

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-505340

(P2014-505340A)

(43) 公表日 平成26年2月27日(2014.2.27)

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

F 1

H01M 4/36

テーマコード(参考)

C 5H050

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2013-552540 (P2013-552540)  
 (86) (22) 出願日 平成24年1月17日 (2012.1.17)  
 (85) 翻訳文提出日 平成25年7月31日 (2013.7.31)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2012/021501  
 (87) 國際公開番号 WO2012/106102  
 (87) 國際公開日 平成24年8月9日 (2012.8.9)  
 (31) 優先権主張番号 13/018,989  
 (32) 優先日 平成23年2月1日 (2011.2.1)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

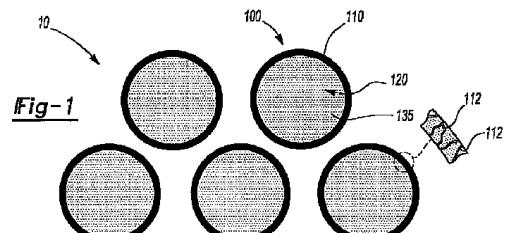
(71) 出願人 507342261  
 トヨタ モーター エンジニアリング ア  
 ンド マニュファクチャリング ノース  
 アメリカ、インコーポレイティド  
 アメリカ合衆国、ケンタッキー 4101  
 8、アーランガー、アトランティック ア  
 ベニュ 25  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敏  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100102990  
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】コア-シェル構造を有する電極材料

## (57) 【要約】

本発明はイオン導電性かつ電子導電性外側シェルと、該外側シェルの内部に配置された活性材料内側コアとを有する複合材料を開示する。外側シェルは気体及び液体に対して不透過性であることができ、そしてある場合には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 及び $\text{Li}_2\text{S}$ などの化合物を含む。複合材料は、外側シェルの外側に配置される二次外側シェルを有しても又は有しなくてもよい。外側シェル及び/又は二次外側シェルは $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 及び $\text{Li}_2\text{S}$ などの化合物を含むことができる。ある場合には、外側シェルは $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ を含むことができ、一方、他の場合には、外側シェルは $\text{UPO}_4$ を含む。さらに、内側コアは、リチウム、ナトリウム、カリウムなどの元素を含むことができる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

気体及び液体に対して不透過性であるイオン導電性かつ電子導電性外側ガラスシェルと、

、 前記外側シェルの内部にある活性材料内側コアと、  
を含む、複合材料。

## 【請求項 2】

前記外側シェルはリチウム塩、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $P_2S_5$ 及び $Li_2S$ からなる群から選択される少なくとも1種のリチウムイオン導電性化合物を含む、請求項1に記載の複合材料。

10

## 【請求項 3】

前記外側シェルは $Li_2S:P_2S_5$ を含む、請求項2に記載の複合材料。

## 【請求項 4】

前記外側シェルは $LiPON$ を含む、請求項2に記載の複合材料。

## 【請求項 5】

前記外側シェルの外側に二次外側シェルをさらに含む、請求項1に記載の複合材料。

## 【請求項 6】

前記二次外側シェルは $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $P_2S_5$ 及び $Li_2S$ からなる群から選択される化合物を含む、請求項5に記載の複合材料。

20

## 【請求項 7】

前記二次外側シェルは $Li_2S:P_2S_5$ を含む、請求項6に記載の複合材料。

## 【請求項 8】

前記二次外側シェルは $LiPON$ を含む、請求項6に記載の複合材料。

## 【請求項 9】

前記内側コアはリチウム、ナトリウム、マグネシウム及びカリウムからなる群から選択される元素を含む、請求項1に記載の複合材料。

## 【請求項 10】

正電極と、  
電解質と、  
複数の複合材粒子及び結合剤を有する負電極と、  
を含むバッテリーであって、

前記複数の複合材粒子はイオン導電性かつ電子導電性外側シェル及び該外側シェルの内部にある活性材料内側コアを有する、バッテリー。

30

## 【請求項 11】

前記外側シェルはリチウム塩、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $P_2S_5$ 及び $Li_2S$ からなる群から選択される少なくとも1種のリチウムイオン導電性化合物を含む、請求項10に記載のバッテリー。

## 【請求項 12】

前記外側シェルは $Li_2S:P_2S_5$ を含む、請求項11に記載のバッテリー。

## 【請求項 13】

前記外側シェルは $LiPON$ を含む、請求項11に記載のバッテリー。

40

## 【請求項 14】

前記外側シェルの外側に二次外側シェルをさらに含む、請求項10に記載のバッテリー。

## 【請求項 15】

前記二次外側シェルは $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $P_2S_5$ 及び $Li_2S$ からなる群から選択される化合物を含む、請求項14に記載のバッテリー。

## 【請求項 16】

前記二次外側シェルは $Li_2S:P_2S_5$ を含む、請求項15に記載のバッテリー。

## 【請求項 17】

50

前記二次外側シェルは L i P O N を含む、請求項 15 に記載のバッテリー。

【請求項 18】

前記内側コアはリチウム、ナトリウム、マグネシウム及びカリウムからなる群から選択される元素を含む、請求項 10 に記載のバッテリー。

【請求項 19】

前記複数の複合材粒子の間に電子が移動するように操作可能な導電剤を有する前記負電極をさらに含む、請求項 10 に記載のバッテリー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は複合材料に関し、そしてより詳細には、イオン導電性かつ電子導電性外側シェルの内部に活性材料内側コアを有する複合材粒子の形態の複合材料に関する。

【背景技術】

【0002】

バッテリーのエネルギー要求条件は継続的に増加しており、一方、体積及び質量に関する制約は存在し続けている。さらに、安全性、低コスト及び環境に優しい材料についての要求も増加している。リチウム - イオンバッテリーが開発され、そして安定なエネルギーを示しているが、これらの装置はバッテリーの活性材料構造に可逆的に挿入しそして取り出すことができるリチウムの量によって制限されている。そのため、より優れた性能、安全性、低コスト及び環境に優しい材料についての要求は新規のバッテリー材料の開発によってのみ達成可能であり、そして 1 つのこのような材料は電極活性材料の安全で、効率的で、そして可逆的な使用を可能にする負電極材料であることができる。それゆえ、活性材料を封入しそしてその非可逆的使用を防止するが、イオン導電性及び電子導電性が可能となる材料は望ましいであろう。

【発明の概要】

【0003】

本発明はイオン導電性かつ電子導電性外側シェルと、該外側シェルの内部に配置された活性材料内側コアとを有する複合材料を開示する。外側シェルは該外側シェルの内部に内側コア材料を配置した後に、気体及び液体に対して不透過性であることができ、そしてある場合には、外側シェルは S i O<sub>2</sub>、A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 及びリチウム塩、例えば、L i<sub>2</sub>S などの化合物を含む。複合材料は、二層保護外側シェルを提供するように、外側シェルの外側に配置される二次外側シェルを有しても又は有しなくてもよい。外側シェル及び / 又は二次外側シェルは S i O<sub>2</sub>、A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 及びリチウム塩、例えば、L i<sub>2</sub>S などの化合物を含むことができる。ある場合には、外側シェルは L i<sub>2</sub>S : P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 及び / 又は L i P O N を含む。さらに、内側コアは、例えば、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウムなどの元素を含むことができる。

【0004】

複合材料を含むバッテリーは正電極、電解質、及び、複数の複合材粒子及び結合剤を有する負電極を含むことができる。複数の複合材粒子はイオン導電性かつ電子導電性外側シェルと、その内部に配置された活性材料内側コアを有することができる。さらに、負電極は、粒子から粒子へと、すなわち、複数の複合材粒子間に電子を通過させることのできる導電剤を含むことができる。

【0005】

中空ガラス球ならびに活性材料及び / 又は活性材料前駆体を提供することを含む、複合材料の製造方法も含まれる。活性材料及び / 又は活性材料前駆体ならびに中空ガラス球を、中空球内に活性材料内側コアを形成させることができる加工処理に付す。さらに、活性材料内側コアが中空球の外側シェル内に存在するようになつた後に、外側シェル中に存在していた、すべての孔、空隙などは外側シェルが気体及び液体に対して不透過性となるよう閉止され又はキャッピングされる。外側シェル材料はイオン導電性かつ電子導電性であることができ、そして内側コア材料は電気化学的に活性であることができ、それにより

10

20

30

40

50

、電子及びイオンは外側シェルを通過し、そして活性材料内側コアと電気的に反応することができる。

【0006】

ある場合には、孔、空隙などは熱処理、UV光の除去、化学処理などにより閉止でき、それにより、このような通路は崩壊するが、中空球は無傷のままで、崩壊したり、破壊したりしない。他の場合には、孔、空隙などは中空球の上に二次外側シェルを提供することによりキャッピングされ又はカバーされ、二次外側シェルは中空球を通してイオン導電性及び電子導電性を与えている。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】図1は本発明の実施形態による複合材料の模式図である。

【0008】

【図2】図2は、外側保護シェル内のボイド空間が存在している、図1に示す複合材料の模式図である。

【0009】

【図3】図3は本発明の実施形態による、二次外側シェルが存在している、図1及び2に示す複合材料の模式図である。

【0010】

【図4】図4は本発明の実施形態による複合材料の製造を例示している模式図である。

【0011】

【図5】図5は本発明の実施形態による方法の模式図である。

【0012】

【図6】図6は本発明による複合材料の製造の工程の模式図である。

【0013】

【図7】図7は本発明の実施形態による複合材料の製造の別の工程の模式図である。

【0014】

【図8】図8は本発明の実施形態による複合材料の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明はイオン導電性かつ電子導電性導電体である保護外側シェルとともに活性材料内側コアを有する、バッテリー電極のための新規材料を開示する。さらに、該材料の製造方法も開示する。このように、新規材料はバッテリー電極材料としての用途を有し、そして方法はバッテリー電極材料の製造のための用途を有する。

【0016】

新規バッテリー材料はイオン導電性かつ電子導電性である外側保護シェルの内部に、バッテリーにおける負電極のための活性材料のコアを含む。内側コアはバッテリーの負電極に使用されうる任意の活性材料から作られていてよく、例示としては、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、それらの合金、それらのハロゲン化物、それらの水素化物などが挙げられる。外側保護シェルは $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ などの材料から作られてよい。さらに、シェルはこれらの化合物の2種以上の混合物であってよく、例示的に、 $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ が挙げられる。

【0017】

シェルは気体及び液体に対して不透過性であることができ、それにより、活性材料コアが空気などの周囲環境と反応するのを抑制することができる。このように、水、窒素、空気などと非常に反応性があるリチウム、ナトリウム、カリウムなどの活性バッテリー材料はより効率的で、安全でかつ生産性のある様式で使用されうる。

【0018】

ある場合には、負電極は保護性不透過性シェルの内部にある活性材料コアを有する新規材料粒子の複合材からなり、コア - シェル粒子は結合剤を用いて電極へと成形される。電極は電解質へのアクセスのための多孔質を有することができ、そして粒子はミクロンサイ

10

20

30

40

50

ズ及び／又はそれより小さい。

【0019】

二次シェルは、活性材料を包囲しているシェルの外側の上に任意選択的に存在してよい。二次シェルは一次シェルと同様の化合物から作られてよく、及び／又は、 $\text{Li}_2\text{S}\text{:P}_2\text{S}_5$ などの2種以上の化合物の混合物から作られてよい。もし2種以上の化合物を用いるならば、1つの成分が良好な電子導電体であり、他方が $\text{LiPON}$ などの良好なイオン導電体であることができる。外側シェル及び、もし存在するならば、二次シェルは活性材料イオン又は電子の輸送を制限しないものであると理解される。電子活性種が酸化／還元反応の間にアノードとカソードとの間で往復する場合には、電子活性種は外側シェル又は二次シェルの外側表面上を覆わない。

10

【0020】

負電極のためのコア - シェル複合材粒子を提供するための1つの実施形態又は方法は中空ガラス球を提供することを含むことができ、該中空ガラス球は内側体積を取り囲むシェルを有する。中空ガラス球の壁は金属酸化物でドープされていても又はドープされていなくてもよい。中空ガラス球は真空チャンバーなどの閉じ込めチャンバー中に配置され、その中に負圧が存在するまで閉じ込めチャンバーを排気する。閉じ込めチャンバー内の中空ガラス球を、外部要素、例えば、熱及び／又は赤外線光に暴露し、それにより、シェルはそれを通して原子及び／又は分子の拡散を行う。負圧下の閉じ込めチャンバーで、中空ガラス球内部の気体分子は内側体積から周囲の閉じ込めチャンバーに拡散しようとするであろうことが理解される。このようにして、負圧は中空ガラス球内に提供されうる。

20

【0021】

本方法は、また、蒸気の形態の活性材料を提供し、その後、排気された閉じ込めチャンバーを活性材料蒸気に暴露することを含む。活性材料は室温で蒸気状態、室温で高い蒸気圧を有する揮発性液体、又は、室温で固体であって、高温で高い蒸気圧を提供するように加熱されたものであることができる。閉じ込めチャンバー内の活性材料は中空ガラス球のシェルを通してそして内側体積内に拡散する。活性材料が中空ガラス球の内側体積中に拡散した後に、外部要素を中空ガラス球から取り除き、それにより、シェルを通して活性材料の拡散は一般に抑制され、そして活性材料は凝縮状態へと凝縮する。活性材料はリチウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、それらの合金、それらのハロゲン化物、それらの水素化物などの形態であることができるものと理解される。

30

【0022】

別の実施形態は、コア材料を液体材料となるように加熱し、該液体コア材料中に中空ガラス微小球を浸漬し、そして微小球シェル内の孔及び／又は空隙を通した毛細管作用でコア材料を内側体積に入れることを含む。その後、コア材料を内部に有する中空ガラス微小球をプールから取り出し及び／又は冷却することができ、それにより、コア材料が固化しそして所望のコア - シェル粒子が提供される。

【0023】

さらに別の実施形態において、コア材料の前駆体を溶液中に少なくとも部分的に溶解させ、中空ガラス微小球をこの溶液中に浸漬させることができる。ここでも、微小球シェル内部の孔及び／又は空隙を通した毛細管作用が前駆体を内側体積に入らせ、そして前駆体を含む中空ガラス微小球に次の処理、例えば、熱処理を提供し、それにより、前駆体を最終コア／活性材料へと転化させる。

40

【0024】

最終のコア／活性材料が中空ガラス微小球内に存在するようになった後に、微小球の壁内に存在する孔及び／又は空隙を、熱処理、外部要素の除去、化学処理、電気化学処理又はそれらの組み合わせを用いて閉止し及び／又はキャッピングする。さらに、イオン導電性及び電子導電性を示す二次外側シェルを中空ガラス微小球の外側表面に適用することができる。このようにして、最終のコア／活性材料を、中空ガラス微小球の周囲にある反応性気体及び／又は液体との接触から保護するが、イオン及び電子は外側シェル及び／又は二次外側シェルを通して拡散することができ、それにより、内側コアはバッテリー充電／

50

放電サイクルに参加することができる。

【0025】

ある場合には、本方法は50ミクロン未満の外側平均直径を有するコア-シェル構造化粒子を製造することができる。他の場合には、20μm未満の外側平均直径を有するコア-シェル構造化粒子を製造することができるが、なおも他の場合には、10μm未満の外側平均直径を有するコア-シェル粒子を製造することができる。なおもさらに他の場合には、5μm未満の外側平均直径を有するコア-シェル構造化粒子を製造することができる。コア-シェル構造化粒子の外側シェルの平均壁厚は1ミクロン未満、500ナノメートル未満、250ナノメートル未満、100ナノメートル未満、50ナノメートル未満であることができ、ある場合には、20ナノメートル未満である。

10

【0026】

任意選択的に、本方法はコア-シェル構造化粒子を製造し、次いで、外側シェルの内部にあるコアのサイズを低減する処理を行う。ある場合には、活性材料コアは外側シェルの内側体積の5~99%を占めることができ、そして複数の複合材コア-シェル構造化粒子を、例えば、バインダーにより集合化させ、電極を製造することができることが理解される。

【0027】

ここで図1及び2を見ると、複合材粒子から製造される材料は一般に参照数字10で示されている。材料10は複合材粒子100を含み、粒子100は外側シェル110及び内側コア120を有する。内側コア120は2つの別々の体積、すなわち、コア材料135の第一の体積及びボイド空間122の第二の体積を含むことができることが理解される(図2)。代わりの実施形態では、内側コア120はコア材料135の1つの体積のみを含むことができる(図1)。外側シェル110は当初に空隙112を有し、該空隙を通して内側コアの材料135は内側コア120中に入ることができ、一旦、内側コア135が外側シェル110の内部に存在するようになると、続いて、空隙を後処理により低減し及び/又は除去することができることも理解される。

20

【0028】

コア材料135はバッテリーの負電極において使用される活性材料から作られてよく、例示的に、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム及び/又はそれらの合金が挙げられる。このような活性材料は空気、水、水蒸気などと極端に反応性であることができ、そのため、外側シェル110から空隙112を除去することで気体及び/又は液体に対して不透過性であるバリアを提供し、それにより、内側コア135が反応することから保護するものと理解される。

30

【0029】

外側シェル110は、また、種々の材料から作られてよい。例えば、得られる外側シェルが気体及び液体に対して不透過性であり、電子導電性導電体でありかつイオン導電性導電体であるかぎり、酸化物、カーボネート、窒化物などの材料を使用して外側シェルを形成することができる。ある場合には、外側シェルはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>S及び/又はこのような化合物の混合物、例えば、Li<sub>2</sub>S:P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、LiPONなどの材料から作られてよい。

40

【0030】

任意選択的に、イオン導電性でかつ電子導電性の二次外側シェル140は図3に示すように外側シェル110の外側に存在してよく、気体及び液体が内側コア135と接触してそれと反応することを抑制するために使用され又は存在することができる。そのため、二次外側シェル140は外側シェル110と同様の材料から作られてよく、そして第二の方法により適用されてよい。さらに、二次外側シェル140の内部に存在するすべての空隙を、複合材粒子110が、例えばバッテリー内で使用される前に除去することができる。代わりの実施形態では、二次外側シェル140はシェル140が形成されるときに空隙が存在しないようにして適用されてもよい。

【0031】

50

ここで図4を参照すると、コア-シェル粒子の製造方法が一般に参照数字5で示されている。方法5は中空球200を提供し、コア-シェル粒子250が提供されるように球200を処理することを含み、ここで、粒子250は球200内部に凝縮活性材料212を有する。中空球200は空隙206を有し、該空隙を通して、凝縮活性材料212又は凝縮活性材料212の前駆体が球200に入ることができることが理解される。凝縮活性材料が球200内部に提供されている間又は提供された後のいずれかに、空隙206は低減され及び/又は無くされる。このようにして、中空球200は気体及び液体に対して不透過性であり、電子及びイオンのみが球200の壁を通して通過し、そしてコア-シェル粒子250の使用の間に活性材料212と反応する。

## 【0032】

複合材粒子の製造方法の実施形態をさらに例示している模式フローチャートが図5中に参照数字6で一般に示されている。方法6は工程20で閉じ込めチャンバーを提供することを含む。閉じ込めチャンバーは真空を引くことができる任意のチャンバーであってよく、そして通常、真空チャンバーとして知られている。中空ガラス球及び/又はイオン導電性かつ電子導電性外側シェルを提供する任意の材料から作られた中空球を工程30で閉じ込めチャンバー内に配置する。複数の中空球を真空チャンバー内に配置することができる事が理解され、該中空球は、熱、赤外線光、磁場、電流などの外部要素が適用されたときに、活性材料の拡散に適する任意の材料、例えば、ガラスから作られる。ある場合には、中空ガラス球はシリカをベースとするガラスから作られてよい。他の場合には、中空球は金属ドープされたシリカをベースとするタイプのガラスから作られているであろう。

10

20

## 【0033】

中空球を閉じ込めチャンバー内に配置した後に、チャンバーを工程40で排気し、それにより、負圧がその内部に存在する。負圧は $10^{-3} \sim 10^{-7}$  torrの真空であることができる。閉じ込めチャンバーが排気された後に、又は、代わりの実施形態では、閉じ込めチャンバーが排気されている間に、工程50で中空球に外部要素を適用する。図5に示すとおり、外部要素は、熱及び/又は赤外線光を中空球に対して適用することを含むことができる。ある場合には、中空球に対する熱の適用で、球の温度が20~600になる。

## 【0034】

中空球を外部要素に暴露すると、球のシェルを通して原子及び/又は分子を拡散させることができると理解される。さらに、工程40で閉じ込めチャンバーを排気することにより、圧力差が中空球の内側体積と中空球を包囲している閉じ込めチャンバーとの間に提供されることが理解される。そこで、工程50で外部要素を提供して、それにより、シェルを通して拡散を促進するときに、圧力差は、中空球の内側体積内の気体原子及び/又は気体分子がシェルを通して拡散しそして球を包囲している閉じ込めチャンバー中に出て行く推進力を提供する。このようにして、負圧は中空球内に提供される。

30

## 【0035】

工程60で、活性材料は蒸気及び/又は液体の形態で提供される。さらに、1種以上の前駆体は蒸気及び/又は液体の形態で提供されうる。ある場合には、活性材料蒸気は凝縮状態の活性材料を加熱することにより提供されうる。活性材料蒸気は排気された閉じ込めチャンバー中に入ることができ、それにより、その中の圧力の増加をもたらす。排気されたチャンバー内の圧力の増加により、圧力差が提供され、ここで、活性材料蒸気の圧力は中空球内部の圧力よりも中空球の外側で大きく、このため、中空球のシェルを通してその内側体積への蒸気及び/又は液体の拡散をもたらす。活性材料及び/又は活性材料前駆体とのいかなる反応をも低減するために、チャンバーに不活性ガス、例えば、アルゴンをバックフィルすることができる事が理解される。

40

## 【0036】

予め決められた時点で、工程70で、外部要素を中空球から除去する。図5に例示されるとおり、これは中空球を冷却し、及び/又は、赤外線光を除去する形態を取ることができる。中空球から外部要素を除去することで、球の内部の活性材料蒸気を凝縮状態に凝縮

50

させる。さらに、外部要素を除去することで、中空球のシェル内部の空隙を低減又は除去することができ、それにより、球の壁は気体及び液体に対して不透過性となり、そしてチャンバー40から取り出したときに、球の内部の活性材料を空気、水などと反応することから保護する。別の実施形態において、活性材料を含む中空球を、熱処理、化学処理、電気化学処理及び／又は二次外側シェル処理などの後処理に付し、それにより、空気、水、水蒸気などに暴露する前に、球壁を気体及び液体に対して不透過性とすることができます。

#### 【0037】

ここで図6～8を見ると、例示の実施例は封入された活性材料の形成のために提供される。図6から始めると、中空球200はシェル202及び内側体積204を有することができる。中空球200を閉じ込めチャンバー内に配置し、そしてチャンバーを排気した後に、活性材料210を提供する。活性材料210は活性内部コアの蒸気、活性内部コアの液体、及び／又は、活性内部コアの蒸気及び／又は液体の1種以上の前駆体の形態であることができる。図6は内側体積204内に存在する気体原子及び／又は分子が閉じ込めチャンバー中に外側に向かって拡散したという拡散により内部が排気された後であるが、活性材料210が内側体積204中に拡散していく前の中空球200を例示している。

10

#### 【0038】

活性材料210を閉じ込めチャンバー中に提供した後に、中空球200の外側と、内側体積204との間に存在する圧力差は、図7に示すとおり、活性材料原子及び／又は分子のシェル202を通した内側体積204中への拡散をもたらす。シェル202の外側表面上の活性材料原子及び／又は分子は異なる種に解離し、シェル202を通して別々に拡散し、そしてシェル202の内側表面上で再結合して活性材料蒸気を形成することができる。さらに、1種以上の活性材料の前駆体はシェル202を通して拡散し、シェル202内での触媒反応、熱処理、磁場、電場の適用などにより、内側体積204内で活性材料を形成することができる。

20

#### 【0039】

予め決められた時点で、中空球200のシェル202を通した原子及び／又は分子の拡散を向上させる外部要素を取り外し、そして図8に例示するとおり、活性材料210は、蒸気形態であるならば、凝縮状態212に凝縮することができる。さらに、シェル202の内部に存在する空隙は低減され又は無くされ、それにより、シェル202は気体及び液体に対して不透過性となり、凝縮活性材料212がそれと反応することから保護され、そしてなおも、電子及びイオンがシェル202を通して拡散することができ、そして材料212がバッテリーの充電／放電サイクルの間に存在するような電子及びイオン反応に参加することができる。

30

#### 【0040】

ある場合には、中空球200は100ナノメートル～1ミリメートルの平均直径を有する。他の場合には、中空球200は1～500ミクロンの平均直径を有する。さらに他の場合には、中空球200は5～100ミクロンの平均直径を有する。シェル202はある厚さを有することが理解される。厚さは10ナノメートル～5ミクロン、10ナノメートル～1ミクロン、10～500ナノメートル、及び／又は、10～100ナノメートルであることができる。

40

#### 【0041】

外部要素を中空球200から除去した後に、凝縮活性材料212は中空球200内部の内側体積204の少なくとも5%までを占めることができ、そして他の場合には、凝縮活性材料212は、一般に、中空球200内部の内側体積204のほぼすべてを占める。

#### 【0042】

中空球200に提供されうる熱は抵抗加熱、放射加熱、誘導加熱などにより供給されうることが理解される。さらに、赤外線光は望んだときに稼働しそして外部要素を中空球から除去しようとするときに動力源を断つことができる赤外線光源により提供されうる。

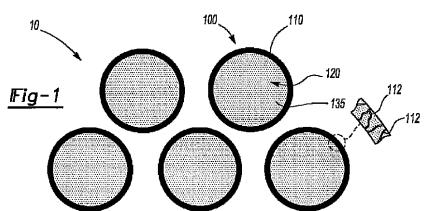
#### 【0043】

本発明は上記の例示の実施例、実施形態及び／又は組成物に限定されない。実施例、実

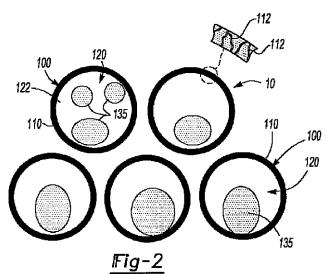
50

施形態及び/又は組成物は本発明の範囲を限定することを意図しない。そのため、明細書は広く解釈されるべきである。

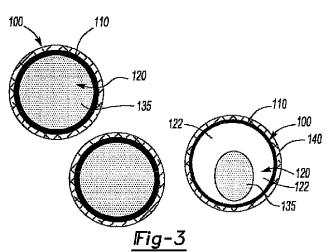
【図 1】



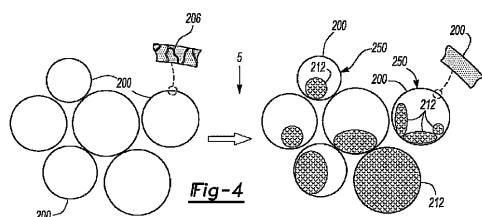
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

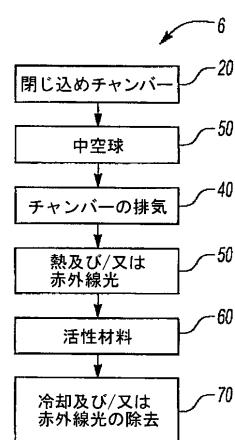
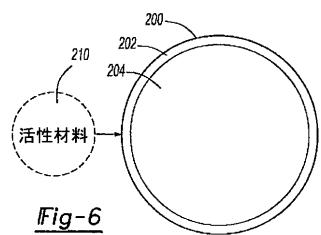
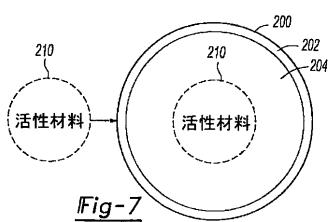


Fig-5

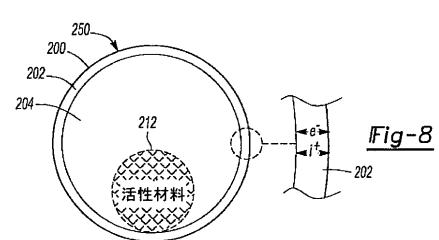
【図6】



【図7】



【図8】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/US2012/021501</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/05(2010.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/13; H01M 4/40; H01M 4/82; C01B 33/00; H01M 4/42; H01M 4/131; H01B 1/08; H02J 7/00; H01M 4/133; C01G 49/08; H01M 4/58		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: core, shell, lithium, glass		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010-0258759 A1 (ARCHER, LYNDEN A. et al.) 14 October 2010 See the whole document.	1-19
A	US 2004-0234859 A1 (LEE, SANG-MIN et al.) 25 November 2004 See the whole document.	1-19
A	US 2010-0156353 A1 (IYER, SUBRAMANIAN et al.) 24 June 2010 See the whole document.	1-19
A	US 2010-0285358 A1 (CUI, YI et al.) 11 November 2010 See the whole document.	1-19
A	EP 2246922 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 03 November 2010 See the whole document.	1-19
A	US 2010-0221544 A1 (BAUMER, ANDREA et al.) 02 September 2010 See the whole document.	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>17 MAY 2012 (17.05.2012)</b>	Date of mailing of the international search report <b>22 MAY 2012 (22.05.2012)</b>	
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer  Cho Ki Yun Telephone No. 	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2012/021501**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010-0258759 A1	14.10.2010	CN 101501790 A EP 2038899 A2 WO 2008-048716 A2 WO 2008-048716 A3	05.08.2009 25.03.2009 24.04.2008 04.09.2008
US 2004-0234859 A1	25.11.2004	CN 100487959 C CN 1574428 A CN 1574428 C0 JP 2004-349253 A KR 10-0570637 B1 KR 10-2004-0100058 A US 7452632 B2	13.05.2009 02.02.2005 02.02.2005 09.12.2004 12.04.2006 02.12.2004 18.11.2008
US 2010-0156353 A1	24.06.2010	WO 2010-080547 A1	15.07.2010
US 2010-0285358 A1	11.11.2010	KR 10-2012-0024713 A US 2011-0159365 A1 WO 2010-129910 A2 WO 2010-129910 A3 WO 2011-109477 A2 WO 2011-109477 A3	14.03.2012 30.06.2011 11.11.2010 31.03.2011 09.09.2011 09.09.2011
EP 2246922 A1	03.11.2010	CN 101877417 A JP 2010-262914 A KR 10-1093705 B1 KR 10-2010-0118825 A US 2010-0279172 A1	03.11.2010 18.11.2010 19.12.2011 08.11.2010 04.11.2010
US 2010-0221544 A1	02.09.2010	EP 1760045 A1 WO 2007-025793 A1	07.03.2007 08.03.2007

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100147212

弁理士 小林 直樹

(72)発明者 モニーク エヌ.リチャード

アメリカ合衆国,ミシガン 48103,アナーバー,ノース ベイ ドライブ 1326

F ターム(参考) 5H050 AA01 AA12 AA19 BA17 CB01 CB04 CB11 CB12 DA03 DA09

EA01 EA11 EA12 EA14 EA15 FA17 FA18 HA02