

(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 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/133525 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/043 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
C04B 35/64 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058121
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 28 日(28.03.2012)
- (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 2011-075555 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011) JP
特願 2011-189092 2011 年 8 月 31 日(31.08.2011) JP
特願 2011-276539 2011 年 12 月 17 日(17.12.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 京セラ株式会社(KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山口 新一(YAMAGUCHI, Shinichi) [JP/JP]; 〒8994396 鹿児島県霧島市国分山下町 1 番 1 号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内 Kagoshima (JP). 久保 圭太(KUBO, Keita) [JP/JP]; 〒8994396 鹿児島県霧島市国分山下町 1 番 1 号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内 Kagoshima (JP). 森川 孝之

(MORIKAWA, Takayuki) [JP/JP]; 〒8994396 鹿児島県霧島市国分山下町 1 番 1 号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内 Kagoshima (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, MD, 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, 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).

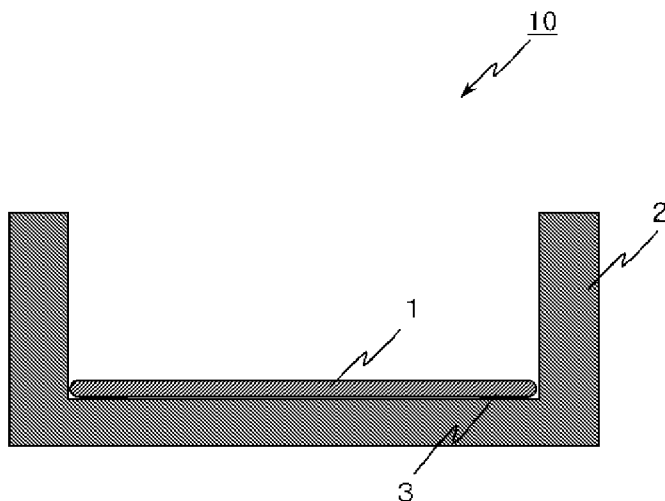
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: MEMBER FOR FIRING, CONTAINER FOR FIRING USING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING POSITIVE ELECTRODE MATERIAL

(54) 発明の名称: 焼成用部材およびこれを用いた焼成用容器ならびに正極材料の製造方法

【図1】



(57) Abstract: [Problem] To provide: a member for firing, which has excellent heat resistance, excellent corrosion resistance against the components that constitute the positive electrode material of a lithium ion secondary battery, and excellent thermal shock resistance; a container for firing, which uses the member for firing; and a method for producing a positive electrode material. [Solution] A member for firing, which has excellent corrosion resistance and thermal shock resistance, can be obtained by being composed of a composite ceramic that contains magnesium oxide as a main component, while containing a magnesium metallate as a sub-component. A container for firing, which has prolonged service life, can be obtained by being provided with the member for firing. In addition, a method for efficiently producing a positive electrode material can be achieved by comprising a step wherein a material to be fired is placed on the member for firing and then fired thereon.

(57) 要約:

[続葉有]

【課題】 耐熱性、リチウムイオン２次電池の正極材料を構成する成分に対する耐食性および耐熱衝撃性に優れた焼成用部材およびこれを用いた焼成用容器ならびに正極材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 酸化マグネシウムを主成分とし、金属酸マグネシウムを副成分とする複合セラミックスからなることから、耐食性および耐熱衝撃性に優れた焼成用部材とすることができる。あわせて該焼成用部材を備えることで、長寿命化した焼成用容器を提供できる。さらには、焼成用部材に被焼成物を載置して焼成する工程を有することで、効率よく正極材料を得ることができる製造方法を提供できる。

明 細 書

発明の名称：

焼成用部材およびこれを用いた焼成用容器ならびに正極材料の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、主にリチウムイオン２次電池の正極材料を製造するために用いられる焼成用部材およびこれを用いた焼成用容器ならびに正極材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 耐熱衝撃性に優れたムライトーコーディエライト質からなる多孔質の焼成容器が、リチウムイオン２次電池の正極材料（例えば、 LiMnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 ）の原料粉体（例えば、リチウム化合物、遷移金属化合物）の焼成に広く用いられている。

[0003] しかしながら、このムライトーコーディエライト質からなる多孔質の焼成容器は、その原料粉体の焼成工程において、リチウムイオン２次電池の正極材料を構成する成分（リチウム等のアルカリ成分）に浸食される。それにより焼成容器が短期間で劣化するため、焼成容器を頻繁に交換しなければならなかった。

[0004] このような焼成容器の劣化を抑制するために、特許文献１では、容器基質の内面に、珪素含量が５％未満の緻密なセラミックス被覆層を備えている正極活物質粉末用の焼成容器が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開2004-281163号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、更なる長寿命化が求められるようになっている現在、特許文献１で提案された焼成容器はこの要求に十分応えられるものではなかった

。

[0007] 本発明はこのような課題に鑑み、耐熱性、リチウムイオン2次電池の正極材料に対する耐食性および耐熱衝撃性に優れた焼成用部材およびこれを用いた焼成用容器ならびに正極材料の焼成方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の焼成用部材は、酸化マグネシウムを主成分とし、金属酸マグネシウムを副成分とする複合セラミックスからなることを特徴とするものである。

。

[0009] また、本発明の焼成用容器は、上記焼成用部材からなる支持体と、該支持体を収容するキャビティ部が設けられた枠体とを備えてなることを特徴とするものである。

[0010] また、本発明の正極材料の製造方法は、アルカリ成分を含む原料粉体を上記焼成用容器の支持体に載置して焼成する工程を有するものである。

発明の効果

[0011] 本発明の焼成用部材によれば、酸化マグネシウムを主成分とし、金属酸マグネシウムを副成分とする複合セラミックスからなることから、酸化マグネシウムは、耐熱性およびアルカリ成分に対する耐食性に優れており、一方、金属酸マグネシウムは、耐熱衝撃性に優れているので、耐熱性、リチウムイオン2次電池の正極材料を構成する成分に対する耐食性および耐熱衝撃性に優れたものとしてすることができる。

[0012] また、本発明の焼成用容器によれば、本発明の焼成用部材からなる支持体と、支持体を収容するキャビティ部が設けられた枠体とを備えてなることから、焼成用容器を長寿命化できるほか、支持体の劣化が進んだ場合において、支持体のみを交換すればよく、ランニングコストを低減することができる。

。

[0013] また、本発明の正極材料の製造方法によれば、アルカリ成分を含む原料粉体を上記焼成用容器の支持体に載置して焼成する工程を有することから、効率よく正極材料を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本実施形態の焼成用容器の一例を示す断面図である。

[図2]本実施形態の焼成用容器の他の例を示す断面図である。

[図3]本実施形態の焼成用容器のさらに他の例を示す（a）は平面図であり、（b）は、A－A'線における断面図である。

[図4]本実施形態の焼成用容器の他の例を示す、（a）および（b）は、それぞれ平面図、正面図であり、（c）および（d）は、それぞれB－B'線、C－C'線における断面図であり、（e）は（d）で示すS部の拡大断面図である。

[図5]本実施形態の焼成用容器の他の例を示す、（a）および（b）は、それぞれ平面図、正面図であり、（c）および（d）は、それぞれD－D'線、E－E'線における断面図であり、（e）は（d）で示すT部の拡大断面図である。

[図6]本実施形態の焼成用容器の他の例を示す、（a）および（b）は、それぞれ平面図、正面図であり、（c）および（d）は、それぞれF－F'線、G－G'線における断面図であり、（e）は（d）で示すU部の拡大断面図である。

[図7]本実施形態の焼成用容器の他の例を示す、（a）および（b）は、それぞれ平面図、正面図であり、（c）および（d）は、それぞれH－H'線、I－I'線における断面図である。

[図8]本実施形態の焼成用容器の他の例を示す、（a）および（b）は、それぞれ平面図、正面図であり、（c）および（d）は、それぞれJ－J'線、K－K'線における断面図であり、（e）は、定置部材の平面図である。

[図9]本実施形態の焼成用容器の他の例を示す、（a）および（b）は、それぞれ平面図、正面図であり、（c）および（d）は、それぞれL－L'線、M－M'線における断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、図面を用いて本実施形態の焼成用部材およびこれを用いた焼成用容

器について説明する。なお、同一の部材については同一の符号を用いるものとする。

[0016] 図1は、本実施形態の焼成用容器の一例を示す断面図である。図1に示す焼成用容器10は、本実施形態の焼成用部材からなる支持体1と、支持体1を収容するキャビティ部101が設けられた枠体2とを備えている。なお、図1に示す支持体1が本実施形態における焼成用部材である。また、図1に示す支持体1は、形状が角板状であり、下面の4隅が接着剤3によって枠体2の内側底面（以下、単に底面と言う場合がある。）に固定されており、支持体1に僅かな衝撃を加えることにより、支持体1を枠体2から容易に取り外すことができる。それにより、支持体1は枠体2に容易に着脱可能に取り付けることができる。また、支持体1は、円板状であってもよく、円板状に所定の間隔で接着剤3を塗布して枠体2の底面に固定すればよい。

[0017] 本実施形態の焼成用部材は、酸化マグネシウムを主成分とし、金属酸マグネシウムを副成分とする複合セラミックスからなることが重要である。酸化マグネシウムは、耐熱性およびアルカリ成分に対する耐食性に優れており、金属酸マグネシウムは、アルカリ成分に対する耐食性に優れるとともに耐熱衝撃性に優れている。それゆえ、本実施形態の焼成用部材は、リチウム等のアルカリ成分が含まれる被焼成物、例えば、リチウムイオン2次電池用の正極材料の原料粉体に対する耐食性および耐熱衝撃性に優れた焼成用部材とすることができる。なお、金属酸マグネシウムとしては、例えば、アルミン酸マグネシウム、チタン酸マグネシウム、タンタル酸マグネシウム、タングステン酸マグネシウムを例示できる。

[0018] 本実施形態の焼成用部材は、主成分である酸化マグネシウムを50質量%よりも多く含有しており、特に、60質量%以上含有していると、耐熱性およびアルカリ成分に対する耐食性が高くなるので好適である。なお、本実施形態における主成分および副成分とは、焼成用部材に含まれる成分のうち、それぞれ含有量が最も多い成分、最も多い成分に次いで含有量が多い成分のことをいう。

[0019] 焼成用部材の含有成分は、X線回折法を用いて組成を同定することができる。また、焼成用部材に含まれる各元素の量は、蛍光X線分析法またはICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析法によって求めることができる。例えば、主成分である酸化マグネシウムの含有量は、焼成用部材におけるマグネシウムの全含有量を求め、酸化マグネシウムに換算し、金属酸マグネシウムを構成する酸化マグネシウムの成分量を差し引いた値が主成分である酸化マグネシウムの含有量である。

[0020] なお、金属酸マグネシウムを構成する酸化マグネシウムの成分量は次に説明するようにして算出できる。まず、マグネシウム以外の金属（不可避不純物は除く）の含有量を求め、この含有量から酸化物に換算した値を、金属酸マグネシウムを構成するマグネシウム以外の金属酸化物の成分量とみなす。そして、同定した含有成分の金属酸マグネシウムの組成から、マグネシウム以外の金属の酸化物成分と酸化マグネシウム成分とが化合する割合を求め、金属酸マグネシウムを構成する酸化マグネシウムの成分量を算出すればよい。また、副成分である金属酸マグネシウムの含有量は、金属酸マグネシウムを構成するマグネシウム以外の金属酸化物の成分量および酸化マグネシウムの成分量の合計とすればよい。

[0021] なお、アルミン酸マグネシウムは組成式が $MgAl_2O_4$ として表され、 MgO と Al_2O_3 とのモル比が1 : 1の定比であることが好適であるが、 MgO と Al_2O_3 とのモル比は、例えば1 : 0.8 ~ 1 : 1.2の範囲であれば何等差し支えない。

[0022] また、チタン酸マグネシウムは組成式が $MgTiO_3$ として表され、 MgO と TiO_2 とのモル比が1 : 1の定比であることが好適であるが、 MgO と TiO_2 とのモル比は、例えば1 : 0.8 ~ 1 : 1.2の範囲であれば何等差し支えない。

[0023] また、タンタル酸マグネシウムは組成式が $Mg_4Ta_2O_9$ として表され、 MgO と Ta_2O_5 とのモル比が4 : 1の定比であることが好適であるが、 MgO と Ti_2O_5 とのモル比は、例えば4 : 0.8 ~ 4 : 1.2の範囲であれば何等差

し支えない。

[0024] また、タングステン酸マグネシウムは組成式が $MgWO_3$ として表され、 MgO と WO_3 とのモル比が1 : 1の定比であることが好適であるが、 MgO と WO_3 とのモル比は、例えば1 : 0.8~1 : 1.2の範囲であれば何等差し支えない。

[0025] 本実施形態の焼成用部材の副成分は、焼成用部材の低コスト化の点で、上記のうちアルミン酸マグネシウムであることが好適ある。

[0026] ここで、酸化マグネシウムを主成分とし、アルミン酸マグネシウムを副成分とする複合セラミックスからなる焼成用部材について説明する。

[0027] 本実施形態の焼成用部材においては、表面における酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が、アルミン酸マグネシウムの結晶粒子の平均粒径よりも大きいことが好適である。このような構成にすると、焼成用部材の表面における酸化マグネシウムの結晶粒子の面積を大きくすることができる。それゆえ、温度が高い状態でアルカリ成分と接触しても浸食されにくくなる。特に、表面における酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径は、アルミン酸マグネシウムの結晶粒子の平均粒径よりも7 μm 以上大きいことがより好適である。

[0028] 本実施形態の焼成用部材においては、酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径は45 μm 以下であることが好適である。酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が45 μm 以下であるときには、異常な粒成長をした酸化マグネシウムの結晶粒子が制限されているので、耐スポーリング性が高い焼成用部材とすることができる。なお、本実施形態における耐スポーリング性とは、焼成用部材が熱衝撃を受けたときに、亀裂や割れが生じてその部分が剥れにくい特性をいう。また、酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が15 μm 以上であれば、アルカリ成分に対する耐食性の高い酸化マグネシウムの結晶粒子が大きいことから、耐食性を高くできる傾向がある。それゆえ、酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径は、15 μm 以上45 μm 以下であることが好適である。

- [0029] また、本実施形態の焼成用部材においては、アルミン酸マグネシウムの結晶粒子の平均粒径は、 $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好適である。平均粒径がこの範囲であると、耐食性をより高くすることができるとともに、アルカリ性の強いガスに曝されても耐熱衝撃性がほとんど低下しないため、焼成による昇温および冷却による耐熱衝撃性に優れた焼成用部材とすることができる。
- [0030] なお、本実施形態の焼成用部材においては、酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径は、アルミン酸マグネシウムの結晶粒径の1.5倍以上9倍以下とすることが好適である。
- [0031] 焼成用部材の表面における酸化マグネシウムおよびアルミン酸マグネシウムのそれぞれの結晶粒子の平均粒径は、以下に示す手順によって求めることができる。表面を含む焼成用部材の一部を表面が観察面となるようにポリエステル系樹脂等の冷間埋込樹脂に埋め込んで円柱状の試料を作製し、この試料の表面を、例えば、研磨機（エコメット3，ビューラー社（製））を使って、研磨して観察面を得る。そして、走査型電子顕微鏡を用い、倍率を例えば300倍として焼成用部材の観察面を撮影した反射電子組成像と、X線マイクロアナライザーを用いて電子ビームを観察面に照射し、観察面から発生する特性X線を検出することによって解析される元素の存在比率を表した画像とを照合することによって、観察面を構成する結晶粒子の成分を特定することができる。たとえば、主成分として酸化マグネシウム、副成分としてアルミン酸マグネシウムを含有する焼成用部材においては、マグネシウムの存在が他の成分よりも多く認められる結晶粒子が、酸化マグネシウムの結晶粒子であり、アルミニウムおよびマグネシウムの存在が他の成分よりも多く認められる結晶粒子が、アルミン酸マグネシウムの結晶粒子である。そして、酸化マグネシウムおよびアルミン酸マグネシウムの各結晶粒子の平均粒径は、例えば、画像解析ソフト「IMAGE-PRO PLUS」（登録商標、MEDIA CYBERNETICS社製）を用いて、それぞれサンプル数を30として円相当径で算出し、その平均値とすればよい。

[0032] また、本実施形態の焼成用部材において、機械的強度を高くするにあたり、酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径を $10\mu\text{m}$ 以下とすることもできる。酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であるときには、より緻密質な焼成用部材とすることができるので、機械的強度を高くすることができる。従って、酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であるときには、加工性および機械的強度がともに高い焼成用部材とすることができる。

[0033] また、本実施形態の焼成用部材は、気孔率が30体積%以下（0を含まず）であることが好適である。気孔率が30体積%以下であるときには、機械的強度を高くできる傾向にある。なお、焼成を繰り返し、微細なクラックが生じたとしても、クラックの進展を効果的に抑制するにあたっては、気孔率を、15体積%以上30体積%以下とすることが好適である。なお、焼成用部材の気孔率は、アルキメデス法に準拠して求めることができる。

[0034] また、本実施形態の焼成用部材は、平均気孔径が $3\mu\text{m}$ 以下であることが好適である。平均気孔径が $3\mu\text{m}$ 以下であるときには、機械的強度を高くできる傾向にある。なお、焼成を繰り返し、微細なクラックが生じたとしても、クラックの進展が抑えられる傾向があるので、平均気孔径が $1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下であることが好適である。

[0035] この平均気孔径については、水銀圧入法に準拠して求めればよい。具体的には、まず、焼成用部材から質量が2g以上3g以下となるように試料を切り出す。次に、水銀圧入型ポロシメータを用いて、試料の気孔に水銀を圧入し、水銀に加えられた圧力と、気孔内に浸入した水銀の体積を測定する。

[0036] この水銀の体積は気孔の体積に等しく、水銀に加えられた圧力と気孔径には以下の式（1）（Washburnの関係式）が成り立つ。

$$d = -4 \sigma \cos \theta / P \cdots (1)$$

但し、 d ：気孔径（m）

P ：水銀に加えられた圧力（Pa）

σ ：水銀の表面張力（ 0.485N/m ）

θ : 水銀と気孔の表面との接触角 (130°)

式 (1) から各圧力 P に対する各気孔径 d が求められ、各気孔径 d の分布および累積気孔体積を導くことができる。そして、累積気孔体積の百分率が50体積%に相当する気孔径 (D_{50}) を平均気孔径とすればよい。

[0037] また、本実施形態の焼成用部材は、さらに、リチウム、コバルト、マンガ、ン、ニッケルおよびリンの少なくともいずれか1種を含んでもよい。これらの成分のいずれか1種を含むときには、リチウムイオン2次電池用の正極材料を焼成する場合に、昇温すると、焼成用部材の表面に上記成分を含む酸化膜が形成され、アルカリ成分の拡散速度が遅くなり、劣化を抑制できる。特に、リチウム、コバルト、マンガ、ン、ニッケルおよびリンの各含有量は、いずれも3質量%以上5質量%以下であることがより好適である。

[0038] 図2は、本実施形態の焼成用容器の他の例を示す断面図であり、図3は、本実施形態の焼成用容器のさらに他の例を示す (a) は平面図であり、(b) は、A-A' 線における断面図である。

[0039] 図2に示す支持体1は、枠体2の貫通孔4に挿入されたボルト5およびボルト5を螺合するナット6によって枠体2の底面に固定されており、ナット6を緩めることにより、支持体1を枠体2から容易に取り外すことができる。それにより、支持体1を枠体2に容易に着脱可能に取り付けることができる。

[0040] 図3に示す支持体1は、枠体2の貫通孔4に挿入され、接着剤により貫通孔4に接着されたピン7によって、枠体2とピン7とによって挟み込むようにして固定されており、ピン7に僅かな衝撃を加えてピン7を外すことにより、支持体1を枠体2から取り外すことができる。それにより、支持体1は枠体2に容易に着脱可能に取り付けることができる。

[0041] 図1～図3に示す焼成用容器10～12は、焼成用部材からなる支持体1と、支持体1が着脱可能に取り付けられていることから、焼成用容器10～12を長寿命化できるほか、支持体1の劣化が進んだ場合において、支持体1のみを交換すればよく、ランニングコストを低減することができる。

[0042] 図4は、本実施形態の焼成用容器のさらに他の例を示す、(a)および(b)は、それぞれ平面図、正面図であり、(c)および(d)は、それぞれB-B'線、C-C'線における断面図であり、(e)は(d)で示すS部の拡大断面図である。

[0043] 図4に示す例の焼成用容器13は、枠体2の側方に位置する側壁2s₂が支持体1の一端部を挿入するための第1貫通部21を有するとともに、第1貫通部21に着脱可能に取り付けられた第1封止材31を備える。なお、第1封止材31は、例えば、無機接着剤によって第1貫通部21に接着され、第1封止材31に外部から衝撃を与えることによって容易に取り外すことができる。支持体1は単に枠体2のキャビティ部101に敷設されていればよいが、枠体2を反転して焼成物を取り出す場合に、支持体1が枠体2から落下するのを抑制するために、無機接着剤またはピン等により支持体1を枠体2に固定することができる。

[0044] 図4に示す焼成用容器13は、支持体1上に載置された被焼成物が焼成時の熱によってその一部が溶解して、第1貫通部21内に流入して第1封止材31がアルカリ成分によって浸食されても、第1封止材31のみを交換すればよく、焼成用容器13を長寿命化することができる。

[0045] 図5は、本実施形態の焼成用容器のさらに他の例を示す、(a)および(b)は、それぞれ平面図、正面図であり、(c)および(d)は、それぞれD-D'線、E-E'線における断面図であり、(e)は(d)で示すT部の拡大断面図である。

[0046] 図5に示す例の焼成用容器14では、側壁2s₃が第1貫通部21と対向して支持体1の他端部を挿入するための第2貫通部22を有するとともに、第2貫通部22に着脱可能に取り付けられた第2封止材32を備える。それにより、支持体1の一端部、他端部をそれぞれ第1貫通部21、第2貫通部22に挿入して、封止材を取り付けることで支持体1を支持することができる。よって、枠体2を反転して焼成物を取り出しても、支持体1が枠体2から落下することを抑制することができる。

[0047] また、本実施形態の焼成用容器14は、支持体1が第1貫通部21および第2貫通部22の少なくとも一方を介してキャビティ部101外に取り出し可能な大きさに形成されていることが好適である。このような構成にすることにより、支持体1を第1貫通部21または第2貫通部22から取り出して容易に交換することができる。また、第1貫通部21および第2貫通部22の両方が、支持体1をキャビティ部101外に取り出し可能な大きさに形成されていることがさらに好適である。なお、このような構成にするには、例えば、第1貫通部21の高さ h は、支持体1の最大厚み T より大きく、かつ第1貫通部21の幅 W_{2c} は、第1貫通部21の幅 W_{2c} に沿った方向における支持体1の最大幅 W_1 よりも広くすればよい。また、第2貫通部22を、支持体1が着脱可能な大きさにする場合には第1貫通部21と同様の大きさに形成すればよい。

[0048] ここで、枠体2の外形寸法が、例えば、縦が300～400mm、横が300～400mm、高さが50～200mmであって、また枠体2の側壁 $2s_2$ 、 $2s_3$ に、例えば、幅 W_{2c} が270～370mm、高さ h が2～10mmの第1貫通部21および第2貫通部22が設けられているとき、支持体1の最大厚み T は、第1貫通部21、第2貫通部22の各高さ h と支持体1の最大厚み T との差 Δ_1 が1mm以上3mm以下であること、また、支持体1の最大幅 W_1 は、第1貫通部21、第2貫通部22の各幅 W_{2c} と支持体1の最大幅 W_1 との差 Δ_2 が2mm以上6mm以下であることがより好適である。差 Δ_1 および差 Δ_2 がそれぞれ1mm以上3mm以下、2mm以上6mm以下であることで、高温に曝されて、支持体1が膨張しても、支持体1は第1封止材31、第2封止材32に接触しにくくなるとともに、熱が外部に逃げにくいので、エネルギー効率を高く維持することができる。

[0049] また、本実施形態の焼成用容器14は、支持体1が第1封止材31および第2封止材32の少なくとも一方、好ましくは両方と空間をあけて配置されていると好適である。図5においては、支持体1は第1封止材31および第2封止材32と空間をあけて示している。それにより、第1封止材31、第2封止材32に衝撃を与えて取り外す作業性がより容易になる。

[0050] さらに、支持体 1 の材料が枠体 2 の材料より線膨張係数が大きい場合、例えば、枠体 2 に耐熱衝撃性が高い材料、支持体 1 に被焼成物の含有成分に対して耐食性が高い材料を用いる場合、支持体 1 が、第 1 封止材 31 または第 2 封止材 32 の少なくとも一方と空間をあけて配置していることで、焼成用容器 14 が高温に曝されて、支持体 1 が膨張しても、支持体 1 が第 1 封止材 31、第 2 封止材 32 に接触しにくいため、支持体 1、第 1 封止材 31 および第 2 封止材 32 の破損のおそれを低減することができる。

[0051] ここで、支持体 1 の側面と、この側面に対向する第 1 封止材 31 の側面との間隔 s_1 は、枠体 2 が上記の外形寸法である場合において、1 mm 以上 3 mm 以下であることが好適である。間隔 s_1 が 1 mm 以上 3 mm 以下であることで、支持体 1 の熱膨張を考慮しても、支持体 1 および第 1 封止材 31 の破損のおそれを低減することができる。また、支持体 1 が、第 2 封止材 32 と空間をあけて配置する場合も同様である。

[0052] また、枠体 2 が上記の外形寸法である場合において、支持体 1 の上面とこの上面に対向する枠体 2 の第 1 貫通部 21、第 2 貫通部 22 の表面との間隔 s_2 は、1 mm 以上 3 mm 以下であることが好適である。間隔 s_2 が 1 mm 以上 3 mm 以下であることで、支持体 1 および枠体 2 の破損のおそれを低減することができる。

[0053] 図 6 は、本実施形態の焼成用容器のさらに他の例を示す、(a) および (b) は、それぞれ平面図、正面図であり、(c) および (d) は、それぞれ F-F' 線、G-G' 線における断面図であり、(e) は (d) で示す U 部の拡大断面図である。

[0054] 図 6 に示す例の焼成用容器 15 は、支持体 1 が、被焼成物を載置する部位で厚みが厚い載置部 1 b と、載置部 1 b の両側に設けられ、載置部 1 b よりも厚みが薄い係合部 1 c を備えており、係合部 1 c が枠体 2 の側壁 2 s₂、2 s₃ に設けられた第 1 貫通部 21、第 2 貫通部 22 内に挿入されている。このような構成であれば、載置部 1 b の厚みが厚いので、支持体 1 の機械的強度を高くすることができる。

[0055] ここで、載置部 1 b は、係合部 1 c に対する厚みの比率が、例えば、1.5 倍以上 2.5 倍以下であることが好適である。載置部 1 b は、係合部 1 c に対する厚みの比率が 1.5 倍以上であると、アルカリ成分が載置部 1 b の開気孔の内部や粒界相に浸入しても、載置部 1 b の機械的強度の低下を抑制できる。一方、載置部 1 b は、係合部 1 c に対する厚みの比率が 2.5 倍以下であると、載置部 1 b の重みによる係合部 1 c への負荷を抑制できるため、焼成物を取り出すために枠体 2 を反転した場合に、係合部 1 c が破損することを抑制できる。

[0056] また、図 7 は、本実施形態の焼成用容器のさらに他の例を示す、(a) および (b) は、それぞれ平面図、正面図であり、(c) および (d) は、それぞれ H-H' 線、I-I' 線における断面図であり、(e) は (d) で示す V 部の拡大断面図である。

[0057] 図 7 に示す例の焼成用容器 16 は、支持体 1 は枠体 2 の底面 2 s₁ と空間をあけて配置されている。このような構成であれば、支持体 1 と第 1 封止材 31、第 2 封止材 32 との各隙間にアルカリ成分が浸入しても、枠体 2 の内側面および支持体 1 の底面に沿ってアルカリ成分が移動しやすく、支持体 1 と第 1 封止材 31、第 2 封止材 32 との間にアルカリ成分が滞留しにくいため、特定の部位が著しく浸食されることを抑制でき、枠体 2 を長寿命化することができる。また、支持体 1 は枠体 2 の底面 2 s₁ と空間をあけて配置されているため、支持体 1 を冷却する際、支持体 1 の下面が枠体 2 の底面 2 s₁ に接しているときよりも、支持体 1 は徐々に冷却されて、熱衝撃が生じにくくなる。それゆえ、加熱、冷却を繰り返しても、支持体 1 にクラック等の破損が生じにくくなる。なお、図 7 においては、第 1 貫通部 21、第 2 貫通部 22 において、支持体 1 と接する面を符号 8 (以下、単に配置面 8 という)、枠体 2 の内側面を符号 9 (以下、単に内側面 9 という) で示している。

[0058] ここで、枠体 2 の底面 2 s₁ から枠体 2 の側壁 2 s₂ の最上部までの高さに対する、支持体 1 の下面と枠体 2 の底面 2 s₁ との間隔 s₃ の比率は、2 % 以上 4 % 以下であることが好適である。支持体 1 の下面と枠体 2 の底面 2 s₁ との

間隔をこの範囲にすることで、支持体 1 にクラック等の破損を生じにくくすることができるとともに、被焼成物の容量を十分に確保することができる。

[0059] 本実施形態の焼成用容器16は、枠体 2 の配置面 8 の算術平均高さ R_a が、 $0.4\mu\text{m}$ 以上 $50.0\mu\text{m}$ 以下であることが好適である。このような構成であれば、アルカリ成分が配置面 8 に滞留しやすく、第 1 封止材31、第 2 封止材32を交換するときに、劣化した配置面 8 を研磨紙等で研磨するだけで再生することができるので、焼成用容器16を長寿命化することができる。

[0060] また、支持体 1 の下面より下側の内側面 9 は、配置面 8 より算術平均粗さ R_a が小さいことが好適で、例えば、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下であればよい。内側面 9 の算術平均粗さ R_a が配置面 8 の算術平均粗さ R_a より小さいと、配置面 8 と支持体 1 の下面との間からアルカリ成分が支持体 1 の下面と枠体 2 の底面と間の空間に浸入しても、内側面 9 に滞留しにくく局所的に浸食されることを抑制できる。

[0061] ここで、算術平均粗さ R_a は J I S B 0601-2001 に準拠して測定すればよく、測定長さおよびカットオフ値をそれぞれ 5mm および 0.8mm とし、触針式の表面粗さ計を用いて測定する場合であれば、配置面 8 および内側面 9 に、それぞれ触針先端半径が $2\mu\text{m}$ の触針を当て、触針の走査速度を $0.5\text{mm}/\text{秒}$ に設定し、この測定で得られた各面毎の 5 箇所 の 平均値を算術平均粗さ R_a の値とすればよい。

[0062] 図 8 は、本実施形態の焼成用容器のさらに他の例を示す、(a) および (b) は、それぞれ平面図、正面図であり、(c) および (d) は、それぞれ J-J' 線、K-K' 線における断面図であり、(e) は (d) で示す W 部の拡大断面図である。

[0063] 図 8 に示す例の焼成用容器17は、下側に向かって凸状に湾曲した形状の支持体 1 を備えている。支持体 1 がこのような構成であると、支持体 1 の上面において、第 1 貫通部21または第 2 貫通部22内の少なくとも一方に位置する部位 1 e、1 f が、キャビティ部101内に位置する部位 1 g より高くなる。それにより、アルカリ成分が支持体 1 から枠体 2 側に流出することを抑制でき

るため、枠体 2、第 1 封止材 31 または第 2 封止材 32 の劣化を抑制でき、焼成用容器 17 を長寿命化することができる。なお、支持体 1 の両端部に凸状の遮蔽部を設けても同様の効果を得ることができる。

[0064] 図 9 は、本実施形態の焼成用容器のさらに他の例を示す、(a) および (b) は、それぞれ平面図、正面図であり、(c) および (d) は、それぞれ L-L' 線、M-M' 線における断面図である。

[0065] 図 9 に示す例の焼成用容器 18 は、枠体 2 の側方に位置する側壁 2s₂ が、キャビティ部 101 内とつながる第 3 貫通部 23 を有するとともに、一端が第 3 貫通部 23 内に位置し、かつ他端がキャビティ部 101 内に位置するように配置された、支持体 1 を上方からキャビティ部 101 に定置するための三角形の板状体である定置部材 40 を備えている。

[0066] すなわち、定置部材 40 の他端は支持体 1 よりも上方に位置している。定置部材 40 の他端が支持体 1 よりも上方に位置することで、枠体 2 を反転したり、動かしたりしても位置がずれないように支持体 1 を定置することができる。

[0067] 本実施形態の焼成用容器 16 は、側壁 2s₂ が、側壁 2s₂ の平均厚みより厚い厚肉部、すなわち角部 (2t) を有するとともに、角部に第 3 貫通部 23 が設けられていることが好適である。

[0068] このような構成であると、第 3 貫通部 23 が設けられた角部 (2t) は、側壁 2s₂ の他の部位に比べ熱容量が大きく冷めにくい。したがって、第 3 貫通部 23 内に位置する定置部材 40 の一端も冷めにくくなり、定置部材 40 の一端と他端との熱履歴の差を小さくすることができ、繰り返し焼成に用いても定置部材 40 に亀裂がより生じにくくすることができる。

[0069] なお、定置部材 40 を三角形の板状体とした場合には、全ての角部が第 3 貫通部 23 内に位置するとともに、定置部材 40 の一部がキャビティ部 101 内に位置することが好適で、このようにすることで、枠体 2 を反転して焼成物を取り出す際に支持体 1 の荷重により生じる定置部材 40 の歪みが小さくなりやすいため、定置部材 40 に亀裂が生じにくい。また、定置部材 40 は、例えば、直

角三角形の板状体であることが好適であるが、三角形以外の多角形状や円形状であってもかまわない。

[0070] また、枠体2の底面には、支持体1の下面と枠体2の底面との間に空間を設けるための基体41が設けられている。このような構成であれば、焼成用容器15と同様に、支持体1が枠体2の底面2s₁と空間をあけて配置されることとなるため好適である。なお、基体41は、焼成時に亀裂が入りにくくするという観点から、枠体2または支持体1と同じ成分より形成すればよい。

[0071] また、第3貫通部23は角部2tに設けられているが、側壁2s₂であればその他の部位に設けられていてもかまわない。また、定置部材40は第3貫通部23に嵌合して枠体2に固定するほか、無機接着剤等を用いて枠体2に固定してもよい。

[0072] ここで、本実施形態の焼成用容器18は、定置部材40がセラミックスからなり、支持体1の気孔率が、定置部材40の気孔率よりも高いことが好適である。

[0073] 支持体1の気孔率が定置部材40の気孔率よりも高いときには、定置部材40の強度を支持体1の強度に対して相対的に高くすることができ、焼成物を取り出すために枠体2の反転を繰り返しても定置部材40に亀裂が生じにくいため好適である。また、支持体1の気孔率が相対的に高くなれば、体積の大きい支持体1の質量が軽くなるので、取り扱いの点でもより好適である。

[0074] なお、支持体1および定置部材40の気孔率は、十分な機械的強度を持つためには30体積%以下であることが好適で、発生した亀裂がより進展しにくいようにするためには15体積%以上であることが好適である。

[0075] さらに、支持体1と定置部材40の気孔率との差は、1体積%以上5体積%以下であることが好適である。支持体1の気孔率と定置部材40の気孔率との差がこの範囲であると、加熱、冷却を繰り返しても、支持体1および定置部材40のそれぞれの膨張、収縮挙動が略一致するため、支持体1の上面と定置部材40の下面との間隔を狭くすることができる。この間隔が狭いと、焼成物を取り出すために枠体2を反転しても定置部材40にかかる衝撃力が小さくな

るため、枠体 2 の反転を繰り返しても定置部材 40 に亀裂が生じにくくなる。
なお、支持体 1 および定置部材 40 の各気孔率は、アルキメデス法に準拠して求めることができる。

[0076] また、支持体 1 および定置部材 40 の主成分は同じであることが好適で、この場合には、支持体 1 と定置部材 40 との収縮率の差が小さくなるため、支持体 1 の上面と定置部材 40 の下面との間隔をさらに狭くすることができる。

[0077] また、本実施形態の焼成用容器 18 を構成する支持体 1、枠体 2 および定置部材 40 は、平均気孔径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下であることが好適である。平均気孔径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下であるときには、機械的強度をより高くすることができる、さらに亀裂が抑えられる傾向がある。

[0078] また、本実施形態の焼成用容器 18 は、定置部材 40 の気孔が、気孔径の累積分布曲線における累積 25 体積 % の気孔径 (P25) に対する累積 75 体積 % の気孔径 (P75) の比 (P75/P25) が 1.1 以上 1.5 以下であることが好適である。

[0079] 上述の比 (P75/P25) が 1.1 以上 1.5 以下であると、気孔のばらつきが少なくなるので、耐熱衝撃性および機械的特性をともに高くすることができるため、繰り返し焼成に用いても、定置部材 40 に亀裂を生じにくくすることができる。さらに、比 (P75/P25) を上記範囲とすることにより、定置部材 40 の熱履歴の差がより小さくなり、繰り返し焼成に用いても、定置部材 40 に亀裂をより生じにくくすることができる。なお、支持体 1 および枠体 2 の各気孔においても、機械的強度の観点から上記比 (P75/P25) が 1.1 以上 1.5 以下であることが好適である。

[0080] また、支持体 1、枠体 2 および定置部材 40 の気孔の気孔径 (P25) および (P75) は、例えば、それぞれの部材の気孔径を上記の式 (1) により求め、その累積分布曲線における累積 25 体積 % および 75 体積 % に相当する気孔径をそれぞれ気孔径 (P25) および (P75) として求めればよい。なお、気孔径の累積分布曲線とは、2 次元のグラフにおける横軸を気孔径、縦軸を気孔径の累積気孔体積の百分率とした場合、気孔径の累積分布を示す曲線をいい

、気孔径の分布範囲を示すものである。

[0081] ここで、図1～図9に示す焼成用容器10～18の枠体2を構成するセラミックスとしては、例えば、アルミナ、ムライトまたはコーゼライト等を用いることができる。また、特に、枠体2は、コーゼライトを主成分とし、その含有量を60質量%以上とし、副成分として、ムライトを含有するものが、耐熱性の観点から好適である。

[0082] また、図2～9に示す焼成用容器11～18のボルト5，ナット6，ピン7および定置部材40は、上記説明した理由から、本実施形態の焼成用部材からなることが好適であるが、アルミナ等の公知のセラミックスを用いることもできる。なお、アルミナを用いる場合には、酸化アルミニウムを96質量%以上含有するものが好適で、その他の含有成分として、例えば、酸化カルシウム，酸化マグネシウムおよび酸化珪素を含有することができる。

[0083] また、ボルト5，ナット6，ピン7，定置部材40が本実施形態の焼成用部材からなる場合は、さらに、リチウム，コバルト，マンガ，ニッケルおよびリンの少なくともいずれか1種を含むことができる。これらの成分のいずれか1種を含むときには、支持体1と同様に、例えば、被焼成物であるアルカリ成分を含む原料粉体を焼成用容器10～18の支持体1に載置して焼成する場合に、ボルト5，ナット6，ピン7，定置部材40の劣化を抑制することができる。特に、リチウム，コバルト，マンガ，ニッケルおよびリンの各含有量は、いずれも3質量%以上5質量%以下であることがより好適である。

[0084] 本実施形態の正極材料の製造方法は、リチウムを含む原料粉体を焼成用容器10～18の支持体1に載置して焼成する工程を有することが好適である。支持体1が上述した通り、耐熱性，アルカリ成分に対する耐食性および耐熱衝撃性に優れたものであることから、本実施形態の正極材料の製造方法によって、効率よく正極材料を得ることができる。

[0085] なお、上述した本実施形態の焼成用部材は、上述した焼成用容器以外、回転レトルト炉や回転熱処理炉を構成する部材として用いても好適である。

[0086] 次に、本実施形態の焼成用部材および焼成用容器の製造方法について説明

する。

[0087] まず、焼成用部材を構成する主成分および副成分がそれぞれ酸化マグネシウム、上記金属酸マグネシウムとなるように、酸化マグネシウムの粉末と、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化タンタルおよび酸化タングステンの少なくともいずれか1種の粉末とを、例えば、それぞれ65質量%以上80質量%以下、20質量%以上35質量%以下として調合する。

[0088] なお、焼成用部材における気孔率を好ましい範囲とするにあたっては、例えば、酸化アルミニウムの粉末として、その粒度分布が平均粒径 (D_{50}) の異なる粒度分布の組み合わせからなる粉末を用いればよい。なお、平均粒径 (D_{50}) が小さい粒度分布を有する酸化アルミニウムの粉末の活性化が高いことから、焼結体においてアルミン酸マグネシウムを副成分とするにあたり、平均粒径 (D_{50}) が小さい粒度分布を有する酸化アルミニウムの粉末を、平均粒径 (D_{50}) が大きい粒度分布を有する酸化アルミニウムの粉末よりも多くなるようにすることが好ましい。また、気孔率を好ましい範囲とする別の方法として、焼成温度または焼成時間のうち少なくとも一方を調整する方法もある。

[0089] また、表面における酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が金属酸マグネシウムの結晶粒子の平均粒径よりも大きい焼成用部材を得るには、平均粒径 (D_{50}) が大きい粒度分布を有する酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化タンタルおよび酸化タングステンの少なくともいずれか1種から選ばれる酸化物の粉末の平均粒径 (D_{50}) よりも、酸化マグネシウムの粉末 (D_{50}) の平均粒径を大きくすればよい。

[0090] ここで、酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が15 μm 以上45 μm 以下、金属酸マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が5 μm 以上10 μm 以下である焼成用部材を得るには、酸化マグネシウムの粉末の平均粒径 (D_{50}) を15 μm 以上45 μm 以下、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化タンタルおよび酸化タングステン粉末の平均粒径 (D_{50}) を5 μm 以上10 μm 以下とすればよい。

- [0091] また、例えば、気孔率が10体積%以下である緻密質な焼成用部材を得る場合には、酸化マグネシウムおよび上記酸化物の各粉末とも粒径が小さい粉末を用いればよく、例えば、平均粒径 (D_{50}) をそれぞれ $2.8\mu\text{m}$ 以上 $3.5\mu\text{m}$ 以下、 $1.2\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下とすればよい。
- [0092] さらに、リチウム、コバルト、マンガン、ニッケルおよびリンの少なくともいずれか1種を含む焼成用部材を得るには、これらの各粉末を、酸化マグネシウム、上記酸化物の各粉末と併せて調合すればよく、調合した粉末100質量%に対して、リチウム、コバルト、マンガン、ニッケルおよびリンの各粉末の量が、いずれも3質量%以上5質量%以下となるように加えればよい。
- [0093] そして、調合した粉末に、可塑剤、増粘剤、滑り剤および水等を加えて、万能攪拌機、回転ミルまたはV型攪拌機等を用いて混練物を作製する。そして、この混練物を三本ロールミルや混練機等を用いて混練し、可塑化した坏土を得る。
- [0094] 次に、成形型が装着された押出成形機にこの坏土を投入し、加圧してグリーンシートを得る。このグリーンシートを乾燥した後、切断して成形体を得る。
- [0095] 得られた成形体を、電気炉またはガス炉等の焼成炉に配置する。副成分がアルミン酸マグネシウムである焼成用部材を得るには、大気雰囲気中、温度を 1550°C 以上 1620°C 以下として、5～15時間保持すればよい。
- [0096] ここで、気孔率が15体積%以上30体積%以下、平均気孔径が $3\mu\text{m}$ 以下である焼成用部材を得るには、温度を、例えば、 1555°C 以上 1615°C 以下として、5～15時間保持すればよい。
- [0097] 副成分がチタン酸マグネシウムであり、気孔率が15体積%以上30体積%以下、平均気孔径が $3\mu\text{m}$ 以下である焼成用部材を得るには、大気雰囲気中、温度を 1250°C 以上 1380°C 以下として、5～15時間保持すればよい。
- [0098] 副成分がタンタル酸マグネシウムであり、気孔率が15体積%以上30体積%以下、平均気孔径が $3\mu\text{m}$ 以下である焼成用部材を得るには、大気雰囲気中、温度を 1400°C 以上 1600°C 以下として、5～15時間保持すればよい。

- [0099] 副成分がタングステン酸マグネシウムであり、気孔率が15体積%以上30体積%以下、平均気孔径が $3\mu\text{m}$ 以下である焼成用部材を得るには、大気雰囲気中、温度を 975°C 以上 1050°C 以下として、5～15時間保持すればよい。
- [0100] また、気孔径の比 (P_{75}/P_{25}) が1.1以上1.5以下であるセラミック部材を得るには、調合した粉末の粒径の累積分布曲線における累積25体積%の粒径 (D_{25}) に対する累積75体積%の粒径 (D_{75}) の比 (D_{75}/D_{25}) が1.05以上1.45以下であるようにすればよい。
- [0101] なお、酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である焼成用部材を得るには、上述した平均粒径 (D_{50}) の範囲である酸化マグネシウムおよび上記酸化物の各粉末を調合して、バレルミル、回転ミル、振動ミル、ビーズミルまたはアトライター等を用いて、2-プロパノールとともに湿式混合し、粉砕してスラリーとする。ここで、スラリー中における粉末の平均粒径 (D_{50}) が、例えば、 $1.5\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ になるようにすればよい。
- [0102] また、スラリーの粘度を下げるにあたり分散剤を添加することもでき、パラフィンワックス、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリエチレングリコール (PEG) 等の有機バインダを、混合した粉末100質量%に対して1質量%以上10質量%以下でスラリーに混合することができる。
- [0103] 得られたスラリーを、噴霧乾燥法を用いて乾燥して顆粒を得る。次に、得られた顆粒を、粉末圧延法を用いてシート状に成形してグリーンシートを得る。そして、このグリーンシートを乾燥した後、切断して成形体を得る。あるいは、粉末圧延法に代えて、加圧成形法を用い、上記顆粒を成形型に充填してから、例えば、圧力を 60MPa 以上 100MPa 以下として加圧することによって、基板状の成形体を得る。粉末圧延法または加圧成形法によって成形体を得た後、冷間静水圧加圧法を用いて、さらに緻密質にしてもよい。
- [0104] 次に、得られた成形体を電気炉またはガス炉等の焼成炉に配置する。副成分がアルミン酸マグネシウム、チタン酸マグネシウム、タンタル酸マグネシウムまたはタングステン酸マグネシウムである焼成用部材を得るには、いずれも大気雰囲気中、温度をそれぞれ 1550°C 以上 1620°C 以下、 1250°C 以上 1380

℃以下、1400℃以上1600℃以下、975℃以上1050℃以下として、5～15時間保持することによって、上述の焼結体を得ることができる。

[0105] そして、得られた焼結体を研磨紙または研磨布等で整形することによって、本実施形態の焼成用部材を得ることができる。

[0106] また、枠体2，ボルト5，ナット6，ピン7および定置部材40および基体41は、それぞれ構成する成分に合わせて、公知の製造方法または上述した本実施形態の焼成用部材の製造方法により製造することができる。

[0107] そして、上述のようにして得られた焼成用部材からなる支持体1，枠体2，ボルト5，ナット6，ピン7および定置部材40および基体41を適宜組み合わせることで本実施形態の焼成用容器10～18を得ることができる。

[0108] 以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0109] 焼成用部材を構成する成分である平均粒径 (D_{50}) が $28\mu\text{m}$ の酸化マグネシウムおよび平均粒径 (D_{50}) が $6\mu\text{m}$ のアルミン酸マグネシウムが表1に示す含有量となるように、酸化マグネシウムおよび酸化アルミニウムの各粉末を表1に示す比率で調合した。

[0110] 調合した粉末に、可塑剤，増粘剤，滑り剤，分散剤，有機バインダおよび水を加えて、万能攪拌機を用いて混練物を作製した。そして、この混練物を三本ロールミルを用いて混練し、可塑化した坯土を得た。

[0111] 次に、成形型が装着された押出成形機に坯土を投入し、加圧して、厚さが 0.65mm であるグリーンシートを得た。このグリーンシートを乾燥した後、切断して、1辺が 330mm である正形状の基板状の成形体を得た。

[0112] 得られた成形体を電気炉内に配置した後、大気雰囲気中、温度を 1550°C 、10時間保持することによって焼結体を得た。この焼結体を研磨機により整形して、焼成用部材である試料No. 1～5を得た。

[0113] ここで、焼成用部材に含まれる酸化マグネシウムおよびアルミン酸マグネシウムは、X線回折法を用いて同定した。

[0114] また、焼成用部材の酸化マグネシウムの含有量は、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析法によってマグネシウムの含有量を求め、酸化マグネシウムに換算し、アルミン酸マグネシウムを構成する酸化マグネシウムを差し引いた値を主成分である酸化マグネシウムの含有量とした。焼成用部材を構成するアルミン酸マグネシウムの含有量は、以下の通りとして求めた。まずICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析法によってアルミニウムの含有量を求め、酸化アルミニウムの量に換算した。この酸化アルミニウムの量に対して、酸化アルミニウムおよび酸化マグネシウムがモル比で1 : 1で化合しているものとみなして、アルミン酸マグネシウムを構成する酸化マグネシウムの量を算出した。このアルミン酸マグネシウムを構成する酸化マグネシウムの量および酸化アルミニウムの量の合計をアルミン酸マグネシウムの量とした。焼成用部材の酸化マグネシウムおよびアルミン酸マグネシウムの各含有量を表1に示す。

[0115] アルカリ成分に対する焼成用部材の耐食性については、以下に示す方法で評価した。

[0116] まず、正極材料を構成する成分の1種であるコバルト酸リチウムの原料粉末である酸化リチウムおよび酸化コバルトの各粉末を混合した粉末20gをそれぞれ上記焼成用部材の主面に載置して、焼成炉内で最高温度と保持時間とをそれぞれ、1000℃、3時間とし、その後常温まで冷却するという昇温冷却プロセスを1サイクルとして、焼成用部材の主面に剥がれが観察されるまでこのサイクルを繰り返した。なお、焼成されたコバルト酸リチウムは、1サイクル終了する毎に焼成用部材から取り外した。

[0117] そして、1サイクル終了する毎に光学顕微鏡を用い、倍率を50倍として、焼成用部材の主面を観察し、剥がれがその主面に初めて観察されたサイクル数を表1に示した。なお、この主面に剥がれが観察されるということは、主面がコバルト酸リチウムに浸食されたということを意味する。

[0118] 焼成用部材の耐熱衝撃性については、以下に示す方法で評価した。

[0119] 焼成用部材を焼成炉内で最高温度と保持時間とをそれぞれ、1000℃、3時

間とし、420℃まで焼成炉内で冷却し、その後、焼成炉外で空冷するという昇温冷却プロセスを1サイクルとして、このサイクルを30サイクル繰り返した。

[0120] そして、30サイクル終了した後に光学顕微鏡を用い、倍率を50倍として、焼成用部材の主面を観察し、亀裂がその主面に観察された試料を可として、観察されなかった試料を優として表1に示した。

[0121] また、焼成用部材の耐熱性については、Phase Diagrams for Ceramists (1964年発行)の110ページに掲載されたFIG. 259を用いて、焼成用部材を構成する各成分の融点を推定し、その推定値を表1に示した。

[0122] [表1]

試料 No.	粉末		焼成後		アルカリに 対する 耐食性 (サイクル数)	耐熱 衝撃性 (サイクル数)	融点 (℃)
	酸化 マグネシウム (質量%)	酸化 アルミニウム (質量%)	酸化 マグネシウム (質量%)	アルミン酸 マグネシウム (質量%)			
1	60	40	44.2	55.8	6	可	2290
2	65	35	51.2	48.8	13	優	2380
3	68	32	55.4	44.6	15	優	2420
4	72	28	60.9	39.1	25	優	2500
5	80	20	72.1	27.9	33	優	2600

[0123] 表1に示す結果から分かるように、酸化マグネシウムを主成分としない試料No. 1に比べ試料No. 2～5は、酸化マグネシウムを主成分とし、アルミン酸マグネシウムを副成分とする複合セラミックスからなることから、耐熱性、正極材料を構成する成分に対する耐食性および耐熱衝撃性に優れたものであるといえる。

実施例 2

[0124] まず、焼成用部材を構成する成分である酸化マグネシウムおよびアルミン酸マグネシウムがそれぞれ51質量%、49質量%となるように、粉末の平均粒径(D_{50})が表2に示す平均粒径である酸化マグネシウムおよび酸化アルミニウムの各粉末をそれぞれ65質量%、35質量%として調合した。

[0125] そして、調合した粉末に、可塑剤、増粘剤、滑り剤、分散剤、有機バインダおよび水を加えて、万能攪拌機を用いて混練物を作製した。そして、この混練物を三本ロールミルを用いて混練し、可塑化した坯土を得た。

[0126] 次に、耐食性を確認するために、基板状の焼成用部材を得るための成型型が装着された押出成型機に坯土を投入し、加圧して、厚さが0.65mmであるグリーンシートを得た。このグリーンシートを乾燥した後、切断して、1辺が330mmである正形状の基板状の成形体を得た。

[0127] また、焼成用部材の強度を確認するために、JIS R 1601-2008で規定する試験片を得るための成型型が装着された押出成型機に坯土を投入し、加圧して、幅および厚さがそれぞれ4.4mm, 3.3mmであるグリーンシートを得た。このグリーンシートを乾燥した後、切断して、幅、厚さおよび長さがそれぞれ4.4mm, 3.3mm, 40mmである柱状の成形体を得た。

[0128] そして、基板状および柱状の各成形体を電気炉内に配置した後、大気雰囲気中、最高温度と保持時間をそれぞれ、1560℃, 10時間とすることによって焼結体を得た。これらの焼結体を研磨機により整形して、焼成用部材および抗折試験片である試料No. 6~16を得た。

[0129] ここで、焼成用部材に含まれる酸化マグネシウムおよびアルミン酸マグネシウムは、X線回折法を用いて同定した。

[0130] また、焼成用部材の表面における酸化マグネシウムおよびアルミン酸マグネシウムのそれぞれの結晶粒子の平均粒径は、以下に示す手順によって求めた。

[0131] 表面を含む焼成用部材の一部を表面が観察面となるようにポリエステル系樹脂に埋め込んで円柱状の試料を作製し、この試料の底面を研磨して観察面を得た。なお、観察面の研磨については、研磨機（エコメット3，ビューラー社（製））を使って研磨した。

[0132] そして、洗浄した後、走査型電子顕微鏡を用い、倍率を300倍として焼成用部材の観察面を撮影した反射電子組成像と、X線マイクロアナライザーを用いて電子ビームを前記観察面に照射し、観察面から発生する特性X線を検出することによって解析される元素の存在比率を表した画像とを照合することによって、観察面を構成する結晶粒子を構成する成分を特定した。マグネシウムの存在が他の成分よりも多く認められる結晶粒子は、酸化マグネシウム

の結晶粒子とし、アルミニウムおよびマグネシウムの存在が他の成分よりも多く認められる結晶粒子は、アルミン酸マグネシウムの結晶粒子とした。そして、酸化マグネシウムおよびアルミン酸マグネシウムの各結晶粒子の平均粒径は、画像解析ソフト「IMAGE-PRO PLUS」（登録商標、MEDIA CYBERNETICS社製）を用いて、それぞれサンプル数を30として円相当径で算出しその平均値を表2に示した。

[0133] また、アルカリ成分に対する焼成用部材の耐食性については、上記基板状の試験片を用いて、実施例1で示した方法と同じ方法を用い、剥がれが焼成用部材の主面に初めて観察されたサイクル数を表2に示した。

[0134] また、柱状の試験片を用いて、焼成用部材の初期の機械的強度については、抗折試験片の3点曲げ強度をJIS R 1601-2008に準拠して測定した。

[0135] また、正極材料を構成する成分の1種であるコバルト酸リチウムの原料粉末である酸化リチウムおよび酸化コバルトの各粉末を混合した粉末5gをそれぞれ上記焼成用部材の主面に載置して、焼成炉内で最高温度と保持時間とをそれぞれ、1000℃、3時間とし、その後常温まで冷却するという昇温冷却プロセスを1サイクルとして10サイクル終了した後の抗折試験片の3点曲げ強度をJIS R 1601-2008に準拠して測定した。

[0136] また、3点曲げ強度の低下率（ $\Delta S = (S_0 - S_1) / S_0 \times 100$ （%））を算出し、その値を表2に示した。

[0137] [表2]

試料 No.	粉末の平均粒径(D ₅₀)		結晶粒子の平均粒径		耐食性 (サイクル数)	初期	10サイクル後	(S ₀ -S ₁) / S ₀ × 100 (%)
	酸化 マグネシウム (μm)	酸化アルミニウム (μm)	酸化 マグネシウム (μm)	アルミン酸 マグネシウム (μm)		3点曲げ 強度S ₀ (MPa)	3点曲げ 強度S ₁ (MPa)	
6	4	4	4	4	14	72	64.7	10.2
7	38	4	38	4	28	72	67.6	6.2
8	38	5	38	5	39	70	65.6	6.3
9	14	7	14	7	26	68	63.9	6.0
10	15	7	15	7	30	68	64.0	5.9
11	32	7	32	7	34	70	66.0	5.7
12	38	7	38	7	38	68	64.0	5.9
13	45	7	45	7	40	67	64.0	4.4
14	46	7	46	7	40	63	60.3	4.3
15	38	10	38	10	37	65	61.4	5.6
16	38	11	38	11	37	59	55.7	5.6

[0138] 表2に示す結果から分かるように、試料N o. 7～16は、表面における酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が、アルミン酸マグネシウムの結晶粒子の平均粒径よりも大きいことから、アルカリ成分に対する耐食性が高いと言える。また、試料N o. 7～16は耐食性が高いことから3点曲げ強度の低下率も小さい。

[0139] また、酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が同じである試料N o. 7, 8, 12, 15, 16を比べると、試料N o. 8, 12, 15は、アルミン酸マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることから、上記平均粒径が $5\mu\text{m}$ 未満である試料N o. 7よりもアルカリ成分に対する耐食性が高いと言える。

[0140] また、アルミン酸マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が同じである試料N o. 9～14を比べると、試料N o. 10～13は、酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径は、 $15\mu\text{m}$ 以上 $45\mu\text{m}$ 以下であることから、酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が $15\mu\text{m}$ 未満である試料N o. 9よりもアルカリ成分に対する耐食性が高く、酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が $45\mu\text{m}$ を超える試料N o. 14よりも機械的強度が高いと言え、高い耐食性および高い機械的強度を兼ね備えていると言える。

実施例 3

[0141] 実施例2で示した試料N o. 7と同じ方法を用いて幅、厚さおよび長さがそれぞれ 4.4mm , 3.3mm , 40mm である柱状の成形体を得た

そして、柱状の成形体を電気炉内に配置した後、大気雰囲気中、表3に示す温度で10時間保持することによって気孔率がそれぞれ異なる焼結体を得た。これらの焼結体を研磨機により整形して、抗折試験片である試料N o. 17～22を得た。なお、焼成用部材の気孔率はアルキメデス法に準拠して求め、初期の機械的強度については抗折試験片の3点曲げ強度(S_0)をJIS R 1601-2008に準拠して測定した。

[0142] アルカリ成分に対する焼成用部材の機械的強度については、以下に示す方法で評価した。

[0143] まず、正極材料を構成する成分の１種であるニッケルコバルトマンガン酸リチウムの原料粉体である、組成式が Li_2CO_3 として示される炭酸リチウムと、組成式が $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ として示される共沈水酸化ニッケルコバルトマンガンとを混合した粉末５ｇをそれぞれ上記焼成用部材の主面に載置した以外は実施例２と同様にして、３点曲げ強度（ S_1 ）を測定した。

[0144] これらの値を焼成用部材の３点曲げ強度であるとみなし、表３に示した。また、３点曲げ強度の低下率（ ΔS ）を算出し、その値を表３に示した。

[0145] なお、実施例３で得られる正極材料を構成する成分の１種であるニッケルコバルトマンガン酸リチウムは、実施例１で得られるコバルト酸リチウムよりも構成成分の種類が多いことから、焼成用部材は実施例１よりも浸食される危険性は高くなる。

[0146] [表３]

試料 No.	温度 (°C)	気孔率 (体積%)	初期	10サイクル後	$(S_0 - S_1) / S_0 \times 100$
			3点曲げ 強度 S_0 (MPa)	3点曲げ 強度 S_1 (MPa)	
17	1620	14	100	95.0	5.0
18	1615	15	94	88.5	5.9
19	1590	21	65	60.6	6.8
20	1580	24	59	54.5	7.7
21	1555	30	51	43.4	14.9
22	1550	31	40	32.8	18.0

[0147] 表３に示す結果から分かるように、試料No. 17～21は、気孔率が30体積％以下であることから、気孔率が30％を超える試料No. 22に比べ初期の機械的強度が高く、温度が高い状態でアルカリ成分と接触してもその低下率（ ΔS ）が低いと言える。

実施例 4

[0148] 実施例２で示した試料No. 7と同じ方法を用いて幅、厚さおよび長さが

それぞれ4.4mm, 3.3mm, 40mmである柱状の成形体を得た。

[0149] そして、柱状の成形体を電気炉内に配置した後、大気雰囲気中、最高温度を1585℃として、表4に示す時間で保持することによって平均気孔径がそれぞれ異なる焼結体を得た。この焼結体を研磨機により整形して、抗折試験片である試料No. 23～27を得た。

[0150] アルカリ成分に対する焼成用部材の機械的強度については、実施例3に示した方法と同じ方法を用いて評価し、各試料の平均気孔径を水銀圧入法に準拠して求めた。

[0151] 抗折試験片の初期および温度が高い状態でアルカリ成分と接触した後の機械的強度については、実施例3で示した方法と同じ方法を用いて求めた。また、3点曲げ強度の低下率(ΔS)を算出した。測定および算出したこれらの値を表4に示した。

[0152] [表4]

試料 No.	保持時間 (時間)	平均気孔径 (μm)	初期	10サイクル後	$(S_0 - S_1) / S_0 \times 100$
			3点曲げ 強度 S_0 (MPa)	3点曲げ 強度 S_1 (MPa)	
23	13	0.5	66	64.9	1.7
24	12	1	66	63.9	3.2
25	10	2	64	61.0	4.7
26	8	3	62	57.3	7.6
27	5	4	59	53.6	9.1

[0153] 表4に示す結果から分かるように、試料No. 23～26は、平均気孔径が3 μm 以下であることから、平均気孔径が3 μm を超える試料No. 27に比べ初期の機械的強度が高く、温度が高い状態でリチウム成分と接触した後もその低下率(ΔS)が低いと言える。

実施例 5

[0154] まず、焼成用部材を構成する成分である酸化マグネシウムおよびアルミン酸マグネシウムがそれぞれ51質量%, 49質量%となるように、酸化マグネシ

ウムおよび酸化アルミニウムの各粉末をそれぞれ65質量％、35質量％として調合した。なお、酸化アルミニウムの粉末の平均粒径 (D_{50}) は $1.4\mu\text{m}$ とし、酸化マグネシウムの平均粒径 (D_{50}) は、表5に示す通りとした。

[0155] 調合した粉末に、可塑剤、増粘剤、滑り剤、分散剤、有機バインダおよび2-プロパノールを加えて、湿式混合し、粉砕してスラリーとした。

[0156] そして、得られたスラリーを噴霧乾燥法を用いて乾燥して顆粒を得た。次に、加圧成形法を用い、上記顆粒を基板状の成形体を得るための成形型および柱状の成形体を得るための成形型にそれぞれ充填してから、圧力を80MPaとして加圧することによって、1辺が330mmである正形状の基板状の成形体と、幅、厚さおよび長さがそれぞれ5mm、3.8mm、45mmである柱状の成形体とを得た。

[0157] そして、成形体を電気炉内に配置した後、大気雰囲気中、温度を1585℃、5時間保持することによって焼結体を得た。これらの焼結体を研磨機により整形して、焼成用部材および抗折試験片である試料No. 28~32を得た。

[0158] ここで、焼結体に含まれる酸化マグネシウムおよびアルミン酸マグネシウムは、X線回折法を用いて同定した。

[0159] そして、酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径は、走査型電子顕微鏡を用い、倍率を1000倍、加速電圧を15kVとして、表面を含む、炭素で蒸着された破断面を撮影した反射電子組成像を用いた。この反射電子組成像を、画像解析ソフト「IMAGE-PRO PLUS」（登録商標、MEDIA CYBERNETICS社製）を用い、サンプル数を30として円相当径で算出し、その算出した数値を平均することによって、酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径を求めた。

[0160] また、焼成用部材の初期の機械的強度については、抗折試験片の4点曲げ強度をJIS R 1601-2008に準拠して測定し、その測定値を焼成用部材の初期の機械的強度とみなした。これらの測定結果を表5に示した。

[0161]

[表5]

試料 No.	粉末の平均粒径 (D_{50})	酸化マグネシウムの 結晶粒子の 平均粒径 (μm)	初期 4点曲げ 強度 (MPa)
	酸化 マグネシウム (μm)		
28	1.5	2	340
29	2.3	3	330
30	5.3	7	320
31	7.5	10	310
32	9	12	270

[0162] 表5に示す結果から分かるように、酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が $12\mu\text{m}$ を超える試料No. 32に比べ試料No. 28～31は、酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることから、初期の機械的強度が高くなっていると言える。

実施例 6

[0163] まず、焼成用部材を構成する成分である酸化マグネシウム、アルミン酸マグネシウムならびにリチウム、コバルト、マンガン、ニッケルおよびリンの少なくともいずれか1種（以下、添加成分という。）がそれぞれ61質量％、35質量％、4質量％となるように、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムおよび添加成分の各粉末をそれぞれ71質量％、25質量％、4質量％として調合した。

[0164] そして、基板状の成形体を得るまでは実施例1に示した方法と同じ方法で行なった。

[0165] そして、基板状の成形体を電気炉内に配置した後、大気雰囲気中、温度を 1560°C 、10時間保持することによって焼結体を得た。これらの焼結体を研磨機により整形して、焼成用部材である試料No. 34～41および43～45とした。また、添加成分を含まない実施例1で作製した試料No. 5の焼成用部材を比較例として、試料No. 33および42とした。

[0166] 焼成用部材の酸化マグネシウムおよびアルミン酸マグネシウムの各含有量は、実施例 1 で示した方法と同じ方法で求めた。また、添加成分の含有量は、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析法によって求めた。これらの各成分の含有量を表 6 に示す。

[0167] アルカリ成分に対する焼成用部材の耐食性については、以下に示す方法で評価した。

[0168] 表 6 に示すリチウムイオン 2 次電池の正極材料を構成する主成分を焼成するための各種粉末を混合した粉末 20 g をそれぞれ上記焼成用部材の主面に載置した以外は実施例 1 と同様にして耐食性の評価を実施し、その結果を表 6 に示した。

[0169] [表 6]

試料 No.	添加成分								正極材料の 主成分	耐食性 (サイクル数)
	元素記号	含有量 (質量%)	元素記号	含有量 (質量%)	元素記号	含有量 (質量%)	元素記号	含有量 (質量%)		
33	—	—	—	—	—	—	—	—	LiNiCoMnO ₂	14
34	Li	4	—	—	—	—	—	—	LiNiCoMnO ₂	20
35	Co	4	—	—	—	—	—	—	LiNiCoMnO ₂	20
36	Li	2	Co	2	—	—	—	—	LiNiCoMnO ₂	22
37	Mn	4	—	—	—	—	—	—	LiNiCoMnO ₂	20
38	Li	2	Mn	2	—	—	—	—	LiNiCoMnO ₂	21
39	Ni	4	—	—	—	—	—	—	LiNiCoMnO ₂	20
40	Li	2	Ni	2	—	—	—	—	LiNiCoMnO ₂	22
41	Li	1	Ni	1	Co	1	Mn	1	LiNiCoMnO ₂	23
42	—	—	—	—	—	—	—	—	LiFePO ₄	15
43	Li	4	—	—	—	—	—	—	LiFePO ₄	20
44	P	4	—	—	—	—	—	—	LiFePO ₄	20
45	Li	2	P	2	—	—	—	—	LiFePO ₄	21

[0170] 表 6 に示す結果から分かるように、試料 No. 34~41, 43~45 は、リチウム、コバルト、マンガン、ニッケルおよびリンの少なくともいずれか 1 種を含むことから、劣化しにくくなっていることが分かる。

実施例 7

[0171] まず、図 9 に示す焼成用容器 18 である試料 No. 46~52 を作製した。また、試料 No. 46~52 に用いた枠体 2 は、コーゼライトを主成分とし、ムライトを副成分とした。また、試料 No. 46~52 に用いた支持体 1, 定置部材 40 および基体 41 は、いずれも酸化マグネシウムを主成分とし、アルミン酸マグネシウムを副成分とするもので、支持体 2 の下面には、エポキシ系接着剤により基体 41 を接合した。

[0172] そして、コバルト酸リチウムの原料粉体の成分である酸化リチウムおよび

酸化コバルトの各粉末を混合した粉末20 gをそれぞれの支持体2の上面に載置して、連続式焼成炉（ローラーハースキルン）内で最高温度と保持時間とをそれぞれ、1000℃，3時間とし、その後常温まで冷却した後、匣鉢を反転して焼成物を取り出すというプロセスを1サイクルとして、このサイクルを繰り返した。定置部材40に亀裂が目視で初めて観察されたサイクル数を表7に示した。

[0173] [表7]

試料 No.	定置部材	
	比 (P75/P25)	サイクル数
46	1.1	37
47	1.2	36
48	1.25	36
49	1.3	35
50	1.5	34
51	1.55	31
52	1.63	30

[0174] 表7に示す結果からわかるように、定置部材40の気孔の気孔径（P25）および（P75）の比（P75/P25）が1.1以上1.5以下である試料No. 46～50は、定置部材8の気孔のばらつきが抑制されていることで、耐熱衝撃性および機械的特性がともに高くなり、また焼成に繰り返して用いても、定置部材40に亀裂がより生じにくくなっていると言える。

符号の説明

- [0175] 1：支持体
 2：枠体
 3：接着剤
 4：貫通孔
 5：ボルト
 6：ナット

7 : ピン

8 : 配置面

9 : 内側面

40 : 定置部材

41 : 基体

10～18 : 焼成用容器

請求の範囲

- [請求項1] 酸化マグネシウムを主成分とし、金属酸マグネシウムを副成分とする複合セラミックスからなることを特徴とする焼成用部材。
- [請求項2] 前記金属酸マグネシウムがアルミン酸マグネシウムであることを特徴とする請求項1に記載の焼成用部材。
- [請求項3] 表面における前記酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が、前記アルミン酸マグネシウムの結晶粒子の平均粒径よりも大きいことを特徴とする請求項2に記載の焼成用部材。
- [請求項4] 前記アルミン酸マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項3に記載の焼成用部材。
- [請求項5] 前記酸化マグネシウムの結晶粒子の平均粒径が、 $45\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項2乃至請求項4のいずれかに記載の焼成用部材。
- [請求項6] 気孔率が30体積%以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の焼成用部材。
- [請求項7] 平均気孔径が $3\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の焼成用部材。
- [請求項8] さらに、リチウム、コバルト、マンガン、ニッケルおよびリンの少なくともいずれか1種を含むことを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれかに記載の焼成用部材。
- [請求項9] 請求項1乃至請求項8のいずれかに記載の焼成用部材からなる支持体と、該支持体を収容するキャビティ部が設けられた枠体とを備えることを特徴とする焼成用容器。
- [請求項10] 前記枠体の側方に位置する側壁が、前記支持体の一端部を挿入するための第1貫通部を有するとともに、該第1貫通部に着脱可能に取り付けられた第1封止材を備えることを特徴とする請求項9に記載の焼成用容器。
- [請求項11] 前記側壁が、前記第1貫通部と対向して前記支持体の他端部を挿入

するための第2貫通部を有するとともに、該第2貫通部に着脱可能に取り付けられる第2封止材を備えることを特徴とする請求項10に記載の焼成用容器。

[請求項12] 前記支持体が、前記第1貫通部および前記第2貫通部の少なくとも一方を介して前記キャビティ部外に取り出し可能な大きさに形成されていることを特徴とする請求項11に記載の焼成用容器。

[請求項13] 前記支持体が、前記第1封止材および前記第2封止材の少なくとも一方と空間をあけて配置されていることを特徴とする請求項11または請求項12に記載の焼成用容器。

[請求項14] 前記支持体が、前記枠体の底面と空間をあけて配置されていることを特徴とする請求項9乃至請求項13のいずれかに記載の焼成用容器。

[請求項15] 前記枠体の側方に位置する側壁が、前記キャビティ部内とつながる第3貫通部を有するとともに、一端が前記第3貫通部に位置し、かつ他端が前記キャビティ部内に位置するように配置された、前記支持体を上方から前記キャビティ部に定置するための定置部材を備えることを特徴とする請求項9に記載の焼成用容器。

[請求項16] 前記側壁が、該側壁の平均厚みより厚い厚肉部を有するとともに、該厚肉部に前記第3貫通部が設けられていることを特徴とする請求項15に記載の焼成用容器。

[請求項17] 前記定置部材がセラミックスからなり、前記支持体の気孔率が、前記定置部材の気孔率よりも高いことを特徴とする請求項15乃至請求項16のいずれかに記載の焼成用容器。

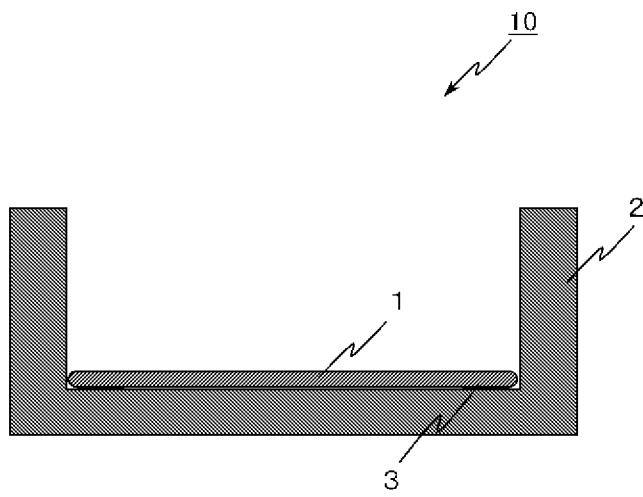
[請求項18] 前記定置部材の気孔が、気孔径の累積分布曲線における累積25体積%の気孔径（ P_{25} ）に対する累積75体積%の気孔径（ P_{75} ）の比（ P_{75}/P_{25} ）が1.1以上1.5以下であることを特徴とする請求項17に記載の焼成用容器。

[請求項19] 前記枠体がセラミックスからなり、該セラミックスがコーージェライ

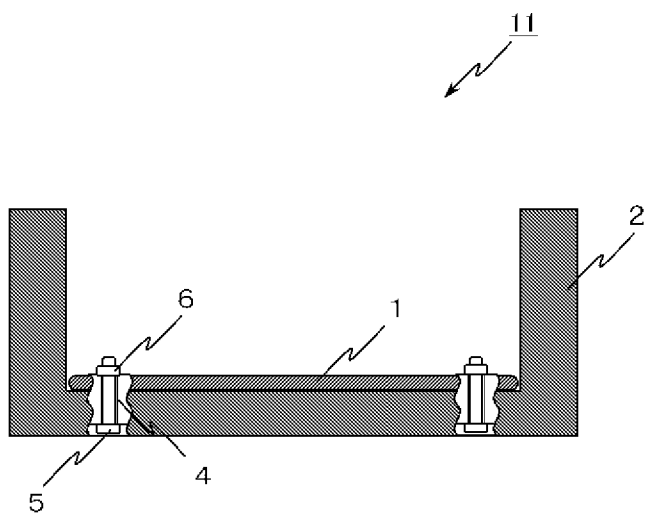
トを主成分とすることを特徴とする請求項 9 乃至請求項 18 のいずれかに記載の焼成用容器。

[請求項20] アルカリ成分を含む原料粉体を請求項 9 乃至請求項 19 のいずれかに記載の焼成用容器の前記支持体に載置して焼成する工程を有する正極材料の製造方法。

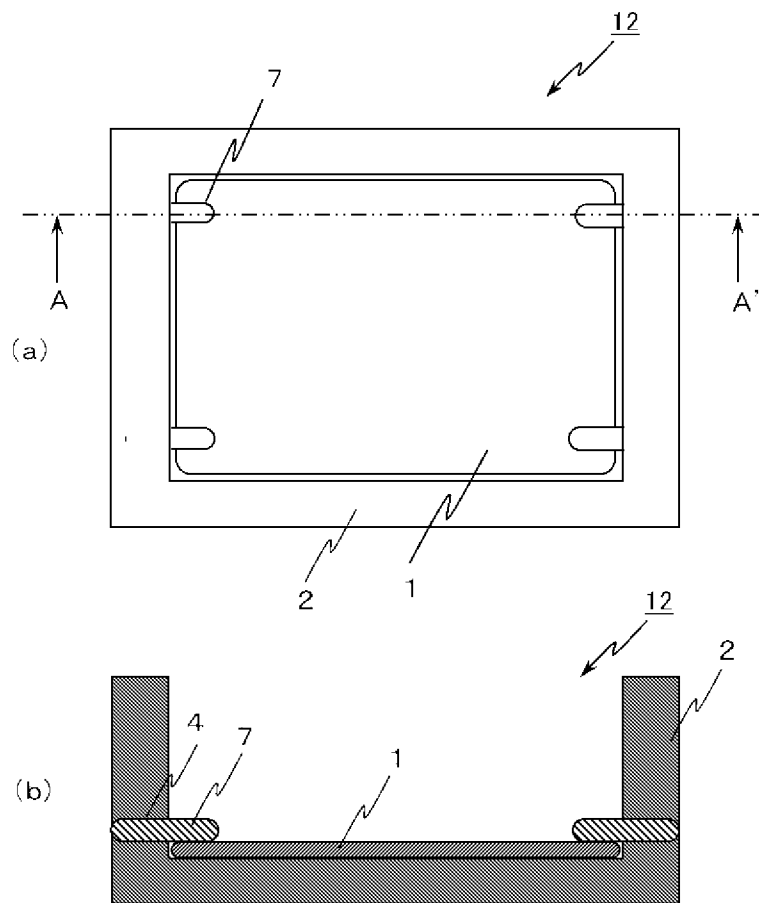
[図1]



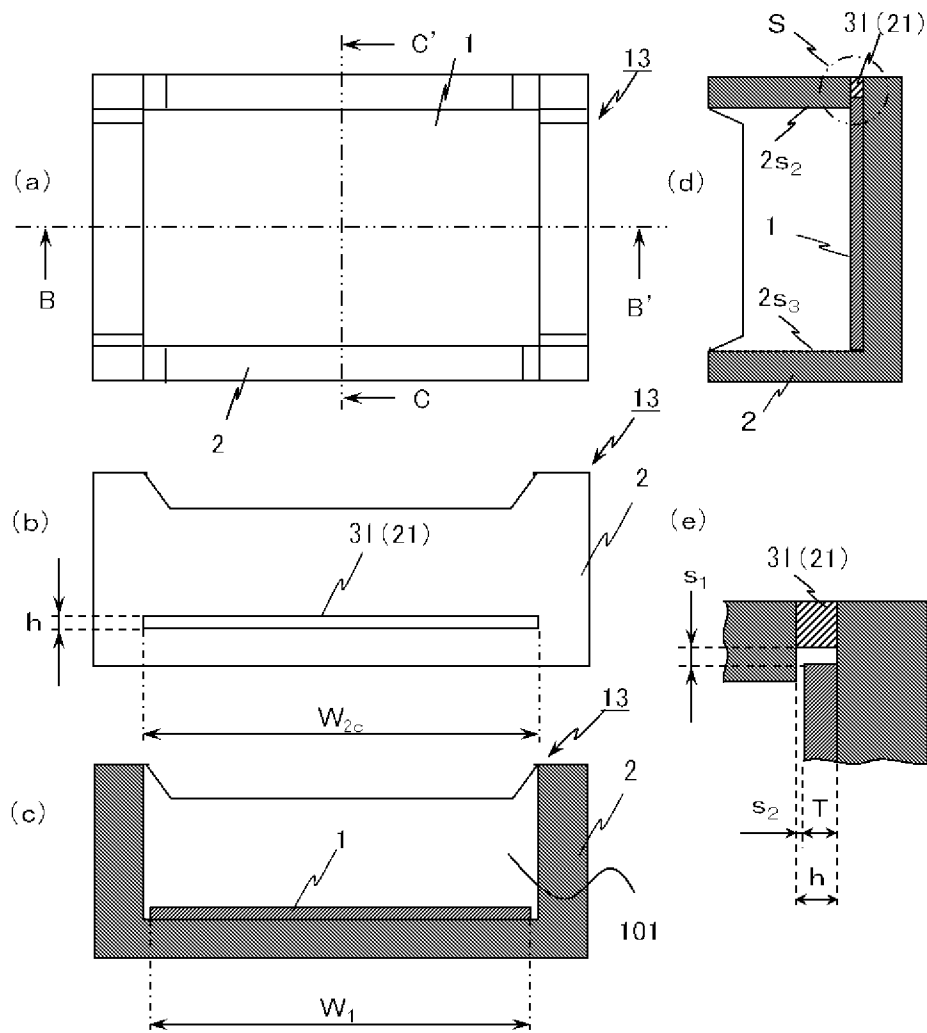
[図2]



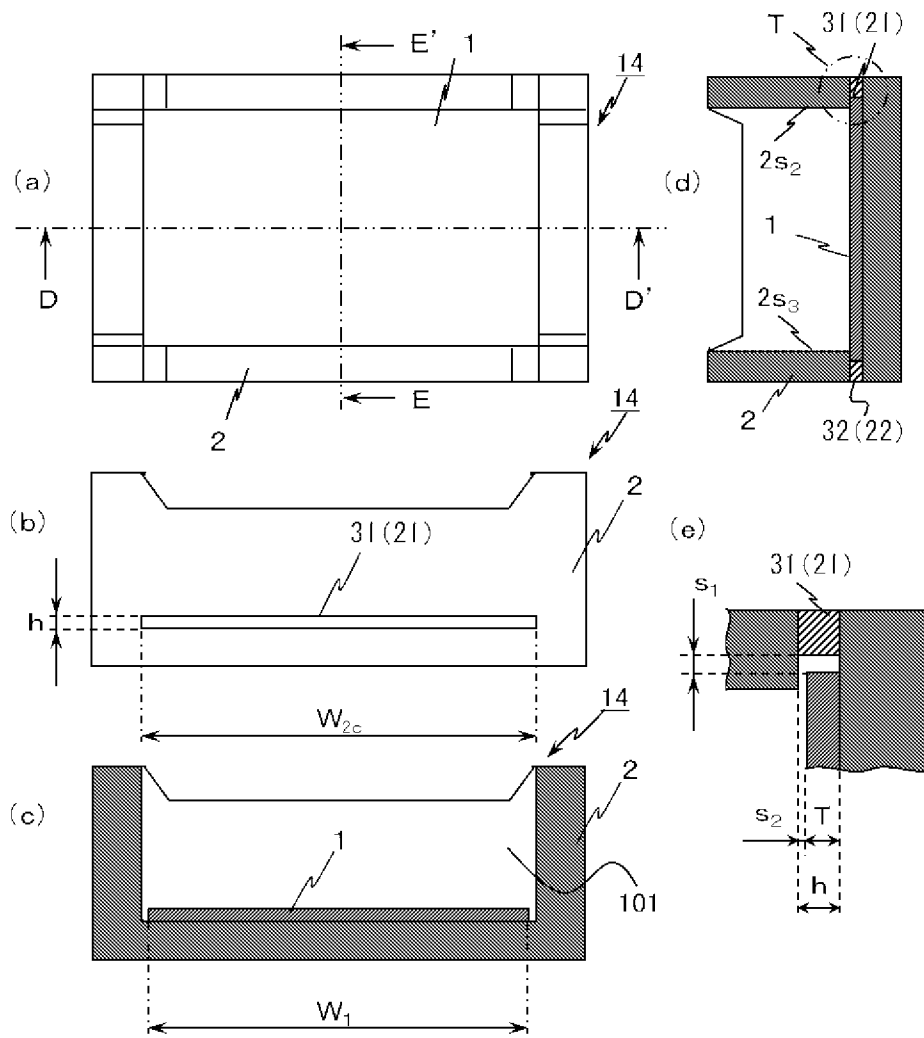
[図3]



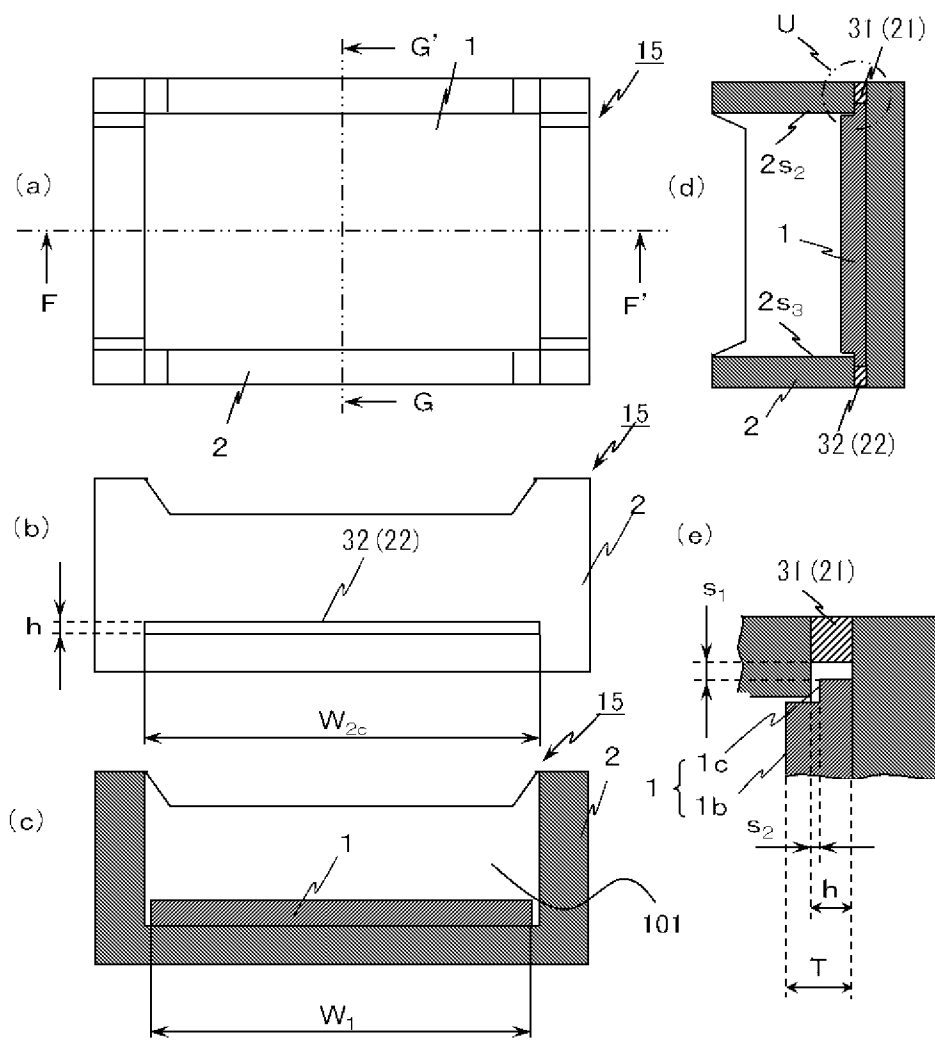
[図4]



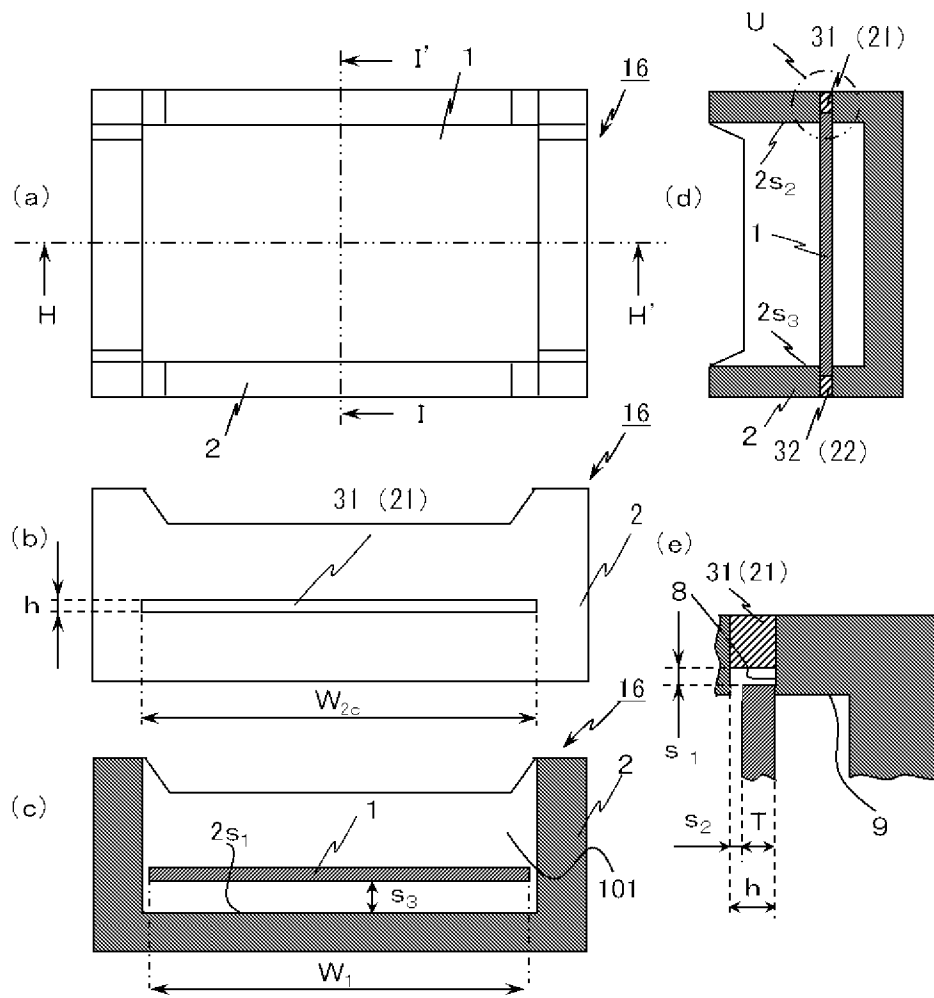
[図5]



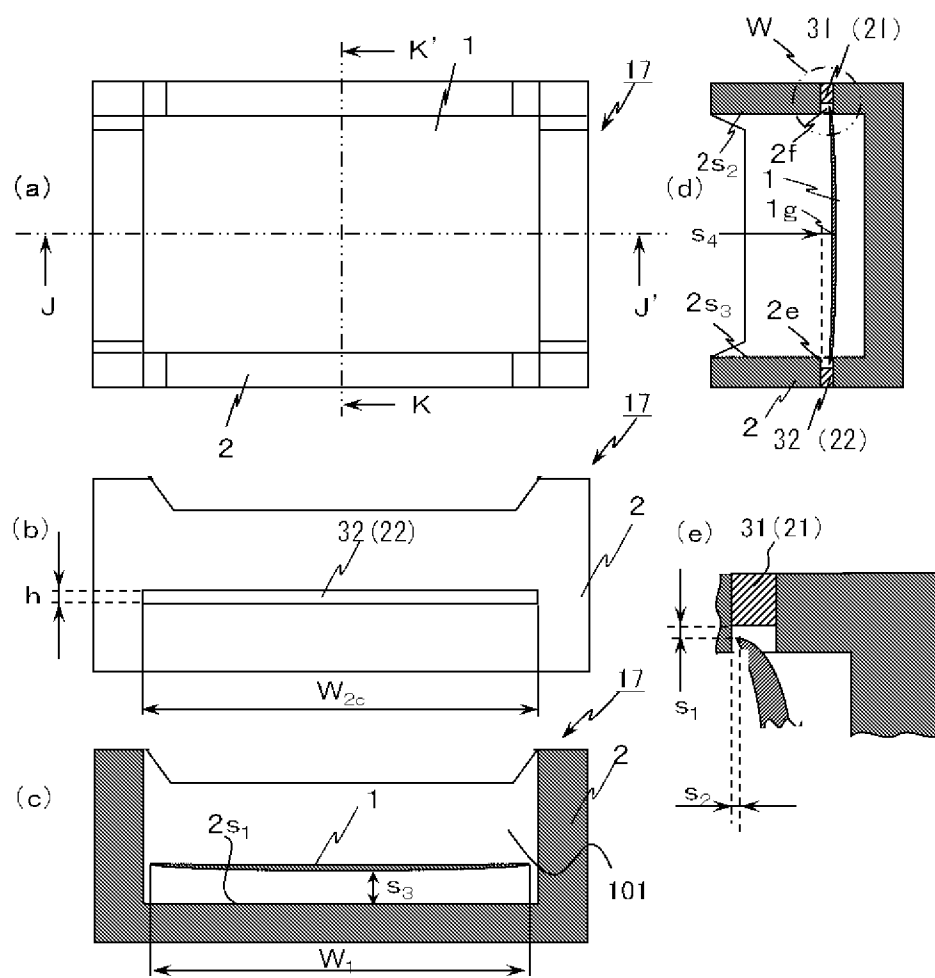
[図6]



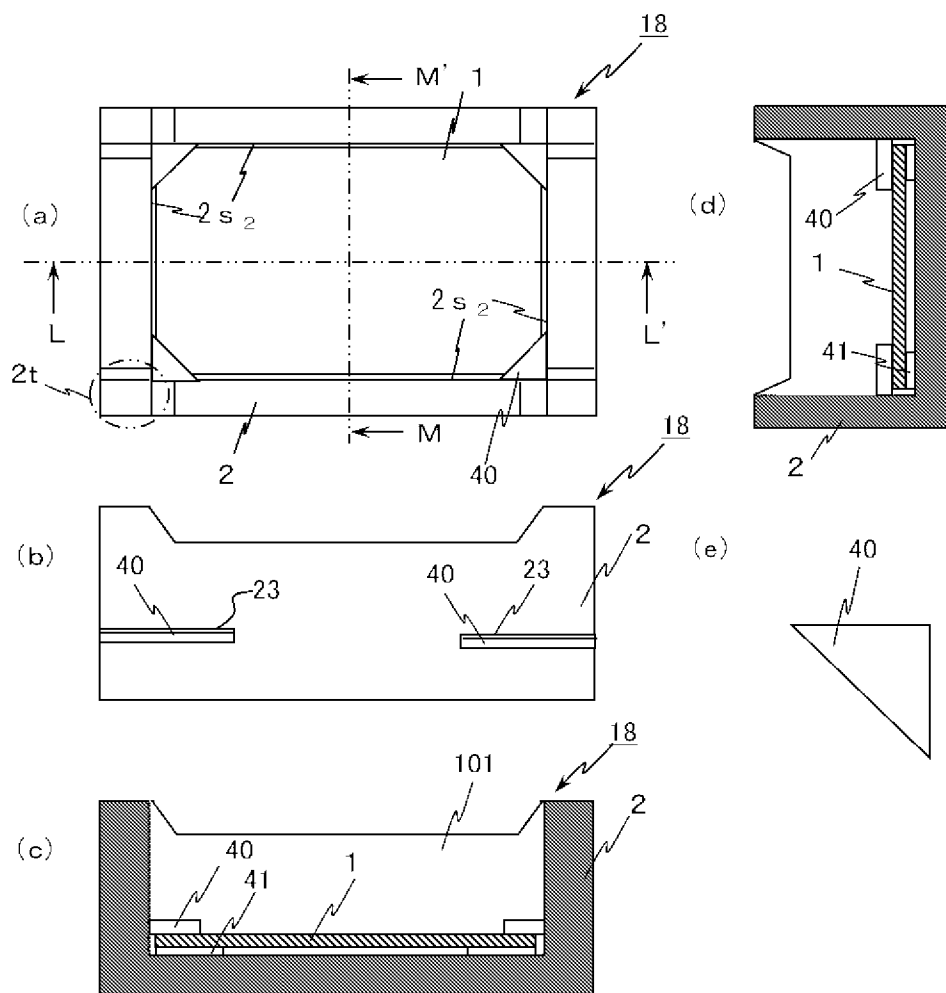
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/043(2006.01)i, C04B35/64(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)n, H01M4/525(2010.01)n

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)

C04B35/043, C04B35/64, H01M4/505, H01M4/525, F27D3/12

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)

JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2007-112670 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 10 May 2007 (10.05.2007), claim 1; paragraphs [0001], [0013], [0015], [0018], [0030] (Family: none)	1, 2, 5 6-17, 19, 20 3, 4, 18
Y	JP 2008-103100 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 01 May 2008 (01.05.2008), paragraphs [0024], [0031], [0054] (Family: none)	6, 8
Y	JP 2006-029611 A (Noritake Co., Ltd.), 02 February 2006 (02.02.2006), paragraphs [0027], [0040] (Family: none)	7

☒ 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
22 June, 2012 (22.06.12)Date of mailing of the international search report
03 July, 2012 (03.07.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058121

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-063261 A (Noritake Co., Ltd.), 26 February 2004 (26.02.2004), paragraph [0008] (Family: none)	8
Y	JP 2010-241625 A (Kabushiki Kaisha Maruei Sangyo Gosakusha), 28 October 2010 (28.10.2010), claims 1, 5; paragraph [0016]; fig. 1 to 5 (Family: none)	9-17, 19, 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058121

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document 1, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

Document 1: JP 2007-112670 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 10 May 2007 (10.05.2007), claim 1, paragraphs [0001], [0013], [0015], [0018], [0030] (Family: none).

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-8

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C04B35/043 (2006.01)i, C04B35/64 (2006.01)i, H01M4/505 (2010.01)n, H01M4/525 (2010.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. C04B35/043, C04B35/64, H01M4/505, H01M4/525, F27D3/12

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

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
X Y A	JP 2007-112670 A (東芝セラミックス株式会社) 2007.05.10, 請求項 1、【0001】、【0013】、【0015】、【0018】、【0030】 (ファミリーなし)	1, 2, 5 6-17, 19, 20 3, 4, 18
Y	JP 2008-103100 A (松下電器産業株式会社) 2008.05.01, 【0024】、【0031】、【0054】 (ファミリーなし)	6, 8
Y	JP 2006-029611 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 2006.02.02, 【0027】、【0040】 (ファミリーなし)	7

☒ 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

2 2 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

武石 卓

4 T

3 7 6 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

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
Y	JP 2004-063261 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 2004.02.26, 【0008】 (ファミリーなし)	8
Y	JP 2010-241625 A (株式会社丸栄産業合作社) 2010.10.28, 請求項 1、請求項5、【0016】、図1～5 (ファミリーなし)	9-17, 19, 20

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満足しない。

- ・文献1：JP 2007-112670 A（東芝セラミックス株式会社）2007.05.10，請求項1、【0001】、【0013】、【0015】、【0018】、【0030】（ファミリーなし）

次に示す請求項に係る発明が、主発明である。

- ・請求項1～8

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。