



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119654294 A

(43) 申请公布日 2025.03.18

(21) 申请号 202380057156.0

(22) 申请日 2023.08.01

(30) 优先权数据

2022-123428 2022.08.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/028191 2023.08.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/029545 JA 2024.02.08

(71) 申请人 日本轻金属株式会社

地址 日本

(72) 发明人 杉田薰 太田裕二 阿部丽音曜

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 张岑尧

(51) Int.Cl.

C01F 7/42 (2022.01)

C01F 7/04 (2022.01)

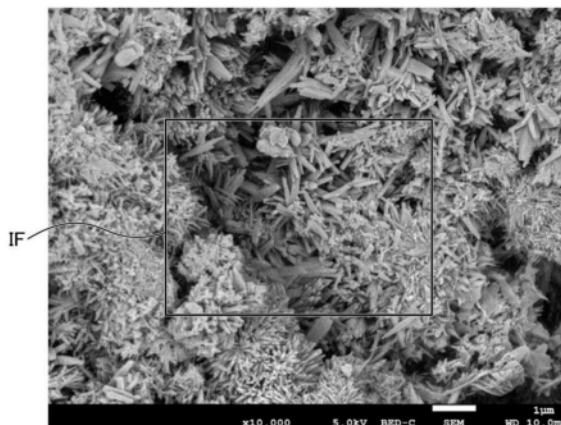
权利要求书1页 说明书27页 附图26页

(54) 发明名称

γ -氧化铝的制造方法和 γ -氧化铝

(57) 摘要

本发明能够通过低温且简单的工序制造 γ -氧化铝。 γ -氧化铝的制造方法具有：将包含碱金属化合物、氟化物以及选自铝化合物和铝中的至少1种以上的材料的固体原材料混合并进行加热处理的反应工序；和将反应工序所生成的产物投入到极性溶剂中的清洗工序。



1. 一种 ι -氧化铝的制造方法,其特征在于,具有:
将包含碱金属化合物、氟化物以及选自铝化合物和铝中的至少1种以上材料的固体原材料混合并进行加热处理的反应工序;和
将所述反应工序所生成的产物投入到极性溶剂中的清洗工序。
2. 如权利要求1所述的 ι -氧化铝的制造方法,其特征在于,
所述碱金属化合物为选自偏铝酸钠(NaAlO_2)、硼酸钠类、氢化钠(NaH)、硼氢化钠(NaBH_4)、氧化钠(Na_2O)、偏铝酸钾(KAlO_2)、硼酸钾类、氢化钾(KH)、硼氢化钾(KBH_4)和氧化钾(K_2O)中的至少1种以上。
3. 如权利要求2所述的 ι -氧化铝的制造方法,其特征在于,
所述硼酸钠类为选自偏硼酸钠(NaBO_2)、四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)和二硼酸钠($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$)中的至少1种以上。
4. 如权利要求2所述的 ι -氧化铝的制造方法,其特征在于,
所述硼酸钾类为选自偏硼酸钾(KBO_2)、四硼酸钾($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$)和二硼酸钾($\text{K}_4\text{B}_2\text{O}_5$)中的至少1种以上。
5. 如权利要求1所述的 ι -氧化铝的制造方法,其特征在于,
所述氟化物为选自氟化钠(NaF)、六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)、氟化钾(KF)、氟铝酸钾(KAlF_4)、六氟铝酸钾(K_3AlF_6)、氟化铝(AlF_3)和氟化锂(LiF)中的至少1种以上。
6. 如权利要求1所述的 ι -氧化铝的制造方法,其特征在于,
所述铝化合物为选自偏铝酸钠(NaAlO_2)、偏铝酸钾(KAlO_2)、氧化铝(Al_2O_3)和氟化铝(AlF_3)中的至少1种以上。
7. 如权利要求1所述的 ι -氧化铝的制造方法,其特征在于,
所述极性溶剂为水。
8. 一种 ι -氧化铝,其特征在于,
结晶的晶癖为棒状或针状。
9. 如权利要求8所述的 ι -氧化铝,其特征在于,
所述 ι -氧化铝的结晶的平均长宽比为3以上30以下。

ι-氧化铝的制造方法和ι-氧化铝

技术领域

[0001] 本发明涉及ι-氧化铝(Iota-alumina)的制造方法和ι-氧化铝。

背景技术

[0002] 在现有技术中,作为ι-氧化铝的制造方法,需要将例如氧氮化铝和羧甲基纤维素混合、利用溶胶凝胶法加热至1000℃以上的工序,因而需要能够耐受高温的装置(非专利文献1)。另外,专利文献1公开了通过将碱金属的卤铝酸盐熔融物在400℃至800℃的温度下利用氧气或含氧气体氧化,制造平板状的ι-氧化铝的方法(专利文献1)。但是在加热过程中需要向熔融物中导入含有氧气体,因而需要使用能够在加热过程中进行气体交换的反应装置。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开平05-201723号公报

[0006] 非专利文献

[0007] 非专利文献1:Mullite-type Na_{0.67}Al₆O_{9.33} and a discussion of iota-alumina, Journal of the European Ceramic Society 40(2020)4276-4280.

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 本发明提供由在低温且简单的工序构成的ι-氧化铝的制造方法、以及由上述制造方法得到的结晶的晶癖为棒状或针状的ι-氧化铝。

[0010] 用于解决课题的技术方案

[0011] 第一方式的ι-氧化铝的制造方法的特征在于,具有:将包含碱金属化合物、氟化物以及选自铝化合物和铝中的至少1种以上的材料的固体原材料混合并进行加热处理的反应工序;和将上述反应工序所生成的产物投入到极性溶剂中的清洗工序。

[0012] 在第一方式中,上述碱金属化合物可以为选自偏铝酸钠(NaAlO₂)、硼酸钠类、氢化钠(NaH)、硼氢化钠(NaBH₄)和氧化钠(Na₂O)、以及偏铝酸钾(KAlO₂)、硼酸钾类、氢化钾(KH)、硼氢化钾(KBH₄)和氧化钾(K₂O)中的至少1种以上。

[0013] 在第一方式中,上述硼酸钠类可以为选自偏硼酸钠(NaBO₂)、四硼酸钠(Na₂B₄O₇)和二硼酸钠(Na₂B₂O₅)中的至少1种以上。

[0014] 在第一方式中,上述硼酸钾类可以为选自偏硼酸钾(KBO₂)、四硼酸钾(K₂B₄O₇)和二硼酸钾(K₂B₂O₅)中的至少1种以上。

[0015] 在第一方式中,上述氟化物可以为选自氟化钠(NaF)、六氟铝酸钠(Na₃AlF₆)、氟化钾(KF)、氟铝酸钾(KAlF₄)、六氟铝酸钾(K₃AlF₆)、氟化铝(AlF₃)和氟化锂(LiF)中的至少1种以上。

[0016] 在第一方式中,上述铝化合物可以为选自偏铝酸钠(NaAlO₂)、偏铝酸钾(KAlO₂)、氧

化铝(Al_2O_3)和氟化铝中的至少1种以上。

[0017] 在第一方式中,上述极性溶剂可以为水。

[0018] 在第一方式中,上述极性溶剂为水,在上述清洗工序中可以以 80°C 以上 100°C 以下对上述产物和上述水进行搅拌。

[0019] 第一方式的 ι -氧化铝的结晶的晶癖为棒状、针状或平板状。

[0020] 在第一方式中,上述 ι -氧化铝的结晶的平均长宽比可以为3以上30以下。

[0021] 在第一方式中,上述 ι -氧化铝的结晶的晶癖为棒状或针状,且可以含钠。

[0022] 在第一方式中,上述 ι -氧化铝的结晶的晶癖为棒状或平板状,且可以含钾。

[0023] 发明效果

[0024] 根据第一方式,能够提供一种由在低温且简单的工序构成的 ι -氧化铝的制造方法。

附图说明

[0025] 图1A是将与水一起以 80°C 以上 100°C 以下搅拌1小时并清洗后的块状的反应产物切断的截面的SEM(扫描电子显微镜, Scanning Electron Microscope)反射电子像。

[0026] 图1B是图1A所示的范围IB所涉及的放大SEM反射电子像。

[0027] 图1C是观察图1A所涉及的产物的表面而得到的、 ι -氧化铝结晶的放大SEM反射电子像。

[0028] 图1D是在不同于图1C的部位观察图1A所涉及的产物的表面而得到的、 ι -氧化铝结晶的放大SEM反射电子像。

[0029] 图1E是表示图1C所示的范围IE所涉及的测定了长宽比的 ι -氧化铝结晶的放大SEM反射电子像。

[0030] 图1F是表示图1D所示的范围IF所涉及的测定了长宽比的 ι -氧化铝结晶的放大SEM反射电子像。

[0031] 图1G是使用偏硼酸钾(KBO_2)作为碱金属化合物而得到的产物所涉及的 ι -氧化铝结晶的放大SEM反射电子像。

[0032] 图1H是使用偏硼酸钾(KBO_2)作为碱金属化合物而得到的产物所涉及的 ι -氧化铝结晶的放大SEM反射电子像。

[0033] 图2是利用沸水对反应产物进行高温清洗而得到的粉末状 ι -氧化铝结晶的SEM反射电子像。

[0034] 图3是表示 ι -氧化铝的制造方法的第一制造方法的工序图。

[0035] 图4是表示 ι -氧化铝的制造方法的第二制造方法的工序图。

[0036] 图5是表示 ι -氧化铝的制造方法的第三制造方法的工序图。

[0037] 图6是表示 ι -氧化铝的制造方法的第四制造方法的工序图。

[0038] 图7是表示第一至第四制造方法中使用的密闭容器的一例的部分截面图。

[0039] 图8是表示第一至第四制造方法中使用的密闭容器的另一例的部分截面图。

[0040] 图9是表示第一至第四制造方法中使用的密闭容器的又一例的部分截面图。

[0041] 图10是表示第一至第四制造方法中使用的密闭容器的再一例的部分截面图。

[0042] 图11A是使用图8所示的密闭容器10B、具有板状(blade)搅拌子的搅拌子的外观主

视照片。

[0043] 图11B是使用图8所示的密闭容器10B、具有板状(blade)搅拌子的搅拌子的外观侧视照片。

[0044] 图12A是使用图8所示的密闭容器、在规定时间的搅拌结束后将反应产物从容器中取出后的板状(blade)搅拌子的照片。

[0045] 图12B是使用图8所示的密闭容器、在规定时间的搅拌结束后将反应产物从容器取出后的产物的照片。

[0046] 图13A是使图10所示的密闭容器的卧式宽桨(WP)搅拌子旋转制造 ι -氧化铝之前的照片。

[0047] 图13B是使图10所示的密闭容器的卧式宽桨(WP)搅拌子旋转制造 ι -氧化铝之后的照片。

[0048] 图14A是示意性地表示 ι -氧化铝生成反应的反应示意图。

[0049] 图14B是示意性地表示 ι -氧化铝生成反应的反应示意图。

[0050] 图14C是示意性地表示 ι -氧化铝生成反应的反应示意图。

[0051] 图14D是示意性地表示 ι -氧化铝生成反应的反应示意图。

[0052] 图14E是示意性地表示 ι -氧化铝生成反应的反应示意图。

[0053] 图14F是示意性地表示 ι -氧化铝生成反应的反应示意图。

[0054] 图15是表示试验例1所涉及的产物的X射线衍射图的图。

[0055] 图16是表示试验例3所涉及的产物的X射线衍射图的图。

[0056] 图17是表示试验例4所涉及的产物的X射线衍射图的图。

[0057] 图18是表示试验例6所涉及的产物的X射线衍射图的图。

[0058] 图19是表示试验例7所涉及的产物的X射线衍射图的图。

[0059] 图20是表示试验例8所涉及的产物的X射线衍射图的图。

[0060] 图21是表示试验例18所涉及的产物的X射线衍射图的图。

[0061] 图22是表示试验例24所涉及的产物的X射线衍射图的图。

具体实施方式

[0062] 以下参照附图对本发明所涉及的实施方式进行说明,但本发明并不限于此。以下所说明的实施方式的构成要素可以适当组合。并且,部分构成要素有时也可以不使用。另外,以下所说明的实施方式中的构成要素包括所属技术领域的技术人员能够容易地想到的、实质上相同的、以及所谓的均等范围内的要素。

[0063] 本实施方式所涉及的 ι -氧化铝(Iota-alumina: $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ 或 $\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)的制法具有反应工序和提取工序。

[0064] 反应工序是将固体原材料并进行加热处理的工序。

[0065] 固体原材料包含碱金属化合物、氟化物、以及选自铝化合物和铝中的至少1种以上的材料。

[0066] 作为原料碱金属化合物,可以使用选自偏铝酸钠(NaAlO_2)、硼酸钠类、氢化钠(NaH)、硼氢化钠(NaBH_4)和氧化钠(Na_2O)、以及偏铝酸钾(KAlO_2)、硼酸钾类、氢化钾(KH)、硼氢化钾(KBH_4)和氧化钾(K_2O)中的至少1种以上。

[0067] 作为原料硼酸钠类,具体可以例示硼砂(四硼酸钠: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、偏硼酸钠(NaBO_2 (= $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$))、二硼酸钠($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$)、偏硼酸钾(KBO_2 (= $\text{K}_3(\text{B}_3\text{O}_6)$))、四硼酸钾($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$)和二硼酸钾($\text{K}_4\text{B}_2\text{O}_5$)或者至少2种以上的组合,但并不限于这些。

[0068] 在作为硼酸钠类使用偏硼酸钠的情况下,可以使用粉末状的偏硼酸钠粉末(偏硼酸钠粉末)。偏硼酸钠粉末的粒径优选为 $100\mu\text{m}$ 以下。偏硼酸钠粉末通过在细密地粉碎至一定程度之后,穿过网孔 $100\mu\text{m}$ 的筛子而得到。偏硼酸钠粉末的粒径超过 $100\mu\text{m}$ 时,可能会导致硼氢化钠的生成效率下降。偏硼酸钠粉末的粒径更优选低于 $100\mu\text{m}$ 。即,偏硼酸钠粉末优选穿过网孔小于 $100\mu\text{m}$ 的筛子(例如 $50\mu\text{m}$ 以下的筛子等)而得到。此时,能够进一步提升 α -氧化铝的生成效率。

[0069] 由于偏硼酸钠粉末含有水分,所以优选偏硼酸钠粉末的量比合成硼氢化钠所需的量多出水分的质量。

[0070] 作为原料硼酸钾类,可以例示偏硼酸钾(KBO_2)、四硼酸钾($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$)和二硼酸钾($\text{K}_4\text{B}_2\text{O}_5$)或至少2种以上的组合,但并不限于这些。

[0071] 作为原料铝,可以使用粉末材、废料材等的碎片等。铝碎片可以利用例如切粉、废料等的废料材等。铝碎片优选作为杂质的比铝贵的金属的含量尽可能小。

[0072] 铝的量优选以摩尔比计设定为合成硼氢化钠所需的量的110%以上。剩余量的铝的一部分因与水分反应而被消耗,在反应进行而使得作为原料的铝的量减少时,还有助于使与偏硼酸钠的接触机会增加,因而能够提升收率。并且,过量投入的铝能够在硼氢化钠的清洗工序中作为铝金属回收而再利用。

[0073] 铝粉末的平均粒径例如为 $1\mu\text{m}$ 以上、最大粒径优选为 10mm 以下。铝粉末的平均粒径小于 $1\mu\text{m}$ 时,容易发生粉尘爆炸而导致操作困难、并且有时颗粒容易彼此之间发生附着、颗粒容易彼此之间发生固结。在平均粒径大于 10mm 时,单位质量的比表面积减小,有时反应面积减小而导致初期的反应速度极端下降。铝粉末的平均粒径更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上 5mm 以下。其中,平均粒径利用激光衍射式粒径分布测定装置作为球相当直径的粒径得到。

[0074] 作为原料铝化合物,可以使用选自偏铝酸钠(NaAlO_2)、偏铝酸钾(KAlO_2)、氧化铝(Al_2O_3)和氟化铝(AlF_3)中的至少1种以上。

[0075] 作为原料氟化物,为选自氟化钠(NaF)、六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)、氟化钾(KF)、氟铝酸钾(KAlF_4)、六氟铝酸钾(K_3AlF_6)、氟化铝(AlF_3)和氟化锂(LiF)中的至少1种以上。其中,特别优选作为碱金属氟化物的氟化钠。

[0076] 通过添加氟化物, α -氧化铝的结晶化良好地进行。具体而言,氟化物促进作为中间产物的偏铝酸钠(NaAlO_2)的分解反应,因而作为上述分解反应产物的 α -氧化铝的收率提高, α -氧化铝的结晶化良好地进行。

[0077] 在以下说明中,有时将全部原料的碱金属与碱土金属的合计相对于硼酸钠类的硼(B)的摩尔比作为A/B(摩尔比)进行说明。在本实施方式中,原材料的A/B(摩尔比)优选低于2.65。在A/B为2.65以上时,反应体系中的钠离子的量变得过量,收率降低。

[0078] 在反应工序中,通过对固体原材料的加热处理,得到包含 α -氧化铝的产物。

[0079] 反应工序中的加热温度大于 450°C 。在将加热温度设为 450°C 以下时, α -氧化铝的结晶化不能充分地进行。并且,反应工序中的加热温度低于 710°C 。将加热温度设为 710°C 以上时,生成杂质偏铝酸钠(NaAlO_2),收率下降。并且,在加热温度达到 710°C 以上时,硼氢化

钠(NaBH_4)发生分解,硼氢化钠的熔体量减少、反应量减少。

[0080] 反应工序中的加热温度优选设为 490°C 以上 610°C 以下。通过将加热温度设为 490°C 以上 610°C 以下,能够获得充分的反应速度, τ -氧化铝的生成效率优异。更详细而言,通过将加热温度设为 490°C 以上,形成结晶的晶癖细且长的所谓的针状 τ -氧化铝,使产物硼氢化钠(NaBH_4)形成熔体状态,能够促进反应。

[0081] 即使在加热温度低于 490°C 的情况下,铝(Al)的氧化覆膜也会 τ -氧化铝化。但是,硼氢化钠的熔体量显著减少, τ -氧化铝的生成速度变得非常慢,形成结晶的晶癖粗且短的所谓的棒状 τ -氧化铝。

[0082] 反应工序在含氢气氛围下进行。在形成氢氛围时,氢气压优选设为 0.5MPa 以上 10MPa 以下的范围,更优选设为 0.6MPa 以上 1MPa 以下的范围。通过将氢气压设为 0.6MPa 以上 1MPa 以下,硼氢化钠的生成效率优异,且无需耐压性优异的反应容器、器具等,能够抑制设备成本的增加。

[0083] 在反应工序中,通过对固体原材料进行的加热处理,发生生成反应,生成 τ -氧化铝。以下对 τ -氧化铝的生成反应进行详细说明。

[0084] 在反应初期,通过搅拌,偏硼酸钠(NaBO_2)与铝(Al)粒接触,偏硼酸钠附着在铝(Al)粒上。通过该附着,铝(Al)表面的铝氧化覆膜吸收氧化钠(Na_2O)转化成偏铝酸钠(NaAlO_2)。

[0085] 这里所生成的偏铝酸钠(NaAlO_2)因氟化物离子的催化作用而发生 τ -氧化铝化。这样一来,在反应初期在铝粒的表面生成 100nm — 2000nm 程度的厚度的发生了 τ -氧化铝化的氧化覆膜层。由此,钠离子能够容易地通过铝(Al)表面的氧化覆膜。

[0086] 在偏铝酸钠(NaAlO_2)的 τ -氧化铝化的同时,生成氧化钠(Na_2O)。由此,在氧化覆膜层的内部铝(Al)被氧化钠(Na_2O)氧化而转化成氧化铝(Al_2O_3)。

[0087] 在铝表面生成的氧化铝(Al_2O_3)微细且活性非常高,发挥作为路易斯酸的作用,存在于其周围的氧化钠(Na_2O)发挥作为路易斯碱的作用,氧化铝(Al_2O_3)被中和而转化成偏铝酸钠(NaAlO_2)。在存在氟化物离子时,偏铝酸钠(NaAlO_2)因其催化作用结晶化为 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$),将氧化钠(Na_2O)排出。由此,在初期的氧化铝覆膜的内部生成 τ -氧化铝,成长为含氧化钠(Na_2O)的 τ -氧化铝层。

[0088] 另外, τ -氧化铝在存在溶解于硼氢化钠的铝离子、氧离子、钠离子和氟化物离子这4种离子的条件下生成。在硼氢化钠为液体状态时,上述4种离子的扩散被促进, τ -氧化铝的成长变快,因此,容易得到长宽比大的 τ -氧化铝。

[0089] τ -氧化铝结晶的晶癖大多呈针状或棒状。推测 τ -氧化铝呈针状结晶是由于在结晶化的过程中发生一边排出氧化钠(Na_2O)一边生长的反应的缘故。也就是说,推测结晶生长的方向优先氧化钠(Na_2O)浓度低的方向,变成 τ -氧化铝在一个方向上延伸的形状, τ -氧化铝结晶的晶癖变成针状或棒状。

[0090] 在此,在 τ -氧化铝的生成反应中,将反应工序中的加热温度设为 490°C 以上时,发生颗粒扩散反应。以下对颗粒扩散反应进行说明。

[0091] 在上述的氧化覆膜层内部的铝的氧化反应中,氧化钠(Na_2O)被还原成钠(Na)。钠(Na)将氢(H_2)还原变成氢化钠(NaH)。氢化钠(NaH)与偏硼酸钠(NaBO_2)反应,生成硼氢化钠(NaBH_4)和氧化钠(Na_2O)。

[0092] 另外,在铝颗粒表面,在其一部分中氟化物离子与铝发生反应生成含有钠(Na)、铝(Al)和氟(F)作为构成元素的 NaAlF_6 层。 NaAlF_6 层主要由六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)构成,在与铝的界面处生成低级氟化铝(推测为 $\text{AlF}_{1.5}$)。低级氟化铝($\text{AlF}_{1.5}$)的还原性非常强,将氧化钠(Na_2O)还原,在氢氛围下生成氢化钠(NaH)、氧化铝(Al_2O_3)和氟化钠(NaF)。并且,低级氟化铝($\text{AlF}_{1.5}$)的一部分由于具有作为气体的压力而在体系内移动,与同为气体的氢化钠一起促进在偏硼酸钠(NaBO_2)颗粒内向硼氢化钠(NaBH_4)的还原反应。结果,氟化物还有助于铝在体系内移动。

[0093] 硼氢化钠(NaBH_4)在达到 490°C 以上时成为熔体。熔体的硼氢化钠(NaBH_4)充满 τ -氧化铝层,将氢化钠、氧化钠、钠离子、铝离子、氟离子、氧离子和偏硼酸离子(BO_2^-)溶解。

[0094] 由此,熔体的硼氢化钠(NaBH_4)成为物质移动的介质和反应场所,各离子能够在铝颗粒外侧的氧化物层的内外移动。由此,形成能够在铝(Al)颗粒的 τ -氧化铝层的内侧和外侧、或偏硼酸钠(NaBO_2)颗粒的表面发生反应的条件。

[0095] 此时,铝(Al)颗粒与偏硼酸钠(NaBO_2)颗粒因搅拌而彼此接触,包含原料、产物中间体、产物的物质范围在颗粒表面发生附着、脱离。结果,硼氢化钠(NaBH_4)、氢化钠(NaH)、氧化钠(Na_2O)、偏硼酸钠(NaBO_2)、铝离子的颗粒彼此之间能够实现单纯扩散带来的移动所无法获得的高速的移动速度,硼氢化钠(NaBH_4)生成反应得到促进。

[0096] 如以上说明,在 τ -氧化铝生成反应中,不仅在铝(Al)颗粒内部,由于颗粒彼此的接触,原料偏硼酸钠(NaBO_2)、中间产物(NaH 、 Na_2O 、 $\text{AlF}_{1.5}$)和作为溶剂的硼氢化钠(NaBH_4)发生物质移动,并且部分中间产物(NaH 、 $\text{AlF}_{1.5}$)变成气体移动,在各个颗粒表面和颗粒内也发生高速进行的反应。在本实施方式中,将该反应称为“颗粒搅拌反应”。

[0097] 其中,在反应工序中的加热温度低于 490°C 时,硼氢化钠(NaBH_4)不会变成熔体,因而通过 τ -氧化铝层变慢,与氢化钠(NaH)一起渗出到铝(Al)颗粒外部的量大幅度减少。因此,在该情况下,主要形成通过了 τ -氧化铝层的硼离子在铝(Al)颗粒的氧化物层内部与氢化钠(NaH)反应的状态,部分变成了气体的氢化钠(NaH)会与偏硼酸钠(NaBO_2)颗粒发生反应。

[0098] 清洗工序是将固体原材料的混合物投入极性溶剂的工序。通过该工序,能够由反应产物提高 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)的浓度。由此,能够得到杂质少的 τ -氧化铝。

[0099] 在清洗工序中,固体原材料的混合物与极性溶剂一起被搅拌。由此,能够提高 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)以外的物质的溶出速度。

[0100] 极性溶剂例如为水,优选离子交换水等的纯水。由此,能够适当地从反应产物中除去作为水溶性杂质的硼氢化钠(NaBH_4)。并且,在极性溶剂为水时,能够将作为具有对水溶解度的物质的硼氢化钠(NaBH_4)、氢化钠(NaH)、氟化钠(NaF)、低级氟化铝($\text{AlF}_{1.5}$)、硼酸钠类和偏铝酸钠(NaAlO_2)从反应产物除去。

[0101] 在此,作为极性溶剂使用的水不限于纯水,也可以是酸性或碱性的水溶液。此时,作为极性溶剂使用的水的pH优选为2以上11以下。并且,作为极性溶剂使用的水的pH更优选为9以上。由此,能够使冰晶石(Na_3AlF_6)、铝等不溶于中性水的杂质进一步溶出而从反应产物除去。

[0102] 在极性溶剂为水的情况下,清洗工序优选在 80°C 以上 100°C 以下进行。此时,能够提高杂质的溶出速度。另外,清洗工序也可以在常温进行。此时,能够得到针状或棒状的 τ -

氧化铝结晶占大部分的块状的 α -氧化铝。在以下的清洗工序所涉及的说明中,除特别说明的情况外,高温是指温度为80℃以上100℃以下,常温是指温度为5℃以上35℃以下。

[0103] 图1A是将与水一起以80℃以上100℃以下搅拌1小时来清洗后的块状的反应产物切断的截面的SEM(扫描电子显微镜,Scanning Electron Microscope)反射电子像。图1B是图1A所示的范围IB所涉及的放大SEM反射电子像。在此,图1A所涉及的反应产物是后述试验例7所涉及的产物。块状的产物是由于所生成的硼氢化钠(NaBH_4)变成熔体而使得原本为铝颗粒的颗粒彼此之间粘接而形成的。颗粒如图1B所示,表面具有致密的氧化物层,内部的氧化物为 α -氧化铝、呈针状(晶须状)。层状的 α -氧化铝层间的空间是硼氢化钠因清洗溶出而出现的结果。中央部存留有未反应的铝。

[0104] 图1C是观察图1A所涉及的产物的表面而得到的、 α -氧化铝结晶的放大SEM反射电子像。图1D是在不同于图1C的部位观察图1A所涉及的产物的表面而得到的、 α -氧化铝结晶的放大SEM反射电子像。在 α -氧化铝的生长速度快时如图1C所示形成细长的形状,在慢时如图1D所示宽度变宽。这样得到的针状 α -氧化铝结晶的宽度为0.05 μm 以上0.5 μm 以下、长度为0.5 μm 以上4 μm 以下、长宽比为3.4以上24.5以下。

[0105] 在此,长宽比是指长度W与宽度H之比、即长度W除以宽度H得到的值。图1E表示图1C所示的范围IE所涉及的 α -氧化铝结晶的放大SEM反射电子像。如图1E所示,在SEM反射电子像中,测定 α -氧化铝结晶C延伸的方向的尺寸W作为长度,并测定与该电子像垂直的方向的尺寸H作为宽度。由此能够算出1个 α -氧化铝结晶C的长宽比。

[0106] α -氧化铝结晶的平均长宽比为3以上30以下。 α -氧化铝结晶的平均长宽比是指多个 α -氧化铝结晶的长宽比的算数平均值。图1F是表示图1D所示的范围IF所涉及的测定了长宽比的 α -氧化铝结晶的放大SEM反射电子像。如图1F所示,在计算平均长宽比时,在规定范围的SEM反射电子像中呈现的晶癖中,选取鲜明呈现的多个直线状的结果作为 α -氧化铝结晶C。也就是说,在规定范围的SEM反射电子像所呈现的晶癖中,未以直线状结构鲜明呈现的不作为 α -氧化铝结晶C选取。在此,如图1F所示,用于计算平均长宽比的SEM反射电子像的拍摄范围设为能够选取至少10个 α -氧化铝结晶C的范围。

[0107] 另外,在以多个拍摄范围计算平均长宽比时,若至少对1个拍摄范围算出的平均长宽比在3以上30以下,则可以认为 α -氧化铝结晶的平均长宽比为3以上30以下。

[0108] 图1G和图1H是原料使用了偏硼酸钾(KBO_2)作为碱金属化合物的产物所涉及的 α -氧化铝结晶的放大SEM反射电子像。在此,图1G和图1H所涉及的反应产物是后述试验例25所涉及的产物。并且,图1H是在不同于图1G的区域观察得到的放大SEM反射电子像。在作为原料使用了硼酸钾类的情况下,得到图1G所示的平板状的 α -氧化铝和图1H所示的棒状的 α -氧化铝。

[0109] 这样得到的平板状 α -氧化铝结晶的厚度为0.018 μm 以上0.047 μm 以下、宽度为0.499 μm 以上1.111 μm 以下、长宽比为12.8以上60.5以下。在此,平板状 α -氧化铝的宽度是指 α -氧化铝结晶的厚度,平板状 α -氧化铝的宽度是指垂直于厚度的方向的长度。图1G的拍摄范围内的平均长宽比计算为25.4。

[0110] 这样得到的棒状 α -氧化铝结晶的宽度为0.298 μm 以上0.400 μm 以下、长度为0.879 μm 以上1.444 μm 以下、长宽比为2.4以上4.0以下。图1F的拍摄范围内的平均长宽比计算为3.34。

[0111] 图2是利用沸水对反应产物进行清洗而得到的粉末状 α -氧化铝结晶的SEM反射电子像。在清洗工序中,作为极性溶剂的水也可以不沸腾。即,反应产物也可以通过用水煮沸来进行清洗。此时,如图2所示,得到针状或棒状的 α -氧化铝结晶位于表面的、粒径 $1\mu\text{m}$ 左右至 $100\mu\text{m}$ 左右的粉末状的 α -氧化铝。

[0112] 另外,极性溶剂不限于水,也可以使用二甘醇二甲醚(diglyme:二乙二醇二甲醚)。此时,也能够适当地从反应产物除去作为杂质的硼氢化钠(NaBH_4)。

[0113] 以下对作为本实施方式所涉及的 α -氧化铝的制造方法的具体例的第一至第四制造方法进行详细说明。在以下工序中,只要没有特别说明,以作为氟化物使用氟化钠、作为硼酸钠类使用以结晶形式分离的偏硼酸钠(NaBO_2)时的工序进行说明。但以下所说明的第一至第四制造方法说到底也只是一例,并不限定于它们。

[0114] [第一制造方法]

[0115] 图3是表示 α -氧化铝的制造方法的第一制造方法的工序图。第一制造方法所涉及的硼氢化钠的制造方法中,将铝粉末和氟化物粉末混合,以 100°C 以上 330°C 以内的温度进行预加热处理后,再与硼酸钠混合,装入密闭容器后,在充满了氢气的密闭容器内以 490°C 以上 610°C 以下进行反应,再对反应产物进行清洗。在此,硼酸钠类和铝粉末分别保持固相状态发生反应。第一制造方法的硼氢化钠的制造方法如图3所示,包括第一工序(S-11)至第四工序(S-14)的工序。在此,第一工序(S-11)至第三工序(S-13)是“反应工序”的一例,第四工序(S-14)是“清洗工序”的一例。

[0116] (a) 第一工序

[0117] 作为预处理工序,将铝粉末与氟化钠混合、彼此摩擦。处理后,加入容器中并加盖,在形成湿度 10% 以下的氛围后,放入炉中在 100°C 以上 330°C 以下的氛围中加热30分钟以上,使铝(Al)、氟化钠(NaF)释放水分,在铝(Al)粉末52的颗粒表面生成铝氧化覆膜。

[0118] 经过上述加热处理的粉体在冷却之后,与硼酸钠类粉末混合。在混合后的粉末装入密闭容器内后或装入前,向密闭容器内导入非氧化性气体,使内部充满非氧化性气体氛围。这些工序是第一工序(S-11)。

[0119] 即在第一工序中预先将铝与氟化钠混合(预混合),在进行加热处理后,将混合的所有原料装入密闭容器内。在该第一工序中,通过在湿度 10% 以下的氛围下进行处理,能够防止空气中的水分向铝和氟化物附着以及铝的氧化。将经过处理的粉末与硼酸钠粉末混合装入密闭容器内后,作为密闭容器内充满非氧化性气体氛围的时机,可以是将原料装入密闭容器内之后,也可以在装入之前。

[0120] 在第一工序中,投入原料时密闭容器内的温度没有特别限制,但在低于 100°C 时操作性好。

[0121] 作为第一工序中的密闭容器,使用能够具有耐受高温(例如 610°C)和高压(例如 10MPa)的耐热性、耐压性、并且能够确保用于填充气体的密闭空间的容器。密闭容器具有搅拌单元。密闭容器的细节在后文说明。

[0122] (b) 第二工序

[0123] 图3所示的第二工序(S-12)是将所有原料装入密闭容器内、将密闭容器内加热至 400°C 以上 610°C 以下,脱除硼酸钠和铝粉末所含的残留水分、并且使未能脱除的水分与铝反应而转化成氢气和铝氧化覆膜从而除去水分工序。第一工序中生成的氟化铝(AlF_3)因此

高温加热变成冰晶石 (Na_3AlF_6), 形成 NaAlF 层。第二工序是使发生了气化的水分 (即密闭容器内的原料所含的残留水分) 与铝反应的工序, 或者是利用真空泵进行抽气将水分从反应体系内除去、使铝的表面所生成的氟化铝转化成冰晶石的工序。

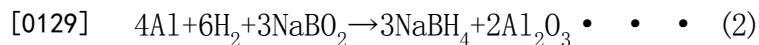
[0124] 在第二工序中将加热温度设为 530°C 时, 从氟化铝 (AlF_3) 生成冰晶石 (Na_3AlF_6) 历时约 30 分钟以上进行。在此, 将干燥到 0% 至 3% 左右的水分的偏硼酸钠作为原料的情况下, 脱水反应在 0.5 小时—1 小时左右完成。

[0125] (c) 第三工序

[0126] 图 3 所示的第三工序 (S-13) 使将密闭容器内加热至 490°C 以上 610°C 以下并导入氢气的工序。通过加热, 铝表面的氧化覆膜和偏铝酸钠 (NaAlO_2) 因氧化钠的扩散和氟化物所带来的铝氧化物的结晶化作用而转化成针状的 τ -氧化铝, 在氧化钠到达铝 (Al) 表面时, 受到铝的还原作用而开始生成氢化钠 (NaH)。氢化钠 (NaH) 在 τ -氧化铝中扩散而与硼酸钠接触时, 硼氢化钠反应开始。硼氢化钠充满 τ -氧化铝层时, 氢化钠 (NaH)、氧化钠 (Na_2O)、铝离子、硼酸离子等能够以硼氢化钠为溶剂发生移动, 开始“颗粒搅拌反应”。颗粒搅拌反应仅通过颗粒接触就能够实现物质移动, 因此弱的搅拌就足够了。使密闭容器内的搅拌单元旋转进行搅拌。由此得到反应产物。

[0127] 在第三工序中, 颗粒搅拌反应是在使保持固相状态的粉末彼此接触而在铝的表面发生反应之后, 通过扩散进行产物和原料的移动, 持续发生反应而进行合成, 但为了进一步辅助这些物质的移动, 也可以通过搅拌提供运能。

[0128] 在第三工序中, 随着反应进行、反应容器内的氢量减少, 但通过增大氢气压, 反应速度加快。这里的反应由以下反应式 (2) 表示。



[0130] 在第三工序中, 关于密闭容器, 可以直接使用第一工序至第二工序中使用的密闭容器, 也可以使用另外的密闭容器。即, 第一工序至第三工序可以作为 1 个密闭容器内的工序进行, 也可以作为不同的密闭容器内的工序进行。

[0131] (d) 第四工序

[0132] 图 3 所示的第四工序 (S-14) 是利用极性溶剂对反应产物进行清洗的工序。在此极性溶剂为水。在第四工序中, 反应产物与水以 50°C 以上 100°C 以下搅拌 30 分钟以上。由此, 硼氢化钠 (NaBH_4)、氢化钠 (NaH)、氟化钠 (NaF)、低级氟化铝 ($\text{AlF}_{1.5}$)、硼酸钠类和偏铝酸钠 (NaAlO_2) 从反应产物溶出到极性溶剂中。然后, 将反应产物从溶剂取出并进行减压干燥。在第四工序中, 在作为极性溶剂使用了碱性水溶液的情况下, 除了上述物质之, 还能够溶解冰晶石 (Na_3AlF_6) 和铝。此时, τ -氧化铝和氢氧化铝作为固体残留, 因而 τ -氧化铝的取出更容易。

[0133] 通过以上第一工序至第四工序, 能够生成 τ -氧化铝。

[0134] 以下对其他的制作方法进行说明。关于与第一制作方法相同的点省略说明。

[0135] [第二制作方法]

[0136] 图 4 是表示 τ -氧化铝的制作方法的第二制作方法的工序图。第二制作方法的硼氢化钠的制作方法中, 将铝粉末 52、氢氧化钠粉末 55 和氟化物粉末 54 混合后, 以 100°C 以上 330°C 以内的温度进行预加热处理后, 再与硼酸钠粉末 51 混合, 装入密闭容器后, 以 400°C 以上 610°C 以下加热并利用真空泵除去水分, 之后导入氢气, 在充满了氢气的密闭容器内以 490°C

℃以上610℃以下进行反应。硼酸钠粉末51和铝粉末52分别保持固相状态发生反应。第二制造方法的硼氢化钠的制造方法如图4所示,包括第一工序(S-21)至第四工序(S-24)的工序。在此,第一工序(S-21)至第三工序(S-23)是“反应工序”的一例,第四工序(S-24)是“清洗工序”的一例。

[0137] (a) 第一工序

[0138] 作为预处理工序,将铝粉末52、氟化物粉末54和氢氧化钠粉末55混合、彼此摩擦。处理后,加入容器中并加盖,在形成湿度10%以下的氛围后,放入炉中在100℃以上330℃以下的氛围中加热30分钟以上,使氢氧化钠所含的部分水分向铝(A1)、氟化钠(NaF)释放,在铝(A1)粉末52的颗粒表面生成铝氧化覆膜和氧化钠(Na_2O)。此时,由于来自氢氧化钠的水分多且在铝的表面存在氧化钠,因而铝的氧化优先进行。因此,由氟化氢生成氟化铝的反应发生得很少。

[0139] 经过上述加热处理的粉体在冷却之后,与硼酸钠类粉末混合。在混合后的粉末装入密闭容器内后或装入前,向密闭容器内导入非氧化性气体,使内部充满非氧化性气体氛围。这些工序是第一工序(S-21)。

[0140] 即在第一工序中预先将铝与氢氧化钠混合(预混合),在进行加热处理后,将混合的所有的原料装入密闭容器内。在该第一工序中,通过在湿度10%以下的氛围下进行处理,能够防止空气中的水分向铝、氢氧化钠和氟化物附着以及铝的氧化。将经过处理的粉末与硼酸钠粉末混合后,作为使密闭容器内充满非氧化性气体氛围的时机,可以是将原料装入密闭容器内之后,也可以在装入之前。

[0141] (b) 第二工序

[0142] 图4所示的第二工序(S-22)是将混合后的所有原料装入密闭容器内、将密闭容器内加热至400℃以上610℃以下,脱除氢氧化钠、硼酸钠、铝粉末和氟化物粉末所含的残留水分、并且使未能脱除的水分与铝反应而转化成氢气和铝氧化覆膜从而除去水分工序。此时,铝表面所附着的氢氧化钠变成氧化钠。并且,部分氧化钠与铝表面的氧化覆膜反应变成偏铝酸钠(NaAlO_2)。第二工序是使密闭容器内的原料所含的残留水分与铝反应的工序,或者是利用真空泵进行抽气将水分从反应体系内除去的工序。

[0143] (c) 第三工序

[0144] 图4所示的第三工序(S-23)是将密闭容器内加热至490℃以上610℃以下并导入氢气的工序。通过加热,铝表面的氧化覆膜和偏铝酸钠(NaAlO_2)因氧化钠的扩散和氟化物所带来的铝氧化物的结晶化作用而转化成针状的 α -氧化铝,在氧化钠到达铝(A1)表面时受到铝的还原作用而开始生成氢化钠(NaH)。氢化钠(NaH)在 α -氧化铝中扩散而与硼酸钠接触时,硼氢化钠反应开始。硼氢化钠充满 α -氧化铝层时,氢化钠(NaH)、氧化钠(Na_2O)、铝离子、硼酸离子等能够以硼氢化钠为溶剂发生移动,开始“颗粒搅拌反应”。颗粒搅拌反应仅通过颗粒接触就能够实现物质移动,因此弱的搅拌就足够了。使密闭容器内的搅拌单元旋转进行搅拌。由此得到反应产物。

[0145] (d) 第四工序

[0146] 图4所示的第四工序(S-24)是利用极性溶剂对反应产物进行清洗的工序。在此极性溶剂为水。在第四工序中,反应产物与水以80℃以上100℃以下搅拌30分钟以上。由此,硼氢化钠(NaBH_4)、氢化钠(NaH)、氟化钠(NaF)、低级氟化铝($\text{AlF}_{1.5}$)、硼酸钠类和偏铝酸钠

(NaAlO_2) 从反应产物溶出到极性溶剂中。然后,将反应产物从溶剂取出并进行减压干燥。

[0147] [第三制造方法]

[0148] 图5是表示 α -氧化铝的制造方法的第三制造方法的工序图。第三制造方法的硼氢化钠的制造方法中,将铝粉末52和氢氧化钠粉末55混合,以 100°C 以上 330°C 以内的温度进行预加热处理后,再与氟化物粉末54和硼酸钠粉末51混合,装入密闭容器后,以 400°C 以上 610°C 以下加热并利用真空泵除去水分,之后导入氢气,在充满了氢气的密闭容器内以 490°C 以上 610°C 以下进行反应。硼酸钠粉末51和铝粉末52分别保持固相状态发生反应。第三制造方法的硼氢化钠的制造方法如图5所示,包括第一工序(S-31)至第四工序(S-34)的工序。在此,第一工序(S-31)至第三工序(S-33)是“反应工序”的一例,第四工序(S-34)是“清洗工序”的一例。

[0149] (a) 第一工序

[0150] 作为预处理工序,将铝粉末52和氢氧化钠粉末55混合、彼此摩擦。处理后,加入容器中并加盖,在形成湿度10%以下的氛围后,放入炉中在 100°C 以上 330°C 以下的氛围中加热30分钟以上,使氢氧化钠所含的部分水分向铝(A1)释放,在铝(A1)粉末52的颗粒表面生成铝氧化覆膜和氧化钠(Na_2O)。

[0151] 经过上述加热处理的粉体在冷却之后,与硼酸钠类粉末和氟化物粉末混合。在混合后的粉末装入密闭容器内后或装入前,向密闭容器内导入非氧化性气体,使内部充满非氧化性气体氛围。以上的工序是第一工序(S-31)。

[0152] 即在第一工序中预先将铝与氢氧化钠混合(预混合),在进行加热处理后,将混合的所有的原料装入密闭容器内。在该第一工序中,通过在湿度10%以下的氛围下进行处理,能够防止空气中的水分向铝、氢氧化钠和氟化物附着以及铝的氧化。将经过处理的粉末与硼酸钠粉末混合后,作为使密闭容器内充满非氧化性气体氛围的时机,可以是将原料装入密闭容器内之后,也可以在装入之前。

[0153] (b) 第二工序

[0154] 图5所示的第二工序(S-32)是将混合后的所有原料装入密闭容器内、将密闭容器内加热至 400°C 以上 610°C 以下,脱除氢氧化钠、硼酸钠、铝粉末和氟化物粉末所含的残留水分、并且使未能脱除的水分与铝反应而转化成氢气和铝氧化覆膜从而除去水分工序。铝表面所附着的氢氧化钠变成氧化钠。部分氧化钠与铝表面的氧化覆膜反应变成偏铝酸钠(NaAlO_2)。第二工序是使密闭容器内的原料所含的残留水分与铝反应的工序,或者是利用真空泵进行抽气将水分从反应体系内除去的工序。

[0155] (c) 第三工序

[0156] 图5所示的第三工序(S-33)中将密闭容器内加热至 490°C 以上 610°C 以下并导入氢气。通过加热,铝表面的氧化覆膜和偏铝酸钠(NaAlO_2)因氧化钠的扩散和氟化物所带来的铝氧化物的结晶化作用而转化成针状的 α -氧化铝,在氧化钠到达铝(A1)表面时受到铝的还原作用而开始生成氢化钠(NaH)。氢化钠(NaH)在 α -氧化铝中扩散而与硼酸钠接触时,硼氢化钠反应开始。硼氢化钠充满 α -氧化铝层时,氢化钠(NaH)、氧化钠(Na_2O)、铝离子、硼酸离子等能够以硼氢化钠为溶剂发生移动,开始“颗粒搅拌反应”。颗粒搅拌反应仅通过颗粒接触就能够实现物质移动,因此弱的搅拌就足够了。使密闭容器内的搅拌单元旋转进行搅拌。由此得到反应产物。

[0157] (d) 第四工序

[0158] 图5所示的第四工序(S-34)是利用极性溶剂对反应产物进行清洗的工序。在此极性溶剂为水。在第四工序中,反应产物与水以80℃以上100℃以下搅拌30分钟以上。由此,硼氢化钠(NaBH_4)、氢化钠(NaH)、氟化钠(NaF)、低级氟化铝($\text{AlF}_{1.5}$)、硼酸钠类和偏铝酸钠(NaAlO_2)从反应产物溶出到极性溶剂中。然后,将反应产物从溶剂取出并进行减压干燥。

[0159] [第四制造方法]

[0160] 图6是表示 α -氧化铝的制造方法的第四制造方法的工序图。第四制造方法的硼氢化钠的制造方法中,在第一工序中,将铝粉末52、氢氧化钠粉末55、氟化物粉末54和硼酸钠粉末51混合,装入密闭容器并利用非氧化性气体充满后密闭;在第二工序中,将密闭容器以密闭状态加热至400℃以上610℃以下,使由原料产生的水分与氟化物反应,产生气体状态的氟化氢,与铝反应,在铝表面生成氟化铝;之后,在第三工序中,在充满了氢气的密闭容器内,以490℃以上610℃以下的温度进行反应。硼酸钠类和铝粉末分别保持固相状态发生反应。第四制造方法的硼氢化钠的制造方法如图6所示包括第一工序(S-41)至第四工序(S-44)的工序。在此,第一工序(S-41)至第三工序(S-43)是“反应工序”的一例,第四工序(S-44)是“清洗工序”的一例。

[0161] (a) 第一工序

[0162] 作为预处理工序,在湿度10%以下的氛围下将铝粉末52、氢氧化钠粉末55和氟化物粉末54混合、彼此摩擦后,混合硼酸钠粉末51,将它们装入密闭容器后,在密闭容器内后或在装入前向密闭容器内导入非氧化性气体,使内部充满非氧化性气体氛围。以上工序是第一工序(S-41)。作为导入非氧化性气体的时机,可以是将原料装入密闭容器内之后,也可以在装入之前。但原料的混合方法并不限于于此,可以将铝粉末52、氢氧化钠粉末55、氟化物粉末54和硼酸钠粉末51的所有原料同时混合、彼此摩擦。

[0163] (b) 第二工序

[0164] 图6所示的第二工序(S-42)是在将密闭容器密闭之后,将密闭容器内加热至400℃以上610℃以下,使氢氧化钠、硼酸钠、铝粉末和氟化物粉末所含的残留水分与铝(Al)发生反应从而除去水分的工序,也是利用高温的水分与氟化物反应,产生氟化氢(HF)蒸气、从而在铝表面生成氟化铝的工序。此时,氢氧化钠变成氧化钠。并且,部分氧化钠与铝表面的氧化覆膜反应变成偏铝酸钠(NaAlO_2)。第二工序是除去密闭容器内的原料所含的残留水分并生成氟化铝的工序。

[0165] (c) 第三工序

[0166] 图6所示的第三工序(S-43)是将密闭容器内加热至490℃以上610℃以下并导入氢气的工序。通过加热,铝表面的氧化覆膜和偏铝酸钠(NaAlO_2)因氧化钠的扩散和氟化物所带带来的铝氧化物的结晶化作用而转化成针状的 α -氧化铝,在氧化钠到达铝(Al)表面时受到铝的还原作用而开始生成氢化钠(NaH)。氢化钠(NaH)在 α -氧化铝中扩散而与硼酸钠接触时,硼氢化钠反应开始。硼氢化钠充满 α -氧化铝层时,氢化钠(NaH)、氧化钠(Na_2O)、铝离子、硼酸离子等能够以硼氢化钠为溶剂发生移动,开始“颗粒搅拌反应”。在第二工序中出现在铝表面的氟化铝摄取扩散来的钠离子而变成冰晶石(Na_3AlF_6),在铝表面形成 NaAlF 层。在 NaAlF 层与Al的界面生成低级氟化铝($\text{AlF}_{1.5}$),作为还原性强的物质、并且作为能够以蒸气形态移动的物质在体系内移动,与氧化钠(Na_2O)而生成氢化钠(NaH)和氧化铝,辅助硼氢化

钠的生成。颗粒搅拌反应仅通过颗粒接触就能够实现物质移动,因此弱的搅拌就足够了。使密闭容器内的搅拌单元旋转进行搅拌。由此得到反应产物。

[0167] (d) 第四工序

[0168] 图6所示的第四工序(S-44)是利用极性溶剂对反应产物进行清洗的工序。在此极性溶剂为水。在第四工序中,反应产物与水以80°C以上100°C以下搅拌30分钟以上。由此,硼氢化钠(NaBH_4)、氢化钠(NaH)、氟化钠(NaF)、低级氟化铝($\text{AlF}_{1.5}$)、硼酸钠类和偏铝酸钠(NaAlO_2)从反应产物溶出到极性溶剂中。然后,将反应产物从溶剂取出并进行减压干燥。

[0169] (密闭容器)

[0170] 在此表示第一至第四制造方法中能够使用的密闭容器的一例。

[0171] 图7是表示第一至第四制造方法中使用的密闭容器的一例的部分截面图。

[0172] 如图7所示,密闭容器10A具有圆底的有底圆筒状的容器主体12、和将容器主体12密闭的能够装拆的圆盘状的盖部14。容器主体12的下部外侧配置有能够调节温度的加热器16,容器主体12的内容物被加热器16加热。并且,在容器主体12的上端面配设有与盖部14密合以确保内部的气密性的O形环18,在盖部14紧闭时,盖部14形成相对于容器主体12与O形环18密合的状态。

[0173] 盖部14在其中央具有开口部,并且在开口部附近竖立地设置有圆筒部,在圆筒部的上侧配设有电动机20。搅拌装置具有电动机20、与该电动机20的旋转轴连接的搅拌棒22、和在与该搅拌棒22的轴直交的方向上设置的多个销状的搅拌子22A。并且,在将盖部14安装到容器主体12上时,搅拌棒22的前端到达容器主体12内部的下方区域。也就是说,在驱动电动机20时,销状的搅拌子22A与搅拌棒22一起旋转,对容器主体12的内容物进行搅拌。

[0174] 盖部14还具有与容器主体12内部连通的第一导管24和第二导管30,第一导管24经由氢气供给阀26连接于氢气供给源(未图示)、经由排气阀28连接于真空泵(未图示)。即,在氢气供给阀26呈打开状态时,向12内供给氢气;在排气阀28呈关闭状态时,对容器主体12内进行抽气。另外,第二导管30与压力计32连接,通过压力计32能够获知容器主体12内的压力。

[0175] 图8是表示第一至第四制造方法中使用的密闭容器的另一例的部分截面图。与图7的密闭容器10A的区别在于,在密闭容器10B内,在容器主体12内部旋转的搅拌棒22的下端部设有多个板状的刮板35,成为多叶片刮板(MB)。

[0176] 图11A是使用图8所示的密闭容器10B、具有板状(blade)搅拌子的搅拌子的外观主视照片。图11B是使用图8所示的密闭容器10B、具有板状(blade)搅拌子的搅拌子的外观侧视照片。图12A是使用图8所示的密闭容器、在规定时间内搅拌结束后将反应产物从容器中取出后的板状(blade)搅拌子的照片。图12B是使用图8所示的密闭容器、在规定时间内搅拌结束后将反应产物从容器取出后的产物的照片。如图12A所示,能够确认留在刮板上的团块状的反应产物和附着在容器壁上的附着层。

[0177] 图9是表示第一至第四制造方法中使用的密闭容器的又一例的部分截面图。与图7的密闭容器10A的区别在于,在密闭容器10C内,在容器主体12内部旋转的搅拌棒22的下端部设有带状的刮板36。

[0178] 图10是表示第一至第四制造方法中使用的密闭容器的再一例的部分截面图。在图10所示的密闭容器10D中,容器主体12设为卧式,在容器主体12b内部旋转的搅拌棒22上经

由支承部设有宽桨搅拌子37,在该点不同于图7所示的密闭容器10A。在搅拌时使用密闭容器10D这样的宽桨搅拌子37的情况下,在宽桨搅拌子37旋转时,利用桨面捞起原料。在利用该桨面捞起原料的过程或捞起的原料落下的过程中,原料的颗粒彼此碰撞,发生良好的颗粒搅拌反应。

[0179] 图13A是使图10所示的密闭容器的卧式宽桨(WP)搅拌子旋转制造 τ -氧化铝之前的照片。图13B是使图10所示的密闭容器的卧式宽桨(WP)搅拌子旋转制造 τ -氧化铝之后的照片。

[0180] 以上对第一至第四制造方法中能够使用的密闭容器的一例进行了说明,但在本实施方式中并不限于以上情况。例如,作为密闭容器,也可以使用能够进行加热和导入氢气的球磨机。

[0181] (氟化物的作用)

[0182] 以下参照附图对 τ -氧化铝的制造工序的第一至第四制造方法中氟化物的作用进行详细说明。

[0183] 如上所述,氟化物的作用是促进氢化钠(NaH)的生成,从而提高 τ -氧化铝生成量。具体而言,氟化物对铝具有2个作用。

[0184] 第一作用是促进氧化铝结晶化的作用。由此,能够抑制铝离子从氧化铝溶出。于是,来自反应体系的铝离子减少,反应体系中的钠离子浓度相对升高。由此,在钠离子活动度增高时,铝的还原性增强,能够提高氢化钠(NaH)的生成。

[0185] 第二作用是在铝粒表面形成 NaAlF 层、生成具有强还原性地低级氟化铝($\text{AlF}_{1.5}$)的作用。低级氟化铝从铝表面移动到外侧而将氧化钠(Na_2O)还原。由此,氢化钠(NaH)生成量增加。另外,低级氟化铝($\text{AlF}_{1.5}$)在 τ -氧化铝的生成反应温度下具有作为气体的压力,也能够以气体形式移动。氢化钠(NaH)也同样具有作为气体的压力,与低级氟化铝($\text{AlF}_{1.5}$)一起向硼酸钠颗粒移动,生成硼氢化钠。

[0186] 图14A至图14F是示意性地表示 τ -氧化铝生成反应的反应示意图。以下,对于氟化物在各工序中的作用,以使用了氟化钠(NaF)的第一至第四制造方法所涉及的制造方法为例,参照反应示意图(图14A至图14F)对 τ -氧化铝的生成过程进行详细说明。但以下说明的作用并不限于氟化钠。即,氟化钠以外的氟化物也能够反应体系中形成氟化物离子,因而具有氟化钠相同的作用。

[0187] 1) 水分除去铝表面改性(第二工序)

[0188] 如图14A所示,在第二工序中,使反应容器形成密闭状态,使产生的水分与氟化物反应而生成氟化氢,再与铝发生反应,从而在铝表面生成以冰晶石(Na_3AlF_6)为主成分的 NaAlF 层。

[0189] 在添加氢氧化钠(NaOH)的情况下,在第二工序中将所添加的氢氧化钠(NaOH)、硼酸钠类和铝氧化覆膜101b中残存的水分除去,由氢氧化钠生成氧化钠,与铝反应而形成偏铝酸钠(NaAlO_2)。

[0190] 2) 反应初期—1(第三工序)

[0191] 如图14B所示,在铝(Al)颗粒表面101a形成的偏铝酸钠(NaAlO_2) 106因氟化钠(NaF) 103的结晶化促进作用而变成针状的 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) 101c的层和氧化钠(Na_2O)。

[0192] 3) 反应初期—2 (第三工序)

[0193] 如图14C所示,在针状的 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) 101c的层中,主要是氛围的氢气(H_2)和偏硼酸钠的钠离子(O^{2-})移动,但其它离子也在 τ -氧化铝的针状结晶间移动而到达 τ -氧化铝层内部。由于反应初期—1生成的氧化钠(Na_2O)和从 τ -氧化铝层移动来的氢气、钠离子、硼酸离子、氧离子、氟化物离子的存在,在针状 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) 101c的层内部持续地发生氧化钠(Na_2O)被铝还原的反应。通过该反应,生成氢化钠(NaH) 112和氧化铝(Al_2O_3),氧化铝立即变成偏铝酸钠(NaAlO_2)。由于氟化物离子的催化作用,偏铝酸钠(NaAlO_2)被分解成 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) 101c和氧化钠(Na_2O) 113。

[0194] 氢化钠(NaH)与硼酸(B_2O_3)反应而生成硼氢化钠(NaBH_4) 111和氧化钠(Na_2O)。

[0195] 作为熔体的硼氢化钠(NaBH_4)伴随氢化钠(NaH) 112一起向针状的 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) 101c的层的外侧渗出。于是,来自 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) 101c的层的主要含有氢化钠(NaH)的硼氢化钠(NaBH_4)向外部移动。

[0196] 4) 反应中期(第三工序)

[0197] 如图14D所示,通过颗粒搅拌反应,透过被含有产物的硼氢化钠(NaBH_4)液体充满的针状的 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) 101c的层,从铝颗粒内部,主要有氢化钠(NaH)、铝离子(Al^{3+})、来自偏硼酸钠(NaBO_2) 102的偏硼酸离子(BO^{2-})、氧离子(O^{2-})、钠离子(O^{2-})各自发生移动,开始在针状的 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) 101c的层的内侧和外侧双方发生反应。偏硼酸钠颗粒上的反应是含有氢化钠(NaH)的硼氢化钠(NaBH_4)与硼酸(B_2O_3)反应、生成硼氢化钠(NaBH_4)和氧化钠(Na_2O)的反应。此时,该反应成为氧化钠(Na_2O)因搅拌而再次与铝颗粒接触从而循环的反应。

[0198] 5) 反应活跃期(第三工序)

[0199] 如图14E所示,通过搅拌,使铝颗粒和偏硼酸钠颗粒的表面的物质在颗粒彼此之间交换,从而形成颗粒搅拌反应。通过颗粒彼此之间反复接触,从偏硼酸钠102的颗粒向铝颗粒101供给偏硼酸钠(NaBO_2) 102和反应产物氧化钠(Na_2O)。另一方面,从铝101颗粒向偏硼酸钠(NaBO_2) 102的颗粒供给反应产物(硼氢化钠(NaBH_4) 111、氢化钠(NaH) 112)。通过颗粒搅拌,这样的物质交换高速进行,颗粒搅拌反应进展,铝颗粒逐步吸收偏硼酸钠的碎片并生长。另一方面,偏硼酸钠颗粒也吸收氢化钠,转变成硼氢化钠(NaBH_4)和氧化钠。

[0200] 6) 反应结束(第三工序)

[0201] 如图14F所示,在反应后半段,原料铝、氧化钠(Na_2O)和硼酸(B_2O_3)被消耗,颗粒变成产物硼氢化钠(NaBH_4)和 τ -氧化铝。

[0202] 由于浓度降低,利用铝还原氧化钠而生成的氢化钠减少,反应速度下降。

[0203] 另一方面,在铝(Al)与六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)主体的 NaAlF 层的界面生成的还原性物质(推测低级氟化铝= $\text{AlF}_{1.5}$) 117却与氧化钠浓度无关,能够持续生成。低级氟化铝发生升华而能够移动,因此将氧化钠还原生成氢化钠(NaH) 112,能够提高反应后半段的硼氢化钠(NaBH_4)的收率。结果,铝(Al) 101颗粒和偏硼酸钠颗粒成为作为反应产物的硼氢化钠(NaBH_4) 111和针状的 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$) 101c的层。

[0204] (试验例)

[0205] 以下,通过用于说明本实施方式效果的试验例对本实施方式进行更详细的说明,但本实施方式但并限于这些试验例。

[0206] 表1是表示试验例1至25的材料和制造条件的表。在试验中,利用表1所示的材料和制造条件,合成试验例1至25所涉及的产物。在表1和以下说明中,Na/B或Na/B比是指原料所含的碱金属和碱土金属仅为钠(Na)时的A/B(摩尔比),K/B比是指原料所含的碱金属和碱土金属仅为钾(K)时的A/B(摩尔比)。另外,在表1和以下实施例中,“纯水”指离子交换水,该离子交换水的pH为5.5以上7.5以下。

[0207] [表1]

[0208]

(表1)

序号	碱金属化合物[g]				氟化物[g]	Al[g]	NaOH[g]	(Na,K)/B (摩尔比)	氢气分压[MPa]		加热温度 [°C]	清洗溶剂
	NaBO ₂	Na ₄ B ₂ O ₅	Na ₂ B ₄ O ₇	KBO ₂					最大	最小		
试验例1	6.98	-	8.01	-	NaF:2.17	11.45	-	0.89	0.75	0.6	510	-
试验例2	1.95	-	-	-	KF:0.05	1.06	-	1.03	0.90	0.51	569	纯水(高温)
试验例3	17.46	-	-	-	AlF ₃ :1.44	11.45	-	1.00	0.75	0.56	510	-
试验例4	17.46	-	-	-	Na ₃ AlF ₆ :1.81	11.45	-	1.10	0.75	0.54	510	二甘醇二甲醚
试验例5	-	-	1.48	-	NaF:0.83	1.27	-	1.17	0.86	0.63	500	二甘醇二甲醚
试验例6	17.46	-	-	-	NaF:2.17	11.45	-	1.19	0.75	0.64	490	-
试验例7	17.46	-	-	-	NaF:2.17	11.45	-	1.19	0.75	0.64	490	纯水(高温)
试验例8	17.46	-	-	-	NaF:1.86	11.45	0.31	1.20	0.75	0.65	530	-
试验例9	17.46	-	-	-	NaF:1.86	11.45	0.31	1.20	0.75	0.65	530	二甘醇二甲醚
试验例10	17.46	-	-	-	NaF:1.86	11.45	0.29	1.19	0.75	0.69	470	纯水(高温)
试验例11	5.82	-	-	-	NaF:0.62	3.82	0.10	1.20	0.75	0.63	560	纯水(高温)
试验例12	1.94	-	-	-	NaF:0.83	1.48	-	1.67	0.89	0.45	495	二甘醇二甲醚
试验例13	1.94	-	-	-	-	1.28	-	1.00	0.78	0.59	330	-
试验例14	17.46	-	-	-	NaF:2.17	11.45	-	1.19	0.75	0.64	490	2质量%NaOH水溶液
试验例15	-	2.94	-	-	NaF:0.83	1.28	-	2.65	0.86	0.61	495	二甘醇二甲醚
试验例16	5.85	-	-	-	-	9.54	-	1.00	1.05	0.89	710	-
试验例17	17.46	-	-	-	NaF:1.86	11.45	0.28	1.19	0.76	0.69	450	纯水(高温)
试验例18	17.46	-	-	-	-	11.45	2.06	1.19	0.74	0.69	510	-
试验例19	19.40	-	-	-	NaF:2.41	10.60	-	1.19	0.81	0.78	580	纯水(高温)
试验例20	19.40	-	-	-	NaF:2.41	10.60	-	1.19	0.81	0.78	610	纯水(常温)
试验例21	17.46	-	-	-	NaF:2.42	11.45	-	1.22	0.84	0.78	510	纯水(高温)
试验例22	17.46	-	-	-	NaF:2.42	11.45	-	1.22	0.84	0.78	510	纯水(常温)
试验例23	17.46	-	-	-	NaF:2.42	11.45	-	1.22	0.84	0.78	510	0.875质量% HCl水溶液
试验例24	-	-	-	7.24	KF:1.00	3.82	-	1.19	0.78	0.68	522	-
试验例25	-	-	-	7.24	KF:1.00	3.82	-	1.19	0.78	0.68	522	纯水(常温)

[0209] 表2是表示试验例1至23所涉及的制造方法中得到产物中检出的物质的一览表。表3是表示试验例24、25所涉及的制造方法中得到的产物中检出的物质的一览表。对于试验例1至25所涉及的产物进行粉末X射线衍射测定,鉴定了表2或表3所示的物质。在此,只要没有

特别说明,粉末X射线衍射测定在常温常压、即5℃以上35℃以下且1atm的空气中进行。产物的衍射图谱中的来自所含物质的峰的强度依赖于产物的所含物质的成分比,因而将表现为强峰、明确含有的含有物质判定为“A”;将表现为比A判定的含有物质小的峰、推测含量小的含有物质判定为“B”;将表现为比B判定的含有物质小的峰、推测含量为微量的含有物质判定为“C”;将表现为比C判定的含有物质小且能够辨识为峰的程度、推测含量为痕量程度的含有物质判定为“D”。

[0210] [表2]

[0211]

(表2)

编号	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
试验例 1	A	A	-	C	-	A	C	A	-	-
试验例 2	-	A	-	-	-	-	-	-	A	-
试验例 3	A	A	-	C	-	B	-	-	A	-
试验例 4	-	A	-	C	-	B	-	-	B	-
试验例 5	-	A	-	-	-	-	-	-	B	-
试验例 6	A	A	-	C	-	B	-	-	B	-
试验例 7	-	A	-	C	-	-	-	-	D	-
试验例 8	A	A	-	C	C	-	-	-	B	-
试验例 9	-	A	-	C	C	-	-	-	A	-
试验例 10	-	A	-	B	-	-	-	-	A	C
试验例 11	-	A	-	C	-	-	-	-	B	B
试验例 12	-	A	B	B	-	-	-	-	A	-
试验例 13	-	-	-	-	-	A	-	-	A	-
试验例 14	-	A	-	-	-	-	-	-	-	A
试验例 15	-	B	A	-	A	-	-	-	B	-
试验例 16	-	B	B	-	-	-	-	-	A	-
试验例 17	-	B	-	B	-	-	-	-	A	C
试验例 18	-	B	-	-	A	-	-	A	-	-
试验例 19	-	A	-	-	-	-	-	-	-	A
试验例 20	-	A	-	B	-	-	-	C	A	-
试验例 21	-	A	-	-	-	-	-	-	-	B
试验例 22	-	A	-	C	-	-	-	-	B	-
试验例 23	-	A	-	C	-	-	-	-	B	-

[0212] [表3]

[0213] (表3)

[0214]	编号	KBH_4	$\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$	K_3AlF_6	KBO_2	Al	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	试验例24	B	B	B	A	A	-
	试验例25	-	A	B	-	A	B

[0215] [试验例1]

[0216] 试验例1是比较例。

[0217] 如表1所示,作为原材料,将偏硼酸钠(NaBO_2)粉末6.98g、四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)粉末8.01g、氟化钠粉末(NaF)2.17g和铝(Al)粉末11.45g装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例1的Na/B比为0.89。作为反应工序,将密闭容器内加热至510°C并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.75MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.6MPa。在试验例1中未进行清洗工序。通过以上工序,得到试验例1所涉及的产物。

[0218] 图15是表示试验例1所涉及的产物的X射线衍射图的图。在试验例1中,得到了含有 ι -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2和图15所示,由试验例1所涉及的产物作为A判定成分检出了 ι -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)、硼氢化钠(NaBH_4)、偏硼酸钠(NaBO_2)和铝(Al),作为A1B₂C判定成分检出了六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)和四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$),作为D判定成分检出了二硼化铝(AlB_2)。

[0219] 根据试验例1的结果可知,即使Na/B比=0.89也能够生成 ι -氧化铝。另一方面,由于试验例1未进行清洗工序,因而可以认为硼氢化钠(NaBH_4)未被除去。

[0220] [试验例2]

[0221] 试验例2是实施例。

[0222] 如表1所示,作为原材料,将偏硼酸钠(NaBO_2)粉末1.95g、氟化钾(KF)粉末0.05g和铝(Al)粉末1.06g装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例2的Na/B比为1.03。作为反应工序,将密闭容器内加热至569°C并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.90MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.51MPa。在试验例2中,作为清洗工序,在高温下利用纯水进行清洗。通过以上工序,得到试验例2所涉及的产物。

[0223] 在试验例2中,得到了含有 ι -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2所示,由试验例2所涉及的产物检出了作为A判定成分的 ι -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)和铝(Al)。

[0224] 根据试验例2的结果可知,即使在原材料使用氟化钾(KF)作为氟化物的情况下,也能够生成 ι -氧化铝。

[0225] [试验例3]

[0226] 试验例3是比较例。

[0227] 如表1所示,作为原材料,将偏硼酸钠(NaBO_2)粉末17.46g、氟化铝(AlF_3)粉末1.44g和铝(Al)粉末11.45g装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例3的Na/B比为1.00。作为反应工序,将密闭容器内加热至510°C并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.75MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.56MPa。在试验例3中未进行清洗工序。通过以上工序,得到试验例3所涉及的产物。

[0228] 图16是表示试验例3所涉及的产物的X射线衍射图的图。在试验例3中,得到了含有 ι -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2和图16所示,由试验例3所涉及的产物作

为A判定成分检出了硼氢化钠(NaBH_4)、 ι -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)和铝(Al),作为B判定成分检出了偏硼酸钠(NaBO_2),作为C判定成分检出了六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)。

[0229] 根据试验例3的结果可知,即使在原材料使用氟化铝(AlF_3)作为氟化物的情况下,也能够生成 ι -氧化铝。另一方面,由于试验例3未进行清洗工序,因而可以认为硼氢化钠(NaBH_4)和偏硼酸钠(NaBO_2)未被除去。

[0230] [试验例4]

[0231] 试验例4是实施例。

[0232] 如表1所示,作为原材料,将偏硼酸钠(NaBO_2)粉末17.46g、六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)1.81g和铝(Al)粉末11.45g装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例4的Na/B比为1.10。作为反应工序,将密闭容器内加热至 510°C 并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.75MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.54MPa。在试验例4中,作为清洗工序,利用二甘醇二甲醚进行清洗。通过以上工序,得到试验例4所涉及的产物。

[0233] 图17是表示试验例4所涉及的产物的X射线衍射图的图。在试验例4中,得到了含有 ι -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2和图17所示,由试验例4所涉及的产物作为A判定成分检出了 ι -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$),作为B判定成分检出了铝(Al)和偏硼酸钠(NaBO_2),作为C判定成分检出了六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)。

[0234] 根据试验例4的结果可知,在原材料使用六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)作为氟化物的情况下,也能够生成 ι -氧化铝。

[0235] [试验例5]

[0236] 试验例5是实施例。

[0237] 如表1所示,作为原材料,将四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)粉末1.48g、氟化钠(NaF)0.83g和铝(Al)粉末1.27g装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例5的Na/B比为1.17。作为反应工序,将密闭容器内加热至 500°C 并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.86MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.63MPa。在试验例5中,作为清洗工序,利用二甘醇二甲醚进行清洗。通过以上工序,得到试验例5所涉及的产物。

[0238] 在试验例5中,得到了含有 ι -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2所示,由试验例5所涉及的产物作为A判定成分检出了 ι -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$),作为B判定成分检出了铝(Al)。

[0239] 根据试验例5的结果可知,即使在原材料使用四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)作为碱金属化合物的情况下,也能够生成 ι -氧化铝。

[0240] [试验例6]

[0241] 试验例6是比较例。

[0242] 如表1所示,作为原材料,将偏硼酸钠(NaBO_2)粉末17.46g、氟化钠(NaF)2.17g和铝(Al)粉末11.45g装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例6的Na/B比为1.19。作为反应工序,将密闭容器内加热至 490°C 并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.75MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.64MPa。在试验例6中未进行清洗工序。通过以上工序,得到试验例6所涉及的产物。

[0243] 图18是表示试验例6所涉及的产物的X射线衍射图的图。在试验例6中,得到了含有

α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2和图18所示,由试验例6所涉及的产物作为A判定成分检出了硼氢化钠(NaBH_4)和 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$),作为B判定成分检出了铝(A1)和偏硼酸钠(NaBO_2),作为C判定成分检出了六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)。

[0244] 根据试验例6的结果可知,在将加热温度设为 490°C 的情况下,也能够的 α -氧化铝。另一方面,由于试验例6未进行清洗工序,可以认为硼氢化钠(NaBH_4)和偏硼酸钠(NaBO_2)未被除去。

[0245] [试验例7]

[0246] 试验例7是实施例。

[0247] 如表1所示,试验例7所涉及的产物通过对试验例6所涉及的产物在 80°C 以上 100°C 以下的高温下与纯水搅拌1小时进行清洗作为清洗工序而得到。

[0248] 图19是表示试验例7所涉及的产物的X射线衍射图的图。在试验例7中,得到了含有 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2和图19所示,由试验例7所涉及的产物作为A判定成分检出了 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$),作为C判定成分检出了六氟铝酸钠(Na_3AlF_6),作为D判定成分检出了铝(A1)。试验例7所涉及的X射线衍射图与 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)的PDF(注册商标)(粉末衍射卡, Powder Diffraction File)编号01-070-7114的数据一致,表明结晶没有缺陷。

[0249] 另外,X射线衍射谱的基于XRD Rietveld法的半定量分析的结果,产物含有 α -氧化铝95质量%、六氟铝酸钠5质量%、铝(A1)1质量%以下。另外,通过BET(Brunauer-Emmett-Teller)法算出的产物的比表面积为 $54\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0250] 根据试验例7的结果可以,通过利用纯水进行清洗,能够除去硼氢化钠(NaBH_4)和偏硼酸钠(NaBO_2)。

[0251] 另外,利用SEM对试验例7所涉及的产物进行观察,结果,从拍摄范围选取80个 α -氧化铝结晶,算出 α -氧化铝结晶的平均长宽比为10.8。

[0252] [试验例8]

[0253] 试验例8是比较例。

[0254] 如表1所示,作为原材料,使用偏硼酸钠(NaBO_2)粉末17.46g、氢氧化钠(NaOH)0.31g、氟化钠(NaF)1.86g和铝(A1)粉末11.45g。在试验例8中,将氢氧化钠(NaOH)和铝(A1)粉末摩擦混合,以 240°C 反应1小时后,将所得到的混合物、偏硼酸钠(NaBO_2)粉末和氟化钠(NaF)装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例8的Na/B比为1.20。作为反应工序,将密闭容器内加热至 530°C 并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.75MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.65MPa。试验例8中未进行清洗工序。通过以上工序,得到试验例8所涉及的产物。

[0255] 图20是表示试验例8所涉及的产物的X射线衍射图的图。在试验例8中,得到了含有 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2和图20所示,由试验例8所涉及的产物作为A判定成分检出了硼氢化钠(NaBH_4)和 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$),作为B判定成分检出了铝(A1),作为C判定成分检出了六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)和氟化钠(NaF)。

[0256] 根据试验例8的结果可知,即使在利用氢氧化钠进行了脱水的情况下,也能够生成 α -氧化铝。另一方面,由于试验例8未进行清洗工序,因而可以认为硼氢化钠(NaBH_4)未被除去。

[0257] [试验例9]

[0258] 试验例9是实施例。

[0259] 如表1所示,试验例9所涉及的产物通过对试验例8所涉及的产物利用二甘醇二甲醚进行清洗作为清洗工序而得到。

[0260] 在试验例9中,得到了含有 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2所示,由试验例9所涉及的产物作为A判定成分检出了 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)和铝(Al),作为C判定成分检出了六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)和氟化钠(NaF)。

[0261] 根据试验例9的结果可知,通过利用二甘醇二甲醚进行清洗,能够将硼氢化钠(NaBH_4)除去。

[0262] [试验例10]

[0263] 试验例10是实施例。

[0264] 如表1所示,作为原材料,使用偏硼酸钠(NaBO_2)粉末17.46g、氢氧化钠(NaOH)0.29g、氟化钠(NaF)1.86g和铝(Al)粉末11.45g。在试验例10中,将氢氧化钠(NaOH)和铝(Al)粉末摩擦混合,以240℃反应1小时后,将所得到的混合物、偏硼酸钠(NaBO_2)粉末和氟化钠(NaF)装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例10的Na/B比为1.19。作为反应工序,将密闭容器内加热至470℃并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.75MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.69MPa。在试验例10中,作为清洗工序,在高温下利用纯水进行清洗。通过以上工序,得到试验例10所涉及的产物。

[0265] 在试验例10中,得到了含有 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2所示,由试验例10所涉及的产物作为A判定成分检出了铝(Al)和 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$),作为B判定成分检出了六氟铝酸钠(Na_3AlF_6),作为C判定成分检出了氢氧化铝。

[0266] 根据试验例10的结果可知,在将加热温度设为470℃的情况下,能够生成 α -氧化铝。

[0267] 在此,检出了氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)推测是因为产物中残留的偏硼酸钠(NaBO_2)在清洗工序中溶于水中,在接近100℃的高温下水的碱性度增加而变成碱性,因此未反应的铝部分溶于水中而变成氢氧化铝的缘故。

[0268] [试验例11]

[0269] 试验例11是实施例。

[0270] 如表1所示,作为原材料,使用偏硼酸钠(NaBO_2)粉末5.82g、氢氧化钠(NaOH)0.10g、氟化钠(NaF)0.62g和铝(Al)粉末3.82g。在试验例11中,将氢氧化钠(NaOH)和铝(Al)粉末摩擦混合,以240℃反应1小时后,将所得到的混合物、偏硼酸钠(NaBO_2)粉末和氟化钠(NaF)装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例11的Na/B比为1.20。作为反应工序,将密闭容器内加热至560℃并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.75MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.63MPa。在试验例11中,作为清洗工序,在高温下利用纯水进行清洗。通过以上工序,得到试验例11所涉及的产物。

[0271] 在试验例11中,得到了含有 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2所示,利用XRD Rietveld法进行半定量分析,结果,由试验例11所涉及的产物作为A判定成分检出了81质量%的 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$),作为B判定成分检出了7质量%的铝(Al)和8质量%的氢氧化铝,作为C判定成分检出了2质量%的六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)。

[0272] 根据试验例11的结果可知,在将加热温度设为560℃的情况下,能够生成 α -氧化铝。

[0273] 在此,检出了氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)推测是因为产物中残留的偏硼酸钠(NaBO_2)在清洗工序中溶于水,在接近100℃的高温下水的碱性度增加而变成碱性,因此未反应的铝部分溶于水而变成氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)的缘故。

[0274] [试验例12]

[0275] 试验例12是实施例。

[0276] 如表1所示,作为原材料,将偏硼酸钠(NaBO_2)粉末1.94g、氟化钠(NaF)0.83g和铝(Al)粉末1.48g装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例12的Na/B比为1.67。作为反应工序,将密闭容器内加热至495℃并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.89MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.45MPa。在试验例12中,作为清洗工序,利用二甘醇二甲醚进行清洗。通过以上工序,得到试验例12所涉及的产物。

[0277] 在试验例12中,得到了含有 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2所示,由试验例12所涉及的产物作为A判定成分检出了 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)和铝(Al),作为B判定成分检出了六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)和铝酸钠(NaAlO_2)。

[0278] 根据试验例12的结果可知,在将加热温度设为495℃的情况下,能够生成 α -氧化铝。

[0279] [试验例13]

[0280] 试验例13是比较例。

[0281] 如表1所示,作为原材料,将偏硼酸钠(NaBO_2)粉末1.94g和铝(Al)粉末1.28g装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,在密闭容器中投入作为搅拌介质的氧化铝制球(直径5mm),将搅拌介质相对于原材料的重量比设为50。在此,试验例13的Na/B比为1.00。作为反应工序,将密闭容器内加热至330℃并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元一边以转速1150rpm进行压延粉碎一边进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.78MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.59MPa。在试验例13中未进行清洗工序。通过以上工序,得到试验例13所涉及的产物。

[0282] 在试验例13中,得到了含有铝(Al)作为主成分的产物。如表2所示,由试验例13所涉及的产物检出了作为A判定成分的偏硼酸钠(NaBO_2)和铝(Al)。未检出 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)。

[0283] 另外,在氮氛围下以600℃对试验例13所涉及的产物进行高温X射线衍射测定,作为A判定成分检出了偏硼酸钠(NaBO_2)和铝(Al),作为B判定成分检出了钠铝硼酸($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$),此时也未检出 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)。

[0284] 在试验例13中,由于反应工序中的温度低至330℃且进行了压延粉碎,因而可以认为未生成 α -氧化铝。另外,试验例13所涉及的产物在氮氛围下的600℃时的高温X射线衍射测定中检出了钠铝硼酸($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$)可以认为是由于产物所含的没有结晶性的钠铝硼酸($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$)因加热而发生了结晶化的缘故。

[0285] [试验例14]

[0286] 试验例14是实施例。

[0287] 如表1所示, 试验例14所涉及的产物通过对试验例6所涉及的产物利用2质量%氢氧化钠(NaOH)水溶液以80℃以上100℃以下搅拌小时进行清洗作为清洗工序而得到。

[0288] 在试验例14中, 得到了含有氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)作为主成分的产物。如表2所示, 基于X射线衍射谱利用XRD Rietveld法进行半定量分析, 结果, 试验例14所涉及的产物含有 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)

[0289] 38质量%、氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)62质量%。

[0290] 根据试验例14的结果可知, 在作为清洗工序中的溶剂使用2质量%氢氧化钠水溶液的情况下, 能够生成 τ -氧化铝。

[0291] 在试验例14中, 由于作为清洗工序中的溶剂使用了2质量%氢氧化钠水溶液, 所以 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)以外的提取残渣物溶解。在此, 生成了氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)可以认为是由于在强碱性条件下 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)也与铝(Al)一起部分溶解而以氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)的形式析出的缘故。

[0292] 另外, 利用SEM观察试验例14所涉及的产物, 结果, 从拍摄范围选取11个 τ -氧化铝结晶, 算出 τ -氧化铝结晶的平均长宽比为8.3。

[0293] [试验例15]

[0294] 试验例15是比较例。

[0295] 如表1所示, 作为原材料, 将二硼酸钠($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$)粉末2.94g、氟化钠(NaF)0.83g和铝(Al)粉末1.28g装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此, 试验例15的Na/B比为2.65。作为反应工序, 将密闭容器内加热至495℃并导入氢气, 利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.86MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.61MPa。在试验例15中, 作为清洗工序, 利用二甘醇二甲醚进行清洗。通过以上工序, 得到试验例15所涉及的产物。

[0296] 在试验例15中, 得到了含有偏铝酸钠(NaAlO_2)作为主成分的产物。如表2所示, 由试验例15所涉及的产物作为A判定成分检出了偏铝酸钠(NaAlO_2)和氟化钠(NaF), 作为B判定成分检出了 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)和铝(Al)。

[0297] 在试验例15中, Na/B高达2.65, 因而可以认为在反应体系中钠离子存在过量, 铝酸钠(NaAlO_2)稳定存在, τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)的生成不充分。

[0298] [试验例16]

[0299] 试验例16是比较例。

[0300] 如表1所示, 作为原材料, 将偏硼酸钠(NaBO_2)粉末5.85g和铝(Al)粉末9.54g装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此, 试验例16的Na/B比为1.00。作为反应工序, 将密闭容器内加热至710℃并导入氢气, 利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为1.05MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.89MPa。在试验例16中, 反应工序中的温度为高温, 因而产生升华物。因此, 将未升华而残留在密闭容器内的物质作为试验例16所涉及的产物。在试验例16中未进行清洗工序。通过以上工序, 得到试验例16所涉及的产物。

[0301] 在试验例16中, 得到了含有偏铝酸钠(NaAlO_2)作为主成分的产物。如表2所示, 由试验例16所涉及的产物作为A判定成分检出了铝(Al), 作为B判定成分检出了偏铝酸钠(NaAlO_2)和 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)。

[0302] 在试验例16中, 反应工序中的温度为高达710℃的高温, 因而可以认为生成了大量

的作为杂质的偏铝酸钠、 α -氧化铝的收率降低。

[0303] [试验例17]

[0304] 试验例17是比较例。

[0305] 如表1所示,作为原材料,使用偏硼酸钠(NaBO_2)粉末17.46g、氢氧化钠(NaOH) 0.28g、氟化钠(NaF) 1.86g和铝(Al)粉末11.45g。在试验例17中,将氢氧化钠(NaOH)和铝(Al)粉末摩擦混合,以240℃反应1小时后,将所得到的混合物、偏硼酸钠(NaBO_2)粉末和氟化钠(NaF)装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例17的Na/B比为1.19。作为反应工序,将密闭容器内加热至450℃并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.76MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.69MPa。在试验例17中,作为清洗工序,在高温下利用纯水进行清洗。通过以上工序,得到试验例17所涉及的产物。

[0306] 在试验例17中,得到了含有铝(Al)作为主成分的产物。如表2所示,利用XRD Rietveld法进行半定量分析,结果,由试验例17所涉及的产物作为A判定成分检出了83质量%的铝(Al),作为B判定成分的8质量%的 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)和7质量%的六氟铝酸钠(Na_3AlF_6),作为C判定成分检出了3质量%的氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)。

[0307] 在试验例17中,反应工序中的温度低至450℃,因而可以认为 α -氧化铝的结晶化不充分。

[0308] [试验例18]

[0309] 试验例18是比较例。

[0310] 如表1所示,作为原材料,将偏硼酸钠(NaBO_2)粉末17.46g、氢氧化钠(NaOH) 2.06g和铝(Al)粉末11.45g混合之后,在0.35MPa的氢气氛围下以510℃进行5小时预烘处理。将进行了预烘处理后的混合物装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例18的Na/B比为1.19。作为反应工序,将密闭容器内加热至510℃并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.74MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.69MPa。在试验例18中未进行清洗工序。通过以上工序,得到试验例18所涉及的产物。

[0311] 在试验例18中,得到了含有铝(Al)作为主成分的产物。图21是表示试验例18所涉及的产物的X射线衍射图的图。如表2和图21所示,由试验例18所涉及的产物作为A判定成分检出了氟化钠(NaF)和硼化铝(AlB_2),作为B判定成分检出了 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)。

[0312] 在试验例18中未添加氟化物,可以认为虽然生成到了偏铝酸钠(NaAlO_2),但 α -氧化铝的结晶化不充分。

[0313] [试验例19]

[0314] 试验例19是实施例。

[0315] 如表1所示,作为原材料,将偏硼酸钠(NaBO_2)粉末19.40g、氟化钠(NaF) 2.41g和铝(Al)粉末10.60g装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例19的Na/B比为1.19。另外,相对于偏硼酸钠(NaBO_2)的物质的量,铝(Al)粉末的物质的量为100%。作为反应工序,将密闭容器内加热至580℃并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.81MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.78MPa。在试验例19,作为清洗工序,在高温下利用纯水清洗60分钟。通过以上工序,得到试验例19所涉及的产物。

[0316] 在试验例19中,生成了含有 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2所示,利用XRD Rietveld法进行半定量分析,结果,由试验例19所涉及的产物作为A判定成分

检出了36质量%的 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)和64质量%的氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)。

[0317] 根据试验例19的结果可知,将加热温度设为580℃的情况下,能够生成 α -氧化铝。未检出铝(Al)和六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)可以推测是由于在清洗工序中产物中残存的偏硼酸钠(NaBO_2)溶于水,与试验例14同样变成碱性的缘故。

[0318] [试验例20]

[0319] 试验例20是实施例。

[0320] 如表1所示,作为原材料,将偏硼酸钠(NaBO_2)粉末19.40g、氟化钠(NaF)2.41g和铝(Al)粉末10.60g装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例20的Na/B比为1.19。另外,相对于偏硼酸钠(NaBO_2)的物质的量,铝(Al)粉末的物质的量为100%。作为反应工序,将密闭容器内加热至610℃并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.81MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.78MPa。在试验例20中,作为清洗工序,在22℃的常温下利用纯水进行清洗。

[0321] 通过以上工序,得到试验例20所涉及的产物。

[0322] 在试验例20中,得到了含有铝(Al)作为主成分的产物。如表2所示,利用XRD Rietveld法进行半定量分析,结果,由试验例20所涉及的产物作为A判定成分检出了59质量%的铝(Al)和28质量%的 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$),作为B判定成分检出了9质量%的六氟铝酸钠(Na_3AlF_6),作为C判定成分检出了5质量%的二硼化铝(AlB_2)。

[0323] 根据试验例20的结果可知,将加热温度设为610℃时,能够生成 α -氧化铝。

[0324] 在此,与试验例19不同,未生成氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$),推测这是由于反应温度高达610℃,所以原料偏硼酸钠在反应时变成含铝的中性氧化物,因而在清洗工序中水没有变成强碱性的缘故。

[0325] [试验例21]

[0326] 试验例21是实施例。

[0327] 如表1所示,作为原材料,将偏硼酸钠(NaBO_2)粉末17.46g、氟化钠(NaF)2.42g和铝(Al)粉末11.45装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例21的Na/B比为1.22。作为反应工序,将密闭容器内加热至510℃并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.84MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.78MPa。在试验例21中,作为清洗工序,在100℃的高温下利用纯水进行60分钟清洗。

[0328] 通过以上工序,得到试验例21所涉及的产物。

[0329] 在试验例21中,得到了含有 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2所示,利用XRD Rietveld法进行半定量分析,结果,由试验例21所涉及的产物作为A判定成分检出了80质量%的 α -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$),作为B判定成分检出了20质量%的氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)。

[0330] 根据试验例21的结果可知,在将加热温度设为510℃的情况下,也能够生成 α -氧化铝。

[0331] 在试验例21中,在清洗工序中,水因产物中残存的偏硼酸钠(NaBO_2)而成为碱性,在100℃的高温下铝(Al)溶解生成氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$),六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)也溶解。

[0332] [试验例22]

[0333] 试验例22是实施例。

[0334] 如表1所示,作为原材料,将偏硼酸钠(NaBO_2)粉末17.46g、氟化钠(NaF)2.42g和铝(Al)粉末11.45装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例22的Na/B比为1.22。作为反应工序,将密闭容器内加热至 510°C 并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.84MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.78MPa。在试验例22中,作为清洗工序,在 25°C 的常温下利用纯水进行60分钟清洗。

[0335] 通过以上工序,得到试验例22所涉及的产物。

[0336] 在试验例22中,得到了含有 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2所示,利用XRD Rietveld法进行半定量分析,结果,由试验例22所涉及的产物作为A判定成分检出了79质量%的 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$),作为B判定成分检出了16质量%的铝(Al)、6质量%的六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)。

[0337] 根据试验例22的结果可知,即使将清洗工序所使用的极性溶剂的温度设为常温,也能够取出 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)。

[0338] A判定成分

[0339] 在试验例22中,可以认为在常温下的清洗工序中,水因产物中残存的偏硼酸钠(NaBO_2)溶解而变为碱性,但是由于是在常温下,铝的溶解反应缓和,氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)的生成受到了抑制。

[0340] [试验例23]

[0341] 试验例23是实施例。

[0342] 如表1所示,作为原材料,将偏硼酸钠(NaBO_2)粉末17.46g、氟化钠(NaF)2.42g和铝(Al)粉末11.45装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例23的Na/B比为1.22。作为反应工序,将密闭容器内加热至 510°C 并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.84MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.78MPa。在试验例23中,作为清洗工序,在常温下利用0.24mol/L(0.875质量%)的盐酸50ml进行60分钟清洗。清洗后的pH为6。

[0343] 通过以上工序,得到试验例23所涉及的产物。

[0344] 在试验例23中,得到了含有 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2所示,利用XRD Rietveld法进行半定量分析,结果,由试验例23所涉及的产物作为A判定成分检出了78质量%的 τ -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$),作为B判定成分检出了17质量%的铝(Al)、4质量%的六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)。

[0345] 根据试验例23的结果可知,即使清洗工序中的水呈酸性,也能够取出 τ -氧化铝。

[0346] 在试验例23中,通过在常温下利用0.24mol/L盐酸(HCl)进行清洗,与反应产物中残存的偏硼酸钠(NaBO_2)发生中和反应,pH变成6。由此,在清洗工序中未发生铝的溶解,可以认为氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)的生成受到抑制,六氟铝酸钠(Na_3AlF_6)稍稍减少。

[0347] [试验例24]

[0348] 试验例24是比较例。

[0349] 如表1所示,作为原材料,将偏硼酸钾(KBO_2)粉末7.24g、氟化钾(KF)1.00g和铝(Al)粉末3.82g装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例24的K/B比为1.19。另外,相对于偏硼酸钾(KBO_2)的物质的量,铝(Al)粉末的物质的量为160%。在反应工序中,将密闭容器内加热至 522°C 并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的

最大分压为0.78MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.68MPa。在试验例24中未进行清洗工序。通过以上工序,得到试验例24所涉及的产物。

[0350] 图22是表示试验例24所涉及的产物的X射线衍射图的图。在试验例24中,得到了含有偏硼酸钾(KBO_2)作为主成分的产物。如表2和图22所示,由试验例24所涉及的产物作为A判定成分检出了偏硼酸钾(KBO_2)和铝(Al),作为B判定成分检出了 ι -氧化铝($\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)、硼氢化钾(KBH_4)和六氟铝酸钾(K_3AlF_6)。

[0351] 根据试验例24的结果可知,在使用钾代替钠作为碱金属的情况下,也能够生成 ι -氧化铝($\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)。

[0352] [试验例25]

[0353] 试验例25是实施例。

[0354] 如表1所示,作为原材料,将偏硼酸钾(KBO_2)粉末7.24g、氟化钾(KF)1.00g和铝(Al)粉末3.82g装入具有搅拌单元的密闭容器中。在此,试验例25的K/B比为1.19。另外,相对于偏硼酸钾(KBO_2)的物质的量,铝(Al)粉末的物质的量为160%。作为反应工序,将密闭容器内加热至522℃并导入氢气,利用密闭容器内的搅拌单元进行搅拌。反应工序中氢气的最大分压为0.78MPa。反应工序中氢气的最小分压为0.68MPa。在试验例25中,作为清洗工序,在常温下利用纯水进行清洗。通过以上工序,得到试验例25所涉及的产物。

[0355] 在试验例25中,得到了含有 ι -氧化铝($\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)作为主成分的产物。如表2所示,由试验例25所涉及的产物作为A判定成分检出了35质量%的铝(Al)和36质量%的 ι -氧化铝($\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$),作为B判定成分检出了14质量%的六氟铝酸钾(K_3AlF_6)和15质量%的氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)。

[0356] 根据试验例25的结果可知,在使用钾代替钠作为碱金属的情况下,也能够生成 ι -氧化铝($\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)。

[0357] 产业上的可利用性

[0358] ι -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ 或 $\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)迄今为止没有实现批量生成,在2022年7月时也没有作为试剂销售。这是因为尚没有廉价且高纯度的制造方法。根据本方法,利用通过氟离子的催化作用由偏铝酸钠(NaAlO_2)生成 ι -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)的原理,通过对廉价材料的铝、硼酸钠类、氢气进行加热处理,能够与有价值物质硼氢化钠(NaBH_4)一起生成针状(晶须状)的 ι -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)。廉价的 ι -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)能够用作 β 氧化铝(β Alumina、 β "Alumina)的制造原料。并且,针状(晶须状)的 ι -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$ 或 $\text{K}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$)能够制成复合材料以提高树脂和金属的强度。

[0359] 符号说明

[0360] 10A~10D:密闭容器;12、12b:容器主体;14:盖部;16:加热器;18:O形环;20:电动机;22:搅拌棒;22A:搅拌子;24:第一导管;26:氢气供给阀;28:排气阀;30:第二导管;32:压力计;35:刮板;36:带状的刮板;37:宽桨搅拌子;51:硼酸钠粉末;52:铝粉末;54:氟化物粉末;55:氢氧化钠粉末;101:铝颗粒;101a:铝颗粒表面;101b:铝氧化覆膜;101c: ι -氧化铝($\text{Na}_{0.67}\text{Al}_6\text{O}_{9.33}$);102:偏硼酸钠(NaBO_2);103:氟化钠(NaF);106:偏铝酸钠(NaAlO_2);111:硼氢化钠(NaBH_4);112:氢化钠(NaH);113:氧化钠(Na_2O);115:反应物层(硼氢化钠(NaBH_4)111、氢化钠(NaH)112);117:还原性物质(推测低级氟化铝= $\text{AlF}_{1.5}$)。

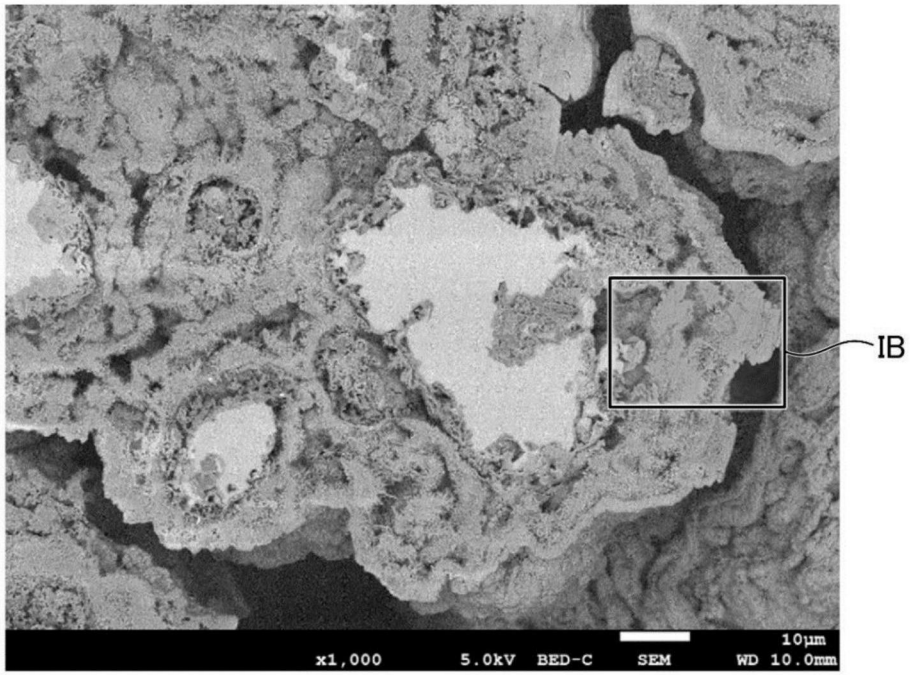


图1A

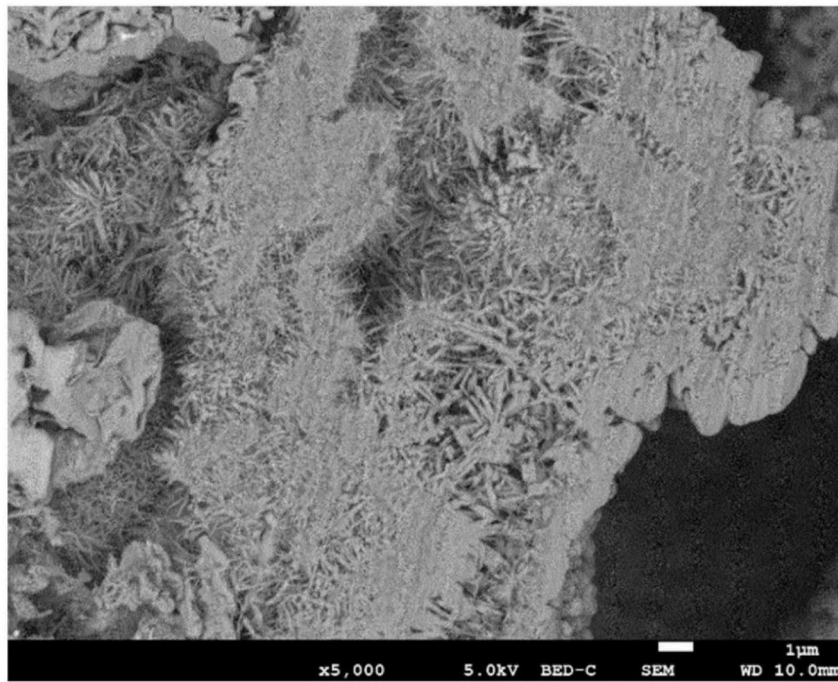


图1B

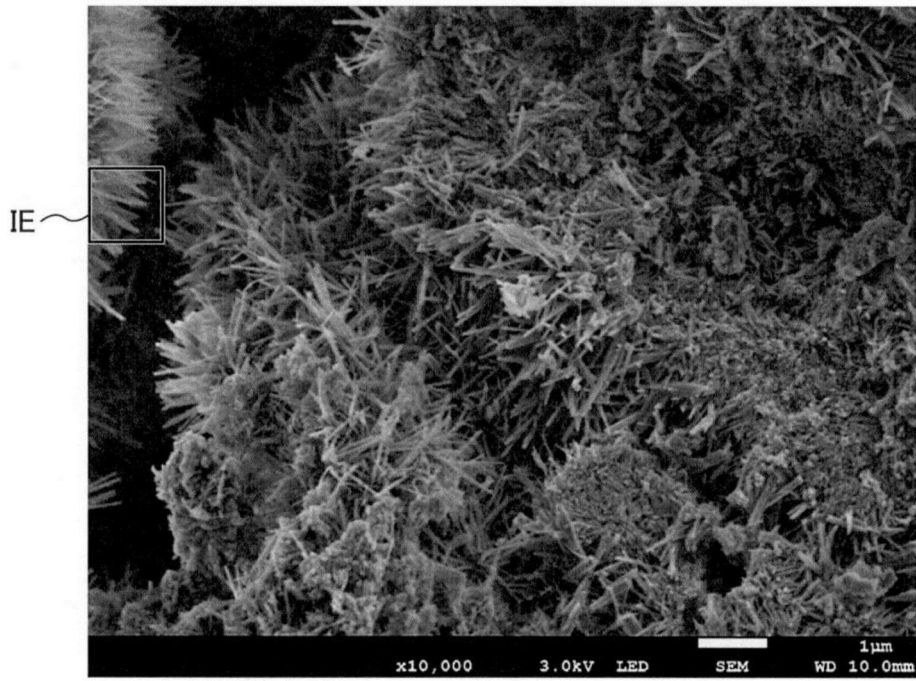


图1C

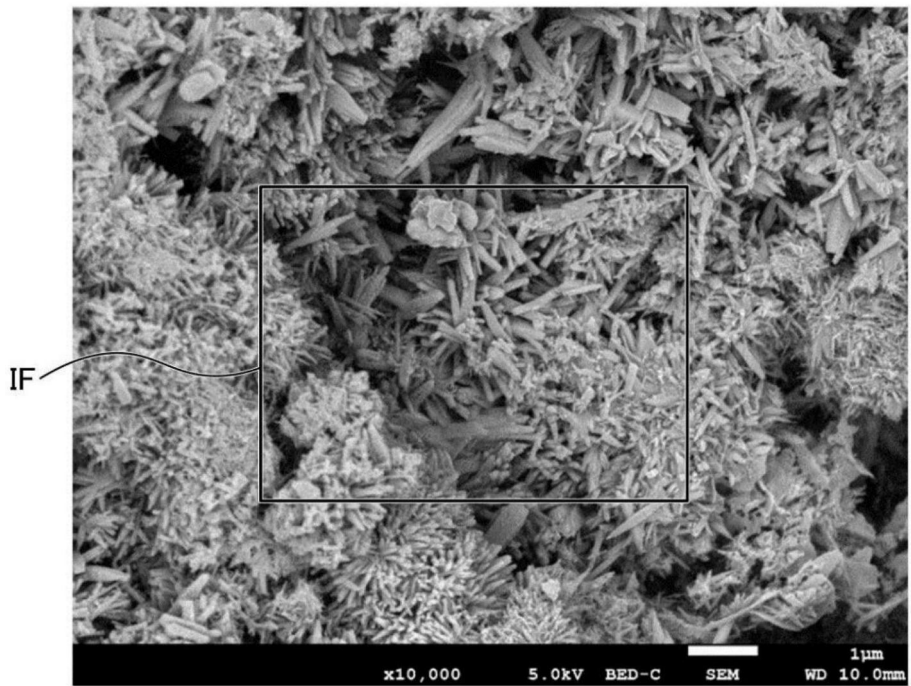


图1D

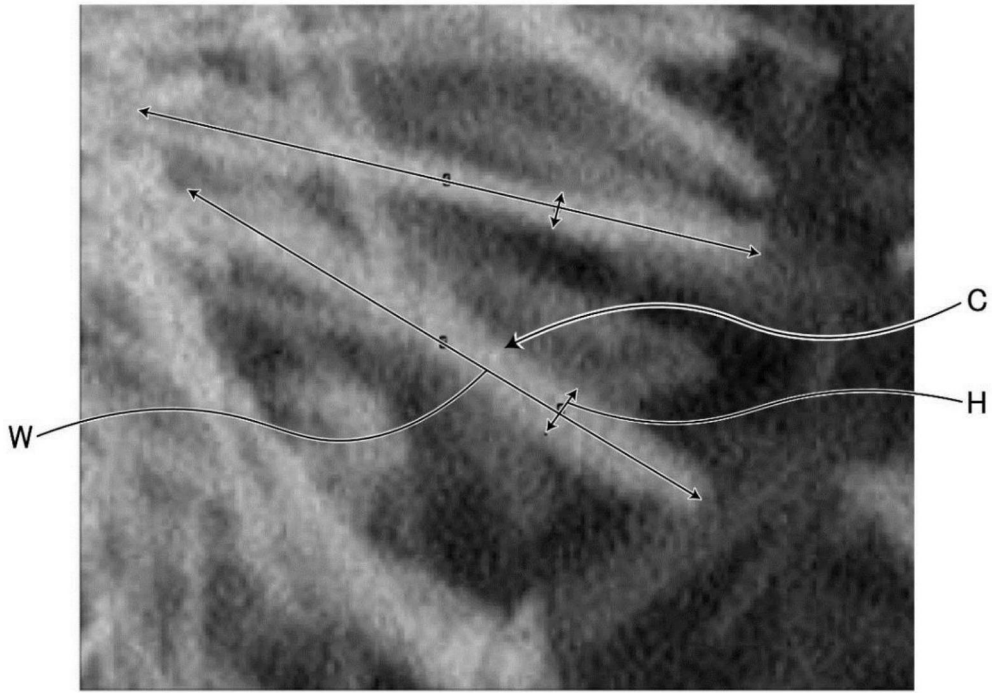


图1E

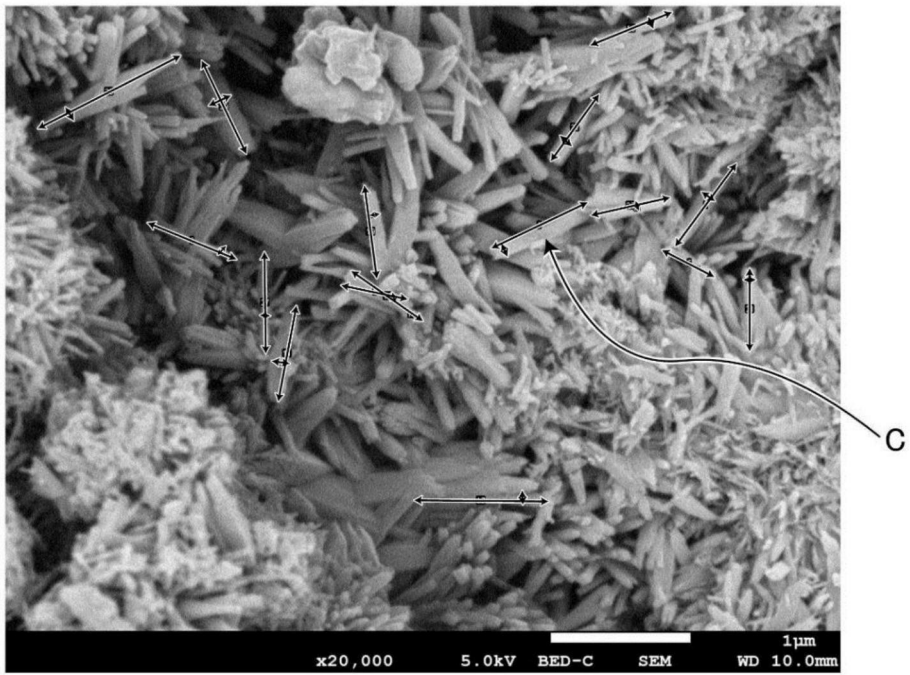


图1F

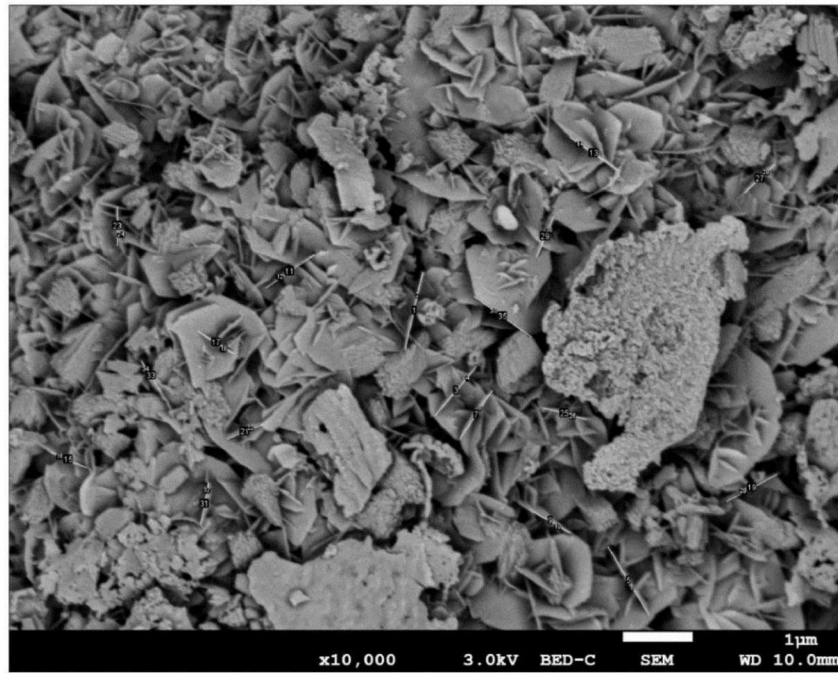


图1G

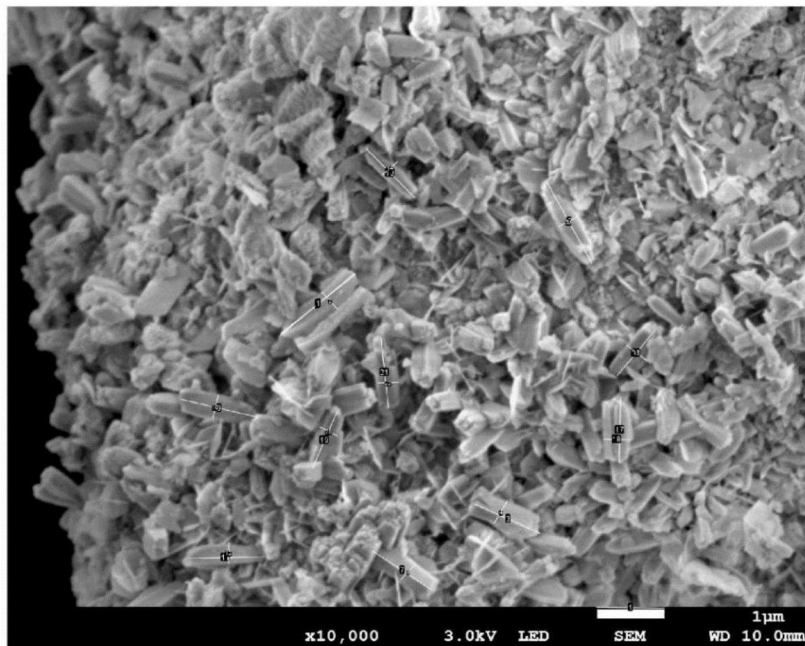


图1H

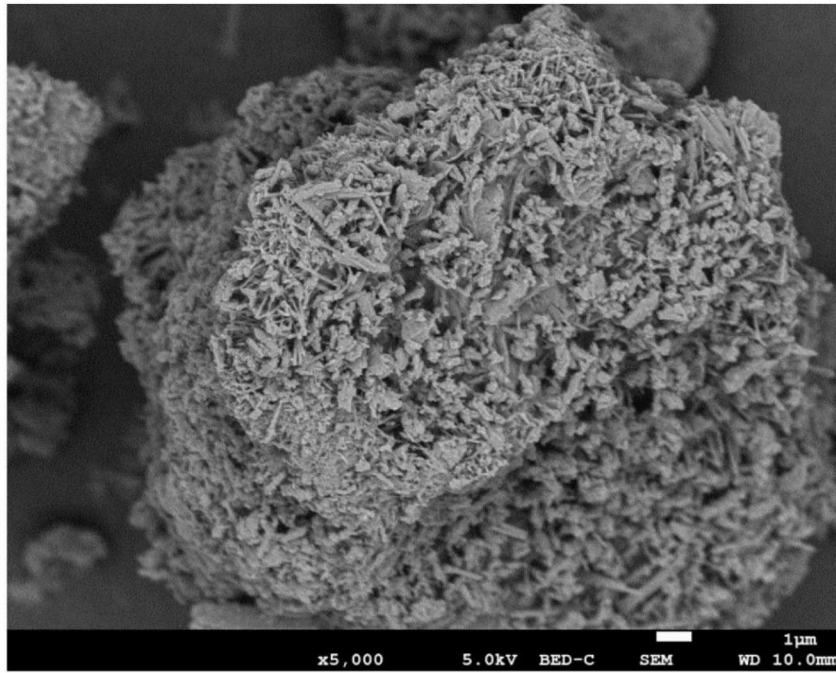
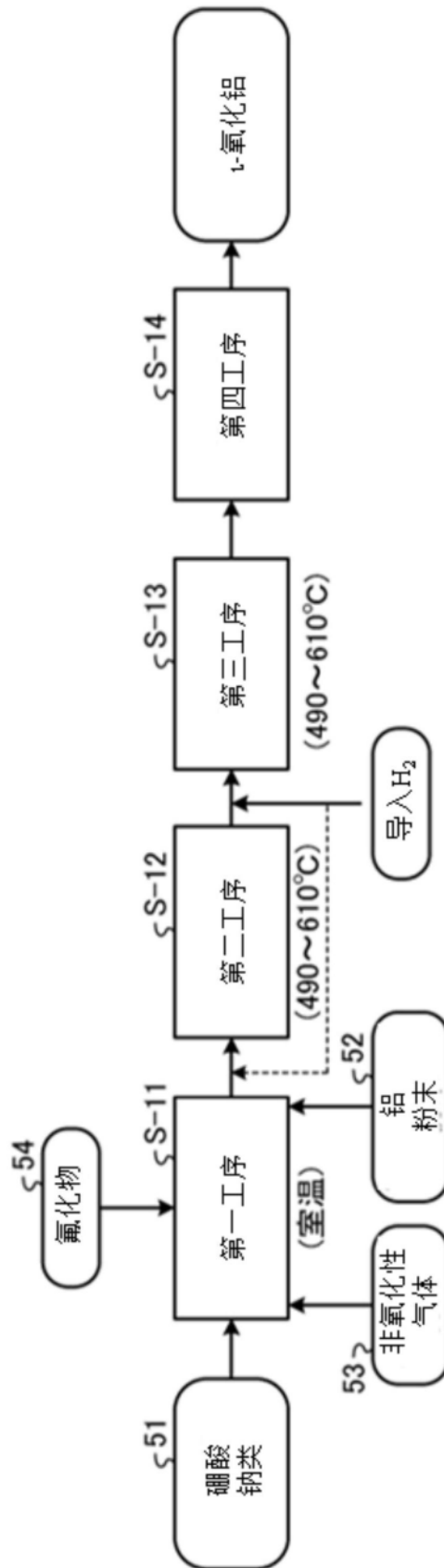


图2



3

图3

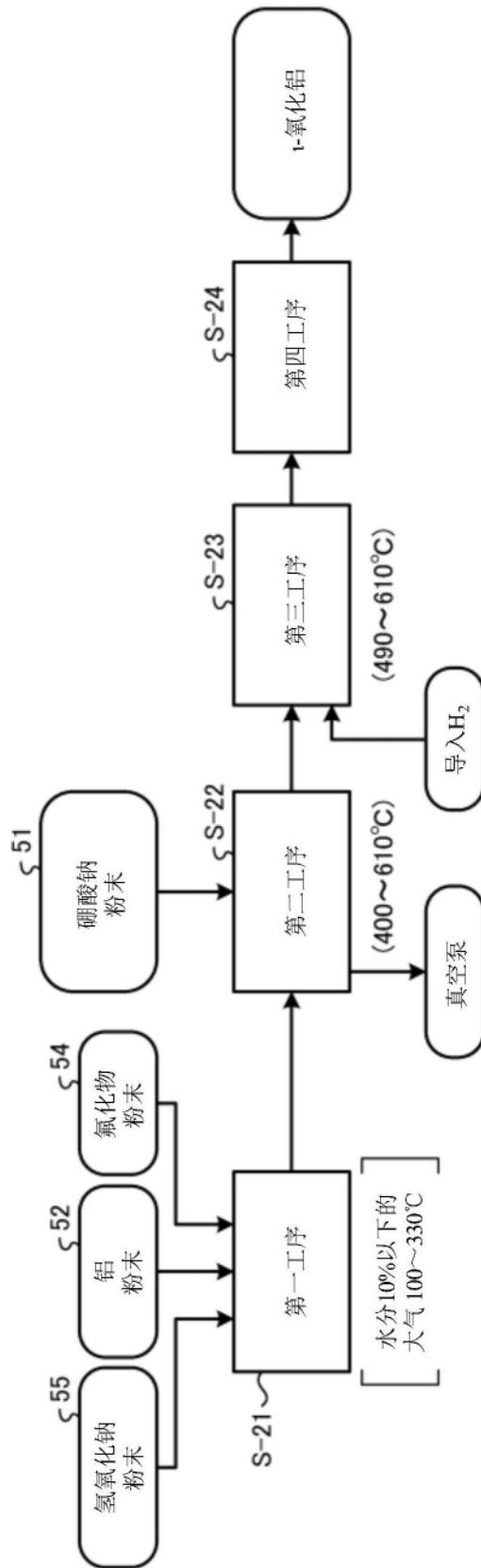


图4

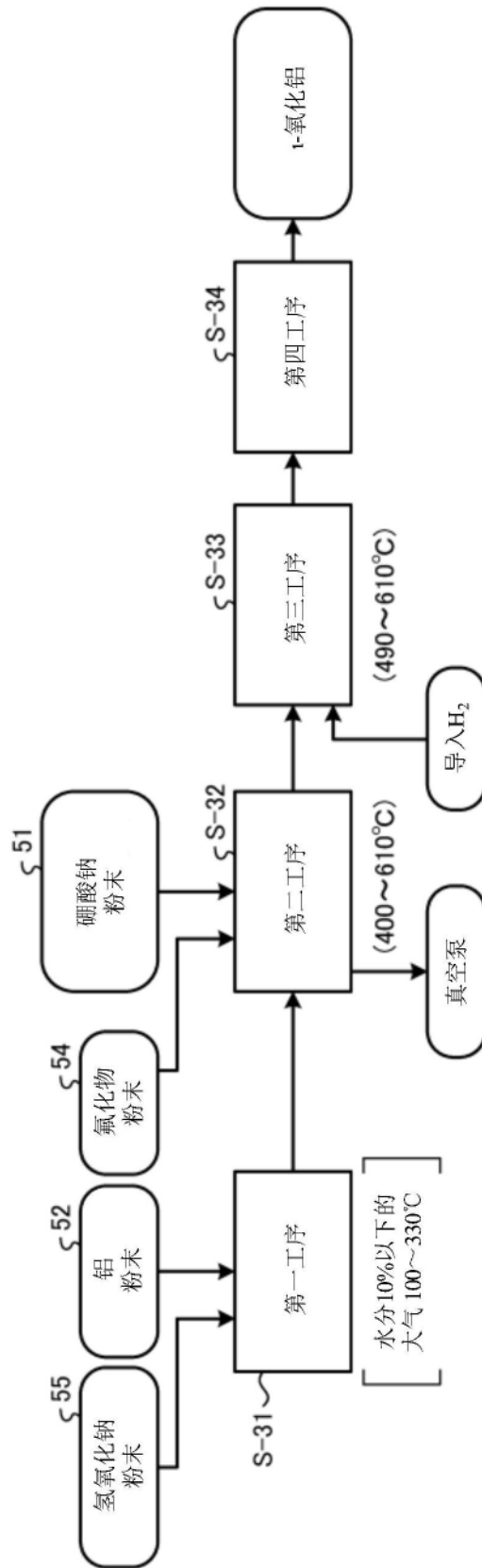


图5

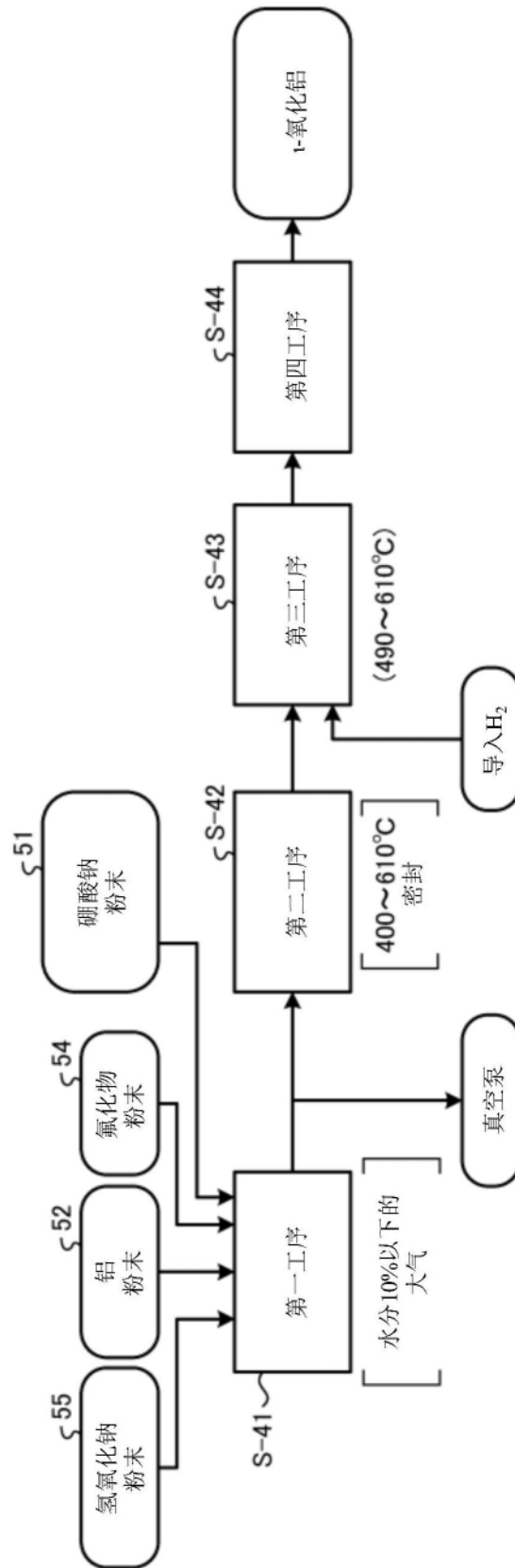


图6

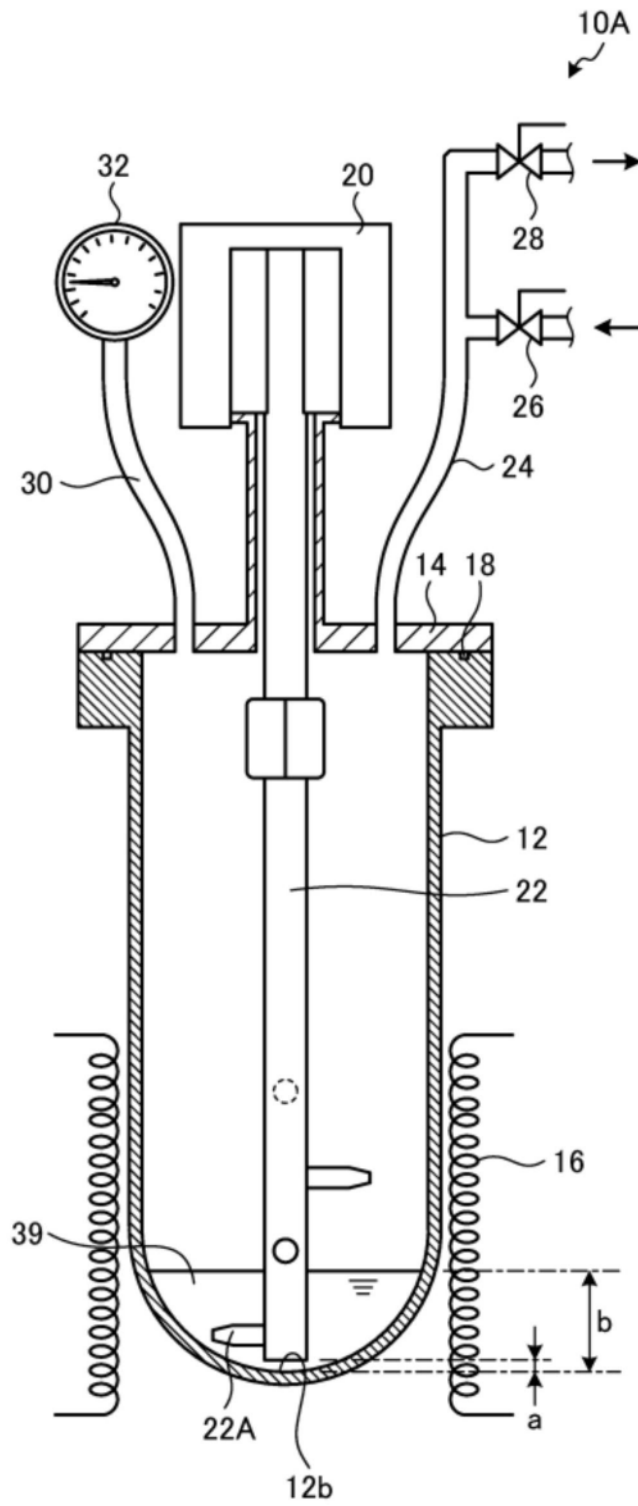


图7

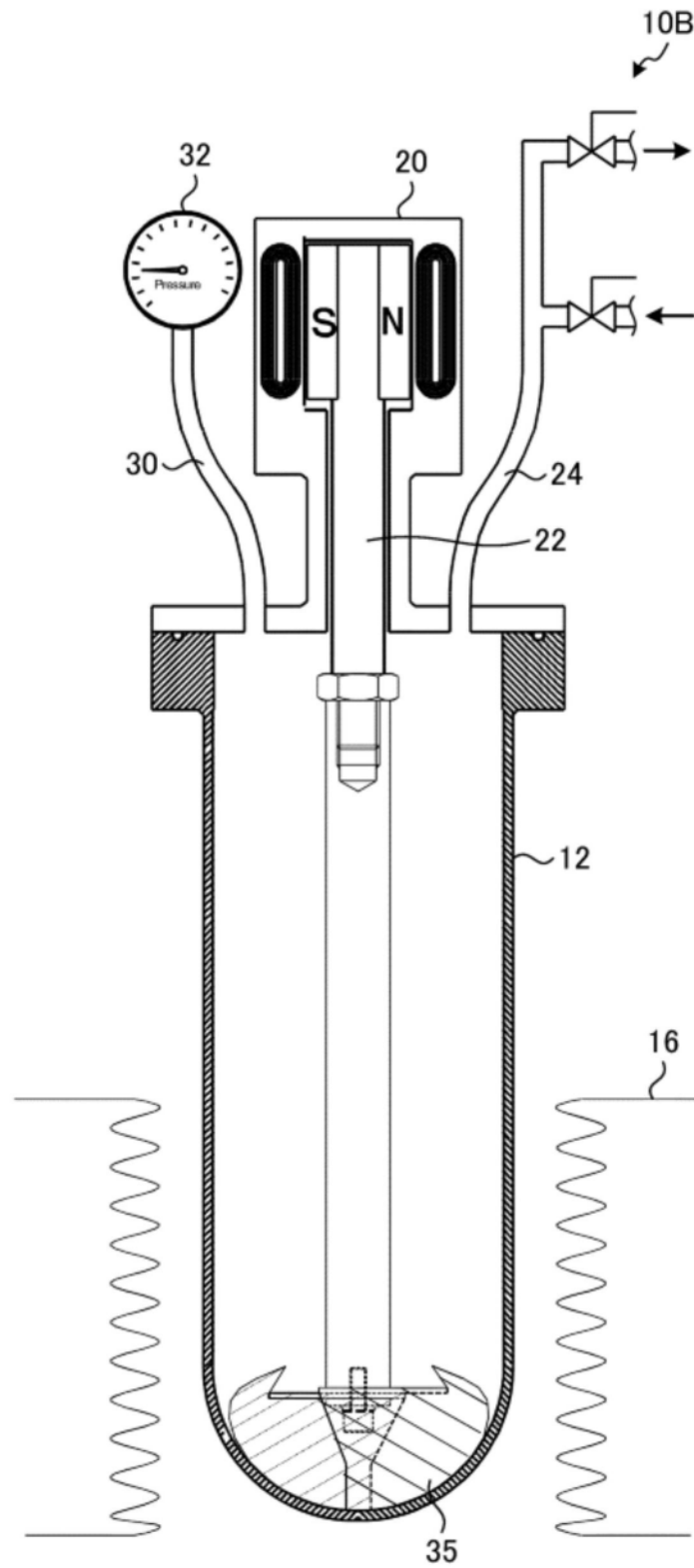


图8

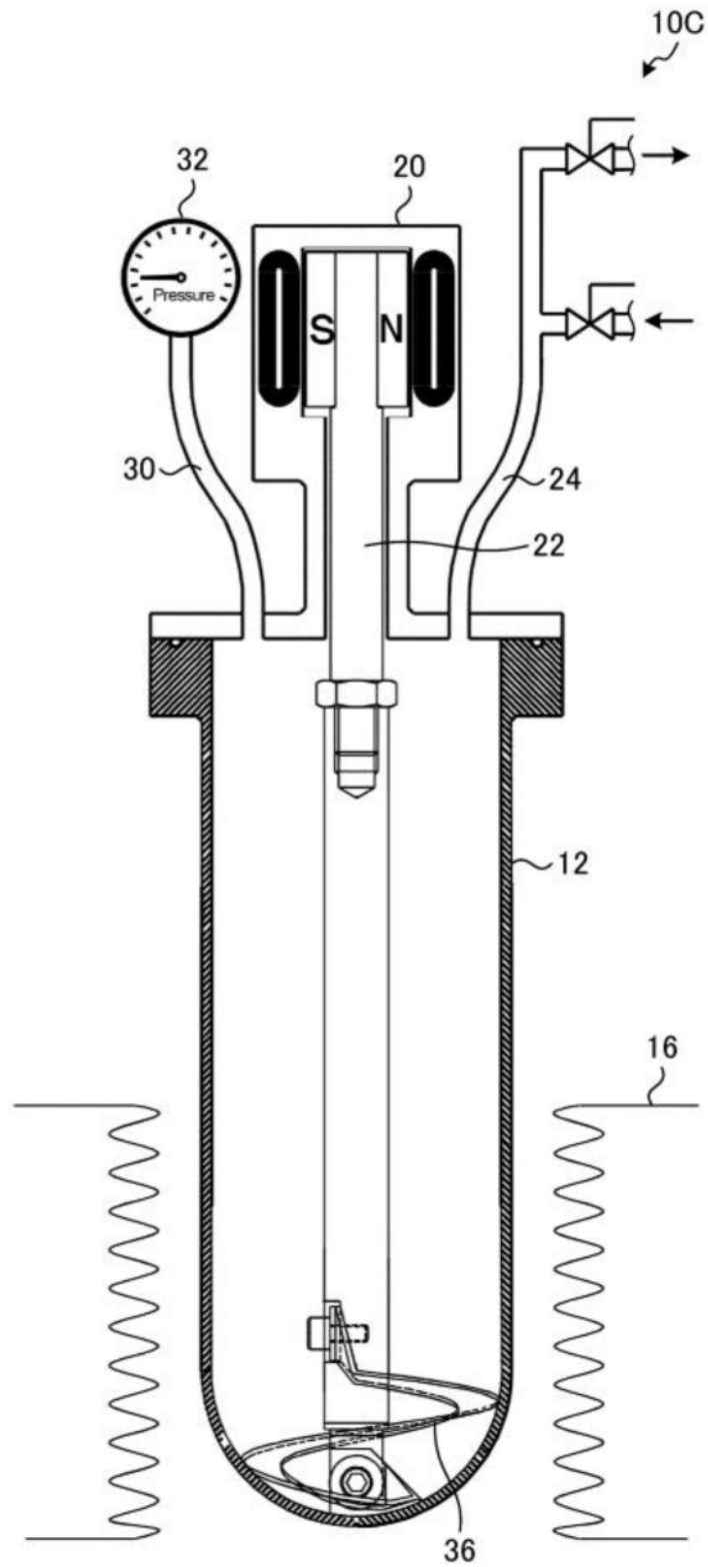


图9

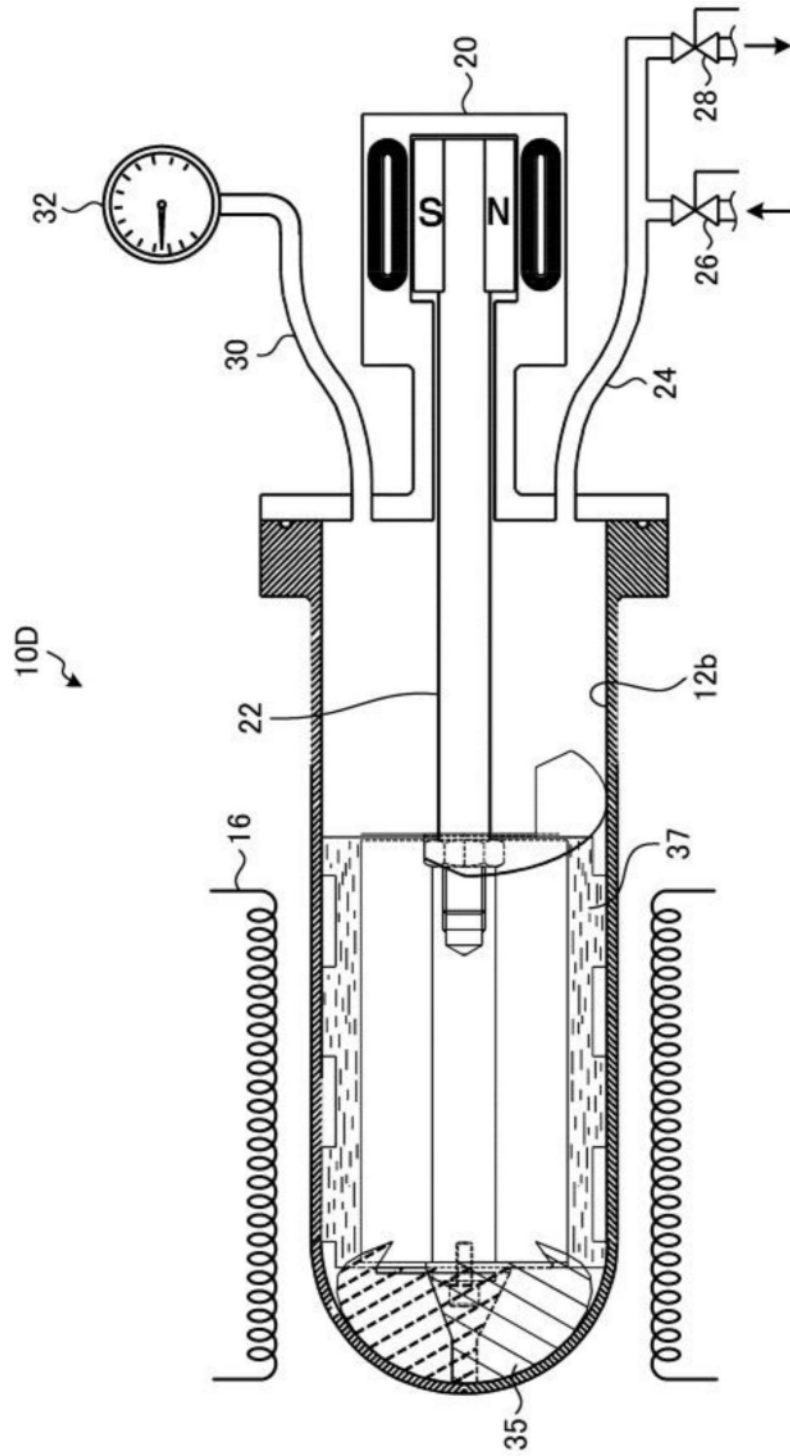


图10

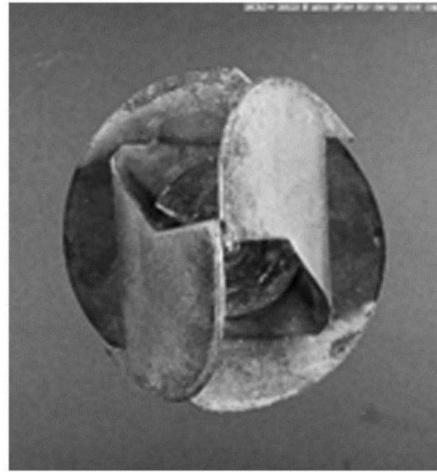


图11A

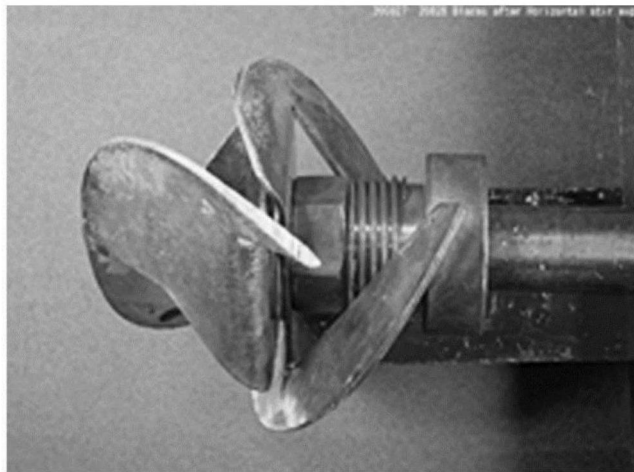


图11B



图12A



图12B

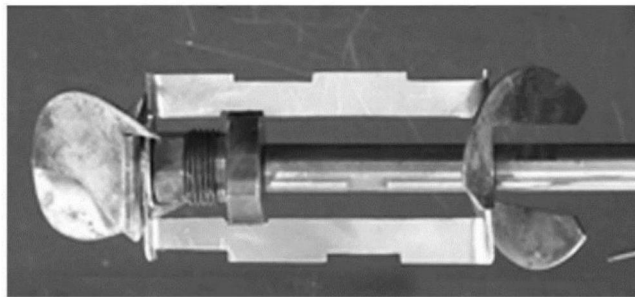


图13A



图13B

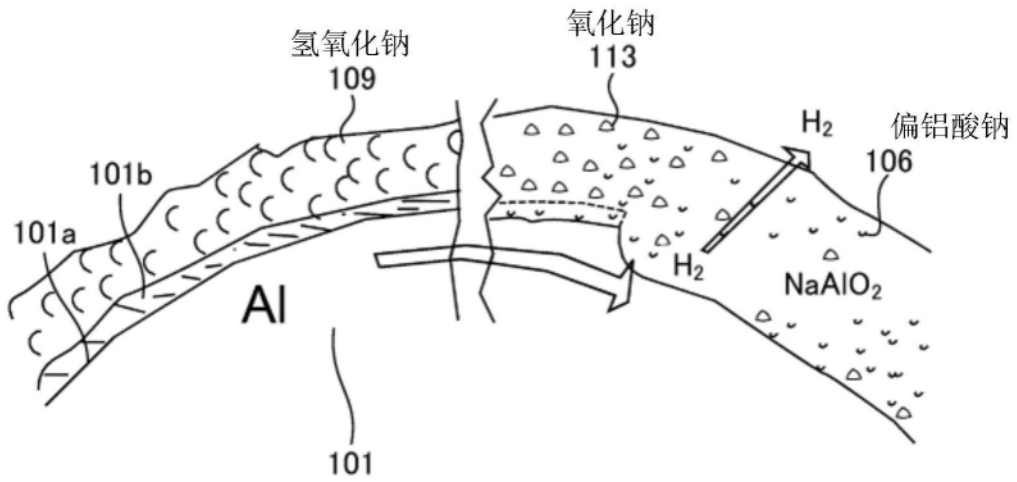


图14A

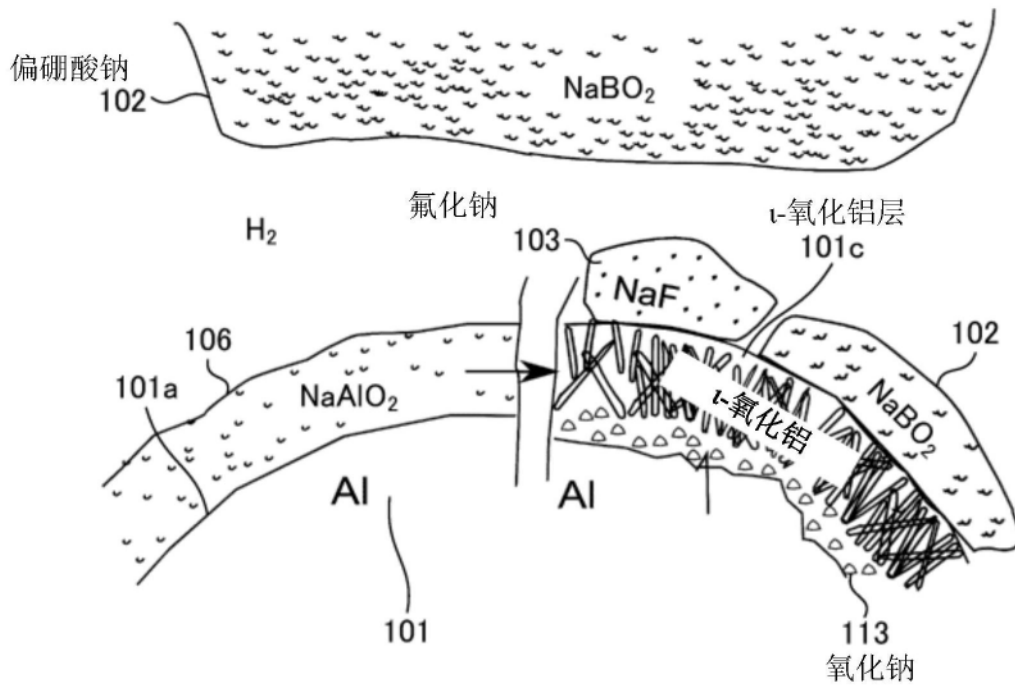


图14B

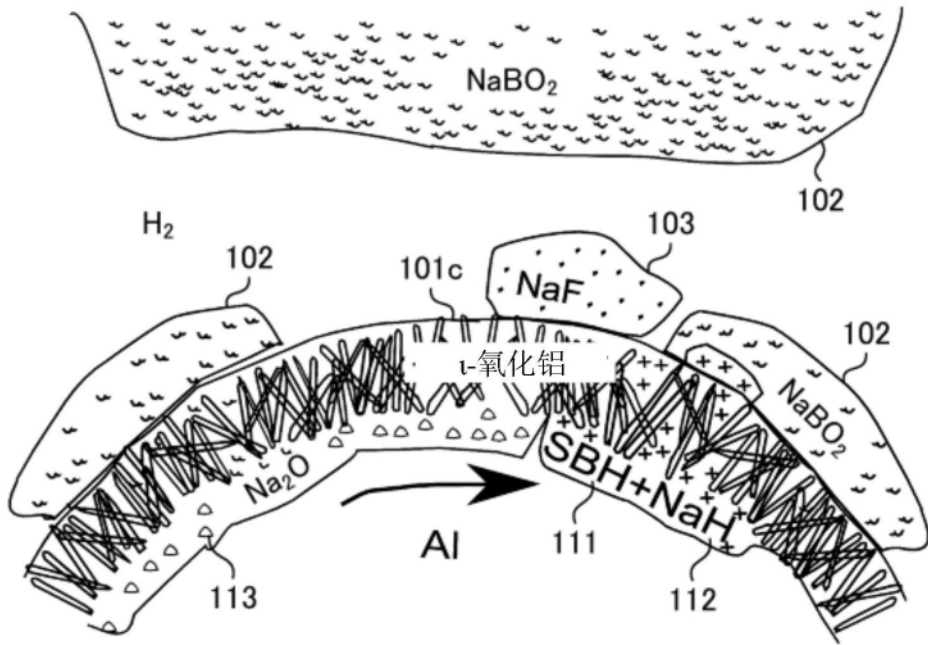


图14C

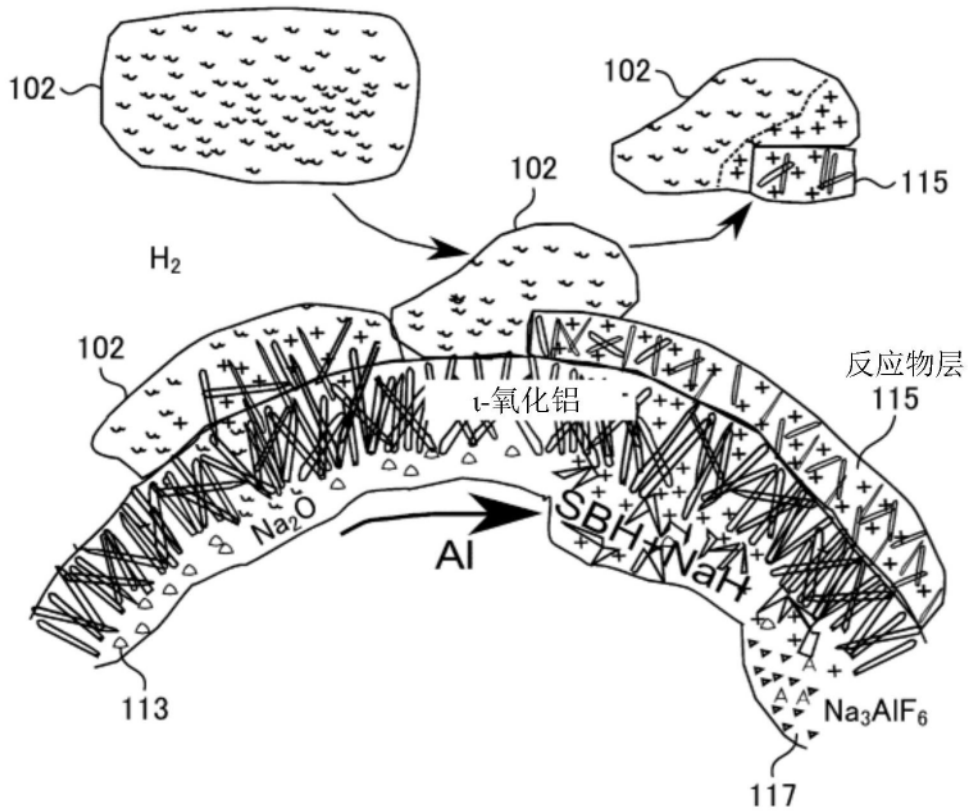


图14D

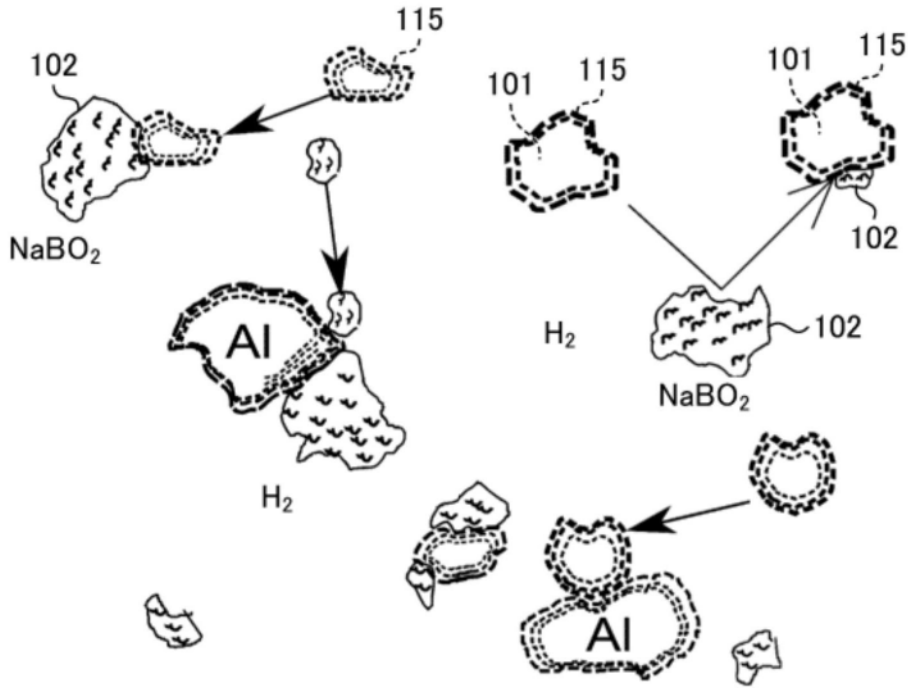


图14E

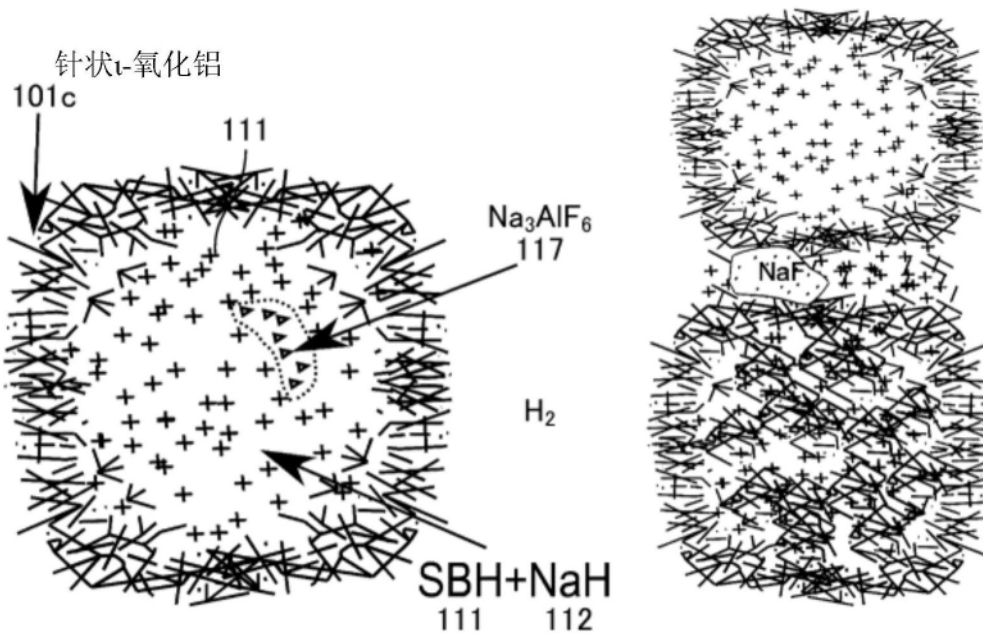


图14F

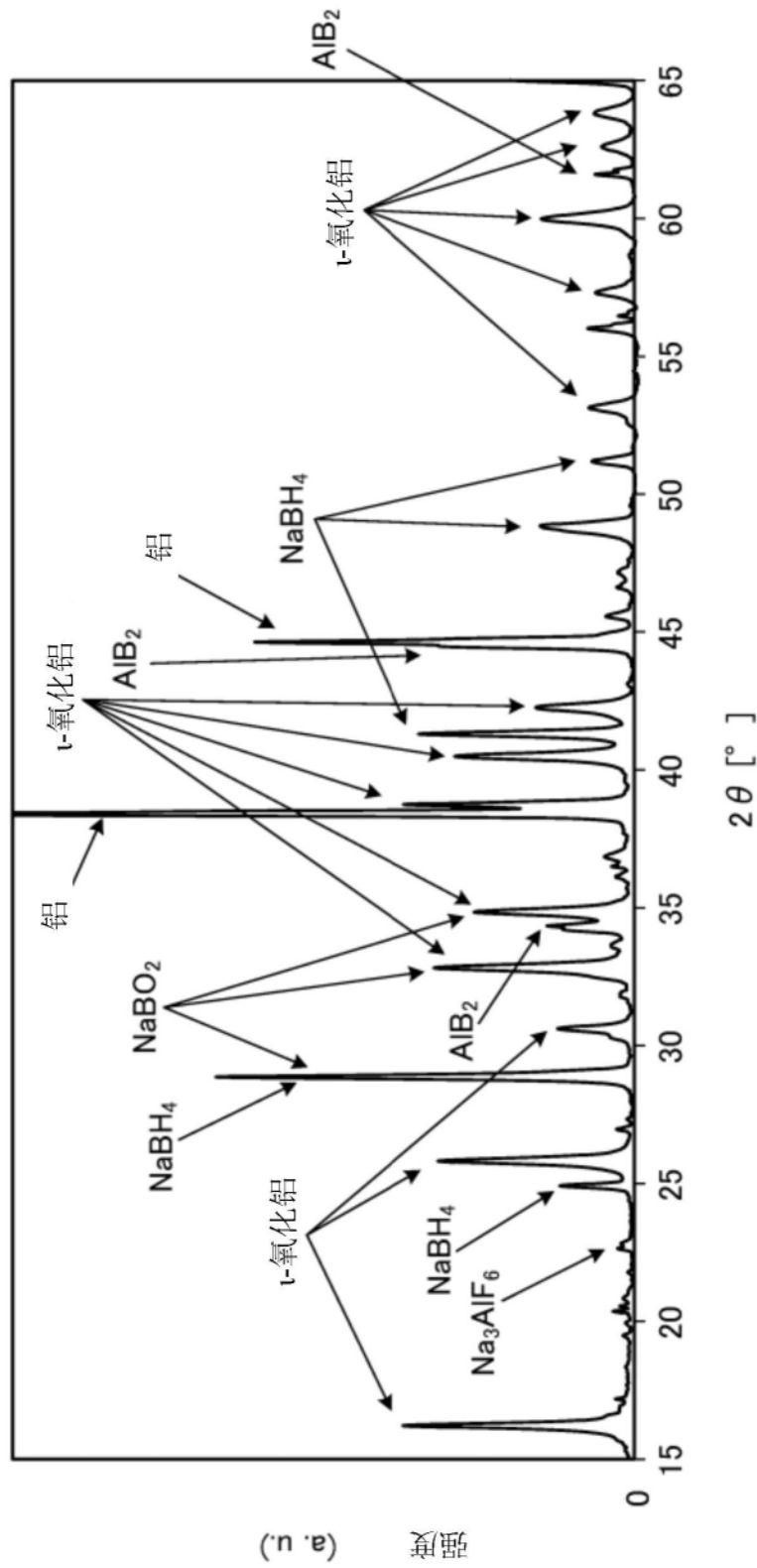


图15

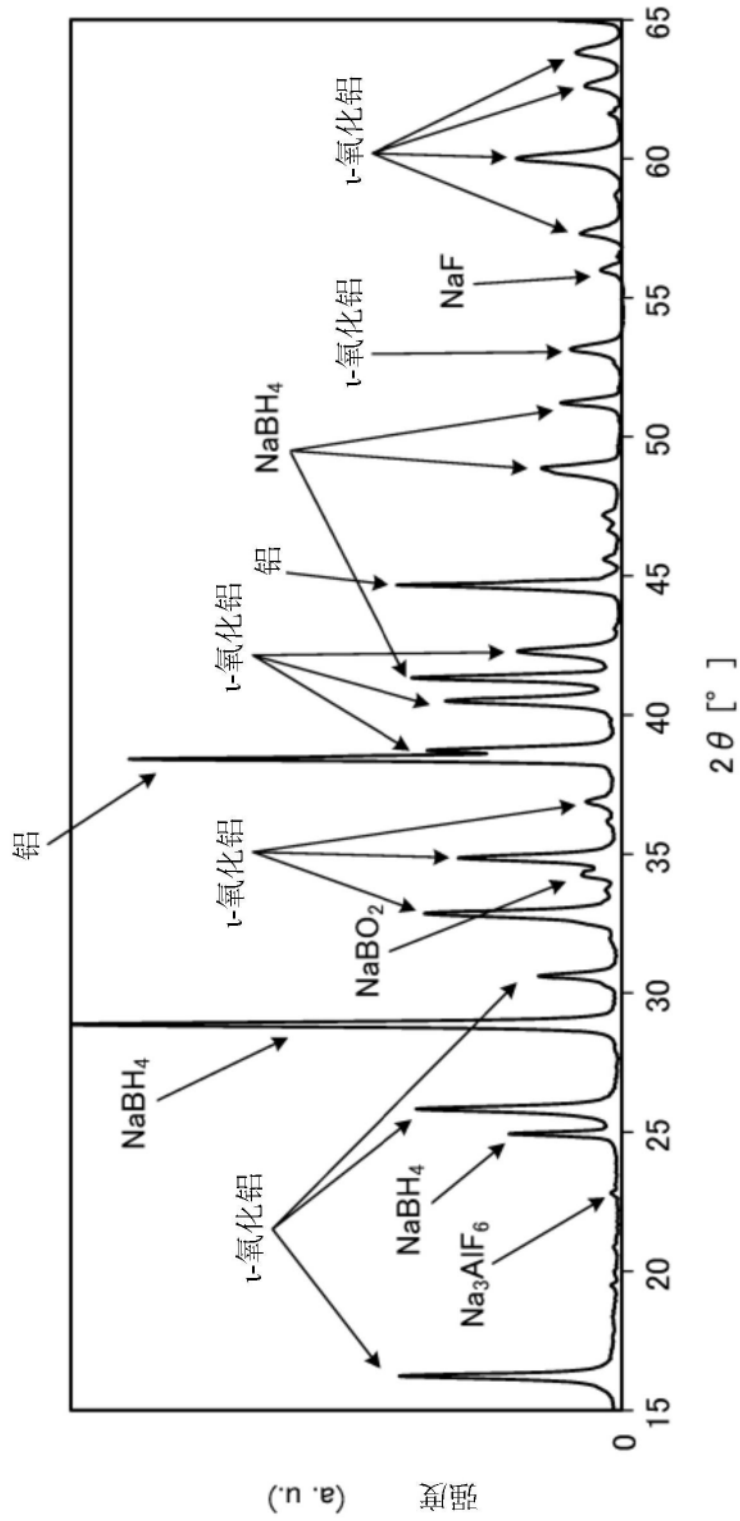


图16

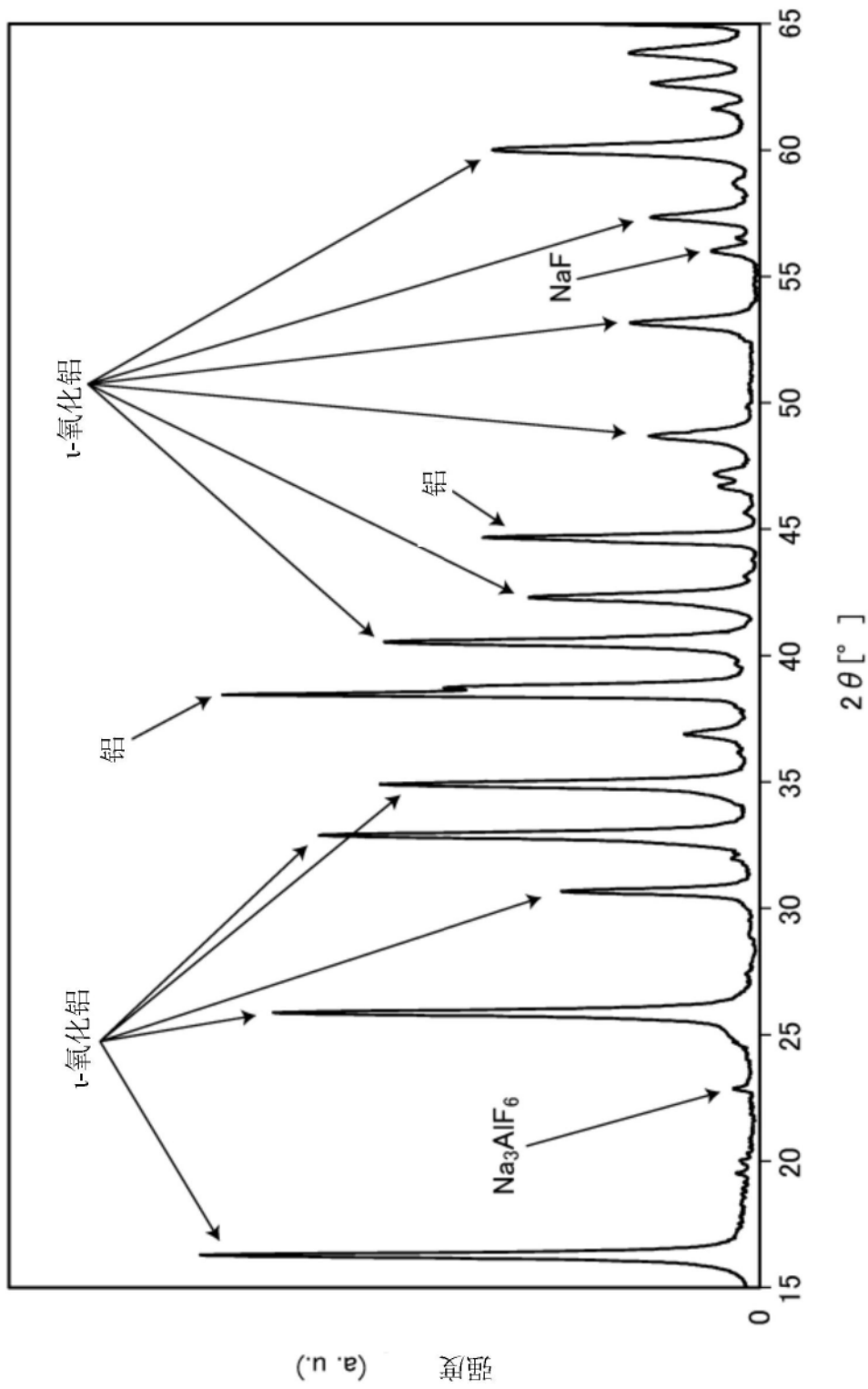


图17

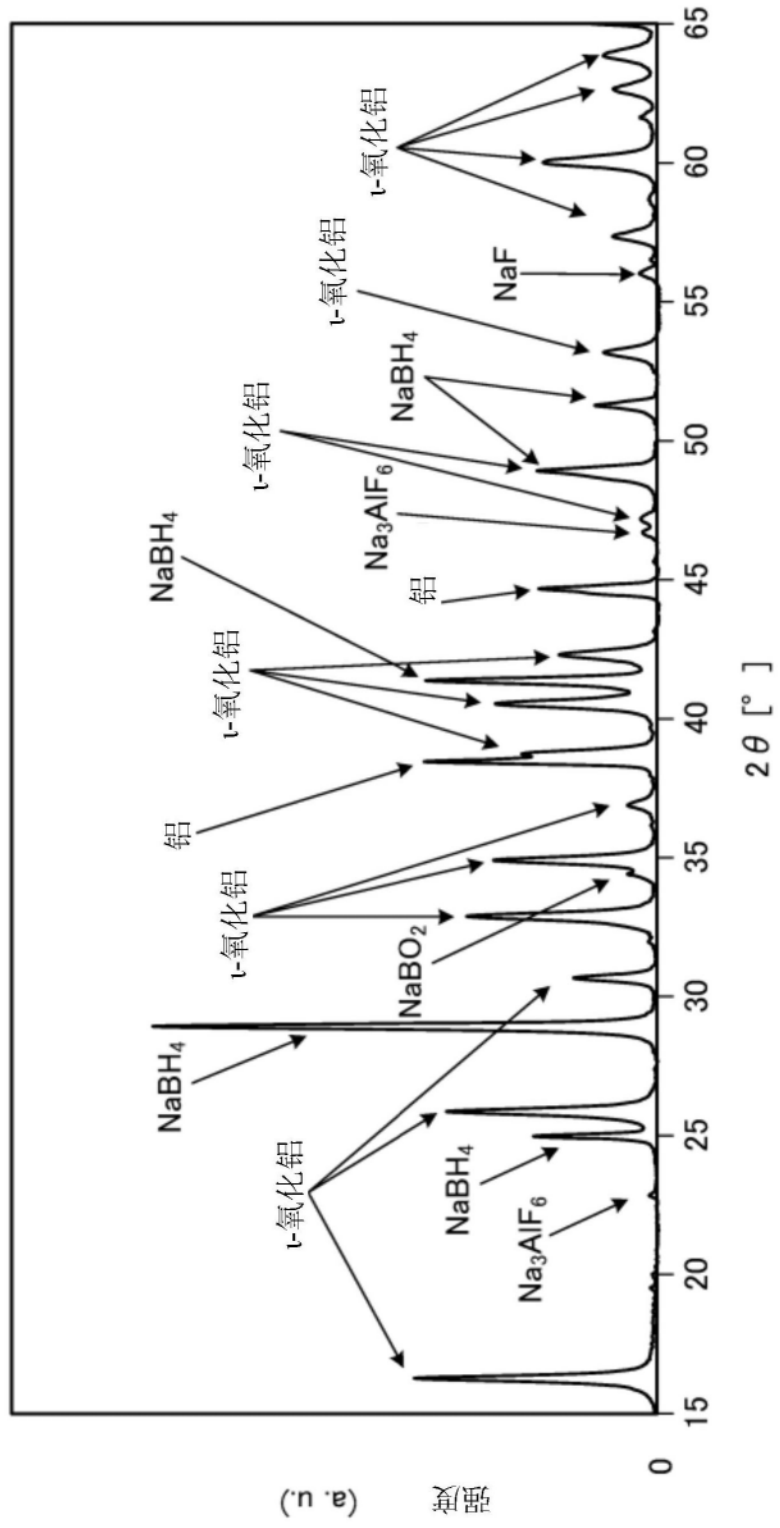


图18

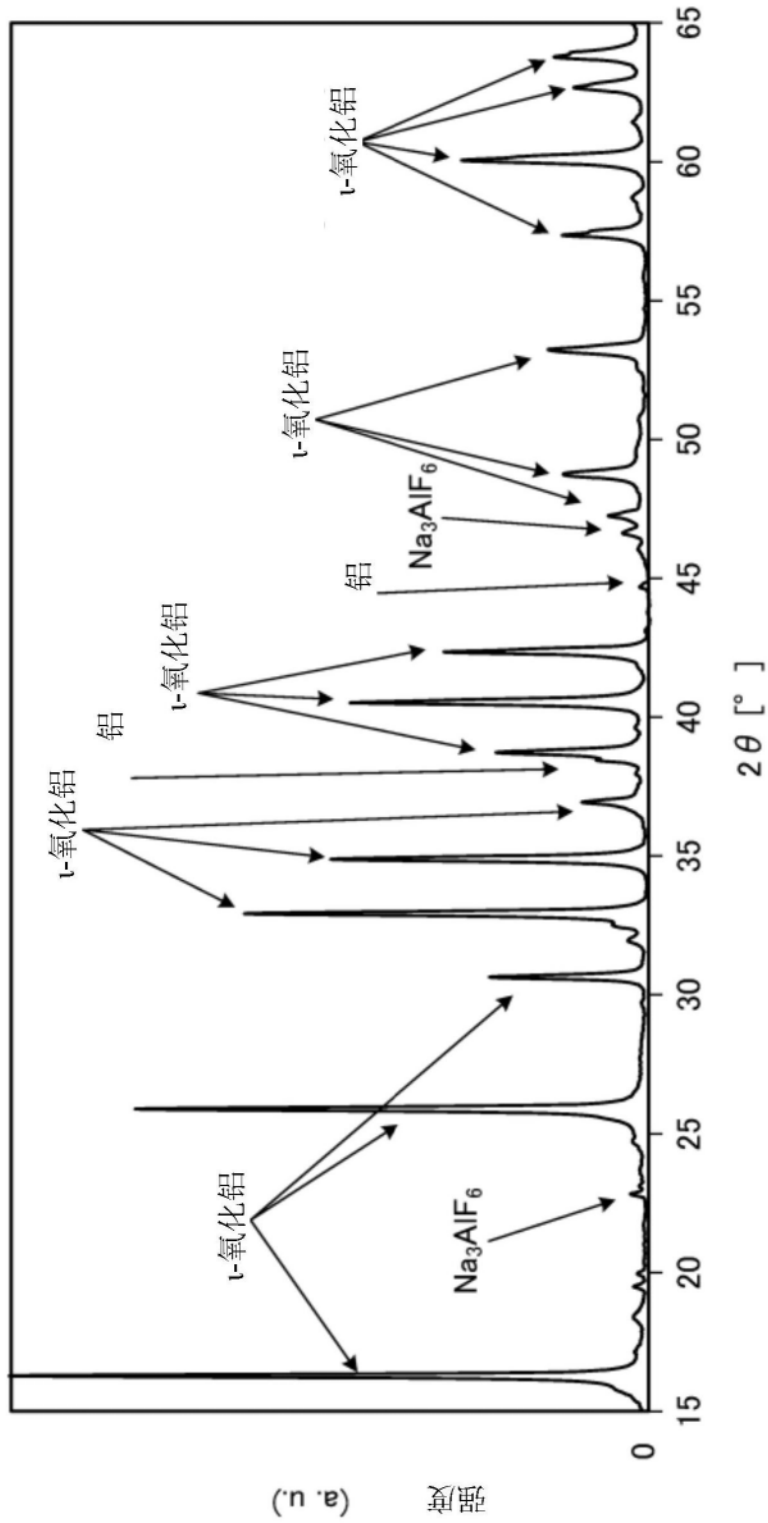


图19

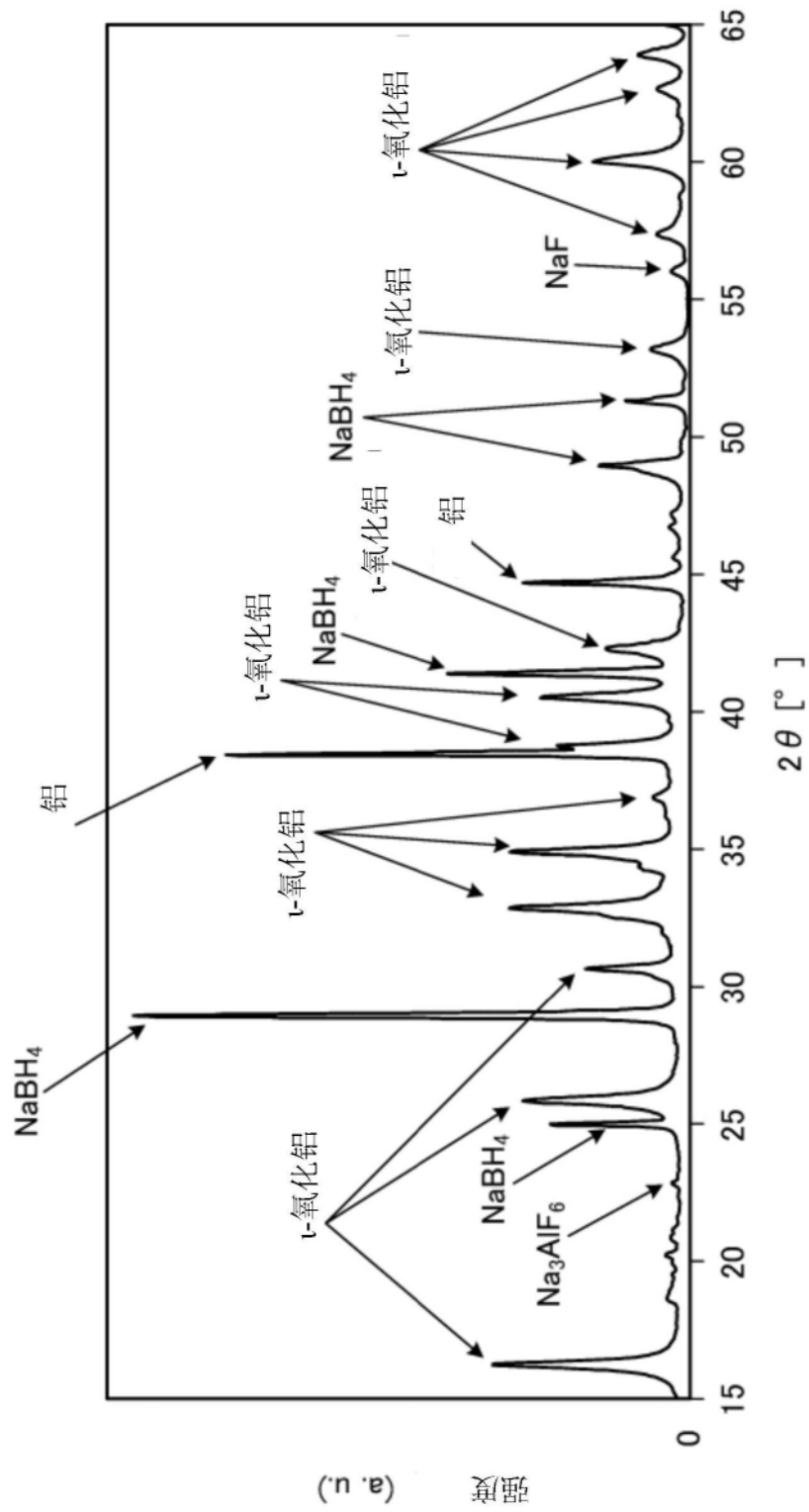


图20

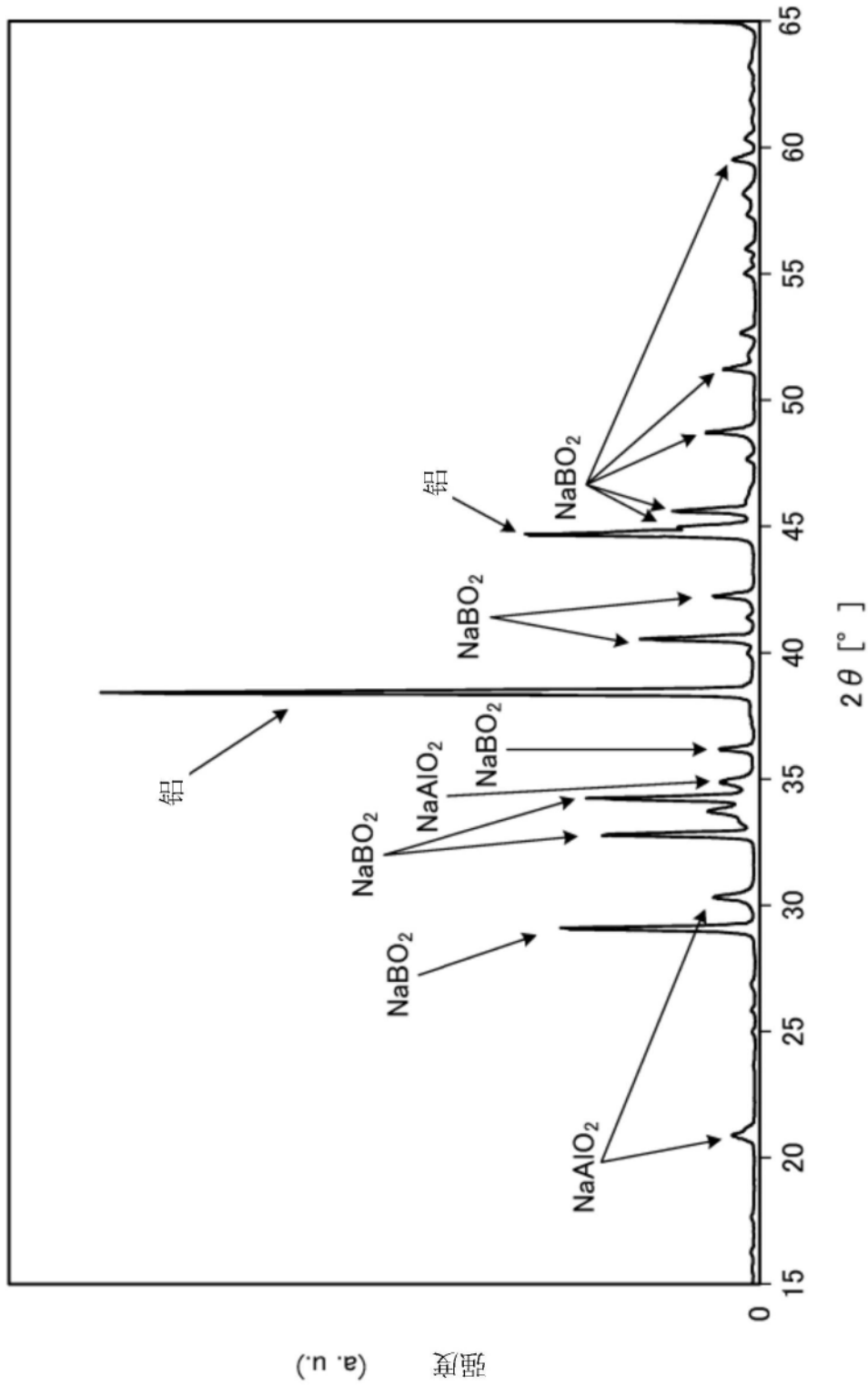


图21

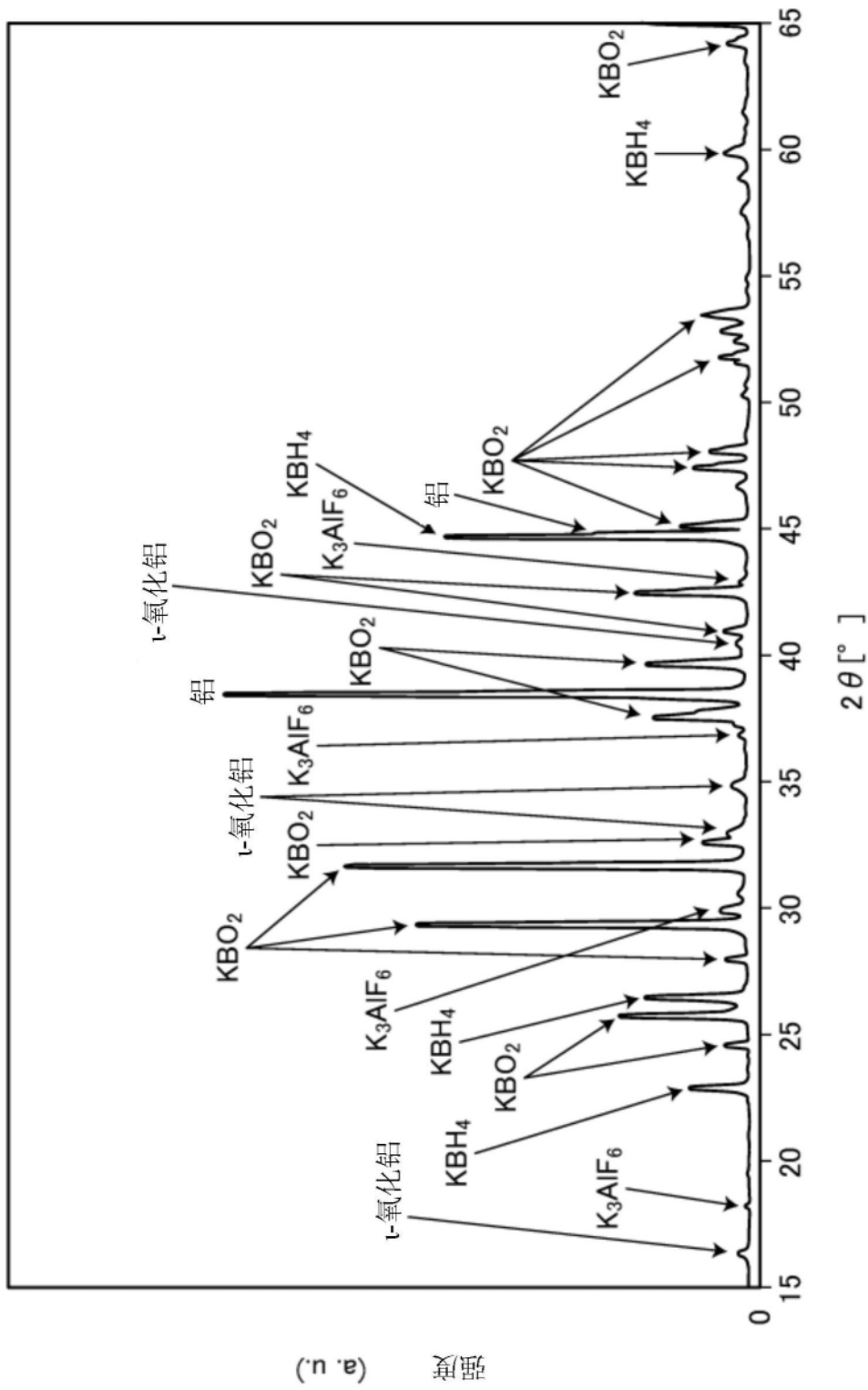


图22