ル208の保護層はまた、初期イオン挿入時に形成されるSEI層に安定した外表面を提供することにより、その後のサイクル中の機械的変化及び破損が防止される。従来の電解質（例えば、Liイオン電池用途の場合には、エチレンカーボネート（EC）やフルオロエチレンカーボネート（FEC）などのカーボネート溶媒を含む電解質）とより適合し、例えば、シリコン（理論的に最大のレベルまでの金属イオン挿入の場合には、200%を超えて劇的に寸法を変化させる）とは対照的に、充電－放電サイクル時に寸法を著しく（例えば、約10%を超えて）変化させることはなく、また最初からより安定なSEIを形成することで知られている保護層（炭素など）を、活物質上に有することが有利となることがある。

#### 【0042】

異なる用途における様々な目的で、他の種類のシェル及びシェル材料層を用いることもできる。

#### 【0043】

図3は、他の実施形態例による、機能性シェルが組み込まれている別の電池電極組成物設計例を示す。図のように、図3の複合粒子300は、活物質102と、活物質102がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックス104と、同様に活物質102及び骨格マトリックス104を少なくとも部分的に包み込むシェル308とを含む。ここで、シェル308は、図2の設計にあるような保護層ではなく活物質層を含む。骨格マトリックス内部に配置されている活物質102を第1の活物質から形成する一方で、活物質シェル層308を第2の活物質から形成することが有利となることがある。

#### 【0044】

一般に、このような複合体においては、2種類の活物質、（i）電池（または他の電気化学的エネルギー貯蔵デバイス）作動時に大きな体積変化（例えば、約10%を超える）を受けるいわゆる「高容量」活物質と、（ii）電池（または他の電気化学的エネルギー貯蔵デバイス）作動時に小さな体積変化（例えば、約8%より小さい）を受ける「標準」または「中～低容量」活物質とを利用することができる。「標準」活物質の一般的な一例が「インターカレーション型」材料であって、このような材料中に存在する小さな開口部（例えば、隙間の位置）へ／から電解質イオンが挿入／抽出される。Liイオン電池の場合、リチウム金属酸化物（数例挙げると、リチウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムマンガンコバルト酸化物、リチウムマンガンニッケルコバルト酸化物、リチウム金属リン酸塩など）が、このような「インターカレーション型」カソード材料の例の中にあり、またグラファイトまたはチタン酸リチウムが、このような「インターカレーション型」アノード材料の例の中にある。Liイオン電池の場合、従来型の電極（金属フッ化物、硫化物、酸化物、窒化物、リン化物、水素化物など）または合金型電極（例えば、シリコン、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、マグネシウム他）が、このような「高容量」活物質の例の中にある。

#### 【0045】

従って、図3を参照すると、活物質102及び活物質シェル層308に2種の異なる活物質を使用することが有利となることがある。特に、活物質102の第1の活物質は、中～低容量活物質として選択することができる活物質シェル層308の第2の活物質に対して実質的により高い容量を有する高容量活物質として選択することができる。このようにして、上記高容量材料が、（1種または複数の）低～中容量活物質（例えば、Liイオン電池アノードでは約400mAh/g未満、Liイオン電池カソードでは約250mAh/g）と有利に組み合わせさせたハイブリッド構造が提供される。

#### 【0046】

低～中容量（例えば、インターカレーション型）層により複合体に高レート能力がもたらされ、より高い容量の活性ナノ粒子により、複合体の（イオン貯蔵）エネルギー貯蔵特性が高まる。結果として、低容量シェル層と、多孔質骨格マトリックス内部に分布している高容量活性ナノ粒子とを含むこの種の複合体から生成される電池電極は、従来のインターカレーション型電極よりも高いエネルギー密度を、また高容量ナノ粒子のみで構成され

10

20

30

40

50

る電極よりも高い電力密度を提供することができる。加えて、低容量シェル層は一般に、電池作動時に小さい体積変化（約8 vol %を下回る）しか示さないため、このような複合体は、構造的安定性の増強を提供することができる。

#### 【0047】

図4は、他の実施形態例による、機能性シェルが組み込まれている別の電池電極組成物設計例を示す。図のように、図4の複合粒子400は、活物質102と、活物質102がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックス104と、同様に活物質102及び骨格マトリックス104を少なくとも部分的に包み込むシェル408とを含む。ここで、シェル408は、図2の設計にあるような保護層または図3の設計にあるような活物質層ではなく、多孔質層（例えば、電気及びイオン伝導性多孔質炭素）を備える。一部の設計においては、骨格マトリックス104と比較して気孔率が異なる、特に、骨格マトリックス104よりも平均細孔径が小さい多孔質シェル層408を設けることが有利となることがある。

10

#### 【0048】

このようにして、複合粒子内に2種類の多孔質構造、複合粒子のコアに一方の種類を、複合粒子のシェル層にもう一方の種類を有することによって、利点をもたらすことができる。コア部は、例えば、高容量活性ナノ粒子で充填されている複合粒子の体積分率を最大化するために、より大きな細孔及び／またはその細孔のより大きな部分を有することができる。外側のシェル層は、例えば、より小さい、またはより少ない細孔を有し、複合粒子全体の機械的安定性向上に役立つより剛性の構造を有することができる。外側のシェル層は異なるマイクロ構造及び表面化学的性質を有することができるため、高容量活性ナノ粒子が浸透している場合、ナノ粒子の大部分は骨格マトリックス内部のコアにおいて核生成し、成長することになる。この場合、シェル層は、体積変化の大きい高容量活性粒子をほんの少ししか有していないことがあるが、これによりやはり複合体の安定性が向上する。

20

#### 【0049】

図3を参照して上述した通り、それぞれ欠点を軽減しながらそれぞれの特性を活用するために、複合粒子において2種類の異なる活物質を使用することによって、特定の利点をもたらすことができる。従って、図4の設計にあるように多孔質シェル層が用いられている場合、結果として得られる複合構造に、シェルの細孔を介して第2の活物質を組み入れることができる。この配置については以下でより詳細に議論する。

30

#### 【0050】

図5は、他の実施形態例による、第2の活物質を有する機能性シェルが組み込まれている別の電池電極組成物設計例を示す。図のように、図5の複合粒子500は、活物質102と、活物質102がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックス104と、同様に活物質102及び骨格マトリックス104を少なくとも部分的に包み込むシェル508とを含む。ここで、シェル508は、図4の設計にあるように多孔質層を備えるが、多孔質層の細孔は、骨格マトリックス104内に配置されている活物質102とは異なる第2の活物質で少なくとも部分的に充填される。従って、この例では、骨格マトリックス104内に配置されている活物質102は第1の活物質から形成することができるが、シェル508の多孔質層における少なくとも一部の細孔には第2の活物質が浸透している。

40

#### 【0051】

一例として、シェル508の多孔質層に、サイクル時に小さい体積変化を経る低～中容量（例えば、インターカレーション型）活物質を浸透させることができる。一部の用途では（例えば、電池作動時にSEIを形成するLiイオン電池におけるアノードとして使用する場合）、この配置は更に、電解質溶媒不透過性層を形成して骨格マトリックスへの溶媒透過を防止するための安定した土台をもたらすことができる。シェルの多孔質層材料が低～中容量活物質よりも高い伝導度を有する場合には、図5の設計における活物質浸透シェルは、図3の設計にあるような純粋な活物質層シェルと比較して、伝導度の向上をもたらすことができる。

#### 【0052】

50

更に他の諸実施形態においては、シェルが、上述の機能層のうちの2層またはそれ以上、所与の用途に対する所望の他の層など、複数の層を備える複合材料であってもよい。

#### 【0053】

図6は、他の実施形態例による、多層機能性シェルが組み込まれている電池電極組成物設計例を示す。図のように、図6の複合粒子600は、活物質102と、活物質102がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックス104と、同様に活物質102及び骨格マトリックス104をそれぞれが少なくとも部分的に包み込む内層610及び外層612を有する多層複合材料シェルとを含む。追加の介在層を所望の通りに利用することができるため、これら2つの層610、612は、例示の目的で示しているにすぎず、異なる用途向けに異なる機能性を提供するために各層を選択することができる。

10

#### 【0054】

図6に示す特定の例では、内層610は、骨格マトリックス104よりも小さい平均細孔径を有する多孔質層である。このようにして、下層の骨格マトリックスよりもはるかに細孔が小さい内側の多孔質層シェルを形成すると、追加の外層の堆積を簡略化するために役立つことがある。この例における外層612は、図2の設計にあるように、電解質溶媒分子に対して実質的に不透過性である材料から形成される保護層である。

#### 【0055】

図7は、他の実施形態例による、多層機能性シェルが組み込まれている別の電池電極組成物設計例を示す。図のように、図7の複合粒子700は、活物質102と、活物質102がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックス104と、同様に活物質102及び骨格マトリックス104をそれぞれが少なくとも部分的に包み込む内層710及び外層712を有する多層複合材料シェルとを含む。図7に示す特定の例では、内層710はやはり、図6の設計にあるように、骨格マトリックス104よりも小さい平均細孔径を有する多孔質層である。しかしながら、この例における外層712は、骨格マトリックス104内に配置されている活物質とは異なる活物質から形成される活物質層である。

20

#### 【0056】

図8は、他の実施形態例による電池電極組成物設計代替例を示す。図のように、図8の複合粒子800は、図1の設計にあるように、活物質102と、活物質102がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックス104とを含むが、活物質コア806の周りに形成されている。ここで、骨格マトリックス104内に配置されている活物質102は、第1の活物質から形成することができ、一方活物質コア806は、第2の活物質から形成することができる。

30

#### 【0057】

図3の活物質シェル層308に関して上述したように、活物質102及び活物質コア806に異なる2種の活物質を使用することが同様に有利となることがある。特に、活物質102の第1の活物質は、中～低容量活物質として選択することができる活物質コア806の第2の活物質に対して実質的により高い容量を有する高容量活物質として選択することができる。このようにして、上記高容量材料の利益が、(1種または複数の)低～中容量活物質粒子の利益と有利に組み合わせさせたハイブリッド構造が提供される。

#### 【0058】

特に、低～中容量(例えば、インターカレーション型)粒子は、結果として得られる複合体に高レート能力をもたらすことができ、一方高容量活性ナノ粒子により複合体の(イオン貯蔵)エネルギー貯蔵特性が高まる。結果として、低容量粒子と、多孔質骨格マトリックス内部に分布している高容量活性ナノ粒子とを含むこの種の複合体から生成される電池電極は、従来のインターカレーション型電極よりも高いエネルギー密度を提供でき、また高容量ナノ粒子のみで構成される電極よりも高い電力密度を提供することができる。加えて、低容量粒子は一般に、電池作動時に小さい体積変化(約8vol%を下回る)しか示さないため、このような複合体は、構造的安定性の増強を提供することができる。

40

#### 【0059】

図8における活物質コア806を構成する単独で示した粒子に加えて、このような粒子

50

を数個、所望の通り組み合わせて利用することができることが理解されよう。更に、このような粒子は化学的性質が異なってもよく、様々な形で配合／混合して、異なる種類の活物質の相互浸透ネットワークを通じて本明細書に記載の利点をもたらす複合粒子を作ることができる。異なる粒子の組合せを使用することによって、電極の電圧プロファイル及び電極のエネルギー密度に対する電力密度を共に、所望の仕様に調整することができる。

#### 【0060】

上述の型のハイブリッド複合構造の作製方法例を、いくつか以下に示す。これらの方法論は、前述の作製方法と少なくともいくつかの点で類似していることがある。

#### 【0061】

一方法例によれば、化学気相成長法（CVD）により、インターカレーション型低容量活物質粒子の周りの事前に作製した多孔質炭素骨格シェルに、高容量活性粒子を導入することができる。

#### 【0062】

別の方法例によれば、蒸気浸透及び／または毛管凝縮により、インターカレーション型低容量活物質粒子の周りの事前に作製した多孔質炭素骨格シェルに、高容量活性粒子を導入することができる。

#### 【0063】

別の方法例によれば、（i）溶媒中に活性粒子または活性粒子前駆体を溶解させ、（i i）常圧下または加圧下または真空下で、事前に作製した多孔質炭素マトリックスの細孔に溶液を浸透させ、（i i i）溶媒を蒸発させ、（i v）（必要な場合）前駆体を活性粒子へと変換することによって、事前に作製した多孔質炭素骨格シェルに活性粒子を導入することができる。場合によっては、これらのステップの一部を繰り返して、多孔質炭素マトリックスへ導入される活物質ナノ粒子の総量を増大させることができる。

#### 【0064】

別の方法例によれば、（i）溶媒中に活性粒子または活性粒子前駆体を溶解させ、（i i）常圧下または加圧下または真空下で、事前に作製した多孔質炭素マトリックスの細孔に溶液を浸透させ、（i i i）例えば、非溶媒を添加し、溶液のイオン強度もしくはpHを変化させ、または系の温度／圧力を変化させることによって、溶液から炭素内表面上にナノ粒子を不均一に沈殿させ、（i v）（必要な場合）前駆体を活性粒子へと変換することによって、事前に作製した多孔質炭素骨格シェルに活性粒子を導入する。場合によっては、これらのステップの一部を繰り返して、多孔質炭素マトリックスへ導入される活物質ナノ粒子の総量を増大させることができる。

#### 【0065】

別の方法例によれば、常圧下または加圧下または真空下で懸濁浸透法を用いて、事前に形成した多孔質炭素の細孔へと活物質のナノ粒子を浸透させることによって、事前に作製した多孔質炭素骨格シェルに活性粒子を導入することができる。

#### 【0066】

別の方法例によれば、以下を行うことができる。（i）まず、（例えば、活性ナノ粒子の表面及びポリマー前駆体ナノ粒子の表面上で反対の電荷を導入することによって）炭素形成用ポリマー前駆体のナノ粒子の表面上に活性ナノ粒子を吸着させることができ、（i i）大きいサイズの（例えば、直径約0.5ミクロンを超える）インターカレーション型低容量活物質粒子の表面上で、活性ナノ粒子－ポリマー混合物を被覆することができ、（i i i）ポリマー前駆体の炭化と、活性ナノ粒子、炭素及びナノ細孔を含むナノ複合シェルの形成とを誘発する熱処理、並びに（i v）細孔の体積を増大させるための任意選択の活性化を行うことができる。別の例では、ナノ粒子堆積後、粒子とは反対の表面電荷を有するポリマーの静電吸着によって、別の炭素形成または非炭素形成ポリマー層で複合ポリマー粒子を覆うことができる。

#### 【0067】

別の方法例によれば、以下を行うことができる。（i）大きいサイズの（例えば、直径

10

20

30

40

50

約0.5ミクロンを超える) インターカレーション型低容量活物質粒子の表面上で、溶液／懸濁液から活性ナノ粒子及びポリマー前駆体ナノ粒子を不均一に凝固させることができ、(ii)炭素及び細孔内にナノ粒子が均一に分布しているナノ複合シェルを形成するための熱アニーリング(炭化)、並びに(iii)細孔の体積を増大させるための任意選択の活性化を行うことができる。別の例では、活性／ポリマーナノ粒子で覆われている大きいサイズのナノ粒子を、炭化前に炭素形成ポリマーの別の層で覆うことができる。

#### 【0068】

別の方法例によれば、以下を行うことができる。(i)まず、モノマーまたはポリマー溶液に活性ナノ粒子を分散させることができ、(ii)大きいサイズの(例えば、直径約0.5ミクロンを超える) インターカレーション型低容量活物質粒子と混合されている生成される懸濁液を(例えば、水中で)乳化して、水中で球状高容量ナノ粒子低容量粒子ーポリマーコロイドを生成することができ、(iii)コロイド中のモノマーを重合させて(またはポリマー溶液から溶媒を抽出して)、活性高容量ナノ粒子と、低容量粒子と、ポリマーとで構成される球状複合粒子を生成することができ、(iv)水が蒸発すると、複合粒子を炭化することができ、(v)生成される炭素ー活性ナノ粒子複合体を(任意選択で)活性化して、細孔の体積を増大させることができる。別の例では、合成されているポリマーの非溶媒である、モノマーの非水溶媒中で重合を実施することができる。重合中、沈殿機構によってポリマー粒子を形成することができる。沈殿の過程で、活性ナノ粒子／大粒子の重合がポリマー粒子内を占拠するようになる。溶媒が蒸発すると、複合粒子を炭化することができる。

#### 【0069】

別の方法例によれば、以下を行うことができる。(i)活性高容量粒子前駆体及び低容量活性粒子を有する水を、モノマー溶液中で乳化することができ、(ii)生成される混合物を再び水中で乳化して、モノマー溶液のコロイド(その中には活性粒子前駆体がある)を生成することができ、(iii)モノマーを重合させることにより、活性粒子の前駆体が分散し、活性粒子を含む球形に近いポリマー粒子を生成することができ、(iv)生成されるエマルジョンを乾燥させ、仮焼／炭化して、活物質の粒子が取り込まれている多孔質炭素粒子を生成することができ、(v)生成される炭素ー活性ナノ粒子複合体を(任意選択で)活性化して、細孔の体積を増大させることができる。上記のように、非水媒体中で類似の手法を実現させることができる。

#### 【0070】

別の方法例によれば、以下を行うことができる。(i)有機溶媒に、活性粒子前駆体を適切な炭素形成ポリマーと共に溶解させることができ、(ii)この溶液を低容量活性粒子と混合して、懸濁液を形成することができ、(iii)この懸濁液を、活性粒子前駆体及びポリマーに対する過剰な非溶媒と混合することができ、沈殿によって複合粒子を形成することができ、(iv)生成される粒子を乾燥させ、仮焼／炭化して、活物質のナノ粒子が取り込まれている多孔質炭素粒子を生成することができる。別の例では、溶液のイオン強度もしくはpHを変化させる、または系の温度／圧力を変化させることで、沈殿を実施することができる。

#### 【0071】

図8の活物質コア設計を、上記シェル設計のいずれかと組み合わせて使用することができることが更に理解されよう。図9～図10に関して2つの例を以下で議論する。

#### 【0072】

図9は、他の実施形態例による、活物質コア及び機能性シェルが組み込まれている電池電極組成物設計例を示す。図のように、図9の複合粒子900は、活物質102と、活物質102がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックス104と、図2の設計と同様に、活物質102及び骨格マトリックス104を少なくとも部分的に包み込むシェル208とを含む。図9の複合粒子900は更に、図8の設計にあるように、活物質コア806を含む。この例では、シェル208は、具体的には、電解質溶媒分子に対して実質的に不透過性である材料から形成される保護層である、またはそうでなければその保護層

を備える。

#### 【0073】

図10は、他の実施形態例による、活物質コア及び機能性シェルが組み込まれている別の電池電極組成物設計例を示す。図のように、図10の複合粒子1000は、活物質102と、活物質102がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックス104と、図7の設計と同様に、活物質102及び骨格マトリックス104をそれぞれ少なくとも部分的に包み込む内層710及び外層712を有する多層複合材料を含む。図10の複合粒子1000は更に、図8の設計にあるように、活物質コア806を含む。この例では、内側シェル層710は、骨格マトリックス104よりも小さい平均細孔径を有する多孔質層であるが、外層712は、骨格マトリックス104内に配置されている活物質とは異なる活物質から形成される活物質層であって、活物質コア806の活物質と同じであってもよい。

10

#### 【0074】

一部の用途では、複合粒子構造内のイオン輸送を更に増加させることが望ましいことがある。従って、より速くイオンを拡散させ、従って電力性能特性を向上させるように設計されているいわゆる外部「チャンネル」細孔を設けることが有利であることがある。

#### 【0075】

図11は、他の実施形態例による、外部チャンネル細孔が組み込まれている電池電極組成物設計例を示す。図のように、図11の複合粒子1100は、図1の設計にあるように、活物質102と、活物質102がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックス104とを含み、骨格マトリックス104の外表面から骨格マトリックス104の中心に向かって延在するチャンネル細孔1114を更に含む。このようにして、チャンネル細孔1114は、イオンの平均拡散距離を短縮することによって、電解質から骨格マトリックス104内に配置されている活物質102へイオンをより速く拡散させるためのチャンネルを提供する。

20

#### 【0076】

より具体的には、骨格マトリックス内の細孔は比較的小さくてよく（例えば、約0.5～5 nm）、場合によっては（例えば、電解質が細孔に浸透する場合）、複合粒子のコアへのイオン輸送を遅くすることができる。粒子の外表面からコアへと伝搬するより大きいチャンネル細孔（例えば、約10～30 nm）を形成し、著しく速いイオン拡散速度を有することによって、このような粒子で構成される電極のレート性能を著しく向上させることができる。場合によっては、例えば、電解質がより小さい骨格マトリックス細孔に浸透し、低電位で部分的に分解して、比較的低いイオン伝導度を有するSEI層を形成する場合、部分的にSEIを含まないチャンネル細孔が、同様に高レート性能を提供する。

30

#### 【0077】

いくつかの諸実施形態においては、チャンネル細孔を1種または複数種の機能性材料で充填して、所与の用途に対して所望の通りに他の利益をもたらすことができる。

#### 【0078】

図12は、他の実施形態例による、外部チャンネル細孔及び充填材料が組み込まれている電池電極組成物設計例を示す。図のように、図12の複合粒子1200は、活物質102と、活物質102がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックス104と、図11の設計同様に、骨格マトリックス104の外表面から骨格マトリックス104の中心に向かって延在するチャンネル細孔1114とを含む。図12の複合粒子1200は、外部チャンネル細孔1114の少なくとも一部が充填材料1216で充填されるように、充填材料1216を更に含む。この例では、充填材料1216は、具体的には、骨格マトリックス104内に配置されている活物質102とは異なる活物質、またはそうでなければその活物質を含む。この第2の活物質種は、図3に関して上述した活物質と類似していることがあり、複合粒子内に2種類の活物質を有し、粒子の構造安定性向上を含み、骨格マトリックスへのイオンの速いアクセスを提供し、電池作動時の粒子堆積変化を更に低減し、粒子のコアへの電解質溶媒のアクセスを阻止する、等々によって、類似の利点をもたらすこ

40

50

とができる。

#### 【0079】

図13は、他の実施形態例による、外部チャネル細孔及び充填材料が組み込まれている別の電池電極組成物設計例を示す。図のように、図13の複合粒子1300は、活物質102と、活物質102がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックス104と、同様に骨格マトリックス104の外表面から骨格マトリックス104の中心に向かって延在するチャネル細孔1114と、充填材料1316とを、図12の設計にあるように、外部チャネル細孔1114の少なくとも一部が充填材料1316で充填されるように含む。しかしながら、この例では、充填材料1316は、具体的には、骨格マトリックスとは異なるマイクロ構造（例えば、異なる細孔径、細孔密度等）を有する多孔質材料、またはそ

10

#### 【0080】

図14は、他の実施形態例による、外部チャネル細孔及び充填材料が組み込まれている別の電池電極組成物設計例を示す。図のように、図14の複合粒子1400は、活物質102と、活物質102がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックス104と、同様に骨格マトリックス104の外表面から骨格マトリックス104の中心に向かって延在するチャネル細孔1114と、充填材料1416とを、図12及び図13の設計にあるように、外部チャネル細孔1114の少なくとも一部が充填材料1416で充填されるように含む。この例では、充填材料1416は、図13の設計にあるように多孔質材料を含むが、多孔質材料の細孔は、骨格マトリックス104内に配置されている活物質102とは異なる第2の活物質で少なくとも部分的に充填される。この複合充填材配置は、図5に関して上述した配置と類似していることがあり、第1の活物質から形成されている、骨格マトリックス104内に配置されている活物質102を有する一方、多孔質充填材料1416内の少なくとも一部の細孔に第2の活物質が浸透していることで、類似の利点をもたらすことができる。

20

#### 【0081】

異なる用途には、他の種類の充填材料を同様に使用することができることが理解されよう。例えば、電解質がより小さい骨格マトリックス細孔には浸透しない場合、かつ骨格マトリックスのイオン伝導度が比較的低い場合、別の電解質（例えば、固体電解質材料）、または、より一般的には、イオン伝導性材料のいずれかで、より大きいチャネル細孔を充填して、複合粒子により高いレート性能を同様に与えることができる。

30

#### 【0082】

図11～図14のチャネル細孔設計を、上記シェル設計のいずれかと組み合わせて使用することができることが更に理解されよう。図15～図16に関して2つの例を以下で議論する。

#### 【0083】

図15は、他の実施形態例による、外部チャネル細孔及び機能性シェルが組み込まれている電池電極組成物設計例を示す。図のように、図15の複合粒子1500は、活物質102と、活物質102がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックス104と、図11の設計と同様に、骨格マトリックス104の外表面から骨格マトリックス104の中心に向かって延在するチャネル細孔1114とを含む。図15の複合粒子1500は、図2の設計にあるように、活物質102及び骨格マトリックス104を少なくとも部分的に包み込むシェル208を更に含む。この例では、シェル208は、具体的には、電解質溶媒分子に対して実質的に不透過性である材料から形成される保護層である、またはそうでなければその保護層を備える。一部の設計では、このシェルが、チャネル細孔の内壁を少なくとも部分的に被覆することが有利である。

40

#### 【0084】

図16は、他の実施形態例による、外部チャネル細孔、充填材料及び機能性シェルが組

50

み込まれている電池電極組成物設計例を示す。図のように、図16の複合粒子1600は、活物質102と、活物質102がその内に配置されている多孔質導電性骨格マトリックス104と、同様に骨格マトリックス104の外表面から骨格マトリックス104の中心に向かって延在するチャンネル細孔1114と、充填材料1316（例えば、多孔質材料）とを、図13の設計にあるように、外部チャンネル細孔1114の少なくとも一部が充填材料1316で充填されるように含む。図16の複合粒子1600は、図2の設計にあるように、活物質102及び骨格マトリックス104を少なくとも部分的に包み込むシェル208を更に含み、同様に充填材料1316を含む。この例では、シェル208は、具体的には、電解質溶媒分子に対して実質的に不透過性である材料から形成される保護層である、またはそうでなければその保護層を備える。

10

**【0085】**

本明細書中で提供される異なる複合粒子構造は、様々なやり方で形成することができることが理解されよう。形成方法例をいくつか本明細書中で既に示したが、更にいくつかについて以下に説明する。

**【0086】**

図17は、様々な実施形態例による電池電極組成物を作製する方法例を示すフローチャートである。この例では、電池作動時にイオンを貯蔵し放出するために活物質が用意されている（ブロック1710）。上述のように、イオンの貯蔵及び放出が、活物質の体積の実質的な変化を引き起こし得る。従って、活物質をその内に配置することができる多孔質導電性骨格マトリックスが用意されている（ブロック1720）。やはり上述したように、骨格マトリックスは、活物質を構造的に支持し、活物質を電氣的に相互接続し、活物質の体積の変化に対応する。

20

**【0087】**

骨格マトリックスは、様々なやり方で形成することができる。ここで示す一例では、炭素含有前駆体を形成し（任意選択のブロック1722）、炭素含有前駆体を酸化し（例えば、炭化収率を増大させるために）、炭素含有前駆体を炭化して炭化粒子を形成し、（任意選択のブロック1724）、高温で炭化粒子を活性化して骨格マトリックスを形成する（任意選択のブロック1726）ことによって、骨格マトリックスを形成することができる。骨格マトリックスの形成には更に、骨格マトリックスへの活物質の浸透が含まれることがあり（任意選択のブロック1728）、この浸透は、（i）化学気相成長法、（i i）溶液浸透に続く溶媒蒸発、（i i i）溶液浸透に続く溶媒蒸発及びアニーリング、（i v）溶液浸透に続く非溶媒添加時の沈殿、（v）ゾルゲル、（v i）蒸気浸透、（v i i）原子層成長法、（v i i i）電気めっき、（i x）溶解浸透、または本明細書に記載の技法によって行うことができる。

30

**【0088】**

様々な設計によれば、活物質及び骨格マトリックスを少なくとも部分的に包み込むシェルを形成することもできる（任意選択のブロック1730）。このシェルは、活物質によって貯蔵され放出されるイオンに対して実質的に透過性とすることができる。内層及び外層を備える複合材料としてシェルを形成することもできる。一例では、内層は、骨格マトリックスよりも小さい平均細孔径を有する多孔質層であってよい。外層は、電解質溶媒分子に対して実質的に不透過性である材料から形成される保護層であっても、骨格マトリックス内に配置されている活物質とは異なる活物質から形成される活物質層であっても、本明細書中で様々な論じられている他の材料層であってもよい。

40

**【0089】**

図18～図23は、一部の説明した複合粒子構造の作製に利用することができるプロセスステップのさらなる例を示す。

**【0090】**

図18は、特定の実施形態例による、図1または図3に示されている種類の複合粒子例の形成を示す断面図法による図式流れ図である。この例では、前述したようないくつかの公知の方法のうちの1つを用いて、炭素前駆体粒子（例えば、ポリマー粒子、炭水化物粒

50

子他を含めた有機粒子など)をまず生成する(ブロック1810)。部分酸化、炭化、不活性環境中のアニーリング及び活性化によって、これらの前駆体粒子を多孔質炭素粒子に変換することができる(ブロック1820~1830)。細孔径分布及び最終粒子の気孔率は、炭素前駆体中に存在する細孔径や細孔体積など複数のパラメータによって、炭素前駆体の組成及びミクロ構造によって、酸化、アニーリング及び活性条件によってなどで制御することができる。形成後、前述の気体もしくは液体化学的経路のうちの1つを用いて、または浸透手法の組合せを用いることによって、高容量活性粒子を多孔質炭素骨格に浸透させることができる(ブロック1840)。続いて、前述の方法(化学気相成長法、ゾルゲル、沈殿等)のうちの1つまたは組合せを用いることによって、例えば、低~中容量(例えば、インターカレーション型)活物質で外部シェルを形成することができる(ブ

10

#### 【0091】

図19は、特定の実施形態例による、図8に示されている種類の複合粒子例の形成を示す断面図法による図式流れ図である。この例では、低~中容量活性粒子の表面上に、炭素前駆体(例えば、ポリマー)コーティングをまず塗布する(ブロック1910)。ポリマーの部分酸化及び少なくとも部分的な炭化(活性粒子の熱安定性限界を下回る温度で)(ブロック1920)の後、多孔質骨格を形成する(ブロック1930)。骨格気孔率を高めるために、材料を更に活性化することができる(同様に、(1種または複数の)活性粒子コアに著しい損傷を誘発しない条件下で)。続いて、多孔質骨格に高容量活性粒子を浸透させる(ブロック1940)。

20

#### 【0092】

図20は、特定の実施形態例による、図4、図5または図7に示されている種類の複合粒子例の形成を示す断面図法による図式流れ図である。この例では、活物質ナノ粒子が浸透している骨格粒子の形成(ブロック1810~1840に相当し、より詳細に上述したブロック2010~2040)後、炭素前駆体(ポリマーなど)の別の(大部分は外部の)層を導入し(ブロック2050)、望ましくない損傷または活性ナノ粒子の化学的組成の望ましくない変化を誘発しない条件下で炭化する(ブロック2060)。結果として、多孔質シェル層が粒子に設けられる。このような層の外表面は、電解質イオン透過性であるが溶媒不透過性である層(図示せず)によって封止することができる。一部の設計では、低~中容量(例えば、インターカレーション型)活物質の外部シェルを最上面に堆積させる、または最上多孔質骨格シェル層内で浸透させる(ブロック2070)。

30

#### 【0093】

図21は、特定の実施形態例による、図5または図7に示されている種類の複合粒子例の形成を示す断面図法による図式流れ図である。この例では、多孔質シェル層の形成(ブロック2110~2160)後に、多孔質コアシェル骨格に活性粒子を浸透させる(ブロック2170)。この手法の利点は、通常活性粒子に損傷を与えることになる条件(例えば、高い処理温度または水素含有もしくは酸素含有環境下での処理)を、骨格粒子の形成に利用することができることである。追加のシェル層を所望の通りに追加することができる(ブロック2180)。

#### 【0094】

図22は、特定の実施形態例による、図4に示されている種類の複合粒子例の形成を示す断面図法による図式流れ図である。この例では、骨格コアの炭化(ブロック2210~2220)後であるが、骨格コアの活性化前に、多孔質骨格のシェル層を導入する(ブロック2230~2240)。活性化ステップ(ブロック2250)は、炭化コア及び炭化シェルの両方を含む骨格粒子に実施する。最後のステップには、骨格の細孔への活性粒子の浸透が含まれる(ブロック2260)。

40

#### 【0095】

図23は、特定の実施形態例による、図4または図6に示されている種類の複合粒子例の形成を示す断面図法による図式流れ図である。図22の記載と類似しているが(ブロック2310及び2330~2350)、コアシェル炭素前駆体粒子を、それらの粒子の

50

炭化及びその後の活性化前に形成する（ブロック 2 3 2 0）。更に、前述したように、活性粒子による浸透後、電解質イオンに対して本質的に透過性であるが、電解質溶媒に対して大部分が不透過性である層で、骨格の外層を封止することができる（ブロック 2 3 6 0）。このような層は、導電性とすることもできる（例えば、s p<sup>2</sup> 結合炭素を含むことによって）。

【0096】

図 2 4 は、シリコンナノ粒子をその中に堆積させて作製した炭素骨格粒子例の S E M 像及び T E M 像を示す。

【0097】

図 2 5 は、本明細書に記載の構成要素、材料、方法及び他の技法、あるいはこれらの組合せを様々な実施形態により適用することができる電池（例えば、L i イオン）例を示す。ここでは例示の目的で円筒形電池を示すが、プリズムまたはポーチ（積層型）電池を含めた他の種類の配置を所望の通りに使用することもできる。電池例 2 5 0 1 は、負極アノード 2 5 0 2 と、正極カソード 2 5 0 3 と、アノード 2 5 0 2 とカソード 2 5 0 3 との間に挿入されているセパレータ 2 5 0 4 と、セパレータ 2 5 0 4 に含浸している電解質（図示せず）と、電池ケース 2 5 0 5 と、電池ケース 2 5 0 5 を封止している封止部材 2 5 0 6 とを備える。

【0098】

上記説明は、任意の当業者が本発明の諸実施形態を作製するまたは使用することが可能となるようになされている。しかしながら、それらの諸実施形態に対する様々な変更が当業者にとって容易に明らかとなるため、本発明は、本明細書中に開示されている特定の調合、プロセスステップ、及び材料に限定されないことが理解されよう。すなわち、本明細書中に定義されている包括的原理は、本発明の精神または範囲から逸脱することなく他の諸実施形態に適用することができる。

【図 1】

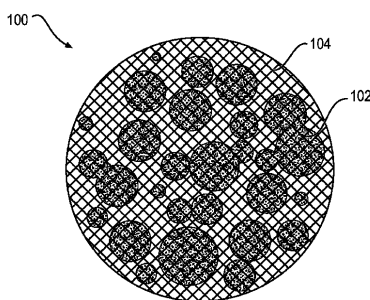


FIG. 1

【図 3】

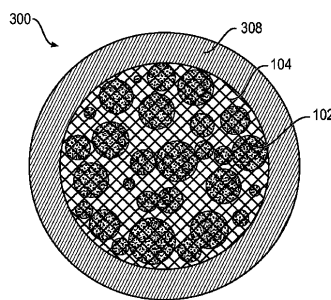


FIG. 3

【図 2】

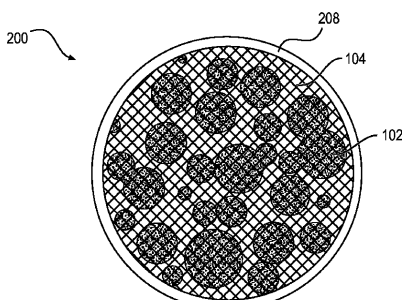


FIG. 2

【図 4】

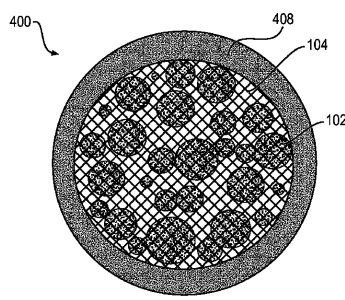


FIG. 4

【図 5】

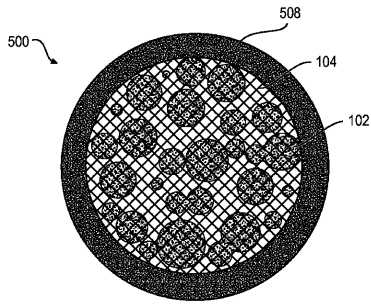


FIG. 5

【図 7】

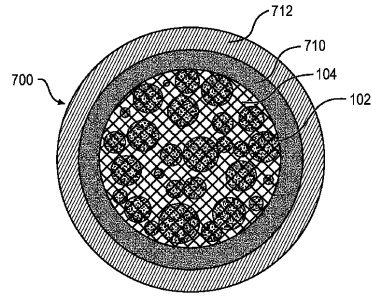


FIG. 7

【図 6】

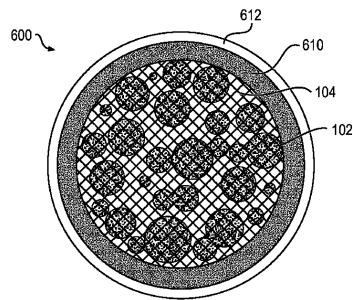


FIG. 6

【図 8】

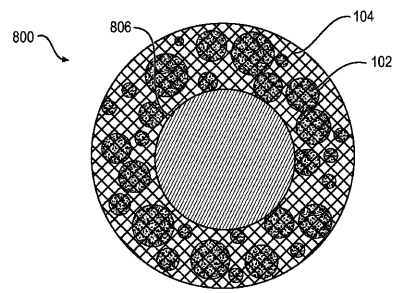


FIG. 8

【図 9】

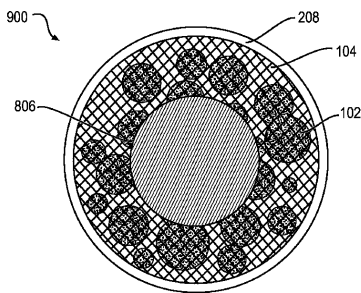


FIG. 9

【図 11】

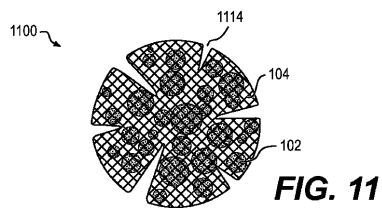


FIG. 11

【図 10】

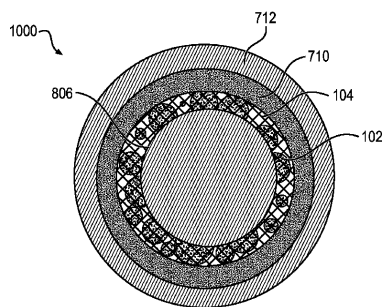


FIG. 10

【図 12】

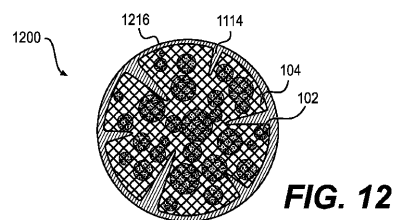


FIG. 12

【図 13】

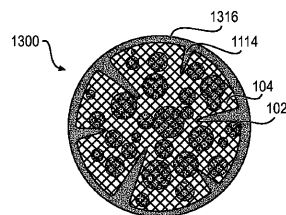


FIG. 13

【図 14】

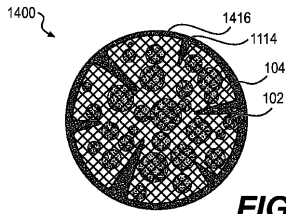


FIG. 14

【図 15】

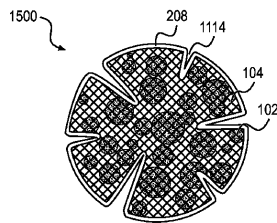


FIG. 15

【図 16】

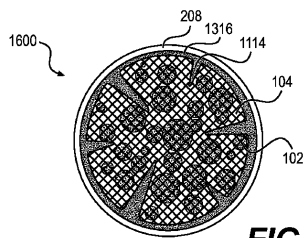


FIG. 16

【図 18】

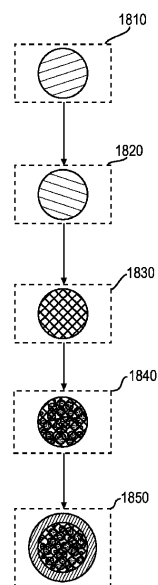
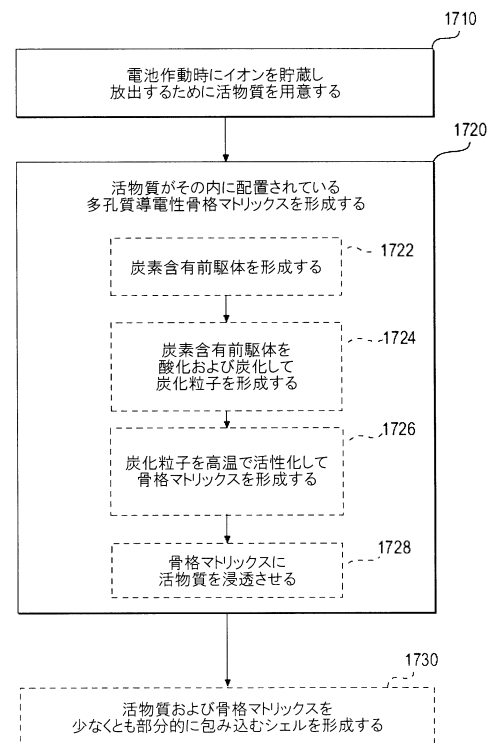


FIG. 18

【図 17】



【図 19】

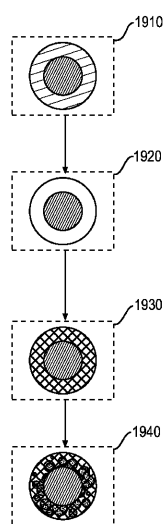


FIG. 19

【図 20】

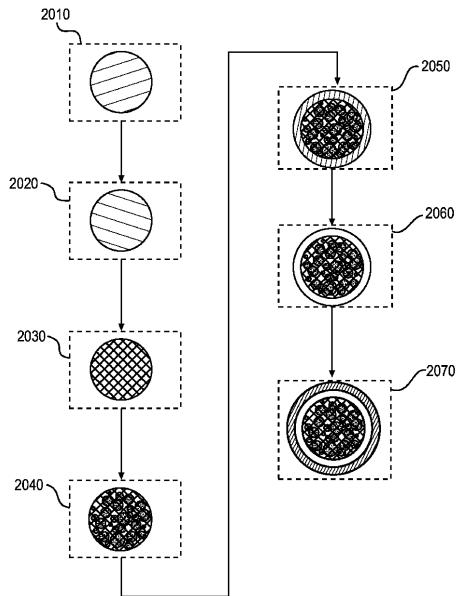


FIG. 20

【図 21】

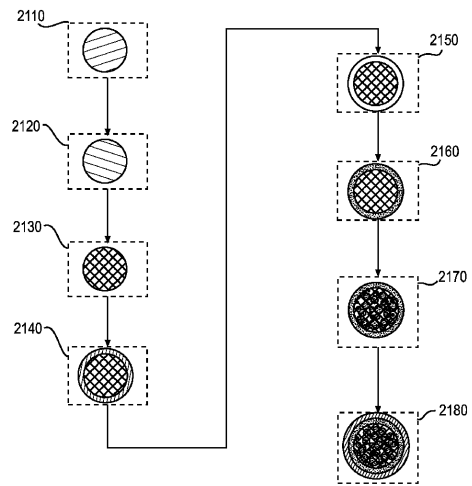


FIG. 21

【図 22】

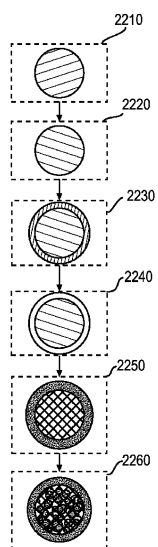


FIG. 22

【図 23】

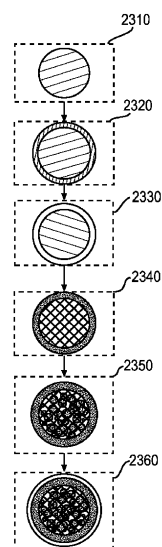


FIG. 23

【図 24】

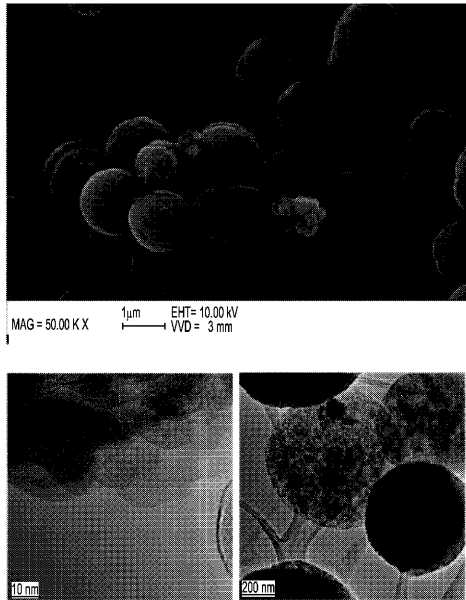


FIG. 24

【図 25】

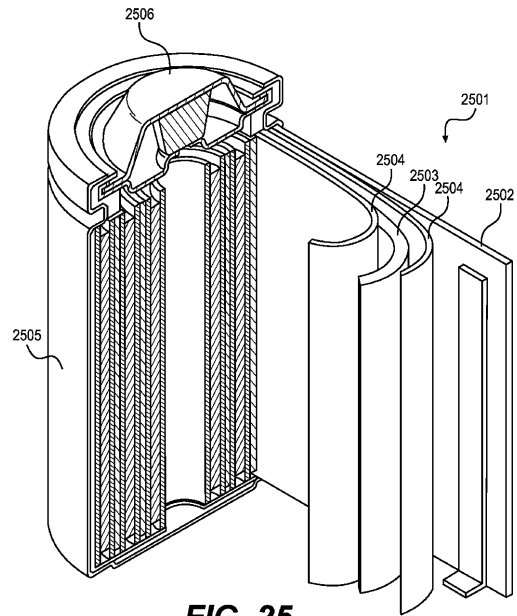


FIG. 25

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I  
**H01M 4/1395 (2010.01)**  
H01M 4/139  
H01M 4/134  
H01M 4/1395
- (72)発明者 ボグダン ズディルコ  
アメリカ合衆国 30324 ジョージア アトランタ 2124 チェシャー ブリッジ ロー  
ド エヌイー アpartment 5312
- (72)発明者 アディソン シェルトン  
アメリカ合衆国 30318 ジョージア アトランタ 1940 ノースサイド ドライブ エ  
ヌダブリュー
- (72)発明者 ユージン ベルディチェフスキー  
アメリカ合衆国 30308 ジョージア アトランタ 698 マートル ストリート エヌイ  
ー
- (72)発明者 イーゴリ ルツィノフ  
アメリカ合衆国 29672 サウス カロライナ セネカ 108 フォックス トレイル レ  
ーン
- (72)発明者 アレキサンダー ジェイコブス  
アメリカ合衆国 30308 ジョージア アトランタ 698 マートル ストリート エヌイ  
ー
- (72)発明者 エーリック ハンツォー  
アメリカ合衆国 30308 ジョージア アトランタ 698 マートル ストリート エヌイ  
ー
- (72)発明者 ジョージ ゴメス  
アメリカ合衆国 30308 ジョージア アトランタ 215 ノース アベニュー エヌイー  
アpartment 2408

審査官 小森 重樹

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2012/0164531 (US, A1)  
特開2011-134534 (JP, A)  
特開2005-285382 (JP, A)  
特開2010-277989 (JP, A)  
特開2011-057541 (JP, A)  
特開2007-294196 (JP, A)  
特開2010-003675 (JP, A)  
特開2007-087956 (JP, A)  
特開2011-198614 (JP, A)  
特開2005-135925 (JP, A)  
米国特許出願公開第2012/0100438 (US, A1)  
特開2012-169259 (JP, A)  
特表2013-545228 (JP, A)  
特表2014-505340 (JP, A)  
米国特許出願公開第2010/0176337 (US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 4/13  
H01M 4/134

|      |        |
|------|--------|
| H01M | 4/139  |
| H01M | 4/1395 |
| H01M | 4/36   |
| H01M | 4/38   |