(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0125930
(43) 공개일자 2024년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 41/87 (2006.01) *C04B 35/117* (2006.01)
C04B 35/443 (2006.01) *C04B 35/622* (2006.01)
C04B 41/00 (2006.01) *C04B 41/45* (2006.01)
C04B 41/50 (2006.01) *H01M 4/485* (2010.01)
(52) CPC특허분류
C04B 41/87 (2013.01)
C04B 35/117 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7020761
(22) 출원일자(국제) 2022년12월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년06월21일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2022/052494
(87) 국제공개번호 WO 2023/118766
국제공개일자 2023년06월29일
(30) 우선권주장
FR2114402 2021년12월23일 프랑스(FR)

(71) 출원인
생-고뱅 생트레 드 레체르체 에 데투드 유로삐엔
프랑스 92400 꾸르베봐 플라스 드 리리스 12 투르 쌩-고뱅
(72) 발명자
브륄렝 제롬
프랑스 84306 카바이용 세덱스 아브뉘 알퐁스 조프레 550 - 쎄에스 20224 생-고뱅 생트레 드 레체르체 에 데투드 유로삐엔 내
이오니카 부스케 코스타나 미하엘라
프랑스 84306 카바이용 세덱스 아브뉘 알퐁스 조프레 550 - 쎄에스 20224 생-고뱅 생트레 드 레체르체 에 데투드 유로삐엔 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **MgAl2O4 스피넬 코팅 및 코런덤으로 코팅된 용기**

(57) 요 약

본 발명은 리튬을 포함하는 산화물 분말을 제조하기 위한 용기로서, 용기 내측 벽의 표면이 결정질 상의 총 질량을 기준으로 한 백분율로 하기 결정질 상을 갖는 코팅으로 적어도 부분적으로 피복된 것인 용기에 관한 것이다: - 스피넬 $MgAl_2O_4$: 25% 초과 및 최대 60%, 및 - 스피넬 $MgAl_2O_4$ 및 코런덤 이외의 결정질 상: < 10% - 코런덤: 나머지 100%까지.

(52) CPC특허분류
C04B 35/443 (2013.01)
C04B 35/62222 (2013.01)
C04B 41/009 (2013.01)
C04B 41/4539 (2013.01)
C04B 41/5031 (2013.01)
C04B 41/5032 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
C04B 2235/3217 (2013.01)
C04B 2235/3222 (2013.01)

(72) 발명자
코에레 자비에
프랑스 84306 카바이용 세덱스 아브뉘 알퐁스 조프레 550 - 쎄에스 20224 생-고뱅 생트레 드 레체르체 에 데투드 유로삐엔 내
뱅상 아드리앙
프랑스 84306 카바이용 세덱스 아브뉘 알퐁스 조프레 550 - 쎄에스 20224 생-고뱅 생트레 드 레체르체 에 데투드 유로삐엔 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬을 포함하는 산화물 분말을 제조하기 위한 용기이며, 용기 내측 벽의 표면이, 결정질 상의 총 중량을 기준으로 백분율로서 하기 결정질 상을 갖는 코팅으로 적어도 부분적으로, 바람직하게는 80% 초과만큼 피복된 것인 용기:

- $MgAl_2O_4$ 스피넬: 25% 초과 및 최대 60%, 및

- $MgAl_2O_4$ 스피넬 및 코런덤 이외의 결정질 상: < 10%

- 코런덤: 100%로 보충됨.

청구항 2

제1항에 있어서,

- 코팅이 결정질 상을 기준으로 한 중량 백분율로서, 30% 초과 및/또는 55% 미만의 스피넬 함량을 갖고/거나,

- 90 중량% 초과의 산화물(들), 탄화물(들), 질화물(들), 산질화물(들), 붕화물(들), 및 이들의 혼합물을 포함하고/거나,

- 상기 코팅의 두께가 50 ㎛ 초과 2000 ㎛ 미만이고/거나,

- 상기 코팅에 의해 피복된 내측 벽의 표면이 상기 용기의 바닥 및 상기 바닥과 접촉하는 측면의 부분을 포함하고/거나,

- 용기 내측 벽의 표면이 상기 코팅으로 85% 초과만큼 피복된 것인

용기.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

- 코팅이 결정질 상을 기준으로 한 중량 백분율로서, 35% 초과 및/또는 50% 미만의 스피넬 함량을 갖고/거나,

- 95 중량% 초과의 산화물(들), 탄화물(들), 질화물(들), 산질화물(들), 붕화물(들), 및 이들의 혼합물을 포함하고/거나,

- 상기 코팅의 두께가 100 ㎛ 초과 1500 ㎛ 미만이고/거나,

- 용기 내측 벽의 표면이 상기 코팅으로 90% 초과만큼 피복된 것인

용기.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

- 99 중량% 초과의 산화물(들), 탄화물(들), 질화물(들), 산질화물(들), 붕화물(들), 및 이들의 혼합물을 포함하고/거나,

- 상기 코팅의 두께가 200 ㎛ 초과 1000 ㎛ 미만이고/거나,

- 용기 내측 벽의 표면이 상기 코팅으로 95% 초과만큼 피복된 것인

용기.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

- 상기 코팅의 두께가 300 ㎛ 초과 800 ㎛ 미만이고/거나,

- 용기의 코팅이 실질적으로 상기 용기의 내측 벽의 전체 표면에 걸쳐 연장된 것인

용기.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과의 산화물(들)을 포함하는 용기.

청구항 7

제6항에 있어서, Al_2O_3, MgO, ZrO_2, SiO_2, Y_2O_3, 및 이들의 혼합물을 포함하는 용기.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 Al_2O_3+MgO+ZrO_2+SiO_2+Y_2O_3 함량을 갖는 용기.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

- 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 Al_2O_3 함량, 또는

- 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 SiO_2 함량, 또는

- 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 Al_2O_3 + MgO 함량, 또는

- 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 Al_2O_3 + Y_2O_3 함량, 또는

- 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 Al_2O_3 + MgO + SiO_2 함량, 또는

- 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 Al_2O_3 + ZrO_2 + SiO_2 함량, 또는

- 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 Al_2O_3 + ZrO_2 함량, 또는

- 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 Al_2O_3 + SiO_2 함량

을 갖는 용기.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 결정질 상의 총 중량을 기준으로 한 백분율로서, 총 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 코런덤, $MgAl_2O_4$ 스피넬, 코디어라이트, 멀라이트, 임의로 안정화된 지르코니아, 페리클레이스, 및 이들의 혼합물을 포함하는 용기.

청구항 11

제10항에 있어서, 결정질 상의 총 중량을 기준으로 한 백분율로서, 총 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 코런덤 또는 멀라이트 또는 코런덤과 코디어라이트의 혼합물 또는 코런덤과 멀라이트의 혼합물 또는 코런덤과 $MgAl_2O_4$ 스피넬의 혼합물 또는 코런덤과 코디어라이트와 스피넬의 혼합물, 또는 코런덤과 지르코니아의 혼합물 또는 코런덤과 멀라이트와 지르코니아의 혼합물 또는 코디어라이트와 멀라이트의 혼합물을 포함하는 용기.

청구항 12

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과의 탄화물(들), 질화물

(들), 산질화물(들), 붕화물들 및 이들의 혼합물을 포함하는 용기.

청구항 13

제12항에 있어서, 총 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과의 탄화물(들), 질화물(들), SiAlON 및 이들의 혼합물을 포함하는 용기.

청구항 14

제13항에 있어서, 총 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과의 규소 탄화물, 규소 질화물, SiAlON, 및 이들의 혼합물을 포함하는 용기.

청구항 15

제14항에 있어서, 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과의 규소 탄화물과 규소 질화물의 혼합물을 포함하는 용기.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

- 다각형, 원형 또는 타원형으로부터 선택된 주연부를 갖고/거나,

- 바람직하게는 20 mm 미만 2 mm 초과의 평균 두께를 갖는 바닥 및 적어도 하나의 측면을 포함하고/거나,

- 0.1 리터 초과 25 리터 미만의 부피를 갖는

용기.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 또는 여러 리튬화된 전이 금속의 산화물 분말을 제조하기 위한 용기.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 용기 내측 벽의 표면이 코팅으로 적어도 부분적으로, 바람직하게는 80% 초과만큼 피복된 것인 용기, 및 리튬을 포함하는 산화물 분말, 특히 금속 또는 여러 리튬화된 전이 금속의 산화물을 제조하기 위한 상기 용기의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬-이온 배터리 요건은 지속적으로 증가하고 있다. 이들 중 다수는 리튬을 포함하는 산화물, 특히 금속 또는 여러 리튬화된 전이 금속의 산화물, 특히 $LiFePO_4$ (또는 LPF), $LiMn_2O_4$ (또는 LMO), 또는 리튬-니켈-망가니즈-코발트 (또는 Li-NMC) 산화물로 제조된 부품, 일반적으로 캐소드를 포함한다.

[0003] 캐소드는 일반적으로 상기 금속 또는 여러 리튬화된 전이 금속의 산화물을 분말 형태로 분쇄하여 제조된다.

[0004] 상기 분말을 제조하는 통상적인 방법은 산화물 및/또는 다양한 산화물 전구체의 혼합물의 제조에 이어, 금속 또는 여러 리튬화된 전이 금속의 산화물의 고체-상 합성을 수행하기 위한 열 처리를 포함한다. 상기 열 처리 동안, 혼합물은 일반적으로 "새거(sagger)"로 불리는 용기에 넣는다. 상기 분말, 뿐만 아니라 상기 혼합물, 특히 리튬을 함유하는 원소를 합성하기 위한 조건은 용기를 특정 응력 하에 둔다.

[0005] 상기 용기의 사용 수명을 늘릴 필요가 있다.

발명의 내용

[0006] 본 발명의 한 목적은 이러한 요구를 적어도 부분적으로 충족시키는 것이다.

[0007] **발명의 개요**

[0008] 본 발명에 따르면, 이러한 목적은 용기 내측 벽의 표면이 결정질 상의 총 중량을 기준으로 한 중량 백분율로서, 하기 결정질 상을 갖는 코팅으로 부분적으로, 바람직하게는 80% 초과로, 바람직하게는 상기 내측 벽의 전체에 걸쳐 피복된 것인 상기 용기에 의해 달성된다:

[0009] - $MgAl_2O_4$ 스피넬: 25% 초과 및 최대 60%, 및

[0010] - $MgAl_2O_4$ 스피넬 및 코런덤 이외의 결정질 상: <10%, 및

[0011] - 코런덤: 100%로 보충됨.

[0012] 발명자들은 본 발명에 따른 코팅된 용기가 그의 사용 동안 더 낮은 열화를 나타내며, 이는 더 긴 사용 수명, 특히 금속 또는 여러 리튬화된 전이 금속의 산화물 분말을 제조하기 위한 더 많은 수의 사이클을 가능하게 한다는 것을 발견하였다.

[0013] 적절한 경우 서로 조합될 수 있는, 본 발명의 바람직하지만 비제한적인 실시양태에 따르면:

[0014] - 코팅은, 결정질 상을 기준으로 한 중량 백분율로서, 30% 초과, 바람직하게는 35% 초과 및/또는 55% 미만, 바람직하게는 50% 미만의 스피넬 함량을 갖고;

[0015] - 용기는 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과, 바람직하게는 99 중량% 초과의 산화물(들), 탄화물(들), 질화물(들), 산질화물(들), 붕화물(들), 및 이들의 혼합물을 포함하고;

[0016] - 코팅은 50 ㎛ 초과, 바람직하게는 100 ㎛ 초과, 바람직하게는 200 ㎛ 초과, 바람직하게는 300 ㎛ 초과 및 2000 ㎛ 미만, 바람직하게는 1500 ㎛ 미만, 바람직하게는 1000 ㎛ 미만, 바람직하게는 800 ㎛ 미만의 두께를 갖고;

[0017] - 피복된 내측 벽의 표면은 상기 용기의 바닥 및 상기 바닥과 접촉하는 측면의 부분을 포함하고;

[0018] - 내측 벽의 표면은 85% 초과, 바람직하게는 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과로 피복되고;

[0019] - 코팅은 실질적으로 상기 용기의 내측 벽의 전체 표면에 걸쳐 연장되며;

[0020] - 용기는 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과의 산화물(들)을 포함하고,

[0021] - 용기는 Al_2O_3, MgO, ZrO_2, SiO_2, Y_2O_3 및 이들의 혼합물을 포함하고;

[0022] - 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 Al_2O_3+MgO+ZrO_2+SiO_2+Y_2O_3의 함량을 갖고;

[0023] - 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 Al_2O_3의 함량을 갖고;

[0024] - 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 SiO_2의 함량을 갖고;

[0025] - 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 Al_2O_3 + MgO의 함량을 갖고;

[0026] - 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 Al_2O_3 + Y_2O_3의 함량을 갖고;

[0027] - 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 Al_2O_3 + MgO + SiO_2의 함량을 갖고;

[0028] - 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 Al_2O_3 + ZrO_2 + SiO_2의 함량을 갖고;

[0029] - 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 Al_2O_3 + ZrO_2의 함량을 갖고;

[0030] - 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 Al_2O_3 + SiO_2의 함량을 갖고;

[0031] - 용기는 결정질 상의 중량을 기준으로 한 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 코런덤, $MgAl_2O_4$ 스피넬, 코디어라이트, 멀라이트, 임의로 안정화된 지르코니아, 페리클레이스, 및 이들의 혼합물을 포함하고;

[0032] - 용기는 결정질 상의 중량을 기준으로 한 중량 백분율로서, 총 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 코런덤 또는 멀라이트 또는 코런덤과 코디어라이트의 혼합물 또는 코런덤과 멀라이트의 혼합물 또는 코런덤과 $MgAl_2O_4$ 스피넬의 혼합물 또는 코런덤과 코디어라이트와 스피넬의 혼합물, 또는 코런덤과 지르코니아의 혼합물 또는 코런

덤과 멀라이트와 지르코니아의 혼합물 또는 코디어라이트와 멀라이트의 혼합물을 포함하고;

[0033] - 용기는 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과의 탄화물(들), 질화물(들), 산질화물(들), 붕화물들 및 이들의 혼합물을 포함하고;

[0034] - 용기는 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과의 바람직하게는 탄화물(들), 질화물(들), SiAlON 및 이들의 혼합물을 포함하고;

[0035] - 용기는 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과의 규소 탄화물, 규소 질화물, SiAlON, 및 이들의 혼합물을 포함하고;

[0036] - 용기는 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과의 규소 탄화물과 규소 질화물의 혼합물을 포함하고;

[0037] - 용기는 다각형, 원형 또는 타원형으로부터 선택된 주연부를 갖고;

[0038] - 용기는 바람직하게는 20 mm 미만 2 mm 초과의 평균 두께를 갖는 바닥 및 적어도 하나의 측면을 포함하고;

[0039] - 용기는 0.1 리터 초과 25 리터 미만의 부피를 갖는다.

[0040] 본 발명은 또한 리튬을 포함하는 산화물 분말, 특히 금속 또는 여러 리튬화된 전이 금속의 산화물을 제조하기 위한 본 발명에 따른 코팅된 용기의 용도에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] **정의**

[0042] - "세라믹"은 금속성도 유기물도 아닌 제품을 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명의 맥락에서, 탄소는 세라믹 제품인 것으로 간주된다.

[0043] - "코팅"은 용기의 표면과 상이한 성질의 물질(들)의 층을 의미하는 것으로 이해된다.

[0044] - 결정화된 산화물의 "전구체"는 1100℃보다 높은 온도에서, 바람직하게는 공기 중에서 열 처리 후 상기 결정화된 산화물을 생성할 것인, 하나 이상의 물질을 의미하는 것으로 이해된다. 예를 들어, 코런덤 전구체는 전이 알루미나 또는 보에마이트 또는 알루미늄 트리히드록시드일 수 있다.

[0045] - 명확성을 위해, 간단한 산화물의 화학식은 조성물에서 이들 산화물의 함량을 지정하는 데 사용된다. 예를 들어, "MgO" 또는 "Al_2O_3"는 고려 중인 조성물에서 이들 간단한 산화물의 함량을 나타내는 반면, "마그네시아" 및 "알루미나"는 각각 MgO 및 Al_2O_3의 이들 구성 산화물의 상의 효과적인 존재를 나타내는 데 사용된다.

[0046] - "코런덤"은 통상적으로 능면체 결정 형태의 알루미나를 의미하는 것으로 이해된다.

[0047] - "시알론", 또는 SiAlON은 적어도 원소 Si, Al 및 N의 산질화물 화합물, 특히 다음과 같은 화학식 중 하나를 따르는 화합물이다:

[0048] - $Si_xAl_yO_uN_v$, 여기서:

[0049] - x는 0 이상, 0.05 초과, 0.1 초과 또는 0.2 초과, 및 1 이하, 0.8 이하 또는 0.4 이하이고,

[0050] - y는 0 이상, 또는 0.1 초과, 0.3 초과 또는 0.5 초과, 및 1 이하이고,

[0051] - u는 0 초과, 0.1 초과 또는 0.2 초과, 및 1 이하 또는 0.7 이하이고,

[0052] - v는 0 초과, 0.1 초과, 0.2 초과 또는 0.5 초과, 또는 0.7 초과, 및 1 이하이고,

[0053] - x+y > 0이고,

[0054] x, y, u 및 v는 화학량론적 지수이고 최고 값에 대해 정규화되며, 이는 1로 설정되고;

[0055] - $Me_xSi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$ (여기서 $0 \leq x \leq 2$이고, Me는 란타나이드, Fe, Y, Ca, Li 양이온 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 양이온이고, $0 \leq m \leq 12$, $0 \leq n \leq 12$ 및 $0 < n+m \leq 12$임), 일반적으로 "α'-SiAlON" 또는 "SiAlON-α'"로 불림,

[0056] - 달리 언급되지 않는 한, 모든 산화물 함량은 산화물 중량 백분율이다. 금속 원소의 산화물의 중량 함량은 통상적인 산업 관례에 따라, 가장 안정적인 산화물의 형태로 표현되는 이 원소의 총 함량과 관련된다.

[0057] - 산화물 함량의 합은 이들 산화물 모두의 존재를 의미하지는 않는다.

[0058] - "포함하다" 또는 "함유하다"는 표시된 것들 이외의 다른 요소가 존재할 수도 있다는 의미로 제한 없이 해석되어야 한다.

[0059] **상세한 설명**

[0060] 용기

[0061] 용기는 바람직하게는 세라믹이다.

[0062] 바람직하게는, 용기는 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과, 바람직하게는 99 중량% 초과, 바람직하게는 99.5 중량% 초과의 산화물(들), 탄화물(들), 질화물(들), 산질화물(들), 붕화물(들) 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0063] 용기는 바람직하게는 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과, 바람직하게는 99 중량% 초과, 바람직하게는 99.5 중량% 초과의

[0064] - 산화물(들), 또는

[0065] - 탄화물(들), 질화물(들), 산질화물(들), 붕화물들 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 탄화물(들), 질화물(들), 산질화물(들) 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 탄화물(들), 질화물(들), SiAlON 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 탄화물(들), 질화물(들) 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 규소 탄화물, 규소 질화물 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0066] 제1 실시양태에서, 용기는 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과, 바람직하게는 99 중량% 초과, 바람직하게는 99.5 중량% 초과의 산화물(들)을 포함한다.

[0067] 바람직하게는, 상기 산화물(들)은 Al_2O_3, MgO, ZrO_2, SiO_2, Y_2O_3, 및 이들의 혼합물로부터 선택되거나 또는 이를 포함한다.

[0068] 용기는 바람직하게는 산화물 중량 백분율로서 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 98% 초과의 Al_2O_3+MgO+ZrO_2+SiO_2+Y_2O_3 함량을 갖는다.

[0069] 용기는 바람직하게는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 98% 초과의 Al_2O_3+MgO+ZrO_2+SiO_2 함량을 갖는다.

[0070] 보다 바람직하게는, 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 98% 초과의 Al_2O_3+MgO+SiO_2 함량을 갖는다.

[0071] 상기 제1 실시양태의 한 실시양태에서, 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 98% 초과, 바람직하게는 99% 초과의 Al_2O_3 함량을 갖는다.

[0072] 상기 제1 실시양태의 한 실시양태에서, 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 98% 초과, 바람직하게는 99% 초과의 SiO_2 함량을 갖는다.

[0073] 상기 제1 실시양태의 한 실시양태에서, 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 98% 초과, 바람직하게는 99% 초과의 Al_2O_3 + MgO 함량을 갖는다.

[0074] 상기 제1 실시양태의 한 실시양태에서, 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 98% 초과, 바람직하게는 99% 초과의 Al_2O_3 + Y_2O_3 함량을 갖는다.

[0075] 상기 제1 실시양태의 한 실시양태에서, 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 98% 초과, 바람직하게는 99% 초과의 Al_2O_3 + MgO + SiO_2 함량을 갖는다.

[0076] 상기 제1 실시양태의 한 실시양태에서, 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 98% 초과, 바람직하게는 99% 초과의 Al_2O_3 + ZrO_2 + SiO_2 함량을 갖는다.

[0077] 상기 제1 실시양태의 한 실시양태에서, 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바

람직하게는 98% 초과, 바람직하게는 99% 초과의 Al_2O_3 + ZrO_2 함량을 갖는다.

[0078] 상기 제1 실시양태의 한 실시양태에서, 용기는 산화물 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 98% 초과, 바람직하게는 99% 초과의 Al_2O_3 + SiO_2 함량을 갖는다.

[0079] 바람직하게는, 용기는 결정질 상의 중량을 기준으로 한 중량 백분율로서, 총 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 코런덤, $MgAl_2O_4$ 스피넬, 코디어라이트, 멀라이트, 임의로 안정화된 지르코니아, 페리클레이스, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 보다 바람직하게는, 용기는 결정질 상의 중량을 기준으로 한 중량 백분율로서, 총 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 99% 초과, 바람직하게는 99.5% 초과의 코런덤, $MgAl_2O_4$ 스피넬, 코디어라이트, 멀라이트, 임의로 안정화된 지르코니아, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0080] 바람직하게는, 용기는 결정질 상의 중량을 기준으로 한 중량 백분율로서, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의 코런덤 또는 멀라이트 또는 코런덤과 코디어라이트의 혼합물 또는 코런덤과 멀라이트의 혼합물 또는 코런덤과 $MgAl_2O_4$ 스피넬의 혼합물 또는 코런덤과 코디어라이트와 스피넬의 혼합물, 또는 코런덤과 지르코니아의 혼합물 또는 코런덤과 멀라이트와 지르코니아의 혼합물 또는 코디어라이트와 멀라이트의 혼합물을 포함한다.

[0081] 제2 실시양태에서, 용기는 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 99% 초과, 바람직하게는 99.5% 초과의 탄화물(들), 질화물(들), 산질화물(들), 붕화물들 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 탄화물(들), 질화물(들), 산질화물(들) 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 탄화물(들), 질화물(들), SiAlON 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0082] 용기는 바람직하게는 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과, 바람직하게는 98 중량% 초과, 바람직하게는 99 중량% 초과의 규소 탄화물, 규소 질화물, SiAlON 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0083] 상기 제2 실시양태의 한 실시양태에서, 용기는 90% 초과의 규소 탄화물을 포함하고 보충제는 규소 금속을 포함한다.

[0084] 보다 바람직하게는, 용기는 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과, 바람직하게는 98 중량% 초과, 바람직하게는 99 중량% 초과의 규소 탄화물, 규소 질화물 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0085] 상기 제2 실시양태의 한 실시양태에서, 용기는 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과, 바람직하게는 98 중량% 초과, 바람직하게는 99 중량% 초과의 규소 탄화물을 포함한다.

[0086] 상기 제2 실시양태의 한 실시양태에서, 용기는 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과, 바람직하게는 98 중량% 초과, 바람직하게는 99 중량% 초과의 규소 탄화물과 규소 질화물의 혼합물을 포함하고, 바람직하게는, 규소 질화물의 양에 대한 규소 탄화물의 양의 중량비는 1 초과, 바람직하게는 2 초과 및 10 미만, 바람직하게는 8 미만, 바람직하게는 6 미만이다.

[0087] 바람직하게는, 용기는 결정질 상의 중량을 기준으로 한 중량 백분율로서, 총 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과의

[0088] - 코런덤, $MgAl_2O_4$ 스피넬, 코디어라이트, 멀라이트, 임의로 안정화된 지르코니아, 페리클레이스, 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 코런덤, $MgAl_2O_4$ 스피넬, 코디어라이트, 멀라이트, 임의로 안정화된 지르코니아, 및 이들의 혼합물, 바람직하게는 코런덤, 스피넬, 코디어라이트 및 이들의 혼합물, 또는

[0089] - 규소 탄화물, 규소 질화물, 및 이들의 혼합물

[0090] 을 포함한다.

[0091] 용기는 임의의 형상을 가질 수 있다.

[0092] 본 발명에 따른 상기 용기의 주연부는 다각형, 특히 직사각형 및 정사각형, 원형 또는 타원형으로부터 선택될 수 있다.

[0093] 바람직하게는, 본 발명에 따른 용기는 바닥 및 적어도 하나의 측면을 포함하며, 바람직하게는 20 mm 미만, 바람직하게는 15 mm 미만, 또는 10 mm 훨씬 미만, 또한/또는 바람직하게는 2 mm 초과, 바람직하게는 4 mm 초과, 바람직하게는 5 mm 초과의 평균 두께를 바람직하게 갖는다.

[0094] 한 실시양태에서, 상기 용기의 바닥은 그 측면의 두께보다 큰, 바람직하게는 10% 더 큰, 바람직하게는 20% 더

큰, 바람직하게는 30% 더 큰 두께를 갖는다.

[0095] 한 실시양태에서, 상기 용기의 바닥 및 측면은 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만의 두께 차이를 갖는다. 바람직하게는, 상기 실시양태에서, 상기 용기의 바닥은 그 측면의 두께와 실질적으로 동일한 두께를 갖는다.

[0096] 한 실시양태에서, 벽의 두께는 일정하지 않다. 바람직하게는, 측면의 두께는 용기의 바닥 측에서 더 크다. 바람직하게는, 용기의 바닥과 접촉하는 측면의 부분은 용기의 바닥 반대편에 위치한 측면의 부분의 두께에서 10% 보다 큰 두께를 갖는다.

[0097] 한 실시양태에서, 용기는 500 mm 미만, 바람직하게는 400 mm 미만, 또한/또는 바람직하게는 100 mm 초과, 바람직하게는 200 mm 초과의 길이, 즉, 가장 긴 길이, 및 500 mm 미만, 바람직하게는 400 mm 미만, 또한/또는 바람직하게는 100 mm 초과, 바람직하게는 200 mm 초과의 폭, 즉, 길이에 수직으로 측정된 최소 치수를 갖는다.

[0098] 한 실시양태에서, 용기의 바닥과 상기 적어도 하나의 측면 사이의 각도는 90° 이다. 한 실시양태에서, 상기 각도는 90° 보다 크고 100° 보다 작다.

[0099] 한 실시양태에서, 용기는 500 mm 미만, 바람직하게는 400 mm 미만, 또한/또는 바람직하게는 100 mm 초과, 바람직하게는 200 mm 초과의 직경을 갖는다.

[0100] 바람직하게는, 용기는 0.1 리터 초과, 바람직하게는 1 리터 초과, 바람직하게는 2 리터 초과, 바람직하게는 3 리터 초과 및/또는 바람직하게는 25 리터 미만, 바람직하게는 20 리터 미만, 바람직하게는 15 리터 미만의 부피를 갖는다.

[0101] 한 바람직한 실시양태에서, 용기의 바닥 및 측면은 모놀리식 조립체를 형성한다. 다시 말해서, 상기 바닥 및 측면은 하나의 동일한 부분이고, 바닥과 측면 사이의 연결은 바람직하게는 5 mm 초과, 바람직하게는 10 mm 초과, 바람직하게는 20 mm 초과의 반경을 포함한다.

[0102] 한 실시양태에서, 용기는 상이한 부분, 예를 들어 판의 조립체이며, 상기 다양한 부분 사이의 연결은 특히 장붓구멍과 장부 조립체, 및/또는 현수식 조립체, 및/또는 내장형 조립체 (특히 노치 또는 그루브 사용), 및/또는 세라믹 핀, 및/또는 세라믹 나사 및/또는 세라믹 리벳, 및/또는 세라믹 코터 핀을 사용하여 만들어질 수 있다.

[0103] 코팅

[0104] 코팅은 결정질 상을 기준으로 한 중량 백분율로서, 하기 결정질 상을 갖는다:

[0105] - $MgAl_2O_4$ 스피넬: 25% 초과 및 최대 60%, 및

[0106] - $MgAl_2O_4$ 스피넬 및 코런덤 이외의 결정질 상: <10%

[0107] - 코런덤: 100%로 보충됨.

[0108] 코팅에 존재하는 결정질 상은 통상적으로 상기 코팅에 대한 X-선 회절에 의해 식별될 수 있다.

[0109] 회절 다이어그램의 획득은 브루커(Bruker)로부터의 D8 엔데버(Endeavor) 유형 장치를 사용하여, 5° 내지 80° 의 각도 범위 2Θ에 걸쳐, 0.01° 의 단계, 및 0.34 s/단계의 카운팅 시간으로 수행된다. 전면 옵틱은 0.3° 의 일차 슬릿 및 2.5° 솔러(Soller) 슬릿을 갖는다. 샘플은 자동 커터를 사용하여, 5 rpm과 같은 속도로 그 자체 축을 회전한다. 후면 옵틱은 2.5° 솔러 슬릿, 0.0125 mm 니켈 호일 및 4° 인 개구부가 있는 1D 검출기를 갖는다.

[0110] 이어서 EVA 소프트웨어 및 ICDD2016 데이터베이스를 사용하여 회절 다이어그램을 정성적으로 분석한다.

[0111] 일단 존재하는 상이 식별되면, 다음과 같은 전략에 따라 리트펠트(Rietveld) 세분화를 갖는 하이스코어 플러스(HighScore Plus) 소프트웨어를 사용하여 회절 패턴을 정량적으로 분석한다:

[0112] - 다음과 같은 선택된 옵션: 1인 "굽힘 계수" 및 40인 "입상도"로 "처리", "배경 결정" 함수를 사용하여 배경 신호의 세분화를 수행하고;

[0113] - 통상적으로, 식별되고 정량화 가능한 본 상에 대한 ICDD 파일을 선택하여, 세분화 시 고려하고;

[0114] - 이어서 앞서 결정된 배경 신호 ("이용가능한 배경 사용")를 선택하고 "자동, 옵션 상 맞춤-디폴트 리트펠트" 모드를 선택하여 자동 세분화를 수행하고;

[0115] - 이어서 모든 선택된 상에 대해 "B 전체" 매개변수의 수동 세분화를 동시에 수행한다.

[0116] 발명자들은 리튬을 포함하는 산화물 분말, 특히 금속 또는 여러 리튬화된 전이 금속의 산화물을 제조할 때 이러한 코팅이 용기의 사용 수명을 늘릴 수 있다는 것을 입증하였다.

[0117] 발명자들은 또한 온도가 작동 온도로 증가될 때 60% 초과의 $MgAl_2O_4$ 스피넬 함량을 갖는 코팅이 용기의 표면의 균열 및/또는 분리를 나타내며, 이는 그러한 코팅을 갖는 용기가 개선된 사용 수명을 갖는 것을 허용하지 않다는 것을 입증하였다.

[0118] 10% 미만의 $MgAl_2O_4$ 스피넬 함량을 갖는 코팅을 포함하는 코팅된 용기는 개선된 사용 수명을 갖지 않는다.

[0119] 코팅은 바람직하게는 결정질 상을 기준으로 한 중량 백분율로서, 30% 초과, 바람직하게는 35% 초과, 바람직하게는 55% 미만, 바람직하게는 50% 미만의 $MgAl_2O_4$ 스피넬 함량을 갖는다.

[0120] 바람직하게는, 코팅은 결정질 상을 기준으로 한 중량 백분율로서, 8% 미만, 바람직하게는 5% 미만의 $MgAl_2O_4$ 스피넬 및 코런덤 이외의 결정질 상 함량을 갖는다. 바람직하게는, 코팅은 $MgAl_2O_4$ 스피넬 이외의 결정질 상 함량 및 실질적으로 제로 코런덤을 갖는다.

[0121] 바람직하게는, 코팅은 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만, 바람직하게는 실질적으로 0의 비정질 상의 양을 갖는다.

[0122] 바람직하게는, 코팅은 산화물 중량 백분율로서, 다음과 같은 화학 조성을 갖는다:

[0123] - MgO: > 2.8%, 바람직하게는 > 4%, 바람직하게는 > 5.5%, 바람직하게는 > 7%, 바람직하게는 > 8.5%, 및 바람직하게는 < 16.9%, 바람직하게는 < 15.5%, 바람직하게는 < 14%, 및/또는

[0124] - Al_2O_3: > 73.1%, 바람직하게는 > 75%, 바람직하게는 > 78%, 바람직하게는 > 80%, 바람직하게는 > 83%, 및 바람직하게는 < 97%, 바람직하게는 < 95%, 바람직하게는 < 92%, 바람직하게는 < 90%, 및/또는

[0125] - MgO 및 Al_2O_3 이외의 산화물: < 10%, 바람직하게는 < 8%, 바람직하게는 < 6%, 바람직하게는 < 5%, 바람직하게는 < 3%, 바람직하게는 < 1%, 바람직하게는 < 0.5%.

[0126] 코팅은 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과, 바람직하게는 98 중량% 초과, 바람직하게는 99 중량% 초과, 바람직하게는 99.5 중량% 초과의 산화물로 이루어진다. 바람직하게는, 코팅은 산화물로 본질적으로 이루어진다.

[0127] 상기 코팅의 두께는 바람직하게는 50 ㎛ 초과, 바람직하게는 100 ㎛ 초과, 바람직하게는 200 ㎛ 초과, 바람직하게는 300 ㎛ 초과, 또는 400 ㎛ 훨씬 초과, 또는 500 ㎛ 훨씬 초과, 또는 600 ㎛ 훨씬 초과 및/또는 바람직하게는 2000 ㎛ 미만, 바람직하게는 1500 ㎛ 미만, 바람직하게는 1000 ㎛ 미만, 바람직하게는 800 ㎛ 미만이다.

[0128] 바람직하게는, 피복된 내측 벽의 표면은 용기의 바닥 및 상기 바닥과 접촉하는 측면의 부분을 포함한다. 다시 말해서, 코팅은 용기 측면의 하부 내부 부분 위로 연장되며, 용기는 그의 작동 위치에 있는 것으로 간주되고, 상기 부분은 상기 용기의 사용 동안 분말과 접촉하는 부분이다.

[0129] 바람직하게는, 용기의 내측 벽의 표면은 상기 코팅으로 85% 초과, 바람직하게는 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 96% 초과, 바람직하게는 98% 초과, 바람직하게는 99% 초과만큼 피복된다. 바람직하게는, 코팅은 실질적으로 용기의 내측 벽의 전체 표면에 걸쳐 연장된다.

[0130] 바람직하게는, 바닥의 외측 벽의 적어도 일부, 바람직하게는 전체 표면이 코팅으로 피복된다.

[0131] 한 실시양태에서, 용기 벽의 총 표면적의 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 99% 초과가 코팅으로 피복된다.

[0132] 코팅은 통상의 기술자에에 공지된 임의의 기술에 따라, 특히 브러시를 사용한 적용, 분사, 특히 습식 스프레이, 진공 함침, 침지에 의해 용기의 내측 벽의 표면의 적어도 일부에 적용될 수 있다. 바람직하게는, 코팅은 하나 이상의 $MgAl_2O_4$ 분말 및 하나 이상의 코런덤 또는 코런덤 전구체 분말을 포함하는 현탁액을 습식 분사하여 적용된다. 바람직하게는, 현탁액은 코런덤 전구체 분말을 포함하지 않는다.

[0133] 바람직하게는, 코팅은 그의 사용 전에 열 처리를 거치며, 상기 열 처리 동안 도달된 최대 온도는 바람직하게는

1100℃ 초과, 바람직하게는 1200℃ 초과, 및 바람직하게는 1500℃ 미만, 바람직하게는 1400℃ 미만이다.

[0134] 상기 최대 온도에서의 유지 시간은 바람직하게는 0.5 시간 초과, 및 5 시간 미만, 바람직하게는 2 시간 미만이다.

[0135] **실시예**

[0136] 본 발명을 설명할 목적으로 다음과 같은 비제한적인 실시예를 제공한다.

[0137] 실시예를 위한 제조 프로토콜

[0138] 실시예를 제조하기 위해, 50 x 50 x 10 ㎣의 치수를 갖는 타일을 생-고뱅 퍼포먼스 세라믹스 앤 리프랙토리즈(Saint-Gobain Performance Ceramics and Refractories)에서 판매하는 N-듀랑스(N-Durance) 플레이트 상의 6개 면에서 가공하였다.

[0139] 이어서 현탁액을 습식 분사하여 각 타일의 넓은 표면을 코팅하였다.

[0140] 다양한 코팅을 얻을 수 있게 하는 현탁액을 다음과 같은 방식으로 제조하였다.

[0141] 99% 초과의 질량 순도를 갖는 알루미나 분말과 수산화알루미늄 분말의 혼합물 M을 달성하였다. 상기 혼합물 M은 7 ㎛인 중앙값 크기 D_{50} 및 51 ㎛인 D_{90}을 가졌다.

[0142] 이어서, 중량 백분율로서, 하기 표 1에 따라 혼합물을 제조하였다.

[0143] [표 1]

[0144]

	실시예 1 코팅을 위한 혼합물	실시예 2 코팅을 위한 혼합물	실시예 3 코팅을 위한 혼합물	실시예 4 코팅을 위한 혼합물
혼합물 M	100	85	70	55
알마티스(Almatis)에 의해 판매되는 AR78 스피넬 분말, -90 μm	0	15	30	45

[0145] 이어서, 타일, 및 알루미나 비드에 적용했을 때 코팅에서의 임의의 분리를 방지하기 위해 0.3%의 규산나트륨 및 0.5%의 안정화 용액을 각 혼합물에 첨가하였고, 규산나트륨 및 상기 안정화 현탁액의 백분율은 혼합물 M 및 스피넬 분말의 총 중량을 기준으로 한 중량 백분율이다.

[0146] 용액을 캔에 넣고 회전 병을 사용하여 10 분 동안 회전시켜 다양한 성분을 혼합하였다.

[0147] 이어서, 특히 코팅의 충분한 내마모성을 달성하기 위해 40% 물 및 2.5%의 분산 접착제를 캔에 첨가하였고, 백분율은 혼합물 M 및 스피넬 분말의 총 중량을 기준으로 한 중량 백분율이다.

[0148] 캔을 닫은 다음 회전 병을 사용하여 8 시간 동안 회전시켜 균질한 현탁액을 얻었다.

[0149] 이어서 체질에 의해 현탁액으로부터 비드를 분리하였다.

[0150] 이어서 현탁액을 압축 공기총에 넣고 타일의 넓은 표면 위에 분사하여, 소결에 의한 고화(consolidation) 단계 후 300 ㎛인 실질적으로 균일한 두께의 코팅을 얻었다.

[0151] 이어서 코팅된 타일을 오븐에서 70℃에서 12 시간 동안 건조시켰다.

[0152] 마지막으로, 코팅된 타일은 공기 중 전기로에서 다음과 같은 고화 열 처리를 거쳤다:

[0153] - 1450℃에서 300℃/h인 속도로 증가함,

[0154] - 1450℃에서 1 시간 동안 유지됨,

[0155] - 300℃/h인 속도로 500℃로 감소한 다음, 제어되지 않고 감소함.

[0156] 이어서 이렇게 얻은 코팅된 타일은 하기 기술된 내열화성 시험을 거쳤다:

[0157] 실시예 1 내지 4에 따라 상기 기술된 코팅된 타일에 대해 리튬-니켈-망가니즈-코발트 (Li-NMC) 산화물 분말의

내열화성을 평가하였으며, 분말과 접촉하는 타일의 표면은 앞서 기술된 코팅을 갖는 표면이었다.

[0158] 사용된 리튬-니켈-망가니즈-코발트 산화물의 분말은 다음과 같은 방식으로 제조되었다:

[0159] $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$ 분말은, 50℃인 온도에서 교반하면서 NaOH 및 NH_4OH를 첨가하여, 0.8:0.1:0.1의 화학량론적 비로 확인된 질산니켈, 질산코발트 및 질산망가니즈의 수용액을 공침시켜 얻었다.

[0160] 침전물을 건조시킨 후, 1.03인 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$에 대한 $LiOH.H_2O$의 몰비로 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$ 분말에 $LiOH.H_2O$를 첨가하였고, 이어서 혼합물을 격렬하게 혼합하였다.

[0161] 이어서, 혼합물을 그때 480℃에서 4 시간 동안 열 처리하였다.

[0162] 열 처리 후 얻은 분말을 마노 절구에서 분쇄하였다. 분쇄로부터 얻은 분말은 내열화성 시험에 사용된 분말이었다.

[0163] 각 실시예에 대해, 상기 타일의 주변 표면을 분말로 덮지 않도록 주의하면서, 4.5 g의 상기 분말을 시험할 타일의 중앙 부분에 놓았다.

[0164] 이어서, 튜브가 알루미나로 만들어진 것인 튜브 전기로에 타일을 넣어, 다음과 같은 열 처리 사이클을 거쳤다:

[0165] - 200℃/h인 속도로 800℃까지 증가함

[0166] - 800℃의 온도에서 10 시간 동안 유지됨

[0167] - 200℃/h인 속도로 500℃로 감소한 다음, 실온으로 제어되지 않고 감소함.

[0168] 전체 열 처리 공정 동안, 산소를 20 L/분인 유량으로 튜브에 순환시켰다.

[0169] 이어서 타일을 로에서 꺼냈다. 타일의 윗면에 존재하는 분말을 제거하고, 상기 타일의 주변 표면을 분말로 덮지 않도록 주의하면서, 4.5 g의 새로운 분말을 다시 시험할 타일의 중앙 부분에 놓았다. 이어서, 튜브가 알루미나로 만들어진 것인 튜브 전기로에 타일을 넣어, 첫 번째와 동일한 두 번째 열 처리 사이클을 거쳤다.

[0170] 이어서 타일을 로에서 꺼냈다. 타일의 윗면에 존재하는 분말을 제거하였다. 앞서 설명한 것과 동일한 프로토콜을 다시 3번 반복하여 각 타일은 상기 기술된 분말의 존재 하에, 총 5번의 열 처리 사이클을 거치게 되었다.

[0171] 이어서 타일을 로에서 꺼내고 각 타일을 절단하여 상기 타일의 중앙 영역의 단면을 얻었다. 상기 단면을 수지로 코팅하고 경면 연마하였다.

[0172] 이어서 각 연마된 샘플을 x200 내지 x500로 이루어진 배율을 사용하여, 주사 전자 현미경을 사용하여 관찰하였다.

[0173] 하기 표 2는 얻은 결과를 요약한 것이다.

[0174] [표 2]

[0175]

실시예	중량 백분율로서, 코팅에서의 스피넬의 양	내열화성 시험 후 코팅의 시각적 상태
1	0	코팅이 거의 완전히 사라졌음
2	15	코팅과 타일 표면 사이의 경계면까지 코팅의 외부 표면에 다수의 균열이 존재함
3	30	몇 개의 균열이 코팅의 외부 표면에 존재하며 코팅과 타일 표면 사이의 경계면까지 확장되지 않음
4	45	균열 없음

[0176] 실시예 1과 실시예 2 내지 4를 비교하면 실시예 2 내지 4의 코팅이 거의 완전히 사라진 실시예 1의 코팅과 달리, 내열화성 시험 후에도 여전히 존재한다는 것을 보여준다.

[0177] 그러나, 실시예 2 내지 4를 비교하면 15%인 스피넬의 양을 갖는 실시예 2의 코팅이 코팅과 타일 표면 사이의 경계면까지 코팅의 외부 표면에 존재하는 여러 개의 균열을 포함한다는 것을 보여준다.

[0178] 내열화성 시험 후, 30%인 스피넬의 양을 갖는 실시예 3의 코팅은 코팅의 외부 표면에 존재하고 코팅과 타일 표면 사이의 경계면까지 연장되지 않은 일부 균열을 가졌다.

[0179] 45%인 스피넬의 양을 갖는 실시예 4의 코팅은 최상의 내성을 가졌고; 내열화성 시험 후 어떤 균열도 보이지 않았다.

[0180] 이들 결과는 본 발명에 따른 용기의 유효성을 보여준다.

[0181] 물론, 본 발명은 예시적이고 비제한적인 실시예로서 제공되는, 기술된 실시양태로 제한되지 않는다.

[0182] 특히, 본 발명에 따른 제품은 특정 형상 또는 치수로 제한되지 않는다.