

(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2013-530306

(P2013-530306A)

(43) 公表日 平成25年7月25日 (2013.7.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 B 1/00 (2006.01)	C 2 5 B 1/00 Z	4 K O 2 1
C 2 5 B 1/14 (2006.01)	C 2 5 B 1/14	4 K O 5 8
H O 1 M 10/54 (2006.01)	H O 1 M 10/54	5 H O 3 1
C 2 5 C 5/02 (2006.01)	C 2 5 C 5/02	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2013-508094 (P2013-508094)	(71) 出願人	509348786 エンパイア テクノロジー ディベロッ メント エルエルシー
(86) (22) 出願日	平成23年5月3日 (2011.5.3)		
(85) 翻訳文提出日	平成24年10月29日 (2012.10.29)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/034938		アメリカ合衆国, デラウェア州 1980
(87) 国際公開番号	W02011/140045		8, ウィルミントン, スイート 400,
(87) 国際公開日	平成23年11月10日 (2011.11.10)		センタービル ロード 2711
(31) 優先権主張番号	61/343,696	(74) 代理人	100079108
(32) 優先日	平成22年5月3日 (2010.5.3)		弁理士 稲葉 良幸
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100109346
			弁理士 大貫 敏史
		(74) 代理人	100117189
			弁理士 江口 昭彦
		(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒子を形成するため、および電気化学的反応性材料を回収するための方法および装置

(57) 【要約】

金属対イオンを用いて、少なくとも1種の電気化学的反応性材料を含む出発材料から粒子を生成するための方法および装置が開示される。出発材料は、バルク材料、未処理材料、精製された回収材料、および/または産業廃棄物であってもよい。電気化学的反応性材料は、マイクロ粒子および/またはナノ粒子を含む粒子形態で回収され得る。回収材料は、実質的に純粋な電気化学的反応性材料または電気化学的反応性材料の合金であってもよい。いくつかの実施形態において、1種または複数種の電気化学的反応性材料が、出発材料から選択的に回収され得る。

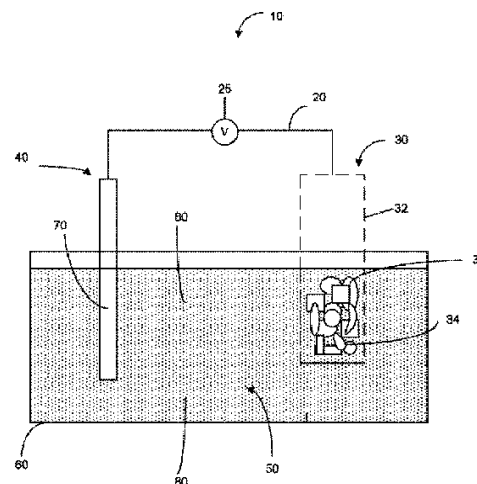


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒子を形成するための方法であって、
回路において、第 1 の電極として出発材料を接続することであって、前記回路は、それぞれが少なくとも部分的に電解質内に配置される前記第 1 の電極および対極を備え、前記電解質は、金属対イオンを含み、前記対極は、前記金属対イオンの供給源を含み、前記出発材料は、前記金属対イオンに対し電気化学的に反応性である少なくとも 1 種の電気化学的
反応性材料を含む、前記接続することと、
前記第 1 の電極と前記対極との間に第 1 の電圧を印加し、前記金属対イオンの供給源をイオン化して前記金属対イオンを生成することであって、前記金属対イオンの少なくともい
くつかは、前記第 1 の電極内の前記少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料と反応して、
金属 - 電気化学的反応性材料化合物を形成する、前記生成することと、
前記第 1 の電圧とは反対の極性の第 2 の電圧を印加し、前記金属 - 電気化学的反応性材料
化合物から前記金属対イオンをイオン化して前記対極を充電し、それにより前記電気化学
的反応性材料の粒子を生成することと
を含む方法。

10

【請求項 2】

前記出発材料が、実質的に純粋な材料または廃棄物材料から選択される、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 3】

前記出発材料が、前記少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料を含む廃棄物材料を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記出発材料が、実質的に純粋な形態の前記少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記出発材料が、未処理材料である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記出発材料が、再生された精製材料である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料が、Li、Na、K、Mg、塩、およびそのイオンと反応性である、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料が、0.01V ~ 20V の電圧で前記金属対イオンと選択的に反応性である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料が、Si、Ga、Ge、Pt、Ag、Au、In、Sn、Al、Zn、Sb、Cd、As、Pb、Mg およびそれらの組合せから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記金属対イオンが、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、および Mg^{2+} から選択される、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記金属対イオンが、 Li^+ である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記金属対イオンの供給源が、金属源である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記金属対イオンの供給源が、前記金属対イオンの塩である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記金属対イオンが、 Li^+ であり、前記対イオンの供給源が、Li 金属、LiFeP

50

O_4 、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiMn_2O_4 、 Li-Al 、 Li-Sb 、 Li-Sn 、またはそれらの組合せである、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記電解質が、非水性である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記電解質が、有機溶媒と前記金属対イオンの塩との組合せを含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記電解質が、前記有機溶媒および前記金属対イオンの塩の溶液を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記電解質が、前記有機溶媒および前記金属対イオンの塩の懸濁液を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

前記有機溶媒が、エーテル、エステル、カーボネート、アルコール、ケトン、スルホネート、または芳香族溶媒である、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 20】

前記有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート、1, 2 - ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエトキシエタン、BEE - 1 - tert - ブトキシ - 2 - エトキシエタンおよびそれらの混合物から選択される、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 21】

前記電気化学的活性材料が所望のサイズの粒または粒子を形成するまで、前記第 1 の電圧の印加と前記第 2 の電圧の印加とを繰り返すことをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 22】

前記第 1 の電圧を印加して、前記対イオンを 1 種以上の電気化学的反応性材料と選択的に反応させることをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 23】

前記第 1 の電圧を第 1 の大きさに印加して、第 1 の電気化学的活性材料を選択的に回収することをさらに含み、前記第 1 の大きさは、前記第 1 の電気化学的反応性材料の反応電圧に相関する、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 24】

前記第 1 の電圧を第 2 の大きさに印加して、第 2 の電気化学的活性材料を選択的に回収することをさらに含み、前記第 2 の大きさは、前記第 2 の電気化学的反応性材料の反応電圧に相関する、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 25】

前記第 2 の大きさが、前記第 1 の大きさより大きい、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 26】

前記金属 - 電気化学的反応性材料化合物の体積が、前記電気化学的反応性材料を含む前記出発材料の化合物と比較して、少なくとも約 20 % 増加する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 27】

前記繰り返すことが、前記金属 - 電気化学的反応性材料化合物の形成および解離を含み、前記電気化学的反応性材料の微粉化をもたらし内部応力を生成する、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 28】

前記少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料の粒子を、任意の未反応材料から分離することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 29】

前記少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料の粒子と、前記出発材料の少なくとも一部を含む合金を形成することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 30】

前記電気化学的反応性材料の粒子が、前記金属 - 電気化学的反応性材料化合物の粒子を含む、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 31】

前記粒子または微粒が、バルク材料の表面層として形成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 32】

10

ナノ粒子を形成するための方法であって、

回路において、第 1 の電極として出発材料を接続することであって、前記回路は、それぞれが少なくとも部分的に電解質内に配置される前記第 1 の電極および対極を備え、前記電解質は、リチウム対イオン (Li^+) を含み、前記対極は、前記リチウム対イオン (Li^+) の供給源としてリチウム金属またはリチウム塩を含み、前記出発材料は、M を含み、M は、Si、Ga、Ge、Pt、Ag、Au、In、Sn、Al、Zn、Sb、Cd、As、Pb、Mg およびそれらの組合せから選択される少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料である、前記接続することと、

前記第 1 の電極と前記対極との間に約 0.01 V ~ 2.0 V の第 1 の電圧を印加し、前記リチウム対イオンの供給源をイオン化して前記リチウム対イオンを生成することであって、前記リチウム対イオンの少なくともいくつかは、前記第 1 の電極内の前記少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料と反応して、 $Li_x M_y$ 化合物を形成し、 $Li_x M_y$ は、前記電気化学的反応性材料を含む前記出発材料の化合物と比較して、単位体積において少なくとも約 20 % の変化を示す化合物を表す、前記生成することと、

20

前記第 1 の電圧とは反対の極性の第 2 の電圧を印加し、前記 $Li_x M_y$ 化合物から前記 Li 対イオンをイオン化し、それにより実質的に精製および微粒化された M の粒子を生成すること

を含む方法。

【請求項 33】

30

M が、Si を含む、請求項 32 に記載の方法。

【請求項 34】

前記粒子が、実質的に純粋な Si のナノ粒子である、請求項 33 に記載の方法。

【請求項 35】

前記第 1 の電圧が、約 0.01 V ~ 0.5 V である、請求項 32 に記載の方法。

【請求項 36】

前記粒子が、ナノ粒子である、請求項 32 に記載の方法。

【請求項 37】

ナノ粒子を生成するための装置であって、

第 1 の電極の少なくとも一部として電気的に結合された少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料を収容するための多孔質非反応性容器を備える第 1 の電極と、

40

金属対イオンの供給源を含む対極と、

金属対イオンを含む電解質と

を備える電気回路を備え、

前記第 1 の電極および前記対極は、その間に電圧を印加するために互いに電気的に結合され、前記第 1 の電極および前記対極のそれぞれは、少なくとも部分的に前記電解質内に配置される装置。

【請求項 38】

前記多孔質非反応性容器が、微粒化粒子を通過させて収集するための複数の開口を有する、請求項 37 に記載の装置。

【請求項 39】

50

前記非反応性容器が、前記微粒化粒子をその中に収集させるように一方の側が開いた第2の容器をさらに有する、請求項38に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、発明者としてWei - Jun Zhangを指定する、2010年5月3日出願の米国仮特許出願第61/343,696号、名称「Fine Grained Materials Prepared by Electrochemically Grain Refinement Process」の利益および優先権を主張する。

10

【背景技術】

【0002】

電子機器（たとえば家庭用電化製品、光電池、半導体等）、電池、触媒コンバータ、および工業スクラップの製造および廃棄により、毎年世界中で数百万トンもの産業廃棄物が生成される。産業廃棄物から材料をリサイクルおよび回収する現在の方法は、（たとえば標的材料（複数種可）を溶解するために）強力な腐食性および/または毒性の塩基または酸に依存するプロセスに基づいている。たとえば、フッ化水素酸、硝酸、ヘキサフルオロケイ酸、または水酸化ナトリウムを使用したプロセスが当技術分野において知られている。これらの種類の化学薬品を使用したプロセスは、高価であり、環境に優しくなく、潜在的に有害である。その結果、毎年リサイクルされる産業廃棄物の割合はごく僅かである。

20

【0003】

マイクロおよびナノ粒子の使用は、物理機械的、化学的、および/または生物学的特性等のこれらの材料の独特の特性により、次第に重要となってきた。たとえば、マイクロおよびナノ粒子は、その微細な粒度（たとえば約100ナノメートル未満）により、同じ組成のバルク材料と比較して向上した降伏強さおよび延性を有することができる。これらの特性を有する材料は、医学、化学、エネルギー、および/または輸送部門において使用することができる。化学または物理気相堆積、強塑性変形（severe plastic deformation）、急凝固、および湿式化学的法等、マイクロおよびナノ粒子化材料を調製するための多くの手法が当技術分野において知られている。しかしながら、これらの手法は、エネルギー集約的である、環境に優しくない、製造コストが高い、生産速度が低い、回収生成物中の不純物濃度が高い、および/または工業規模への拡張が困難であることが問題となっている。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって、産業廃棄物材料をリサイクルするための安価で環境に優しいプロセスを開発することにより、産業廃棄物を低減することが極めて望ましい。さらに、マイクロおよび/またはナノ粒子を、安価で環境に優しい様式で、商業規模で生成することが極めて望ましい。

【課題を解決するための手段】

40

【0005】

いくつかの実施形態において、粒子またはナノ粒を形成するための方法は、回路において、第1の電極として出発材料を接続することを含み、前記回路は、それぞれが少なくとも部分的に電解質内に配置される前記第1の電極および対極を含む。前記電解質は、金属対イオンを含み、前記対極は、前記金属対イオンの供給源を含み、前記出発材料は、前記金属対イオンに対し電気化学的に反応性である少なくとも1種の電気化学的反応性材料を含む。方法は、前記第1の電極と前記対極との間に第1の電圧を印加し、前記金属対イオンの供給源をイオン化して前記金属対イオンを生成することを含む。前記金属対イオンの少なくともいくつかは、前記第1の電極内の前記少なくとも1種の電気化学的反応性材料と反応して、金属-電気化学的反応性材料化合物を形成する。方法は、前記第1の電圧と

50

は反対の極性の第2の電圧を印加し、前記金属-電気化学的反応性材料化合物から前記金属対イオンをイオン化して前記対極を充電し、それにより前記電気化学的反応性材料の粒子を生成することをさらに含む。いくつかの実施形態において、方法は、前記第1および第2の電圧の印加を反復して、粒子（たとえばマイクロおよび/またはナノ粒子）を生成することを含む。

【0006】

いくつかの実施形態において、ナノ粒子を形成するための方法は、回路において、第1の電極として出発材料を接続することを含み、前記回路は、それぞれが少なくとも部分的に電解質内に配置される前記第1の電極および対極を含む。前記電解質は、リチウム対イオン (Li^+) を含み、前記対極は、前記リチウム対イオン (Li^+) の供給源としてリチウム金属またはリチウム含有材料（たとえば合金、化合物、混合物等）を含み、前記出発材料は、Mを含み、Mは、Si、Ga、Ge、Pt、Ag、Au、In、Sn、Al、Zn、Sb、Cd、As、Pb、Mgおよびそれらの組合せから選択される少なくとも1種の電気化学的反応性材料である。方法は、前記第1の電極と前記対極との間に約0.01Vから約20Vの第1の電圧を印加し、前記リチウム対イオンの供給源をイオン化して前記リチウム対イオンを生成することを含む。前記リチウム対イオンの少なくともいくつかは、前記第1の電極内の前記少なくとも1種の電気化学的反応性材料と反応して、 $Li_x M_y$ 化合物を形成し、 $Li_x M_y$ は、前記電気化学的反応性材料を含む前記出発材料の化合物と比較して、単位体積において少なくとも約20%の変化を示す化合物を表す。方法は、前記第1の電圧とは反対の極性の第2の電圧を印加し、前記 $Li_x M_y$ 化合物から前記 Li 対イオンをイオン化し、それにより実質的に精製および微粒化されたMの粒子を生成することをさらに含む。いくつかの実施形態において、前記第1および第2の電圧の印加の1回または複数回のサイクル後に、Mの粒子が形成する。

【0007】

いくつかの実施形態において、ナノ粒子を生成するための装置は、第1の電極と、対極と、電解質とを含む電気回路を含む。前記第1の電極は、前記第1の電極の少なくとも一部として電気的に結合された少なくとも1種の電気化学的反応性材料を収容するための多孔質非反応性容器を含む。前記対極は、金属対イオンの供給源を含む。前記電解質は、前記金属対イオンを含む。前記第1の電極および前記対極は、その間に電圧を印加するために互いに電気的に結合されている。前記第1の電極および前記対極のそれぞれは、少なくとも部分的に前記電解質内に配置されている。

【0008】

上記概要は、例示のみを目的とし、決して限定を意図するものではない。上記の例示的な態様、実施形態および特徴に加えて、さらなる態様、実施形態および特徴が、図面および以下の発明を実施するための形態を参照することにより明らかとなる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】粒子を生成するための装置の例示的实施形態である。

【図2】粒子を生成するための装置内に含まれ得る容器の例示的实施形態である。

【図3】粒子を形成するための方法の例示的フロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

一般に、本明細書のいくつかの実施形態において、本開示は、第1の電圧の印加後に、電気化学的反応性材料ERM（たとえばSi）を含む出発材料（たとえば第1の電極）と、金属対イオン（たとえば Li^+ ）の供給源（たとえば第2の電極）との間で生じる電気化学的反応を利用して、金属-ERM化合物を形成すると考えられる。さらに、本開示は、金属-ERM化合物が、出発材料中に存在する電気化学的反応性材料の単位体積より少なくとも約20%大きい単位体積を有することを利用する。さらに、本開示は、電気化学的反応が、第1の電圧とは反対の極性を有する第2の電圧の印加により逆転され得ることを利用する。第2の電圧の印加は、金属-ERM化合物の金属対イオンおよび電気化学的

反応性材料の粒子への分解をもたらす。いくつかの実施形態において、第1および第2の電圧の印加の1回または複数回のサイクル後に、粒子が形成する。これらの粒子は、分離および収集されてもよく、またはさらなる反応のために残されてもよい。電圧のサイクルは、電気化学的反応性材料の微粒化をもたらす。

【0011】

いかなる理論にも束縛されることを望まないが、金属-ERM化合物の形成および脱形成(deformation)から生じる電圧変化が、電気化学的反応性材料内に応力(たとえば内部応力)をもたらすと考えられる。応力および制限された拡散速度によって、電気化学的反応性材料は、その粒子または微粒を形成する(たとえば微粒化する)ことができる。形成された粒子または粒は、医学、化学、エネルギーおよび/または輸送部門を含む各種産業において商業的に使用され得る、合金または実質的に純粋な電気化学的反応性材料(たとえば約99%の純度のSi)を含み得る。

10

【0012】

出発電気化学的反応性材料は、産業廃棄物(たとえば家庭用電化製品、光電池、半導体等)、および/またはバルク、未処理もしくは精製された回収材料中に見出すことができる。したがって、粒子の形成は、産業廃棄物のリサイクル(たとえば回収)、および/または、廃棄物材料、新材料もしくは以前に回収された材料からのマイクロもしくはナノ粒子もしくは粒の形成のための、安価で、環境に優しく、拡張可能な方法となり得る。ここで、本発明の例示的实施形態のより完全な理解のために、図を参照する。図面は本来例示的であることを意図し、本発明を限定することを意図しない。

20

【0013】

図1は、粒子を形成するための装置の例示的实施形態である。図1に示されるように、装置10は、第1の電極30と、対極40と、電解質50とを有する電気回路を含む。第1の電極30および対極40は、たとえばその間に電圧を印加するために、電気回路において線20を介して互いに電氣的に結合されている。第1の電極30および対極40は、少なくとも部分的に、非反応性チャンバ60内に配置され得る電解質50内に配置されている。

【0014】

いくつかの実施形態において、第1の電極30は、出発材料34を収容し得る容器32を含む。容器32は、電解質50を、容器32の壁を通過させて出発材料34に接触させるための細孔、開口、穴または同様の特徴を有し得る。出発材料は、第1の電極30の少なくとも一部として、(たとえば、容器32の一部との接触、または線20への別個の直接的な接続を介して)電氣的に結合され得る。どのようにして達成されるかに関わらず、出発材料中のERMは、回路において第1の電極30の少なくとも一部として結合される。出発材料34は、後述されるように、金属対イオン(たとえば Li^+)と電気化学的に反応して金属-ERM化合物(たとえば $Li_{1.5}Si_4$)を形成し得る少なくとも1種の電気化学的反応性材料(たとえばSi)を含む。いくつかの実施形態において、少なくとも1種の電気化学的反応性材料は、Si、Ga、Ge、Pt、Ag、Au、In、Sn、Al、Zn、Sb、Cd、As、Pb、Mgおよび/またはそれらの組合せを含む。いくつかの実施形態において、少なくとも1種の電気化学的反応性材料は、Li、Na、K、Mg、塩、およびそのイオンに対し電気化学的に反応性である。

30

40

【0015】

出発材料34は、廃棄物材料または実質的に純粋な材料を含み得る。廃棄物材料は、1種または複数種の電気化学的反応性材料を含む、電子機器(たとえば家庭用電化製品、光電池、半導体等)、電池、触媒コンバータ、工業スクラップ、または他の廃棄物からのものであってもよい。たとえば、電子機器からの廃棄物は、Si、Ga、Ge、Ag、Au、In、Sn、Al、Zn、Sb、Cd(たとえばCdTe系光電池から)、As、Pb、Mgの電気化学的反応性材料を含み得る。たとえば、電池は、電気化学的反応性材料としてCd(たとえばNi-Cd電池から)またはPbを含み得る。触媒コンバータは、電気化学的反応性材料としてPtを含み得る。工業スクラップは、電気化学的反応性材料と

50

してAl、Mg、Pb、Sbを含み得る。実質的に純粋な材料は、未処理、バルク、または再生された材料を含んでもよく、約70%を超える、約80%を超える、約90%を超える、約95%を超える、約99%を超える、もしくは約99.9%を超える電気化学的反応性材料（たとえば約99%を超えるSi）、またはこれらの値のうちの任意の2つの間の範囲の濃度を有してもよい。特に、Si、Ga、Ge、Pt、Ag、Au、In、Sn、Al、Zn、Sb、Cd、As、Pb、Mgおよび/またはそれらの組合せを含む、バルク材料、未処理材料、実質的に純粋な材料、または回収材料が、出発材料として使用されてもよい。いくつかの実施形態において、未処理材料は、製品中に組み込まれていない、または他の材料と混合、反応、もしくは組み合わせられていない、実質的に純粋な材料である。たとえば、未処理材料は、ケイ素（たとえば非晶質、結晶性、半結晶性等）、または他の電気化学的反応性材料の実質的に純粋な一片であってもよい。再生された材料は、以前に少なくとも1回使用された後にリサイクルされた電気化学的反応性材料であってもよい。

10

20

30

40

50

【0016】

対極40は、金属対イオン80の供給源70を含む。源70は、回路20を通して第1の電極30と対極40との間に電圧が印加されると、金属対イオン80を形成する。金属対イオン80は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、またはそれらの組合せを含み得る。源70は、金属対イオンを形成し得る金属（たとえばLi金属、Na金属、K金属、Mg金属またはそれらの化合物）を含有する材料である。たとえば、いくつかの実施形態において、金属対イオン80は、 Li^+ を含み、源70は、Li金属、 $LiFePO_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li-Al$ 、 $Li-Sb$ 、 $Li-Sn$ またはそれらの組合せを含む。いくつかの実施形態において、金属対イオン80は、 Na^+ を含み、源70は、 $NaCl$ 、 $NaBr$ 、 Na_3P 、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 NaI 、またはそれらの組合せを含む。いくつかの実施形態において、金属対イオン80は、 Mg^{2+} を含み、源70は、 $MgSO_4$ 、 $MgCl_2$ 、またはそれらの組合せを含む。いくつかの実施形態において、金属対イオン80は、 K^+ を含み、源70は、 KCl 、 KBr 、 KI 、 $KBrO_3$ 、 Na_3P 、 K_2CO_3 、 K_2CO_3 、またはそれらの組合せを含む。

【0017】

電解質50は、液体および金属対イオン80を含む。電解質50は、水性、非水性（たとえば有機溶媒）、または水性および非水性溶媒の組合せであってもよい。対イオン80は、溶液、懸濁液、分散液、混合物、または液体との任意の他の組合せの中にあってもよい。金属対イオン80は、上述のように、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、またはそれらの組合せを含み得る。いくつかの実施形態において、金属対イオン80を含む塩（たとえば上述の塩のうちの1種または複数種）が液体中に含まれて、電解質50を形成する。有機溶媒は、エーテル、エステル、カーボネート、ケトン、アルコール、スルホネート、および芳香族溶媒の、有機溶媒の一般的クラスのうちの1種または複数種を含み得る。液体は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエトキシエタン、BEE-1-tert-ブトキシ-2-エトキシエタンおよびそれらの混合物の、有機溶媒の具体例のうちの1種または複数種を含み得る。たとえば、装置10は、（金属対イオン80としての Li^+ を生成するための）源70として $LiFePO_4$ を含んでもよく、電解質50は、約1:1:1の体積比のエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、およびジメチルカーボネートと組み合わせた（たとえば溶解した） 1 mol/L の濃度の $LiPF_6$ を含んでもよい。

【0018】

いくつかの実施形態において、液体は、水または水系溶液を含む。水または水系溶液が使用される場合、対イオンの供給源として純粋な金属を使用する際、および第1の電極で

の金属 - E R M 化合物の形成 / 脱形成の後に、特別な注意が払われてもよい。たとえば、対極 40 において L i 金属を使用する際、水と L i 金属との間の反応を最小限化するために、L i 金属は、水または水系溶液との直接的な接触から保護されてもよい。当業者には、そのような反応から対極 40 を保護するための技術が容易に認識される。たとえば、電極 40 は、水と反応することなくイオン化された金属を電解質内外に通過させる、非反応性ポリマーまたはセラミックコーティングにより保護されてもよい。第 1 の電極 30 において同様の注意が払われてもよい。

【0019】

いくつかの実施形態において、容器 32 は、図 2 に示されるように、多孔質非反応性容器 100 である。容器 100 は、側壁 110、底壁 120、および上壁 130 を含む。いくつかの実施形態において、容器 100 は、第 1 の電極の一部であり、その側壁 110 を通して出発材料 34 内に電流を流す。いくつかの実施形態において、容器 100 は、単なる保持槽であり、電流は、線（たとえば線 20）または同様の部品（図示せず）を介して出発材料 34 に直接流される。前者の実施形態をさらに説明する。容器 100 は、側壁 110、底壁 120、または上壁 130 の 1 つまたは複数と電氣的に結合（たとえば接触）され得る出発材料 34 を収容することができる。上壁 130 は、操作者が（たとえば出発材料 34 を追加または除去するために）容器 100 の内部 140 にアクセスできるように取り外し可能であってもよい。側壁 110 は、電解質 50 を容器 100 内に収容されている出発材料 34 と接触させるための細孔、隙間、チャネル、通路、穴、開口もしくは同様の特徴の細孔または同様の特徴を含んでもよい。

10

20

【0020】

底壁 120 は、出発材料 34 を保持しながら粒子を通過させるための任意選択の開口 150 を含んでもよい。開口 150 は、隙間、チャネル、通路、穴、細孔または同様の特徴を含み得る。開口 150 は、所望のサイズ（たとえば、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 100 nm 以下）の粒子を通過させるように適合され得る。いくつかの実施形態において、側壁 110 または底壁 120 の少なくとも 1 つは、メッシュまたは網材料を含む。開口 150 を通過する粒子は、開口 150 の下に、開いた面 165 を有する任意選択の第 2 の容器 160 内に収集され得る。容器 100 は、ステンレススチール、ニッケル、銅、または金属対イオン 80 と反応性でないもしくは電気化学的に反応性ではない同様の材料から形成され得る。容器 100 は、導体または半導体であってもよく、第 1 の電極 30 の少なくとも一部としての出発材料 34 と電氣的に結合されてもよい。容器 100 内の粒子を振盪、振動、または他の様式で攪拌して、開口 150 を通して粒子を誘導し、第 2 の容器 160 内に収集するために、容器 100 に攪拌器（図示せず）が接続されてもよい。第 2 の容器 160 は、導電性または非導電性であってもよい。導電性の構成において、第 2 の容器 160 内に収集された任意の粒子は、第 1 の電極内の E R M と同様にさらに微粒化されてもよい。非導電性の構成において、第 2 の容器 160 内に通過した粒子は、開口 165 を通過する所望のサイズ要件に適合しており、第 1 の電極 30 と電氣的に結合されず、したがって、さらなる電気化学的反応または微粒化に供されない。いずれの場合も、第 2 の容器 160 内に収集された粒子は、単にそれらを第 2 の容器から取り出すことにより分離され得る。第 2 の容器が使用されない場合、形成された粒子は、単にチャンバ 60 の床または容器 100 の底壁 120 に落下し、後で収集されてもよい。

30

40

【0021】

いくつかの実施形態は、粒子を形成するための方法を提供する。いくつかの実施形態において、図 1 に示されるような装置 10 または同様の装置は、図 3 におけるフローチャートに示されるように、粒子を形成するための方法において使用することができる。いくつかの実施形態において、図 1 に示される装置等のそのような装置が提供され、それに出発材料 34 が加えられる。

【0022】

粒子を形成する方法 300 は、第 1 の電極として出発材料を電氣的に結合すること（ステップ 310）と、第 1 の電極の少なくとも一部を電解質内に配置すること（ステップ 3

50

20)と、第1の電極と対極との間に第1の電圧を印加すること(ステップ330)と、第1の電極と対極との間に第2の電圧を印加すること(ステップ340)と、粒子を生成すること(ステップ350)とを含む。

【0023】

結合するステップ310において、出発材料34は、第1の電極30として電氣的に結合され、対極40と回路を形成し得る(ステップ310)。回路はまた、上述のように、出発材料34を収容してそれと電氣的に結合され得る容器32または100を含んでもよい。線20または他の導電性材料は、第1の電極30、対極40、および電圧源25と電氣的に結合され、回路を形成し得る。対極40は、上述のように、金属対イオン80(たとえば Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+})の供給源70を含んでもよい。いくつかの実施形態において、出発材料34上のコーティングを擦り取って、または除去して、電極50を、コーティングにより被覆されていた露出した電気化学的反応性材料と接触させてもよい。

10

【0024】

第1の電極30および対極40の少なくとも一部は、ステップ320に示されるように、電解質50内に配置される。電解質50は、約20 から約60、30 から約50、約30 から約40、約40 から約50、約50 から約60、約20 から約30 であってもよい。いくつかの実施形態において、電解質は、約20、約25、約35、約45、約55、約60、またはこれらの値の任意の2つの間の範囲に維持されてもよい。いくつかの実施形態において、装置100は、上述のように、第1の電極30、対極40、電解質50、導線20、および電圧源25を収容し得るチャンバ60を含む。第1の電極30は、出発材料34を含む。いくつかの実施形態において、第1の電極30は、対極40に結合された出発材料34である。他の実施形態において、第1の電極30は、出発材料34を収容およびそれと接触する、より具体的には、第1の電極34として機能するERMに接触およびそれと電氣的に結合する、導電性ケージまたは他の部材を備える。電解質50は、上述のように、金属対イオン80および水性、非水性、または有機液体の組合せを含む。ステップ320は、ステップ310の前または後に生じ得る。

20

【0025】

ステップ330に示されるように、(たとえば回路20を通して)第1の電極30と対極40との間に(たとえば電圧源25により)第1の電圧が印加される。電圧は、DC電圧であってもよく、出発材料34中の1種または複数種の電気化学的反応性材料の反応電圧(すなわち反応電位)以上であってもよい。反応電圧は、電気化学的反応性材料および金属対イオン80が電気化学的に反応する電圧である。たとえば、第1の電圧は、約0.01Vから約2.0V、約0.1Vから約1.9V、約1Vから約1.5V、約5Vから約1.0V、7V、約0.1Vから約3.4V、約0.4Vから約1.6V、または約0.6Vから約0.9Vであってもよい。第1の電圧の具体例は、約0.01ボルト、約0.1ボルト、約0.3ボルト、約0.4ボルト、約0.6ボルト、約0.9ボルト、約1ボルト、約3.4ボルト、約5ボルト、約10ボルト、約19ボルト、約20ボルト、およびこれらの値のうちの任意の2つの間の範囲を含む。

30

40

【0026】

第1の電圧は、対極40における金属イオンの供給源70をイオン化させ、それにより金属対イオン80(たとえば Li^+)を生成する。金属対イオン80(たとえば、源70からイオン化される、および/または電解質50中に含まれる)は、第1の電極30における出発材料34中に含まれる少なくとも1種の電気化学的反応性材料と電気化学的に反応し、金属-ERM化合物を形成する。たとえば、第1の電圧(たとえば約3.4Vから約4.0V)は、 LiFePO_4 (源70)を Li^+ (金属対イオン80)にイオン化させることができる。 Li^+ は、電気化学的反応性材料Mと電気化学的に反応して、リチウム-電気化学的反応性材料化合物 Li_xM_y を形成し得る。たとえば、電気化学的反応性材料は、Siを含んでもよく、 Li_xM_y 化合物は、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ であってもよい。

50

【 0 0 2 7 】

金属 - E R M化合物は、出発材料 3 4 中に見られるような電気化学的反応性材料の単位体積より約 2 0 % 大きい単位体積を有し得る。いくつかの実施形態において、体積変化は、全体としての第 1 の電極の体積に最小限に影響する、または影響しなくてもよい。いくつかの実施形態において、金属 - E R M化合物は、出発材料 3 4 中に見られるような電気化学的反応性材料の単位体積より約 2 0 % から約 4 0 0 %、約 5 0 % から約 3 5 0 %、約 1 0 0 % から約 3 0 0 %、約 1 5 0 % から約 2 5 0 %、または約 2 0 0 % 大きい。たとえば、L i および S i は、反応して、S i を含む出発材料 3 4 の単位体積より約 3 2 0 % まで大きい単位体積を有し得る L i _{1 5} S i ₄ または L i _{2 2} S i ₅ を形成し得る。

【 0 0 2 8 】

次いで、ステップ 3 4 0 に示されるように、第 1 の電圧とは反対の極性を有する第 2 の電圧を、第 1 の電極 3 0 と対極 4 0 との間の電気回路に（たとえば線 2 0 を介して）印加することができる。第 2 の電圧は、第 1 の電圧と同じまたは異なる大きさを有してもよい。第 2 の電圧は、金属 - E R M化合物をイオン化（たとえば解離）して、金属対イオン 8 0 の少なくともいくつかを再形成し、それにより金属 - E R M化合物の少なくとも一部を微粒化および精製された電気化学的反応性材料に戻す。たとえば、第 2 の電圧は、上述の L i _x M _y 化合物を解離して、（たとえば第 1 の電圧と第 2 の電圧の印加とを繰り返した後）実質的に精製および微粒化された M の粒子を生成し得るが、L i イオンは対極 4 0 内に再び移動し、したがって対極 4 0 が後の印加のために充電される。別の例において、第 2 の電圧は、L i _{1 5} S i ₄ を分解して、実質的に精製および微粒化された S i の粒子を生成する。金属対イオン 8 0（たとえば L i ⁺）は、電解質 5 0 および / または源 7 0 に戻ることができ、対極 4 0 を充電することができる。その際、電気化学的反応性材料は、単位体積の減少を生じる。単位体積の減少は、電気化学的反応性材料内に応力（たとえば内部応力）をもたらし得るが、この応力は、ステップ 3 5 0 に示されるように、電気化学的反応性材料をその粒子または粒に微粒化させ得る。いくつかの実施形態において、粒子または粒は、マイクロ粒子もしくは粒、またはナノ粒子もしくは粒、またはそれらの組合せであってもよい。プロセスは、岩石の破壊において水の凍結融解作用が有する効果と同様である。電解質 5 0 が水性液体を含む場合、水および源が電気化学的に反応するのを防止するために（たとえば水は L i と反応し得る）、源 7 0 にコーティングが施されてもよい。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

表 1:ある特定の電気化学的反応性材料の物理的特性の概要

電気化学的反応性材料	i	Sn	Sb	1	Ng	i
密度(g/cm ³)	.33	7.29	6.7	.7	1.3	.78
平均体積変化(%) (Li ⁺ と反応する場合)	20	260	200	6	100	15
反応電位対 Li(～V)	.4	0.6	0.9	.3	0.1	.8

【 0 0 3 0 】

表 1 を参照すると、L i ⁺（すなわち金属対イオン 8 0）を S i（すなわち電気化学的反応性材料）と電気化学的に反応させるためには、約 0 . 4 V の反応電圧（すなわち第 1 の電圧）が必要である。0 . 4 V の反応電圧はまた、L i ⁺ を A l（0 . 3 V）および M g（0 . 1 V）と電気化学的に反応させるのに十分である。したがって、第 1 の電圧が少なくとも 0 . 4 V である場合、A l、M g、および / または S i のうちの 1 種以上が出発材料 3 4 内に含まれている限り、L i ⁺ は、A l、M g、および / または S i と電気化学的に反応し得る。したがって、得られる粒子は、出発材料中のその存在に依存して、A l、M g、および / または S i の粒子となる。

【 0 0 3 1 】

表 1 はまた、 Si-Li 化合物（たとえば $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ または $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ）の単位体積が、出発材料 34 中の Si の単位体積より 320% まで大きくなり得ることを示している。さらに、 Al-Li 化合物の単位体積は、出発材料 34 中の Al の単位体積より 96% まで大きくなり得る。さらに、 Mg-Li 化合物の単位体積は、出発材料 34 中の Mg の単位体積より 100% まで大きくなり得る。この単位体積の変化は内部応力をもたらす可能性があり、この内部応力は、たとえば、低い動作温度（たとえば約 25）での高い内部応力および制限された拡散速度に起因して、1 種または複数種の電気化学的反応性材料の形成をもたらし得る。いくつかの実施形態において、金属対イオン 80 は、 Mg^{2+} および / または Na^+ であってもよく、電解質 50 は、約 25 から約 100、または約 30、約 40、約 50、約 60、約 70、約 80、約 90、約 100、またはこれらの温度のうちの任意の 2 つの間の範囲であってもよい。いくつかの実施形態において、電気化学的反応性材料は、出発材料 34 中で少なくとも約 30% の濃度を有する。

【0032】

粒径および / または粒子の体積は、ステップ 360 に示されるように、ステップ 320、330、および 340 を、1 回または複数回繰り返すことにより制御することができる。たとえば、中央粒径は、第 1 のサイクル後に約 1 ~ 10 mm、第 2 のサイクル後に約 1 ~ 100 μm 、また第 3 のサイクル後に約 1 ~ 100 nm となり得る。いくつかの実施形態において、ナノ粒子は、約 1 ~ 10 サイクル、3 ~ 7 サイクル、4 ~ 6 サイクル、または 5 サイクルで形成される。サイクル数は、概して任意の数であってもよい。サイクル数の具体例は、約 1、約 2、約 3、約 4、約 5、約 6、約 7、約 8、約 9、約 10、約 11、約 12、約 13、約 14、約 15、約 16、約 17、約 18、約 19、約 20、およびこれらの値のうちの任意の 2 つの間の範囲を含む。いくつかの実施形態において、第 1 および / または第 2 の電圧の大きさは、各サイクルにおいて同じまたは異なってもよい。

【0033】

所望のサイクル数の後、粒子は、ステップ 370 に示されるように、任意選択で出発材料から分離されてもよい。いくつかの実施形態において、粒子は、図 2 に示される容器 100 の開口 150 に粒子を通過させることにより、または他の知られた分離方法により分離され得る。容器 100 には、（たとえば開口 150 に粒子を通過させることによる）出発材料 34 からの粒子の分離を促進するために、攪拌、振動、振盪等が行われてもよい。いくつかの実施形態において、粒子は、容器（たとえば図 2 中の容器 160）内に収集され得る。

【0034】

いくつかの実施形態において、ステップ 350 で形成された粒子は、少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料および出発材料 34 の少なくとも一部を含む合金を含み得る。たとえば、出発材料 34 は、 TiAl_3 を含み得る。ステップ 330、340、および 350 の後に得られる粒子は、たとえば二相のマイクロまたはナノ粒子または粒として Ti および Al を含み得る。そのような合金のそのような二相ナノ粒またはナノ粒子を有する材料は、向上した機械的および / または物理的特性（たとえば強度および / または延性の非常に優れた組合せ）を有し得る。いくつかの実施形態において、合金は、金属対イオン 80（たとえば Li^+ ）を含み得る。例として、プロセスは、たとえば、金属対イオン 80 の少なくとも一部が金属 - 電気化学的反応性材料化合物中に残留するように、第 2 の電圧の印加（ステップ 340）を削除または低減することにより、 Al シートまたはバルク Al 材料上に二相（ $\text{Al} + \text{AlLi}$ ）微粒化表面層を形成し得る。これらの二相粒子またはバルク材料は、向上した機械的および / または物理的特性を有し得る。たとえば、 Ti および Al または Al および LiAl のナノ粒子またはナノ粒で作製された合金は、航空宇宙または自動車産業において使用され得る軽量および高強度材料である。 Fe および Si の粒子を含む合金は、電炉鋼を形成し得る。 Cu および Sn を含む合金は、耐水性、ならびに熱伝導性および / または導電性の材料を形成し得る。いくつかの実施形態において、粒子は、バルク材料の表面層（たとえばシートまたはフィルム）として形成されて、マイク

口またはナノ粒化表面を生成し得る。表面層への金属対イオン 80 の挿入（すなわちステップ 330）は、バルク材料に対する圧縮力をもたらし得る。そのようなバルク材料は、向上した耐摩耗性および／または耐疲労性等の向上した機械的および／または物理的特性を有することができる。

【0035】

いくつかの実施形態において、電気化学的反応性材料は、原材料から選択的に回収され得る。たとえば、第 1 の電気化学的反応性材料は、第 1 の電圧を第 1 の大きさに印加し（ステップ 330）、続いて第 2 の電圧を印加して（ステップ 340）、選択的に粒子を回収する（ステップ 350）ことにより回収され得る。第 1 の大きさは、第 1 の電気化学的反応性材料の反応電圧（たとえば反応電位）以上であるが第 2 の電気化学的反応性材料の反応電圧未満であってもよい。第 1 の電圧の第 1 の大きさは、金属対イオン 80 を第 1 の電気化学的反応性材料と反応させ、金属 - 第 1 の電気化学的反応性材料化合物を形成させることができる。第 1 の大きさは、第 2 の電気化学的反応性材料の反応電圧未満であるため、金属対イオン 80 は、第 2 の電気化学的反応性材料と反応しない。たとえば、表 1 に示されるように、Li の Si との電気化学的反応電圧は、約 0.4 V であり、Li の Sb との電気化学的反応電圧は、約 0.9 V である。したがって、Li との電気化学的反応により Si の粒子を選択的に回収するために、第 1 の反応の第 1 の大きさは、0.4 V 以上であるが 0.9 V 未満であってもよい。第 1 の大きさは、Li を Sb と電気化学的に反応させるために必要な反応電圧（0.9 V）未満であるため、Li は Sb と反応しない。

10

【0036】

第 1 の電気化学的反応性材料のさらなる回収または微粒化は、ステップ 330、340、および 350 を 1 回または複数回繰り返すことにより生じ得（たとえばステップ 360）、各第 1 の電圧サイクル（ステップ 330）の大きさは、第 1 の電気化学的反応性材料の反応電圧以上であるが第 2 の電気化学的反応性材料の反応電圧未満である（すなわち、第 1 の大きさは、各サイクル中同じまたは異なってもよい）。任意選択で、第 1 の電気化学的反応性材料の粒子または粒は、上述のように、たとえば攪拌により、出発材料から分離され得る（ステップ 370）。

20

【0037】

第 2 の電気化学的反応性材料の回収が所望される場合（ステップ 380）、第 1 の電圧の大きさは、第 2 の電気化学的反応性材料の反応電圧以上の第 2 の大きさに変更することができる（ステップ 390）。いくつかの実施形態において、第 2 の大きさは、第 1 の大きさより大きい。たとえば、表 1 に示されるように、Li の Sb との反応電圧は、0.9 V である。したがって、第 1 の電圧の第 2 の大きさは、Sb とともに Li を選択的に回収するために少なくとも 0.9 V に変更することができる。任意選択で、3 種以上の電気化学的反応性材料が出発材料 34 中に含まれる場合、第 2 の大きさは、第 2 の電気化学的反応性材料の反応電圧以上および第 3 の電気化学的反応性材料の反応電圧未満であってもよい。第 1 の電圧の第 2 の大きさは、金属対イオン 80 を第 2 の電気化学的反応性材料と反応させ、金属 - 第 1 の電気化学的反応性材料化合物を形成させることができる。金属対イオン 80 は、以前に出発材料 34 から回収されている（または少なくとも実質的に回収されている）第 1 の電気化学的反応性材料とは反応しない。任意選択で、第 2 の大きさは第 3 の電気化学的反応性材料の反応電位未満となり得るため、金属対イオン 80 は、第 3 の電気化学的反応性材料と反応しない。

30

40

【0038】

第 2 の電気化学的反応性材料のさらなる回収または微粒化は、ステップ 330、340、および 350 を 1 回または複数回繰り返すことにより生じ得（たとえばステップ 360）、各第 1 の電圧サイクル（ステップ 330）の大きさは、第 2 の電気化学的反応性材料の反応電圧以上であるが第 3 の電気化学的反応性材料の反応電圧未満である（すなわち、第 2 の大きさは、各サイクル中同じまたは異なってもよい）。任意選択で、第 1 の電気化学的反応性材料の粒子または粒は、上述のように、たとえば攪拌により、出発材料から分離され得る（ステップ 370）。

50

【0039】

任意選択で、第1の電圧の大きさを変更し（ステップ390）、次いで第1および第2の電圧を印加して、選択された電気化学的反応性材料の粒子または粒を生成する（ステップ330、340、および350）サイクルを継続することにより、追加的な電気化学的反応性材料を選択的に回収することができる。第1の電圧を選択することにより、微粒化されている電気化学的反応性材料の種類が選択され得る。たとえば、最低電圧で開始し、徐々に大きくすることにより、個々の材料を分離することができる。たとえば、0.1Vで開始し、他の電気化学的反応性材料を除外してMgを分離することができる。十分なMgが微粒化および分離されたら、任意選択で除去され得る。次いで、電圧をたとえば0.3Vに増加して、Alを分離することができる。プロセスは、すべての電気化学的反応性材料が除去されるまで継続することができる。

10

【0040】

例として、以下のプロセスにおいて、たとえばLiを金属対イオン80（すなわちLi⁺）の供給源70として使用して、SiおよびSnをそれぞれ出発材料34（たとえば産業廃棄物）から選択的に除去することができる。まず、Siの反応電位（0.4V）以上およびSnの反応電位（0.6V）未満の第1の大きさ、たとえば0.5Vで第1の電圧を印加する（ステップ330）ことにより、Siを回収することができる。0.5Vの第1の大きさでの第1の電圧は、Li⁺およびSiを電気化学的に反応させて、出発材料34（たとえばSiO₂）中のSiの単位体積より320%まで大きい単位体積を有するLi-Si化合物（たとえばLi_{1.5}Si₄またはLi_{2.2}Si₅）を形成させる。第1の電圧の第1の大きさ（0.5V）は、Snの反応電圧（0.6V）未満であるため、Li⁺はSnと反応しない。次いで、反対の電圧（すなわちステップ340における第2の電圧）を印加して、Si-Li化合物をLi⁺金属対イオン80およびSiに分解し、それによりSi粒子または粒を形成させることができる（ステップ350）。任意選択で、Si粒子または粒は、分離されてもよく（ステップ370）、またはさらに回収もしくは微粒化されてもよい（ステップ360）。

20

【0041】

次に、第1の電圧を0.6V以上、たとえば0.7Vの第2の大きさに変更（たとえば増加）する（ステップ380）ことにより、Snが選択的に回収され得る。0.7Vでの第1の電圧の印加（ステップ330）は、Li⁺をSnと反応させて、出発材料34中のSnの単位体積より約260%まで大きい単位体積を有するLi-Sn化合物（たとえばLi₂Sn₅、Li₇Sn₂等）を形成させる）。次いで、反対の電圧（すなわちステップ340における第2の電圧）を印加して、Sn-Li化合物を分解させ、それによりLi⁺金属対イオン80およびSnを形成させ、それによりSn粒子または粒を形成させることができる（ステップ350）。任意選択で、Sn粒子または粒は、分離されてもよく（ステップ370）、またはさらに微粒化されてもよい（ステップ360）。

30

【0042】

以下の実施例は、単に例示であり、本発明の範囲および精神を限定することを意図しない。

【実施例1】

40

【0043】

リチウムイオンを使用した半導体チップのスクラップからのケイ素ナノ粒子の形成

1:1:1の体積比のエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、およびジメチルカーボネートの溶液を、チャンバ内で25℃で調製することができる。LiBF₄塩を1.0mol/Lの濃度で溶液に添加し、溶解した溶液を形成することができる。ケイ素を含む半導体チップのスクラップ片約1~10グラムを、非反応性導電性容器内に入れ、第1の電極を形成することができる。従来の多孔質LiFePO₄電池電極（カーボンブラックを含む）を、対極として接続することができる。第1の電極および対極を、溶解した溶液中に部分的に浸漬することができる。第1の電極および対極は、線により接続することができ、またこの線を電圧源に接続することができる。

50

【 0 0 4 4 】

電圧源を使用して、約 + 3 . 0 V の正電圧を、電気化学的反応が停止するまで（たとえば、第 1 の電極と第 2 の電極との間の電流がゼロ付近になり得る）、第 1 の電極と対極との間に印加することができる。次に、約 - 3 . 0 V の負電圧を、反応が停止するまで（たとえば、第 1 の電極と第 2 の電極との間の電流がゼロ付近になり得る）、印加することができる。+ 3 . 0 V の正電圧および約 - 3 . 0 V の負電圧の印加のサイクルを、全体で 3 ~ 1 0 サイクル、またはその間の任意のサイクル数で反復することができる。半導体チップから、高純度 Si（たとえば約 9 5 % を超える純度の Si）ナノ粒子が生成され得る。ケイ素のナノ粒子は、容器の底に観察することができる。Si の純度は、標準的分析技術を使用して測定することができる。

10

【 実施例 2 】

【 0 0 4 5 】

リチウムイオンを使用したケイ素およびアンチモンの選択的回収

リチウムビス（オキサト）ボレート（「LiBOB」）塩の 1 , 2 - ジメトキシエタン中 1 . 2 5 m o l / L の濃度の溶液を、チャンバ内で約 2 5 の温度で調製することができる。ケイ素およびアンチモンを含む光電池のスクラップ片を、多孔質の非反応性導電性容器（第 1 の容器）内に入れ、第 1 の電極を形成することができる。第 1 の容器は、底面に開口を含んでもよく、開口の下に第 2 の容器が配置され得る。FeLiPO₄ 電池電極を、対極として使用することができる。第 1 の電極および対極を、LiBOB および 1 , 2 - ジメトキシエタン溶液中に部分的に浸漬することができる。第 1 の電極および対極は、線により接続することができ、またこの線を電圧源に接続することができる。第 1 の容器に攪拌器を接続することができる。

20

【 0 0 4 6 】

電圧源を使用して、約 + 2 . 8 V の正電圧を、電気化学的反応が停止するまで（たとえば、第 1 の電極と第 2 の電極との間の電流がゼロ付近になり得る）、第 1 の電極と対極との間に印加することができる。次に、約 - 2 . 8 V の負電圧を、電気化学的反応が停止するまで（たとえば、第 1 の電極と第 2 の電極との間の電流がゼロ付近になり得る）、第 1 の電極と対極との間に印加することができる。約 + 2 . 8 V の正電圧および約 - 2 . 8 V の負電圧の印加のサイクルを、約 2 ~ 約 1 5 回、またはその間の任意の反復数で反復することができる。攪拌器は、第 1 の容器を振盪および振動させてケイ素の粒子を開口に通過させ、第 2 の容器内に収集することができる。第 2 の容器を取り外して、ケイ素ナノ粒子を回収することができる。

30

【 0 0 4 7 】

第 2 の容器を再び設置した後、約 + 2 . 5 V の正電圧を、反応が停止するまで（たとえば、第 1 の電極と第 2 の電極との間の電流がゼロ付近になり得る）、第 1 の電極と対極との間に印加することができる。次に、約 - 2 . 5 V の負電圧を、反応が停止するまで（たとえば、第 1 の電極と第 2 の電極との間の電流がゼロ付近になり得る）、第 1 の電極と対極との間に印加することができる。約 + 2 . 5 V の正電圧および約 - 2 . 5 V の負電圧の印加のサイクルを、約 2 ~ 1 5 回、またはその間の任意の反復数で反復することができる。生成されたアンチモンナノ粒子を、容器から分離することができる。回収されたケイ素および / またはアンチモンの純度は、標準的分析技術を使用して測定することができる。

40

【 実施例 3 】

【 0 0 4 8 】

チタン、アルミニウムおよびチリウムの合金の形成

LiBF₄ 塩のジエチレングリコール中 1 . 0 m o l / L の濃度の溶液を、チャンバ内で約 3 0 の温度で調製することができる。TiAl₃ 粉末の 2 5 g の試料を、多孔質の非反応性導電性容器（第 1 の容器）内に入れ、第 1 の電極を形成することができる。Li₄Ti₅O₁₂ 電極を、対極として使用することができる。第 1 の電極および対極を、LiBF₄ 溶液中に部分的に浸漬することができる。第 1 の電極および対極は、線により接続することができ、またこの線を電圧源に接続することができる。電圧源を使用して、約

50

+ 1.0 Vの正電圧を、反応が停止するまで（たとえば、第1の電極と第2の電極との間の電流がゼロ付近になり得る）、第1の電極と対極との間に印加することができる。次に、約 - 1.0 Vの負電圧を、反応が停止するまで（たとえば、第1の電極と第2の電極との間の電流がゼロ付近になり得る）、第1の電極と対極との間に印加することができる。約 + 1.0 Vの正電圧および約 - 1.0 Vの負電圧の印加のサイクルを、3 ~ 10回、またはその間の任意の反復数で反復することができる。TiおよびAlの混合物のナノ粒子が生成され得る。最後の脱リチウムプロセスを省略する場合（すなわち、約 - 1.0 Vの負電圧を印加するステップ）、TiおよびAlLiの混合物が生成され得る。

【実施例4】

【0049】

スズのマイクロ粒子の形成

LiBF₄塩のジエチレングリコール中1.0 mol/Lの濃度の溶液を、チャンバ内で約30℃の温度で調製することができる。Snを含む半導体材料の15gの試料を、多孔質の非反応性導電性容器（第1の容器）内に入れ、第1の電極を形成することができる。Li₄Ti₅O₁₂電極を、対極として使用することができる。第1の電極および対極を、LiBF₄溶液中に部分的に浸漬することができる。第1の電極および対極は、線により接続することができ、またこの線を電圧源に接続することができる。電圧源を使用して、約 + 0.7 Vの正電圧を、反応が停止するまで（たとえば、第1の電極と第2の電極との間の電流がゼロ付近になり得る）、第1の電極と対極との間に印加することができる。次に、約 - 0.7 Vの負電圧を、反応が停止するまで（たとえば、第1の電極と第2の電極との間の電流がゼロ付近になり得る）、第1の電極と対極との間に印加することができる。約 + 0.7 Vの正電圧および約 - 0.7 Vの負電圧の印加のサイクルを、3 ~ 10回、またはその間の任意の反復数で反復することができる。約95%を超える純度のSnのマイクロ粒子が回収され得る。

【0050】

本開示において、本明細書の一部を成す添付の図面が参照される。図面において、文脈により異なる解釈が必要とされない限り、類似の符号は、典型的には類似の成分を指している。発明を実施するための形態、図面、および特許請求の範囲に記載される例示の実施形態は、限定を意図しない。本明細書に示される主題の精神または範囲から逸脱せずに、他の実施形態が使用されてもよく、他の変更がなされてもよい。本明細書において概説され、図に示されるような本開示の態様は、多種多様な構成で配設、置換、結合、分離、および設計することができ、そのすべてが本明細書において明示的に企図されることが、容易に理解される。

【0051】

本開示は、本出願において記載される、さまざまな態様の例示として意図される特定の実施形態に関して制限されない。当業者に明らかであるように、本開示の精神および範囲から逸脱せずに、多くの修正および変形を行うことができる。本明細書において列挙された方法および装置に加えて、本開示の範囲内の機能的に等価な方法および装置が、上記説明から当業者に明らかである。そのような修正および変形は、添付の特許請求の範囲内に包含されることが意図される。本開示は、添付の特許請求の範囲の条件、およびそのような特許請求の範囲の対象となる均等物の全範囲によってのみ制限される。本開示は、特定の方法、試薬、化合物、組成物または生体系に限定されず、当然ながら変動し得ることを理解されたい。また、本明細書において使用される専門用語は、特定の実施形態の説明のみを目的とし、限定を意図しないことを理解されたい。

【0052】

本明細書における実質的にすべての複数形および/または単数形の用語の使用に対して、当業者は、状況および/または用途に適切なように、複数形から単数形に、および/または単数形から複数形に変換することができる。さまざまな単数形/複数形の置き換えは、理解しやすいように、本明細書で明確に説明することができる。

【0053】

通常、本明細書において、特に添付の特許請求の範囲（たとえば、添付の特許請求の範囲の本体部）において使用される用語は、全体を通じて「オープンな（open）」用語として意図されていることが、当業者には理解されよう（たとえば、用語「含む（including）」は、「含むがそれに限定されない（including but not limited to）」と解釈されるべきであり、用語「有する（having）」は、「少なくとも有する（having at least）」と解釈されるべきであり、用語「含む（includes）」は、「含むがそれに限定されない（includes but is not limited to）」と解釈されるべきである、など）。導入される請求項で具体的な数の記載が意図される場合、そのような意図は、当該請求項において明示的に記載されることになり、そのような記載がない場合、そのような意図は存在しないことが、当業者にはさらに理解されよう。たとえば、理解の一助として、添付の特許請求の範囲は、導入句「少なくとも1つの（at least one）」および「1つまたは複数の（one or more）」を使用して請求項の記載を導くことを含む場合がある。しかし、そのような句の使用は、同一の請求項が、導入句「1つまたは複数の」または「少なくとも1つの」および「a」または「an」などの不定冠詞を含む場合であっても、不定冠詞「a」または「an」による請求項の記載の導入が、そのように導入される請求項の記載を含む任意の特定の請求項を、単に1つのそのような記載を含む実施形態に限定する、ということを示唆していると解釈されるべきではない（たとえば、「a」および／または「an」は、「少なくとも1つの」または「1つまたは複数の」を意味すると解釈されるべきである）。同じことが、請求項の記載を導入するのに使用される定冠詞の使用にも当てはまる。また、導入される請求項の記載で具体的な数が明示的に記載されている場合でも、そのような記載は、少なくとも記載された数を意味すると解釈されるべきであることが、当業者には理解されよう（たとえば、他の修飾語なしでの「2つの記載（two recitations）」の単なる記載は、少なくとも2つの記載、または2つ以上の記載を意味する）。さらに、「A、BおよびC、などの少なくとも1つ」に類似の慣例表現が使用されている事例では、通常、そのような構文は、当業者がその慣例表現を理解するであろう意味で意図されている（たとえば、「A、B、およびCの少なくとも1つを有するシステム」は、Aのみ、Bのみ、Cのみ、AおよびBを共に、AおよびCを共に、BおよびCを共に、ならびに／またはA、B、およびCを共に、などを有するシステムを含むが、それに限定されない）。「A、B、またはC、などの少なくとも1つ」に類似の慣例表現が使用されている事例では、通常、そのような構文は、当業者がその慣例表現を理解するであろう意味で意図されている（たとえば、「A、B、またはCの少なくとも1つを有するシステム」は、Aのみ、Bのみ、Cのみ、AおよびBを共に、AおよびCを共に、BおよびCを共に、ならびに／またはA、B、およびCを共に、などを有するシステムを含むが、それに限定されない）。2つ以上の代替用語を提示する事実上いかなる離接する語および／または句も、明細書、特許請求の範囲、または図面のどこにあって、当該用語の一方（one of the terms）、当該用語のいずれか（either of the terms）、または両方の用語（both terms）を含む可能性を企図すると理解されるべきであることが、当業者にはさらに理解されよう。たとえば、句「AまたはB」は、「A」または「B」あるいは「AおよびB」の可能性を含むことが理解されよう。

【0054】

さらに、本開示の特徴または態様がマルクーシュグループに関して説明される場合、本開示がまたマルクーシュグループの任意の個々の要素または要素の部分集合に関して説明されることが、当業者には理解される。

【0055】

当業者に理解されるように、ありとあらゆる目的において、たとえば文章による説明の提供に関して、本明細書において開示されたすべての範囲は、そのありとあらゆる可能な部分範囲および部分範囲の組合せをも包含する。任意の列挙された範囲は、少なくとも等価な2分の1、3分の1、4分の1、5分の1、10分の1等に分割された同じ範囲につ

10

20

30

40

50

いても十分に説明するものであり有効であることが、容易に理解され得る。制限されない例として、本明細書において議論される各範囲は、下限側の3分の1、中間の3分の1、および上限側の3分の1等に容易に分割され得る。同じく当業者に理解されるように、「～まで」、「少なくとも」等の用語はすべて、挙げられた数を含み、後に上述のような部分範囲に分割され得る範囲を指す。最後に、当業者に理解されるように、範囲は、個々の要素のそれぞれを含む。したがって、たとえば、1～3個の置換基を有する群は、1個、2個または3個の置換基を有する群を指す。同様に、たとえば、1～5個の置換基を有する群は、1個、2個、3個、4個または5個の置換基を有する群を指す。

【図1】

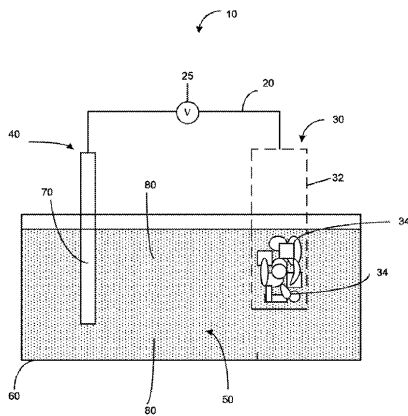


FIG. 1

【図2】

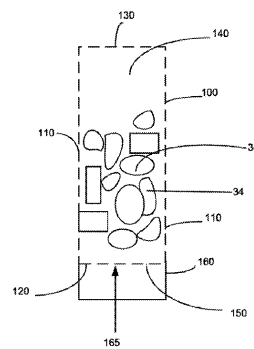
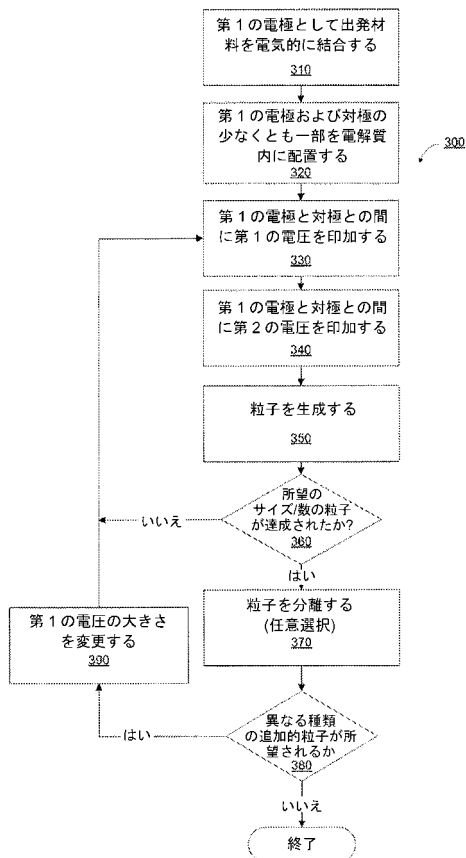


FIG. 2

【図 3】



【手続補正書】

【提出日】平成24年10月29日(2012.10.29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

粒子を形成するための方法であって、
 回路において、第1の電極として出発材料を接続することであって、前記回路は、それぞれが少なくとも部分的に電解質内に配置される前記第1の電極および対極を備え、前記電解質は、金属対イオンを含み、前記対極は、前記金属対イオンの供給源を含み、前記出発材料は、前記金属対イオンに対し電気化学的に反応性である少なくとも1種の電気化学的反応性材料を含む、前記接続することと、
 前記第1の電極と前記対極との間に第1の大きさで第1の電圧を印加し、前記金属対イオンの供給源をイオン化して前記金属対イオンを生成することであって、前記第1の大きさの前記第1の電圧は、前記金属対イオンの少なくともいくつかを、前記第1の電極内の前記少なくとも1種の電気化学的反応性材料と選択的に反応させて、金属-電気化学的反応性材料化合物を形成する、前記生成することと、
 前記第1の電圧とは反対の極性の第2の電圧を印加し、前記金属-電気化学的反応性材料化合物から前記金属対イオンをイオン化して前記対極を充電し、それにより前記電気化学的反応性材料の粒子を生成し分離することと、
前記分離した粒子を収集することと
 を含む方法。

【請求項 2】

前記出発材料が、実質的に純粋な材料または廃棄物材料から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料が、 Li 、 Na 、 K 、 Mg 、塩、およびそのイオンと反応性である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料が、 $0.01\text{ V} \sim 20\text{ V}$ の電圧で前記金属対イオンと選択的に反応性である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料が、 Si 、 Ga 、 Ge 、 Pt 、 Ag 、 Au 、 In 、 Sn 、 Al 、 Zn 、 Sb 、 Cd 、 As 、 Pb 、 Mg およびそれらの組合せから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記金属対イオンが、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、および Mg^{2+} から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記金属対イオンが、 Li^+ である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記金属対イオンが、 Li^+ であり、前記対イオンの供給源が、 Li 金属、 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiMn_2O_4 、 Li-Al 、 Li-Sb 、 Li-Sn 、またはそれらの組合せである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記電解質が、非水性である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記電解質が、有機溶媒と前記金属対イオンの塩との組合せを含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記有機溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート、1, 2 - ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエトキシエタン、 BEE-1-tert- ブトキシ - 2 - エトキシエタンおよびそれらの混合物から選択される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記電気化学的活性材料が所望のサイズの粒または粒子を形成するまで、前記第 1 の電圧の印加と前記第 2 の電圧の印加とを繰り返すことをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記第 1 の電圧を印加して、前記対イオンを、選択した 電気化学的反応性材料と選択的に反応させることをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記第 1 の大きさは、前記第 1 の電気化学的反応性材料の反応電圧に相関する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記第 1 の電圧を第 2 の大きさに印加して、第 2 の電気化学的活性材料を選択的に回収することをさらに含む、前記第 2 の大きさは、前記第 2 の電気化学的反応性材料の反応電圧に相関する、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

前記第 2 の大きさが、前記第 1 の大きさより大きい、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 17】

前記金属 - 電気化学的反応性材料化合物の体積が、前記電気化学的反応性材料を含む前記出発材料の化合物と比較して、少なくとも約 20% 増加する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

前記繰り返すことが、前記金属 - 電気化学的反応性材料化合物の形成および解離を含み、前記電気化学的反応性材料の微粉化をもたらし内部応力を生成する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 19】

前記少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料の粒子を、任意の未反応材料から分離することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

前記少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料の粒子と、前記出発材料の少なくとも一部とを含む合金を形成することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 21】

前記電気化学的反応性材料の粒子が、前記金属 - 電気化学的反応性材料化合物の粒子を含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 22】

前記粒子または微粒が、バルク材料の表面層として形成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 23】

ナノ粒子を形成するための方法であって、
回路において、第 1 の電極として出発材料を接続することであって、前記回路は、それぞれが少なくとも部分的に電解質内に配置される前記第 1 の電極および対極を備え、前記電解質は、リチウム対イオン (Li^+) を含み、前記対極は、前記リチウム対イオン (Li^+) の供給源としてリチウム金属またはリチウム塩を含み、前記出発材料は、M を含み、M は、Si、Ga、Ge、Pt、Ag、Au、In、Sn、Al、Zn、Sb、Cd、As、Pb、Mg およびそれらの組合せから選択される少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料である、前記接続することと、
前記第 1 の電極と前記対極との間に約 0.01 V ~ 20 V の第 1 の大きさの第 1 の電圧を印加し、前記リチウム対イオンの供給源をイオン化して前記リチウム対イオンを生成することであって、前記リチウム対イオンの少なくともいくつかは、前記第 1 の電極内の前記少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料と選択的に反応して、 $Li \times My$ 化合物を形成し、 $Li \times My$ は、前記電気化学的反応性材料を含む前記出発材料の化合物と比較して、単位体積において少なくとも約 20% の変化を示す化合物を表す、前記生成することと、
前記第 1 の電圧とは反対の極性の第 2 の電圧を印加し、前記 $Li \times My$ 化合物から前記 Li 対イオンをイオン化し、それにより実質的に精製および微粒化された M の粒子を生成することと
を含む方法。

【請求項 24】

M が、Si を含み、前記粒子はナノ粒子を含む、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記第 1 の電圧が、約 0.01 V ~ 0.5 V である、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 26】

ナノ粒子を生成するための装置であって、
第 1 の電極の少なくとも一部として電氣的に結合された少なくとも 1 種の電気化学的反応性材料を収容するための多孔質非反応性容器を備える第 1 の電極であって、前記多孔質非反応性容器が、微粉化粒子を通過させて収集するための複数の開口を有する、第 1 の電極と、
前記微粒化粒子をその中に収集させるように一方の側が開いた第 2 の容器と、
金属対イオンの供給源を含む対極と、

金属対イオンを含む電解質と

を備える電気回路を備え、

前記第 1 の電極および前記対極は、その間に電圧を印加するために互いに電氣的に結合され、前記第 1 の電極および前記対極のそれぞれは、少なくとも部分的に前記電解質内に配置される装置。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2011/034938
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl.		
C25B 1/00 (2006.01)	C25C 5/02 (2006.01)	H01M 10/0525 (2010.01)
C25B 15/08 (2006.01)	C25C 7/08 (2006.01)	H01M 10/0569 (2010.01)
C25C 1/14 (2006.01)	H01M 4/134 (2010.01)	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
WPI, EPODOC: search terms c25b1/00f/ic/ec, c25b11/03/ic/ec, c25b11/04/ic/ec, c25b11/04b4b/ic/ec, c25b15/08/ic/ec, c25c1/14/ic/ec, c25c1/22/ic/ec, c25c5/02/ic/ec, c25c7/02/ic/ec, c25c7/08/ic/ec, h01m4/134/ic/ec, h01m10/0525/ic/ec, h01m10/0569/ic/ec, h01m10/0566/ic/ec, h01m10/0569/ic/ec, +ethoxyethane, +particle?, ag, al, alternat+, alumin?um, antimony, arsenic, as, au, cadmium, carbonate, cd, cycl+, direction, ether, ga, gallium, ge, germanium, gold, in, indium, k, lead, li, li?ti+, li_al, li_sb, li_sn, licoo+, lifepo+, limn+, lithium, magnesium, mg, na, non_aqueous, opposite, particulat+, pb, platinum, polarity, potassium, potential, powder+, precipitt+, pt, pulvert+, revers+, sb, si, silicon, silver, sn, sodium, switch+, tin, voltage, zinc, zn		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/110246 A2 (MAX PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN) 4 October 2007 Page 2, line 24 to page 3, line 7; page 4, lines 18 to 21; page 5, lines 9 to 16; page 5, line 29 to page 6, line 3; page 10, lines 9 to 15; page 11, lines 24 to 26, and page 12, lines 1 to 10; page 13, lines 13 to 15; page 14, lines 24 to 30; page 20, lines 18 to 24; page 15, lines 5 to 9; page 15, line 19 to page 16, line 3; figures 1 to 3	1-23, 26-32, 35-38
Y	Page 3, lines 15 to 22	33-34
Y	ZHANG, W.-J., <i>Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries</i> , Journal of Power Sources, Volume 196, 2011 (available online 8 September 2010), pages 877-885 Whole document	33-34
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C ☒ See patent family annex		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 July 2011		Date of mailing of the international search report 20 July 2011
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustralia.gov.au Facsimile No. +61 2 6283 7999		Authorized officer RAJEEV DESHMUKH AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No : +61 3 9935 9622

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2011/034938

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005/0072679 A1 (NAYFEH, M.H. et al.) 7 April 2005 Abstract	1,2,7-23,26-27,31-32,35,37
A	US 2006/0147800 A1 (SATO, T. et al.) 6 July 2006 Abstract	
A	GB 1,045,228 A (AMERICAN CYANAMID CO) 12 October 1966 Page 2, line 58 to page 4, line 45	
A	Patent Abstracts of Japan, JP 11-061210 A (N T T PURINTETSUKU KK) 5 March 1999 Abstract	
A	Patent Abstracts of Japan, JP 2007-275728 A (HITACHI PLANT TECHNOLOGIES LTD) 25 October 2007 Abstract	
E,X	US 2011/0120874 A1 (WU, N.-L. et al.) 26 May 2011 Paragraphs [0022] to [0026]	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2011/034938

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report				Patent Family Member			
WO	2007110246	CN	101443932	EP	1999809	US	2010210453
US	2011120874	NONE					
US	2005072679	AU	36365/01	AU	39678/01	AU	41441/01
		AU	61703/01	AU	2002365133	CA	2387142
		CA	2388815	CA	2393962	CA	2399997
		CA	2461974	CN	101379222	EP	1232116
		EP	1252658	EP	1264202	EP	1285278
		EP	1446355	EP	1597753	EP	1756335
		JP	2003515459	JP	2003522419	JP	2003528445
		JP	2003533725	JP	2008504448	US	6456423
		US	6585947	US	6597496	US	2002070121
		US	6743406	US	2003170162	US	6846474
		US	6984842	US	2003178571	US	6992298
		US	2004197255	US	7001578	US	2008187480
		US	7429369	WO	0131374	WO	0138222
		WO	0157927	WO	0188552	WO	03053847
		WO	2004077526	WO	2005123985	WO	2006073469
US	2006147800	CN	1768438	EP	1638158	JP	2005011802
		KR	20060010727	US	7597997	WO	2004105152
GB	1045228	BE	670775	CH	473479	DE	1546691
		FR	1554562	MY	36369	NL	6511298
		US	3953234				
JP	11061210	NONE					
JP	2007275728	NONE					
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.							
END OF ANNEX							

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, 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, RO, 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, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100109586

弁理士 土屋 徹雄

(72)発明者 チャン, ウェイ - ジュン

アメリカ合衆国 オハイオ州 45040, メーソン, ウッドバーン ドライブ 3504

Fターム(参考) 4K021 AB03 BA02 BA06 BA11 BB03 DA13

4K058 BA02 BA04 BB01 CA09 CA14 CA17 CA20 EC03 EC04

5H031 BB09 CC09 EE01 EE03 EE04 HH01 HH03 RR07