



(10) **DE 11 2012 000 636 T5** 2013.11.14

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2012/106102**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2012 000 636.4**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2012/021501**
(86) PCT-Anmeldetag: **17.01.2012**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **09.08.2012**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **14.11.2013**

(51) Int Cl.: **H01M 4/13** (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 10/05 (2013.01)

(30) Unionspriorität:
13/018,989 **01.02.2011** **US**

(71) Anmelder:
**TOYOTA MOTOR ENGINEERING &
MANUFACTURING NORTH AMERICA INC.,
Erlanger, KY, US**

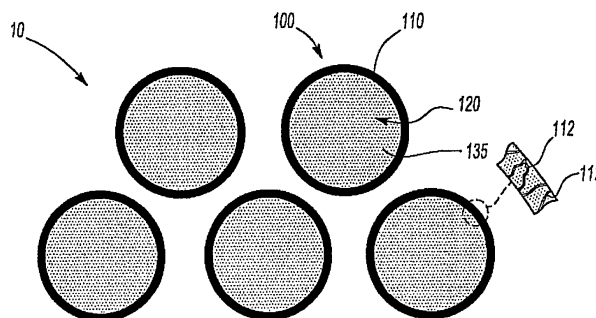
(74) Vertreter:
**Kuhnen & Wacker Patent- und
Rechtsanwaltsbüro, 85354, Freising, DE**

(72) Erfinder:
Richard, Monique N., Ann Arbor, Mich., US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Elektrodenmaterial mit Kern-Hülle-Aufbau**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung offenbart ein Verbundmaterial mit einer ionen- und elektronenleitenden äußeren Hülle mit einem inneren Kern aus aktivem Material, der innerhalb der äußeren Hülle angeordnet ist. Die äußere Hülle kann undurchlässig sein für ein Gas und für eine Flüssigkeit und weist in manchen Fällen eine Verbindung wie SiO_2 , Al_2O_3 , P_2S_5 und Li_2S auf. Das Verbundmaterial kann, muss aber nicht, eine sekundäre äußere Hülle aufweisen, die sich außerhalb der äußeren Hülle befindet. Die äußere Hülle und/oder die sekundäre äußere Hülle können eine Verbindung wie SiO_2 , Al_2O_3 , P_2S_5 und/oder Li_2S aufweisen. In manchen Fällen enthält die äußere Hülle $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$, während die äußere Hülle in anderen Fällen LiPON aufweist. Außerdem kann die innere Hülle ein Element wie Lithium, Natrium, Kalium und dergleichen aufweisen.



Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verbundmaterial, und insbesondere ein Verbundmaterial in Form eines Verbundmaterials mit einem aus aktivem Material bestehenden inneren Kern in einer ionen- und elektronenleitenden äußeren Hülle.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Die Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Batterien nehmen ständig zu, aber gleichzeitig sollen sie nicht größer oder schwerer werden. Ferner nimmt auch der Bedarf an sicheren, preisgünstigen und umweltfreundlichen Materialien zu. Obwohl Lithiumbatterien entwickelt wurden, die sich als energetisch stabil erwiesen haben, unterliegen diese Systeme Beschränkungen hinsichtlich der Lithiummenge, die in die aus aktivem Material bestehende Struktur der Batterie reversibel eingebracht und wieder herausgeholt werden kann. Somit kann der Bedarf an leistungsfähigeren, sichereren, preisgünstigeren und umweltfreundlicheren Materialien nur durch die Entwicklung von neuen Batteriematerialien befriedigt werden, und ein solches Material könnte ein Negativelektrodenmaterial sein, das die sichere, effiziente und reversible Verwendung des aktiven Materials der Elektrode ermöglicht. Daher wird ein Material gewünscht, das aktives Material verkapselt und dessen irreversiblen Verbrauch verhindert und trotzdem eine Ionen- und Elektronenleitfähigkeit zulässt.

KURZFASSUNG DER ERFINDUNG

[0003] Die vorliegende Erfindung offenbart ein Verbundmaterial mit einer ionen- und elektronenleitenden äußeren Hülle mit einem inneren Kern aus aktivem Material, der innerhalb der äußeren Hüllen angeordnet ist. Die äußere Hülle kann undurchlässig sein für ein Gas oder eine Flüssigkeit, nachdem das Material des inneren Kerns innerhalb der äußeren Hülle angeordnet wurde, und in manchen Fällen enthält die äußere Hülle eine Verbindung wie SiO_2 , Al_2O_3 , P_2S_5 und Lithiumsalze, beispielsweise Li_2S . Das Verbundmaterial kann, muss aber nicht, eine sekundäre äußere Hülle aufweisen, die außerhalb der äußeren Hülle angeordnet ist, so dass eine doppelagige äußere Hülle geschaffen wird. Die äußere Hülle und die sekundäre äußere Hülle können eine Verbindung wie SiO_2 , Al_2O_3 , P_2S_5 und Lithiumsalze, beispielsweise Li_2S aufweisen. In manchen Fällen enthält die äußere Hülle $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ und/oder LiPON. Außerdem kann der innere Kern ein Element wie Lithium, Natrium, Magnesium, Kalium und dergleichen aufweisen.

[0004] Eine Batterie, da das Verbundmaterial beinhaltet, kann eine positive Elektrode, einen Elektrolyten und eine negative Elektrode mit einer Mehrzahl

von als Verbund aufgebauten Teilchen und einem Bindemittel aufweisen. Die Mehrzahl der als Verbund aufgebauten Teilchen kann die Ionen- und elektronenleitende äußere Hülle aufweisen, in deren Inneren der Kern aus aktivem Material angeordnet ist. Außerdem kann die negative Elektrode einen Leiter beinhalten, der bewirkt, dass Elektronen von einem Teilchen zum anderen, d. h. zwischen der Mehrzahl von als Verbund aufgebauten Teilchen wandern.

[0005] Es ist auch ein Verfahren zum Herstellen des Verbundmaterials eingeschlossen, wobei das Verfahren das Bereitstellen eines hohlen Glaskügelchens und eines aktiven Materials und/oder eines Vorläufers eines aktiven Materials beinhaltet. Das aktive Material und/oder der Vorläufer für das aktive Material und das hohle Glaskügelchen werden einem Bearbeitungsverfahren unterzogen, das bewirkt, dass ein Kern aus aktivem Material in dem hohlen Kügelchen gebildet wird. Nachdem der Kern aus aktivem Material sich innerhalb der äußeren Hülle des Kügelchens befindet, werden außerdem jegliche Poren, Porosität und dergleichen, die in der äußeren Hülle vorhanden waren, verschlossen oder abgedeckt, so dass die äußere Hülle undurchlässig für Gase und Flüssigkeiten ist. Das Material der äußeren Hülle kann Ionen- und elektronenleitend sein, und das Material des inneren Kerns kann elektrochemisch aktiv sein, so dass die Elektronen und Ionen durch die äußere Hülle gelangen und elektrisch mit dem inneren Kern aus aktivem Material reagieren können.

[0006] In manchen Fällen können die Poren, die Porosität usw. durch eine Wärmebehandlung, UV-Lichtentfernung, chemische Behandlung und dergleichen geschlossen werden, so dass die Kanälchen zusammenbrechen, aber die hohlen Kügelchen intakt bleiben und nicht einbrechen, reißen usw. In anderen Fällen können die Poren, die Porosität usw. dadurch abgedeckt oder zugedeckt werden, dass eine sekundäre äußere Hülle über dem hohlen Kügelchen bereitgestellt wird, wobei die sekundäre äußere Hülle eine Ionen und Elektronen durchlässt.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0007] [Fig. 1](#) ist eine schematische Darstellung eines Verbundmaterials gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

[0008] [Fig. 2](#) ist eine schematische Darstellung des in [Fig. 1](#) dargestellten Verbundmaterials, wobei ein Leerraum innerhalb einer äußeren Schutzhülle vorhanden ist;

[0009] [Fig. 3](#) ist eine schematische Darstellung des in [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) dargestellten Verbundmaterials, wobei eine sekundäre äußere Hülle gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vorhanden ist;

[0010] Fig. 4 ist eine schematische Darstellung, die die Herstellung eines Verbundmaterials gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt;

[0011] Fig. 5 ist eine schematische Darstellung, die ein Verfahren gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt;

[0012] Fig. 6 ist eine schematische Darstellung, die einen Schritt der Herstellung eines Verbundmaterials gemäß einer vorliegenden Erfindung darstellt;

[0013] Fig. 7 ist eine schematische Darstellung, die einen anderen Schritt der Herstellung eines Verbundmaterials gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt; und

[0014] Fig. 8 ist eine schematische Darstellung eines Verbundmaterials gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0015] Die vorliegende Erfindung offenbart ein neues Material für eine Batterieelektrode, das einen inneren Kern aus aktivem Material mit einer äußeren Schutzhülle, die ionen- und elektronenleitend ist, beinhaltet. Außerdem wird ein Verfahren zum Herstellen des Materials offenbart. Somit ist das neue Material nützlich als Batterieelektrodenmaterial, und das Verfahren ist nützlich für die Herstellung eines Batterieelektrodenmaterials.

[0016] Das neue Batteriematerial weist einen Kern aus aktivem Material für eine negative Elektrode in einer Batterie auf, mit einer äußeren Schutzhülle, die ionen- und elektronenleitend ist. Der innere Kern kann aus einem beliebigen aktiven Material gefertigt sein, wie es in der negativen Elektrode einer Batterie verwendet werden kann, beispielsweise aus Lithium, Natrium, Magnesium, Kalium, deren Legierungen, deren Halogeniden, deren Hydriden und dergleichen. Die äußere Schutzhülle kann aus einem Material wie SiO_2 , Al_2O_3 , P_2S_5 , Li_2S und dergleichen gefertigt sein. Zusätzlich kann die Hülle eine Mischung aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen sein, beispielsweise $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$.

[0017] Die Hülle kann undurchlässig für Gase und Flüssigkeiten sein und kann dadurch die Reaktion des aus aktivem Material bestehenden Kerns mit einer Umgebung, beispielsweise Luft, verhindern. Somit können aktive Batteriematerialien wie Lithium, Natrium, Kalium usw., die stark reaktiv sind mit Wasser, Stickstoff, Luft usw., auf effizientere, sicherere und produktivere Weise verwendet werden.

[0018] In manchen Fällen besteht eine negative Elektrode aus einem Verbund aus Teilchen aus dem neuen Material mit dem Kern aus aktivem Material innerhalb der undurchlässigen Schutzhülle, wobei die Kern-Hülle-Teilchen unter Verwendung eines Bindemittels zu einer Elektrode geformt worden sind. Die Elektrode kann porös sein, so dass Elektrolyte eindringen können, und die Teilchen haben eine Größe im Mikrometerbereich oder darunter.

[0019] Eine sekundäre Hülle kann gegebenenfalls an der Außenseite der Hülle, welche das aktive Material umgibt, vorhanden sein. Die sekundäre Hülle kann aus ähnlichen Verbindungen bestehen wie die primäre Hülle und/oder aus zwei oder mehreren der Verbindung bestehen, wie $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$. Wenn zwei oder mehr Verbindungen verwendet werden, kann eine Komponente ein guter Elektronenleiter sein, und die andere ein guter Ionenleiter, wie LiPON. Man beachte, dass die äußere Hülle und die sekundäre Hülle, falls vorhanden, den Transport von Ionen oder Elektronen aus dem aktiven Material nicht begrenzen. Falls die elektroaktive Spezies während der Oxidations-/Reduktionsreaktionen zwischen der Anode und der Kathode hin und her wandert, scheidet sich die elektroaktive Spezies nicht an einer Außenfläche der äußeren Hülle oder sekundären Hülle ab.

[0020] Eine Ausführungsform oder ein Verfahren zur Schaffung eines als Kern-Hülle-Verbund aufgebauten Teilchens für eine negative Elektrode kann die Schaffung eines hohlen Glaskügelchens beinhalten, wobei das hohle Glaskügelchen eine Hülle aufweist, die ein inneres Volumen umschließt. Die Wand des hohlen Glaskügelchens kann, muss aber nicht, mit Metalloxiden dotiert sein. Das hohle Glaskügelchen wird in eine umschlossene Kammer, beispielsweise eine Unterdruckkammer eingebracht, wobei die umschlossene Kammer evakuiert wird, bis ein Unterdruck darin herrscht. Das hohle Glaskügelchen in der umschlossenen Kammer wird einem externen Element ausgesetzt, z. B. Wärme und/oder Infrarotlicht, so dass die Hülle Atome und/oder Moleküle hindurchlässt. Man beachte, dass dann, wenn die umschlossene Kammer unter Unterdruck steht, Gasmoleküle im hohlen Glaskügelchen versuchen, aus dem inneren Volumen nach außen in die umschlossene Kammer zu diffundieren. Auf diese Weise kann ein Unterdruck im hohlen Glaskügelchen geschaffen werden.

[0021] Das Verfahren beinhaltet auch die Bereitstellung eines aktiven Materials in Form von Dampf und dann das Einwirkenlassen des Dampfes aus aktivem Material auf die evakuierte umschlossene Kammer. Das aktive Material kann bei Raumtemperatur im Damp fzustand vorliegen, eine flüchtige Flüssigkeit sein, die bei Raumtemperatur einen hohen Dampfdruck aufweist, oder ein Stoff sein, der bei Raumtemperatur fest ist und der erwärmt wurde, um bei einer erhöhten Temperatur einen hohen Dampfdruck

bereitzustellen. Das aktive Material in der umschlossenen Kammer diffundiert durch die Hülle des hohlen Glaskügelchens in das innere Volumen. Nachdem das aktive Material in das innere Volumen des hohlen Glaskügelchens diffundiert ist, wird das externe Element von dem hohlen Glaskügelchen entfernt, so dass die Diffusion des aktiven Materials durch die Hülle allgemein verhindert ist und das aktive Material sich in einen kondensierten Zustand verdichtet. Man beachte, dass das aktive Material in Form von Lithium, Natrium, Magnesium, Kalium, deren Legierungen, deren Halogeniden, deren Hydriden und dergleichen vorliegen kann.

[0022] Eine andere Ausführungsform beinhaltet das Erwärmen des Kernmaterials, so dass es in flüssiger Form vorliegt, das Eintauchen eines hohlen Glas-Mikrokügelchens in das flüssige Kernmaterial und die Ermöglichung einer Kapillarwirkung durch Poren und/oder Porosität innerhalb der Mikrokügelchenhülle, damit das Kernmaterial in das innere Volumen gelangen kann. Danach kann das hohle Glas-Mikrokügelchen, in dem sich das Kernmaterial befindet, aus dem Pool genommen und/oder abgekühlt werden, so dass sich das Kernmaterial verfestigt und ein gewünschtes Kern-Hülle-Teilchen geschaffen wird.

[0023] In einer weiteren Ausführungsform kann ein Vorläufer des Kernmaterials zumindest zum Teil einer Lösung aufgelöst werden, und ein hohles Glas-Mikrokügelchen kann in die Lösung getaucht werden. Wiederum sorgt die Kapillarwirkung durch die Poren und/oder die Porosität in der Mikrokügelchenhülle dafür, dass der Vorläufer in das Innenvolumen gelangt, und eine anschließende Behandlung, z. B. eine Wärmebehandlung, des hohlen Glas-Mikrokügelchens mit dem darin enthaltenen Vorläufer wird durchgeführt, so dass der Vorläufer in das fertige Kern/Hülle-Material umgewandelt wird.

[0024] Nachdem das fertige Kern-/aktive Material sich innerhalb des hohlen Glas-Mikrokügelchens befindet, werden die Poren und/oder die Porosität, die in der Wand des Mikrokügelchens vorhanden waren, mittels einer Wärmebehandlung, einer Entfernung des externen Elements, einer chemischen Behandlung, einer elektrochemischen Behandlung oder einer Kombination davon umschlossen und/oder abgedeckt. Außerdem kann eine sekundäre äußere Hülle die eine Ionen- und Elektronenleitfähigkeit zeigt, auf die Außenfläche des hohlen Glas-Mikrokügelchens aufgetragen werden. Auf diese Weise wird das fertige Kern-/aktive Material vor einem Kontakt mit reaktiven Gasen und/oder Flüssigkeiten in der Umgebung des hohlen Glas-Mikrokügelchens geschützt, aber Ionen und Elektronen können durch die äußere Hülle und/oder die sekundäre äußere Hülle gelangen, so dass der innere Kern an einem Ladung-Entladungszklus der Batterie teilnehmen kann.

[0025] In manchen Fällen kann das Verfahren aus Kern und Hülle aufgebaute Teilchen mit einem mittleren Außendurchmesser von weniger als 50 Mikrometer erzeugen. In anderen Fällen können aus Kern und Hülle aufgebaute Teilchen mit einem mittleren Außendurchmesser von weniger als 20 Mikrometer erzeugt werden, während in noch anderen Fällen Kern-Hülle-Teilchen mit einem Außendurchmesser von weniger als 10 Mikrometer erzeugt werden können. In noch anderen Fällen können aus Kern und Hülle aufgebaute Teilchen mit einem mittleren Außendurchmesser von weniger als 5 Mikrometer erzeugt werden. Die durchschnittliche Wanddicke der äußeren Hülle für die aus Kern und Hülle aufgebauten Teilchen kann weniger als 1 Mikrometer, weniger als 500 Nanometer, weniger als 250 Nanometer, weniger als 100 Nanometer, und in manchen Fällen weniger als 20 Nanometer betragen.

[0026] Optional werden in dem Verfahren aus Kern und Hülle aufgebaute Teilchen erzeugt, die anschließend behandelt werden, um die Größe des Kerns innerhalb der äußeren Hülle zu verringern. In manchen Fällen kann der Kern aus aktivem Material zwischen 5 bis 99 Prozent eines Innenvolumens der äußeren Hülle einnehmen, und eine Mehrzahl der als Kern-Hülle-Verbund aufgebauten Teilchen kann zusammengefügt werden, beispielsweise mit einem Bindemittel, um eine Elektrode zu erzeugen.

[0027] In [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) ist ein Material dargestellt, das allgemein mit einer Bezugszahl **10** bezeichnet ist und das aus einem als Verbund aufgebauten Teilchen besteht. Das Material **10** beinhaltet ein als Verbund aufgebautes Teilchen **100**, wobei das Teilchen **100** eine äußere Hülle **110** und einen inneren Kern **120** aufweist. Man beachte, dass der innere Kern **120** zwei separate Volumina aufweisen kann – ein erstes Volumen des Kernmaterials **135** und ein zweites Volumen eines leeren Raums **122** ([Fig. 2](#)). Alternativ dazu kann der innere Kern **120** auch nur ein Volumen des Kernmaterials **135** aufweisen ([Fig. 1](#)). Man beachte außerdem, dass die äußere Hülle **110** zu Anfang eine Porosität **112** aufweist, durch die Material für den inneren Kern **135** in den inneren Kern **120** gelangen kann, wobei die Porosität anschließend durch eine Nachbehandlung verringert und/oder beseitigt wird, sobald der innere Kern **135** innerhalb der äußeren Hülle **110** vorhanden ist.

[0028] Das Kernmaterial **135** kann aus aktivem Material gebildet werden, das in der negativen Elektrode einer Batterie verwendet wird, die beispielsweise Lithium, Natrium, Magnesium, Kalium und/oder deren Legierungen beinhaltet. Man beachte, dass solche aktiven Materialien extrem bereitwillig mit Luft, Wasser, Wasserdampf und dergleichen reagieren können, und daher sorgt die Beseitigung der Porosität **112** von der äußeren Hülle **110** für eine Barriere, die undurchlässig für Gase und/oder Flüssigkeiten ist.

und die daher den inneren Kern **135** vor solchen Reaktionen schützen.

[0029] Die äußere Hülle **110** kann auch aus einer Reihe von Materialien bestehen. Zum Beispiel können Materialien wie Oxide, Carbonate, Nitride und dergleichen verwendet werden, um die äußere Hülle zu bilden, solange die resultierende äußere Hülle für Gase und Flüssigkeiten undurchlässig ist, Elektronen leitet und außerdem Ionen leitet. In manchen Fällen kann die äußere Hülle aus Materialien wie SiO_2 , Al_2O_3 , P_2S_5 , Li_2S und/oder Mischungen solcher Verbindungen, z. B. $\text{Li}_2\text{S:P}_2\text{S}_5$, LiPON und dergleichen bestehen.

[0030] Optional kann eine Ionen- und elektronenleitende sekundäre äußere Hülle **140** an der Außenseite der äußeren Hülle **110** vorhanden sein, wie in [Fig. 3](#) dargestellt ist, und kann verwendet werden oder vorhanden sein, um zu verhindern, dass Gase und Flüssigkeiten mit dem inneren Kern **135** in Kontakt kommen und reagieren. Somit kann die sekundäre äußere Hülle **140** aus Materialien bestehen, die denen der äußeren Hülle **110** ähnlich sind, und können anhand eines zweiten Verfahrens aufgebracht werden. Außerdem kann jegliche Porosität, die innerhalb der sekundären äußeren Hülle **140** vorhanden ist, beseitigt werden, bevor das als Verbund aufgebaute Teilchen **110** an seinen Einsatzort gebracht wird, beispielsweise in eine Batterie. Alternativ dazu kann die sekundäre äußere Hülle **140** so aufgebracht werden, dass keine Porosität vorhanden ist, wenn die Hülle **140** ausgebildet wird.

[0031] In [Fig. 4](#) ist ein Verfahren zum Herstellen eines Kern-Hülle-Teilchens allgemein bei der Bezugshöhe **5** dargestellt. Das Verfahren **5** beinhaltet die Bereitstellung eines hohlen Kügelchens **200** und die Bearbeitung des Kügelchens **200** zur Schaffung eines als Kern-Hülle-Verbund aufgebauten Teilchens **250**, wobei das Teilchen **250** ein verdichtetes aktives Material **212** im Kügelchen **200** aufweist. Man beachte, dass das hohle Kügelchen **200** eine Porosität **206** aufweist, durch die das kondensierte aktive Material **212** oder ein Vorläufer des kondensierten aktiven Materials **212** in das Kügelchen **200** gelangen kann. Entweder während oder nach der Schaffung des kondensierten aktiven Materials im Kügelchen **200** wird die Porosität **206** verringert und/oder beseitigt. Auf diese Weise ist das hohle Kügelchen **200** undurchlässig für Gase und Flüssigkeiten, so dass nur Elektronen und Ionen durch die Wand des Kügelchens **200** dringen und während der Verwendung des aus Kern und Hülle aufgebauten Teilchens **250** mit dem aktiven Material **212** reagieren können.

[0032] Ein Ablaufschema, das eine Ausführungsform eines Verfahrens zum Herstellen eines als Verbund aufgebauten Teilchens ist allgemein beim Bezugszeichen **6** in [Fig. 5](#) dargestellt. Das Verfahren

6 kann die Schaffung einer umschlossenen Kammer in Schritt **20** beinhalten. Die umschlossene Kammer kann irgendeine Kammer sein, an die ein Unterdruck angelegt werden kann, und wird in der Regel als Vakuumkammer bezeichnet. Ein hohles Glaskügelchen und/oder ein hohles Kügelchen, das aus irgendeinem Material besteht, das eine Ionen- und elektronenleitende äußere Hülle bereitstellt, wird in Schritt **30** in die umschlossene Kammer eingebracht. Man beachte, dass eine Mehrzahl von hohlen Kügelchen in die Vakuumkammer eingebracht werden kann, wobei die hohlen Kügelchen aus einem beliebigen Material bestehen können, z. B. Glas, das aktive Material hindurch diffundieren lässt, wenn ein externes Element wie Wärme, Infrarotlicht, ein Magnetfeld, elektrischer Strom und dergleichen daran angelegt wird. In manchen Fällen besteht das hohle Glaskügelchen aus einem Silikatglas.

[0033] Nachdem das hohle Kügelchen in die umschlossene Kammer eingebracht worden ist, wird die Kammer in Schritt **40** evakuiert, so dass ein Unterdruck darin herrscht. Der Unterdruck kann ein Unterdruck zwischen 10^{-3} und 10^{-7} Torr sein. Nachdem die umschlossene Kammer evakuiert worden ist, oder alternativ dazu, während die umschlossene Kammer evakuiert wird, wird in Schritt **50** ein externes Element an das hohle Kügelchen angelegt, wie in [Fig. 5](#) dargestellt ist, kann das externe Element das Anlegen von Wärme und/oder Infrarotlicht an das hohle Kügelchen beinhalten. In manchen Fällen führt die Anlegung von Wärme an das hohle Kügelchen dazu, dass die Temperatur im Kügelchen zwischen 20 und 600°C beträgt.

[0034] Man beachte, dass das Einwirkenlassen des externen Elements auf das hohle Kügelchen die Diffusion von Atomen und/oder Molekülen durch die Hülle des Kügelchens bewirkt. Außerdem ist zu beachten, dass durch Evakuieren der umschlossenen Kammer bei Schritt **40** ein Druckunterschied zwischen dem inneren Volumen des hohlen Kügelchens und der umschlossenen Kammer, die das hohle Kügelchen umgibt bewirkt wird. Wenn das externe Element in Schritt **50** bereitgestellt wird, wodurch die Diffusion durch die Hülle verstärkt wird, sorgt somit der Druckunterschied für eine Antriebskraft, wobei Gasatome und/oder Gasmoleküle innerhalb des inneren Volumens des hohlen Kügelchens durch die Hülle und hinaus in die umschlossene Kammer, die das Kügelchen umgibt, diffundieren. Auf diese Weise wird ein Unterdruck im hohlen Kügelchen bewirkt.

[0035] In Schritt **60** wird ein aktives Material in Form von Dampf und/oder Flüssigkeit bereitgestellt. Außerdem kann einer oder können mehrere Vorläufer in Form von Dampf und/oder Flüssigkeit bereitgestellt werden. In manchen Fällen kann das dampfförmige aktive Material durch Erwärmen eines aktiven Materials, das im kondensierten Zustand vorliegt, bereit-

gestellt werden. Das dampfförmige aktive Material kann in die evakuierte, umschlossene Kammer gelangen, was dazu führt, dass ein Druck darin steigt. Mit dem Druckanstieg in der umschlossenen Kammer wird ein Druckunterschied bewirkt, wobei der Druck des dampfförmigen aktiven Materials außerhalb des hohlen Kügelchens höher ist als innerhalb des hohlen Kügelchens, was dazu führt, dass Dampf und/oder Flüssigkeit durch die Hülle des hohlen Kügelchens in dessen inneres Volumen gelangen. Man beachte, dass die Kammer mit Edelgas, z. B. Argon, aufgefüllt werden kann, um Reaktionen mit dem aktiven Material und/oder dem Vorläufer für das aktive Material zu verringern.

[0036] Zu einer vorab festgelegten Zeit wird das externe Element in Schritt 70 aus dem hohlen Kügelchen entfernt. Wie in [Fig. 5](#) dargestellt ist, kann dies in Form einer Kühlung des hohlen Kügelchens und/oder einer Entfernung von Infrarotlicht geschehen. Das Entfernen des Infrarotlichts von dem hohlen Kügelchen bewirkt, dass das dampfförmige aktive Material innerhalb des Kügelchens in einen kondensierten Zustand kondensiert. Außerdem kann die Entfernung des externen Elements die Porosität innerhalb der Hülle des hohlen Kügelchens entfernen, so dass die Wand des Kügelchens undurchlässig für Gase und Flüssigkeiten ist, und das aktive Material innerhalb des Kügelchens vor einer Reaktion mit Luft, Wasser usw. geschützt ist, wenn es aus der Kammer 40 entfernt wird. Alternativ dazu kann das hohle Kügelchen mit dem darin enthaltenen aktiven Material einer Nachbehandlung unterzogen werden, beispielsweise einer Wärmebehandlung, einer chemischen Behandlung, einer elektrochemischen Behandlung und/oder einer Behandlung der sekundären äußeren Hülle, um die Wand des Kügelchens undurchlässig für Gase und Flüssigkeiten zu machen, bevor sie Luft, Wasser, Wasserdampf usw. ausgesetzt wird.

[0037] Mit Bezug auf [Fig. 6](#) bis [Fig. 8](#) wird ein erläuterndes Beispiel für die Bildung eines umschlossenen aktiven Materials gegeben. Zunächst kann, wie in [Fig. 6](#) dargestellt ist, ein hohles Kügelchen 200 eine Hülle 202 und ein inneres Volumen 204 aufweisen. Nachdem das hohle Kügelchen 200 in eine umschlossene Kammer eingebracht worden ist und die Kammer evakuiert wurde, wird ein aktives Material 210 bereitgestellt. Das aktive Material 210 kann in Form eines dampfförmigen aktiven inneren Kerns, eines flüssigen aktiven inneren Kerns und/oder als einer oder mehrere Vorläufer eines dampfförmigen und/oder flüssigen aktiven inneren Kerns vorliegen. [Fig. 6](#) zeigt das hohle Kügelchen 200, nachdem dessen Inneres durch Diffusion von Gasatomen und/oder Molekülen, die sich im inneren Volumen 204 befunden haben, nach außen in die umschlossene Kammer diffundiert sind, jedoch bevor das aktive Material 210 in das innere Volumen 204 diffundiert ist.

[0038] Nachdem das aktive Material 210 in die umschlossene Kammer gegeben worden ist, führt der Druckunterschied, der zwischen der Umgebung des hohlen Kügelchens 200 und dem inneren Volumen 204 vorhanden ist, zu einer Diffusion von Atomen und/oder Molekülen des aktiven Materials durch die Hülle 202 in das innere Volumen 204, wie in [Fig. 7](#) dargestellt ist. Man beachte, dass Atome und/oder Moleküle des aktiven Materials an der Außenfläche der Hülle 202 in andere Spezies dissoziieren können, separat durch die Hülle 202 diffundieren können und sich rekombinieren können, um Dampf aus dem aktiven Material an der Innenfläche der Hülle 202 zu bilden. Außerdem kann einer oder können mehrere Vorläufer des aktiven Materials durch die Hülle 202 diffundieren und das aufgrund einer katalytischen Reaktion innerhalb der Hülle 202, die Anwendung einer Wärmebehandlung, eines Magnetfelds, eines elektrischen Feldes und dergleichen das aktive Material bilden, sobald sie sich im inneren Volumen 204 befinden.

[0039] Zu einer vorgegebenen Zeit wird das externe Element, das die verbesserte Diffusion von Atomen und/oder Molekülen durch die Hülle 202 des hohlen Kügelchens 200 bewirkt, entfernt, und das aktive Material 210, falls es in Dampfform vorliegt, kann in einen kondensierten Zustand kondensieren, wie in [Fig. 8](#) dargestellt ist. Außerdem wird eine Porosität, die in der Hülle 202 vorhanden ist, verringert oder beseitigt, so dass die Hülle 202 undurchlässig ist für Gase und Flüssigkeiten, das kondensierte aktive Material 212 gegen eine Reaktion damit geschützt ist, und trotzdem Elektronen und Ionen durch die Hülle 202 diffundieren können und bewirken können, dass das Material 212 an Elektronen- und Ionenreaktionen, beispielsweise solchen, die während Ladungs-Entladungszyklen der Batterie stattfinden, teilnehmen können.

[0040] In manchen Fällen weist das hohle Kügelchen 200 einen durchschnittlichen mittleren Durchmesser zwischen 100 Nanometern und 1 Millimeter auf. In anderen Fällen weist das hohle Kügelchen 200 einen durchschnittlichen mittleren Durchmesser zwischen 1 und 500 Mikrometern auf. In weiteren anderen Fällen weist das hohle Kügelchen einen durchschnittlichen mittleren Durchmesser zwischen 5 und 100 Mikrometer auf. Man beachte, dass die Hülle 202 eine Dicke aufweist. Die Dicke kann zwischen 10 Nanometer bis 5 Mikrometer, zwischen 10 Nanometer bis 1 Mikrometer, zwischen 10 bis 500 Nanometer und/oder zwischen 10 bis 100 Nanometer liegen.

[0041] Nachdem das externe Element aus dem hohlen Kügelchen 200 entfernt worden ist, kann das kondensierte aktive Material 212 bis zu mindestens 5% des inneren Volumens 204 innerhalb des hohlen Kügelchens 200 einnehmen, und in anderen Fällen nimmt das kondensierte aktive Material 212 im All-

gemeinen das gesamt innere Volumen **204** innerhalb des hohlen Kügelchens **200** ein.

[0042] Man beachte, dass die Wärme, die für das hohle Kügelchen **200** bereitgestellt werden kann, durch Widerstandsw rme, Strahlw rme, Induktionsw rme und dergleichen bereitgestellt werden kann. Außerdem, kann das Infrarotlicht von einer Infrarotlichtquelle kommen, die nach Wunsch angeregt wird und deren Anregung beendet wird, wenn das externe Element aus dem hohlen Kügelchen entfernt werden soll.

[0043] Die Erfindung ist nicht auf die oben beschriebenen erläuternden Beispiele, Ausführungsformen und/oder Zusammensetzungen, beschränkt. Die Beispiele, Ausführungsformen und/oder Zusammensetzungen sollen keine Beschränkungen des Gebiets der Erfindung darstellen.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, aufweisend:
eine ionen- und elektronenleitende äußere Glashülle, die undurchlässig ist für Gas und Flüssigkeit;
einen inneren Kern aus aktivem Material, der innerhalb der äußeren Hülle angeordnet ist.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die äußere Hülle mindestens eine Lithiumionen leitende Verbindung aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Lithiumsalz, SiO_2 , Al_2O_3 , P_2S_5 und Li_2S .
3. Verbundmaterial nach Anspruch 2, wobei die äußere Hülle $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ enthält.
4. Verbundmaterial nach Anspruch 2, wobei die äußere Hülle LiPON aufweist.
5. Verbundmaterial nach Anspruch 1, ferner eine sekundäre äußere Hülle außerhalb der äußeren Hülle aufweisen.
6. Verbundmaterial nach Anspruch 5, wobei die sekundäre äußere Hülle eine Verbindung aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus SiO_2 , Al_2O_3 , P_2S_5 und Li_2S .
7. Verbundmaterial nach Anspruch 6, wobei die sekundäre äußere Hülle $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ aufweist.
8. Verbundmaterial nach Anspruch 6, wobei die sekundäre äußere Hülle LiPON aufweist.
9. Verbundmaterial nach Anspruch 1, wobei der innere Kern ein Element aufweist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Magnesium und Kalium.

10. Batterie, aufweisend:
eine positive Elektrode;
einen Elektrolyten;
eine negative Elektrode mit einer Mehrzahl von als Verbund aufgebauten Teilchen und einem Bindemittel;
wobei die Mehrzahl von als Verbund aufgebauten Teilchen eine ionen- und elektronenleitende äußere Hülle und einen inneren Kern aus aktivem Material innerhalb der äußeren Hülle aufweist.

11. Batterie nach Anspruch 10, wobei die äußere Hülle mindestens eine Lithiumionen leitende Verbindung aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Lithiumsalz, SiO_2 , Al_2O_3 , P_2S_5 und Li_2S .

12. Batterie nach Anspruch 11, wobei die äußere Hülle $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ aufweist.

13. Batterie nach Anspruch 11, wobei die äußere Hülle LiPON aufweist.

14. Batterie nach Anspruch 10, ferner eine sekundäre äußere Hülle außerhalb der äußeren Hülle aufweisend.

15. Batterie nach Anspruch 14, wobei die sekundäre äußere Hülle eine Verbindung aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus SiO_2 , Al_2O_3 , P_2S_5 und Li_2S .

16. Batterie nach Anspruch 15, wobei die sekundäre äußere Hülle $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ aufweist.

17. Batterie nach Anspruch 15, wobei die sekundäre äußere Hülle LiPON aufweist.

18. Batterie nach Anspruch 10, wobei der innere Kern ein Element aufweist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Magnesium und Kalium.

19. Batterie nach Anspruch 10, ferner die negative Elektrode aufweisend, die einen Leiter aufweist, der dazu dient, dass Elektronen zwischen der Mehrzahl von Verbundteilchen wandern können.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

