(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
2012 年 11 月 22 日(22.11.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/157460 A1

(51) 国際特許分類:
H01J 9/02 (2006.01) *C01F 7/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061686

(22) 国際出願日: 2012 年 5 月 7 日(07.05.2012)

(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 2011-107904 2011 年 5 月 13 日(13.05.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(**Asahi Glass Company, Limited**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 和弘(**ITO, Kazuhiro**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 渡邉 俊成(**WATANABE, Toshinari**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 渡邉 暁(**WATANABE, Satoru**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 宮川 直通(**MIYAKAWA, Naomichi**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 伊東 忠重, 外(**ITOH, Tadashige** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号 丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ （明治安田生命ビル） １６階 Tokyo (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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

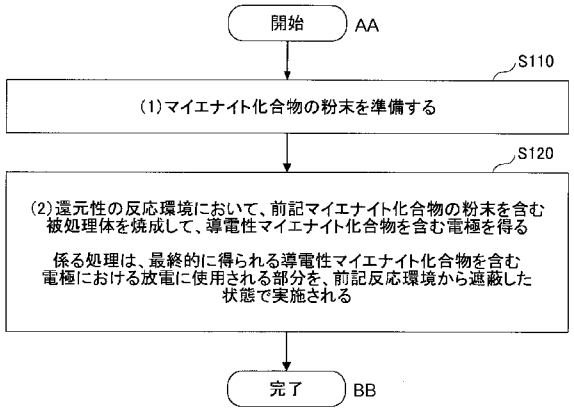
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE CONTAINING CONDUCTIVE MAYENITE COMPOUND

(54) 発明の名称 : 導電性マイエナイト化合物を含む電極の製造方法

[図1]



AA Start
S110 (1) A mayenite compound powder is prepared.
S120 (2) An electrode that contains a conductive mayenite compound is obtained by firing an object to be processed, which contains the mayenite compound powder, in a reducing reaction environment. This process is carried out, while blocking a part of the finally obtained electrode that contains a conductive mayenite compound from the reaction environment, said part being used for discharge.
BB End

(57) **Abstract**: A method for producing an electrode that contains a conductive mayenite compound, which is characterized by comprising: (1) a step for preparing a mayenite compound powder; and (2) a step for obtaining an electrode that contains a conductive mayenite compound by firing an object to be processed, which contains the mayenite compound powder, in a reducing reaction environment. The method for producing an electrode that contains a conductive mayenite compound is also characterized in that the step (2) is carried out, while blocking a part of the finally obtained electrode that contains a conductive mayenite compound from the reaction environment, said part being used for discharge.

(57) 要約: 導電性マイエナイト化合物を含む電極の製造方法であって、（１）マイエナイト化合物の粉末を準備する工程と、（２）還元性の反応環境において、前記マイエナイト化合物の粉末を含む被処理体を焼成して、導電性マイエナイト化合物を含む電極を得る工程と、を有し、前記（２）の工程は、最終的に得られる導電性マイエナイト化合物を含む電極における放電に使用される部分を、前記反応環境から遮蔽した状態で実施されることを特徴とする製造方法。

WO 2012/157460 A1

(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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 導電性マイエナイト化合物を含む電極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、導電性マイエナイト化合物を含む電極の製造方法に関する。

背景技術

[0002] マイエナイト化合物は、１２ＣａＯ・７Ａｌ$_2$Ｏ$_3$で表される代表組成を有し、三次元的に連結された直径約０．４ｎｍの空隙（ケージ）を有する特徴的な結晶構造を持つ。このケージを構成する骨格は、正電荷を帯びており、単位格子当たり１２個のケージを形成する。このケージの１／６は、結晶の電気的中性条件を満たすため、内部が酸素イオンで占められている。しかしながら、このケージ内の酸素イオンは、骨格を構成する他の酸素イオンとは化学的に異なる特性を有しており、このため、ケージ内の酸素イオンは、特にフリー酸素イオンと呼ばれている。マイエナイト化合物は、[Ｃａ$_{24}$Ａｌ$_{28}$Ｏ$_{64}$]$^{4+}$・２Ｏ$^{2-}$とも表記される（非特許文献１）。

マイエナイト化合物のケージ中のフリー酸素イオンの一部または全部を電子と置換した場合、マイエナイト化合物に導電性が付与される。これは、マイエナイト化合物のケージ内に包接された電子は、ケージにあまり拘束されず、結晶中を自由に動くことができるためである（特許文献１）。このような導電性を有するマイエナイト化合物は、特に、「導電性マイエナイト化合物」と称される。

[0003] 導電性マイエナイト化合物は、２．４ｅＶと比較的仕事関数が低く、さらに導電性を有すると言う特徴を有するため、例えば蛍光ランプ等の電極材料としての適用が期待されている。

[0004] 導電性マイエナイト化合物は、例えば、マイエナイト化合物の粉末を蓋付きカーボン容器に入れて、窒素ガス雰囲気下１３００℃で熱処理することにより製造することができる（特許文献２）。以下、これを従来方法１という。また、マイエナイト化合物の成形体をアルミニウムとともに蓋付きアルミ

ナ容器に入れ、真空中で１３００℃で熱処理することにより製造することができる（特許文献２）。以下、これを従来方法２という。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２００５／０００７４１号

特許文献2：国際公開第２００６／１２９６７４号

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Ｆ．Ｍ．Ｌｅａ，Ｃ．Ｈ．Ｄｅｓｃｈ，Ｔｈｅ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙｏｆ Ｃｅｍｅｎｔ ａｎｄ Ｃｏｎｃｒｅｔｅ，２ｎｄ ｅｄ．，ｐ．５２，Ｅｄｗａｒｄ Ａｒｎｏｌｄ＆Ｃｏ．，Ｌｏｎｄｏｎ，１９５６

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 前述のように、導電性マイエナイト化合物は、還元雰囲気において、マイエナイト化合物を含む成形体を還元焼結処理することにより製造することができる。

[0008] ここで、前述の従来方法１では、得られた導電性マイエナイト化合物の焼結体は、表面が絶縁層で覆われている。

[0009] また、前述の従来方法２では、マイエナイト化合物をアルミニウムと接触させて加熱することが必要であり、アルミニウムはその融点である６６０℃以上では液体となるため、導電性マイエナイト化合物の焼結体の表面は、アルミニウムの液体で濡れることになる。このような状態で室温まで温度を下げると、導電性マイエナイト化合物の表面にアルミニウムの固体が固着した状態となる。

[0010] 一方、マイエナイト化合物をアルミニウム固体と接触させずにアルミニウム蒸気雰囲気下で加熱すると、得られた導電性マイエナイト化合物の焼結体は、表面がカルシウムアルミネート（例えば$CaO \cdot Al_2O_3$）を含んだ酸化物の絶縁層で覆われている。この状態では、例えば、蛍光ランプ等の電極

材料としては、良好な電子放出性能が得られ難いという問題がある。従って、得られた導電性マイエナイト化合物を、例えば蛍光ランプ等の電極部材として使用するためには、使用前に、導電性マイエナイト化合物表面の絶縁層を除去して、導電性表面（活性表面）を露出させる必要がある。

[0011] しかしながら、通常の場合、導電性マイエナイト化合物表面に生成した絶縁層は、母材部分（すなわち導電性マイエナイト化合物）と強固に固着しており、絶縁層を母材から除去することは容易ではないと言う問題がある。

[0012] 本発明は、このような問題に鑑みなされたものであり、本発明では、導電性マイエナイト化合物を含む電極の表面から絶縁層を除去して活性表面を露出させる工程が不要となる、導電性マイエナイト化合物を含む電極の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明では、

導電性マイエナイト化合物を含む電極の製造方法であって、

（１）マイエナイト化合物の粉末を準備する工程と、

（２）還元性の反応環境において、前記マイエナイト化合物の粉末を含む被処理体を焼成して、導電性マイエナイト化合物を含む電極を得る工程と、

を有し、

前記（２）の工程は、最終的に得られる導電性マイエナイト化合物を含む電極における放電に使用される部分を、前記反応環境から遮蔽した状態で実施されることを特徴とする製造方法が提供される。

[0014] ここで、本発明による製造方法において、前記放電に使用される部分は、耐熱性の覆いで遮蔽されても良い。

[0015] また、本発明による製造方法において、前記放電に使用される部分は、導電性マイエナイト化合物を含む第２の部材、またはマイエナイト化合物の粉末を含む第２の成形体で遮蔽されても良い。

[0016] また、本発明による製造方法において、前記（２）の工程は、前記還元剤として、ＣＯガスおよび／またはアルミニウム源を含む反応環境下で、前記

被処理体を、１２３０℃～１４１５℃の温度範囲で５分以上保持する工程を有しても良い。

[0017] また、本発明による製造方法において、前記（２）の工程は、前記被処理体を、カーボンを含む容器中に入れた状態で行われても良い。

[0018] また、本発明による製造方法において、前記（２）の工程は、前記被処理体および前記アルミニウム源を、カーボンを含む容器に入れた状態で行われても良い。

発明の効果

[0019] 本発明では、導電性マイエナイト化合物を含む電極の表面から絶縁層を除去して活性表面を露出させる工程が不要となる、導電性マイエナイト化合物を含む電極の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明による導電性マイエナイト化合物を含む電極の製造方法の一例を示したフロー図である。

[図2]被処理体の「放電相当部分」を反応環境から遮蔽するための構成の一例を模式的に示した図である。

[図3]被処理体の「放電相当部分」を反応環境から遮蔽するための構成の一例を模式的に示した図である。

[図4]被処理体の「放電相当部分」を反応環境から遮蔽するための構成の一例を模式的に示した図である。

[図5]実施例１に使用した成形体Ｃ１の形状を概略的に示した図である。

[図6]実施例１に使用した成形体Ｄ１の形状を概略的に示した図である。

[図7]実施例１に使用した処理装置の構成を概略的に示した図である。

[図8]実施例１における焼結体Ｇ１の本体部５１０の表面ＳＥＭ写真である。

[図9]実施例１における焼結体Ｇ１の先端部５２０の表面ＳＥＭ写真である。

[図10]実施例２における焼結体Ｇ２の本体部５１０の表面ＳＥＭ写真である。

[図11]実施例２における焼結体Ｇ２の先端部５２０の表面ＳＥＭ写真である

。

[図12]実施例３における焼結体Ｇ３の内側面６２０の表面ＳＥＭ写真である。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明では、

導電性マイエナイト化合物を含む電極の製造方法であって、

（１）マイエナイト化合物の粉末を準備する工程と、

（２）還元性の反応環境において、前記マイエナイト化合物の粉末を含む被処理体を焼成して、導電性マイエナイト化合物を含む電極を得る工程と、

を有し、

前記（２）の工程は、最終的に得られる導電性マイエナイト化合物を含む電極における放電に使用される部分を、前記反応環境から遮蔽した状態で実施されることを特徴とする製造方法が提供される。

[0022] ここで、本願において、「マイエナイト化合物」とは、ケージ（籠）構造を有する$12CaO \cdot 7Al_2O_3$（以下「Ｃ１２Ａ７」ともいう）およびＣ１２Ａ７と同等の結晶構造を有する化合物（同型化合物）の総称である。

[0023] また、本願において、「導電性マイエナイト化合物」とは、ケージ中に含まれる「フリー酸素イオン」の一部もしくは全てが電子で置換された、電子密度が$1.0\times10^{18}cm^{-3}$以上のマイエナイト化合物を表す。

[0024] 従って、「マイエナイト化合物」には、「導電性マイエナイト化合物」および「非導電性マイエナイト化合物」が含まれる。

[0025] なお、一般に、導電性マイエナイト化合物の電子密度は、マイエナイト化合物の電子密度により、２つの方法で測定される。電子密度は、$1.0\times10^{18}cm^{-3}$～$3.0\times10^{20}cm^{-3}$未満の場合、導電性マイエナイト化合物粉末の拡散反射を測定し、クベルカムンク変換させた吸収スペクトルの２．８ｅＶ（波長４４３ｎｍ）の吸光度（クベルカムンク変換値）から算出される。この方法は、電子密度とクベルカムンク変換値が比例関係になることを利用している。以下、検量線の作成方法について説明する。

[0026] 電子密度の異なる試料を４点作成しておき、それぞれの試料の電子密度を、電子スピン共鳴（ＥＳＲ）のシグナル強度から求めておく。ＥＳＲで測定できる電子密度は、１．０×１０^{14}ｃｍ$^{-3}$～１．０×１０^{19}ｃｍ$^{-3}$程度である。クベルカムンク値とＥＳＲで求めた電子密度をそれぞれ対数でプロットすると比例関係となり、これを検量線とした。すなわち、この方法では、電子密度が１．０×１０^{19}ｃｍ$^{-3}$～３．０×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$では検量線を外挿した値である。

[0027] 電子密度は、３．０×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$～２．３×１０^{21}ｃｍ$^{-3}$の場合、導電性マイエナイト化合物粉末の拡散反射を測定し、クベルカムンク変換させた吸収スペクトルのピークの波長（エネルギー）から換算される。関係式は下記の式を用いた：

$$n = (-(E_{sp} - 2.83)/0.199)^{0.782}$$

ここで、ｎは電子密度（ｃｍ$^{-3}$）、E_{sp}はクベルカムンク変換した吸収スペクトルのピークのエネルギー（ｅＶ）を示す。

また、本発明において、導電性マイエナイト化合物は、カルシウム（Ｃａ）、アルミニウム（Ａｌ）および酸素（Ｏ）からなるＣ１２Ａ７結晶構造を有している限り、カルシウム（Ｃａ）、アルミニウム（Ａｌ）および酸素（Ｏ）の中から選ばれた少なくとも１種の原子の一部が、他の原子や原子団に置換されていても良い。例えば、カルシウム（Ｃａ）の一部は、マグネシウム（Ｍｇ）、ストロンチウム（Ｓｒ）、バリウム（Ｂａ）、リチウム（Ｌｉ）、ナトリウム（Ｎａ）、クロム（Ｃｒ）、マンガン（Ｍｎ）、セリウム（Ｃｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）および銅（Ｃｕ）からなる群から選択される１以上の原子で置換されていても良い。また、アルミニウム（Ａｌ）の一部は、シリコン（Ｓｉ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、ホウ素（Ｂ）、ガリウム（Ｇａ）、マグネシウム（Ｍｇ）、チタン（Ｔｉ）、マンガン

（Ｍｎ）、鉄（Ｆｅ）、セリウム（Ｃｅ）、プラセオジウム（Ｐｒ）、スカンジウム（Ｓｃ）、ランタン（Ｌａ）、イットリウム（Ｙ）、ヨーロピウム（Ｅｕ）、イットリビウム（Ｙｂ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）およびテリビウム（Ｔｂ）からなる群から選択される１以上の原子で置換されても良い。また、ケージの骨格の酸素は、窒素（Ｎ）などで置換されていても良い。

[0028] 本発明では、高温の還元性反応環境において、マイエナイト化合物を含む被処理体を熱処理して、導電性マイエナイト化合物を含む電極を製造する際に、被処理体において、将来電極として使用された場合、放電に使用されることになる部分（以下、「放電相当部分」と称する）を、反応環境から遮蔽した状態で、被処理体の熱処理が実施されるという特徴を有する。

[0029] ここで、本願において、「還元性（の）反応環境」とは、反応環境中の酸素分圧が10^{-3}Ｐａ以下の雰囲気の総称を意味する。酸素分圧は、例えば10^{-5}Ｐａ以下であり、10^{-10}Ｐａ以下であることが好ましく、10^{-15}Ｐａであることがより好ましい。

[0030] また、還元性反応環境は、前記酸素分圧条件を満たす不活性ガス雰囲気、または減圧環境（例えば圧力が１００Ｐａ以下の真空環境）であっても良い。例えば、「還元性反応環境」は、ＣＯ（一酸化炭素）ガスを含む雰囲気であっても良い。

[0031] このような製造方法では、熱処理の際に、被処理体の放電相当部分が直接、反応環境に晒されることが回避される。従って、放電相当部分の表面に、母材（導電性マイエナイト化合物）に強固に固着した、例えばアルミナ等の絶縁層が生成されることを有意に抑制することができる。

[0032] なお、本発明のように放電相当部分を反応環境から遮蔽した状態で、被処理体の熱処理を実施した場合であっても、放電相当部分に絶縁層が形成されていないことを除き、従来の方法で得られる導電性マイエナイト化合物を含む部材と同様の部材を得ることができる。すなわち、熱処理後には、放電相当部分を含む全体にわたって、導電性マイエナイト化合物が均一に構成され

た部材を得ることができる。

[0033] 本発明による製造方法では、導電性マイエナイト化合物を含む部材が得られた後に、研磨処理等により、絶縁層を除去する工程が不要となる。このため、得られた部材を、そのまま蛍光ランプ等の電極として使用することが可能となり、製造工程を有意に簡略化させることが可能となる。

[0034] なお、本願において、導電性マイエナイト化合物を含む部材の活性表面が露出したことの確認は、テスターを用いて、部材の表面の電気抵抗を測定することにより、容易に判断することができる。すなわち、テスターによる測定において、テスターの端子間を５ｍｍ以下としたときに、電気抵抗値が４０ＭΩ以下の場合には、導電性マイエナイト化合物を含む部材の活性表面が露出しており、抵抗値が４０ＭΩよりも大きい場合には、導電性マイエナイト化合物を含む部材の活性表面が露出していないと判断することができる。

[0035] （本発明による導電性マイエナイト化合物を含む電極の製造方法）

以下、図面を参照して、本発明の製造方法について、詳しく説明する。

[0036] 図１には、本発明による導電性マイエナイト化合物を含む電極の製造方法を示す。

[0037] 図１に示すように、本発明による製造方法は、

（１）マイエナイト化合物の粉末を準備する工程（工程Ｓ１１０）と、

（２）還元性の反応環境において、前記マイエナイト化合物の粉末を含む被処理体を焼成して、導電性マイエナイト化合物を含む電極を得る工程であって、係る工程は、最終的に得られる導電性マイエナイト化合物を含む電極における放電に使用される部分を、前記反応環境から遮蔽した状態で実施される、工程（工程Ｓ１２０）と、

を有する。以下、それぞれの工程について説明する。

[0038] （工程Ｓ１１０：粉末調製工程）

まず、マイエナイト化合物粉末を合成するための原料粉末が調合される。

[0039] 原料粉末は、カルシウム（Ｃａ）とアルミニウム（Ａｌ）の割合が、$CaO:Al_2O_3$に換算したモル比で、１２．６：６．４～１１．７：７．３と

なるように調合される。ＣａＯ：Al_2O_3（モル比）は、約１２：７であることが好ましい。

[0040] なお、原料粉末に使用される化合物は、前記割合が維持される限り、特に限られない。

[0041] 原料粉末は、カルシウムアルミネートを含むか、または、カルシウム化合物、アルミニウム化合物、およびカルシウムアルミネートからなる群から選定された少なくとも２つを含むことが好ましい。原料粉末は、例えば、カルシウム化合物とアルミニウム化合物とを含む混合粉末であっても良い。原料粉末は、例えば、カルシウム化合物とカルシウムアルミネートとを含む混合粉末であっても良い。また、原料粉末は、例えば、アルミニウム化合物とカルシウムアルミネートとを含む混合粉末であっても良い。また、原料粉末は、例えば、カルシウム化合物と、アルミニウム化合物と、カルシウムアルミネートとを含む混合粉末であっても良い。さらに、原料粉末は、例えば、カルシウムアルミネートのみを含む混合粉末であっても良い。

[0042] カルシウム化合物としては、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸水素カルシウム、硫酸カルシウム、メタリン酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、酢酸カルシウム、硝酸カルシウム、およびハロゲン化カルシウムなどが挙げられる。これらの中では、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、および水酸化カルシウムが好ましい。

[0043] アルミニウム化合物としては、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、およびハロゲン化アルミニウムなどが挙げられる。これらの中では、水酸化アルミニウムおよび酸化アルミニウムが好ましい。

[0044] 次に、原料粉末が高温に保持され、マイエナイト化合物が合成される。合成は、不活性ガス雰囲気下や真空下で行ってもよいが、大気下で行うことが好ましい。合成温度は、特に限られないが、例えば、１２００℃～１４１５℃の範囲であり、１２５０℃～１４００℃の範囲であることが好ましく、１３００℃～１３５０℃の範囲であることがより好ましい。１２００℃～１４

１５℃の温度範囲で合成した場合、Ｃ１２Ａ７の結晶構造を多く含むマイエナイト化合物が得られ易くなる。合成温度が低すぎると、Ｃ１２Ａ７結晶構造が少なくなるおそれがある。一方、合成温度が高すぎると、マイエナイト化合物の融点を超えるため、Ｃ１２Ａ７の結晶構造が少なくなるおそれがある。

[0045] 高温の保持時間は、特に限られず、これは、合成量および保持温度等によっても変動する。保持時間は、例えば、１時間～１２時間である。保持時間は、例えば、２時間～１０時間であることが好ましく、４時間～８時間であることがより好ましい。原料粉末を１時間以上、高温で保持することにより、固相反応が十分に進行し、均質なマイエナイト化合物を得ることができる。

[0046] 合成により得られるマイエナイト化合物は、一部または全てが焼結した塊状である。塊状のマイエナイト化合物は、スタンプミル等で、例えば、５ｍｍ程度の大きさまで粉砕処理される。さらに、自動乳鉢や乾式ボールミルで、平均粒径が１０μｍ～１００μｍ程度まで粉砕処理が行われる。ここで、「平均粒径」は、レーザ回折散乱法で測定して得た値を意味するものとする。以下、粉末の平均粒径は、同様の方法で測定した値を意味するものとする。

[0047] さらに微細で均一な粉末を得たい場合は、例えば、$C_nH_{2n+1}OH$（ｎは３以上の整数）で表されるアルコール（例えば、イソプロピルアルコールを溶媒として用いた、湿式ボールミル、または循環式ビーズミルなどを用いることにより、粉末の平均粒径を０．５μｍ～５０μｍまで微細化することができる。

[0048] 以上の工程により、マイエナイト化合物の粉末が調製される。

[0049] 粉末として調整されるマイエナイト化合物は、導電性マイエナイト化合物であってもよい。導電性マイエナイト化合物は非導電性の化合物より粉砕性に優れるからである。なお、導電性マイエナイト化合物の粉末を用いても、後の工程において被処理体（特に成形体）を調整する際に、酸化され導電性

のないマイエナイト化合物となる場合がある。

[0050] 導電性マイエナイト化合物の合成方法は、特に限定されないが、下記の方法が挙げられる。例えば、マイエナイト化合物を蓋付きカーボン容器中に入れて、１６００℃で熱処理して作製する方法（国際公開第２００５／０００７４１号）、マイエナイト化合物を蓋付きカーボン容器に入れて、窒素中１３００℃で熱処理して作製する方法（国際公開第２００６／１２９６７４号）、炭酸カルシウム粉末と酸化アルミニウム粉末から作られる、カルシウムアルミネートなどの粉末を蓋付きカーボン坩堝に入れて、窒素中１３００℃で熱処理して作製する方法（国際公開第２０１０／０４１５５８号）、炭酸カルシウム粉末と酸化アルミニウム粉末を混合した粉末を、蓋付きカーボン坩堝に入れて、窒素中１３００℃で熱処理して作製する方法（特開２０１０－１３２４６７号公報）などがある。

[0051] 導電性マイエナイト化合物の粉砕方法は、上記マイエナイト化合物の粉砕方法と同様である。

[0052] 以上の工程により、導電性マイエナイト化合物の粉末が調整される。なお、マイエナイト化合物と導電性マイエナイト化合物の混合粉末を用いても良い。

[0053] （工程Ｓ１２０：加熱処理工程）

次に、以下に示すように、得られたマイエナイト化合物の粉末を含む被処理体を還元性の反応環境において、高温に保持することにより、マイエナイト化合物粉末が焼結されるとともに、マイエナイト化合のケージ中の酸素イオンが電子と置換（還元）され、導電性マイエナイト化合物が製造される。

[0054] マイエナイト化合物の粉末を含む被処理体としては、工程Ｓ１１０で調製した粉末をそのまま使用しても良い。ただし、通常の場合、被処理体としては、工程Ｓ１１０で調製したマイエナイト化合物の粉末を含む成形体が使用される。

[0055] 成形体の形成方法は、特に限られず、従来の各種方法を用いて、成形体を形成しても良い。例えば、成形体は、工程Ｓ１１０で調製した粉末、または

該粉末を含む混練物からなる成形材料の加圧成形により、調製しても良い。

[0056] 成形材料には、必要に応じて、バインダ、潤滑剤、可塑剤または溶媒が含まれる。バインダとしては、例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリビニルブチラール、ＥＶＡ（エチレンビニルアセテート）樹脂、ＥＥＡ（エチレンエチルアクリレート）樹脂、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂（ニトロセルロース、エチルセルロース）、ポリエチレンオキシド、などが使用できる。潤滑剤としてワックス類やステアリン酸が使用できる。可塑剤としてフタル酸エステルが使用できる。溶媒としては、トルエン、キシレンのような芳香族化合物、酢酸ブチル、テルピネオール、ブチルカルビトールアセテート、化学式$C_nH_{2n+1}OH$（ｎ＝１～４）で表されるアルコール（例えばイソプロピルアルコール）等が使用できる。溶媒として水を使用すると、マイエナイト化合物が水和による化学反応を起こすため、安定したスラリーが得られないおそれがある。ｎ＝１、２のアルコール（例えばエタノール）も水和しやすい傾向があり、ｎ＝３、４のアルコールが好ましい。

[0057] 成形材料をシート成形、押出成形、または射出成形することにより、成形体を得ることができる。ニアネットシェイプ成形が可能である、すなわち、最終製品に近い形状を生産性よく製造可能であることから、射出成形が好ましい。

[0058] 射出成形では、予めマイエナイト化合物の粉末とバインダを加熱混練して成形材料を用意し、この成形材料を射出成形機へ投入して、所望の形状の成形体を得ることができる。例えば、マイエナイト化合物の粉末をバインダと加熱混練し、冷却することで、大きさ１ｍｍ～１０ｍｍ程度のペレットまたは粉末状の成形材料を得る。加熱混練では、ラボプラストミルなどが用いられ、せん断力により粉末の凝集がほぐれ、粉末の１次粒子にバインダがコーティングされる。この成形材料を射出成型機に投入し、１２０℃～２５０℃に加熱してバインダに流動性を発現させる。金型は予め５０℃～８０℃で加熱しておき、３ＭＰａ～１０ＭＰａの圧力で金型へ材料を注入することで、所望の成形体を得ることができる。

[0059] あるいは、前述の調製した粉末または混練物を金型に入れ、この金型を加圧することにより、所望の形状の成形体を形成しても良い。金型の加圧には、例えば、等方静水圧プレス（ＣＩＰ）処理を利用しても良い。ＣＩＰ処理の際の圧力は、特に限られないが、例えば、５０ＭＰａ～２００ＭＰａの範囲である。

[0060] また、成形体を調製した場合であって、成形体が溶媒を含む場合は、予め成形体を５０℃～２００℃の温度範囲で２０分～２時間程度保持し、溶媒を揮発させて除去しても良い。また、成形体がバインダを含む場合は、予め成形体を２００～８００℃の温度範囲で３０分～６時間程度保持し、または５０℃／時間で昇温し、バインダを除去することが好ましい。

あるいは、両者の処理を同時に行っても良い。

[0061] 次に、成形体などの被処理体が加熱処理される。また、これにより、マイエナイト化合物が還元され、導電性マイエナイト化合物が生成される。

[0062] ここで、前述のように、本発明では、加熱処理は、最終的に得られる導電性マイエナイト化合物を含む電極における「放電相当部分」を、反応環境から遮蔽した状態で実施されると言う特徴を有する。

[0063] このため、本発明による製造方法では、熱処理の際に、被処理体の放電相当部分が直接反応環境に晒されることを回避することができる。また、これにより、放電相当部分の表面に、母材（導電性マイエナイト化合物）に強固に固着した、例えばアルミナ等の絶縁層が生成されることを有意に抑制することができる。さらに、本発明による製造方法では、得られた導電性マイエナイト化合物を含む部材を、そのまま蛍光ランプ等の電極として使用することが可能となり、製造工程を有意に簡略化させることが可能となる。

[0064] なお、被処理体の形状は、特に限られず、被処理体は、例えばカップ状、円柱状（先端が円錐状のものを含む）、円錐状、および短冊状等であっても良い。

[0065] 被処理体は、３００μｍ以上の厚みを有することが好ましく、５００μｍ以上がより好ましく、１ｍｍ以上が特に好ましい。被処理体が円柱状の場合

、直径は２ｍｍ～５ｍｍ、長さは１０ｍｍ～２０ｍｍが好ましい。被処理体がカップ状の場合、外径は２ｍｍ～５ｍｍ、内径は１ｍｍ～４ｍｍ、長さは１０ｍｍ～２０ｍｍ、カップの底の厚みは２ｍｍ～８ｍｍが好ましい。被処理体が円柱と円錐が合わさったペンシル形状の場合、円柱部の直径は２ｍｍ～５ｍｍ、円柱部の長さは２ｍｍ～１０ｍｍ、円錐部の長さは２ｍｍ～１０ｍｍが好ましい。

[0066] また、被処理体の「放電相当部分」を、反応環境から遮蔽する方法は、特に限られない。例えば、耐熱性の蓋状部材およびカップ状部材等を遮蔽部材として使用して、被処理体の「放電相当部分」を反応環境から遮蔽しても良い。この場合、遮蔽部材は、該遮蔽部材自身が還元剤の供給源となることのない限り、耐熱性を有するいかなる材質で構成されても良い。遮蔽部材は、アルミナおよびジルコニア等のセラミックスで構成されても良い。また、遮蔽部材には、例えば、（導電性）マイエナイト化合物を使用しても良い。

[0067] 図２～図４には、被処理体の「放電相当部分」を反応環境から遮蔽するための構成の一例を模式的に示す。

[0068] 図２に示す例では、被処理体２００は、開放された上面２１０と、底面２２０と、側面２３０とを有するカップ状の形状を有する。この被処理体２００が熱処理を経て、導電性マイエナイト化合物を含む電極が形成された際には、側面２３０の内面が放電領域となる。すなわち、被処理体２００の側面２３０の内面が放電相当部分２４０に対応する。

[0069] また、図２の例では、被処理体２００の上面２１０に遮蔽部材２７０が設置され、この遮蔽部材２７０により、放電相当部分２４０が反応環境２８０から遮蔽される。

[0070] ここで、被処理体２００がマイエナイト化合物を含む成形体である場合、遮蔽部材２７０として、被処理体２００の一部を利用しても良い。例えば、カップ状の成形体の開放面を、成形体自身で封止することにより、成形体のカップの内面、すなわち「放電相当部分」を反応環境から遮蔽することが可能となる。なお、その場合、最終的に、得られた焼結体の封止部を開放して

、放電領域を露出させる必要がある。

[0071] 一方、図３に示す例では、被処理体３００は、上部に円錐部分３４０を有する略円柱状の形状を有する。この被処理体３００が熱処理を経て、導電性マイエナイト化合物を含む電極が形成された際には、円錐部分３４０の表面が放電領域となる。すなわち、円錐部分３４０が放電相当部分３４０に対応する。

[0072] また、図３の例では、被処理体３００に、円錐部分３４０を覆うようにして、遮蔽部材３７０が設置され、この遮蔽部材３７０により、放電相当部分３４０が反応環境３８０から遮蔽される。

[0073] さらに、図４に示す例では、複数の被処理体４００Ａ～４００Ｄを含む組立体４０１が構成される。各被処理体４００Ａ～４００Ｄは、図２に示したようなカップ状の形状を有し、それぞれ、開放された上面４１０Ａ～４１０Ｄと、底面４２０Ａ～４２０Ｄと、側面４３０Ａ～４３０Ｄとを有する。

[0074] 各被処理体４００が熱処理を経て、導電性マイエナイト化合物を含む電極が形成された際には、側面４３０Ａ～４３０Ｄの内面が放電領域となる。すなわち、被処理体４００Ａ～４００Ｄの側面４３０Ａ～４３０Ｄの内面が放電相当部分４４０Ａ～４４０Ｄに対応する。

[0075] 組立体４０１は、各被処理体４００Ａ～４００Ｄを順次積層することにより構成される。すなわち、第１の被処理体４００Ａの上面４１０Ａ上には、第２の被処理体４００Ｂが、第１の被処理体４００Ａの上面４１０Ａと第２の被処理体４００Ｂの底面４２０Ｂとが接するようにして配置される。また、第２の被処理体４００Ｂの上面４１０Ｂ上には、第３の被処理体４００Ｃが、第２の被処理体４００Ｂの上面４１０Ｂと第３の被処理体４００Ｃの底面４２０Ｃとが接するようにして配置され、以下同様に配置される。なお、第４の被処理体４００Ｄの上面４１０Ｄ上には、遮蔽部材４７０が設置される。

[0076] すなわち、この構成では、一つの被処理体の放電相当部分４４０Ａ～４４０Ｃは、直上に配置された別の被処理体を遮蔽部材として利用することによ

り、反応環境４８０側から遮蔽される。

[0077] このような組立体４０１では、複数の被処理体（４００Ａ～４００Ｄ）をまとめて、加熱処理を一度に行うことが可能となるため、電極の生産性が著しく向上する。

[0078] なお、図２～図４に示した構成は、単なる一例に過ぎず、その他の構成により、被処理体の「放電相当部分」を反応環境から遮蔽しても良いことは、当業者には明らかであろう。

[0079] 次に、「放電相当部分」が反応環境から遮蔽された状態で、成形体などの被処理体が加熱処理される。これにより、被処理体に含まれるマイエナイト化合物が還元、焼結され、導電性マイエナイト化合物を含む電極が製造される。

[0080] なお、加熱処理の方法は、複数存在するため、以下、代表的な２通りの加熱処理方法のそれぞれについて、説明する。

[0081] （第１の加熱処理方法）

第１の加熱処理方法では、加熱処理は、１２３０℃～１４１５℃の高温の還元性反応環境で行われる。

[0082] 前述のように、「還元性反応環境」は、不活性ガス雰囲気、または減圧環境（例えば圧力が１００Ｐａ以下の真空環境）であっても良い。

[0083] ここで、第１の加熱処理方法では、ＣＯ（一酸化炭素）ガスを還元剤として利用する。ＣＯガスは、被処理体の置かれる環境に外部から供給しても良い。被処理体をカーボンを含む容器に配置しても良い。カーボン製シートを環境中に配置しても良く、カーボン製容器（特に蓋付きカーボン製容器）を用いることが好ましい。

[0084] カーボン製容器を使用した場合、被処理体の高温保持中に、カーボン製容器側からＣＯガスが生じる。従って、マイエナイト化合物のケージ内のフリー酸素イオンは、ＣＯガスと以下の反応式に従って反応する：

$$O^{2-} + CO \rightarrow CO_2 + 2e^- \quad （1）式$$

これにより、マイエナイト化合物のケージ中に電子を導入することができる。

[0085] 被処理体を保持する温度は、１２３０℃～１４１５℃の範囲であり、特に、１２５０℃～１３８０℃の範囲であることが好ましく、１３００℃～１３６０℃の範囲であることがより好ましい。処理温度が１２３０℃よりも低い場合、マイエナイト化合物に十分な導電性を付与することができないおそれがある。また、処理温度が１４１５℃よりも高い場合、組立体中のマイエナイト化合物の溶融が進行し、被処理体の形状が維持できなくなるおそれがある。

[0086] 高温での保持時間は、５分～４８時間の範囲であることが好ましく、３０分～１２時間の範囲であることがより好ましく、１時間～１０時間の範囲であることがさらに好ましい。保持時間が５分未満の場合、十分な導電性を得ることができなくなるおそれがある。また、保持時間を長くしても、特性上は特に問題はないが、作製コストを考えると、保持時間は、６時間以内が好ましい。

[0087] 以上の加熱処理により、マイエナイト化合物粉末が焼結して焼結体が形成されるとともに、マイエナイト化合物が還元され、導電性マイエナイト化合物が生成する。

[0088] （第２の加熱処理方法）

次に、第２の加熱処理方法について説明する。

[0089] 第２の加熱処理方法においても、加熱処理は、還元性反応環境下、１２３０℃～１３６０℃の温度範囲で行われる。

[0090] ただし、第２の加熱処理方法では、還元剤として、ＣＯガスに加えて、金属アルミニウム蒸気が利用される。金属アルミニウムの還元力により、多くのフリー酸素が以下の反応により置換される：

$$3O^{2-} + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 6e^- \quad （2）式$$

金属アルミニウム蒸気源は、特に限られないが、例えばアルミニウム粉末を敷き詰めて構成したアルミニウム層であっても良い。また、アルシック（ＡｌＳｉＣ）のような、金属アルミニウムと炭化ケイ素の複合材に代表される、金属アルミニウムを含んだ複合材料であっても良い。

[0091] 第２の加熱処理方法では、例えば、カーボンを含む容器内に被処理体とアルミニウム層とを配置した状態で、加熱処理が実施される。

[0092] なお、第２の加熱処理方法では、反応環境中にアルミニウムが存在する。このため、不活性ガスとして、窒素ガスを使用することは好ましくない。高温では、窒素ガスは、アルミニウムと反応して、窒化アルミニウムを生成する。このため、雰囲気中に窒素ガスが含まれる場合、この窒素によってアルミニウムが消費されてしまい、アルミニウムの還元剤としての効果が失われるからである。

[0093] 高温での保持時間は、第１の加熱処理方法と同様である。

[0094] 以上、２通りの加熱処理方法について説明した。しかしながら、これらは一例であって、その他の方法で、加熱処理を実施しても良い。特に、本発明では、還元剤として、ＣＯガスおよび金属アルミニウムの他に、あるいはこれらに加えて、例えば、金属カルシウム、および／または金属チタン等を使用することも可能である。

[0095] 以上の工程により、導電性マイエナイト化合物を含む電極を製造することができる。

[0096] なお、前述のように、加熱処理の際には、被処理体の放電相当部分は、反応環境から遮蔽される。このため、処理後に得られた電極において、放電相当部分に、母材（導電性マイエナイト化合物）に強固に固着した、例えばアルミナ等の絶縁層が生成されることが有意に抑制される。

実施例

[0097] 次に、本発明の実施例について説明する。

[0098] （実施例１）

以下の方法で、導電性マイエナイト化合物を含む電極を作製した。

[0099] （マイエナイト化合物の合成）

酸化カルシウム（ＣａＯ）：酸化アルミニウム（Al_2O_3）のモル比換算で１２：７となるように、炭酸カルシウム（$CaCO_3$）粉末３１３．５ｇと、酸化アルミニウム（Al_2O_3）粉末１８６．５ｇとを混合した。次に、この混合粉末を、大気中、３００℃／時間の昇温速度で１３５０℃まで加熱し、１３５０℃に６時間保持した。その後、これを３００℃／時間の冷却速度で降温し、約３６２ｇの白色塊体を得た。

[0100] 次に、アルミナ製スタンプミルにより、この白色塊体を大きさが約５ｍｍの破片になるよう粉砕した後、さらに、アルミナ製自動乳鉢で粗粉砕し、白色粒子（以下、粒子「Ａ１」と称する）を得た。レーザ回折散乱法（ＳＡＬＤ－２１００、島津製作所社製）により、得られた粒子Ａ１の粒度を測定したところ、平均粒径は、２０μｍであった。

[0101] 次に、粒子Ａ１を３５０ｇと、直径５ｍｍのジルコニアボール３ｋｇと、粉砕溶媒としての工業用ＥＬグレードのイソプロピルアルコール３５０ｍｌとを、２リットルのジルコニア製容器に入れ、容器にジルコニア製の蓋を載せてから、回転速度９４ｒｐｍで、１６時間、ボールミル粉砕処理を実施した。

[0102] 処理後、得られたスラリーを用いて吸引ろ過を行い、粉砕溶媒を除去した。また、残りの物質を８０℃のオーブンに入れ、１０時間乾燥させた。これにより、白色粉末（以下、粉末「Ｂ１」と称する）を得た。Ｘ線回折分析の結果、得られた粉末Ｂ１は、Ｃ１２Ａ７構造であることが確認された。また、前述のレーザ回折散乱法により得られた粉末Ｂ１の平均粒径は、３．３μｍであることがわかった。

[0103] （マイエナイト化合物の成形体の作製）

前述の方法で得られた粉末Ｂ１を７９．８ｇ、成形用バインダとしてポリエチレンオキサイドを１３．０ｇ、可塑剤としてフタル酸ジブチルを０．２ｇ、および潤滑剤としてステアリン酸を７．０ｇを混合し、この混合物を１

５０℃に加熱して混練した。得られた混練物を射出成形用の成形型に流し込み、室温まで冷却させ、成形体Ｃ１および成形体Ｄ１を得た。

[0104] 図５には、成形体Ｃ１の形状を示す。また、図６には、成形体Ｄ１の形状を示す。

[0105] 図５に示すように、成形体Ｃ１は、本体部５１０および先端部５２０を有する。本体部５１０は、直径が３．４ｍｍφで全長が６ｍｍの円柱状形状を有する。また、本体部５１０の一端に設けられた先端部５２０は、全長が３ｍｍである。

[0106] 図６に示すように、成形体Ｄ１は、外径３．４ｍｍφ、内径２．８ｍｍφ、全長１５ｍｍのカップ状の形状を有する。カップの深さは、１０ｍｍである。以下、成形体Ｄ１の外側の側面を、外側面６１０と称し、内側の側面を内側面６２０と称する。

[0107] （脱バインダ処理）

次に、以下の手順で、成形体Ｃ１およびＤ１の脱バインダ処理を行った。

[0108] 成形体Ｃ１およびＤ１をアルミナ板上に置いた状態で電気炉内に設置し、大気中、４０分間で２００℃まで加熱した。その後、さらに８時間で６００℃まで加熱した後、２時間で室温まで冷却させた。これにより、それぞれ、脱脂体Ｅ１および脱脂体Ｆ１を得た。

[0109] （導電性マイエナイト化合物の作製）

次に、図７に示す装置を使用して脱脂体Ｅ１および脱脂体Ｆ１を高温で焼成処理し、導電性マイエナイト化合物部材を作製した。

[0110] 図７には、脱脂体１および脱脂体Ｆ１の焼成処理に使用した装置を示す。

[0111] 図７に示すように、この装置７００は、アルミナ製の蓋７１５付きのアルミナ容器７１０と、カーボン製の蓋７３５付きの第１のカーボン容器７３０と、カーボン製の蓋７５５付きの第２のカーボン容器７５０と、を備える。また、アルミナ容器７１０の底部には、３ｇの金属アルミニウム粉末が敷き詰められて構成されたアルミニウム層７２０が配置されている。アルミニウム層７２０は、装置７００が高温になった際に、アルミニウム蒸気を発生す

るアルミニウム蒸気ソースとなる。

[0112] アルミナ容器７１０は、外径４０ｍｍ×内径３８ｍｍ×高さ４０ｍｍの略円筒状の形状を有する。また、第１のカーボン容器７３０は、外径６０ｍｍ×内径５０ｍｍ×高さ６０ｍｍの略円筒状の形状を有し、第２のカーボン容器７５０は、外径８０ｍｍ×内径７０ｍｍ×高さ７５ｍｍの略円筒状の形状を有する。

[0113] この装置７００は、以下のように使用した。

[0114] まず、前述の脱脂体Ｆ１上に脱脂体Ｅ１を重ねて、組立体７９０を形成した。この際には、脱脂体Ｅ１の先端部５２０が、脱脂体Ｆ１のカップ内に収まるようにして、脱脂体Ｆ１上に脱脂体Ｅ１を設置した。

[0115] 次に、この組立体７９０を、脱脂体Ｆ１が下側となるようにして、アルミナ容器７１０内に配置した。この際には、アルミニウム層７２０の上に、２つの同一形状のアルミナブロック７２５を配置し、さらにこのアルミナブロック７２５の上に、厚さが１ｍｍのアルミナ板７２８を配置した。このアルミナ板７２８の上に、組立体７９０を配置した後、アルミナ容器７１０上に蓋７１５を被せた。この状態では、組立体７９０は、アルミニウム層７２０とは直接接触しない。

[0116] 次に、この装置７００を、雰囲気調整可能な電気炉内に設置した。また、ロータリーポンプおよびメカニカルブースターポンプを用いて、炉内を真空引きした。その後、炉内の圧力が５Ｐａ以下になってから、装置７００の加熱を開始し、３００℃／時間の昇温速度で１２５０℃まで加熱した。装置７００をこの温度で６時間保持した後、３００℃／時間の降温速度で室温まで冷却させた。

[0117] この処理により、組立体７９０が焼結され焼結体が得られた。得られた焼結体を、元の脱脂体Ｅ１に相当する部分と、元の脱脂体Ｆ１に相当する部分に分離した。これにより、ほぼ図５に示した形状の焼結体Ｇ１、およびほぼ図６に示した形状を有する焼結体Ｈ１が得られた。

[0118] 焼結体Ｇ１において、円柱部は直径が２．８ｍｍφで全長が５．０ｍｍ、

円錐部は全長が２．５ｍｍであった。焼結体Ｈ１は、外径２．８ｍｍφ、内径２．３ｍｍφ、全長１２．５ｍｍ、深さ８．４ｍｍであった。

[0119] （評価）

テスターを用いて、焼結体Ｇ１の本体部（以下、「（焼結体Ｇ１の）本体部５１０」と称する）の表面の導電性を調べたところ、抵抗値は、いずれの箇所でも、測定不可能な程の高い値であった。一方、焼結体Ｇ１の先端部５２０（以下、「（焼結体Ｇ１の）先端部５２０」と称する）の表面の導電性を調べたところ、抵抗値は、いずれの箇所でも、１０Ω程度であり、先端部５２０の表面は、導電性を有することがわかった。

[0120] 同様に、テスターを用いて、焼結体Ｈ１の外側面（以下、「（焼結体Ｈ１の）外側面６１０」と称する）の表面の導電性を調べたところ、抵抗値は、いずれの箇所でも、測定不可能な程の高い値であった。一方、焼結体Ｈ１の内側面（以下、「（焼結体Ｈ１の）内側面６２０」と称する）の表面の導電性を調べたところ、抵抗値は、いずれの箇所でも、１０Ω程度であり、内側面６２０の表面は、導電性を有することがわかった。

[0121] 次に、焼結体Ｇ１の本体部５１０および先端部５２０の表面をＳＥＭで観察した。

[0122] 図８～図９には、ＳＥＭ観察結果（ＳＥＭ写真）を示す。

[0123] 図８は、焼結体Ｇ１の本体部５１０における表面ＳＥＭ写真であり、図９は、焼結体Ｇ１の先端部５２０における表面ＳＥＭ写真である。

[0124] 図８および図９の比較から、焼結体Ｇ１の本体部５１０と先端部５２０とでは、表面の組織形態が大きく異なることがわかった。また、焼結体Ｇ１の本体部５１０の内面のＳＥＭ観察結果から、焼結体Ｇ１の先端部５２０の表面の組織形態は、焼結体Ｇ１の本体部５２０の内部の組織形態と近いことがわかった。

[0125] 次に、焼結体Ｇ１の先端部５２０の表面をＥＤＸ分析した。分析の結果、焼結体Ｇ１の先端部５２０の表面におけるＣａ：Ａｌ比は、モル比で１２：１３．８であった。これは、ＣａＯ：Al_2O_3に換算すると、約１２：６．

９となり、マイエナイト化合物の化学量論比とほぼ一致することから、焼結体Ｇ１の先端部５２０の表面には、導電性マイエナイト化合物が露出していることが確認された。

[0126] なお、焼結体Ｇ１の物性を評価するため、焼結体Ｇ１の内側部分をアルミナ製の乳鉢で粗粉砕した。得られた粉末は、Ｘ線回折分析の結果、Ｃ１２Ａ７構造だけを有することがわかった。また、得られた粉末の光拡散反射スペクトルのピーク位置から求めた電子密度は、１．６×$10^{21}$$cm^{-3}$であり、導電率は、１７Ｓ／ｃｍであった。このことから、焼結体Ｇ１は、全体が導電性マイエナイト化合物で構成されていることが確認された。

[0127] なお、焼結体Ｈ１においても同様の評価を行った。その結果、焼結体Ｈ１の内側部６２０の表面には、導電性マイエナイト化合物が露出していることが確認された。

[0128] （実施例２）

前述の実施例１と同様の方法により、導電性マイエナイト化合物部材を作製した。ただし、この実施例２では、前述の（導電性マイエナイト化合物の作製）の工程の一部が実施例１の場合とは異なっている。

[0129] 具体的には、実施例２では、図７に示した処理装置７００において、アルミナ製の蓋７１５、アルミナ容器７１０、およびアルミニウム層７２０は、使用しなかった。すなわち、組立体７９０は、直接、蓋７３５付きの第１のカーボン容器７３０内に入れ、この第１のカーボン容器を、蓋７５５付きの第２のカーボン容器７５０内に設置した。また、焼成温度は、１３００℃とし、保持時間は、６時間とした。その他の条件は、実施例１の場合と同様である。

[0130] これにより、前述の（導電性マイエナイト化合物の作製）工程後に、組立体７９０が焼結され焼結体が得られた。得られた焼結体を、元の脱脂体Ｅ１に相当する部分と、元の脱脂体Ｆ１に相当する部分に分離した。これにより、ほぼ図５に示した形状の焼結体Ｇ２、およびほぼ図６に示した形状を有する焼結体Ｈ２が得られた。

[0131] （評価）

テスターを用いて、焼結体Ｇ２の本体部５１０の表面の導電性を調べたところ、抵抗値は、いずれの箇所でも、測定不可能な程の高い値であった。一方、焼結体Ｇ１の先端部５２０の表面の導電性を調べたところ、抵抗値は、いずれの箇所でも、３０Ω程度であり、先端部５２０の表面は、導電性を有することがわかった。

[0132] 同様に、テスターを用いて、焼結体Ｈ１の外側面６１０の表面の導電性を調べたところ、抵抗値は、いずれの箇所でも、測定不可能な程の高い値であった。一方、焼結体Ｈ１の内側面６２０の表面の導電性を調べたところ、抵抗値は、いずれの箇所でも、３０Ω程度であり、内側面６２０の表面は、導電性を有することがわかった。

[0133] 次に、焼結体Ｇ２の本体部５１０および先端部５２０の表面をＳＥＭで観察した。

[0134] 図１０～図１１には、ＳＥＭ観察結果（ＳＥＭ写真）を示す。

[0135] 図１０は、焼結体Ｇ２の本体部５１０における表面ＳＥＭ写真であり、図１１は、焼結体Ｇ２の先端部５２０における表面ＳＥＭ写真である。

[0136] 図１０および図１１の比較から、焼結体Ｇ２の本体部５１０と先端部５２０とでは、表面の組織形態が大きく異なることがわかった。また、焼結体Ｇ２の本体部５１０の内面のＳＥＭ観察結果から、焼結体Ｇ２の先端部５２０の表面の組織形態は、焼結体Ｇ２の本体部５２０の内部の組織形態と近いことがわかった。

[0137] 次に、焼結体Ｇ２の先端部５２０の表面をＥＤＸ分析した。分析の結果、焼結体Ｇ２の先端部５２０の表面におけるＣａ：Ａｌ比は、モル比で１２：１４．８であった。これは、ＣａＯ：Al_2O_3に換算すると、約１２：７．４となり、マイエナイト化合物の化学量論比とほぼ一致することから、焼結体Ｇ２の先端部５２０の表面には、導電性マイエナイト化合物が露出していることが確認された。

[0138] なお、焼結体Ｈ２においても同様の評価を行った。その結果、焼結体Ｈ２

の内側部６２０の表面には、導電性マイエナイト化合物が露出していることが確認された。

[0139] （実施例３）

前述の実施例１と同様の方法により、導電性マイエナイト化合物部材を作製した。ただし、この実施例３では、前述の（マイエナイト化合物の成形体の作製）の工程において、以下の方法で、カップ状の成形体Ｄ１の開放面を封止して、成形体Ｄ３を形成した。

[0140] まず、カップ状の成形体Ｄ１を１２０℃のホットプレート上で１分間加熱し、成形体Ｄ１を軟化させた。この状態で、成形体Ｄ１の開放面側から、成形体Ｄ１の側面を軽く押し潰した。これにより、カップ状の成形体Ｄ１の開放面が封止され、成形体Ｄ３が形成された。成形体Ｄ３の全長は、約１３ｍｍであった。

[0141] 得られた成形体Ｄ３を実施例１と同様の方法で脱バインダ処理し、脱脂体Ｆ３を得た。

[0142] また、実施例３では、前述の（導電性マイエナイト化合物の作製）の工程において、組立体７９０を使用する代わりに、脱脂体Ｆ３のみを使用した。その他の条件は、実施例１の場合と同様である。

[0143] これにより、前述の（導電性マイエナイト化合物の作製）工程後に、脱脂体Ｆ３が焼結され焼結体が得られた。得られた焼結体において、封止された先端部分を破砕し、カップ形状の焼結体Ｇ３を得た。

[0144] （評価）

テスターを用いて、焼結体Ｇ３の外側面６１０の表面の導電性を調べたところ、抵抗値は、いずれの箇所でも、測定不可能な程の高い値であった。一方、焼結体Ｇ３の内側面６２０の表面の導電性を調べたところ、抵抗値は、いずれの箇所でも、１０Ω程度であり、内側面６２０の表面は、導電性を有することがわかった。

[0145] 次に、焼結体Ｇ３の外側面６１０および内側面６２０の表面をＳＥＭで観察した。

[0146] 図１２には、焼結体Ｇ３の内側面６２０の表面ＳＥＭ観察結果（ＳＥＭ写真）を示す。

[0147] 図１２に示すように、焼結体Ｇ３の内側面６２０は、実施例１および実施例２における焼結体Ｇ１、Ｇ２の先端部５２０の表面の組織形態と似通っていることがわかる。一方、焼結体Ｇ３の外側面６１０の組織形態は、焼結体Ｇ１、Ｇ２の本体部５１０の表面の組織形態と極めて似通っていることがわかった。

[0148] 次に、焼結体Ｇ３の内側面６２０の表面をＥＤＸ分析した。分析の結果、焼結体Ｇ３の内側面６２０の表面におけるＣａ：ＡＩ比は、モル比で１２：１４．２であった。これは、ＣａＯ：Al_2O_3に換算すると、約１２：７．１となり、マイエナイト化合物の化学量論比とほぼ一致することから、焼結体Ｇ３の内側面６２０の表面には、導電性マイエナイト化合物が露出していることが確認された。

[0149] （比較例１）

前述の実施例１と同様の方法により、導電性マイエナイト化合物部材を作製した。ただし、この比較例１では、前述の（導電性マイエナイト化合物の作製）の工程において、組立体７９０を使用する代わりに、脱脂体Ｅ１をそのまま使用した。その他の条件は、実施例１の場合と同様である。

[0150] これにより、前述の（導電性マイエナイト化合物の作製）工程後に、脱脂体Ｅ１が焼結され焼結体Ｇ４が得られた。

[0151] テスターを用いて、焼結体Ｇ４の本体部５１０および先端部５２０の表面の導電性を調べたところ、抵抗値は、いずれの箇所でも、測定不可能な程の高い値であった。このことから、焼結体Ｇ４の表面は、いずれの箇所においても導電性を有さないことがわかった。

[0152] （比較例２）

前述の実施例２と同様の方法により、導電性マイエナイト化合物部材を作製した。ただし、この比較例２では、前述の（導電性マイエナイト化合物の作製）の工程において、組立体７９０を使用する代わりに、脱脂体Ｅ１をそ

のまま使用した。その他の条件は、実施例２の場合と同様である。

[0153] これにより、前述の（導電性マイエナイト化合物の作製）工程後に、脱脂体Ｅ１が焼結され焼結体Ｇ５が得られた。

[0154] テスターを用いて、焼結体Ｇ５の本体部５１０および先端部５２０の表面の導電性を調べたところ、抵抗値は、いずれの箇所でも、測定不可能な程の高い値であった。このことから、焼結体Ｇ５の表面は、いずれの箇所においても導電性を有さないことがわかった。

[0155] 本国際出願は、２０１１年５月１３日に出願した日本国特許出願２０１１－１０７９０４号に基づく優先権を主張するものであり、日本国特許出願２０１１－１０７９０４号の全内容をここに本国際出願に援用する。

産業上の利用可能性

[0156] 本発明は、蛍光ランプ等の電極部材に使用され得る、導電性マイエナイト化合物の製造方法に適用することができる。

符号の説明

[0157]
２００　被処理体
２１０　上面
２２０　底面
２３０　側面
２４０　放電相当部分
２７０　遮蔽部材
２８０　反応環境
３００　被処理体
３４０　円錐部分
３７０　遮蔽部材
３８０　反応環境
４００Ａ～４００Ｄ　被処理体
４０１　組立体
４１０Ａ～４１０Ｄ　上面

４２０Ａ～４２０Ｄ　底面

４３０Ａ～４３０Ｄ　側面

４４０Ａ～４４０Ｄ　放電相当部分

４７０　遮蔽部材

４８０　反応環境

５１０　本体部

５２０　先端部

６１０　外側面

６２０　内側面

７００　装置

７１０　アルミナ容器

７１５　アルミナ製の蓋

７２０　アルミニウム層

７２５　アルミナブロック

７２８　アルミナ板

７３０　第１のカーボン容器

７３５　カーボン製の蓋

７５０　第２のカーボン容器

７５５　カーボン製の蓋

７９０　組立体

請求の範囲

［請求項1］ 導電性マイエナイト化合物を含む電極の製造方法であって、

（１）マイエナイト化合物の粉末を準備する工程と、

（２）還元性の反応環境において、前記マイエナイト化合物の粉末を含む被処理体を焼成して、導電性マイエナイト化合物を含む電極を得る工程と、

を有し、

前記（２）の工程は、最終的に得られる導電性マイエナイト化合物を含む電極における放電に使用される部分を、前記反応環境から遮蔽した状態で実施されることを特徴とする製造方法。

［請求項2］ 前記放電に使用される部分は、耐熱性の覆いで遮蔽される請求項１に記載の製造方法。

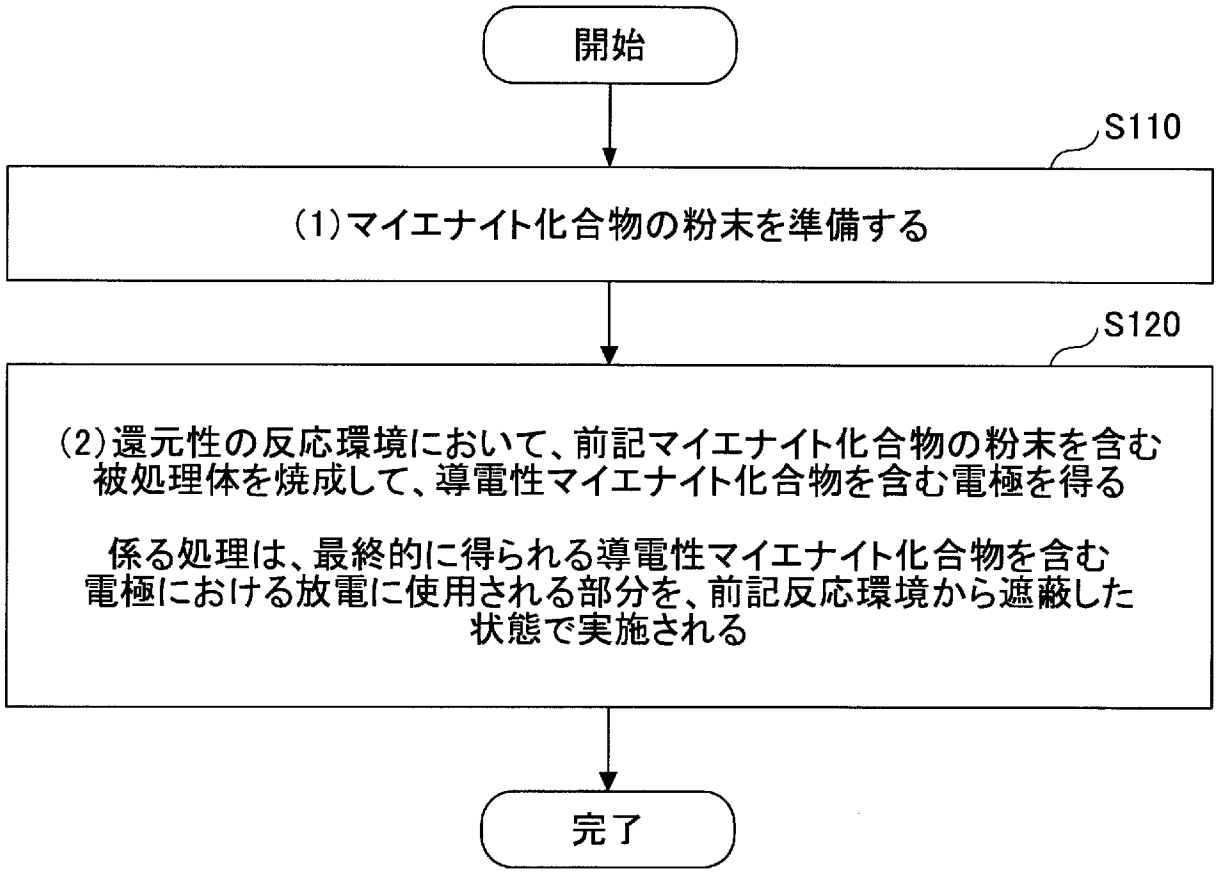
［請求項3］ 前記放電に使用される部分は、導電性マイエナイト化合物を含む第２の部材、またはマイエナイト化合物の粉末を含む第２の成形体で遮蔽される請求項２に記載の製造方法。

［請求項4］ 前記（２）の工程は、前記還元剤として、ＣＯガスおよび／またはアルミニウム源を含む反応環境下で、前記被処理体を、１２３０℃～１４１５℃の温度範囲で５分以上保持する工程を有する請求項１乃至３のいずれか一つに記載の製造方法。

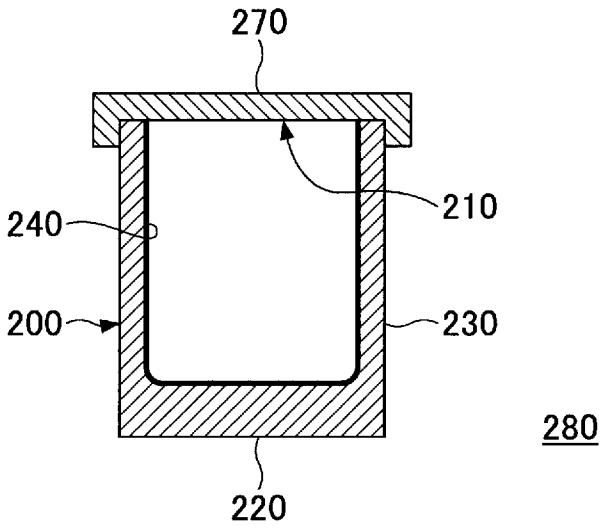
［請求項5］ 前記（２）の工程は、前記被処理体を、カーボンを含む容器中に入れた状態で行われる請求項４に記載の製造方法。

［請求項6］ 前記（２）の工程は、前記被処理体および前記アルミニウム源を、カーボンを含む容器に入れた状態で行われる請求項４に記載の製造方法。

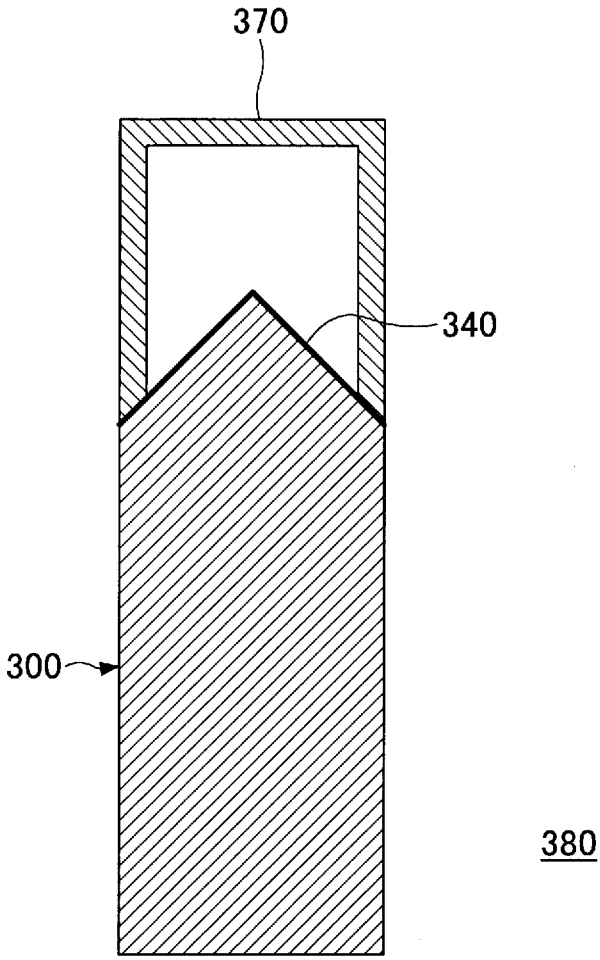
[図1]


開始
S110
(1)マイエナイト化合物の粉末を準備する
S120
(2)還元性の反応環境において、前記マイエナイト化合物の粉末を含む被処理体を焼成して、導電性マイエナイト化合物を含む電極を得る
係る処理は、最終的に得られる導電性マイエナイト化合物を含む電極における放電に使用される部分を、前記反応環境から遮蔽した状態で実施される
完了

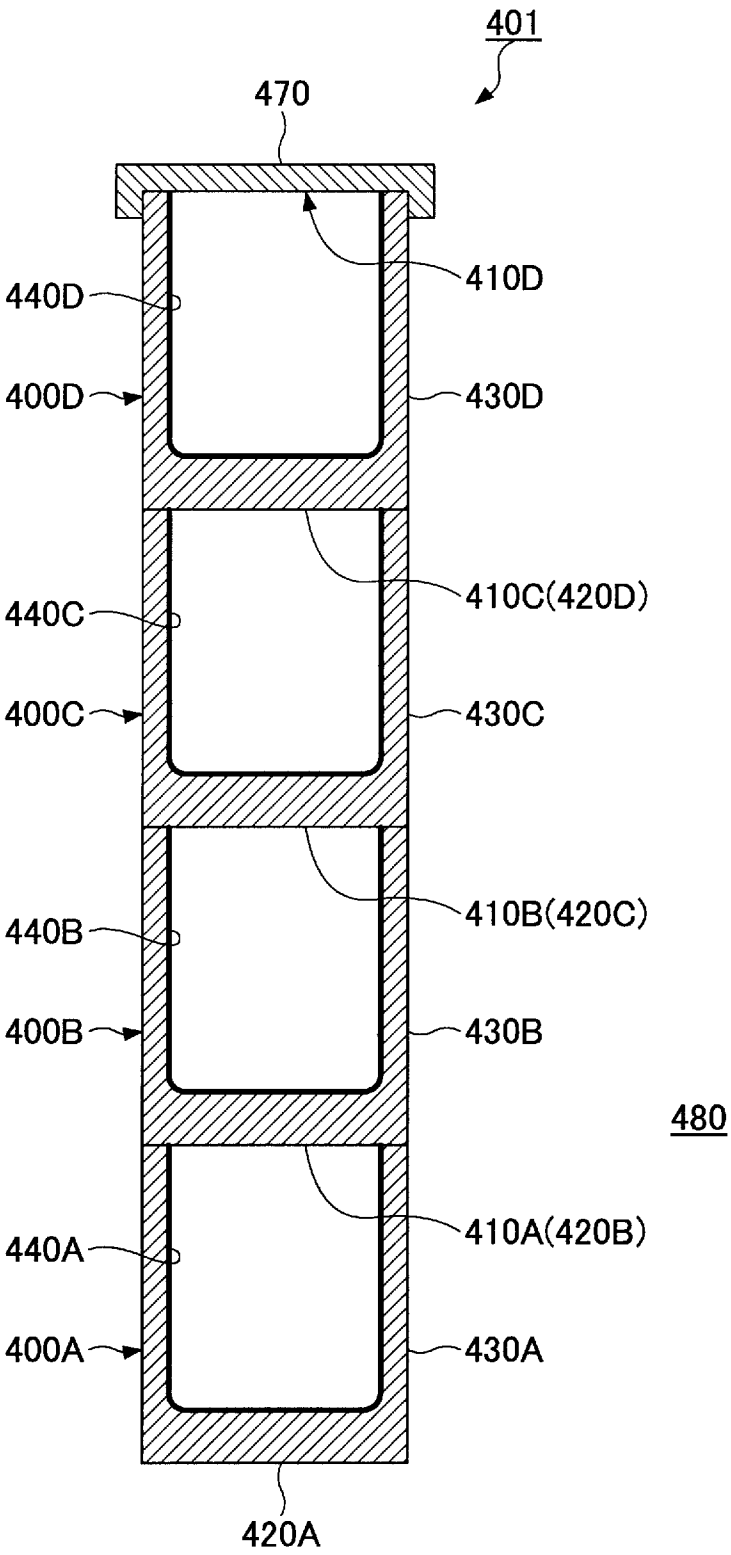
[図2]


270
210
240
200
230
280
220

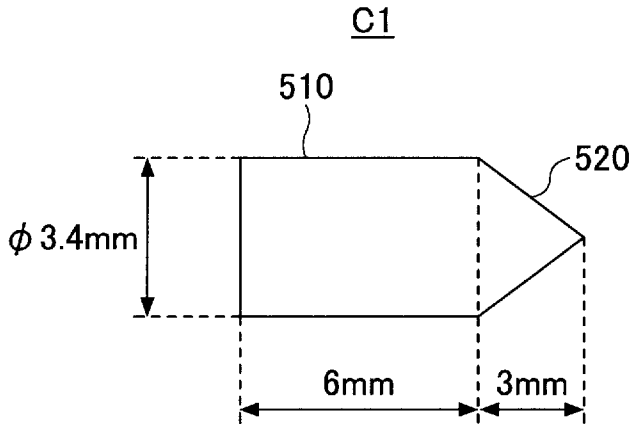
[図3]



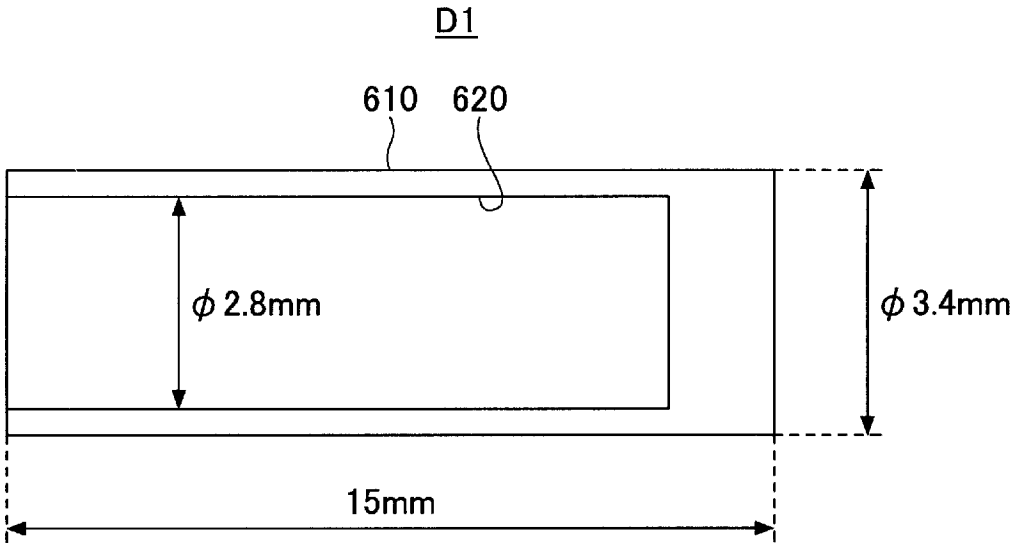
[図4]


401
470
410D
440D
400D
430D
410C(420D)
440C
400C
430C
410B(420C)
440B
400B
430B
480
410A(420B)
440A
400A
430A
420A

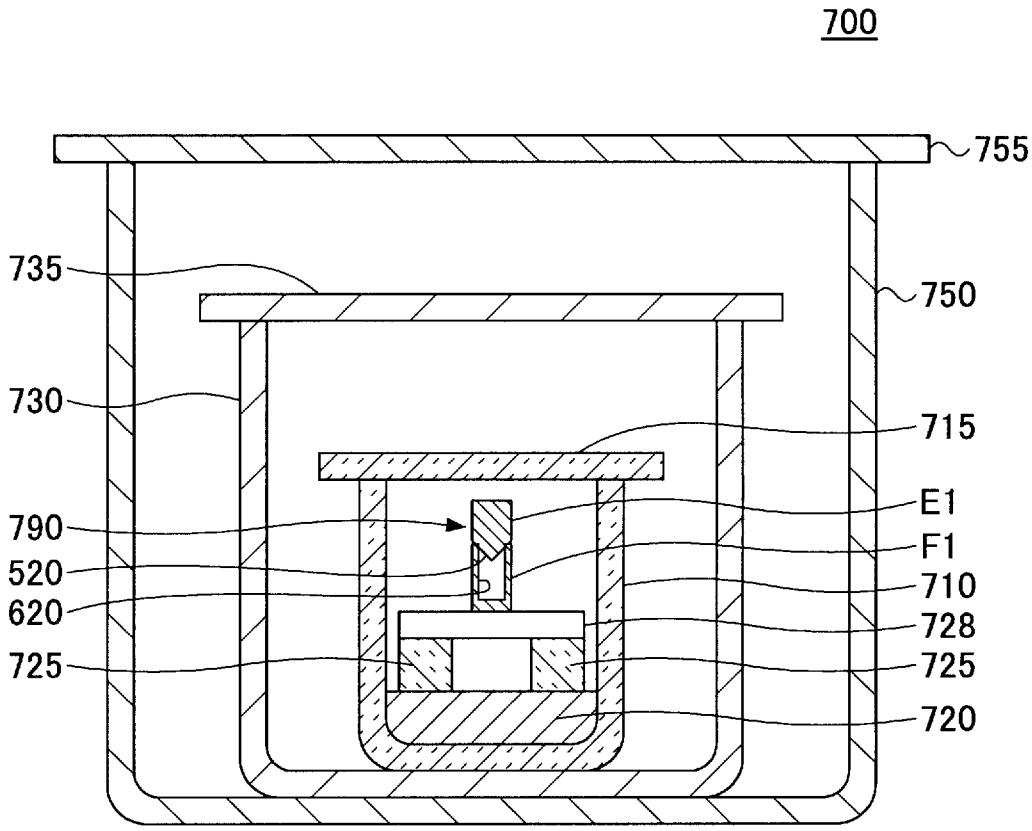
[図5]



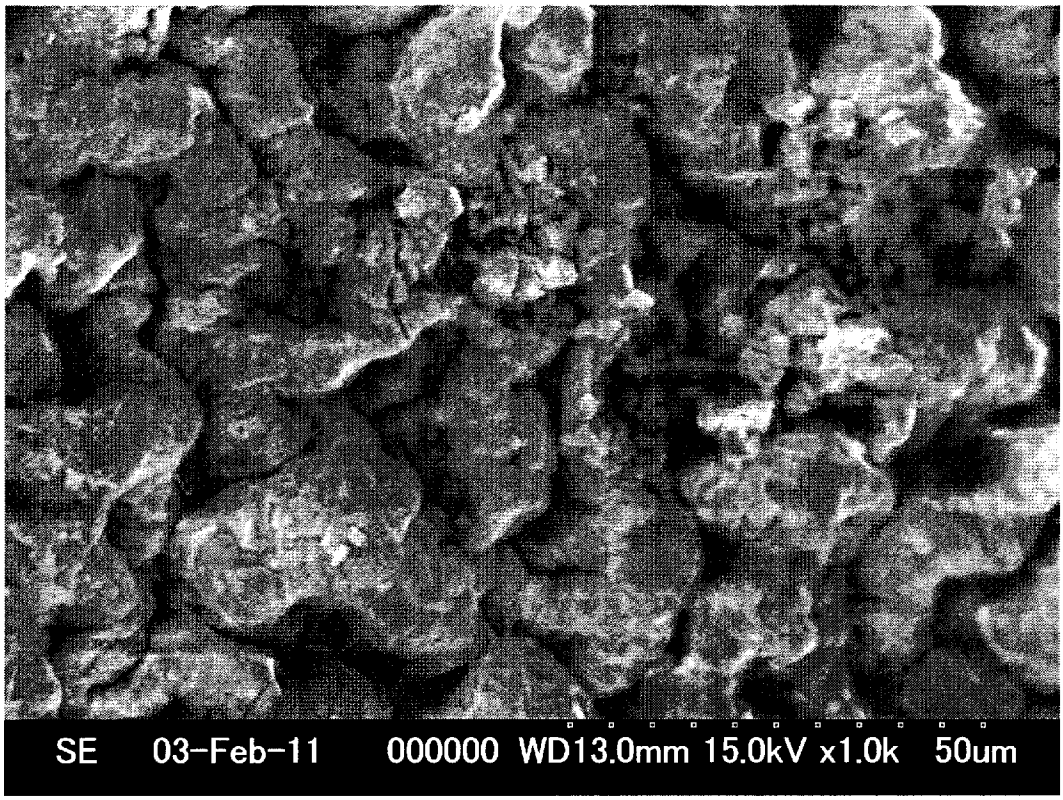
[図6]



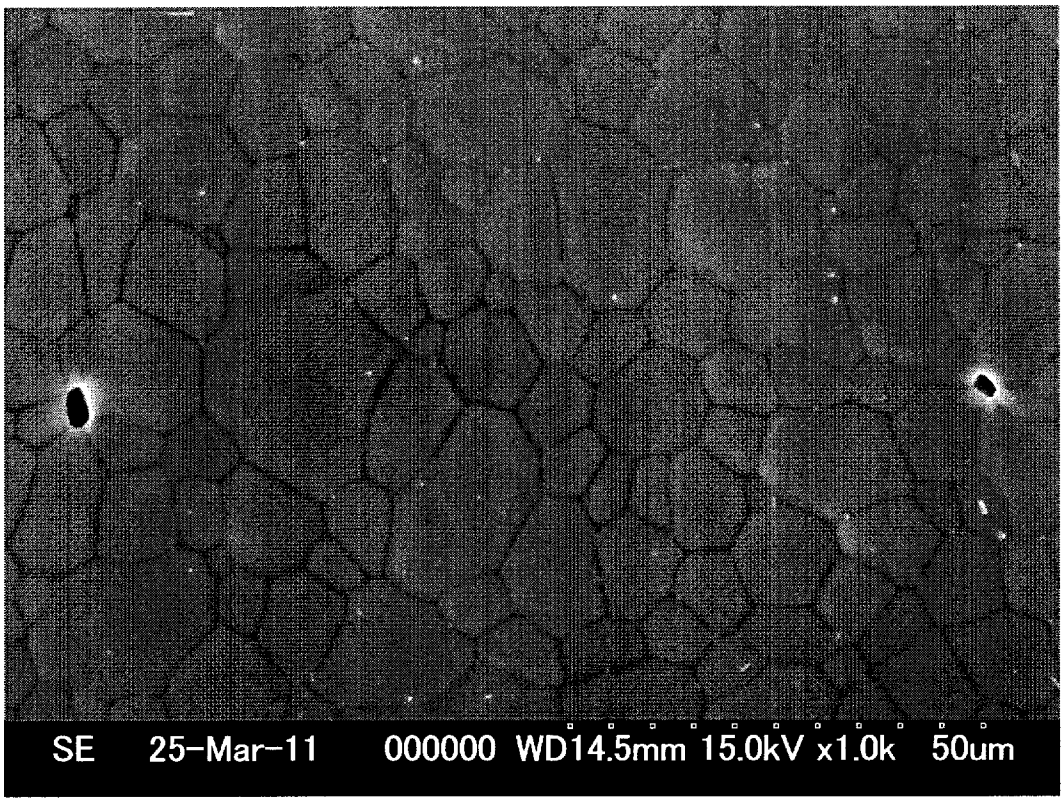
[図7]



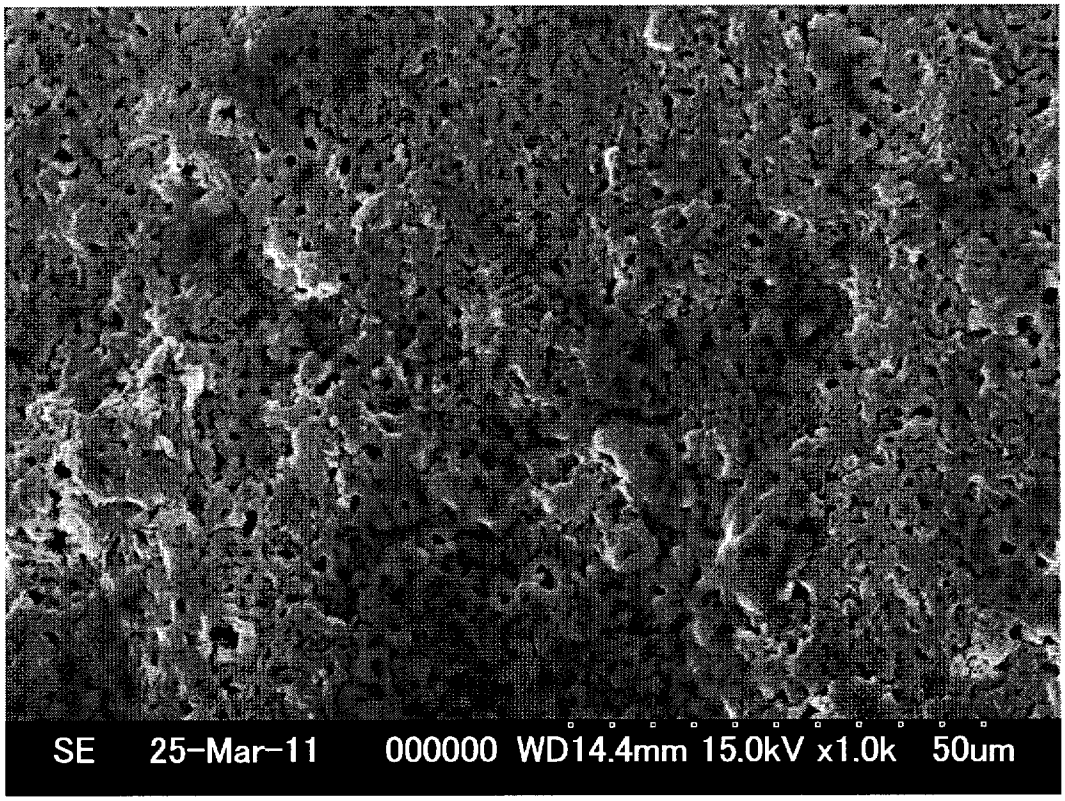
[図8]



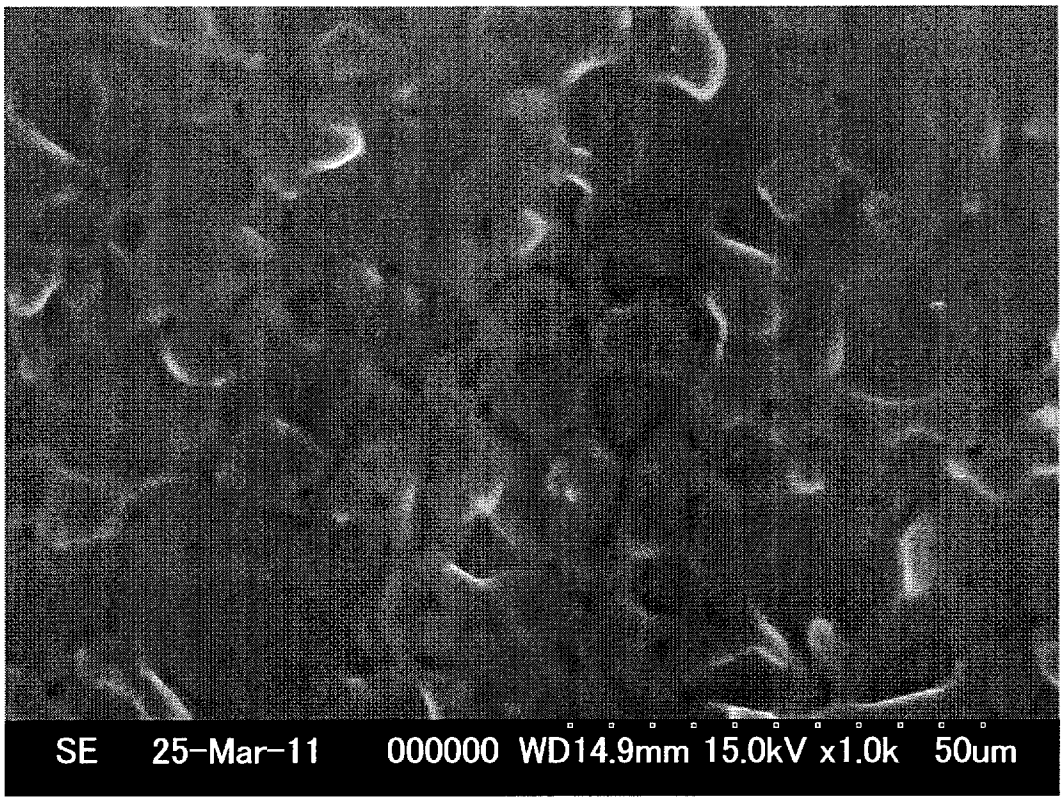
[図9]



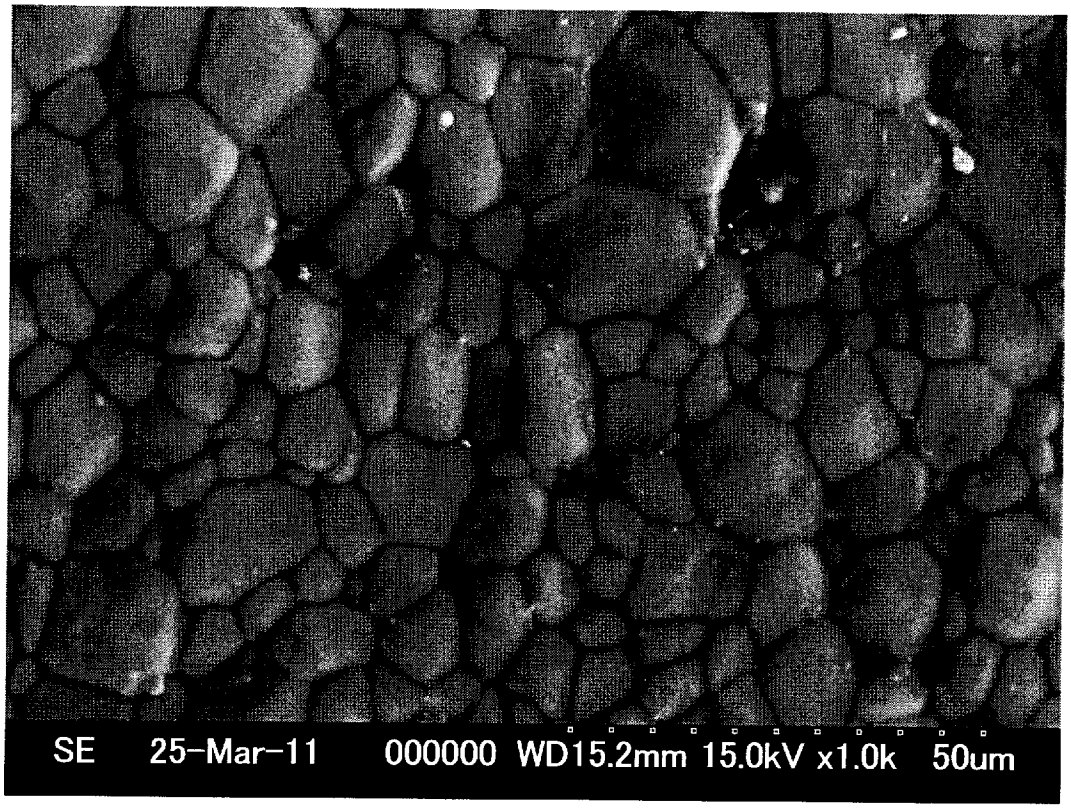
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/061686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01J9/02(2006.01)i, *C01F7/00*(2006.01)i

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)
H01J9/02, C01F7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 2010-132467 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	WO 2006/129675 A1 (Tokyo Institute of Technology), 07 December 2006 (07.12.2006), entire text; all drawings & JP 4495757 B & US 2008/0095688 A1 & EP 1900689 A1 & KR 10-2008-0014957 A & CN 101184697 A	1-6
A	WO 2011/024924 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 March 2011 (03.03.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
28 May, 2012 (28.05.12)	05 June, 2012 (05.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/061686

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/024821 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 March 2011 (03.03.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2006-315930 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 24 November 2006 (24.11.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６１６８６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01J9/02(2006.01)i, C01F7/00(2006.01)i

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））

Int.Cl.　H01J9/02, C01F7/00

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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 2010-132467 A (旭硝子株式会社) 2010.06.17, 全文・全図（ファミリーなし）	１－６
A	WO 2006/129675 A1 (国立大学法人東京工業大学) 2006.12.07, 全文・全図 & JP 4495757 B & US 2008/0095688 A1 & EP 1900689 A1 & KR 10-2008-0014957 A & CN 101184697 A	１－６
A	WO 2011/024924 A1 (旭硝子株式会社) 2011.03.03, 全文・全図（ファミリーなし）	１－６

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
２８．０５．２０１２	０５．０６．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｇ　４４５５
高藤　華代
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２２６

Ｃ（続き）．　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	WO 2011/024821 A1（旭硝子株式会社）2011.03.03，全文・全図（ファミリーなし）	１－６
Ａ	JP 2006-315930 A（電気化学工業株式会社）2006.11.24，全文・全図（ファミリーなし）	１－６