

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年2月8日(08.02.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/029545 A1

- (51) 国際特許分類:
C01F 7/04 (2022.01) *C01F 7/42* (2022.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/028191
- (22) 国際出願日: 2023年8月1日(01.08.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-123428 2022年8月2日(02.08.2022) JP
- (71) 出願人: 日本軽金属株式会社(NIPPON LIGHT METAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1058681 東京都港区新橋一丁目1番13号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 杉田 薫(SUGITA, Kaoru); 〒4213291 静岡県静岡市清水区蒲原一丁目34番1号 日本軽金属株式会社 グループ技術センタ

ー内 Shizuoka (JP). 太田 裕二(OOTA, Yuji); 〒4213291 静岡県静岡市清水区蒲原一丁目34番1号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP). 阿部 レネー 曜(ABE, Rene Yo); 〒4213291 静岡県静岡市清水区蒲原一丁目34番1号 日本軽金属株式会社 グループ技術センター内 Shizuoka (JP).

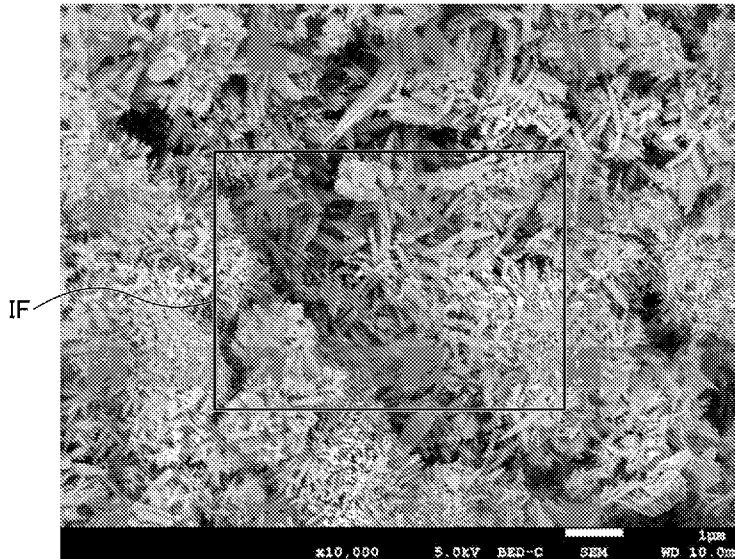
(74) 代理人: 弁理士法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング Tokyo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING IOTA-ALUMINA, AND IOTA-ALUMINA

(54) 発明の名称: イオタアルミナの製造方法及びイオタアルミナ

[図1D]



(57) Abstract: Iota-alumina is produced by a simple and low-temperature process. This method for producing iota-alumina has: a reaction step for mixing a solid starting material comprising an alkali metal compound, a fluoride, and at least one material selected from aluminum compounds and aluminum, and carrying out a heat treatment; and a washing step for introducing the product produced in the reaction step into a polar solvent.

[続葉有]

WO 2024/029545 A1

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 低温かつ簡単な工程によりイオタアルミナを製造する。イオタアルミナの製造方法は、アルカリ金属化合物と、フッ化物と、アルミニウム化合物及びアルミニウムより選択された少なくとも1種以上の材料と、を含む固体原材料を混合し、加熱処理を行う反応工程と、反応工程で生成した生成物を極性溶媒に投入する洗浄工程と、を有する。

明 細 書

発明の名称：イオタアルミナの製造方法及びイオタアルミナ
技術分野

[0001] 本発明は、イオタアルミナの製造方法及びイオタアルミナに関する。

背景技術

[0002] 従来、イオタアルミナの製造方法としては、例えばアルミニウム酸化窒素とカルボキシメチルセルロースを混合させ、ゾルゲル法により1000℃以上に加熱する工程が必要であり、高温に耐える装置が必要であった（非特許文献1）。また、特許文献1は、アルカリ金属のハロゲノアルミン酸塩溶融物を、400℃から800℃の温度で、酸素ガス又は酸素含有ガスで酸化することによって、平板状のイオタアルミナを製造する方法を開示している（特許文献1）。しかし、加熱中に酸素含有ガスを溶融物に導入するため、加熱中のガス交換が可能な反応装置が必要であった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平05-201723号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Mullite-type $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_9$ and a discussion of iota-alumina, Journal of the European Ceramic Society 40 (2020) 4276-4280.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、低温かつ簡単な工程からなるイオタアルミナの製造方法、及び前記製造方法により得られた結晶の晶癖が棒状又は針状であるイオタアルミナを提供する。

課題を解決するための手段

- [0006] 第1の態様のイオタアルミナの製造方法は、アルカリ金属化合物と、フッ化物と、アルミニウム化合物及びアルミニウムより選択された少なくとも1種以上の材料と、を含む固体原材料を混合し、加熱処理を行う反応工程と、前記反応工程で生成した生成物を極性溶媒に投入する洗浄工程と、を有することを特徴とする。
- [0007] 第1の態様において、前記アルカリ金属化合物が、二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2)、ホウ酸ナトリウム類、水素化ナトリウム (NaH)、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) 及び酸化ナトリウム (Na_2O) 及び二酸化カリウムアルミニウム (KAlO_2)、ホウ酸カリウム類、水素化カリウム (KH)、水素化ホウ素カリウム (KBH_4) 及び酸化カリウム (K_2O) より選択された少なくとも1種以上であってもよい。
- [0008] 第1の態様において、前記ホウ酸ナトリウム類が、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2)、四ホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 及び二ホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$) より選択された少なくとも1種以上であってもよい。
- [0009] 第1の態様において、前記ホウ酸カリウム類が、メタホウ酸カリウム (KBO_2)、四ホウ酸カリウム ($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 及び二ホウ酸カリウム ($\text{K}_4\text{B}_2\text{O}_5$) より選択された少なくとも1種以上であってもよい。
- [0010] 第1の態様において、前記フッ化物が、フッ化ナトリウム (NaF)、六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6)、フッ化カリウム (KF)、フッ化アルミニウムカリウム (KAlF_4)、六フッ化アルミン酸カリウム (K_3AlF_6)、フッ化アルミニウム (AlF_3) 及びフッ化リチウム (LiF) より選択された少なくとも1種以上であってもよい。
- [0011] 第1の態様において、前記アルミニウム化合物が、二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2)、二酸化カリウムアルミニウム (KAlO_2)、アルミナ (Al_2O_3) 及びアルミニウムフッ化物より選択された少なくとも1種以上であってもよい。
- [0012] 第1の態様において、前記極性溶媒は、水であってもよい。
- [0013] 第1の態様において、前記極性溶媒は、水であり、前記洗浄工程において

、80℃以上100℃以下で前記生成物と前記水とを攪拌してもよい。

[0014] 第1の態様のイオタアルミナは、結晶の晶癖が棒状、針状又は平板状である。

[0015] 第1の態様において、前記イオタアルミナの結晶の平均アスペクト比は3以上30以下であってもよい。

[0016] 第1の態様において、前記イオタアルミナは、結晶の晶癖が棒状又は針状であって、ナトリウムを含んでもよい。

[0017] 第1の態様において、前記イオタアルミナは、結晶の晶癖が棒状又は平板状であって、カリウムを含んでもよい。

発明の効果

[0018] 第1の態様によれば、低温かつ簡単な工程からなる、イオタアルミナの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1A]図1Aは、水と80℃以上100℃以下で1時間攪拌して洗浄した塊状の反応生成物を切断した断面のSEM (Scanning Electron Microscope) 反射電子像である。

[図1B]図1Bは、図1Aで示す範囲IBに係る拡大SEM反射電子像である。

[図1C]図1Cは、図1Aに係る生成物の表面を観察して得られた、イオタアルミナ結晶の拡大SEM反射電子像である。

[図1D]図1Dは、図1Aに係る生成物の表面を図1Cと異なる場所で観察して得られた、イオタアルミナ結晶の拡大SEM反射電子像である。

[図1E]図1Eは、図1Cで示す範囲IEに係るアスペクト比を測定したイオタアルミナ結晶を示す拡大SEM反射電子像である。

[図1F]図1Fは、図1Dで示す範囲IFに係るアスペクト比を測定したイオタアルミナ結晶を示す拡大SEM反射電子像である。

[図1G]図1Gは、メタホウ酸カリウム (KBO_2) をアルカリ金属化合物として用いた生成物に係るイオタアルミナ結晶の拡大SEM反射電子像である。

[図1H]図1 Hは、メタホウ酸カリウム (KBO_2) をアルカリ金属化合物として用いた生成物に係るイオタアルミナ結晶の拡大SEM反射電子像である。

[図2]図2は、沸騰水で反応生成物を高温洗浄して得られた粉末状イオタアルミナ結晶のSEM反射電子像である。

[図3]図3は、イオタアルミナの製造方法の第1の製造方法を示す工程図である。

[図4]図4は、イオタアルミナの製造方法の第2の製造方法を示す工程図である。

[図5]図5は、イオタアルミナの製造方法の第3の製造方法を示す工程図である。

[図6]図6は、イオタアルミナの製造方法の第4の製造方法を示す工程図である。

[図7]図7は、第1から第4の製造方法において用いる密閉容器の一例を示す部分断面図である。

[図8]図8は、第1から第4の製造方法において用いる密閉容器の他の一例を示す部分断面図である。

[図9]図9は、第1から第4の製造方法において用いる密閉容器の他の一例を示す部分断面図である。

[図10]図10は、第1から第4の製造方法において用いる密閉容器の他の一例を示す部分断面図である。

[図11A]図11 Aは、図8に示す密閉容器10 Bを用い、板状（ブレード）の攪拌子を備えた攪拌子の外観正面写真である。

[図11B]図11 Bは、図8に示す密閉容器10 Bを用い、板状（ブレード）の攪拌子を備えた攪拌子の外観側面写真である。

[図12A]図12 Aは、図8に示す密閉容器を用い、所定時間攪拌終了後の反応生成物を容器から取り出した板状（ブレード）の攪拌子の写真である。

[図12B]図12 Bは、図8に示す密閉容器を用い、所定時間攪拌終了後の反応生成物を容器から取り出した生成物の写真である。

[図13A]図13Aは、図10に示す密閉容器の横型ワイドパドル（WP）攪拌子を回転させてイオタアルミナを製造する前の写真である。

[図13B]図13Bは、図10に示す密閉容器の横型ワイドパドル（WP）攪拌子を回転させてイオタアルミナを製造した後の写真である。

[図14A]図14Aは、イオタアルミナ生成反応を模式した反応模式図である。

[図14B]図14Bは、イオタアルミナ生成反応を模式した反応模式図である。

[図14C]図14Cは、イオタアルミナ生成反応を模式した反応模式図である。

[図14D]図14Dは、イオタアルミナ生成反応を模式した反応模式図である。

[図14E]図14Eは、イオタアルミナ生成反応を模式した反応模式図である。

[図14F]図14Fは、イオタアルミナ生成反応を模式した反応模式図である。

[図15]図15は、試験例1に係る生成物のX線回折パターンを示す図である。

[図16]図16は、試験例3に係る生成物のX線回折パターンを示す図である。

[図17]図17は、試験例4に係る生成物のX線回折パターンを示す図である。

[図18]図18は、試験例6に係る生成物のX線回折パターンを示す図である。

[図19]図19は、試験例7に係る生成物のX線回折パターンを示す図である。

[図20]図20は、試験例8に係る生成物のX線回折パターンを示す図である。

[図21]図21は、試験例18に係る生成物のX線回折パターンを示す図である。

[図22]図22は、試験例24に係る生成物のX線回折パターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本開示に係る実施形態について図面を参照しながら説明するが、本

開示はこれに限定されない。以下で説明する実施形態の構成要素は、適宜組み合わせることができる。また、一部の構成要素を用いない場合もある。また、以下で説明する実施形態における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のもの、いわゆる均等の範囲のものが含まれる。

- [0021] 本実施形態に係るイオタアルミナ ($\text{Iota-alumina} : \text{Na}_{0.67} \text{Al}_6 \text{O}_{9.33}$ 又は $\text{K}_{0.67} \text{Al}_6 \text{O}_{9.33}$) の製法は、反応工程と抽出工程とを有する。
- [0022] 反応工程は、固体原材料を混合し、加熱処理を行う工程である。
- [0023] 固体原材料は、アルカリ金属化合物と、フッ化物と、アルミニウム化合物及びアルミニウムより選択された少なくとも1種以上の材料と、を含む。
- [0024] 原料であるアルカリ金属化合物としては、二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2)、ホウ酸ナトリウム類、水素化ナトリウム (NaH)、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) 及び酸化ナトリウム (Na_2O)、二酸化カリウムアルミニウム (KAlO_2)、ホウ酸カリウム類、水素化カリウム (KH)、水素化ホウ素カリウム (KBH_4) 及び酸化カリウム (K_2O) より選択された少なくとも1種以上を用いることができる。
- [0025] 原料となるホウ酸ナトリウム類としては、具体的にはホウ砂 (四ホウ酸ナトリウム : $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、メタホウ酸ナトリウム ($\text{NaBO}_2 (= \text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4)$)、二ホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$)、メタホウ酸カリウム ($\text{KBO}_2 (= \text{K}_3(\text{B}_3\text{O}_6))$)、四ホウ酸カリウム ($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 及び二ホウ酸ナトリウム ($\text{K}_4\text{B}_2\text{O}_5$) 又は少なくとも2種以上の組み合わせを例示することができるが、これらに限定されるものではない。
- [0026] ホウ酸ナトリウム類としてメタホウ酸ナトリウムを用いる場合、粉末状のメタホウ酸ナトリウム粉末 (メタホウ酸ナトリウム粉末) が用いられる。メタホウ酸ナトリウム粉末の粒径は、 $100 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。メタホウ酸ナトリウム粉末は、ある程度細かく粉砕した後、目開き $100 \mu\text{m}$ の篩にかけることで得られる。メタホウ酸ナトリウム粉末の粒径が、 $100 \mu\text{m}$ を超えると水素化ホウ素ナトリウムの生成効率の低下を招く可能性がある。メタ

ホウ酸ナトリウム粉末の粒径は、 $100\mu\text{m}$ 未満がより好ましい。すなわち、メタホウ酸ナトリウム粉末は、目開き $100\mu\text{m}$ 未満の篩（例えば $50\mu\text{m}$ 以下の篩等）にかけて得ることが好ましい。この場合、イオタアルミナの生成効率をより向上させることができる。

[0027] メタホウ酸ナトリウム粉末は水分を含むため、メタホウ酸ナトリウム粉末の量は、水素化ホウ素ナトリウム合成に必要な量に対して、水分の質量分だけ多くすることが好ましい。

[0028] 原料となるホウ酸カリウム類としては、メタホウ酸カリウム (KBO_2)、四ホウ酸カリウム ($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 及び二ホウ酸カリウム ($\text{K}_4\text{B}_2\text{O}_5$) 又は少なくとも2種以上の組み合わせを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

[0029] 原料となるアルミニウムとしては、粉末材、スクラップ材などの断片などを用いることができる。アルミニウム断片は、例えば切粉、廃材等のスクラップ材等を利用することができる。アルミニウム断片は、不純物であるアルミニウムより貴な金属の含有量ができるだけ小さいことが好ましい。

[0030] アルミニウムの量は、水素化ホウ素ナトリウム合成に必要な量に対してモル比で 110% 以上とするのが好ましい。過剰分のアルミニウムの一部は、水分との反応により消費されるが、反応が進み原料としてのアルミニウムの量が減少した時に、メタホウ酸ナトリウムとの接触の機会を増やすことにも寄与するため、収率を向上させることができる。なお、過剰に投入されたアルミニウムは、水素化ホウ素ナトリウムの洗浄工程でアルミニウム金属として回収し再利用することができる。

[0031] アルミニウム粉末の平均粒径は、例えば $1\mu\text{m}$ 以上であり、最大粒径が 10mm 以下であることが好ましい。アルミニウム粉末の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満であると、粉じん爆発しやすく扱いにくくなると共に、粒子同士が付着しやすく、粒子同士が固まりやすくなることがある。平均粒径が 10mm よりも大きいと、質量当たりの比表面積が小さくなり、反応面積が減って初期の反応速度が極度に低下することがある。アルミニウム粉末の平均粒径は、5

μm 以上 5mm 以下がより好ましい。なお、平均粒径は、レーザ回折式粒子径分布測定装置により球相当直径の粒径として得られる。

[0032] 原料であるアルミニウム化合物としては、二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2)、二酸化カリウムアルミニウム (KAlO_2)、アルミナ (Al_2O_3) 及びフッ化アルミニウム (AlF_3) より選択された少なくとも1種以上を用いることができる。

[0033] 原料であるフッ化物としては、フッ化ナトリウム (NaF)、六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6)、フッ化カリウム (KF)、フッ化アルミニウムカリウム (KAlF_4)、六フッ化アルミン酸カリウム (K_3AlF_6)、フッ化アルミニウム (AlF_3) 及びフッ化リチウム (LiF) より選択された少なくとも1種以上である。このなかでもアルカリ金属のフッ化物であるフッ化ナトリウムが特に好ましい。

[0034] フッ化物を添加することにより、イオタアルミナの結晶化が良好に進行する。具体的には、フッ化物は、中間生成物である二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) の分解反応を促進することで、前記分解反応の生成物であるイオタアルミナの収率が向上し、イオタアルミナの結晶化が良好に進行する。

[0035] 以下の説明において、ホウ酸ナトリウム類のホウ素 (B) に対する、原料全てのアルカリ金属とアルカリ土類金属との合計のモル比を、 A/B (モル比) として説明することがある。本実施形態において、原材料の A/B (モル比) は、2.65未満が好ましい。 A/B が2.65以上となる場合、反応系におけるナトリウムイオンの量が過剰となり、収率が低下する。

[0036] 反応工程において、固体原材料への加熱処理により、イオタアルミナを含む生成物が得られる。

[0037] 反応工程における加熱温度は、 450°C より大きい。加熱温度を 450°C 以下とした場合、イオタアルミナの結晶化が十分に進行しない。また、反応工程における加熱温度は、 710°C 未満である。加熱温度を 710°C 以上とした場合、不純物である二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) が生

じ、収率が低下する。また、加熱温度が710℃以上になると、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) が分解し、水素化ホウ素ナトリウムの融体量が減少し、反応量が減少する。

[0038] 反応工程における加熱温度は、490℃以上610℃以下とすることが好ましい。加熱温度を490℃以上610℃以下とすることで、十分な反応速度が得られ、イオタアルミナの生成効率に優れる。より詳しくは、加熱温度を490℃以上とすることで、結晶の晶癖が細くて長いいわゆる針状イオタアルミナが形成され、生成物である水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を融体状態にさせて、反応を促進することができる。

[0039] 加熱温度を490℃未満にした場合でも、アルミニウム (Al) の酸化被膜は、イオタアルミナ化する。しかし、水素化ホウ素ナトリウムの融体量が著しく減少し、イオタアルミナの生成速度は非常に遅くなって、結晶の晶癖が太く短いいわゆる棒状イオタアルミナが形成される。

[0040] 反応工程は、水素含有ガス雰囲気で行われる。水素雰囲気とする場合、水素ガス圧は0.5MPa以上10MPa以下の範囲とすることが好ましく、0.6MPa以上1MPa以下の範囲とすることがより好ましい。水素ガス圧を0.6MPa以上1MPa以下とすることにより、水素化ホウ素ナトリウムの生成効率に優れるとともに、耐圧性に優れた反応容器、器具等を要することがなく、設備コストの増大を抑えることができる。

[0041] 反応工程において、固体原材料への加熱処理により、生成反応が起き、イオタアルミナが生成する。以下、イオタアルミナの生成反応について詳説する。

[0042] 反応初期において、攪拌によってメタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) はアルミニウム (Al) 粒と接触し、アルミニウム (Al) 粒にメタホウ酸ナトリウムが付着する。この付着により、アルミニウム (Al) 表面のアルミニウム酸化被膜は酸化ナトリウム (Na_2O) を吸収し、二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) になる。

ここで生じた二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) は、フッ化物

イオンの触媒作用で、イオタアルミナ化する。このように、反応初期では、アルミニウム粒の表面に100nm–2000nm程度の厚みのイオタアルミナ化した酸化被膜層が生じる。これにより、ナトリウムイオンが容易にアルミニウム（Al）表面の酸化被膜を通過できるようになる。

[0043] 二酸化ナトリウムアルミニウム（ NaAlO_2 ）のイオタアルミナ化と同時に、酸化ナトリウム（ Na_2O ）が生成される。これにより、酸化被膜層の内部で、アルミニウム（Al）は、酸化ナトリウム（ Na_2O ）により酸化され、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）となる。

[0044] アルミニウム表面で生成された酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）は、微細で非常に活性が高く、ルイス酸として機能し、周囲に存在する酸化ナトリウム（ Na_2O ）はルイス塩基として働き、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）は中和されて二酸化ナトリウムアルミニウム（ NaAlO_2 ）となる。二酸化ナトリウムアルミニウム（ NaAlO_2 ）は、フッ化物イオンが存在すると、その触媒作用でイオタアルミナ（ $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）に結晶化し、酸化ナトリウム（ Na_2O ）を排出する。これにより、初期の酸化アルミニウム被膜の内部にイオタアルミナが生成され、酸化ナトリウム（ Na_2O ）を含むイオタアルミナ層に成長する。

[0045] また、イオタアルミナは、水素化ホウ素ナトリウムに溶解したアルミニウムイオンと酸素イオンとナトリウムイオン及びフッ化物イオンの4種のイオンの存在下で生成する。水素化ホウ素ナトリウムが液体状態であると、前記4種のイオンの拡散が促進されイオタアルミナの成長が速くなるため、アスペクト比が大きいイオタアルミナができやすい。

[0046] イオタアルミナ結晶の晶癖は針状又は棒状となることが多い。イオタアルミナが針状結晶となるのは、結晶化の過程において酸化ナトリウム（ Na_2O ）を排出しながら成長する反応に起因すると推測される。つまり、結晶が成長する方向は、酸化ナトリウム（ Na_2O ）濃度の低い方向が優先されるため、イオタアルミナが一方向に延びる形状となり、イオタアルミナ結晶の晶癖が針状又は棒状になると推測される。

[0047] ここで、イオタアルミナの生成反応において、反応工程における加熱温度を 490°C 以上とした場合、粒子拡散反応が起きる。以下、粒子拡散反応について説明する。

[0048] 先述した、酸化被膜層の内部におけるアルミニウムの酸化反応において、酸化ナトリウム (Na_2O) はナトリウム (Na) に還元される。ナトリウム (Na) は、水素 (H_2) を還元して水素化ナトリウム (NaH) となる。水素化ナトリウム (NaH) は、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) と反応して、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) と酸化ナトリウム (Na_2O) とを生成する。

[0049] また、アルミニウム粒子表面ではその一部でフッ化物イオンとアルミニウムが反応してナトリウム (Na)、アルミニウム (Al) 及びフッ素 (F) を構成元素として含んだ NaAlF 層が生成する。 NaAlF 層は主に六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) から成り、アルミニウムとの界面で低級フッ化アルミニウム ($\text{AlF}_{1.5}$ と推測される) を生成する。低級フッ化アルミニウム ($\text{AlF}_{1.5}$) は還元性が非常に強く、酸化ナトリウム (Na_2O) を還元し、水素雰囲気では水素化ナトリウム (NaH) と酸化アルミニウム (Al_2O_3) とフッ化ナトリウム (NaF) を生成する。また、低級フッ化アルミニウム ($\text{AlF}_{1.5}$) は、その一部は気体として圧力を有するため系内に移動し、同じく気体となった水素化ナトリウムとともに、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粒子内で水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) への還元反応を促進する。結果として、フッ化物は、アルミニウムの系内移動にも寄与している。

[0050] 水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) は、 490°C 以上になると融体となる。融体の水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) は、イオタアルミナ層を満たすようになって、水素化ナトリウム、酸化ナトリウム、ナトリウムイオン、アルミニウムイオン、フッ素イオン、酸素イオン及びメタホウ酸イオン (BO^{2-}) を溶解する。

これにより、融体の水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) は、物質移動の

媒体及び反応場となってアルミニウム粒子の外側の酸化物層の内外を各イオンが移動しできるようになる。これにより、アルミニウム (Al) 粒子のイオタアルミナ層の内側や外側、又はメタホウ酸ナトリウム ($NaBO_2$) 粒子の表面で反応できる条件となる。

[0051] このとき、アルミニウム (Al) 粒子とメタホウ酸ナトリウム ($NaBO_2$) 粒子は攪拌によって互いに接触し、原料、生成物中間体、生成物を含む物質が粒子表面で付着、離散を繰り返す。この結果、水素化ホウ素ナトリウム ($NaBH_4$)、水素化ナトリウム (NaH)、酸化ナトリウム (Na_2O)、メタホウ酸ナトリウム ($NaBO_2$)、アルミニウムイオンの粒子同士が、単なる拡散による移動ではなし得ないような、高速の移動速度が実現され、水素化ホウ素ナトリウム ($NaBH_4$) 生成反応が促進する。

[0052] 以上説明したように、イオタアルミナ生成反応において、アルミニウム (Al) 粒子内部だけでなく、粒子同士の接触で原料のメタホウ酸ナトリウム ($NaBO_2$) と中間生成物 (NaH 、 Na_2O 、 $AlF_{1.5}$) と、溶媒としての水素化ホウ素ナトリウム ($NaBH_4$) と、が物質移動するとともに一部の中間生成物 (NaH 、 $AlF_{1.5}$) は気体となって移動し、それぞれの粒子表面及び粒子内で高速に進む反応が起きる。本実施形態において、この反応を「粒子攪拌反応」と称する。

[0053] なお、反応工程における加熱温度が $490^{\circ}C$ 未満である場合、水素化ホウ素ナトリウム ($NaBH_4$) は融体になれないので、イオタアルミナ層の通過が遅くなり、水素化ナトリウム (NaH) と共にアルミニウム (Al) 粒子の外部に滲出する量が大幅に減る。したがって、この場合、主に、イオタアルミナ層を通過したホウ素イオンが、アルミニウム (Al) 粒子の酸化物層内部で水素化ナトリウム (NaH) と反応する状態となり、一部は気体となった水素化ナトリウム (NaH) がメタホウ酸ナトリウム ($NaBO_2$) 粒子と反応する。

[0054] 洗浄工程は、固体原材料の混合物を極性溶媒に投入する工程である。この工程により、反応生成物からイオタアルミナ ($Na_{0.67}Al_6O_{9.33}$) の濃

度を高めることができる。これにより、不純物の少ないイオタアルミナが得られる。

[0055] 洗浄工程において、固体原材料の混合物は、極性溶媒と攪拌される。これにより、イオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) 以外の物質の溶出速度を向上することができる。

[0056] 極性溶媒は、例えば水であり、イオン交換水等の純水が好ましい。これにより、反応生成物から水溶性の不純物である水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を好適に除去しうる。また、極性溶媒が水であれば、水に対する溶解度を持つ物質である、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4)、水素化ナトリウム (NaH)、フッ化ナトリウム (NaF)、低級フッ化アルミニウム ($\text{AlF}_{1.5}$)、ホウ酸ナトリウム類及び二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) を反応生成物から除去することができる。

[0057] ここで、極性溶媒として用いられる水は、純水に限られず、酸性又はアルカリ性の水溶液であってもよい。この場合、極性溶媒として用いられる水は、pHが2以上11以下であることが好ましい。また、極性溶媒として用いられる水のpHは、9以上とすることがより好ましい。これにより、クリオライト (Na_3AlF_6)、アルミニウム等、中性水に溶解しない不純物をさらに溶出させて反応生成物から除去できる。

[0058] 極性溶媒が水である場合、洗浄工程は、80℃以上100℃以下で行われることが好ましい。この場合、不純物の溶出速度を向上することができる。また、洗浄工程は、常温で行われてもよい。この場合、針状又は棒状のイオタアルミナ結晶が大部分を占める塊状のイオタアルミナが得られる。以下の洗浄工程に係る説明において、特に説明した場合を除き、高温とは、温度が80℃以上100℃以下であることを指し、常温とは、温度が5℃以上35℃以下であることを指す。

[0059] 図1Aは、水と80℃以上100℃以下で1時間攪拌して洗浄した塊状の反応生成物を切断した断面のSEM (Scanning Electron Microscope) 反射電子像である。図1Bは、図1Aで示す範囲

I Bに係る拡大SEM反射電子像である。ここで、図1 Aに係る反応生成物は、後述する試験例7に係る生成物である。塊状の生成物は、生成した水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) が融体になることによって、元々アルミニウム粒子であった粒子同士が接着したものである。粒子は、図1 Bに示すように、表面に密な酸化物層があり、内部の酸化物はイオタアルミナで針状（ウィスカー状）を呈している。層状のイオタアルミナ層間の空間は、水素化ホウ素ナトリウムが洗浄で溶出した結果出現したものである。中央部には、未反応のアルミニウムが残存している。

[0060] 図1 Cは、図1 Aに係る生成物の表面を観察して得られた、イオタアルミナ結晶の拡大SEM反射電子像である。図1 Dは、図1 Aに係る生成物の表面を図1 Cと異なる場所で観察して得られた、イオタアルミナ結晶の拡大SEM反射電子像である。イオタアルミナの成長速度が大きい場合は図1 Cのように細く長い形状になり、遅い場合は図1 Dのように幅が太くなる。このようにして得られた針状イオタアルミナ結晶は、幅が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であって、長さが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、アスペクト比 3.4 以上 24.5 以下であった。

[0061] ここで、アスペクト比とは、長さ W の幅 H に対する比、すなわち長さ W を幅 H で除した値を指す。図1 Eは、図1 Cで示す範囲I Eに係るイオタアルミナ結晶を示す拡大SEM反射電子像である。図1 Eに示すように、SEM反射電子像において、イオタアルミナ結晶Cが延びる方向の大きさ W を長さとして測定し、該電子像と垂直な方向の大きさ H を幅として測定する。これにより1つのイオタアルミナ結晶Cのアスペクト比を算出できる。

[0062] イオタアルミナ結晶の平均アスペクト比は、 3 以上 30 以下である。イオタアルミナ結晶の平均アスペクト比とは、複数のイオタアルミナ結晶のアスペクト比の算術平均を指す。図1 Fは、図1 Dで示す範囲I Fに係るアスペクト比を測定したイオタアルミナ結晶を示す拡大SEM反射電子像である。図1 Fに示すように、平均アスペクト比の算出では、所定の範囲のSEM反射電子像に現れた晶癖のうち、鮮明に現れている複数の直線状の構造を、イ

イオタアルミナ結晶Cとして抽出する。すなわち、所定の範囲のSEM反射電子像に現れた晶癖のうち、直線状の構造で鮮明に現れていないものは、イオタアルミナ結晶Cとして抽出されない。ここで、図1Fに示すように、平均アスペクト比の算出に用いるSEM反射電子像の撮像範囲は、少なくとも10個のイオタアルミナ結晶Cが抽出される範囲とする。

なお、複数の撮像範囲で平均アスペクト比の算出を行う場合、少なくとも1つの撮像範囲について算出した平均アスペクト比が、3以上30以下であれば、イオタアルミナ結晶の平均アスペクト比が3以上30以下であるといえる。

[0063] 図1G及び図1Hは、メタホウ酸カリウム (KBO_2) をアルカリ金属化合物として原料に用いた生成物に係るイオタアルミナ結晶の拡大SEM反射電子像である。ここで、図1G及び図1Hに係る反応生成物は、後述する試験例25に係る生成物である。また、図1Hは、図1Gと異なる領域で観察して得られた、拡大SEM反射電子像である。原料としてホウ酸カリウム類を用いた場合、図1Gに示す平板状のイオタアルミナ及び図1Hに示す棒状のイオタアルミナが得られる。

このようにして得られた平板状イオタアルミナ結晶は、厚みが $0.018\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.047\text{ }\mu\text{m}$ 以下であって、幅が $0.499\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.111\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、アスペクト比が12.8以上60.5以下であった。ここで、平板状イオタアルミナの幅とは、イオタアルミナ結晶の厚みを指し、平板状イオタアルミナの幅とは、厚みに垂直な方向の長さを指す。図1Gの撮像範囲における平均アスペクト比は、25.4と算出された。

このようにして得られた棒状イオタアルミナ結晶は、幅が $0.298\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.400\text{ }\mu\text{m}$ 以下であって、長さが $0.879\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.444\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、アスペクト比が2.4以上4.0以下であった。図1Fの撮像範囲における平均アスペクト比は、3.34と算出された。

[0064] 図2は、沸騰水で反応生成物を洗浄して得られた粉末状イオタアルミナ結晶のSEM反射電子像である。洗浄工程において、極性溶媒としての水は、

沸騰していてもよい。すなわち、反応生成物は、水で煮沸することで洗浄されてもよい。この場合、図2に示すように、針状又は棒状のイオタアルミナ結晶が表面にある、粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度から $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粉末状のイオタアルミナが得られる。

[0065] なお、極性溶媒は水に限られず、ジグリム (diglyme : ジエチレングリコールジメチルエーテル) を用いてもよい。この場合でも、反応生成物から不純物である水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を好適に除去しうる。

[0066] 以下、本実施形態に係るイオタアルミナの製造方法の具体例である、第1から第4の製造方法について詳述する。以下の工程では、特に断りのない限り、フッ化物としてフッ化ナトリウム、ホウ酸ナトリウム類として結晶として分離したメタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) を用いた場合の工程で説明する。なお、以下説明する第1から第4の製造方法は、あくまで一例であり、これらに限られるものではない。

[0067] [第1の製造方法]

図3は、イオタアルミナの製造方法の第1の製造方法を示す工程図である。第1の製造方法に係る水素化ホウ素ナトリウムの製造方法は、アルミニウム粉末及びフッ化物粉末を混合し、 100°C 以上 330°C 以内の温度で事前加熱処理してから、ホウ酸ナトリウムと混合して密閉容器に装入した後、水素ガスを満たした密閉容器内で、 490°C 以上 610°C 以下で反応させ、反応生成物を洗浄する。ここで、ホウ酸ナトリウム類及びアルミニウム粉末は、それぞれ固相状態のまま反応する。第1の製造方法の水素化ホウ素ナトリウムの製造方法は、図3に示すように、第1工程 (S-11) から第4工程 (S-14) までの工程を含む。ここで、第1工程 (S-11) から第3工程 (S-13) は、「反応工程」の一例であり、第4工程 (S-14) は、「洗浄工程」の一例である。

[0068] (a) 第1工程

前処理工程として、アルミニウム粉末とフッ化ナトリウムを混合、擦り合

わせる。処理後、容器に入れ蓋をして湿度 10%以下の雰囲気にした後、炉に入れて 100℃以上 330℃以下の雰囲気です 30 分以上加熱して、アルミニウム (Al)、フッ化ナトリウム (NaF) に水分を放出させアルミニウム (Al) 粉末 52 の粒表面にアルミニウム酸化被膜を生成させる。

上記加熱処理した粉体は冷却した後、ホウ酸ナトリウム類粉末と混合する。混合した粉末を密閉容器内に装入した後、又は装入する前に、密閉容器内に非酸化性ガスを導入し、内部を非酸化性ガス雰囲気で満たす。これらの工程が第 1 工程 (S-11) である。

すなわち第 1 工程では、アルミニウムとフッ化ナトリウムを事前混合 (プリミックス) し、加熱処理した後、全ての原料が混合され密閉容器に装入される。この第 1 工程において、湿度 10%以下の雰囲気で処理することで、アルミニウムとフッ化物への空気中の水分の付着及びアルミニウムの酸化を防止することができる。処理した粉末とホウ酸ナトリウム粉末を混合し、密閉容器に装入した後、密閉容器内を非酸化性のガスの雰囲気で満たすタイミングとしては、原料を密閉容器内に装入した後でもよいし、装入する前でもよい。

[0069] 第 1 工程において、原料の投入の際における密閉容器内の温度は特に制限はなく、100℃未満であれば作業性がよい。

[0070] 第 1 工程における密閉容器としては、高温 (例えば 610℃) 及び高圧 (例えば 10 MPa) に耐えうる耐熱性、耐圧性を有し、ガスを充填するため密閉空間を確保できる容器が用いられる。密閉容器は、攪拌手段を備える。密閉容器の詳細については後述する。

[0071] (b) 第 2 工程

図 3 に示す第 2 工程 (S-12) は、全ての原料を混合して密閉容器に装入し、密閉容器内を 400℃以上 610℃以下に加熱して、ホウ酸ナトリウムとアルミニウム粉末とに含まれる残留水分を脱気するとともに、脱気できなかった水分をアルミニウムと反応させ水素ガスとアルミニウム酸化被膜とに転換し、水分を除去する工程である。第 1 工程で生成したフッ化アルミニ

ウム (AlF_3) は高温加熱によってクリオライト (Na_3AlF_6) となり NaAlF 層を形成する。第2工程は、気化した水分（すなわち密閉容器内の原料に含まれる残留水分）とアルミニウムとを反応させる工程、又は真空ポンプで脱気して、反応系内から水分を除去し、アルミニウムの表面に生成したフッ化アルミニウムをクリオライトに生成させる工程である。

[0072] 第2工程において、加熱温度を 530°C とした場合、フッ化アルミニウム (AlF_3) からクリオライト (Na_3AlF_6) の生成は、約30分以上かけて行われる。ここで、0%から3%程度水分の乾燥したメタホウ酸ナトリウムを原料とした場合、脱水反応は、0.5時間〜1時間程度で終了する。

[0073] (c) 第3工程

図3に示す第3工程 (S-13) は、密閉容器内を 490°C 以上 610°C 以下に加熱するとともに、水素ガスを導入する工程である。加熱によってアルミニウムの表面の酸化被膜と二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) は酸化ナトリウムの拡散とフッ化物によるアルミニウム酸化物の結晶化作用によって針状のイオタアルミナに変化し、酸化ナトリウムがアルミニウム (Al) 表面に達するとアルミニウムによる還元作用を受け水素化ナトリウム (NaH) を生成し始める。水素化ナトリウム (NaH) がイオタアルミナ中を拡散してホウ酸ナトリウムと接触すると水素化ホウ素ナトリウム反応が始まる。水素化ホウ素ナトリウムがイオタアルミナ層を満たすと水素化ナトリウム (NaH)、酸化ナトリウム (Na_2O)、アルミニウムイオン、ホウ酸イオン等が水素化ホウ素ナトリウムを溶媒として移動できるようになって、「粒子攪拌反応」が始まる。粒子攪拌反応は粒子の接触だけで物質移動ができるので弱い攪拌で十分である。密閉容器内の攪拌手段を回転させて攪拌した。このようにして、反応生成物を得た。

[0074] 第3工程において、粒子攪拌反応は、固相状態のまま粉末同士を接触させアルミニウムの表面で反応させたのち、拡散によって生成物と原料の移動を行い、反応を継続させて合成させるものであるが、さらにこれらの物質移動を助けるため、攪拌により運動エネルギーを与えることもできる。

[0075] 第3工程において、反応が進行するに従い、反応容器内の水素が減量するが、水素ガス圧を高めることで反応速度が増大する。ここでの反応は以下の反応式(2)で示される。



[0076] 第3工程において、密閉容器は、第1工程から第2工程で用いた密閉容器をそのまま用いてもよいし、別の密閉容器を用いてもよい。すなわち、第1工程から第3工程は、1つの密閉容器内の工程として進めてもよいし、別の密閉容器内での工程としてもよい。

[0077] (d) 第4工程

図3に示す第4工程(S-14)は、反応生成物を極性溶媒で洗浄する工程である。ここで、極性溶媒は、水である。第4工程において、反応生成物は、水と50℃以上100℃以下で30分以上攪拌される。これにより、反応生成物から極性溶媒に水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄)、水素化ナトリウム(NaH)、フッ化ナトリウム(NaF)、低級フッ化アルミニウム(AlF_{1.5})、ホウ酸ナトリウム類及び二酸化ナトリウムアルミニウム(NaAlO₂)が溶出する。その後、溶媒から反応生成物を取り出し、減圧乾燥する。第4工程で、極性溶媒としてアルカリ性の水溶液を用いた場合、上記の物質に加えてクリオライト(Na₃AlF₆)及びアルミニウムをさらに溶解できる。この場合、イオタアルミナと水酸化アルミニウムが固体として残るので、イオタアルミナをより容易に取り出すことができる。

[0078] 以上の第1工程乃至第4工程により、イオタアルミナを生成することができる。

[0079] 以下、他の製造方法を説明する。第1の製造方法と同様の点については、説明を省略する。

[0080] [第2の製造方法]

図4は、イオタアルミナの製造方法の第2の製造方法を示す工程図である。第2の製造方法の水素化ホウ素ナトリウムの製造方法は、アルミニウム粉末52及び水酸化ナトリウム粉末55及びフッ化物粉末54を混合して10

0℃以上330℃以内の温度で事前加熱処理してから、ホウ酸ナトリウム粉末51と混合して密閉容器に装入した後、400℃以上610℃以下で加熱し真空ポンプで水分を除去してから、水素ガスを導入して水素ガスを満たした密閉容器内で、490℃以上610℃以下で反応させる。ホウ酸ナトリウム粉末51及びアルミニウム粉末52は、それぞれ固相状態のまま反応する。第2の製造方法の水素化ホウ素ナトリウムの製造方法は、図4に示すように、第1工程(S-21)から第4工程(S-24)までの工程を含む。ここで、第1工程(S-21)から第3工程(S-23)は、「反応工程」の一例であり、第4工程(S-24)は、「洗浄工程」の一例である。

[0081] (a) 第1工程

前処理工程として、アルミニウム粉末52とフッ化物粉末54と水酸化ナトリウム粉末55を混合し、擦り合わせる。処理後、容器に入れ蓋をして湿度10%以下の雰囲気にした後、炉に入れて100℃以上330℃以下の雰囲気で30分以上加熱して、アルミニウム(A1)、フッ化ナトリウム(NaF)に水酸化ナトリウムに含まれる水分の一部を放出させ、アルミニウム(A1)粉末52の粒表面にアルミニウム酸化被膜と酸化ナトリウム(Na₂O)を生成させる。この場合、水酸化ナトリウムからの水分が多く、アルミニウムの表面に酸化ナトリウムがあるので、アルミニウムの酸化が優先される。したがって、フッ化水素からフッ化アルミニウムを生成する反応は僅かにしか起きない。

上記加熱処理した粉体は冷却した後、ホウ酸ナトリウム類粉末と混合する。混合した粉末を密閉容器内に装入した後、又は装入する前に、密閉容器内に非酸化性ガスを導入し、内部を非酸化性ガス雰囲気で満たす。これらの工程が第1工程(S-21)である。

すなわち第1工程では、アルミニウムと水酸化ナトリウムを事前混合(プリミックス)し、加熱処理した後、全ての原料が混合され密閉容器に装入される。この第1工程において、湿度10%以下の雰囲気で処理することで、アルミニウムと水酸化ナトリウム及びフッ化物への空気中の水分の付着及び

アルミニウムの酸化を防止することができる。処理した粉末とホウ酸ナトリウム粉末を混合した後、密閉容器内を非酸化性のガスの雰囲気満たすタイミングとしては、原料を密閉容器に装入した後でもよいし、装入する前でもよい。

[0082] (b) 第2工程

図4に示す第2工程(S-22)は、混合された全ての原料を密閉容器に装入し、密閉容器内を400℃以上610℃以下に加熱して、水酸化ナトリウムとホウ酸ナトリウムとアルミニウム粉末とフッ化物粉末に含まれる残留水分を脱気するとともに、脱気できなかった水分をアルミニウムと反応させて水素ガスとアルミニウム酸化被膜とに転換し、水分を除去する工程である。このとき、アルミニウムの表面に付着している水酸化ナトリウムは酸化ナトリウムになる。また、一部の酸化ナトリウムはアルミニウムの表面の酸化被膜と反応して二酸化ナトリウムアルミニウム(NaAlO_2)になる。第2工程は密閉容器内の原料に含まれる残留水分とアルミニウムを反応させる工程、又は真空ポンプで脱気して、反応系内から水分を除去する工程である。

[0083] (c) 第3工程

図4に示す第3工程(S-23)は、密閉容器内を490℃以上610℃以下に加熱するとともに、水素ガスを導入する工程である。加熱によってアルミニウムの表面の酸化被膜と二酸化ナトリウムアルミニウム(NaAlO_2)は酸化ナトリウムの拡散とフッ化物によるアルミニウム酸化物の結晶化作用によって針状のイオタアルミナに変化し、酸化ナトリウムがアルミニウム(AI)表面に達するとアルミニウムによる還元作用を受け、水素化ナトリウム(NaH)を生成し始める。水素化ナトリウム(NaH)が、イオタアルミナ中を拡散してホウ酸ナトリウムと接触すると水素化ホウ素ナトリウム反応が始まる。水素化ホウ素ナトリウムがイオタアルミナ層を満たすと水素化ナトリウム(NaH)、酸化ナトリウム(Na_2O)、アルミニウムイオン、ホウ酸イオン等が水素化ホウ素ナトリウムを溶媒として移動できるようになって、「粒子攪拌反応」が始まる。粒子攪拌反応は粒子の接触だけで物質

移動ができるので弱い攪拌で十分である。密閉容器内の攪拌手段を回転させて攪拌した。このようにして、反応生成物を得た。

[0084] (d) 第4工程

図4に示す第4工程(S-24)は、反応生成物を極性溶媒で洗浄する工程である。ここで、極性溶媒は、水である。第4工程において、反応生成物は、水と80℃以上100℃以下で30分以上攪拌される。これにより、反応生成物から極性溶媒に水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)、水素化ナトリウム(NaH)、フッ化ナトリウム(NaF)、低級フッ化アルミニウム($\text{AlF}_{1.5}$)、ホウ酸ナトリウム類及び二酸化ナトリウムアルミニウム(NaAlO_2)が溶出する。その後、溶媒から反応生成物を取り出し、減圧乾燥する。

[0085] [第3の製造方法]

図5は、イオタアルミナの製造方法の第3の製造方法を示す工程図である。第3の製造方法の水素化ホウ素ナトリウムの製造方法は、アルミニウム粉末52及び水酸化ナトリウム粉末55を混合して100℃以上330℃以内の温度で事前加熱処理してから、フッ化物粉末54及びホウ酸ナトリウム粉末51と混合して密閉容器に装入した後、400℃以上610℃以下で加熱し真空ポンプで水分を除去してから、水素ガスを導入して水素ガスを満たした密閉容器内で、490℃以上610℃以下で反応させる。ホウ酸ナトリウム粉末51及びアルミニウム粉末52は、それぞれ固相状態のまま反応する。第3の製造方法の水素化ホウ素ナトリウムの製造方法は、図5に示すように、第1工程(S-31)から第4工程(S-34)までの工程を含む。ここで、第1工程(S-31)から第3工程(S-33)は、「反応工程」の一例であり、第4工程(S-34)は、「洗浄工程」の一例である。

[0086] (a) 第1工程

前処理工程として、アルミニウム粉末52と水酸化ナトリウム粉末55を混合、擦り合わせる。処理後、容器に入れ蓋をして湿度10%以下の雰囲気にした後、炉に入れて100℃以上330℃以下の雰囲気です30分以上加熱

して、水酸化ナトリウムに含まれる水分の一部をアルミニウム（ Al ）に放出させ、アルミニウム（ Al ）粉末52の粒表面にアルミニウム酸化被膜と酸化ナトリウム（ Na_2O ）を生成させる。

上記加熱処理した粉体は冷却した後、ホウ酸ナトリウム類粉末と、フッ化物粉末とを混合する。混合した粉末を密閉容器内に装入した後、又は装入する前に、密閉容器内に非酸化性ガスを導入し、内部を非酸化性ガス雰囲気で満たす。以上の工程が第1工程（S-31）である。

すなわち第1工程では、アルミニウムと水酸化ナトリウムを事前混合（プリミックス）し、加熱処理した後、全ての原料が混合され密閉容器に装入される。この第1工程において、湿度10%以下の雰囲気で処理することで、アルミニウムと水酸化ナトリウム及びフッ化物への空気中の水分の付着及びアルミニウムの酸化を防止することができる。処理した粉末とホウ酸ナトリウム粉末を混合した後、密閉容器内を非酸化性のガスの雰囲気で満たすタイミングとしては、原料を密閉容器に装入した後でもよいし、装入する前でもよい。

[0087] (b) 第2工程

図5に示す第2工程（S-32）は、混合された全ての原料を密閉容器に装入し、密閉容器内を 400°C 以上 610°C 以下に加熱して、水酸化ナトリウムとホウ酸ナトリウムとアルミニウム粉末とフッ化物粉末に含まれる残留水分を脱気するとともに、脱気できなかった水分をアルミニウムと反応させ水素ガスとアルミニウム酸化被膜とに転換し、水分を除去する工程である。アルミニウムの表面に付着している水酸化ナトリウムは酸化ナトリウムになる。一部の酸化ナトリウムはアルミニウムの表面の酸化被膜と反応して二酸化ナトリウムアルミニウム（ NaAlO_2 ）になる。第2工程は密閉容器内の原料に含まれる残留水分とアルミニウムを反応させる工程、又は真空ポンプで脱気して、反応系内から水分を除去する工程である。

[0088] (c) 第3工程

図5に示す第3工程（S-33）は、密閉容器内を 490°C 以上 610°C

以下に加熱するとともに、水素ガスを導入した。加熱によってアルミニウムの表面の酸化被膜と二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) は酸化ナトリウムの拡散とフッ化物によるアルミニウム酸化物の結晶化作用によって針状のイオタアルミナに変化し、酸化ナトリウムがアルミニウム (Al) 表面に達するとアルミニウムによる還元作用を受け水素化ナトリウム (NaH) を生成し始める。水素化ナトリウム (NaH) がイオタアルミナ中を拡散してホウ酸ナトリウムと接触すると水素化ホウ素ナトリウム反応が始まる。水素化ホウ素ナトリウムがイオタアルミナ層を満たすと水素化ナトリウム (NaH)、酸化ナトリウム (Na_2O)、アルミニウムイオン、ホウ酸イオン等が水素化ホウ素ナトリウムを溶媒として移動できるようになって、「粒子攪拌反応」が始まる。粒子攪拌反応は粒子の接触だけで物質移動ができるので弱い攪拌で十分である。密閉容器内の攪拌手段を回転させて攪拌した。このようにして、反応生成物を得た。

[0089] (d) 第4工程

図5に示す第4工程 (S-34) は、反応生成物を極性溶媒で洗浄する工程である。ここで、極性溶媒は、水である。第4工程において、反応生成物は、水と80℃以上100℃以下で30分以上攪拌される。これにより、反応生成物から極性溶媒に水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4)、水素化ナトリウム (NaH)、フッ化ナトリウム (NaF)、低級フッ化アルミニウム ($\text{AlF}_{1.5}$)、ホウ酸ナトリウム類及び二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) が溶出する。その後、溶媒から反応生成物を取り出し、減圧乾燥する。

[0090] [第4の製造方法]

図6は、イオタアルミナの製造方法の第4の製造方法を示す工程図である。第4の製造方法の水素化ホウ素ナトリウムの製造方法は、第1工程で、アルミニウム粉末52と水酸化ナトリウム粉末55とフッ化物粉末54とホウ酸ナトリウム粉末51を混合して、密閉容器に入れ、非酸化性ガスで満たしたのち密閉し、第2工程で密閉容器を密閉した状態で400℃以上610℃

以下に加熱して、原料から発生する水分とフッ化物を反応させて、気体状態のフッ化水素を発生させてアルミニウムと反応させてアルミニウム表面にフッ化アルミニウムを生成させたのち、第3工程で水素ガスを満たした密閉容器内で、 490°C 以上 610°C 以下の温度で反応させる。ホウ酸ナトリウム類及びアルミニウム粉末は、それぞれ固相状態のまま反応する。第4の製造方法の水素化ホウ素ナトリウムの製造方法は、図6に示すように、第1工程（S-41）から第4工程（S-44）までの工程を含む。ここで、第1工程（S-41）から第3工程（S-43）は、「反応工程」の一例であり、第4工程（S-44）は、「洗浄工程」の一例である。

[0091] (a) 第1工程

前処理工程として、湿度10%以下の雰囲気下でアルミニウム粉末52と水酸化ナトリウム粉末55とフッ化物粉末54とを混合、擦り合わせた後にホウ酸ナトリウム粉末51を混合し、それらを密閉容器に装入した後、密閉容器内に装入した後、又は装入する前に、密閉容器内に非酸化性ガスを導入し、内部を非酸化性ガス雰囲気で満たす。以上の工程が第1工程（S-41）である。非酸化性ガスを導入するタイミングとしては、原料を密閉容器内に装入した後でもよいし、装入する前でもよい。なお、原料の混合方法はこれに限られず、アルミニウム粉末52と、水酸化ナトリウム粉末55と、フッ化物粉末54と、ホウ酸ナトリウム粉末51との全ての原料を同時に混合して、擦り合わせてもよい。

[0092] (b) 第2工程

図6に示す第2工程（S-42）は、密閉容器を密閉した後に、密閉容器内を 400°C 以上 610°C 以下に加熱して、水酸化ナトリウムとホウ酸ナトリウムとアルミニウム粉末とフッ化物粉末に含まれる残留水分をアルミニウム（A1）で反応させることで水分を除去する工程であり、高温の水分を利用してフッ化物と反応させフッ化水素（HF）蒸気を発生させて、アルミニウム表面にフッ化アルミニウムを生成させる工程でもある。このとき、水酸化ナトリウムは酸化ナトリウムになる。また、一部の酸化ナトリウムはアル

ミニウムの表面の酸化被膜と反応して二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) になる。第2工程は、密閉容器内の原料に含まれる残留水分を除去しフッ化アルミニウムを生成させる工程である。

[0093] (c) 第3工程

図6に示す第3工程 (S-43) は、密閉容器内を 490°C 以上 610°C 以下に加熱するとともに、水素ガスを導入する工程である。加熱によって、アルミニウムの表面の酸化被膜と二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) は、酸化ナトリウムの拡散とフッ化物によるアルミニウム酸化物の結晶化作用によって、針状のイオタアルミナに変化し、酸化ナトリウムがアルミニウム (Al) 表面に達するとアルミニウムによる還元作用を受け、水素化ナトリウム (NaH) を生成し始める。水素化ナトリウム (NaH) が、イオタアルミナ中を拡散してホウ酸ナトリウムと接触すると、水素化ホウ素ナトリウム生成反応が始まる。水素化ホウ素ナトリウムがイオタアルミナ層を満たすと水素化ナトリウム (NaH)、酸化ナトリウム (Na_2O)、アルミニウムイオン、ホウ酸イオン等が水素化ホウ素ナトリウムを溶媒として移動できるようになって、「粒子攪拌反応」が始まる。第2工程でアルミニウムの表面にできたフッ化アルミニウムは拡散してきたナトリウムイオンを取り込んでクリオライト (Na_3AlF_6) となってアルミニウム表面に NaAlF 層を形成する。 NaAlF 層はAlとの界面で低級フッ化アルミニウム ($\text{AlF}_{1.5}$) を生成し、強力な還元物質として、また、蒸気として移動可能な物質として系内を移動し、酸化ナトリウム (Na_2O) と反応して水素化ナトリウム (NaH) とアルミナを生成し、水素化ホウ素ナトリウムの生成を補助する。粒子攪拌反応は粒子の接触だけで物質移動ができるので弱い攪拌で十分である。密閉容器内の攪拌手段を回転させて攪拌した。このようにして、反応生成物を得た。

[0094] (d) 第4工程

図6に示す第4工程 (S-44) は、反応生成物を極性溶媒で洗浄する工程である。ここで、極性溶媒は、水である。第4工程において、反応生成物

は、水と80℃以上100℃以下で30分以上攪拌される。これにより、反応生成物から極性溶媒に水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4)、水素化ナトリウム (NaH)、フッ化ナトリウム (NaF)、低級フッ化アルミニウム ($\text{AlF}_{1.5}$)、ホウ酸ナトリウム類及び二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) が溶出する。その後、溶媒から反応生成物を取り出し、減圧乾燥する。

[0095] (密閉容器)

ここで、第1から第4の製造方法において用い得る密閉容器の一例について示す。

[0096] 図7は、第1から第4の製造方法において用いる密閉容器の一例を示す部分断面図である。

図7に示すように、密閉容器10Aは、丸底の有底円筒状の容器本体12と、容器本体12を密閉する、脱着可能な円盤状の蓋部14とを有する。容器本体12の下部外側には、温度調節可能なヒーター16が配置され、容器本体12の内容物はヒーター16により加熱される。また、容器本体12の上端面には、蓋部14と密着して内部の気密性を確保するためのOリング18が配されており、蓋部14が閉じられたとき、蓋部14は容器本体12に対してOリング18と密着した状態となる。

[0097] 蓋部14はその中央に開口部を有するとともに、開口部近傍に円筒部が立設され、円筒部の上側にはモーター20が配設されている。攪拌装置は、モーター20と、このモーター20の回転軸と接続された攪拌棒22と、この攪拌棒22の軸と直交する方向に複数の設けたピン状の攪拌子22Aと、を備える。そして蓋部14を容器本体12に装着したとき、攪拌棒22の先端は容器本体12内部の下方領域まで達する。つまり、モーター20を駆動させたとき、攪拌棒22と共にピン状の攪拌子22Aが回転し、容器本体12の内容物が攪拌される。

[0098] 蓋部14には、さらに、容器本体12の内部と連通する第1パイプ24及び第2パイプ30が具備されており、第1パイプ24は、水素ガス供給バル

ブ 2 6 を介して水素ガス供給源（図示せず）に、排気バルブ 2 8 を介して真空ポンプ（図示せず）に接続されている。すなわち、水素ガス供給バルブ 2 6 を開状態とすると水素ガスが 1 2 内に供給され、排気バルブ 2 8 を開状態とすると容器本体 1 2 内が脱気される。また、第 2 パイプ 3 0 は圧力計 3 2 に接続されており、圧力計 3 2 により容器本体 1 2 内の圧力を知ることができる。

[0099] 図 8 は、第 1 から第 4 の製造方法において用いる密閉容器の他の一例を示す部分断面図である。図 7 の密閉容器 1 0 A との相違は、密閉容器 1 0 B では容器本体 1 2 の内部で回転する攪拌棒 2 2 の下端部に複数の板状のスクレーパ 3 5 を設けて、マルチブレードスクレーパ（MB）としている。

[0100] 図 1 1 A は、図 8 に示す密閉容器 1 0 B を用い、板状（ブレード）の攪拌子を備えた攪拌子の外観正面写真である。図 1 1 B は、図 8 に示す密閉容器 1 0 B を用い、板状（ブレード）の攪拌子を備えた攪拌子の外観側面写真である。図 1 2 A は、図 8 に示す密閉容器を用い、所定時間攪拌終了後の反応生成物を容器から取り出した板状（ブレード）の攪拌子の写真である。図 1 2 B は、図 8 に示す密閉容器を用い、所定時間攪拌終了後の反応生成物を容器から取り出した生成物の写真である。図 1 2 A に示すように、ブレード上に乗った団子状の反応生成物と容器壁に付着した付着層が確認できる。

[0101] 図 9 は、第 1 から第 4 の製造方法において用いる密閉容器の他の一例を示す部分断面図である。図 7 の密閉容器 1 0 A との相違は、密閉容器 1 0 C では容器本体 1 2 の内部で回転する攪拌棒 2 2 の下端部にリボン状のスクレーパ 3 6 を設けている。

[0102] 図 1 0 は、第 1 から第 4 の製造方法において用いる密閉容器の他の一例を示す部分断面図である。図 1 0 に示す密閉容器 1 0 D は、容器本体 1 2 を横置き型とし、容器本体 1 2 b の内部で回転する攪拌棒 2 2 には支持部を介してワイドパドル攪拌子 3 7 を設ける点で図 7 に示す密閉容器 1 0 A と相違する。密閉容器 1 0 D のようなワイドパドル攪拌子 3 7 を攪拌に用いる場合、ワイドパドル攪拌子 3 7 が回転する際、パドル面で原料を掬い上げることと

なる。このパドル面で原料を掬い上げる間、又は掬い上げた原料が落下する間に、原料の粒子同士がぶつかり良好な粒子攪拌反応が進行する。

[0103] 図13Aは、図10に示す密閉容器の横型ワイドパドル(WP)攪拌子を回転させてイオタアルミナを製造する前の写真である。図13Bは、図10に示す密閉容器の横型ワイドパドル(WP)攪拌子を回転させてイオタアルミナを製造した後の写真である。

[0104] 以上、第1から第4の製造方法において用い得る密閉容器の一例について説明したが、本実施形態においては以上のものに限定されるものではない。例えば、密閉容器として、加熱と水素ガスの導入とが可能なボールミルを用いてもよい。

[0105] (フッ化物の作用)

以下、図面を参照しつつ、イオタアルミナの製造工程の第1から第4の製造方法におけるフッ化物の作用について詳説する。

[0106] フッ化物の作用は、上述したように、水素化ナトリウム(NaH)の生成を促進することにより、イオタアルミナ生成量の向上を図るためである。具体的には、フッ化物はアルミニウムに対して2つの作用がある。

第1の作用は、アルミナの結晶化を促進する作用である。これにより、アルミナからアルミニウムイオンが溶け出すことを抑制できる。そして、反応系からアルミニウムイオンが減少するので、反応系におけるナトリウムイオン濃度を相対的に高くすることができる。これにより、ナトリウムイオン活量が高くなるとアルミニウムの還元力が大きくなって水素化ナトリウム(NaH)生成を高めることができる。

第2の作用は、アルミニウム粒の表面にNaAlF層を形成し、強力な還元力を持つ低級フッ化アルミニウム(AIF_{1.5})を生成させる作用である。低級フッ化アルミニウムは、アルミニウム表面から外側に移動して酸化ナトリウム(Na₂O)を還元する。これにより、水素化ナトリウム(NaH)生成量が増加する。また、低級フッ化アルミニウム(AIF_{1.5})はイオタアルミナの生成反応温度において気体としての圧力を有しており、気体としても

移動可能である。水素化ナトリウム (NaH) も同様に気体としての圧力を有しており、低級フッ化アルミニウム ($\text{AlF}_{1.5}$) とともにホウ酸ナトリウム粒子に移動して水素化ホウ素ナトリウムが生成される。

[0107] 図 1 4 A から図 1 4 F は、イオタアルミナ生成反応を模式した反応模式図である。以下、各工程におけるフッ化物の作用について、フッ化ナトリウム (NaF) を用いた第 1 から第 4 の製造方法に係る製造方法を例に、反応模式図 (図 1 4 A から図 1 4 F) を参照しつつ、イオタアルミナの生成過程について詳述する。なお、以下説明する作用は、フッ化ナトリウムに限られるものではない。すなわち、フッ化ナトリウム以外のフッ化物であっても、反応系においてフッ化物イオンとなるため、フッ化ナトリウムと同じ作用を奏する。

[0108] 1) 水分除去アルミニウム表面改質 (第 2 工程)

図 1 4 A に示すように、第 2 工程では、反応容器を密閉状態として発生した水分をフッ化物と反応させフッ化水素を生成させ、アルミニウムと反応させることで、アルミニウムの表面にクリオライト (Na_3AlF_6) を主成分とする NaAlF 層を生成させる。

水酸化ナトリウム (NaOH) を添加する場合、第 2 工程では、添加した水酸化ナトリウム (NaOH) と、ホウ酸ナトリウム類と、アルミニウム酸化被膜 1 0 1 b とに残存する水分を除去し、水酸化ナトリウムから酸化ナトリウムを生成し、アルミニウムと反応させて二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) とする。

[0109] 2) 反応初期-1 (第 3 工程)

図 1 4 B に示すように、アルミニウム (Al) 粒子表面 1 0 1 a に形成された二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) 1 0 6 は、フッ化ナトリウム (NaF) 1 0 3 の結晶化促進作用によって針状のイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) 1 0 1 c の層と酸化ナトリウム (Na_2O) とになる。

[0110] 3) 反応初期-2 (第 3 工程)

図 1 4 C に示すように、針状のイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)

101cの層では、主に雰囲気の水素ガス (H_2) と、メタホウ酸ナトリウムのナトリウムイオン (O^{2-}) が移動するが、他のイオンもイオタアルミナの針状結晶の間を移動してイオタアルミナ層内部に達する。反応初期-1で生成した酸化ナトリウム (Na_2O) とイオタアルミナ層を移動してきた水素ガス、ナトリウムイオン、ホウ酸イオン、酸素イオン、フッ化物イオンの存在により、針状のイオタアルミナ ($Na_{0.67}Al_6O_{9.33}$) 101cの層内部で継続的に酸化ナトリウム (Na_2O) がアルミニウムに還元される反応が始まる。この反応により、水素化ナトリウム (NaH) 112と酸化アルミニウム (Al_2O_3) が生成し、酸化アルミニウムは直ちに二酸化ナトリウムアルミニウム ($NaAlO_2$) になる。フッ化物イオンの触媒作用により、二酸化ナトリウムアルミニウム ($NaAlO_2$) は、イオタアルミナ ($Na_{0.67}Al_6O_{9.33}$) 101cと酸化ナトリウム (Na_2O) 113に分解される。

水素化ナトリウム (NaH) は、ホウ酸 (B_2O_3) と反応し水素化ホウ素ナトリウム ($NaBH_4$) 111と酸化ナトリウム (Na_2O) を生成する。

融体である水素化ホウ素ナトリウム ($NaBH_4$) は水素化ナトリウム (NaH) 112を伴って針状のイオタアルミナ ($Na_{0.67}Al_6O_{9.33}$) 101cの層の外側に滲出する。そして、イオタアルミナ ($Na_{0.67}Al_6O_{9.33}$) 101cの層からの主に水素化ナトリウム (NaH) を含んだ水素化ホウ素ナトリウム ($NaBH_4$) が外部へ移動するようになる。

[0111] 4) 反応中期 (第3工程)

図14Dに示すように、粒子攪拌反応により、生成物を含んだ水素化ホウ素ナトリウム ($NaBH_4$) 液体で満たされた針状のイオタアルミナ ($Na_{0.67}Al_6O_{9.33}$) 101cの層を通じて、アルミニウム粒子内部から主に水素化ナトリウム (NaH)、アルミニウムイオン (Al^{3+})、メタホウ酸ナトリウム ($NaBO_2$) 102からのメタホウ酸イオン (BO^{2-})、酸素イオン (O^{2-})、ナトリウムイオン (O^{2-}) が各々移動し、針状のイオタアルミナ ($Na_{0.67}Al_6O_{9.33}$) 101cの層の内側と外側の両方で反応が始まる。メタホウ酸ナトリウム粒での反応は、水素化ナトリウム (NaH) を含

んだ水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) がホウ酸と (B_2O_3) と反応し、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) と酸化ナトリウム (Na_2O) が生成する反応となる。このとき、酸化ナトリウム (Na_2O) は、攪拌で再びアルミニウム粒子と接触することで循環した反応となる。

[0112] 5) 反応最盛期 (第3工程)

図14Eに示すように、攪拌によってアルミニウム粒子とメタホウ酸ナトリウム粒子の表面の物質を粒子同士で交換することによって粒子攪拌反応となる。粒子同士が接触を繰り返すことで、アルミニウム粒子101には、メタホウ酸ナトリウム102の粒子からメタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 102と反応生成物の酸化ナトリウム (Na_2O) とが供給される。一方で、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 102の粒子には、アルミニウム101粒子から反応生成物 (水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) 111、水素化ナトリウム (NaH) 112) の供給がされる。粒子攪拌により、こうした物質の交換が高速でなされることで、粒子攪拌反応が進み、アルミニウム粒子は次第にメタホウ酸ナトリウムの欠片を取り込み成長する。一方、メタホウ酸ナトリウム粒子も水素化ナトリウムを取り込み、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) と酸化ナトリウムに変質していく。

[0113] 6) 反応終了 (第3工程)

図14Fに示すように、反応後半では、原料のアルミニウムと酸化ナトリウム (Na_2O) とホウ酸 (B_2O_3) は消費され、粒子は生成物の水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) とイオタアルミナとなる。

反応速度は濃度の低下によってアルミニウムによる酸化ナトリウムの還元による水素化ナトリウムの生成が少なくなり、低下する。

一方、アルミニウム (Al) と六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) 主体の NaAlF 層との界面でできる還元性物質 (低級フッ化アルミニウム = $\text{AlF}_{1.5}$ と推定) 117は酸化ナトリウム濃度と関係なく生成し続ける。低級フッ化アルミニウムは昇華して移動できるので酸化ナトリウムを還元し水素化ナトリウム (NaH) 112を生成し、反応後半の水素化ホウ素

ナトリウム (NaBH_4) の収率を向上させる。この結果、アルミニウム (Al) 101 粒子とメタホウ酸ナトリウム粒子は、反応生成物である水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) 111 と針状のイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) 101c の層となる。

[0114] (試験例)

以下、本実施形態の効果を説明する試験例により本実施形態を更に詳しく説明するが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。

[0115] 表1は、試験例1から25の材料及び製造条件を示す表である。試験では、表1に示す材料及び製造条件により、試験例1から25に係る生成物を合成した。表1及び以下の説明において、 Na/B 又は Na/B 比とは、原料に含まれるアルカリ金属及びアルカリ土類金属がナトリウム (Na) のみである場合の A/B (モル比) を指し、 K/B 比とは、原料に含まれるアルカリ金属及びアルカリ土類金属がカリウム (K) のみである場合の A/B (モル比) を指す。また、表1及び以下の実施例において、「純水」とは、イオン交換水を指し、該イオン交換水のpHは、5.5以上7.5以下である。

[0116]

[表1]

番号	アルカリ金属化合物[g]				フッ化物 [g]	Al[g]	NaOH[g]	(NaK)/B (モル比)	水素分圧[MPa]		加熱温度 [°C]	洗浄溶媒
	NaBO ₂	Na ₄ B ₂ O ₅	Na ₂ B ₄ O ₇	KBO ₂					最大	最小		
試験例1	6.98	-	8.01	-	NaF:2.17	11.45	-	0.89	0.75	0.6	510	-
試験例2	1.95	-	-	-	KF:0.05	1.06	-	1.03	0.90	0.51	569	純水(高温)
試験例3	17.46	-	-	-	AlF ₃ :1.44	11.45	-	1.00	0.75	0.56	510	-
試験例4	17.46	-	-	-	Na ₃ AlF ₆ :1.81	11.45	-	1.10	0.75	0.54	510	ジグリム
試験例5	-	-	1.48	-	NaF:0.83	1.27	-	1.17	0.86	0.63	500	ジグリム
試験例6	17.46	-	-	-	NaF:2.17	11.45	-	1.19	0.75	0.64	490	-
試験例7	17.46	-	-	-	NaF:2.17	11.45	-	1.19	0.75	0.64	490	純水(高温)
試験例8	17.46	-	-	-	NaF:1.86	11.45	0.31	1.20	0.75	0.65	530	-
試験例9	17.46	-	-	-	NaF:1.86	11.45	0.31	1.20	0.75	0.65	530	ジグリム
試験例10	17.46	-	-	-	NaF:1.86	11.45	0.29	1.19	0.75	0.69	470	純水(高温)
試験例11	5.82	-	-	-	NaF:0.62	3.82	0.10	1.20	0.75	0.63	560	純水(高温)
試験例12	1.94	-	-	-	NaF:0.83	1.48	-	1.67	0.89	0.45	495	ジグリム
試験例13	1.94	-	-	-	-	1.28	-	1.00	0.78	0.59	330	-
試験例14	17.46	-	-	-	NaF:2.17	11.45	-	1.19	0.75	0.64	490	2質量%NaOH水溶液
試験例15	-	2.94	-	-	NaF:0.83	1.28	-	2.65	0.86	0.61	495	ジグリム
試験例16	5.85	-	-	-	-	9.54	-	1.00	1.05	0.89	710	-
試験例17	17.46	-	-	-	NaF:1.86	11.45	0.28	1.19	0.76	0.69	450	純水(高温)
試験例18	17.46	-	-	-	-	11.45	2.06	1.19	0.74	0.69	510	-
試験例19	19.40	-	-	-	NaF:2.41	10.60	-	1.19	0.81	0.78	580	純水(高温)
試験例20	19.40	-	-	-	NaF:2.41	10.60	-	1.19	0.81	0.78	610	純水(高温)
試験例21	17.46	-	-	-	NaF:2.42	11.45	-	1.22	0.84	0.78	510	純水(高温)
試験例22	17.46	-	-	-	NaF:2.42	11.45	-	1.22	0.84	0.78	510	純水(高温)
試験例23	17.46	-	-	-	NaF:2.42	11.45	-	1.22	0.84	0.78	510	0.875質量%HCl水溶液
試験例24	-	-	-	7.24	KF:1.00	3.82	-	1.19	0.78	0.68	522	-
試験例25	-	-	-	7.24	KF:1.00	3.82	-	1.19	0.78	0.68	522	純水(高温)

(表1)

[0117] 表2は、試験例1から23に係る製造方法で得られた生成物で検出された物質の一覧表である。表3は、試験例24、25に係る製造方法で得られた

生成物で検出された物質の一覧表である。試験例 1 から 25 に係る生成物に対して、粉末 X 線回折測定を行い、表 2 又は表 3 に示す物質を同定した。ここで、粉末 X 線回折測定は、特に断りのない限り、常温常圧、すなわち 5℃ 以上 35℃ 以下でかつ 1 a t m の空気中で行った。生成物の回折パターンにおける含有物に由来するピークの強度は、生成物の含有物の成分比に依存するので、強いピークとして表れており、含有していることが明確である含有物を「A」と判定し、A 判定の含有物より小さいピークとして現れており、含有量が小さいと推定される含有物を「B」と判定し、B 判定の含有物よりさらに小さいピークとして現れており、含有量が僅かと推定される含有物を「C」と判定し、C 判定の含有物よりさらに小さく、ピークと認識できる程度に現れており、含有量が痕跡量程度と推定される含有物を「D」と判定した。

[0118]

[表2]

(表2)

番号	NaBH ₄	Na _{0.67} Al ₆ O _{9.33}	NaAlO ₂	Na ₃ AlF ₆	NaF	NaBO ₂	Na ₂ B ₄ O ₇	AlB ₂	Al	Al(OH) ₃
試験例1	A	A	-	C	-	A	C	A	-	-
試験例2	-	A	-	-	-	-	-	-	A	-
試験例3	A	A	-	C	-	B	-	-	A	-
試験例4	-	A	-	C	-	B	-	-	B	-
試験例5	-	A	-	-	-	-	-	-	B	-
試験例6	A	A	-	C	-	B	-	-	B	-
試験例7	-	A	-	C	-	-	-	-	D	-
試験例8	A	A	-	C	C	-	-	-	B	-
試験例9	-	A	-	C	C	-	-	-	A	-
試験例10	-	A	-	B	-	-	-	-	A	C
試験例11	-	A	-	C	-	-	-	-	B	B
試験例12	-	A	B	B	-	-	-	-	A	-
試験例13	-	-	-	-	-	A	-	-	A	-
試験例14	-	A	-	-	-	-	-	-	-	A
試験例15	-	B	A	-	A	-	-	-	B	-
試験例16	-	B	B	-	-	-	-	-	A	-
試験例17	-	B	-	B	-	-	-	-	A	C
試験例18	-	B	-	-	A	-	-	A	-	-
試験例19	-	A	-	-	-	-	-	-	-	A
試験例20	-	A	-	B	-	-	-	C	A	-
試験例21	-	A	-	-	-	-	-	-	-	B
試験例22	-	A	-	C	-	-	-	-	B	-
試験例23	-	A	-	C	-	-	-	-	B	-

[表3]

(表3)

番号	KBH_4	$\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$	K_3AlF_6	KBO_2	Al	$\text{Al}(\text{OH})_3$
試験例24	B	B	B	A	A	—
試験例25	—	A	B	—	A	B

[0120] [試験例 1]

試験例 1 は、比較例である。

表 1 に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末 6.98 g と、四ホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 粉末 8.01 g と、フッ化ナトリウム粉末 (NaF) 2.17 g と、アルミニウム (Al) 粉末 11.45 g と、を、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例 1 の Na/B 比は、0.89 であった。反応工程として、密閉容器内を 510°C に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.75 MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.6 MPa であった。試験例 1 では、洗浄工程を行わなかった。以上の工程により、試験例 1 に係る生成物を得た。

[0121] 図 15 は、試験例 1 に係る生成物の X 線回折パターンを示す図である。試験例 1 では、主成分としてイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) を含む生成物が得られた。表 2 及び図 15 に示すように、試験例 1 に係る生成物から、A 判定の成分として、イオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) と、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) と、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) と、アルミニウム (Al) とが検出され、 AlB_2C 判定の成分として、六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) と、四ホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) とが検出され、D 判定の成分として、二ホウ化アルミニウム (AlB_2) が検出された。

試験例 1 の結果から、 Na/B 比 = 0.89 でも、イオタアルミナを生成できることが分かる。一方で、試験例 1 は、洗浄工程を行っていないため、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) が除去されていないと考えられる。

[0122] [試験例 2]

試験例 2 は、実施例である。

表 1 に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末 1.95 g と、フッ化カリウム (KF) 粉末 0.05 g と、アルミニウム (Al) 粉末 1.06 g とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例 2 の Na/B 比は、1.03 であった。反応工程として、密閉容器内を 569℃ に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.90 MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.51 MPa であった。試験例 2 では、洗浄工程として、高温で純水による洗浄を行った。以上の工程により、試験例 2 に係る生成物を得た。

[0123] 試験例 2 では、主成分としてイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) を含む生成物が得られた。表 2 に示すように、試験例 2 に係る生成物から、A 判定の成分として、イオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) と、アルミニウム (Al) とが検出された。

試験例 2 の結果から、フッ化物として、フッ化カリウム (KF) を原材料に用いた場合でも、イオタアルミナを生成できることが分かる。

[0124] [試験例 3]

試験例 3 は、比較例である。

表 1 に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末 17.46 g と、フッ化アルミニウム (AlF_3) 粉末 1.44 g と、アルミニウム (Al) 粉末 11.45 g とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例 3 の Na/B 比は、1.00 であった。反応工程として、密閉容器内を 510℃ に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.75 MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.56 MPa であった。試験例 3 では、洗浄工程を行わなかった。以上の工程により、試験例 3 に係る生成物を得た。

[0125] 図16は、試験例3に係る生成物のX線回折パターンを示す図である。試験例3では、主成分としてイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) を含む生成物が得られた。表2及び図16に示すように、試験例3に係る生成物から、A判定の成分として、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) と、イオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) と、アルミニウム (Al) とが検出され、B判定の成分として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) が検出され、C判定の成分として、六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) が検出された。

試験例3の結果から、フッ化物として、フッ化アルミニウム (AlF_3) を原材料に用いた場合でも、イオタアルミナを生成できることが分かる。一方で、試験例3は、洗浄工程を行っていないため、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) 及びメタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) が除去されていないと考えられる。

[0126] [試験例4]

試験例4は、実施例である。

表1に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末17.46gと、六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) 1.81gと、アルミニウム (Al) 粉末11.45gとを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例4のNa/B比は、1.10であった。反応工程として、密閉容器内を510℃に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.75MPaであった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.54MPaであった。試験例4では、洗浄工程として、ジグリムによる洗浄を行った。以上の工程により、試験例4に係る生成物を得た。

[0127] 図17は、試験例4に係る生成物のX線回折パターンを示す図である。試験例4では、主成分としてイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) を含む生成物が得られた。表2及び図17に示すように、試験例4に係る生成物から、A判定の成分として、イオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) が検出

され、B判定の成分として、アルミニウム（Al）とメタホウ酸ナトリウム（ NaBO_2 ）が検出され、C判定の成分として、六フッ化アルミン酸ナトリウム（ Na_3AlF_6 ）が検出された。

試験例4の結果から、フッ化物として、六フッ化アルミン酸ナトリウム（ Na_3AlF_6 ）を原材料に用いた場合でも、イオタアルミナを生成できることが分かる。

[0128] [試験例5]

試験例5は、実施例である。

表1に示すように、原材料として、四ホウ酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）粉末1.48gと、フッ化ナトリウム（NaF）0.83gと、アルミニウム（Al）粉末1.27gとを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例5のNa/B比は、1.17であった。反応工程として、密閉容器内を500℃に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.86MPaであった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.63MPaであった。試験例5では、洗浄工程として、ジグリムによる洗浄を行った。以上の工程により、試験例5に係る生成物を得た。

[0129] 試験例5では、主成分としてイオタアルミナ（ $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）を含む生成物が得られた。表2に示すように、試験例5に係る生成物から、A判定の成分として、イオタアルミナ（ $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）が検出され、B判定の成分として、アルミニウム（Al）が検出された。

試験例5の結果から、アルカリ金属化合物として、四ホウ酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）を原材料に用いた場合でも、イオタアルミナを生成できることが分かる。

[0130] [試験例6]

試験例6は、比較例である。

表1に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム（ NaBO_2 ）粉末17.46gと、フッ化ナトリウム（NaF）2.17gと、アルミニウ

ム（Al）粉末 11.45 g とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例 6 の Na/B 比は、1.19 であった。反応工程として、密閉容器内を 490℃ に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.75 MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.64 MPa であった。試験例 6 では、洗浄工程を行わなかった。以上の工程により、試験例 6 に係る生成物を得た。

[0131] 図 18 は、試験例 6 に係る生成物の X 線回折パターンを示す図である。試験例 6 では、主成分としてイオタアルミナ（ $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）を含む生成物が得られた。表 2 及び図 18 に示すように、試験例 6 に係る生成物から、A 判定の成分として、水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）と、イオタアルミナ（ $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）とが検出され、B 判定の成分として、アルミニウム（Al）とメタホウ酸ナトリウム（ NaBO_2 ）が検出された。C 判定の成分として、六フッ化アルミン酸ナトリウム（ Na_3AlF_6 ）が検出された。

試験例 6 の結果から、加熱温度を 490℃ とした場合、イオタアルミナを生成できることが分かる。一方で、試験例 6 は、洗浄工程を行っていないため、水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）及びメタホウ酸ナトリウム（ NaBO_2 ）が除去されていないと考えられる。

[0132] [試験例 7]

試験例 7 は、実施例である。

表 1 に示すように、試験例 7 に係る生成物は、試験例 6 に係る生成物を、洗浄工程として、80℃ 以上 100℃ 以下の高温で純水と 1 時間攪拌して洗浄することで得られた。

[0133] 図 19 は、試験例 7 に係る生成物の X 線回折パターンを示す図である。試験例 7 では、主成分としてイオタアルミナ（ $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）を含む生成物が得られた。表 2 及び図 19 に示すように、試験例 7 に係る生成物から、A 判定の成分として、イオタアルミナ（ $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）が検出

され、C判定の成分として、六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) が検出され、D判定の成分として、アルミニウム (Al) が検出された。試験例7に係るX線回折パターンはイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) のPDF (登録商標) (Powder Diffraction File) 番号01-070-7114データと一致し、結晶の欠陥がないことを示している。

また、X線回折チャートのリートベルト法に基づく半定量分析の結果、生成物は、イオタアルミナを95質量%、六フッ化アルミン酸ナトリウムを5質量%、アルミニウム (Al) を1質量%以下含んでいた。また、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法により算出された、生成物の比表面積は、 $54\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であった。

試験例7の結果から、純水で洗浄することにより、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) とメタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) を除去できることが分かる。

また、試験例7に係る生成物をSEMで観察した結果、撮像範囲から80個のイオタアルミナ結晶が抽出され、イオタアルミナ結晶の平均アスペクト比は、10.8と算出された。

[0134] [試験例8]

試験例8は、比較例である。

表1に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末17.46gと、水酸化ナトリウム (NaOH) 0.31gと、フッ化ナトリウム (NaF) 1.86gと、アルミニウム (Al) 粉末11.45gとを用いた。試験例8では、水酸化ナトリウム (NaOH) と、アルミニウム (Al) 粉末とを擦り合わせて混合し、 240°C で1時間反応させたのち、得られた混合物と、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末と、フッ化ナトリウム (NaF) とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入された。ここで、試験例8のNa/B比は、1.20であった。反応工程として、密閉容器内を 530°C に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手

段で攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、 0.75 MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、 0.65 MPa であった。試験例 8 では、洗浄工程を行わなかった。以上の工程により、試験例 8 に係る生成物を得た。

[0135] 図 20 は、試験例 8 に係る生成物の X 線回折パターンを示す図である。試験例 8 では、主成分としてイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) を含む生成物が得られた。表 2 及び図 20 に示すように、試験例 8 に係る生成物から、A 判定の成分として、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) と、イオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) とが検出され、B 判定の成分として、アルミニウム (Al) が検出され、C 判定の成分として、六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) と、フッ化ナトリウム (NaF) とが検出された。

試験例 8 の結果から、水酸化ナトリウムにより脱水を行った場合でも、イオタアルミナを生成できることが分かる。一方で、試験例 8 は、洗浄工程を行っていないため、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) が除去されていないと考えられる。

[0136] [試験例 9]

試験例 9 は、実施例である。

表 1 に示すように、試験例 9 に係る生成物は、試験例 8 に係る生成物を、洗浄工程として、ジグリムによる洗浄を行うことで得られた。

[0137] 試験例 9 では、主成分としてイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) を含む生成物が得られた。表 2 に示すように、試験例 9 に係る生成物から、A 判定の成分として、イオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) とアルミニウム (Al) が検出され、C 判定の成分として、六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) と、フッ化ナトリウム (NaF) とが検出された。

試験例 9 の結果から、ジグリムで洗浄することにより、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を除去できることが分かる。

[0138] [試験例 10]

試験例 10 は、実施例である。

表 1 に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末 17.46 g と、水酸化ナトリウム (NaOH) 0.29 g と、フッ化ナトリウム (NaF) 1.86 g と、アルミニウム (Al) 粉末 11.45 g とを用いた。試験例 10 では、水酸化ナトリウム (NaOH) と、アルミニウム (Al) 粉末とを擦り合わせて混合し、240℃で1時間反応させたのち、得られた混合物と、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末と、フッ化ナトリウム (NaF) とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例 10 の Na/B 比は、1.19 であった。反応工程として、密閉容器内を 470℃ に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.75 MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.69 MPa であった。試験例 10 では、洗浄工程として、高温で純水による洗浄を行った。以上の工程により、試験例 10 に係る生成物を得た。

[0139] 試験例 10 では、主成分としてイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) を含む生成物が得られた。表 2 に示すように、試験例 10 に係る生成物から A 判定の成分として、アルミニウム (Al) とイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) とが検出され、B 判定の成分として六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) が検出され、C 判定の成分として水酸化アルミニウムが検出された。

試験例 10 の結果から、加熱温度を 470℃ とした場合、イオタアルミナを生成できることが分かる。

ここで、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) が検出されたのは、生成物中に残っていたメタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) が洗浄工程で水に溶解したことで、100℃ 近い高温で水の塩基性度が増加してアルカリ性となったことによって、未反応のアルミニウムの一部が水に溶解して水酸化アルミニウムになったためと推定される。

[0140] [試験例 11]

試験例 11 は、実施例である。

表 1 に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末 5.82 g と、水酸化ナトリウム (NaOH) 0.10 g と、フッ化ナトリウム (NaF) 0.62 g と、アルミニウム (Al) 粉末 3.82 g とを用いた。試験例 11 では、水酸化ナトリウム (NaOH) と、アルミニウム (Al) 粉末とを擦り合わせて混合し、 240°C で 1 時間反応させたのち、得られた混合物と、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末と、フッ化ナトリウム (NaF) とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例 11 の Na/B 比は、1.20 であった。反応工程として、密閉容器内を 560°C に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.75 MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.63 MPa であった。試験例 11 では、洗浄工程として、高温で純水による洗浄を行った。以上の工程により、試験例 11 に係る生成物を得た。

[0141] 試験例 11 では、主成分としてイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) を含む生成物が得られた。表 2 に示すように、試験例 11 に係る生成物から、リートベルト法による半定量分析の結果、A 判定の成分として、81 質量%のイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) が検出され、B 判定の成分として、7 質量%のアルミニウム (Al) と 8 質量%の水酸化アルミニウムが検出され、C 判定の成分として 2 質量%の六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) が検出された。

試験例 11 の結果から、加熱温度を 560°C とした場合、イオタアルミナを生成できることが分かる。

ここで、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) が検出されたのは、生成物中に残っていたメタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) が洗浄工程で水に溶解したことで、 100°C 近い高温で水の塩基性度が増加してアルカリ性となったことによって、未反応のアルミニウムの一部が水に溶解して水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) になったためと推定される。

[0142] [試験例 1 2]

試験例 1 2 は、実施例である。

表 1 に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末 1.94 g と、フッ化ナトリウム (NaF) 0.83 g と、アルミニウム (Al) 粉末 1.48 g とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例 1 2 の Na/B 比は、1.67 であった。反応工程として、密閉容器内を 495℃ に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.89 MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.45 MPa であった。試験例 1 2 では、洗浄工程として、ジグリムによる洗浄を行った。以上の工程により、試験例 1 2 に係る生成物を得た。

[0143] 試験例 1 2 では、主成分としてイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) を含む生成物が得られた。表 2 に示すように、試験例 1 2 に係る生成物から、A 判定の成分として、イオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) と、アルミニウム (Al) とが検出され、B 判定の成分として、六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) とアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) が検出された。

試験例 1 2 の結果から、加熱温度を 495℃ とした場合、イオタアルミナを生成できることが分かる。

[0144] [試験例 1 3]

試験例 1 3 は、比較例である。

表 1 に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末 1.94 g と、アルミニウム (Al) 粉末 1.28 g とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、密閉容器に攪拌媒体としてアルミナ製ボール (直径 5 mm) を投入し、原材料に対する攪拌媒体の重量比を 50 とした。ここで、試験例 1 3 の Na/B 比は、1.00 であった。反応工程として、密閉容器内を 330℃ に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により回転速度 1150 rpm で圧延粉碎しつつ攪拌した。

反応工程における水素ガスの最大分圧は、 0.78 MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、 0.59 MPa であった。試験例13では、洗浄工程を行わなかった。以上の工程により、試験例13に係る生成物を得た。

[0145] 試験例 13 では、主成分としてアルミニウム (Al) を含む生成物が得られた。表 2 に示すように、試験例 13 に係る生成物から、A 判定の成分として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) と、アルミニウム (Al) とが検出された。イオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) は、検出されなかった。

また、試験例 13 に係る生成物に対して、窒素雰囲気 600℃で高温 X 線回折測定を行ったところ、A 判定の成分として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) と、アルミニウム (Al) とが検出され、B 判定の成分として、ナトリウムアルミニウムホウ酸 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$) が検出されたが、この場合でも、イオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) は、検出されなかった。

試験例 13 では、反応工程における温度が 330℃ と低く、圧延粉碎したため、イオタアルミナの生成が起きなかったと考えられる。なお、試験例 13 に係る生成物の窒素雰囲気 600℃ での高温 X 線回折測定において、ナトリウムアルミニウムホウ酸 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$) が検出されたのは、生成物に含まれていた結晶性のないナトリウムアルミニウムホウ酸 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$) が加熱により結晶化したためであると考えられる。

[0146] [試験例 14]

試験例 14 は、実施例である。

表 1 に示すように、試験例 1 4 に係る生成物は、試験例 6 に係る生成物を、洗浄工程として、2 質量%水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液と 80℃ 以上 100℃ 以下で 1 時間攪拌して洗浄することで得られた。

[0147] 試験例１４では、主成分として水酸化アルミニウム（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）を含む生成物が得られた。表２に示すように、試験例１４に係る生成物は、Ｘ線回折チャートに基づくリートベルト法による半定量分析の結果、イオタアルミナ（ $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）を３８質量%、水酸化アルミニウム（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）を６２質量%

$\text{OH})_3$) を 62 質量%含んでいた。

試験例 14 の結果から、洗浄工程における溶媒として 2 質量%水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合、イオタアルミナを生成できることが分かる。

試験例 14 では、洗浄工程における溶媒として 2 質量%水酸化ナトリウム水溶液を用いたため、イオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) 以外の抽出残渣物が溶解した。ここで、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) が生成されたのは強アルカリ条件ではイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) もアルミニウム (Al) とともに一部が溶解して水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) として析出したためと考えられる。

また、試験例 14 に係る生成物を SEM で観察した結果、撮像範囲から 11 個のイオタアルミナ結晶が抽出され、イオタアルミナ結晶の平均アスペクト比は、8.3 と算出された。

[0148] [試験例 15]

試験例 15 は、比較例である。

表 1 に示すように、原材料として、二ホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$) 粉末 2.94 g と、フッ化ナトリウム (NaF) 0.83 g と、アルミニウム (Al) 粉末 1.28 g とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例 15 の Na/B 比は、2.65 であった。反応工程として、密閉容器内を 495°C に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.86 MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.61 MPa であった。試験例 15 では、洗浄工程として、ジグリムによる洗浄を行った。以上の工程により、試験例 15 に係る生成物を得た。

[0149] 試験例 15 では、主成分として二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) を含む生成物が得られた。表 2 に示すように、試験例 15 に係る生成物から、A 判定の成分として、二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) と、フッ化ナトリウム (NaF) とが検出され、B 判定の成分として、イオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) と、アルミニウム (Al) とが検出さ

れた。

試験例 15 では、 Na/B が 2.65 と大きいため、反応系においてナトリウムイオンが過剰に存在してアルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) が安定して存在するようになり、イオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) が十分に生成されなかったと考えられる。

[0150] [試験例 16]

試験例 16 は、比較例である。

表 1 に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末 5.85 g と、アルミニウム (Al) 粉末 9.54 g とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例 16 の Na/B 比は、1.00 であった。反応工程として、密閉容器内を 710℃ に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、1.05 MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.89 MPa であった。試験例 16 において、反応工程における温度が高温であったため、昇華物が発生した。そのため、密閉容器に昇華せずに残留していたものを、試験例 16 に係る生成物とした。試験例 16 では、洗浄工程を行わなかった。以上の工程により、試験例 16 に係る生成物を得た。

[0151] 試験例 16 では、主成分として二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) を含む生成物が得られた。表 2 に示すように、試験例 16 に係る生成物から、A 判定の成分として、アルミニウム (Al) が検出され、B 判定の成分として、二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) とイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) が検出された。

試験例 16 では、反応工程における温度が 710℃ と高温であったために、不純物である二酸化ナトリウムアルミニウムが多く生じ、イオタアルミナの収率が低下したと考えられる。

[0152] [試験例 17]

試験例 17 は、比較例である。

表1に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末 17.46 g と、水酸化ナトリウム (NaOH) 0.28 g と、フッ化ナトリウム (NaF) 1.86 g と、アルミニウム (Al) 粉末 11.45 g とを用いた。試験例17では、水酸化ナトリウム (NaOH) と、アルミニウム (Al) 粉末とを擦り合わせて混合し、240℃で1時間反応させたのち、得られた混合物と、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末と、フッ化ナトリウム (NaF) とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例17の Na/B 比は、1.19であった。反応工程として、密閉容器内を450℃に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.76 MPaであった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.69 MPaであった。試験例17では、洗浄工程として、高温で純水による洗浄を行った。以上の工程により、試験例17に係る生成物を得た。

[0153] 試験例17では、主成分としてアルミニウム (Al) を含む生成物が得られた。表2に示すように、試験例17に係る生成物から、XRDリートベルト法による半定量分析の結果、A判定の成分として、83質量%のアルミニウム (Al) とが検出され、B判定の成分として、8質量%のイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) と7質量%の六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) が検出され、C判定の成分として3質量%の水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) が検出された。

試験例17では、反応工程における温度が450℃と低かったため、イオタアルミナの結晶化が十分に起きなかったと考えられる。

[0154] [試験例18]

試験例18は、比較例である。

表1に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末 17.46 g と、水酸化ナトリウム (NaOH) 2.06 g と、アルミニウム (Al) 粉末 11.45 g とを混合したのち、0.35 MPaの水素ガス雰囲気下で510℃、5時間のプリベーク処理をした。プリベーク処理を

した混合物は、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例 18 の Na/B 比は、1.19 であった。反応工程として、密閉容器内を 510°C に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、 0.74 MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、 0.69 MPa であった。試験例 18 では、洗浄工程を行わなかった。以上の工程により、試験例 18 に係る生成物を得た。

[0155] 試験例 18 では、主成分としてアルミニウム (Al) を含む生成物が得られた。図 21 は、試験例 18 に係る生成物の X 線回折パターンを示す図である。表 2 及び図 21 に示すように、試験例 18 に係る生成物から、A 判定の成分として、フッ化ナトリウム (NaF) と、ホウ素化アルミニウム (AlB_2) とが検出され、B 判定の成分として、イオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) が検出された。

試験例 18 では、フッ化物を加えなかったため、二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2) までは生成されたが、イオタアルミナの結晶化が十分に起きなかったと考えられる。

[0156] [試験例 19]

試験例 19 は、実施例である。

表 1 に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末 19.40 g と、フッ化ナトリウム (NaF) 2.41 g と、アルミニウム (Al) 粉末 10.60 g とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例 19 の Na/B 比は、1.19 であった。また、アルミニウム (Al) 粉末の物質量は、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) の物質量に対して 100% であった。反応工程として、密閉容器内を 580°C に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、 0.81 MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、 0.78 MPa であった。試験例 19 では、洗浄工程として、高温で純水による 60 分洗浄を行った。以上の工程によ

り、試験例 19 に係る生成物を得た。

[0157] 試験例 19 では主成分としてイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) を含む生成物が得られた。表 2 に示すように、試験例 19 に係る生成物から、XRD リートベルト法による半定量分析の結果、A 判定の成分として、36 質量%のイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) と 64 質量%の水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) が検出された。

試験例 19 の結果から、加熱温度を 580℃とした場合、イオタアルミナを生成できることが分かる。アルミニウム (Al) と六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) が検出されなかったのは、洗浄工程において生成物中に残存したメタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) が水に溶解し、試験例 14 と同様にアルカリ性になったためと推定される。

[0158] [試験例 20]

試験例 20 は、実施例である。

表 1 に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末 19.40g と、フッ化ナトリウム (NaF) 2.41g と、アルミニウム (Al) 粉末 10.60g とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例 20 の Na/B 比は、1.19 であった。また、アルミニウム (Al) 粉末の物質量は、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) の物質量に対して 100% であった。反応工程として、密閉容器内を 610℃に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.81MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.78MPa であった。試験例 20 では、洗浄工程として、22℃の常温で純水による洗浄を行った。

以上の工程により、試験例 20 に係る生成物を得た。

[0159] 試験例 20 では、主成分としてアルミニウム (Al) を含む生成物が得られた。表 2 に示すように、試験例 20 に係る生成物から、XRD リートベルト法による半定量分析の結果、A 判定の成分として 59 質量%のアルミニウム (Al) と 28 質量%のイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) とが検

出され、B判定の成分として、9質量%の六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) とが検出され、C判定の成分として5質量%の二ホウ化アルミニウム (Al_2B_2) が検出された。

試験例20の結果から加熱温度を610℃とした場合、イオタアルミナを生成できることが分かる。

ここで、試験例19と異なり、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) が生成されなかったのは、反応温度が610℃と高いために、原料のメタホウ酸ナトリウムが反応時にアルミニウムを含む中性の酸化物に変化したことで、洗浄工程において水が強アルカリ性にならなかったとためと推定される。

[0160] [試験例21]

試験例21は、実施例である。

表1に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末17.46gと、フッ化ナトリウム (NaF) 2.42g、アルミニウム (Al) 粉末11.45とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例21のNa/B比は、1.22であった。反応工程として、密閉容器内を510℃に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.84MPaであった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.78MPaであった。試験例21では、洗浄工程として、100℃の高温で純水による60分の洗浄を行った。

以上の工程により、試験例21に係る生成物を得た。

[0161] 試験例21では、主成分としてイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) を含む生成物が得られた。表2に示すように、試験例21に係る生成物から、XRDリートベルト法による半定量分析の結果、A判定の成分として80質量%のイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) が検出され、B判定の成分として、20質量%の水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) を検出した。

試験例21の結果から加熱温度を510℃とした場合でも、イオタアルミナを生成できることが分かる。

試験例 2 1 では、洗浄工程において、水が生成物に残存していたメタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) によってアルカリ性となり、 100°C の高温下でアルミニウム (Al) が溶解し、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) が生じ、六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) も溶解した。

[0162] [試験例 2 2]

試験例 2 2 は、実施例である。

表 1 に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末 17.46 g と、フッ化ナトリウム (NaF) 2.42 g、アルミニウム (Al) 粉末 11.45 とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例 2 2 の Na/B 比は、1.22 であった。反応工程として、密閉容器内を 510°C に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.84 MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.78 MPa であった。試験例 2 2 では、洗浄工程として、 25°C の常温で純水による 60 分の洗浄を行った。

以上の工程により、試験例 2 2 に係る生成物を得た。

[0163] 試験例 2 2 では、主成分としてイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) を含む生成物が得られた。表 2 に示すように、試験例 2 2 に係る生成物から、XRD リートベルト法による半定量分析の結果、A 判定の成分として 79 質量% のイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) が検出され、B 判定の成分として、16 質量% のアルミニウム (Al)、6 質量% の六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) を検出した。

試験例 2 2 の結果から洗浄工程に用いる極性溶媒の温度を常温としても、イオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) を取り出すことができることが分かる。

A 判定の成分

試験例 2 2 では、常温での洗浄工程で生成物に残存するメタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) の溶解による水のアルカリ化は起きるものの、常温であっ

たためにアルミニウムの溶解反応がマイルドになり、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) が生成の生成が抑制されたと考えられる。

[0164] [試験例 23]

試験例 23 は、実施例である。

表 1 に示すように、原材料として、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) 粉末 17.46 g と、フッ化ナトリウム (NaF) 2.42 g、アルミニウム (Al) 粉末 11.45 とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例 23 の Na/B 比は、1.22 であった。反応工程として、密閉容器内を 510°C に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.84 MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.78 MPa であった。試験例 23 では、洗浄工程として、常温で 0.24 mol/L (0.875 質量%) の塩酸 50 ml による 60 分の洗浄を行った。洗浄後の pH は 6 であった。

以上の工程により、試験例 23 に係る生成物を得た。

[0165] 試験例 23 では、主成分としてイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) を含む生成物が得られた。表 2 に示すように、試験例 23 に係る生成物から、XRD リートベルト法による半定量分析の結果、A 判定の成分として 78 質量% のイオタアルミナ ($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) が検出され、B 判定の成分として、17 質量% のアルミニウム (Al)、4 質量% の六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) を検出した。

試験例 23 の結果から、洗浄工程における水を酸性にしても、イオタアルミナを取り出すことができることが分かる。

試験例 23 では、常温での 0.24 mol/L 塩酸 (HCl) による洗浄では、反応生成物に残存するメタホウ酸ナトリウム (NaBO_2) との中和反応により pH は 6 となった。これにより、洗浄工程においてアルミニウムの溶解は起こらなかったことで、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) の生成が抑制され、六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6) は若干減少し

たとえられる。

[0166] [試験例 24]

試験例 24 は、比較例である。

表 1 に示すように、原材料として、メタホウ酸カリウム (KBO_2) 粉末 7.24 g と、フッ化カリウム (KF) 1.00 g と、アルミニウム (Al) 粉末 3.82 g とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験例 24 の K/B 比は、1.19 であった。また、アルミニウム (Al) 粉末の物質量は、メタホウ酸カリウム (KBO_2) の物質量に対して 160% であった。反応工程として、密閉容器内を 522°C に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.78 MPa であった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.68 MPa であった。試験例 24 では、洗浄工程を行わなかった。以上の工程により、試験例 24 に係る生成物を得た。

[0167] 図 22 は、試験例 24 に係る生成物の X 線回折パターンを示す図である。

試験例 24 では、主成分としてメタホウ酸カリウム (KBO_2) を含む生成物が得られた。表 2 及び図 22 に示すように、試験例 24 に係る生成物から、A 判定の成分としてメタホウ酸カリウム (KBO_2) とアルミニウム (Al) とが検出され、B 判定の成分としてイオタアルミナ ($\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) と水素化ホウ素カリウム (KBH_4)、六フッ化アルミン酸カリウム (K_3AlF_6) が検出された。

試験例 24 の結果からアルカリ金属としてナトリウムに変えてカリウムを用いた場合においても、イオタアルミナ ($\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) を生成できることが分かる。

[0168] [試験例 25]

試験例 25 は、実施例である。

表 1 に示すように、原材料として、メタホウ酸カリウム (KBO_2) 粉末 7.24 g と、フッ化カリウム (KF) 1.00 g と、アルミニウム (Al) 粉末 3.82 g とを、攪拌手段を有する密閉容器に装入した。ここで、試験

例25のK/B比は、1.19であった。また、アルミニウム（Al）粉末の物質量は、メタホウ酸カリウム（ KBO_2 ）の物質量に対して160%であった。反応工程として、密閉容器内を522℃に加熱するとともに、水素ガスを導入し、密閉容器内の攪拌手段により攪拌した。反応工程における水素ガスの最大分圧は、0.78 MPaであった。反応工程における水素ガスの最小分圧は、0.68 MPaであった。試験例25では、洗浄工程として、常温で純水による洗浄を行った。以上の工程により、試験例25に係る生成物を得た。

[0169] 試験例25では、主成分としてイオタアルミナ（ $\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）を含む生成物が得られた。表2に示すように、試験例25に係る生成物から、A判定の成分として35質量%のアルミニウム（Al）と36質量%のイオタアルミナ（ $\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）とが検出され、B判定の成分として14質量%の六フッ化アルミン酸カリウム（ K_3AlF_6 ）と15質量%の水酸化アルミニウム（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）が検出された。

試験例25の結果からアルカリ金属としてナトリウムに変えてカリウムを用いた場合においても、イオタアルミナ（ $\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）を生成できることが分かる。

産業上の利用可能性

[0170] イオタアルミナ（ $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ 又は $\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）はこれまで量産されたことはなく、2022年7月時点で試薬としても販売されていない。これは安価で純度の高い製造方法がなかったことによるものである。本法によれば二酸化ナトリウムアルミニウム（ NaAlO_2 ）からフッ素イオンの触媒作用でイオタアルミナ（ $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）を生成するという原理を用いて、安価な材料であるアルミニウム、ホウ酸ナトリウム類、水素ガスを加熱処理することで針状（ウィスカー状）のイオタアルミナ（ $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）を有価物である水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）とともに生成できる。安価なイオタアルミナ（ $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）はベータアルミナ（ β Alumina, β'' Alumina）の製造原料とし

て用いることができる。また、針状（ウィスカー状）のイオタアルミナ（ $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）又は $\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）は複合材料として、樹脂や金属の強度を向上させることができる。

符号の説明

- [0171] 10A～10D 密閉容器
- 12、12b 容器本体
- 14 蓋部
- 16 ヒーター
- 18 オーリング
- 20 モーター
- 22 攪拌棒
- 22A 攪拌子
- 24 第1パイプ
- 26 水素ガス供給バルブ
- 28 排気バルブ
- 30 第2パイプ
- 32 圧力計
- 35 スクレーパ
- 36 リボン状のスクレーパ
- 37 ワイドパドル攪拌子
- 51 ホウ酸ナトリウム粉末
- 52 アルミニウム粉末
- 54 フッ化物粉末
- 55 水酸化ナトリウム粉末
- 101 アルミニウム粒子
- 101a アルミニウム粒子表面
- 101b アルミニウム酸化被膜
- 101c イオタアルミナ（ $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ ）

- 1 0 2 メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2)
- 1 0 3 フッ化ナトリウム (NaF)
- 1 0 6 二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2)
- 1 1 1 水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4)
- 1 1 2 水素化ナトリウム (NaH)
- 1 1 3 酸化ナトリウム (Na_2O)
- 1 1 5 反応物層 (水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) 1 1 1、水素化ナトリウム (NaH) 1 1 2)
- 1 1 7 還元性物質 (低級フッ化アルミニウム= $\text{AlF}_{1.5}$ と推定)

請求の範囲

- [請求項1] アルカリ金属化合物と、フッ化物と、アルミニウム化合物及びアルミニウムより選択された少なくとも1種以上の材料と、を含む固体原材料を混合し、加熱処理を行う反応工程と、
- 前記反応工程で生成した生成物を極性溶媒に投入する洗浄工程と、を有することを特徴とする、イオタアルミナの製造方法。
- [請求項2] 前記アルカリ金属化合物が、二酸化ナトリウムアルミニウム (NaAlO_2)、ホウ酸ナトリウム類、水素化ナトリウム (NaH)、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4)、酸化ナトリウム (Na_2O)、二酸化カリウムアルミニウム (KAlO_2)、ホウ酸カリウム類、水素化カリウム (KH)、水素化ホウ素カリウム (KBH_4) 及び酸化カリウム (K_2O) より選択された少なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項1に記載のイオタアルミナの製造方法。
- [請求項3] 前記ホウ酸ナトリウム類が、メタホウ酸ナトリウム (NaBO_2)、四ホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 及び二ホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$) より選択された少なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項2に記載のイオタアルミナの製造方法。
- [請求項4] 前記ホウ酸カリウム類が、メタホウ酸カリウム (KBO_2)、四ホウ酸カリウム ($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 及び二ホウ酸カリウム ($\text{K}_4\text{B}_2\text{O}_5$) より選択された少なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項2に記載のイオタアルミナの製造方法。
- [請求項5] 前記フッ化物が、フッ化ナトリウム (NaF)、六フッ化アルミン酸ナトリウム (Na_3AlF_6)、フッ化カリウム (KF)、フッ化アルミニウムカリウム (KAlF_4)、六フッ化アルミン酸カリウム (K_3AlF_6)、フッ化アルミニウム (AlF_3) 及びフッ化リチウム (LiF) より選択された少なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項1に記載のイオタアルミナの製造方法。
- [請求項6] 前記アルミニウム化合物が、二酸化ナトリウムアルミニウム (Na

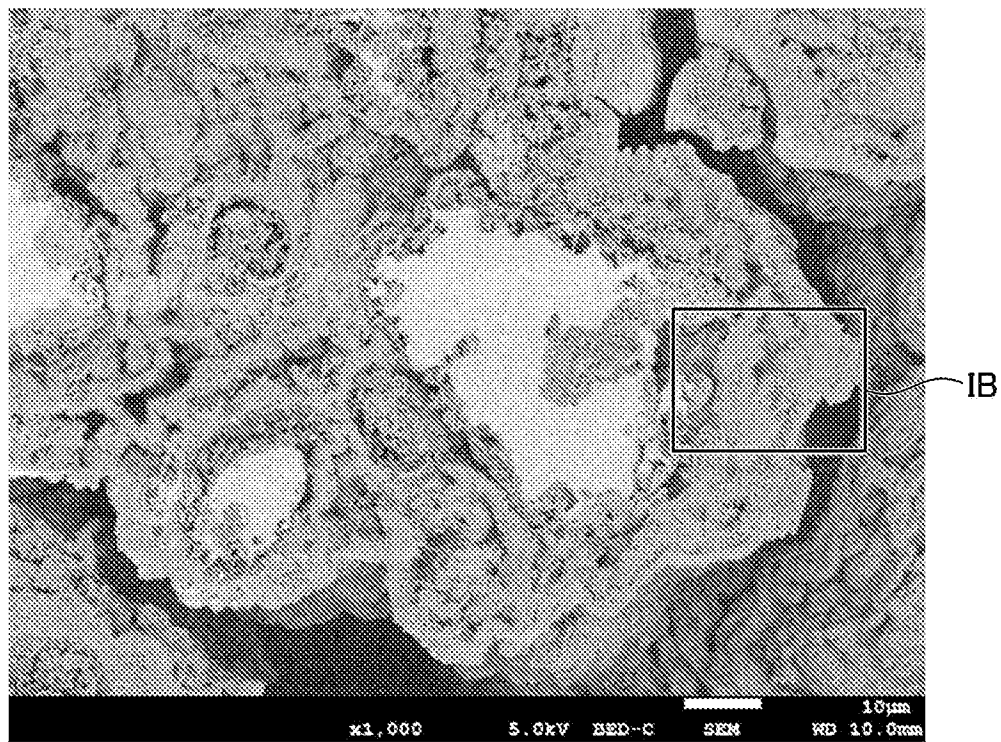
Al_2O_3 ）、二酸化カリウムアルミニウム (KAlO_2)、アルミナ (Al_2O_3) 及びフッ化アルミニウム (AlF_3) より選択された少なくとも 1 種以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載のイオタアルミナの製造方法。

[請求項7] 前記極性溶媒は、水である、請求項 1 に記載のイオタアルミナの製造方法。

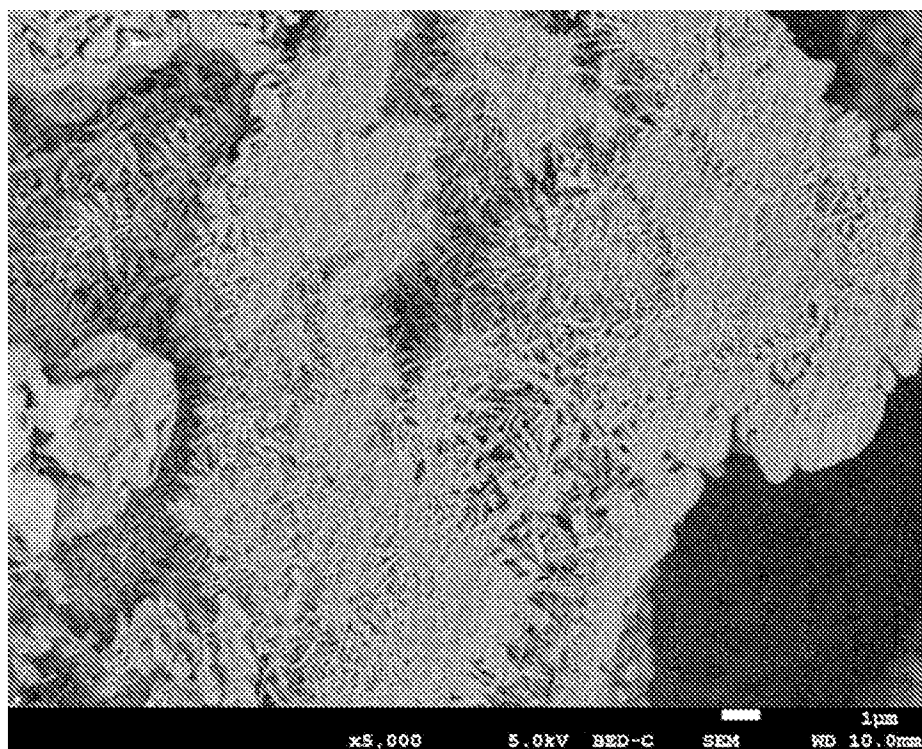
[請求項8] 結晶の晶癖が棒状又は針状である、イオタアルミナ。

[請求項9] 前記イオタアルミナの結晶の平均アスペクト比が 3 以上 30 以下であることを特徴とする、請求項 8 に記載のイオタアルミナ。

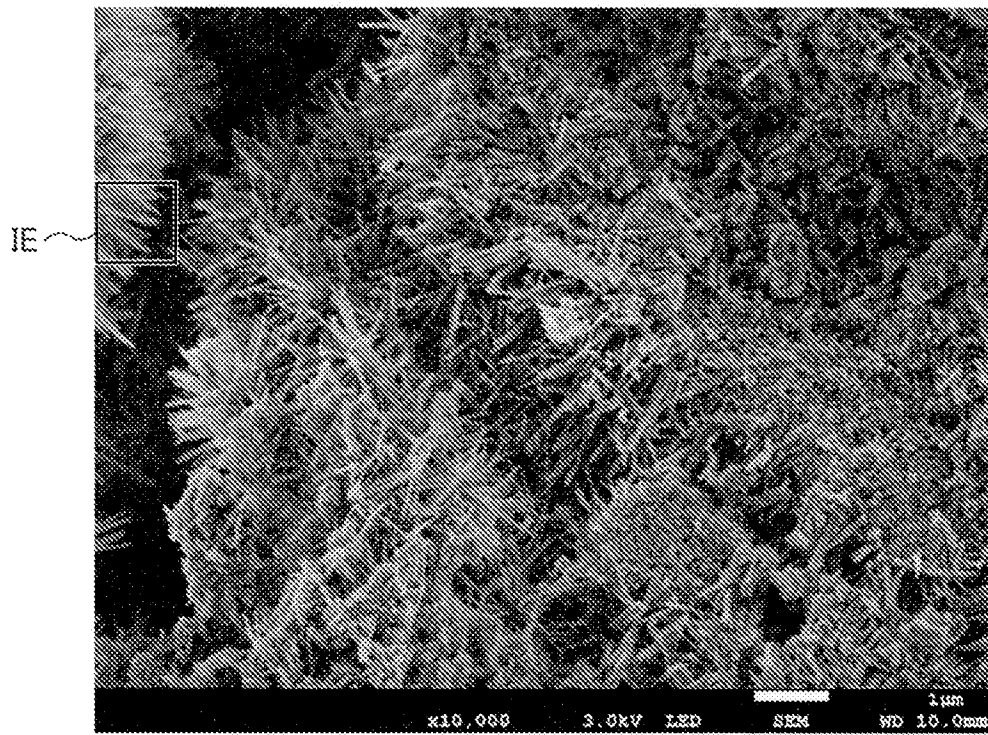
[図1A]



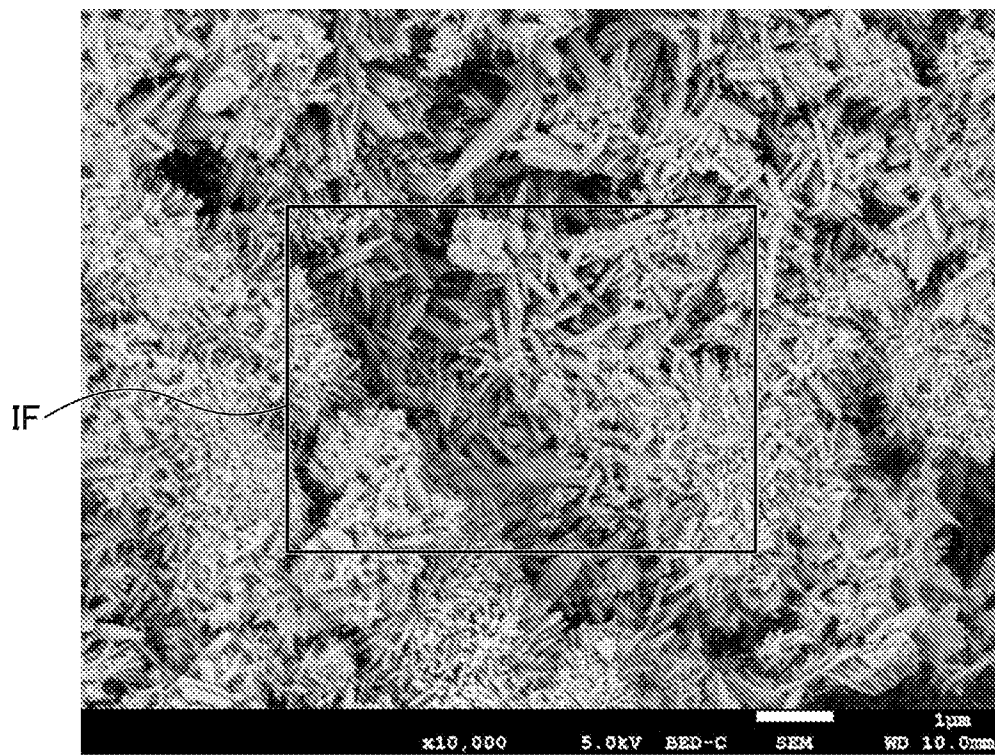
[図1B]



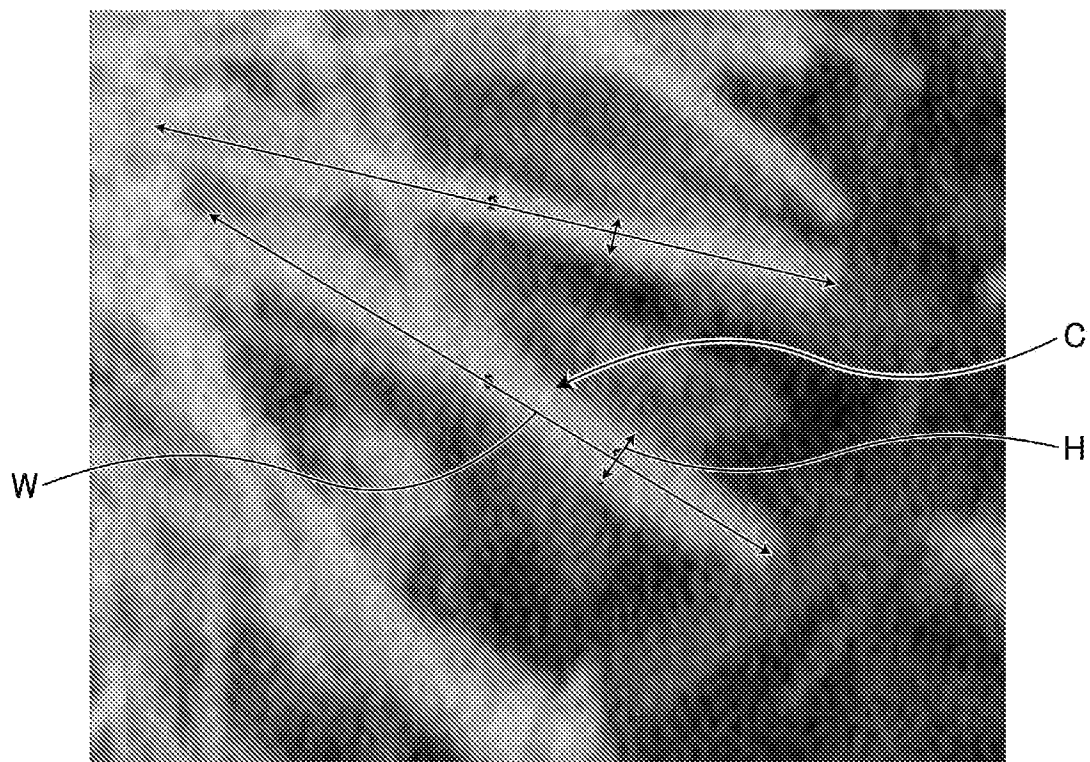
[図1C]



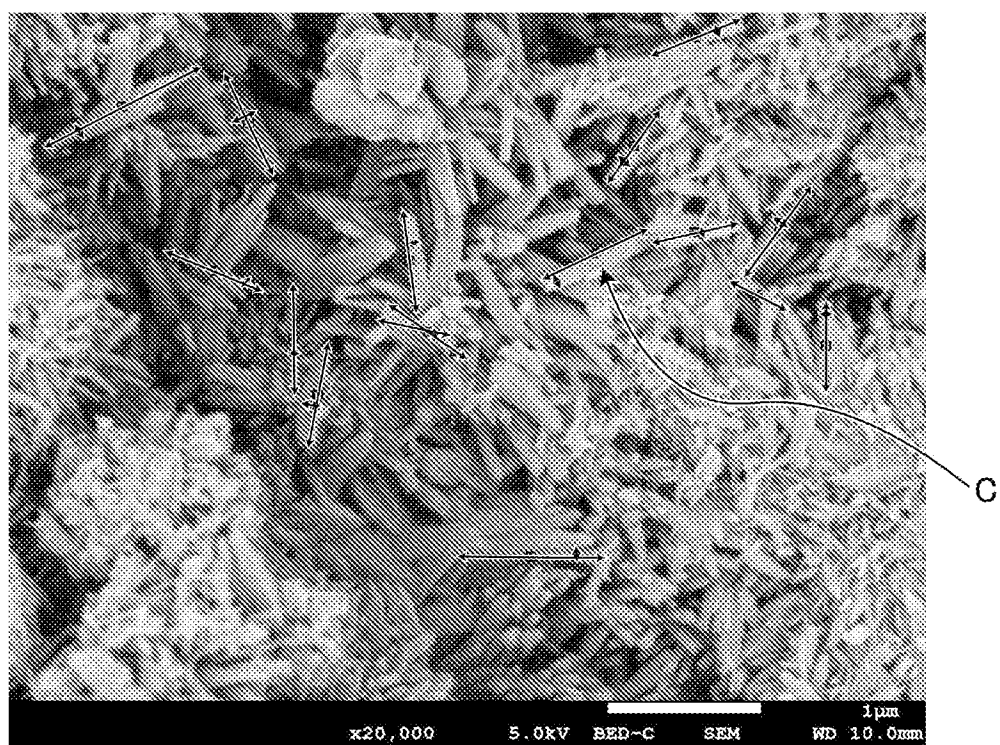
[図1D]



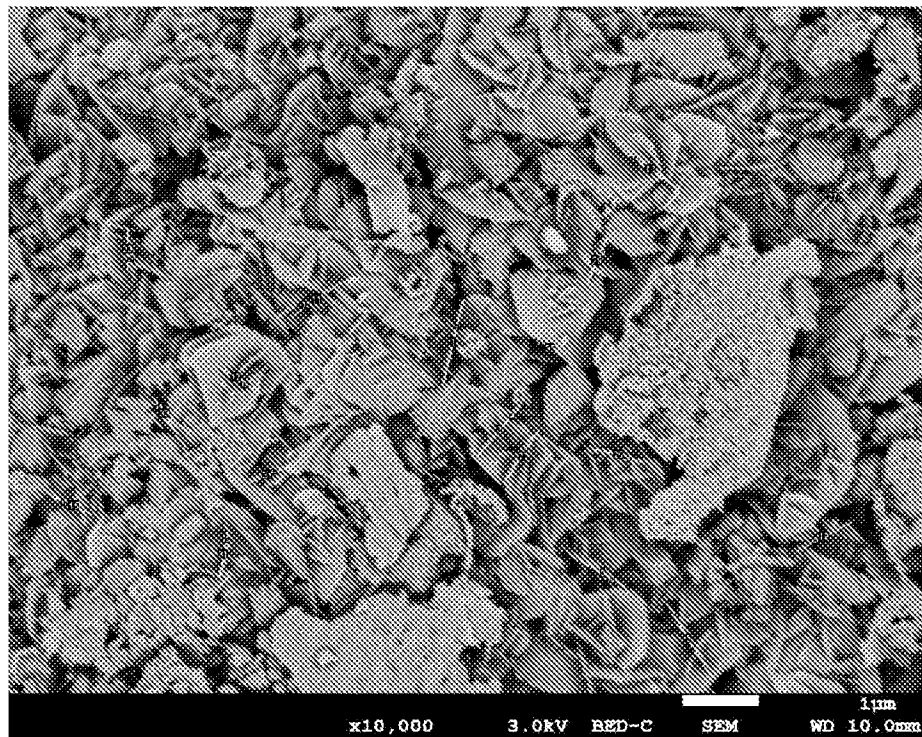
[図1E]



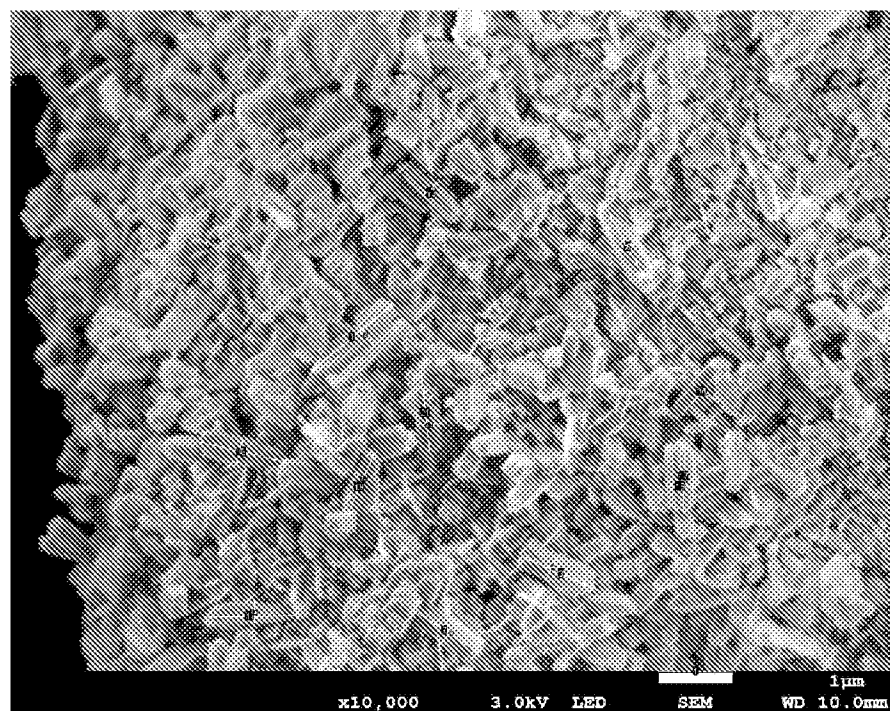
[図1F]



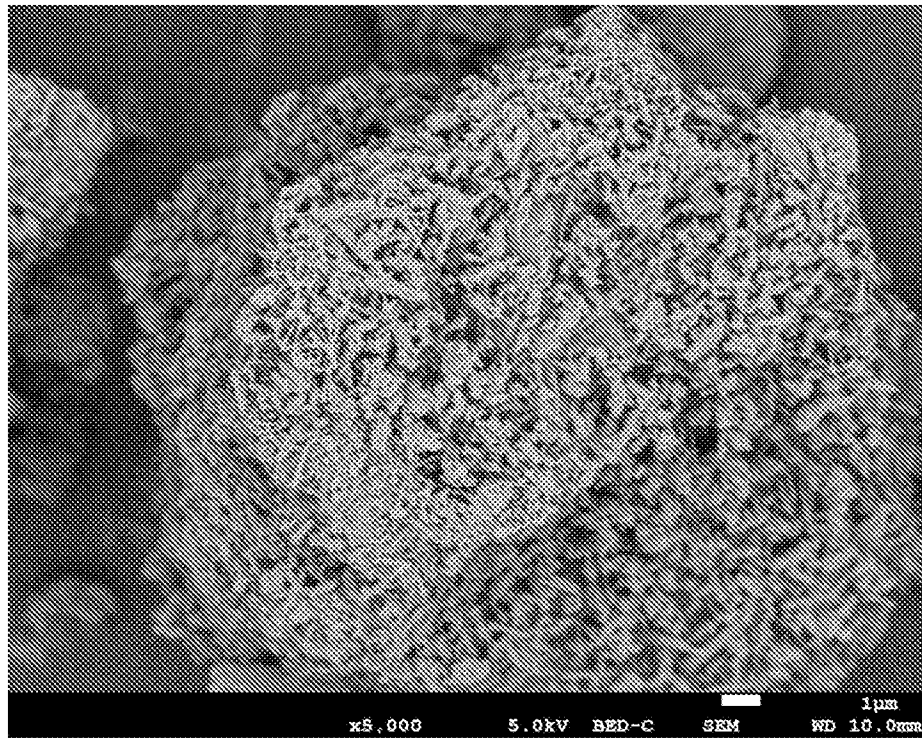
[図1G]



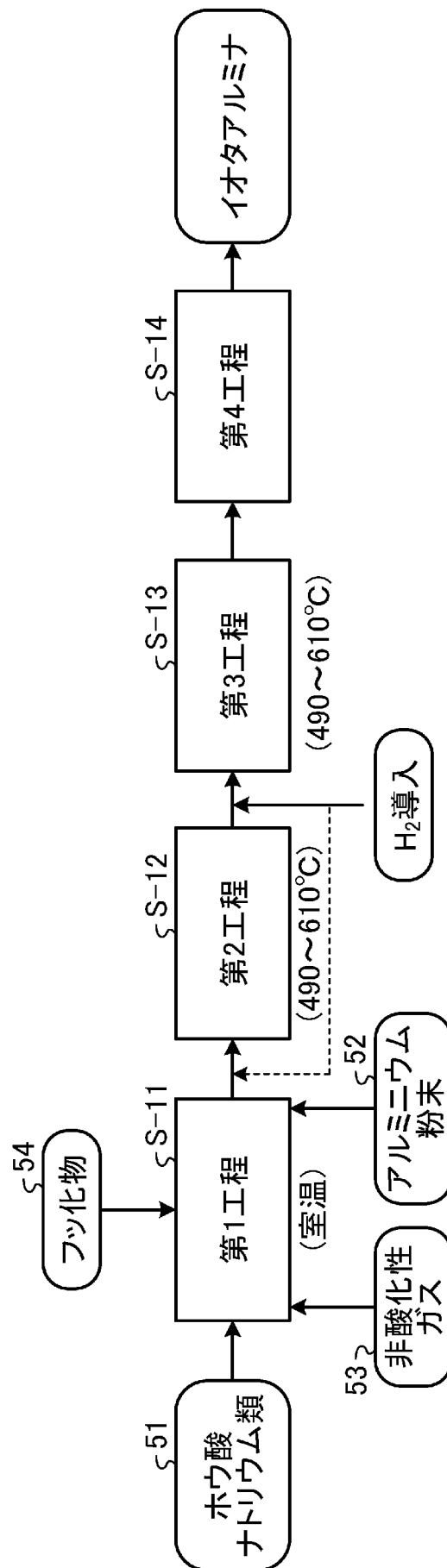
[図1H]



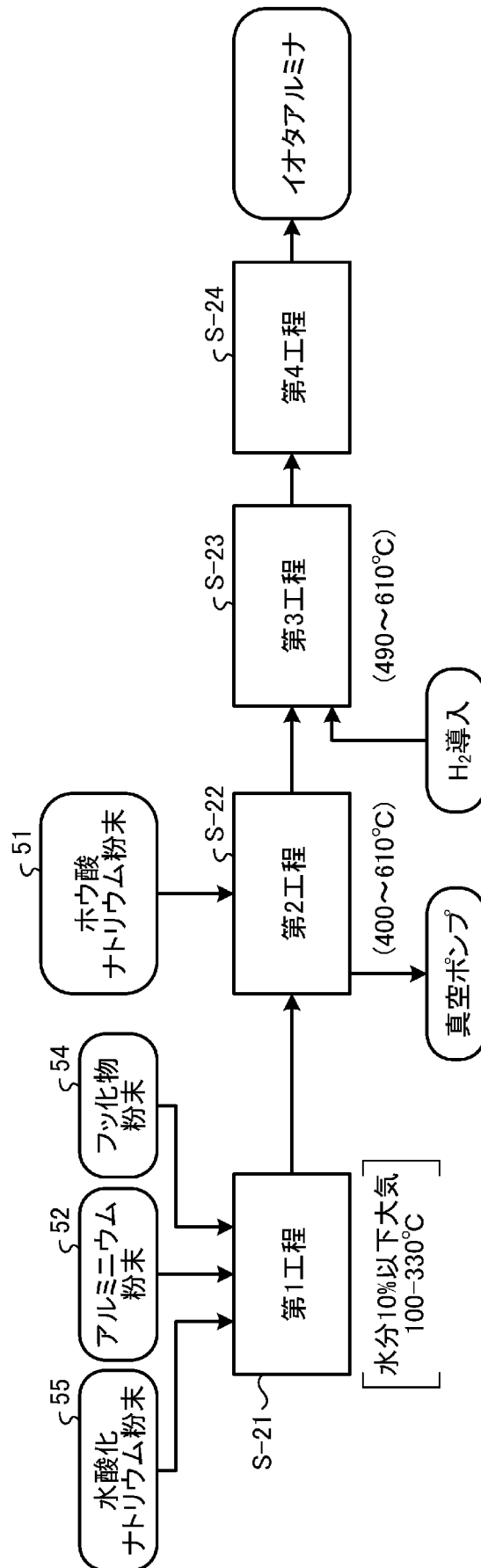
[図2]



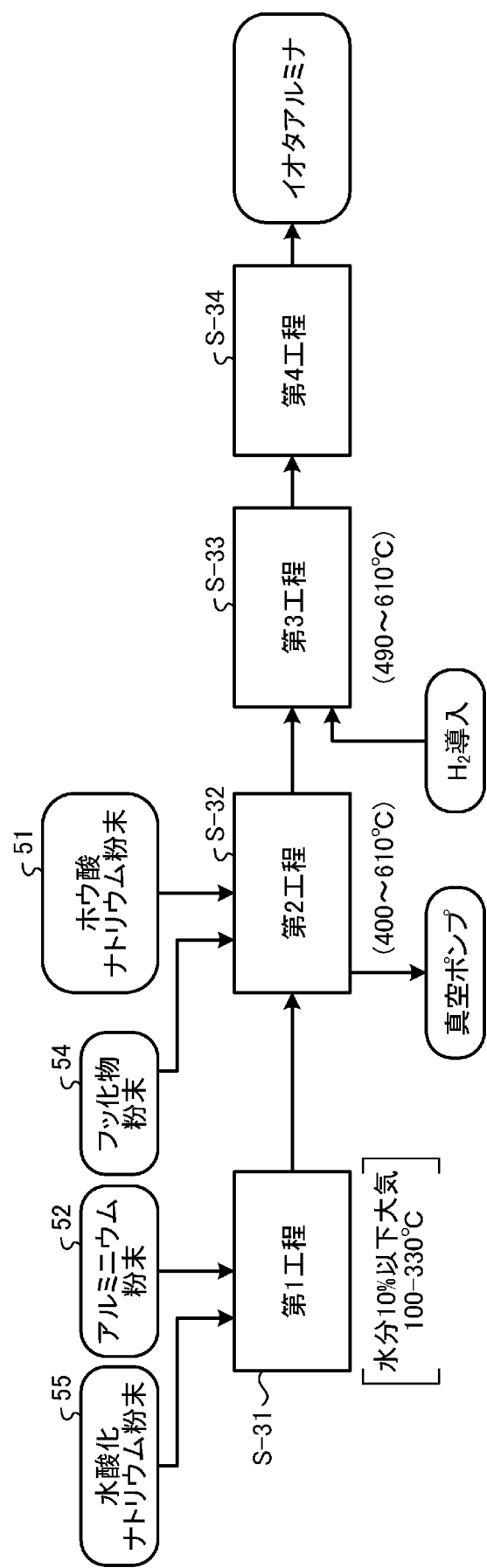
[図3]



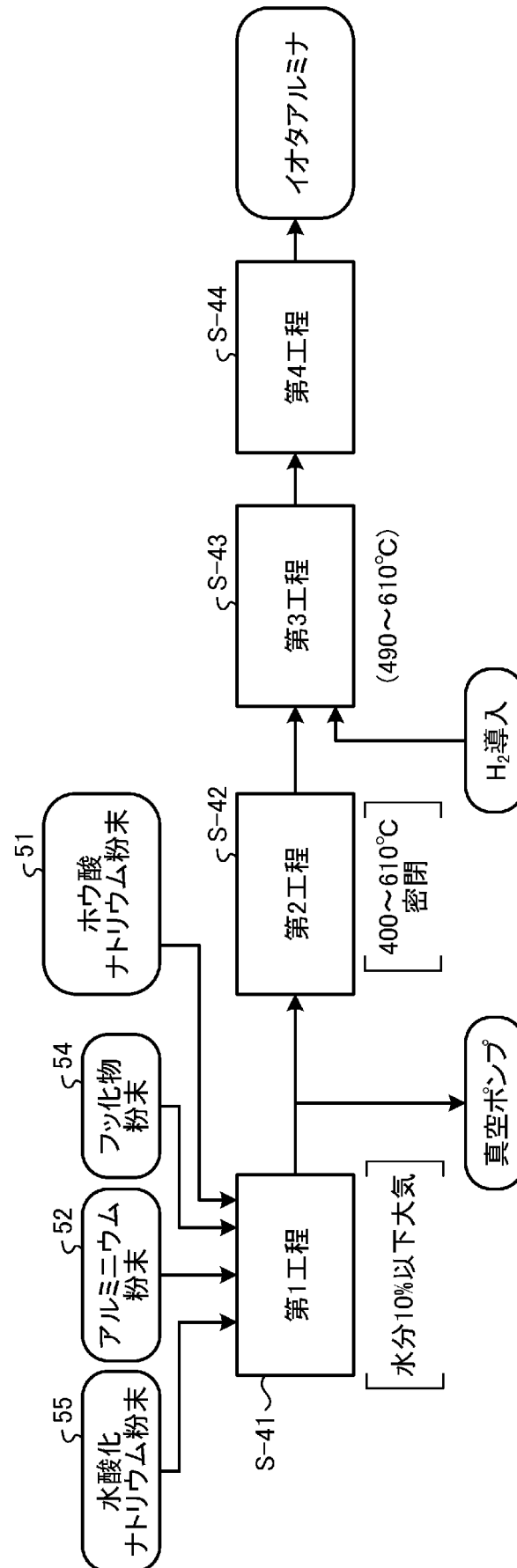
[図4]



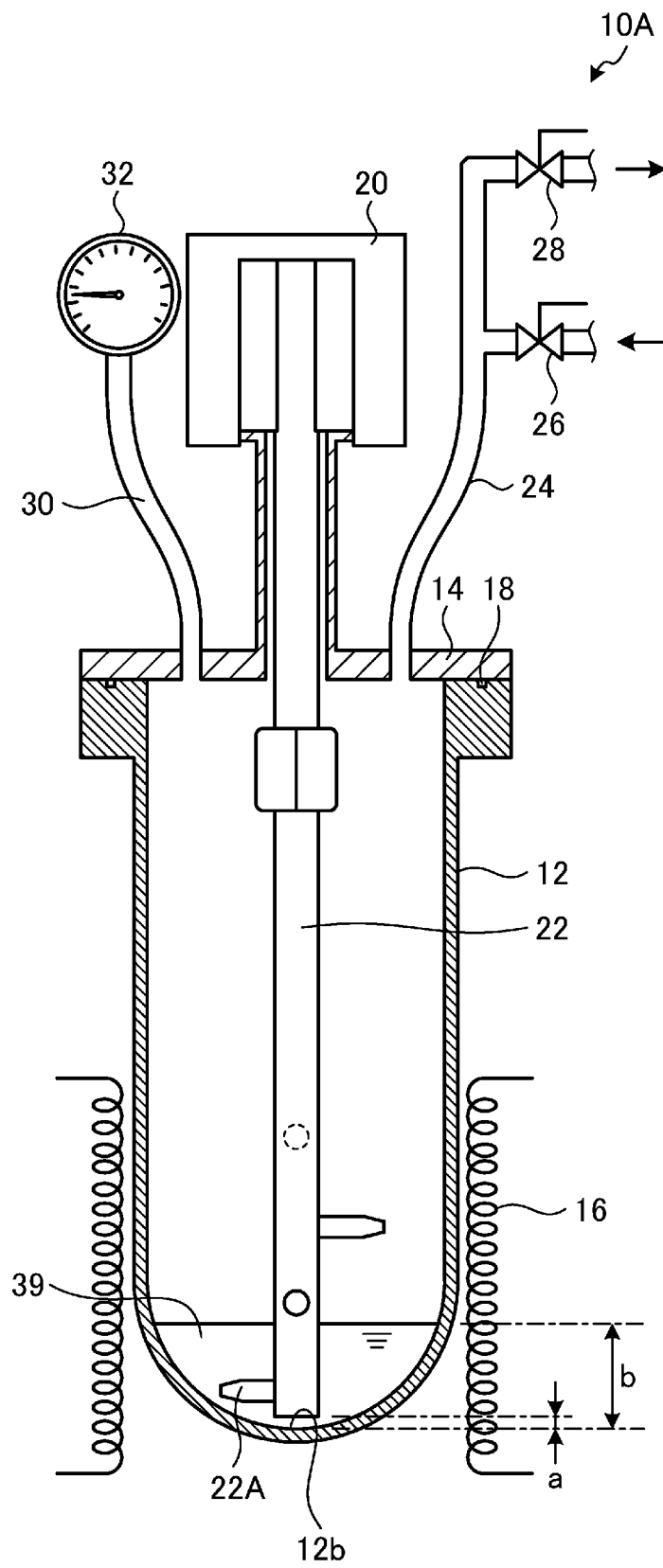
[図5]



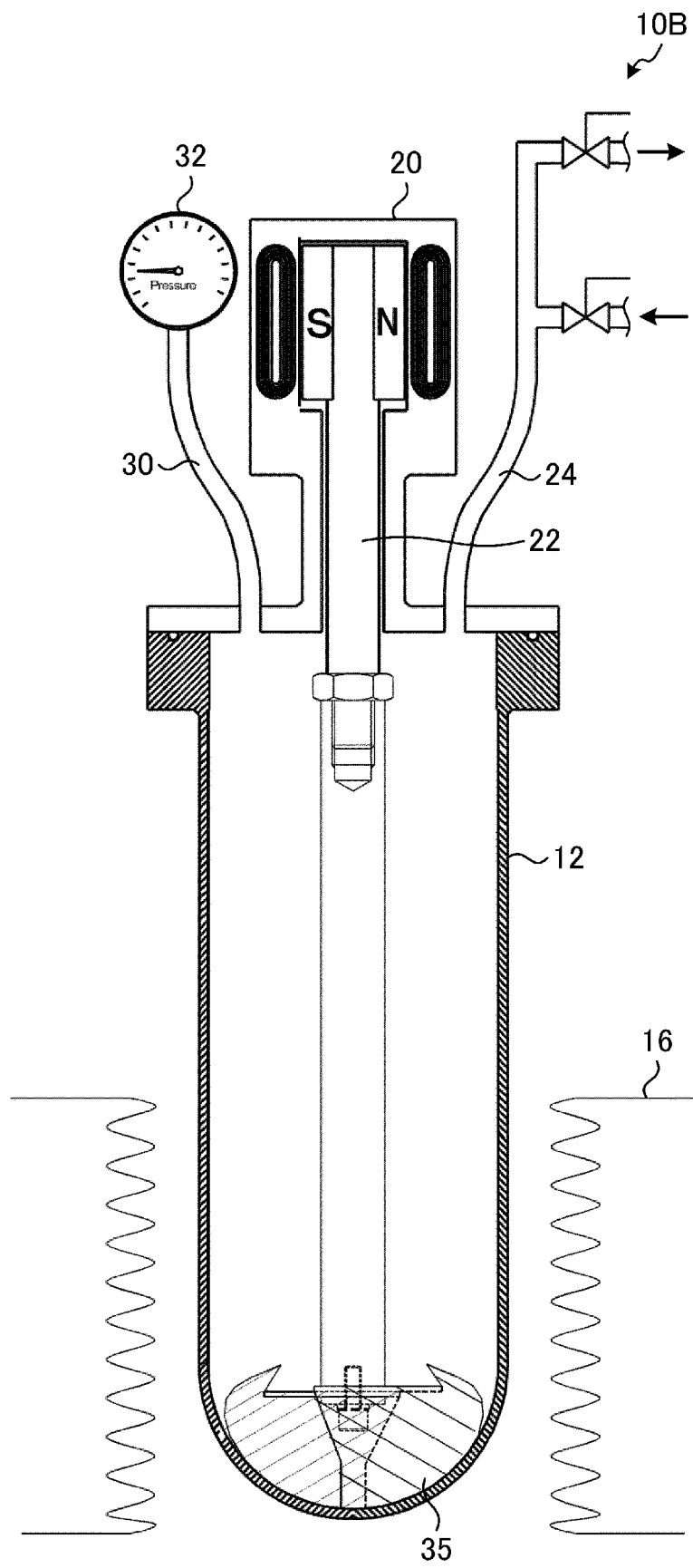
[図6]



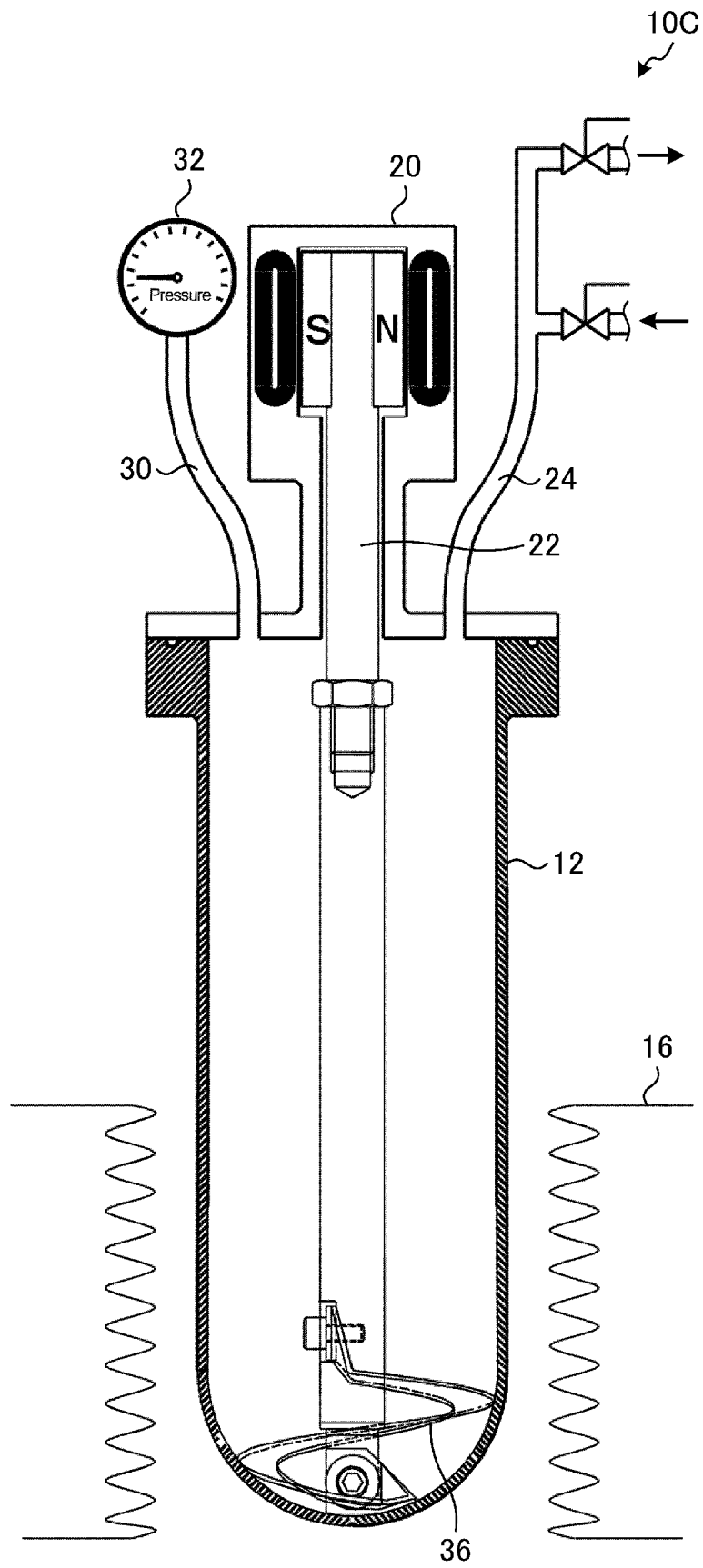
[図7]



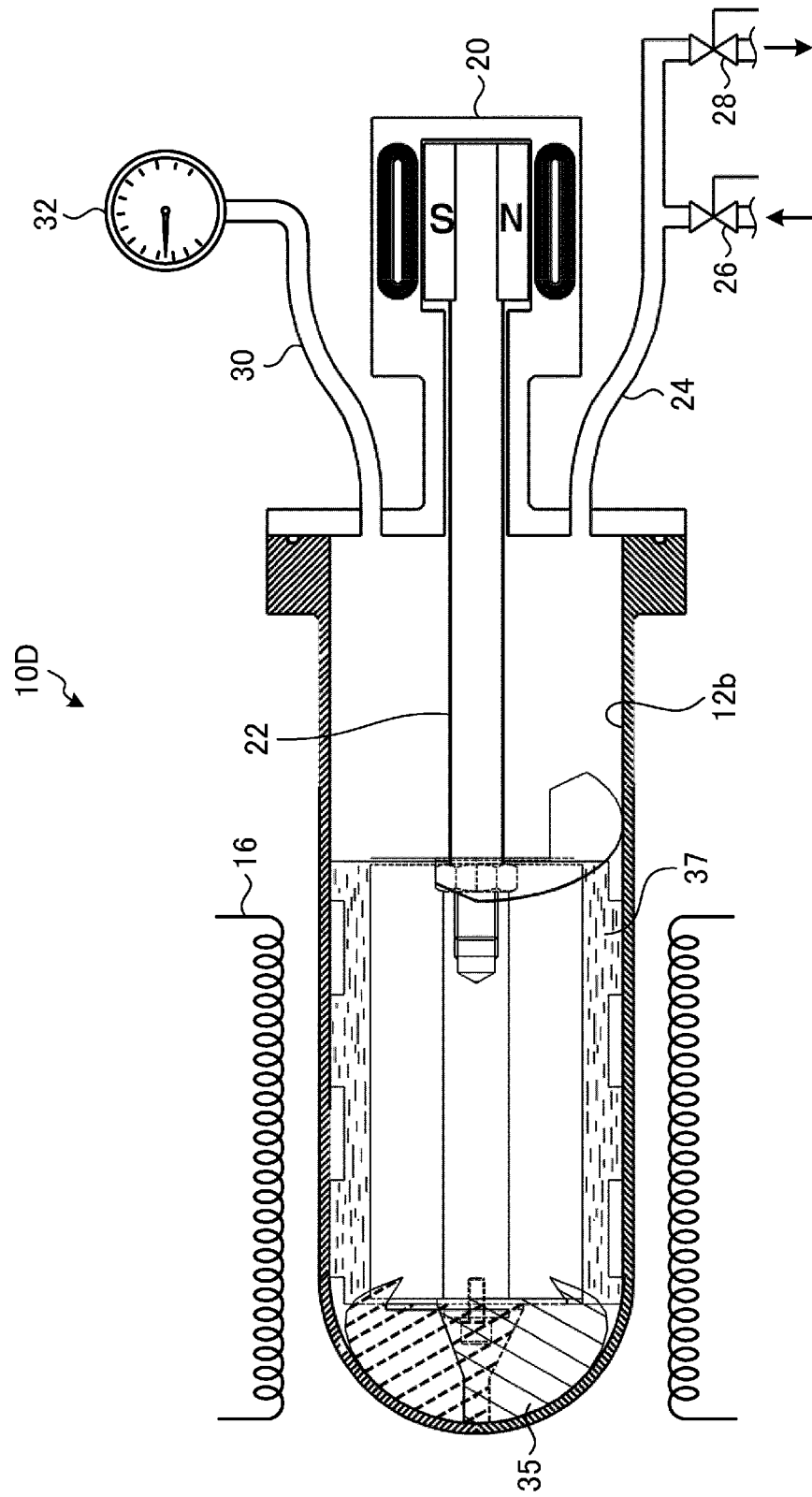
[図8]



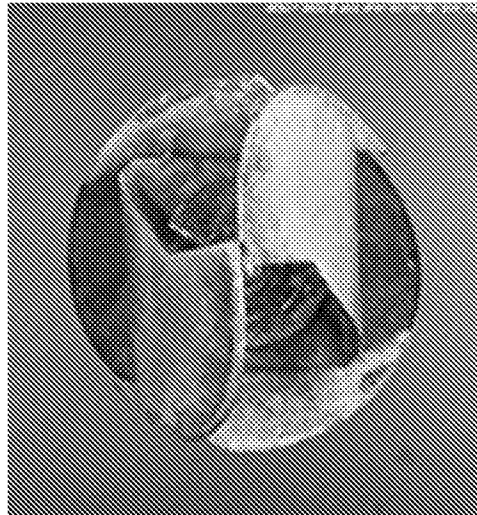
[図9]



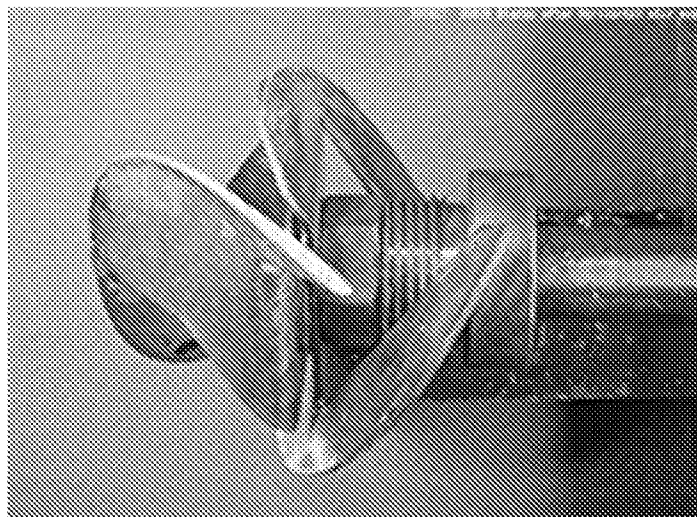
[図10]



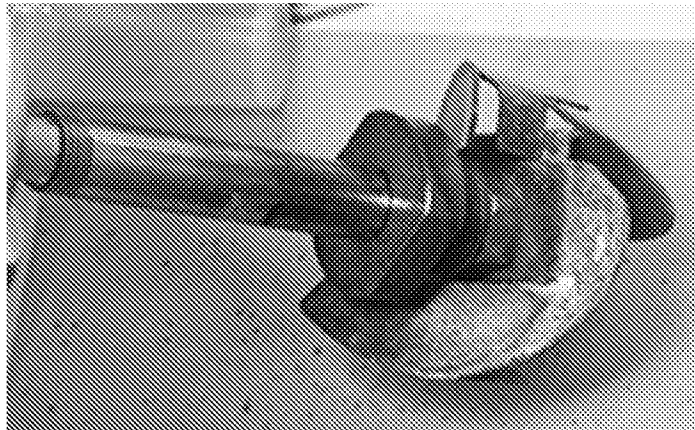
[図11A]



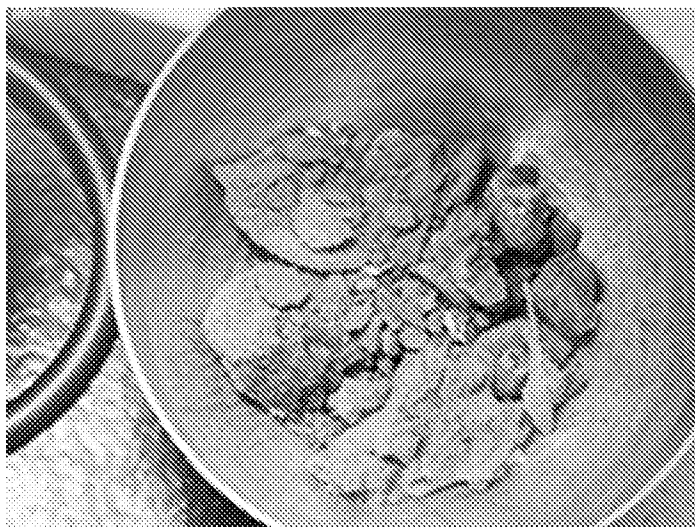
[図11B]



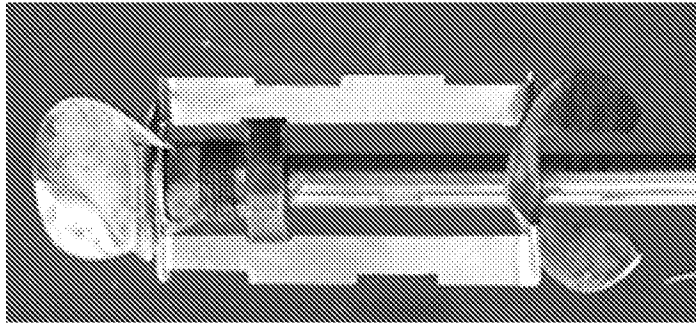
[図12A]



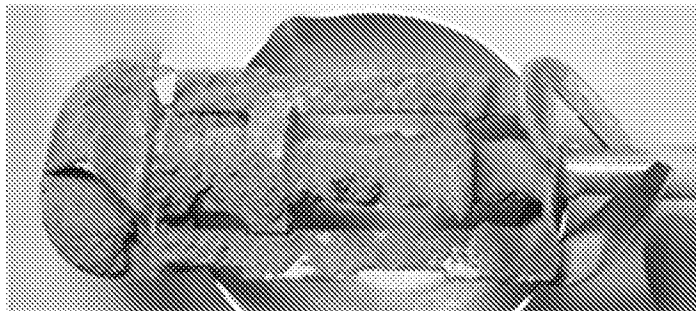
[図12B]



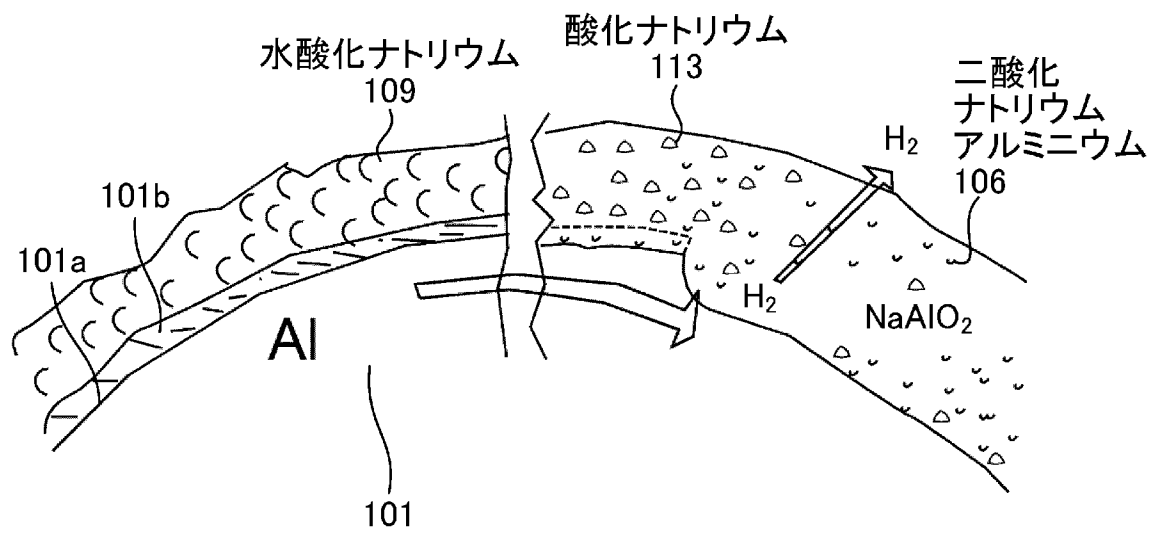
[図13A]



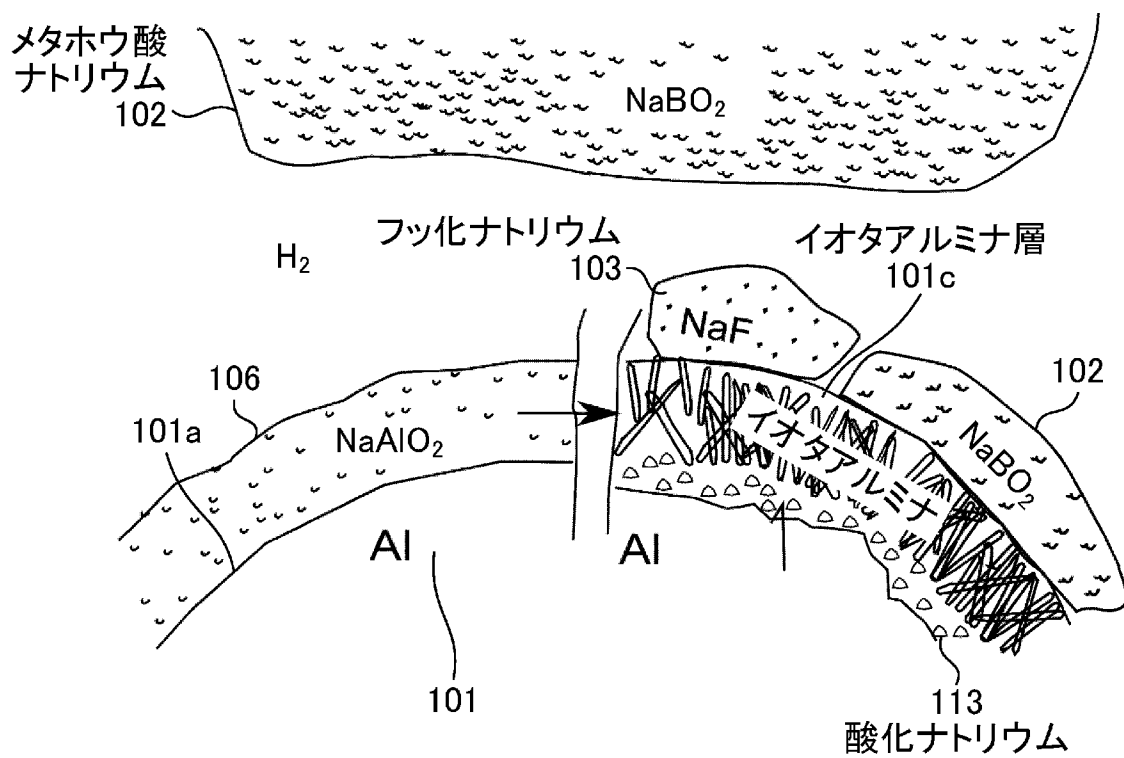
[図13B]



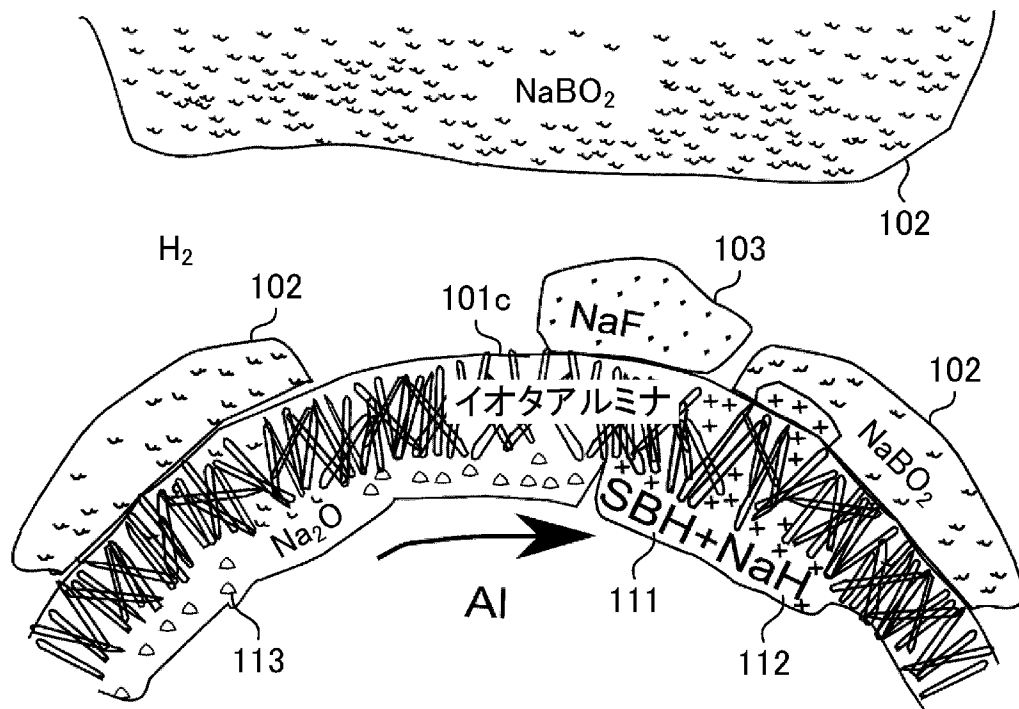
[図14A]



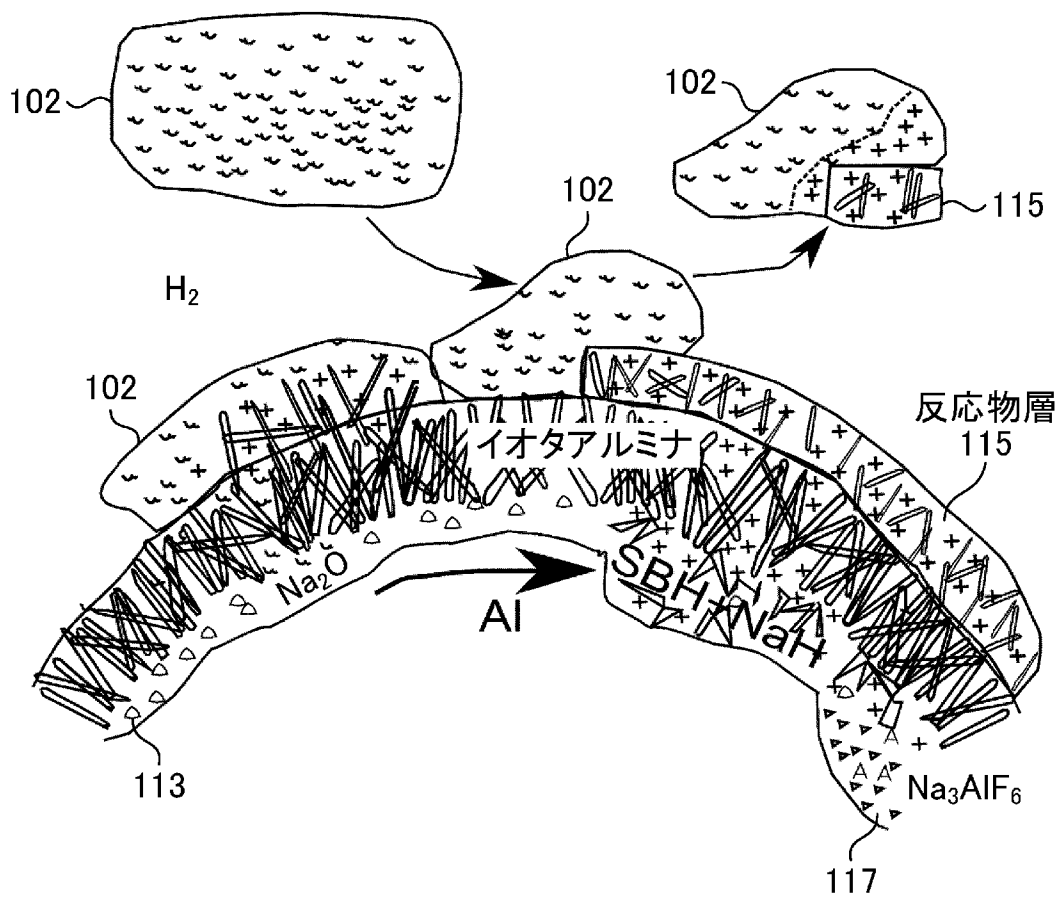
[図14B]



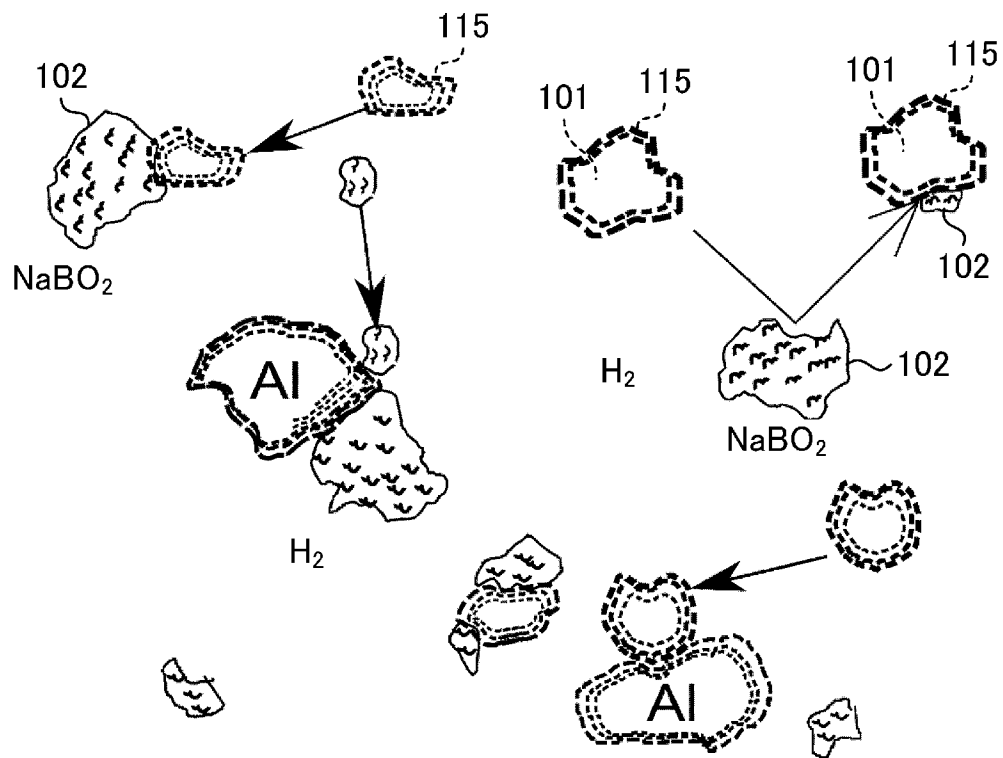
[図14C]



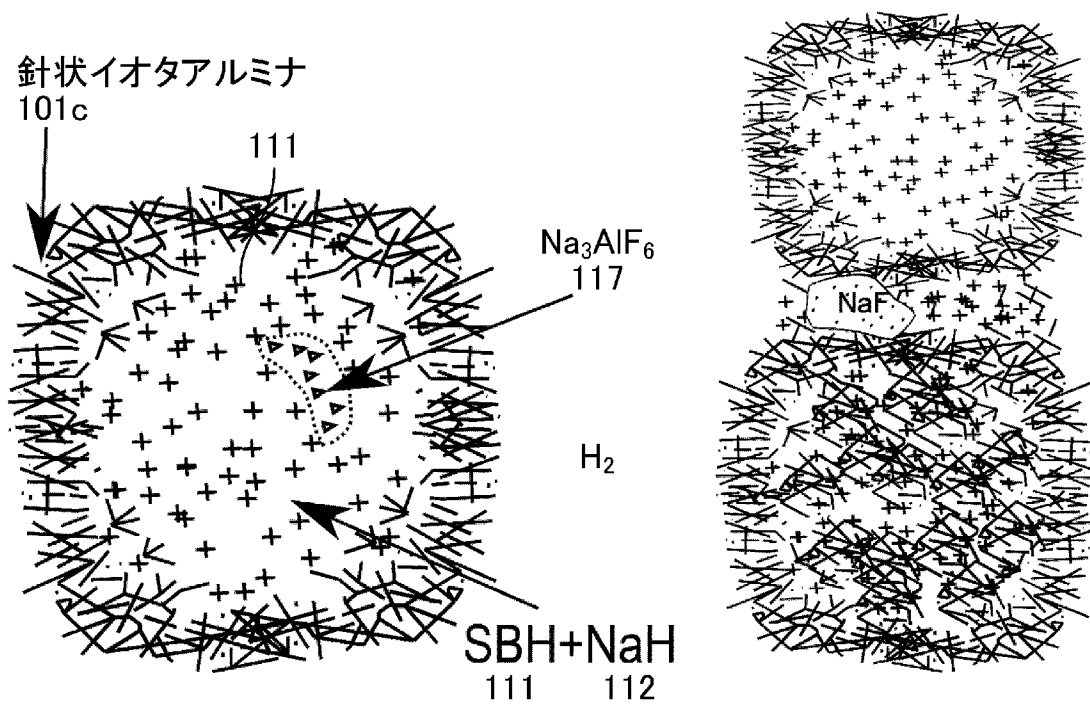
[図14D]



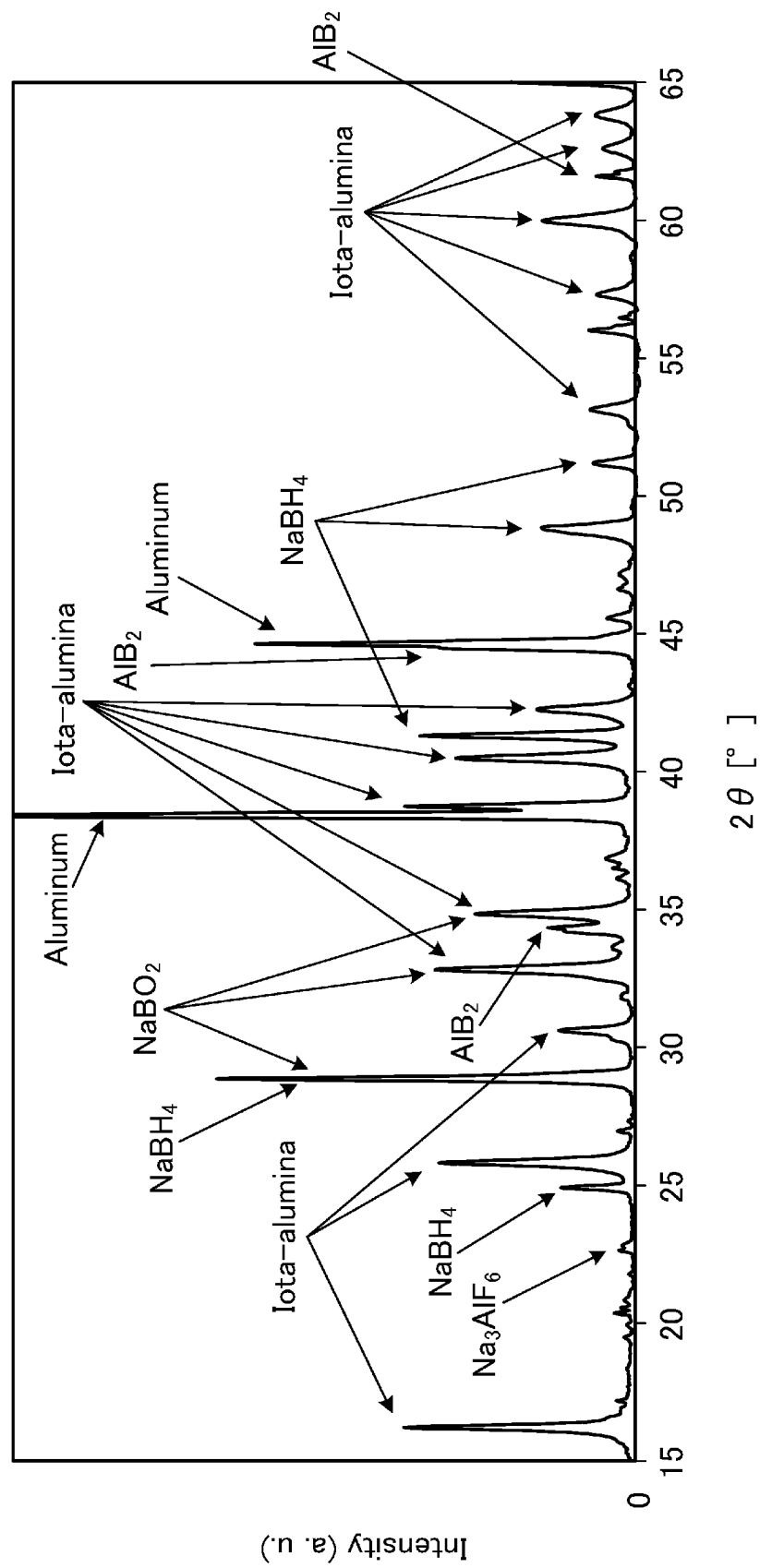
[図14E]



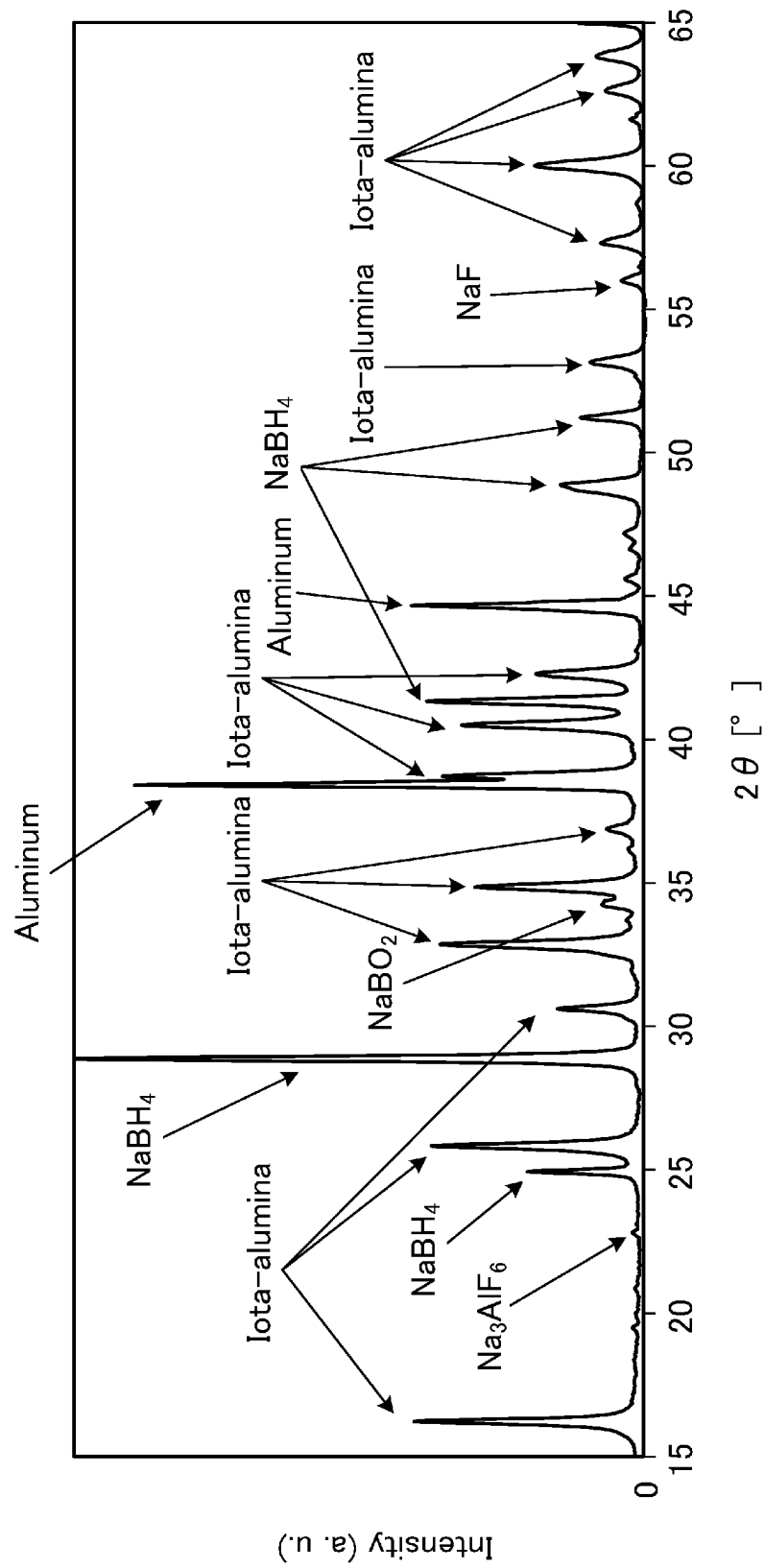
[図14F]



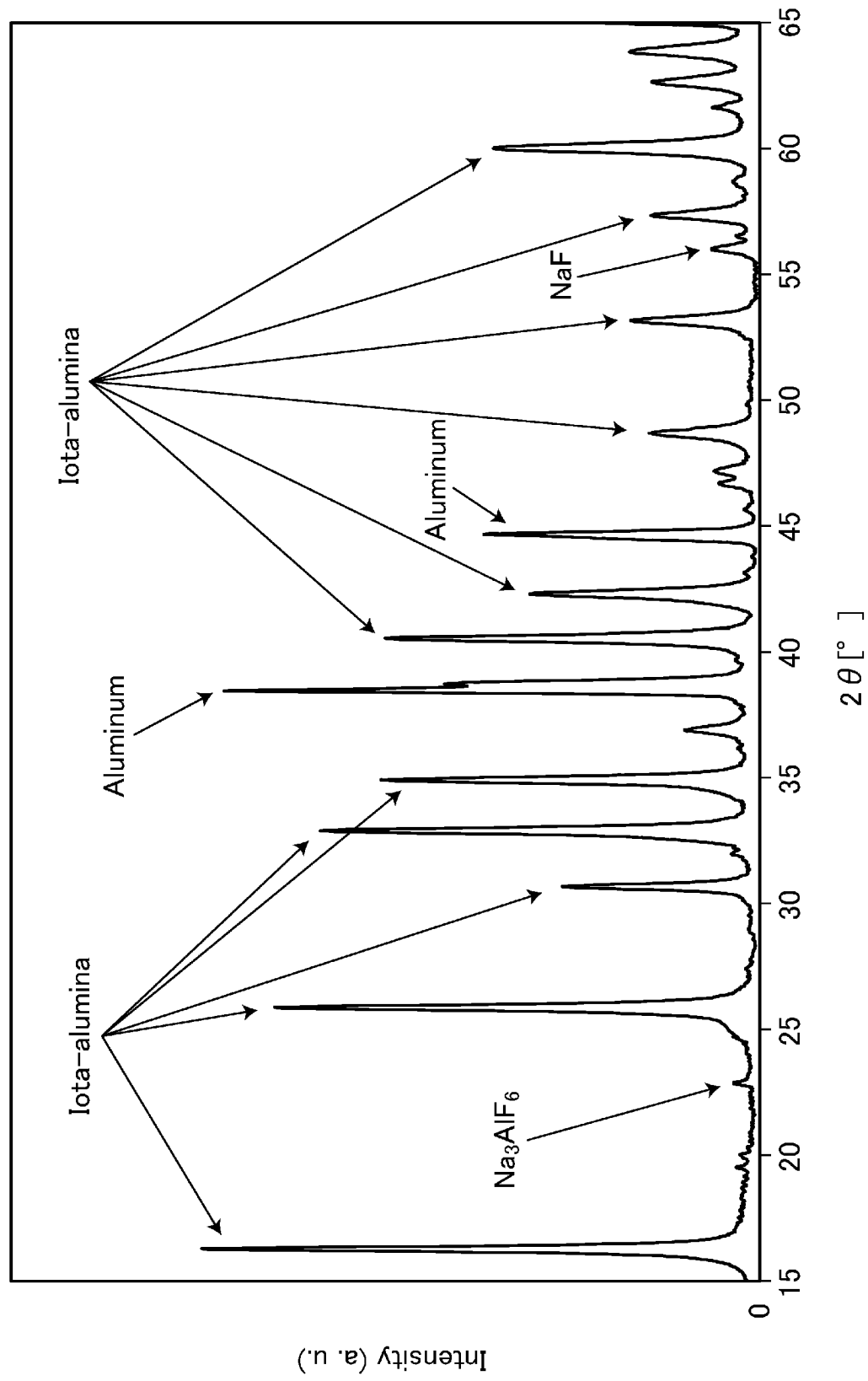
[図15]



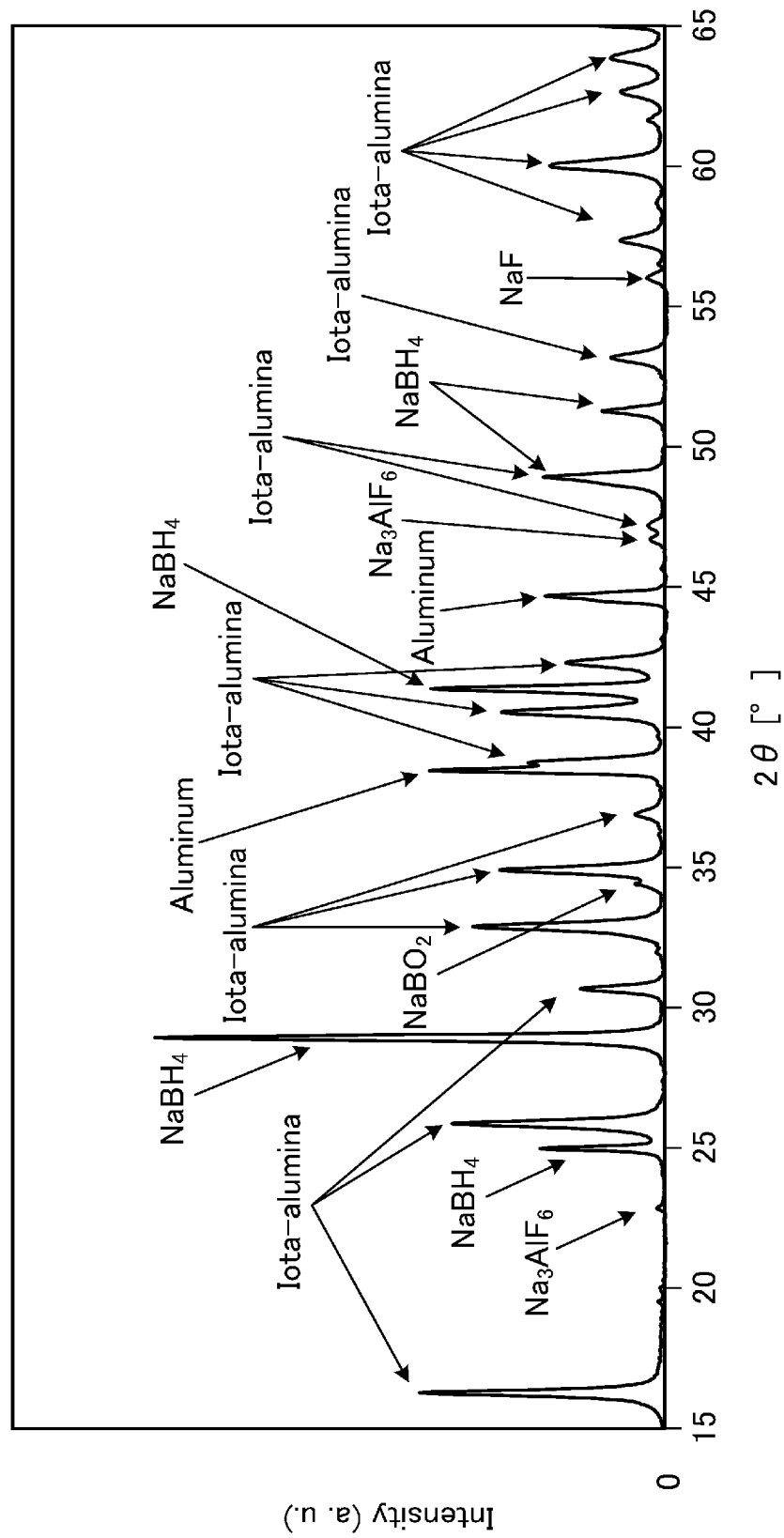
[図16]



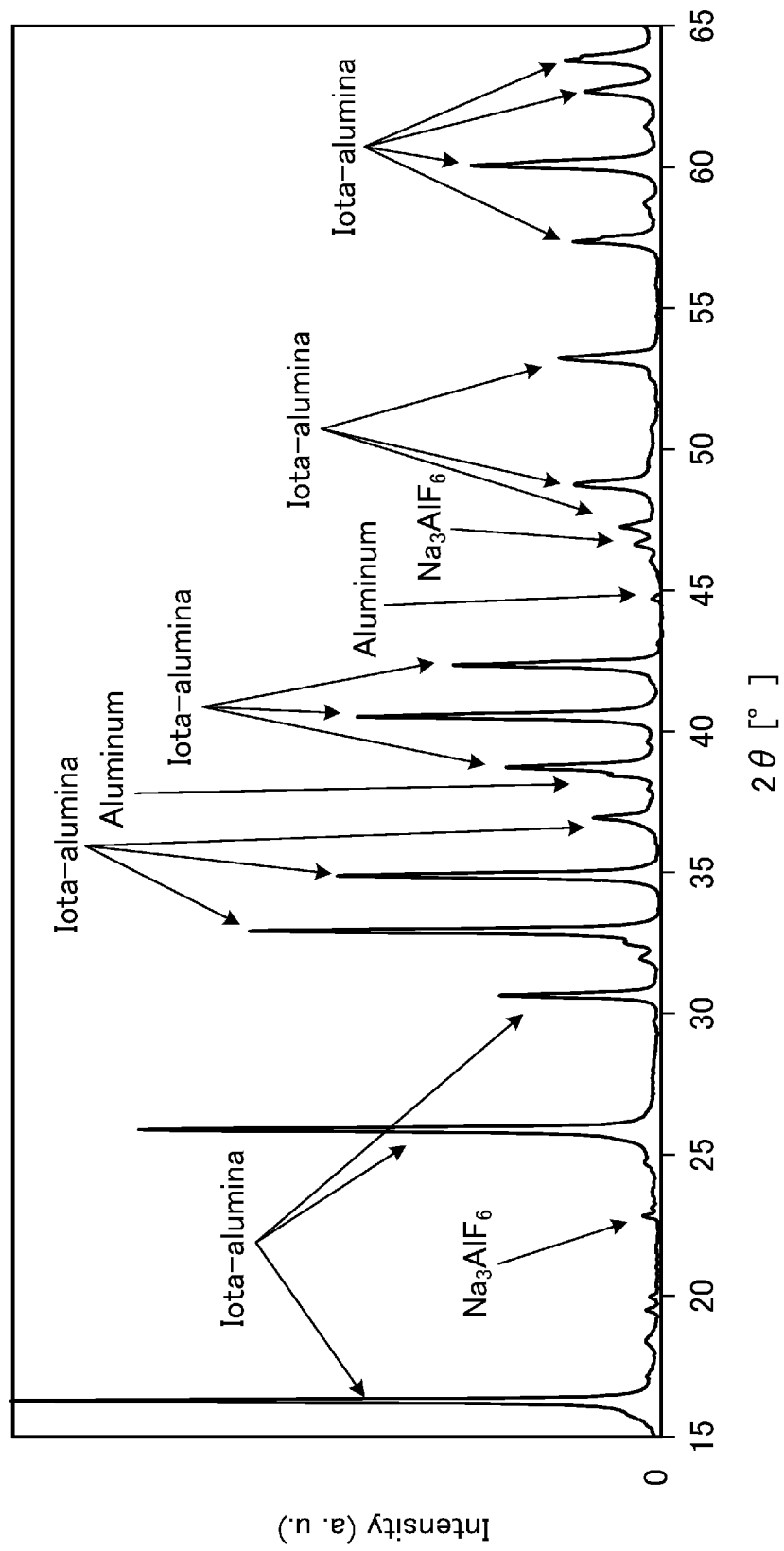
[図17]



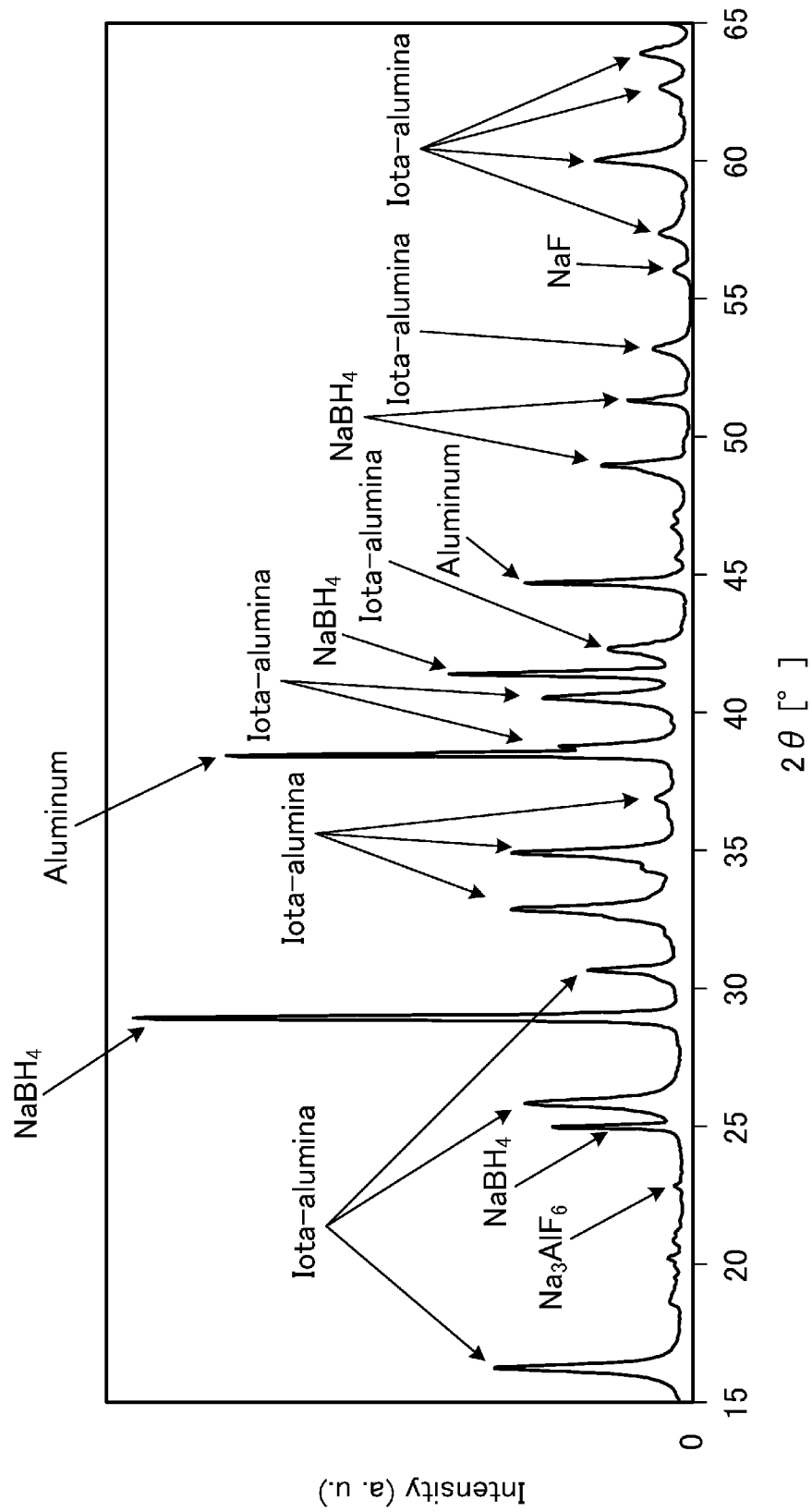
[図18]



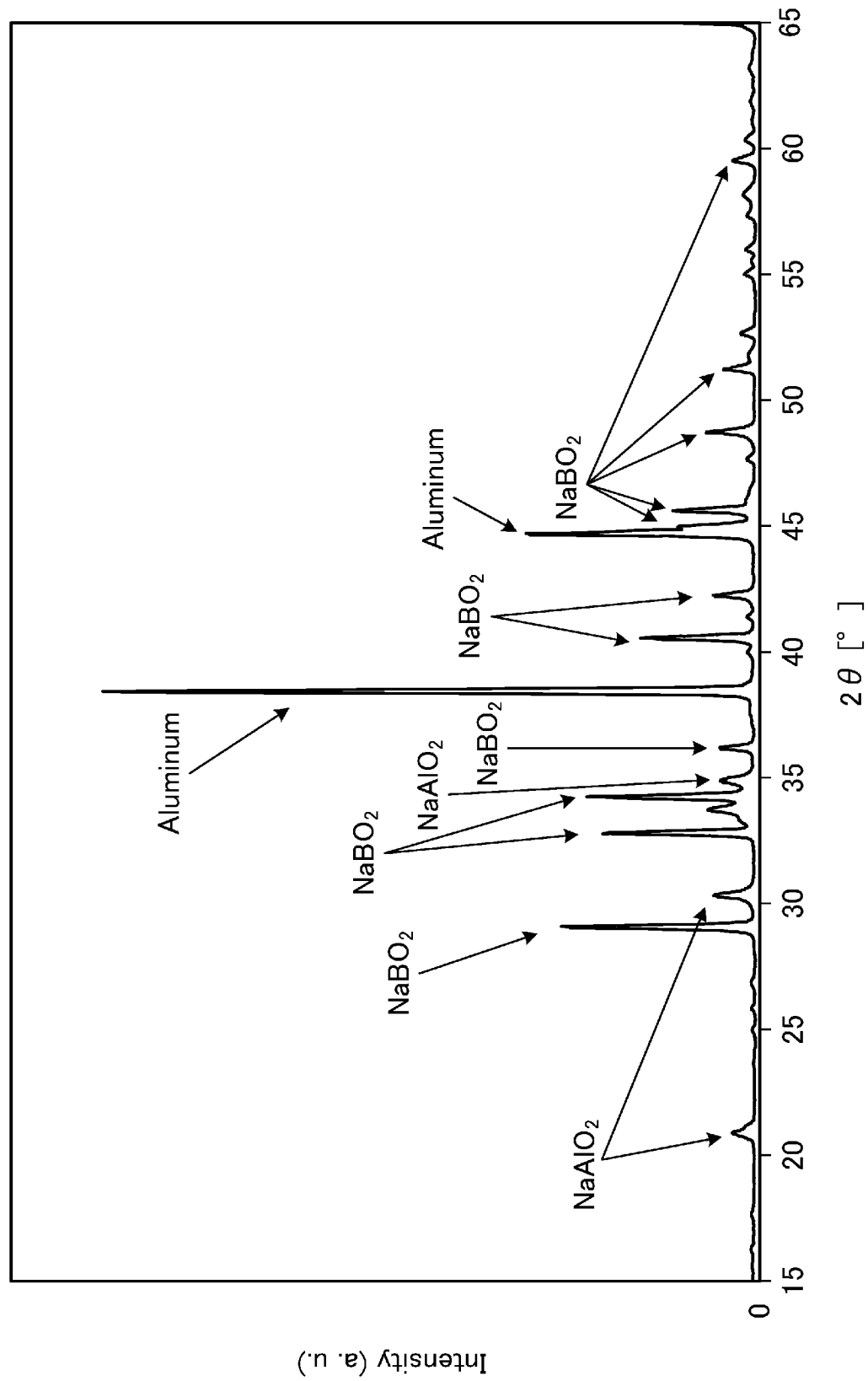
[図19]



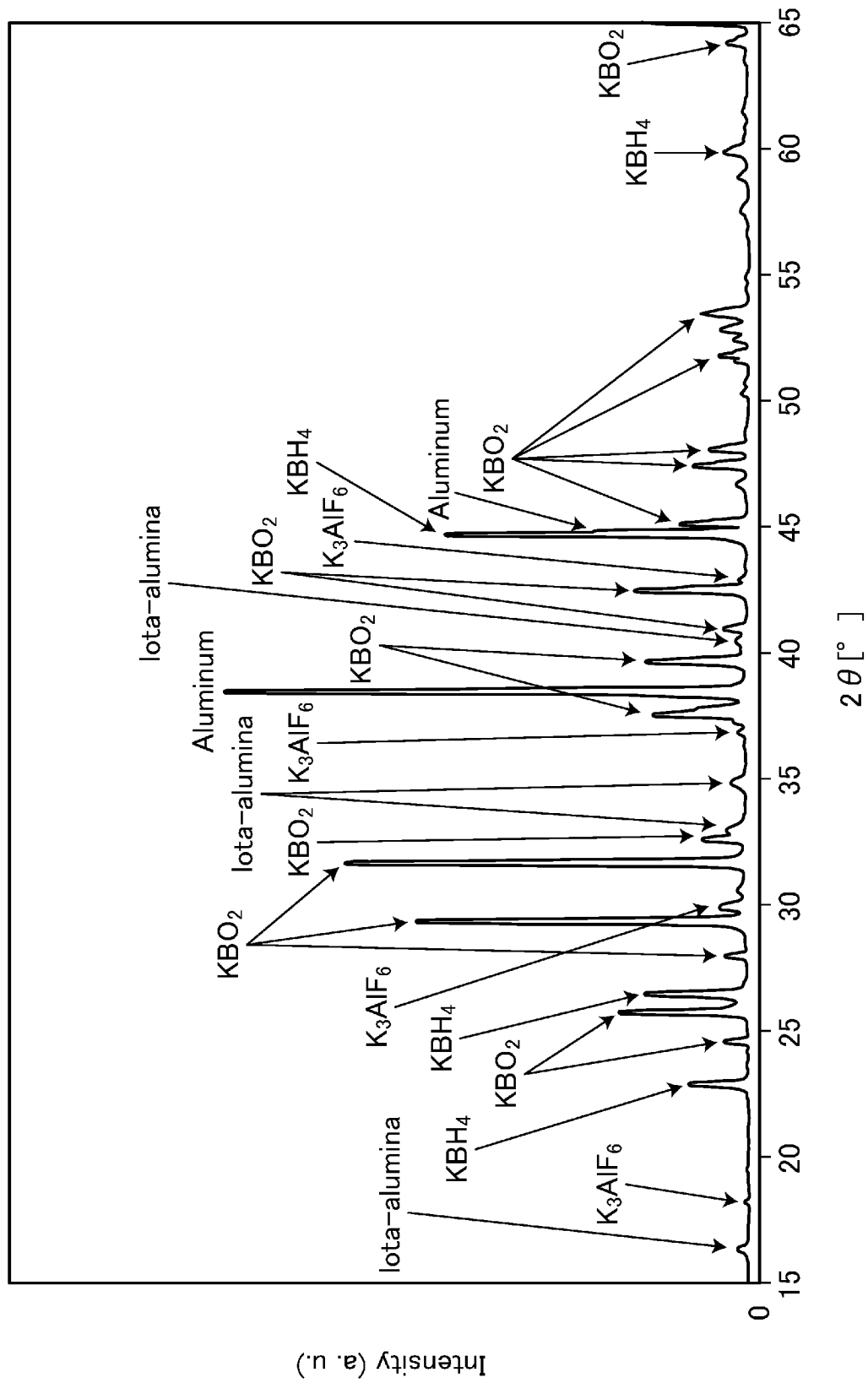
[図20]



[図21]



[図22]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/028191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C01F 7/04**(2022.01)i; **C01F 7/42**(2022.01)i

FI: C01F7/04; C01F7/42

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)

C01F7/00-7/788

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Caplus/REGISTRY (STN);JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ARYAL, Sitaram et al. PHYSICAL REVIEW B. 2011, 84, 174123-1 to 174123-12, DOI:10.1103/PhysRevB.84.174123 entire text	1-9
A	LENZ, Stephan et al. Journal of the European Ceramic Society. 2020, 40, 4276-4280, https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.38 entire text	1-9
A	JP 5-201723 A (MERCK PATENT GMBH) 10 August 1993 (1993-08-10) entire text	1-9

☐ 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

19 September 2023

Date of mailing of the international search report

26 September 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/028191

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 5-201723 A	10 August 1993	DE 004119471 A1	
entire text			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01F 7/04(2022.01)i; C01F 7/42(2022.01)i FI: C01F7/04; C01F7/42										
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）） C01F7/00-7/788										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN); JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII); JSTChina (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								
A	ARYAL Sitaram et al., PHYSICAL REVIEW B, 2011, 84, 174123-1~174123-12, DOI:10.1103/PhysRevB.84.174123 全文	1-9								
A	LENZ Stephan et al., Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40, 4276-4280, https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.38 全文	1-9								
A	JP 5-201723 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフト ング) 10.08.1993 (1993 - 08 - 10) 全文	1-9								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 19.09.2023		国際調査報告の発送日 26.09.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 廣野 知子 4G 9266 電話番号 03-3581-1101 内線 3416								

PCT/JP2023/028191

様式 PCT/ISA/210 (パテントファミリー用別紙) (2015年1月)