

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年5月10日(10.05.2024)



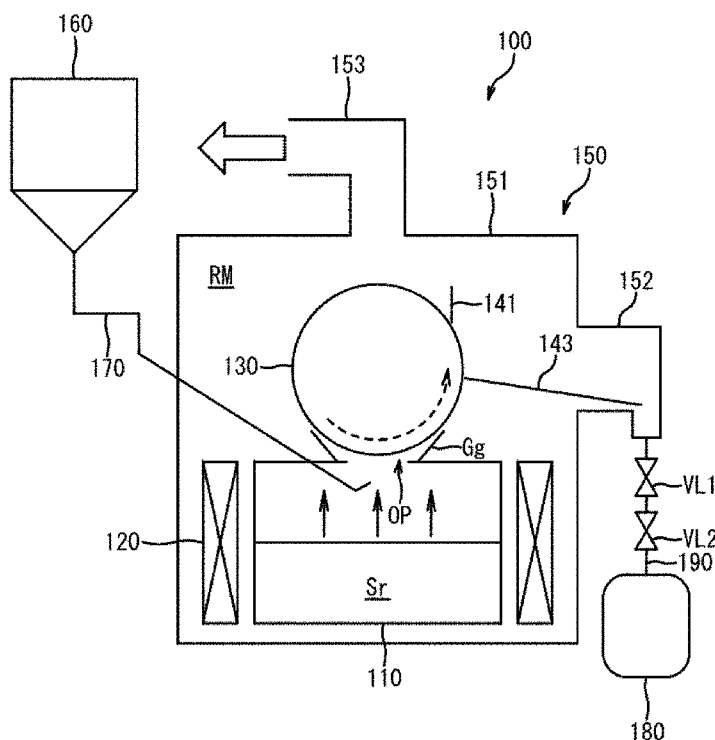
(10) 国際公開番号

WO 2024/095539 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/12 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/026221
- (22) 国際出願日: 2023年7月18日(18.07.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-175246 2022年11月1日(01.11.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社大阪チタニウムテクノロ
ジーズ(OSAKA TITANIUM TECHNOLOGIES
CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒6608533 兵庫県尼崎市
東浜町1番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 竹下 浩樹 (TAKESHITA Kohki);
〒6608533 兵庫県尼崎市東浜町1番地 株式会社
大阪チタニウムテクノロジーズ内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 北原 宏修, 外(KITAHARA Hiroyoshi et
al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島二丁
目1番27号 桜橋千代田ビル10階 アラ
タナ国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: SILICON OXIDE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 酸化ケイ素およびその製造方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a method for reducing impurities, e.g., aluminum, on element level in silicon oxide. The method for producing silicon oxide according to the present invention comprises a water treatment step, a reduced-pressure heating step and a sublimation step. In the water treatment step, silicon is brought into contact with water, and the resultant product is dried to produce water-treated silicon. In the reduced-pressure heating step, the water-treated silicon (a) is heated together with silicon dioxide (b1) and a mixture (b3) of a metal silicate (b2)



WO 2024/095539 A1

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

or a metal oxide (b3) and silicon oxide under a reduced pressure to generate a gas. In the sublimation step, the gas is sublimated to produce a solid material.

(57) 要約: 本発明の課題は、酸化ケイ素中のアルミニウム等の元素レベルの不純物を低減する方法を提供することにある。本発明に係る酸化ケイ素の製造方法は、水処理工程、減圧加熱工程および凝華工程を備える。水処理工程では、ケイ素が水に接触された後に乾燥されて水処理ケイ素が得られる。減圧加熱工程では、(a) 水処理ケイ素が、(b 1) 二酸化ケイ素、(b 2) 金属ケイ酸塩または (b 3) 金属酸化物および酸化ケイ素の混合物と共に減圧下で加熱されてガスが発生する。凝華工程では、ガスが凝華させられて固体物が得られる。

明 細 書

発明の名称：酸化ケイ素およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化ケイ素（金属元素含有酸化ケイ素を含む）に関する。また、本発明は、酸化ケイ素の製造方法にも関する。

背景技術

[0002] 近年、大容量の負極活物質として一酸化ケイ素（SiO）が期待されている。ところで、一酸化ケイ素は不可逆容量が大きいという欠点がある。この不可逆容量を減少させて効率を高める方法として特開2021-52014号公報に気相リチウム・プレドーブ法が提案されている。この公報に開示されている気相リチウム・プレドーブ法は、気相でSiOにリチウムをドーブしてリチウム含有酸化ケイ素（リチウムドーブケイ素酸化物）を得る方法である。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2021-52014号公報
特許文献2：特開2014-86254号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、一酸化ケイ素の製造方法および気相リチウム・プレドーブ法では、原料に含まれる低蒸気圧のアルミニウム等の元素が一酸化ケイ素と一緒に気化してしまうため、目的物である酸化ケイ素に一定の不純物が残留してしまう問題がある。アルミニウム等の元素レベルの不純物は、電池の充放電の過程で活物質粒子内を拡散し、粒界に析出することで微粉化を促進し、延いては電池のサイクル特性を悪化させるおそれがある。

[0005] 本発明の課題は、酸化ケイ素中のアルミニウム等の元素レベルの不純物が低減される方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明の第1局面に係る酸化ケイ素（金属元素含有酸化ケイ素を含む）の製造方法は、水処理工程、減圧加熱工程および凝華工程を備える。水処理工程では、ケイ素が水に接触させられた後に乾燥されて水処理ケイ素が得られる。減圧加熱工程では、（a）水処理ケイ素が、（b1）二酸化ケイ素、（b2）金属ケイ酸塩および（b3）金属酸化物から成る群から選択される少なくとも1種の化合物と共に減圧下で加熱されてガスが発生する。凝華工程では、ガスが凝華させられて固体物が得られる。
- [0007] 上述の通り、この酸化ケイ素の製造方法には水処理工程が設けられる。これにより、ケイ素粉体中に含まれるアルミニウム元素や鉄元素を、減圧加熱工程で気化しにくい形態へと変化させることができる。したがって、この酸化ケイ素の製造方法では、酸化ケイ素（固体物）中のアルミニウム元素濃度、鉄元素濃度を低減することができる。
- [0008] 本発明の第2局面に係る酸化ケイ素の製造方法は、粒化工程、減圧加熱工程および凝華工程を備える。粒化工程では、（A）ケイ素と、（B）（b1）二酸化ケイ素、（b2）金属ケイ酸塩および（b3）金属酸化物から成る群から選択される少なくとも1種の化合物とを含む混合物が、水を用いて粒化されて粒化物が得られる。減圧加熱工程では、粒化物が減圧下で加熱されて粒化物からガスが発生する。凝華工程では、ガスが凝華させられて固体物が得られる。
- [0009] 上述の通り、この酸化ケイ素の製造方法には粒化工程が設けられる。粒化工程では、粒化に用いられる水によって粒化ケイ素中に含まれるアルミニウム元素や鉄元素を、減圧加熱工程で気化しにくい形態へと変化させることができる。したがって、この酸化ケイ素の製造方法では、酸化ケイ素（固体物）中のアルミニウム元素濃度、鉄元素濃度を低減することができる。また、造粒することにより流動性が向上して噴流性が低下する為、プロセス中でのハンドリングが容易となる。
- [0010] 本発明の第3局面に係る酸化ケイ素の製造方法は、投入工程および減圧加

熱工程、凝華工程を備える。投入工程では、(A) ケイ素と、(B) (b 1) 二酸化ケイ素、(b 2) 金属ケイ酸塩および(b 3) 金属酸化物から成る群から選択される少なくとも1種の化合物とを含む混合物中のアルミニウム元素濃度が質量濃度で50 ppm未満となり、鉄元素濃度が質量濃度で1000 ppm未満となり、銅元素濃度が質量濃度で200 ppm未満となるように、(A) ケイ素と、(B) 混合物とが耐熱容器に投入される。減圧加熱工程では、混合物が減圧下で加熱されて混合物からガスが発生する。凝華工程ではガスが凝華されて固体物が得られる。

[0011] 上述の通り、この酸化ケイ素の製造方法には、投入工程が設けられる。投入工程では、混合物中のアルミニウム元素濃度が質量濃度で50 ppm未満となり、鉄元素濃度が質量濃度で1000 ppm未満となり、銅元素濃度が質量濃度で200 ppm未満となるようにケイ素と、混合物とが耐熱容器に投入される。したがって、この酸化ケイ素の製造方法では、リチウム含有酸化ケイ素(固体物)中のアルミニウム元素濃度、鉄元素濃度、銅元素濃度を十分に低減することができる。

[0012] 本発明の第4局面に係る酸化ケイ素の製造方法は、投入工程、減圧加熱工程および凝華工程を備える。投入工程では、(A) ケイ素と、(B) (b 1) 二酸化ケイ素、(b 2) 金属ケイ酸塩および(b 3) 金属酸化物のうち1種類以上の化合物とが、反応時の元素比O/Siが1超1.5未満の範囲内となるように耐熱容器に投入される。なお、反応時の元素比O/Siは、反応速度を良好に保つ観点から、1.3未満であることが好ましく、1.1未満であることがより好ましい。減圧加熱工程では、耐熱容器に投入された化合物が減圧下で加熱されてその化合物からガスが発生する。凝華工程では、ガスが凝華されて固体物が得られる。なお、ここで反応時の元素比O/Siとは、耐熱容器に投入される原料中に含まれるO元素物質量を耐熱容器に投入される原料中に含まれるSi元素の物質量で除した値をいう。

[0013] 上述の通り、この酸化ケイ素の製造方法には、投入工程が設けられる。投入工程では、(A) ケイ素と、(B) (b 1) 二酸化ケイ素、(b 2) 金属

ケイ酸塩および（b3）金属酸化物のうち1種類以上の化合物とが、反応時の元素比 O/Si が1超1.5未満の範囲内となるように耐熱容器に投入される。このため、耐熱容器内において原料中のアルミニウム元素が過剰な酸化ケイ素または金属ケイ酸塩と反応してつばに残留し、アルミニウム元素や、鉄元素の気化の抑制につながり、目的生産物として得られる酸化ケイ素中のアルミニウム元素や、鉄元素の濃度を十分に低減することができる。なお、耐熱容器内での反応時に元素比 O/Si が1超1.5未満の範囲内となればよいため、途中で元素比に影響しない工程(造粒工程)などを経てもよい。反応時元素比を目的の値に設定するための具体的な方法としては、予め元素比 O/Si が1超1.5未満の範囲内となるように混合して耐熱容器に投入する、時間当たりに投入される原料について常に元素比 O/Si が1超1.5未満の範囲内となるようにそれぞれの投入量を設定した上で、別々の経路から耐熱容器に原料を投入するなどの方法が考えられる。

[0014] 本発明の第5局面に係る酸化ケイ素の製造方法は、第1局面から第4局面のいずれか一局面に係る酸化ケイ素の製造方法であって、減圧加熱工程における加熱温度を T_R とし、(A)ケイ素の融点を T_A とし、(b1)二酸化ケイ素の融点、(b2)金属ケイ酸塩の融点および(b3)金属酸化物の融点の中で最も低い融点を T_{BL} とし、(b1)二酸化ケイ素の融点、(b2)金属ケイ酸塩の融点および(b3)金属酸化物の融点の中で最も高い融点を T_{BH} としたとき、 $T_A < T_{BL}$ が成立する場合、 $T_A < T_R < T_{BL}$ を満たすように T_R が設定され、 $T_{BL} < T_A < T_{BH}$ が成立する場合、 $T_{BL} < T_R < T_A$ を満たすように T_R が設定され、 $T_{BH} < T_A$ が成立する場合、 $T_{BH} < T_R < T_A$ を満たすように T_R が設定される。

[0015] 上述の通り、この酸化ケイ素の製造方法では、減圧加熱工程における加熱温度が上述の通りに設定される。このため、減圧加熱工程における加熱温度を、ガスを発生させるのに適した温度とすることができる。

[0016] 本発明の第6局面に係る酸化ケイ素は、 $M_x Si O_y$ （ただし、組成式中、 M は Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca から選択される少なくとも1種の金属元素

であり、 y は0.5超1.5未満の範囲内であり、 x/y は0以上1未満の範囲内であり、 x は0超である。)で表される組成を有する。そして、この酸化ケイ素では、不純物としてのアルミニウム元素濃度が質量濃度で150ppm以下であり、鉄元素濃度が100ppm未満であり、銅元素濃度が100ppm未満である。

[0017] 上述の通り、この酸化ケイ素では、不純物としてのアルミニウム元素濃度が質量濃度で150ppm以下であり、鉄元素濃度が100ppm未満であり、銅元素濃度が100ppm未満である。このため、この酸化ケイ素を負極活物質として利用した場合、充放電の過程において微粉化を抑制し、延いては電池のサイクル特性の低下を抑制することが期待される。

[0018] なお、上述の酸化ケイ素において、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定したメディアン径が0.5 μ m以上30 μ m以下の範囲内であることが好ましい。この酸化ケイ素が負極活物質として利用された場合、クーロン率の低下を抑制することができるだけでなく、微粉化を抑制して負極のサイクル特性の低下を抑制することができるからである。

[0019] また、上述の酸化ケイ素において、表面の少なくとも一部が導電性炭素被膜で覆われていることが好ましい。かかる場合、酸化ケイ素の質量に対する導電性炭素被膜中の炭素の質量割合は0.5質量%以上20質量%以下の範囲内であることが好ましい。この酸化ケイ素が負極活物質として利用された場合、充放電容量を良好に維持しつつ、酸化ケイ素に対して良好な導電性を付与することができると共に酸化ケイ素の副反応を抑制することができるからである。

[0020] また、上述の酸化ケイ素において、BET比表面積が1m²/g以上6m²/g以下の範囲内であることが好ましい。この酸化ケイ素が負極活物質として利用された場合、出力特性を良好に維持しつつ、クーロン効率の低下を抑制することができるからである。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の実施の形態に係る酸化ケイ素粉体の製造装置の概略図である。

符号の説明

[0022]	1 0 0	蒸着装置
	1 1 0	ルツボ
	1 2 0	ヒータ
	1 3 0	蒸着ドラム
	1 4 1	スクレーパ
	1 4 3	粒体ガイド
	1 5 0	チャンバ
	1 5 1	チャンバ本体部
	1 5 2	回収部
	1 5 3	排気管
	1 6 0	原料供給ホッパ
	1 7 0	原料導入管
	1 8 0	回収容器
	1 9 0	回収管
	G g	ガスガイド
	O P	開口
	R M	析出室
	S r	溶湯
	V L 1	第1バルブ
	V L 2	第2バルブ

発明を実施するための形態

[0023] 本発明の実施の形態に係る酸化ケイ素は、 $M_x Si O_y$ で表される。ただし、この組成式中、MはLi, Na, K, Mg, Caから選択される少なくとも1種の金属元素である。また、yは0.5超1.5未満の範囲内であり、 x/y は0以上1未満の範囲内である。また、xは0以上である。ところで、xが0超である場合、その組成式は、 $M_x Si O_y$ となる。一方、xが0である場合、その組成式は、 $Si O_y$ となる。すなわち、酸化ケイ素は、 $M_x S$

$i O_y$ で表される場合もあれば、 $S i O_y$ で表される場合もある。なお、前者の場合、 y は0.5超1.5未満の範囲内となり、 x/y は0超1未満の範囲内となる。ここで、 y は、0.7超1.3未満の範囲内であることが好ましく、0.9超1.1未満の範囲内であることがより好ましく、0.95超1.05未満の範囲内であることがさらに好ましく、1.00超1.05未満の範囲内であることが特に好ましい。また、 x/y は、 M が Li である場合、0.20超0.5未満の範囲内であることが好ましく、0.30超0.4未満の範囲内であることがより好ましく、 M が Mg である場合、0.8超1未満の範囲内であることが好ましく、0.9超1未満の範囲内であることがより好ましい。一方、後者の場合、 y は0.5超1.5未満の範囲内となり、 x/y は0となる。説明の便宜上、以下、 $M_x S i O_y$ で表される組成を金属元素含有酸化ケイ素と称し、 $S i O_y$ で表される組成を金属元素非含有酸化ケイ素と称することがある。また、主に金属元素含有酸化ケイ素から形成される酸化ケイ素を金属元素含有酸化ケイ素と称し、主に金属元素非含有酸化ケイ素から形成される酸化ケイ素を金属元素非含有酸化ケイ素と称することがある。そして、この酸化ケイ素すなわち金属元素含有酸化ケイ素あるいは金属元素非含有酸化ケイ素では、不純物としてのアルミニウム元素が質量濃度で150ppm以下しか含まれておらず、鉄元素が質量濃度で100ppm未満しか含まれておらず、銅元素が質量濃度で100ppm未満しか含まれていない。なお、本発明の実施の形態に係る酸化ケイ素の形状は、限定されず、粉末状であってもよいし、塊状であってもよいし、その他の形状であってもよい。

[0024] また、上述の酸化ケイ素は、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定したメディアン径が0.5 μm 以上30 μm 以下の範囲内であることが好ましく、1.0 μm 以上20 μm 以下の範囲内であることがより好ましく、1.5 μm 以上10 μm 以下の範囲内であることがさらに好ましい。この酸化ケイ素が負極活物質として利用された場合、クーロン率の低下を抑制することができるだけでなく、微粉化を抑制して負極のサイクル特性の低下を抑制する

ことができるからである。

[0025] また、上述の酸化ケイ素は、その表面の少なくとも一部が導電性炭素被膜で覆われていることが好ましい。かかる場合、酸化ケイ素の質量に対する導電性炭素被膜中の炭素の質量割合が0.5質量%以上20質量%以下の範囲内であることが好ましく、0.5質量%以上10質量%以下の範囲内であることがより好ましく、0.5質量%以上5質量%以下の範囲内であることがさらに好ましい。この酸化ケイ素が負極活物質として利用された場合、充放電容量を良好に維持しつつ、酸化ケイ素に対して良好な導電性を付与することができると共に酸化ケイ素の副反応を抑制することができるからである。

[0026] また、上述の酸化ケイ素は、BET比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $6\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内であることが好ましく、 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内であることがより好ましく、 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内であることがさらに好ましく、 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内であることが特に好ましい。この酸化ケイ素が負極活物質として利用された場合、出力特性を良好に維持しつつ、クーロン効率の低下を抑制することができるからである。

[0027] 以下、本発明の実施の形態に係る酸化ケイ素すなわち金属元素含有酸化ケイ素あるいは金属元素非含有酸化ケイ素の製造方法について詳述する。

[0028] ところで、金属元素非含有酸化ケイ素を製造する際に用いられる原料は、ケイ素および二酸化ケイ素の混合物である。なお、ケイ素および二酸化ケイ素は、粉体状であってもよいし、塊状であってもよいし、その他の形状であってもよい。一方、金属元素含有酸化ケイ素を製造する際に用いられる原料は、ケイ素と、二酸化ケイ素、金属ケイ酸塩および金属酸化物から成る群から選択される少なくとも一種の化合物との混合物である。なお、ケイ素、二酸化ケイ素、金属ケイ酸塩および金属酸化物は、粉体状であってもよいし、塊状であってもよいし、その他の形状であってもよい。また、金属ケイ酸塩としては、例えば、リチウムケイ素酸塩（例えば、リチウムダイシリケート $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 等）や、ナトリウムケイ酸塩（例えば、ナトリウムダイシリケ

ート $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 等)、カリウムケイ酸塩(例えば、カリウムダイシリケート $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 等)、マグネシウムケイ酸塩(マグネシウムシリケート MgSiO_3 等)、カルシウムケイ酸塩(カルシウムシリケート CaSiO_3 等)が挙げられる。また、金属ケイ酸塩は、金属酸化物と酸化ケイ素の混合物とされてもよい。例えば、リチウムダイシリケート $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ は Li_2O と 2SiO_2 との混合物とされてもよいし、ナトリウムダイシリケート $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ は Na_2O と 2SiO_2 との混合物とされてもよいし、カリウムダイシリケート $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ は K_2O と 2SiO_2 との混合物とされてもよいし、マグネシウムシリケート MgSiO_3 は MgO と SiO_2 との混合物とされてもよいし、カルシウムシリケート CaSiO_3 は CaO と SiO_2 との混合物とされてもよい。また、金属酸化物としては、例えば、酸化リチウム(Li_2O 等)や、酸化ナトリウム(Na_2O 等)、酸化カリウム(K_2O)、酸化マグネシウム(MgO 等)、酸化カルシウム(CaO 等)が挙げられる。

[0029] ところで、本発明の実施の形態に係る金属元素含有酸化ケイ素あるいは金属元素非含有酸化ケイ素は、以下に示される製造方法に従って製造され得る。なお、金属元素含有酸化ケイ素あるいは金属元素非含有酸化ケイ素が以下の製造方法に従って製造される場合、以下の(1)~(4)に示されるいずれかの前処理あるいは前準備が行われる。

[0030] (1) 原料投入前にケイ素が水処理されて、ケイ素中に含まれるアルミニウム元素、鉄元素が、減圧加熱工程で気化しにくい形態へと変化させられる。

[0031] (2) 原料に水が加えられてその原料が造粒されながら原料中のアルミニウム元素、鉄元素が、減圧加熱工程で気化しにくい形態へと変化させられる。

[0032] (3) 原料投入前にアルミニウム元素濃度が質量濃度で50ppm未満となり、鉄元素濃度が質量濃度で1000ppm未満となり、銅元素濃度が質量濃度で200ppm未満となるように各種化合物の混合比が決定される。

[0033] (4) 原料投入前に(A)ケイ素と、(B)(b1)二酸化ケイ素、(b

2) 金属ケイ酸塩および(b3)金属酸化物から成る群から選択される少なくとも1種の化合物との混合比が、反応時の元素比がO/Siが1超1.5未満の範囲内となるように決定される。

[0034] また、上述の製造方法では製造費用抑制等の観点から図1に示されるような蒸着装置100を用いて実施されることが好ましい。このため、先ず、この蒸着装置100を説明した後に、上述の製造方法について説明する。

[0035] 蒸着装置100は、図1に示されるように、主に、ルツボ110、ヒータ120、蒸着ドラム130、スクレーパ141、粒体ガイド143、チャンバ150、原料供給ホッパ160、原料導入管170、回収容器180、第1バルブVL1および第2バルブVL2から構成されている。

[0036] ルツボ110は、図1に示されるように天壁の中央部分が開口する耐熱容器であって、チャンバ150に設置されている。また、このルツボ110の天壁の周囲部の一箇所に貫通孔(図示せず)が形成されており、この貫通孔には原料導入管170が挿通されている。すなわち、原料供給ホッパ160内の原料は、原料導入管170を通してルツボ110に供給されている。また、このルツボ110の天壁の上側には、ガスガイドGgが配設されている。このガスガイドGgは、ルツボ110で発生する原料ガスを蒸着ドラム130に導く部材であって、図1に示される通り、天壁の中央部分を囲むように天壁の上面に設置されている。

[0037] ヒータ120は、ルツボ110を高温加熱するためのものであって、ルツボ110の外周を取り込むように配設されている。

[0038] 蒸着ドラム130は、例えば、円筒形状の水平ドラムであって、図1に示されるように、ルツボ110の天壁の開口OPの上方に配設されており、その下部がガスガイドGgに囲まれている。そして、この蒸着ドラム130は、図示されない駆動機構により一方向に回転駆動される。なお、この蒸着ドラム130には、外周面を一定温度に保つための温度調節器(図示せず)が設けられている。この温度調節器は、外部から供給される冷却媒体により、蒸着ドラム130の外周面温度を、蒸着源ガスの蒸着に適した温度に冷却す

る。また、蒸着ドラム130の外周面温度は、蒸着ドラム上に残った析出物の上に堆積する析出物の結晶性に影響を与え得る。この温度が低すぎると、析出物の組織構造が疎になりすぎるおそれがあり、反対に高すぎると不均化反応による結晶成長が進行するおそれがある。なお、この温度は、900℃以下であることが好ましく、150℃以上800℃以下の範囲内であることがより好ましく、150℃以上700℃以下の範囲内であることが特に好ましい。

[0039] スクレーパー141は、蒸着ドラム上に形成される薄膜を蒸着ドラム130から掻き取る役目を担う部材であって、図1に示されるように蒸着ドラム130の近傍に配設されている。このスクレーパー141によって掻き落とされた薄片（活物質粒子）は、粒体ガイド143に落下する。また、このスクレーパー141の材質は活物質粒子の不純物汚染に影響する。その影響を抑制する観点から、スクレーパー141の材質はステンレス鋼やセラミックスであることが好ましく、セラミックスであることが特に好ましい。また、このスクレーパー141は、蒸着ドラム130の外周面に接触させないのがよい。回収される活物質粒子に、蒸着ドラム130とスクレーパー141との直接接触により生じ得る不純物汚染が混入することを防止することができるからである。

[0040] 粒体ガイド143は、例えば、振動式の搬送部材であって、図1に示されるように、蒸着ドラムの近傍からチャンバ150の回収部152に向かうに従って下方に傾斜するように配設されており、その上方に配設されるスクレーパー141により掻き落とされる薄膜片を受けてチャンバ150の回収部152へと送る。

[0041] チャンバ150は、図1に示されるように、主に、チャンバ本体部151、回収部152および排気管153から形成されている。チャンバ本体部151は、図1に示されるように内部に析出室RMを有する箱状部位であって、ルツボ110、ヒータ120、蒸着ドラム130、スクレーパー141および粒体ガイド143を収容している。回収部152は、図1に示されるよう

に、チャンバ本体部151の側壁から外方に突出する部位であって、チャンバ本体部151の析出室RMに連通する空間を有している。なお、上述の通り、この回収部152には、粒体ガイド143の先端部位が位置している。

[0042] 原料供給ホッパ160は、原料供給源であって、図1に示されるように出口が原料導入管170に接続されている。すなわち、原料供給ホッパ160に投入された原料は、適当なタイミングで原料導入管170を介してルツボ110に供給される。なお、ルツボ110に供給された原料は、溶湯Srとなった後に気化して原料ガスとなる。

[0043] 原料導入管170は、原料供給ホッパ160に投入されている固体の原料をルツボ110に供給するための丸孔状のノズルであって、ルツボ110の天板部の中央部分において上方に口を向けるように配設されている。

[0044] 回収容器180は、第1バルブVL1および第2バルブVL2を通過してきた薄膜片を回収するための容器である。

[0045] 第1バルブVL1および第2バルブVL2は、開閉により回収容器180への薄膜片の回収量を調整するためのものであって、チャンバ150の回収部152と回収容器180とを繋ぐ回収管190に設けられている。

[0046] 原料供給ホッパ160から原料導入管170を介してルツボ110に原料（混合粉体あるいは造粒物）を投入するか、原料を直接ルツボ110に投入する。なお、金属元素非含有酸化ケイ素の原料は、上述した通りであって、所定温度まで加熱されることによって原料ガスであるSiO₂ガスを発生する。なお、ここにいう所定温度とは、ケイ素の融点（1414℃）と二酸化ケイ素の融点（1710℃）との間の温度である。一方、金属元素含有酸化ケイ素の原料は、上述した通りであって、所定温度まで加熱されることによって原料ガスである金属元素入りのSiO₂ガスを発生する。なお、ここにいう所定温度とは、ケイ素の融点（1414℃）とリチウム含有酸化ケイ素の融点（Li₂Si₂O₅の融点：1033℃、Na₂Si₂O₅の融点：874℃、K₂Si₂O₅の融点：1045℃、MgSiO₃の融点：1558℃、CaSiO₃の融点：1544℃）との間の温度である。

[0047] ルツボ110に原料が投入されたら析出室RM内を減圧しながら、ルツボ110をヒータ120によって加熱する。なお、析出室RM内の圧力は、高すぎると原料からSiOガスが発生する反応が起こりにくくなる。このため、析出室RM内の圧力は、1000Pa以下であることが好ましく、750Pa以下であることがより好ましく、20Pa以下であることが特に好ましい。また、析出室RM内の温度はSiOの反応速度に影響し、同温度が低すぎると反応速度が遅くなり、同温度が高すぎると原料の融解による副反応進行や、エネルギー効率低下などが懸念される。また、同温度がルツボ110の損傷も懸念される。この観点から、析出室RM内の温度は、1000℃以上1600℃以下の範囲内であることが好ましく、1100℃以上1500℃以下の範囲であることがより好ましく、1100℃以上1400℃以下の範囲内であることが特に好ましい。

[0048] 上述の通りに原料を減圧加熱することにより、ルツボ110内の原料から原料ガスが発生し、その原料ガスがガスガイドGgを通過して蒸着ドラム130に供給される。そして、この際、蒸着ドラム130が、駆動源によって回転駆動されている。なお、蒸着ドラム130の外周面の温度は、析出室RM内の温度より低く設定されている。より詳しくは、同温度は、原料ガスの凝縮温度より低く設定されている。この設定により、ルツボ110から生じる原料ガスが、回転する蒸着ドラム130の外周面に蒸着し析出して堆積する。そして、ここでは、スクレーパ141を上方で待機状態とさせたまま、蒸着ドラム130を複数回回転させて蒸着ドラム130上に積層膜を形成する。その後、蒸着ドラム130の回転数が規定数まで達したら、スクレーパ141を下方に移動させて、スクレーパ141により蒸着ドラム130から積層膜を掻き取る。なお、掻き取られた積層膜の欠片は蒸着ドラム130の外周面に沿って粒体ガイド143に落下していく。そして、最後に、この積層膜の欠片が粉碎されて目的の金属元素含有酸化ケイ素あるいは金属元素非含有酸化ケイ素が得られる。

[0049] <本発明の実施の形態に係る酸化ケイ素の製造方法の特徴>

本発明の実施の形態に係る酸化ケイ素の製造方法では、上述の（１）～（４）のいずれかの前処理または前準備が施される。このため、この酸化ケイ素の製造方法では、アルミニウム元素濃度、鉄元素濃度、銅元素濃度の低い金属元素含有酸化ケイ素あるいは金属元素非含有酸化ケイ素を得ることができる。このため、この金属元素含有酸化ケイ素あるいは金属元素非含有酸化ケイ素を負極活物質として利用した場合、充放電の過程において微粉化を抑制し、延いては電池のサイクル特性の低下を抑制することができる。

[0050] また、上述の（１）または（２）の前処理が存在することにより、アルミニウム元素濃度、鉄元素濃度が比較的高い低品位のケイ素等を利用することができる。したがって、上述の（１）または（２）の前処理を行う場合、原料コストを低減することができる。

[0051] 以下、本発明をより詳細に説明するために実施例および比較例を示すが、本発明がこの実施例には限定されることはない。

実施例 1

[0052] 1. 酸化ケイ素粉体の製造

以下の工程を順に実施して目的の酸化ケイ素粉体を製造した。

（１）原料粉体準備工程

低品位ケイ素（Si）粉体（Al質量濃度2000ppm, Fe質量濃度2500ppm, Cu質量濃度500ppm, メディアン径2.5μm）およびリチウムダイシリケート（Li₂Si₂O₅）粉体（Al質量濃度50ppm, Fe質量濃度15ppm, Cu質量濃度3ppm, メディアン径5μm）を準備した（表1参照）。

[0053] （２）混合工程

上述の原料粉体準備工程で準備した低品位ケイ素（Si）粉体およびリチウムダイシリケート粉体を質量比88.2：150で混合し、混合粉体を調製した。

[0054] （３）湿式造粒工程

上述の混合工程で得られた混合粉体を、水を用いて造粒した。なお、造粒

後の混合粉体中のA l質量濃度は772ppmであり、F e質量濃度は936ppmであり、C u質量濃度は187ppmであった(表1参照)。A l質量濃度、F e質量濃度およびC u質量濃度は、I C P発光分光分析法に従って測定された。また、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比(O/S i)は0.97であった。

[0055] (4) 酸化ケイ素粉体製造工程

図1に示される蒸着装置100を用いて上述の酸化ケイ素粉体の製造方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素を製造した。なお、その際の原料加熱温度は1300℃であった。この原料加熱温度は、リチウムダイシリケートの融点(1033℃)以上ケイ素の融点(1414℃)以下である。また、最終的に得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体の組成はL i_xS iO_yあり、ここで、yは1.03であり、x/yは0.35であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中のA l質量濃度は150ppmであり、F e質量濃度は45ppmであり、C u質量濃度は1ppmであった(表1参照)。なお、A l質量濃度、F e質量濃度およびC u質量濃度は、上述と同一の方法に従って測定された。

[0056] (5) 熱処理工程

上述の酸化ケイ素粉体製造工程で得られた塊状のリチウム含有酸化ケイ素をアルゴン雰囲気下600℃で熱処理した

[0057] (6) 粉砕工程

熱処理後の塊状のリチウム含有酸化ケイ素を、ビーズミルを用いて大気中でメディアン径が5μm程度になるまで粉砕して目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得た。なお、メディアン径は、レーザー回折式の粒度分布測定装置(Malvern社製のMastersizer3000)を用いて測定した。また、この測定条件は以下の通りであった。

- ・分散媒：イソプロピルアルコール(2-プロパノール)
- ・粒子屈折率：3.500
- ・粒子吸収率：1.000

・分散媒屈折率：1.390

[0058] 2. 酸化ケイ素粉体のBET比表面積測定

株式会社マウンテック製のMascorb HM-1201を用いて一点式の流動法 ($p/p_0=0.3$) で上述のリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定した。なお、この測定では、吸着質として窒素が用いられ、キャリアガスとしてヘリウムが用いられ、冷却媒体として液体窒素が用いられた。実際の測定では窒素30vol%およびヘリウム70vol%の混合ガスを用い、その混合ガスの流量を25mL/分とした。そして、窒素ガスは、液体窒素でリチウム含有酸化ケイ素粉体を冷却することによってリチウム含有酸化ケイ素粉体に窒素ガスを吸着させ、その後、リチウム含有酸化ケイ素粉体を30分間300℃に維持することによって窒素ガスを脱着させた。その測定の結果、上述のリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.1\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0059] 3. リチウム含有酸化ケイ素粉体から成る負極を搭載した電池のサイクル特性

(1) 電池作製

(1-1) 負極作製

上述の通りにして得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体と天然黒鉛（メディアン径 $12\mu\text{m}$ ）を質量比10:90で混合したものを負極活物質とした。次に、株式会社シンキー製のあわとり練太郎（登録商標）ARE-310に、負極活物質、ポリアクリル酸ナトリウム（バインダー）およびデンカブラック（登録商標）（導電助剤としてのアセチレンブラック）が質量比で92:3:5となるように負極活物質、バインダー水溶液および導電助剤を投入した後にそれらを混練してスラリーを調製した。続いて、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔上にスラリーを塗工し、その塗膜を大気中80℃で予備乾燥した後に、そのスラリーコート銅箔を直径11mmの円盤状に打ち抜いた。そして、その円盤状のスラリーコート銅箔を真空中、150℃で12時間乾燥させて、目的の負極を得た。

[0060] (1-2) 電池作製

上記負極、対極としてのLi箔、セパレータおよび電解液を用いてコインセルを作製した。なお、セパレータとして、厚さ20 μ mのポリエチレン製多孔質フィルムを用い、電解液として、エチレンカーボネイト(EC)およびジエチルカーボネイト(DEC)を体積比1:1で混合した混合液に対して、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1mol/Lの濃度で溶解させた溶液を用いた。

[0061] (2) サイクル特性

株式会社エレクトロフィールド製の二次電池充放電試験装置を用いて上記コインセルの充放電試験を行って50サイクル後の容量維持率(50サイクル後の容量維持率とは、50回目の放電容量を初回の放電容量で除して100をかけた値)を求めたところ、同容量維持率は75.7%であった(表1参照)。なお、充放電試験時において、初回の充電時の条件を「CC-CV 0.2C」・「10mV-0.01C」とし、初回の放電時の条件を「CC 0.2C」・「1.5V cut-off」とし、二回目以降の充電時の条件を「CC-CV 1C」・「10mV-0.01C」とし、二回目以降の放電時の条件を「CC 1C」・「1.5V cut-off」とした。ここでは、天然黒鉛の放電容量を360mAh/gとし、酸化ケイ素粉体の放電容量を1900mAh/gと仮定して計算した理論容量を用いて1Cの電流量を計算した。

実施例 2

[0062] 低品位ケイ素(Si)粉体を中品位ケイ素(Si)粉体(AI質量濃度1000ppm, Fe質量濃度600ppm, Cu質量濃度100ppm, メディアン径2.5 μ m)に代えた以外は実施例1に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、造粒後の混合粉体中のAI質量濃度は402ppmであり、Fe質量濃

度は232 ppmであり、Cu質量濃度は39 ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比(O/Si)は0.97であった。また、最終的に得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Li_xSiO_y あり、ここで、yは1.03であり、x/yは0.34であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は48 ppmであり、Fe質量濃度は25 ppmであり、Cu質量濃度は1 ppmであった(表1参照)。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.3\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は78.3%であった(表1参照)。

実施例 3

[0063] 低品位ケイ素(Si)粉体を高品位ケイ素(Si)粉体(Al質量濃度480 ppm, Fe質量濃度300 ppm, Cu質量濃度50 ppm, メディアン径 $2.5\ \mu\text{m}$)に代えた以外は実施例1に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、造粒後の混合粉体中のAl質量濃度は209 ppmであり、Fe質量濃度は121 ppmであり、Cu質量濃度は20 ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比(O/Si)は0.97であった。また、最終的に得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Li_xSiO_y あり、ここで、yは1.03であり、x/yは0.38であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は24 ppmであり、Fe質量濃度は20 ppmであり、Cu質量濃度は2 ppmであった(表1参照)。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.2\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は81.2%であった(表1参照)。

実施例 4

[0064] 低品位ケイ素(Si)粉体を高純度ケイ素(Si)粉体(Al質量濃度10 ppm, Fe質量濃度40 ppm, Cu質量濃度5 ppm, メディアン径

2.5 μm) に代えると共に、混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った（すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままツボに投入した）こと以外は実施例1に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、混合粉体中のAl質量濃度は35 ppmであり、Fe質量濃度は24 ppmであり、Cu質量濃度は4 ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比(O/Si)は0.97であった。また、最終的に得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Li_xSiO_y あり、ここで、yは1.02であり、x/yは0.36であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は5 ppmであり、Fe質量濃度は15 ppmであり、Cu質量濃度は1 ppmであった（表1参照）。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は2.3 m^2/g であり、負極の50サイクル後の容量維持率は83.4%であった（表1参照）。

[0065]（比較例1）

低品位ケイ素(Si)粉体を中品位ケイ素(Si)粉体(Al質量濃度1000 ppm, Fe質量濃度600 ppm, Cu質量濃度100 ppm, メディアン径2.5 μm) に代えると共に、混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った（すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままツボに投入した）こと以外は、実施例1に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、混合粉体中のAl質量濃度は402 ppmであり、Fe質量濃度は232 ppmであり、Cu質量濃度は39 ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比(O/Si)は0.97であった。また、最終的に得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Li_xSiO_y あり

、ここで、 y は1.03であり、 x/y は0.36であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は337ppmであり、Fe質量濃度は30ppmであり、Cu質量濃度は1ppmであった（表1参照）。また、得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.1\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は70.1%であった（表1参照）。

[0066]（比較例2）

低品位ケイ素（Si）粉体を高品位ケイ素（Si）粉体（Al質量濃度480ppm，Fe質量濃度300ppm，Cu質量濃度50ppm，メディアン径 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ ）に代えると共に、混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った（すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままツボに投入した）こと以外は、実施例1に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、混合粉体中のAl質量濃度は209ppmであり、Fe質量濃度は121ppmであり、Cu質量濃度は20ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比（ O/Si ）は0.97であった。また、最終的に得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Li_xSiO_y あり、ここで、 y は1.02であり、 x/y は0.35であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は205ppmであり、Fe質量濃度は25ppmであり、Cu質量濃度は2ppmであった（表1参照）。また、得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.2\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は71.2%であった（表1参照）。

[0067]（比較例3）

低品位ケイ素（Si）粉体を高純度ケイ素（Si）粉体（Al質量濃度10ppm，Fe質量濃度40ppm，Cu質量濃度5ppm，メディアン径

2.5 μm) に代えると共に、混合粉体の全体質量に対して3質量%となるように銅 (Cu) 粉体を添加し、混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った (すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままルツボに投入した) こと以外は、実施例1に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、銅粉体として、45 μm の目の篩を通過したものを使用とした。また、混合粉体中のAl質量濃度は34 ppmであり、Fe質量濃度は24 ppmであり、Cu質量濃度は30004 ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比 (O/Si) は0.97であった。また、最終的に得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Li_xSiO_y あり、ここで、yは1.04であり、x/yは0.34であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は5 ppmであり、Fe質量濃度は14 ppmであり、Cu質量濃度は3100 ppmであった (表1参照)。また、得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は2.4 m^2/g であり、負極の50サイクル後の容量維持率は82.0%であった (表1参照)。

[0068] (比較例4)

低品位ケイ素 (Si) 粉体を高純度ケイ素 (Si) 粉体 (Al質量濃度10 ppm, Fe質量濃度40 ppm, Cu質量濃度5 ppm, メディアン径2.5 μm) に代えると共に、混合粉体の全体質量に対して0.08質量%となるように銅 (Cu) 粉体を添加し、混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った (すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままルツボに投入した) こと以外は、実施例1に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、粉体として、45 μm の目の篩を通過したものを使用とした。また

、混合粉体中のAl質量濃度は35ppmであり、Fe質量濃度は24ppmであり、Cu質量濃度は804ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比(O/Si)は0.97であった。また、最終的に得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Li_xSiO_y あり、ここで、yは1.04であり、x/yは0.39であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は5ppmであり、Fe質量濃度は15ppmであり、Cu質量濃度は110ppmであった(表1参照)。また、得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.4\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は82.5%であった(表1参照)。

[0069] (比較例5)

低品位ケイ素(Si)粉体を高純度ケイ素(Si)粉体(Al質量濃度10ppm, Fe質量濃度40ppm, Cu質量濃度5ppm, メディアン径 $2.5\text{ }\mu\text{m}$)に代えると共に、粉体全量に対して5質量%となるように高純度ケイ素粉体に対して鉄(Fe)粉体を添加し、混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った(すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままツボに投入した)こと以外は、実施例1に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、鉄粉体として、 $45\text{ }\mu\text{m}$ の目の篩を通過したものを使用した。また、混合粉体中のAl質量濃度は35ppmであり、Fe質量濃度は18555ppmであり、Cu質量濃度は4ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比(O/Si)は0.97であった。また、最終的に得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Li_xSiO_y あり、ここで、yは1.03であり、x/yは0.35であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は5ppmであり、Fe質量濃度は250ppmであり、Cu質量濃度は2ppmであった(表1参照)。また、得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.3\text{ m}^2/$

gであり、負極の50サイクル後の容量維持率は80.2%であった(表1参照)。

[0070] (比較例6)

低品位ケイ素(Si)粉体を高純度ケイ素(Si)粉体(Al質量濃度10ppm, Fe質量濃度40ppm, Cu質量濃度5ppm, メディアン径 $2.5\mu\text{m}$)に代えると共に、粉体全量に対して1質量%となるように高純度ケイ素粉体に対して鉄(Fe)粉体を添加し、混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った(すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままツボに投入した)こと以外は、実施例1に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、なお、鉄粉体として、 $45\mu\text{m}$ の目の篩を通過したものを使用とした。また、混合粉体中のAl質量濃度は35ppmであり、Fe質量濃度は3730ppmであり、Cu質量濃度は4ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比(O/Si)は0.97であった。また、最終的に得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Li_xSiO_y あり、ここで、yは1.02であり、 x/y は0.32であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は5ppmであり、Fe質量濃度は120ppmであり、Cu質量濃度は1ppmであった(表1参照)。また、得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.2\text{m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は81.0%であった(表1参照)。

実施例 5

[0071] 低品位ケイ素(Si)粉体を中品位ケイ素(Si)粉体(Al質量濃度1000ppm, Fe質量濃度600ppm, Cu質量濃度100ppm, メディアン径 $2.5\mu\text{m}$)に代えると共に、リチウムダイシリケート(Li_2SiO_5)粉体をマグネシウムシリケート(MgSiO_3)粉体(Al質量濃度

50 ppm, Fe質量濃度15 ppm, Cu質量濃度3 ppm, メディアン径5 μm) に代え、中品位ケイ素 (Si) 粉体およびマグネシウムシリケートを質量比58.8 : 100で混合した以外は実施例1に記載の製造方法に従って目的のマグネシウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってマグネシウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、マグネシウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、造粒後の混合粉体中のAl質量濃度は495 ppmであり、Fe質量濃度は231 ppmであり、Cu質量濃度は39 ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比 (O/Si) は0.97であった。また、最終的に得られたマグネシウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Mg_xSiO_y あり、ここで、yは1.02であり、x/yは0.98であった。また、同マグネシウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は38 ppmであり、Fe質量濃度は27 ppmであり、Cu質量濃度は2 ppmであった (表1参照)。また、酸化ケイ素粉体製造工程における原料加熱温度は1500°Cであった。この原料加熱温度は、ケイ素の融点 (1414°C) 以上マグネシウムシリケートの融点 (1558°C) 以下である。また、得られたマグネシウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は2.3 m^2/g であり、負極の50サイクル後の容量維持率は75.3%であった (表1参照)。

[0072] (比較例7)

混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った (すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままルツボに投入した) こと以外は、実施例6に記載の製造方法に従って目的のマグネシウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってマグネシウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、マグネシウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、混合粉体中のAl質量濃度は495 ppmであり、Fe質量濃度は231 ppmであり、Cu質量濃度は39 ppmであった (表1参照)。また、最終的に得られたマ

マグネシウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Mg_xSiO_y あり、ここで、 y は1.03であり、 x/y は0.95であった。また、同マグネシウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は345 ppmであり、Fe質量濃度は29 ppmであり、Cu質量濃度は2 ppmであった（表1参照）。また、酸化ケイ素粉体製造工程における原料加熱温度は1500℃であった。この原料加熱温度は、ケイ素の融点（1414℃）以上kマグネシウムシリケートの融点（1558℃）以下である。また、得られたマグネシウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は2.2 m²/gであり、負極の50サイクル後の容量維持率は69.3%であった（表1参照）。

実施例 6

[0073] 低品位ケイ素（Si）粉体を高純度ケイ素（Si）粉体（Al質量濃度10 ppm, Fe質量濃度40 ppm, Cu質量濃度5 ppm, メディアン径2.5 μm）に代えると共に、リチウムダイシリケート（Li₂Si₂O₅）粉体をマグネシウムシリケート（MgSiO₃）粉体（Al質量濃度50 ppm, Fe質量濃度15 ppm, Cu質量濃度3 ppm, メディアン径5 μm）に代え、高純度ケイ素粉体およびマグネシウムシリケートを質量比47.8:100で混合し、混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った（すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままルツボに投入した）こと以外は実施例1に記載の製造方法に従って目的のマグネシウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってマグネシウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、マグネシウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、混合粉体中のAl質量濃度は31 ppmであり、Fe質量濃度は24 ppmであり、Cu質量濃度は4 ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比（O/Si）は0.97であった。また、最終的に得られたマグネシウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Mg_xSiO_y あり、ここで、 y は1.01であり、 x/y は0.94であった。また、同マグネシウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は5 ppmであり、Fe質量濃度は15 ppm

pmであり、Cu質量濃度は1ppmであった（表1参照）。また、酸化ケイ素粉体製造工程における原料加熱温度は1500℃であった。この原料加熱温度は、ケイ素の融点（1414℃）以上マグネシウムシリケートの融点（1558℃）以下である。また、得られたマグネシウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は2.5m²/gであり、負極の50サイクル後の容量維持率は77.2%であった（表1参照）。

[0074]（比較例8）

混合粉体の全体質量に対して3質量%となるように銅（Cu）粉体を添加したこと以外は、実施例6に記載の製造方法に従って目的のマグネシウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってマグネシウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、マグネシウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、銅粉体として、45μmの目の篩を通過したものを使用とした。また、混合粉体中のAl質量濃度は30ppmであり、Fe質量濃度は24ppmであり、Cu質量濃度は30004ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比（O/Si）は0.97であった。また、最終的に得られたマグネシウム含有酸化ケイ素粉体の組成はMg_xSiO_yあり、ここで、yは1.03であり、x/yは0.97であった。また、同マグネシウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は5ppmであり、Fe質量濃度は14ppmであり、Cu質量濃度は3100ppmであった（表1参照）。また、得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は2.4m²/gであり、負極の50サイクル後の容量維持率は75.1%であった（表1参照）。

[0075]（比較例9）

混合粉体の全体質量に対して0.08質量%となるように銅（Cu）粉体を添加したこと以外は、実施例6に記載の製造方法に従って目的のマグネシウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってマグネシウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、マグネシウム含有

酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、銅粉体として、 $45\ \mu\text{m}$ の目の篩を通過したものを使用とした。また、混合粉体中のAl質量濃度は $31\ \text{ppm}$ であり、Fe質量濃度は $24\ \text{ppm}$ であり、Cu質量濃度は $804\ \text{ppm}$ であり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比(O/Si)は 0.97 であった。また、最終的に得られたマグネシウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Mg_xSiO_y あり、ここで、 y は 1.02 であり、 x/y は 0.98 であった。また、同マグネシウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は $5\ \text{ppm}$ であり、Fe質量濃度は $15\ \text{ppm}$ であり、Cu質量濃度は $120\ \text{ppm}$ であった(表1参照)。また、得られたマグネシウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.2\ \text{m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は 75.6% であった(表1参照)。

[0076] (比較例10)

粉体全量に対して5質量%となるように高純度ケイ素粉体に対して鉄(Fe)粉体を添加したこと以外は、実施例6に記載の製造方法に従って目的のマグネシウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってマグネシウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、マグネシウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、鉄粉体として、 $45\ \mu\text{m}$ の目の篩を通過したものを使用とした。また、混合粉体中のAl質量濃度は $31\ \text{ppm}$ であり、Fe質量濃度は $18498\ \text{ppm}$ であり、Cu質量濃度は $4\ \text{ppm}$ であり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比(O/Si)は 0.97 であった。また、最終的に得られたマグネシウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Mg_xSiO_y あり、ここで、 y は 1.02 であり、 x/y は 0.95 であった。また、同マグネシウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は $5\ \text{ppm}$ であり、Fe質量濃度は $290\ \text{ppm}$ であり、Cu質量濃度は $2\ \text{ppm}$ であった(表1参照)。また、得られたマグネシウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.3\ \text{m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は 74.0% であった

(表1参照)。

[0077] (比較例11)

粉体全量に対して1質量%となるように高純度ケイ素粉体に対して鉄(Fe)粉体を添加したこと以外は、実施例6に記載の製造方法に従って目的のマグネシウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってマグネシウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、マグネシウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、鉄粉体として、45 μ mの目の篩を通過したものを使用とした。また、混合粉体中のAl質量濃度は31ppmであり、Fe質量濃度は3719ppmであり、Cu質量濃度は4ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比(O/Si)は0.97であった。また、最終的に得られたマグネシウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Mg_xSiO_y あり、ここで、yは1.03であり、x/yは0.96であった。また、同マグネシウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は4ppmであり、Fe質量濃度は130ppmであり、Cu質量濃度は1ppmであった(表1参照)。また、得られたマグネシウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は2.4 m^2/g であり、負極の50サイクル後の容量維持率は74.6%であった(表1参照)。

実施例7

[0078] (2) 混合工程前に低品位ケイ素(Si)粉体を水に接触させると共に、混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った(すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままルツボに投入した)こと以外は実施例1に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、上述の水処理では、25 $^{\circ}$ Cの精製水1Lに対して100gのケイ素粉体を加え、マグネチックスターラーを用いてそれを200rpmで1時間程度攪拌してケイ素粉体を精製水に分散さ

せた後に、J I S P 3801に規定される5種Cに相当するろ紙と吸引ろ過器を用いて大部分の水を除去した後、残った湿潤ケイ素粉体を、120℃に設定した棚型温風乾燥機に投入して乾燥させた。また、混合粉体中のAl質量濃度は772ppmであり、Fe質量濃度は936ppmであり、Cu質量濃度は187ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比(O/Si)は0.97であった。また、最終的に得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Li_xSiO_y あり、ここで、yは1.01であり、x/yは0.34であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は150ppmであり、Fe質量濃度は52ppmであり、Cu質量濃度は1ppmであった(表1参照)。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.3m^2/g$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は75.8%であった(表1参照)。

実施例 8

[0079] (2) 混合工程前に中品位ケイ素(Si)粉体を水に接触させると共に、混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った(すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままルツボに投入した)こと以外は実施例2に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、上述の水処理では、25℃の精製水1Lに対して100gのケイ素粉体を加え、マグネチックスターラーを用いてそれを200rpmで1時間程度攪拌してケイ素粉体を精製水に分散させた後に、J I S P 3801に規定される5種Cに相当するろ紙と吸引ろ過器を用いて大部分の水を除去した後、残った湿潤ケイ素粉体を、120℃に設定した棚型温風乾燥機に投入して乾燥させた。また、混合粉体中のAl質量濃度は402ppmであり、Fe質量濃度は232ppmであり、Cu質量濃度は39ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比(O/Si)は0.97であった。また、最終的に得られたリチウ

μ含有酸化ケイ素粉体の組成は Li_xSiO_y あり、ここで、 y は1.03であり、 x/y は0.36であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は62 ppmであり、Fe質量濃度は39 ppmであり、Cu質量濃度は1 ppmであった（表1参照）。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.2\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は77.8%であった（表1参照）。

実施例 9

[0080] (2) 混合工程前に高品位ケイ素(Si)粉体を水に接触させると共に、混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った（すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままルツボに投入した）こと以外は実施例3に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、上述の水処理では、25℃の精製水1Lに対して100gのケイ素粉体を加え、マグネチックスターラーを用いてそれを200rpmで1時間程度攪拌してケイ素粉体を精製水に分散させた後に、JIS P 3801に規定される5種Cに相当するろ紙と吸引ろ過器を用いて大部分の水を除去した後、残った湿潤ケイ素粉体を、120℃に設定した棚型温風乾燥機に投入して乾燥させた。また、混合粉体中のAl質量濃度は209 ppmであり、Fe質量濃度は121 ppmであり、Cu質量濃度は20 ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比(O/Si)は0.97であった。また、最終的に得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Li_xSiO_y あり、ここで、 y は1.02であり、 x/y は0.35であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は32 ppmであり、Fe質量濃度は25 ppmであり、Cu質量濃度は1 ppmであった（表1参照）。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.3\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は79.8%であった（表1参照）。

実施例 10

[0081] 混合工程において低品位ケイ素（Si）粉体およびリチウムダイシリケート粉体を質量比79.8：150で混合して混合粉体を調製する共に、混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った（すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままルツボに投入した）こと以外は実施例1に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、混合粉体中のAl質量濃度は772 ppmであり、Fe質量濃度は879 ppmであり、Cu質量濃度は176 ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比（O/Si）は1.03であった。また、最終的に得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Li_xSiO_y あり、ここで、yは1.02であり、 x/y は0.36であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は148 ppmであり、Fe質量濃度は25 ppmであり、Cu質量濃度は1 ppmであった（表1参照）。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.2\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は75.8%であった（表1参照）。

実施例 11

[0082] 混合工程において中品位ケイ素（Si）粉体およびリチウムダイシリケート粉体を質量比79.8：150で混合して混合粉体を調製する共に、混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った（すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままルツボに投入した）こと以外は実施例2に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、混合粉体中のAl質量濃度は402 ppmであり、Fe質量濃度は218 ppmであり、Cu質量濃度は37 ppm

mであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比 (O/Si) は 1.03 であった。また、最終的に得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Li_xSiO_y あり、ここで、 y は 1.03 であり、 x/y は 0.34 であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中の Al 質量濃度は 50 ppm であり、Fe 質量濃度は 24 ppm であり、Cu 質量濃度は 1 ppm であった (表 1 参照)。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体の BET 比表面積は $2.2\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の 50 サイクル後の容量維持率は 78.1 % であった (表 1 参照)。

実施例 12

[0083] 混合工程において高品位ケイ素 (Si) 粉体およびリチウムダイシリケート粉体を質量比 79.8 : 150 で混合して混合粉体を調製する共に、混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った (すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままツボに投入した) こと以外は実施例 3 に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例 1 に記載の方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素粉体の BET 比表面積を測定すると共に、リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、混合粉体中の Al 質量濃度は 209 ppm であり、Fe 質量濃度は 114 ppm であり、Cu 質量濃度は 19 ppm であり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比 (O/Si) は 1.03 であった。また、最終的に得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Li_xSiO_y あり、ここで、 y は 1.03 であり、 x/y は 0.36 であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中の Al 質量濃度は 27 ppm であり、Fe 質量濃度は 20 ppm であり、Cu 質量濃度は 1 ppm であった (表 1 参照)。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体の BET 比表面積は $2.3\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の 50 サイクル後の容量維持率は 81.0 % であった (表 1 参照)。

実施例 13

[0084] 混合工程において中品位ケイ素 (Si) 粉体およびリチウムダイシリケート

ト粉体を質量比56 : 150で混合して混合粉体を調製する共に、混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った（すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままルツボに投入した）こと以外は実施例2に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得、実施例1に記載の方法に従ってリチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。なお、混合粉体中のAl質量濃度は402 ppmであり、Fe質量濃度は174 ppmであり、Cu質量濃度は29 ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比（O/Si）は1.25であった。また、最終的に得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体の組成は Li_xSiO_y あり、ここで、yは1.04であり、x/yは0.35であった。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体中のAl質量濃度は40 ppmであり、Fe質量濃度は21 ppmであり、Cu質量濃度は1 ppmであった（表1参照）。また、同リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.3\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は79.1%であった（表1参照）。

[0085]（比較例12）

混合工程において中品位ケイ素（Si）粉体およびリチウムダイシリケート粉体を質量比37.2 : 150で混合して混合粉体を調製する共に、混合工程から湿式造粒工程を経ずに酸化ケイ素粉体製造工程を行った（すなわち、混合工程で得られた混合粉体をそのままルツボに投入した）こと以外は実施例2に記載の製造方法に従って目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得ようとしたが、反応速度が著しく低下して、目的のリチウム含有酸化ケイ素粉体を得ることができなかった。なお、混合粉体中のAl質量濃度は402 ppmであり、Fe質量濃度は132 ppmであり、Cu質量濃度は22 ppmであり、混合粉体中のケイ素元素に対する酸素元素のモル比（O/Si）は1.5であった。

[0086]

[表1]

実施例	第1原料粉体				水処理	第2原料粉体				Cu添加率 (質量%)	混合後の 処理	混合粉体			混合粉体 のO/SI (mol/mol)			C-コート の有無	BET比表面積 (m ² /g)	容量維持率 (%)	
	種類	Al濃度 (ppmw)	Fe濃度 (ppmw)	Cu濃度 (ppmw)		種類	Al濃度 (ppmw)	Fe濃度 (ppmw)	Cu濃度 (ppmw)			Al濃度 (ppmw)	Fe濃度 (ppmw)	Cu濃度 (ppmw)	Al濃度 (ppmw)	Fe濃度 (ppmw)	Cu濃度 (ppmw)				Al濃度 (ppmw)
実施例1	低品位Si	2000	2500	500	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	湿式造粒	772	598	187	0.97	150	45	1	なし	2.1	75.7
実施例2	中品位Si	1000	600	100	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	湿式造粒	402	232	39	0.97	48	25	1	なし	2.3	78.3
実施例3	高品位Si	480	300	50	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	湿式造粒	209	121	20	0.97	24	20	2	なし	2.2	81.3
比較例1	高純度Si	10	40	5	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	35	24	4	0.97	5	15	1	なし	2.3	83.4
比較例2	高品位Si	1000	600	100	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	402	332	39	0.97	837	30	1	なし	2.1	70.1
比較例3	高品位Si	480	300	50	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	3	なし	209	121	20	0.97	205	25	2	なし	2.2	71.3
比較例4	高純度Si	10	40	5	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	3	なし	34	24	30004	0.97	5	14	3100	なし	2.4	82.0
比較例5	高純度Si+Fe5%	10	40	5	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0.08	なし	35	24	804	0.97	5	15	110	なし	2.4	82.5
比較例6	高純度Si+Fe1%	10	10040	5	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	35	3730	4	0.97	5	250	2	なし	2.3	80.2
実施例5	中品位Si	1000	600	100	なし	MgSiO ₃	50	15	3	0	湿式造粒	495	331	39	0.97	38	27	2	なし	2.3	75.3
比較例7	中品位Si	1000	600	100	なし	MgSiO ₃	50	15	3	0	なし	495	331	39	0.97	345	29	2	なし	2.2	68.3
比較例8	高純度Si	10	40	5	なし	MgSiO ₃	50	15	3	0	なし	31	24	4	0.97	5	15	1	なし	2.3	77.2
比較例9	高純度Si	10	40	5	なし	MgSiO ₃	50	15	3	3	なし	30	24	30004	0.97	5	14	3100	なし	2.4	75.1
比較例10	高純度Si+Fe5%	10	40	5	なし	MgSiO ₃	50	15	3	0.08	なし	31	24	804	0.97	5	15	120	なし	2.2	75.6
比較例11	高純度Si+Fe1%	10	10040	5	なし	MgSiO ₃	50	15	3	0	なし	31	18498	4	0.97	5	390	2	なし	2.3	74.0
実施例7	低品位Si	2000	2500	500	あり	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	772	598	187	0.97	150	52	1	なし	2.3	75.8
実施例8	中品位Si	1000	600	100	あり	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	402	232	39	0.97	62	39	1	なし	2.2	77.8
実施例9	高品位Si	480	300	50	あり	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	209	121	20	0.97	32	25	1	なし	2.3	79.8
実施例10	低品位Si	2000	2500	500	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	772	598	176	1.08	148	25	1	なし	2.2	75.8
実施例11	中品位Si	1000	600	100	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	402	218	37	1.03	50	24	1	なし	2.2	76.1
実施例12	高品位Si	480	300	50	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	209	114	19	1.03	27	20	1	なし	2.3	81.0
実施例13	中品位Si	1000	600	100	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	402	174	29	1.28	40	21	1	なし	2.1	73.1
比較例12	中品位Si	1000	600	100	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	402	132	22	1.5	なし

[0087] (考察)

表1から明らかな通り、湿式造粒を経て製造された酸化ケイ素粉体から形成された負極の方が、湿式造粒を経ずに製造された酸化ケイ素粉体から形成された負極よりも容量維持率が高くなった。また、得られた酸化ケイ素粉体

中のアルミニウム元素濃度、鉄元素濃度、銅元素濃度が低い程、容量維持率が高くなることが明らかとなった（実施例1～3参照）。

[0088] また、表1から明らかな通り、混合原料中のアルミニウム元素質量濃度を50ppm未満にし、鉄元素濃度を1000ppm未満にし、銅元素濃度を200ppm未満にして製造された酸化ケイ素粉体から形成された負極の方が、50ppm以上にし、鉄元素濃度を1000ppm以上にし、銅元素濃度を200ppm以上にして製造された酸化ケイ素粉体から形成された負極よりも容量維持率が高くなった。また、得られた酸化ケイ素粉体中のアルミニウム元素濃度、鉄元素濃度、銅元素濃度が低い程、容量維持率が高くなることが明らかとなった（実施例4参照）。

[0089] また、表1から明らかな通り、ケイ素粉体の水処理を経て製造された酸化ケイ素粉体から形成された負極の方が、ケイ素粉体の水処理を経ずに製造された酸化ケイ素粉体から形成された負極よりも容量維持率が高くなった。また、得られた酸化ケイ素粉体中のアルミニウム元素濃度、鉄元素濃度、銅元素濃度が低い程、容量維持率が高くなることが明らかとなった（実施例7～9参照）。

[0090] また、表1から明らかな通り、混合原料中のO/Si比を1超1.5未満にして製造された酸化ケイ素粉体から形成された負極の方が、混合原料中のO/Si比を1以下にして製造された酸化ケイ素粉体から形成された負極よりも容量維持率が高くなった。また、得られた酸化ケイ素粉体中のアルミニウム元素濃度、鉄元素濃度、銅元素濃度が低い程、容量維持率が高くなることが明らかとなった（実施例7～12参照）。

実施例 14

[0091] 実施例1で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを700℃で流通させる熱CVDによりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（Leco社製のCS400）を用いて酸

素気流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例 1 に記載に方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体の B E T 比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体の B E T 比表面積は $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の 50 サイクル後の容量維持率は 80.5% であった（表 2 参照）。

実施例 15

[0092] 実施例 2 で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを 700°C で流通させる熱 C V D によりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は 2 質量% であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（L e c o 社製の C S 4 0 0）を用いて酸素気流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例 1 に記載に方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体の B E T 比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体の B E T 比表面積は $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の 50 サイクル後の容量維持率は 82.5% であった（表 2 参照）。

実施例 16

[0093] 実施例 3 で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを 700°C で流通させる熱 C V D によりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は 2 質量% であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（L e c o 社製の C S 4 0 0）を用いて酸素気流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例 1 に記載に方法に従って

炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は87.3%であった（表2参照）。

実施例 17

[0094] 実施例4で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを 700°C で流通させる熱CVDによりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（Leco社製のCS400）を用いて酸素気流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例1に記載の方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.1\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は88.9%であった（表2参照）。

[0095]（比較例13）

比較例1で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを 700°C で流通させる熱CVDによりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（Leco社製のCS400）を用いて酸素気流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例1に記載の方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維

持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は78.9%であった(表2参照)。

[0096] (比較例14)

比較例2で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを700°Cで流通させる熱CVDによりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置(Leco社製のCS400)を用いて酸素气流燃焼-赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例1に記載の方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は79.6%であった(表2参照)。

[0097] (比較例15)

比較例3で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを700°Cで流通させる熱CVDによりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置(Leco社製のCS400)を用いて酸素气流燃焼-赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例1に記載の方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は

87.1%であった（表2参照）。

[0098]（比較例16）

比較例4で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを700℃で流通させる熱CVDによりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（Leco社製のCS400）を用いて酸素气流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例1に記載の方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.2\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は87.5%であった（表2参照）。

[0099]（比較例17）

比較例5で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを700℃で流通させる熱CVDによりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（Leco社製のCS400）を用いて酸素气流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例1に記載の方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.1\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は85.4%であった（表2参照）。

[0100]（比較例18）

比較例6で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉末をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを700℃で流通させる熱CVDによりリチウム含有酸化ケイ素粉末に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉末の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（Leco社製のCS400）を用いて酸素気流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例1に記載の方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉末のBET比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉末から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉末のBET比表面積は2.0m²/gであり、負極の50サイクル後の容量維持率は86.0%であった（表2参照）。

実施例 18

[0101] 実施例5で得られた酸化ケイ素粉末をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを700℃で流通させる熱CVDによりマグネシウム含有酸化ケイ素粉末に対して炭素被覆処理を行った。なお、マグネシウム含有酸化ケイ素粉末の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（Leco社製のCS400）を用いて酸素気流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例1に記載の方法に従って炭素被覆マグネシウム含有酸化ケイ素粉末のBET比表面積を測定すると共に、炭素被覆マグネシウム含有酸化ケイ素粉末から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆マグネシウム含有酸化ケイ素粉末のBET比表面積は2.1m²/gであり、負極の50サイクル後の容量維持率は81.2%であった（表2参照）。

[0102] （比較例19）

比較例7で得られたマグネシウム含有酸化ケイ素粉末をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを700℃で流通させる熱CVDに

よりマグネシウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、マグネシウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（Leco社製のCS400）を用いて酸素気流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例1に記載に方法に従って炭素被覆マグネシウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、炭素被覆マグネシウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆マグネシウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率78.3%であった（表2参照）。

実施例 19

[0103] 実施例6で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを700℃で流通させる熱CVDによりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（Leco社製のCS400）を用いて酸素気流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例1に記載に方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.3\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は83.3%であった（表2参照）。

[0104] （比較例20）

比較例8で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを700℃で流通させる熱CVDによりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。

同質量割合は、炭素濃度分析装置（L e c o社製のC S 4 0 0）を用いて酸素气流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例1に記載の方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のB E T比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のB E T比表面積は $2.2\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は81.0%であった（表2参照）。

[0105]（比較例21）

比較例9で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを700℃で流通させる熱CVDによりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（L e c o社製のC S 4 0 0）を用いて酸素气流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例1に記載の方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のB E T比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のB E T比表面積は $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は81.5%であった（表2参照）。

[0106]（比較例22）

比較例10で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを700℃で流通させる熱CVDによりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（L e c o社製のC S 4 0 0）を用いて酸素气流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量

評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例 1 に記載に方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体の B E T 比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体の B E T 比表面積は $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の 50 サイクル後の容量維持率は 80.0% であった (表 2 参照)。

[0107] (比較例 23)

比較例 11 で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを 700°C で流通させる熱 CVD によりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は 2 質量% であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置 (L e c o 社製の C S 4 0 0) を用いて酸素気流燃焼 - 赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例 1 に記載に方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体の B E T 比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体の B E T 比表面積は $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の 50 サイクル後の容量維持率は 80.2% であった (表 2 参照)。

実施例 20

[0108] 実施例 7 で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを 700°C で流通させる熱 CVD によりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は 2 質量% であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置 (L e c o 社製の C S 4 0 0) を用いて酸素気流燃焼 - 赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例 1 に記載に方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体の B E T 比表面積を測定すると共に、

炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は80.4%であった（表2参照）。

実施例 21

[0109] 実施例8で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを 700°C で流通させる熱CVDによりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（Leco社製のCS400）を用いて酸素気流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例1に記載に方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は82.0%であった（表2参照）。

実施例 22

[0110] 実施例9で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを 700°C で流通させる熱CVDによりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（Leco社製のCS400）を用いて酸素気流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例1に記載に方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のB

E T比表面積は $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は85.1%であった（表2参照）。

実施例 23

[0111] 実施例10で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを 700°C で流通させる熱CVDによりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（Leco社製のCS400）を用いて酸素気流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例1に記載に方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は80.6%であった（表2参照）。

実施例 24

[0112] 実施例11で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを 700°C で流通させる熱CVDによりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は2質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置（Leco社製のCS400）を用いて酸素気流燃焼－赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例1に記載に方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体のBET比表面積は $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の50サイクル後の容量維持率は82.3%であった（表2参照）。

実施例 25

[0113] 実施例 12 で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを 700℃ で流通させる熱 CVD によりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は 2 質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置 (Leco 社製の CS400) を用いて酸素気流燃焼-赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例 1 に記載に方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体の BET 比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体の BET 比表面積は $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の 50 サイクル後の容量維持率は 86.2% であった (表 2 参照)。

実施例 26

[0114] 実施例 13 で得られたリチウム含有酸化ケイ素粉体をロータリーキルンに仕込み、アルゴンガスとプロパンガスを 700℃ で流通させる熱 CVD によりリチウム含有酸化ケイ素粉体に対して炭素被覆処理を行った。なお、リチウム含有酸化ケイ素粉体の質量に対する炭素の質量割合は 2 質量%であった。同質量割合は、炭素濃度分析装置 (Leco 社製の CS400) を用いて酸素気流燃焼-赤外線吸収法によって二酸化炭素ガスを分析することで定量評価した炭素量の結果から算出した。そして、実施例 1 に記載に方法に従って炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体の BET 比表面積を測定すると共に、炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体から負極を製造してその負極の容量維持率を測定した。また、得られた炭素被覆リチウム含有酸化ケイ素粉体の BET 比表面積は $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、負極の 50 サイクル後の容量維持率は 83.8% であった (表 2 参照)。

[0115]

[表2]

試料番号	種類	第1原料粉体				水処理	第2原料粉体				Cu添加率 (質量%)	混合後の 処理	混合粉体			混合粉体 のO/SI (mol/mol)	反応後			C-コート の有無	BET比表面積 (m ² /g)	容量維持率 (%)
		Al濃度 (ppmw)	Fe濃度 (ppmw)	Cu濃度 (ppmw)	水処理		Al濃度 (ppmw)	Fe濃度 (ppmw)	Cu濃度 (ppmw)	種類			Al濃度 (ppmw)	Fe濃度 (ppmw)	Cu濃度 (ppmw)		Al濃度 (ppmw)	Fe濃度 (ppmw)	Cu濃度 (ppmw)			
実施例 11	低品位 Si	2000	3500	500	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	履式造粒	772	966	187	0.97	150	45	1	あり	1.9	80.5	
実施例 15	中品位 Si	1000	600	100	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	履式造粒	402	232	39	0.97	48	25	1	あり	2.1	82.5	
実施例 16	高品位 Si	480	300	50	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	履式造粒	209	121	20	0.97	24	20	2	あり	2.0	87.8	
比較例 17	高品位 Si	10	40	5	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	36	24	4	0.97	6	15	1	あり	2.1	88.9	
比較例 13	中品位 Si	1000	600	100	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	402	232	39	0.97	337	30	1	あり	1.9	78.9	
比較例 14	高品位 Si	480	300	50	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	209	121	20	0.97	205	25	2	あり	2.0	79.6	
比較例 15	高品位 Si	10	40	5	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	31	24	30004	0.97	5	14	3100	あり	2.2	87.1	
比較例 16	高品位 Si	10	40	5	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0.08	なし	35	24	804	0.97	5	15	110	あり	2.3	87.5	
比較例 17	高品位 Si + Fe ₂ O ₃	10	50040	5	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	36	18355	4	0.97	5	250	2	あり	2.1	86.4	
比較例 18	高品位 Si + Fe ₂ O ₃	10	10040	5	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	36	3730	4	0.97	5	120	1	あり	2.0	86.0	
実施例 18	中品位 Si	1000	600	100	なし	MgSiO ₃	50	15	3	0	履式造粒	495	289	39	0.97	38	27	2	あり	2.1	81.2	
比較例 19	中品位 Si	1000	600	100	なし	MgSiO ₃	50	15	3	0	なし	495	289	39	0.97	345	29	2	あり	2.0	78.3	
実施例 19	高品位 Si	10	40	5	なし	MgSiO ₃	50	15	3	0	なし	31	27	4	0.97	5	15	1	あり	2.3	85.3	
比較例 20	高品位 Si	10	40	5	なし	MgSiO ₃	50	15	3	3	なし	30	27	30004	0.97	5	14	3100	あり	2.2	81.0	
比較例 21	高品位 Si	10	40	5	なし	MgSiO ₃	50	15	3	0.08	なし	31	27	504	0.97	5	15	120	あり	2.0	81.5	
比較例 22	高品位 Si + Fe ₂ O ₃	10	50040	5	なし	MgSiO ₃	50	15	3	0	なし	31	23500	4	0.97	5	290	2	あり	2.1	80.0	
比較例 23	高品位 Si + Fe ₂ O ₃	10	10040	5	なし	MgSiO ₃	50	15	3	0	なし	31	4700	4	0.97	4	130	1	あり	2.2	80.2	
実施例 20	低品位 Si	2000	2500	500	あり	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	772	936	187	0.97	160	52	1	あり	2.1	80.4	
実施例 21	中品位 Si	1000	600	100	あり	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	402	232	39	0.97	62	39	1	あり	2.0	82.0	
実施例 22	高品位 Si	480	300	50	あり	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	209	121	20	0.97	32	25	1	あり	2.1	85.1	
実施例 23	低品位 Si	2000	2500	500	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	772	970	187	1.03	148	26	1	あり	2.0	80.8	
実施例 24	中品位 Si	1000	600	100	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	402	218	39	1.03	60	24	1	あり	2.0	82.3	
実施例 25	高品位 Si	480	300	50	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	209	114	20	1.03	27	20	1	あり	2.1	86.2	
実施例 26	中品位 Si	1000	600	100	なし	Li ₂ SiO ₃	50	15	3	0	なし	402	174	39	1.25	40	21	1	あり	1.9	85.8	

[0116] (考察)

表1および表2から明らかな通り、炭素被覆された酸化ケイ素粉体から形成された負極の方が、炭素被覆されなかった酸化ケイ素粉体よりも容量維持率が高くなった。

請求の範囲

- [請求項1] ケイ素を水に接触させた後に乾燥して水処理ケイ素を得る水処理工程と、
- (a) 前記水処理ケイ素を、(b 1) 二酸化ケイ素、(b 2) 金属ケイ酸塩および(b 3) 金属酸化物から成る群から選択される少なくとも1種の化合物と共に減圧下で加熱してガスを発生させる減圧加熱工程と、
- 前記ガスを凝華させて固体物を得る凝華工程とを備える、酸化ケイ素の製造方法。
- [請求項2] (A) ケイ素と、(B) (b 1) 二酸化ケイ素、(b 2) 金属ケイ酸塩および(b 3) 金属酸化物から成る群から選択される少なくとも1種の化合物とを含む混合物を、水を用いて粒化して粒化物を得る粒化工程と、
- 前記粒化物を減圧下で加熱して前記粒化物からガスを発生させる減圧加熱工程と、
- 前記ガスを凝華させて固体物を得る凝華工程とを備える、酸化ケイ素の製造方法。
- [請求項3] (A) ケイ素と、(B) (b 1) 二酸化ケイ素、(b 2) 金属ケイ酸塩および(b 3) 金属酸化物から成る群から選択される少なくとも1種の化合物とを、反応時の元素比O/Siが1超1.5未満の範囲内となるように耐熱容器に投入する投入工程と、
- 前記耐熱容器に投入された化合物を減圧下で加熱して前記化合物からガスを発生させる減圧加熱工程と、
- 前記ガスを凝華させて固体物を得る凝華工程とを備える、酸化ケイ素の製造方法。
- [請求項4] 前記減圧加熱工程における加熱温度を T_R とし、前記(A)ケイ素の融点を T_A とし、前記(b 1)二酸化ケイ素の融点、前記(b 2)金属ケイ酸塩の融点および前記(b 3)金属酸化物の融点の中で最も

低い融点を T_{BL} とし、前記 (b 1) 二酸化ケイ素の融点、前記 (b 2) 金属ケイ酸塩の融点および前記 (b 3) 金属酸化物の融点の中で最も高い融点を T_{BH} としたとき、 $T_A < T_{BL}$ が成立する場合、 $T_A < T_R < T_{BL}$ を満たすように T_R を設定し、 $T_{BL} < T_A < T_{BH}$ が成立する場合、 $T_{BL} < T_R < T_A$ を満たすように T_R を設定し、 $T_{BH} < T_A$ が成立する場合、 $T_{BH} < T_R < T_A$ を満たすように T_R を設定する請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の酸化ケイ素の製造方法。

[請求項5] $M_x Si O_y$ (ただし、組成式中、 M は Li , Na , K , Mg , Ca から選択される少なくとも 1 種の金属元素であり、 y は 0.5 超 1.5 未満の範囲内であり、 x/y は 0 以上 1 未満の範囲内であり、 x は 0 超である。) で表される組成を有し、

不純物としてのアルミニウム元素濃度が質量濃度で 150 ppm 以下であり、鉄元素濃度が 100 ppm 未満であり、銅元素濃度が 100 ppm 未満である、酸化ケイ素。

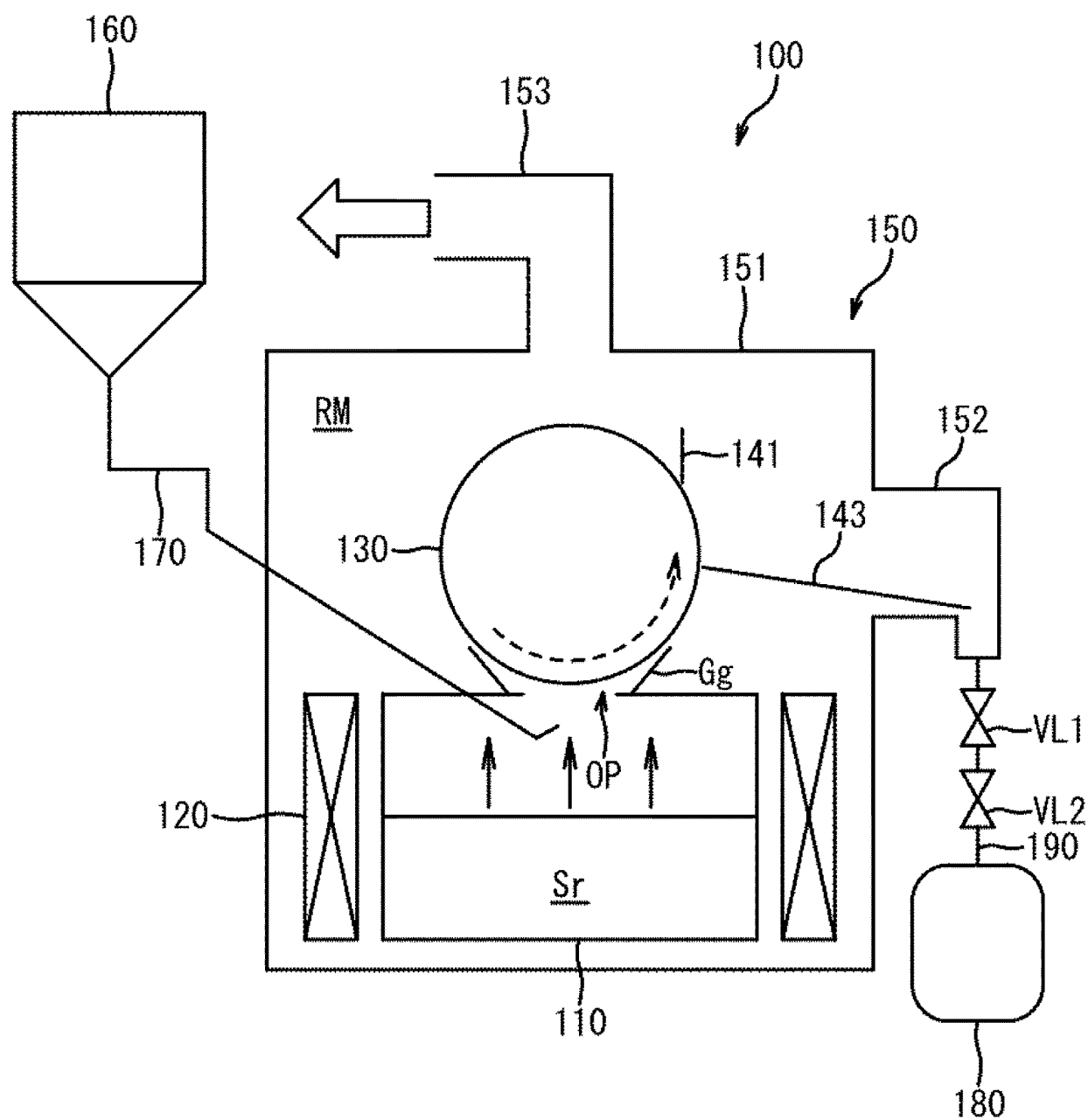
[請求項6] レーザー回折式粒度分布測定装置で測定したメディアン径が 0.5 μm 以上 30 μm 以下の範囲内である
請求項 5 に記載の酸化ケイ素。

[請求項7] 表面の少なくとも一部が導電性炭素被膜で覆われている
請求項 5 に記載の酸化ケイ素。

[請求項8] 前記酸化ケイ素の質量に対する前記導電性炭素被膜中の炭素の質量割合は 0.5 質量% 以上 20 質量% 以下の範囲内である
請求項 7 に記載の酸化ケイ素。

[請求項9] BET 比表面積が 1 m^2/g 以上 6 m^2/g 以下の範囲内である
請求項 5 に記載の酸化ケイ素。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/026221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01B 33/12</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/48</i> (2010.01)i FI: C01B33/12 A; H01M4/48; H01M4/36 C		
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) C01B33/00-33/193; H01M4/00-4/62		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-160328 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 03 June 2003 (2003-06-03) claims, paragraphs [0014]-[0016], [0031], [0032], [0034]-[0036]	1-4, 9
X		5-8
A	JP 2017-199657 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 02 November 2017 (2017-11-02) claims, paragraphs [0019], [0029]-[0032], [0056]-[0066], [0153], [0154]	1-4
X		5-9
A	JP 2013-114820 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 10 June 2013 (2013-06-10) claims, paragraphs [0027]-[0032], [0042], [0043], [0059], [0079]-[0084]	1-4, 9
X		5-8
A	WO 2018/074175 A1 (OSAKA TITANIUM TECH CO., LTD.) 26 April 2018 (2018-04-26) claims, paragraphs [0031], [0036], [0052], [0056], [0057]	1-4, 9
X		5-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 13 September 2023		Date of mailing of the international search report 26 September 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/026221

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2022-49185 A (OSAKA TITANIUM TECHNOLOGIES CO., LTD.) 29 March 2022 (2022-03-29) entire text	1-9
A	JP 2003-192327 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 09 July 2003 (2003-07-09) entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/026221

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2003-160328	A	03 June 2003	US 2003-0053945 A1 claims, paragraphs [0014]- [0016], [0031], [0032], [0034]- [0036] EP 001291321 A1 claims, paragraphs [0014]- [0016], [0031], [0032], [0034]- [0036] KR 10-2003-0021123 A CN 001407641 A	
JP	2017-199657	A	02 November 2017	(Family: none)	
JP	2013-114820	A	10 June 2013	(Family: none)	
WO	2018/074175	A1	26 April 2018	US 2019-0190023 A1 claims, paragraphs [0031], [0036], [0052], [0056], [0057] EP 3531483 A1 claims, paragraphs [0031], [0036], [0052], [0056], [0057] CN 109417168 A KR 10-2019-0029711 A	
JP	2022-49185	A	29 March 2022	(Family: none)	
JP	2003-192327	A	09 July 2003	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 33/12(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i FI: C01B33/12 A; H01M4/48; H01M4/36 C		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01B33/00-33/193; H01M4/00-4/62 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-160328 A (信越化学工業株式会社) 03.06.2003 (2003 - 06 - 03) [特許請求の範囲]、[0014] ~ [0016]、[0031] ~ [0032]、[0034] ~ [0036]	1-4, 9
X		5-8
A	JP 2017-199657 A (信越化学工業株式会社) 02.11.2017 (2017 - 11 - 02) [特許請求の範囲]、[0019]、[0029] ~ [0032]、[0056] ~ [0066]、[0153] ~ [0154]	1-4
X		5-9
A	JP 2013-114820 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 10.06.2013 (2013 - 06 - 10) [特許請求の範囲]、[0027] ~ [0032]、[0042]、[0043]、[0059]、[0079] ~ [0084]	1-4, 9
X		5-8
A	WO 2018/074175 A1 (株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ) 26.04.2018 (2018 - 04 - 26) [特許請求の範囲]、[0031]、[0036]、[0052]、[0056]、[0057]	1-4, 9
X		5-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 13.09.2023	国際調査報告の発送日 26.09.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 廣野 知子 4G 9266 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2022-49185 A (OSAKA TITANIUM TECHNOLOGIES CO LTD) 29.03.2022 (2022 - 03 - 29) 全文	1-9
A	JP 2003-192327 A (信越化学工業株式会社) 09.07.2003 (2003 - 07 - 09) 全文	1-9

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/026221

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2003-160328 A	03.06.2003	US 2003-0053945 A1 [特許請求の範囲]、 [0014] ~ [0016]、 [0031] ~ [0032]、 [0034] ~ [0036] EP 001291321 A1 [特許請求の範囲]、 [0014] ~ [0016]、 [0031] ~ [0032]、 [0034] ~ [0036] KR 10-2003-0021123 A CN 001407641 A	
JP 2017-199657 A	02.11.2017	(ファミリーなし)	
JP 2013-114820 A	10.06.2013	(ファミリーなし)	
WO 2018/074175 A1	26.04.2018	US 2019-0190023 A1 claims、 [0031]、 [0036]、 [0052]、 [0056]、 [0057] EP 3531483 A1 claims、 [0031]、 [0036]、 [0052]、 [0056]、 [0057] CN 109417168 A KR 10-2019-0029711 A	
JP 2022-49185 A	29.03.2022	(ファミリーなし)	
JP 2003-192327 A	09.07.2003	(ファミリーなし)	