

(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
2016年1月21日(21.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/010142 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/20 (2006.01) B01J 20/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070555
- (22) 国際出願日: 2015年7月17日(17.07.2015)
- (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 2014-147677 2014年7月18日(18.07.2014) JP
特願 2015-039326 2015年2月27日(27.02.2015) JP
特願 2015-096690 2015年5月11日(11.05.2015) JP
特願 2015-096691 2015年5月11日(11.05.2015) JP
- (71) 出願人: 東ソー株式会社(TOSOH CORPORATION)
[JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 清水要樹(SHIMIZU Yoju); 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 平野茂(HIRANO Shigeru); 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 船越肇(FUNAKOSHI Hajime); 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 徳永敬助(TOK-

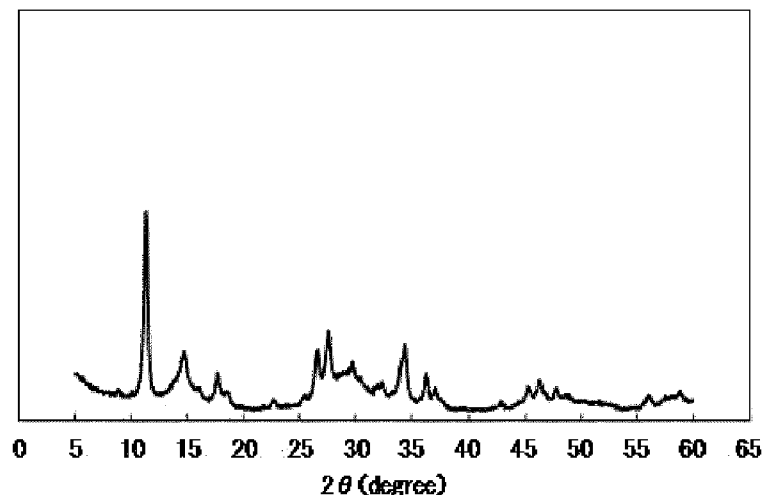
UNAGA Keisuke); 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP).

- (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (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, 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).

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION INCLUDING SILICOTITANATE HAVING SITINAKITE STRUCTURE, AND PRODUCTION METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: シチナカイト構造を有するシリコチタネートを含む組成物およびその製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a composition that includes a silicotitanate that has a sitinakite structure, the composition having higher cesium adsorptivity than conventional compositions. The present invention also provides a production method for the composition that includes a silicotitanate that has a sitinakite structure. The production method does not require the use of hazardous or deleterious materials, can generate a product using a compound that is easily acquired, and can use a general-purpose autoclave. Also provided is a silicotitanate composition that has higher strontium adsorptivity than conventional compositions. Provided is a silicotitanate composition that contains niobium and a silicotitanate that has a sitinakite structure, the composition having two or more diffraction peaks in the group that comprises at least $2\theta = 8.8^\circ \pm 0.5^\circ$, $2\theta = 10.0^\circ \pm 0.5^\circ$, and $2\theta = 29.6^\circ \pm 0.5^\circ$.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/010142 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、従来のよりも高いセシウム吸着性能を有するシチナカイト構造を有するシリコチタネートを含む組成物、かつ、危険物又は劇物を使用する必要がなく、入手が容易な化合物を用いて生産することができ、かつ、汎用のオートクレーブを用いることができるシチナカイト構造を有するシリコチタネートを含む組成物の製造方法を提供する。更には、本発明よりも高いストロンチウム吸着性能を有するシリコチタネート組成物を提供するものである。シチナカイト構造を有するシリコチタネート、及びニオブを含有し、なおかつ、少なくとも $2\theta = 8.8 \pm 0.5^\circ$ 、 $2\theta = 10.0 \pm 0.5^\circ$ 、及び $2\theta = 29.6 \pm 0.5^\circ$ からなる群の 2 以上に回折ピークを有するシリコチタネート組成物を提供する。

明 細 書

発明の名称：

シチナカイト構造を有するシリコチタネートを含む組成物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シチナカイト構造を有するシリコチタネートを含む組成物およびその製造方法に関する。本発明のシリコチタネートを含む組成物は、例えば汚染水、海水、地下水中の有害イオン処理等の用途に有用である。

背景技術

[0002] 水溶液から有害イオンを除去できる吸着剤として、シリコチタネートが知られている。

[0003] 例えば、特許文献１には海水中の放射性物質の除去用イオン交換体としてシリコチタネートおよびその製法が開示されている。

[0004] 特許文献１において、ニオブを含有したシリコチタネートが開示されている。

[0005] さらに、特許文献１におけるシリコチタネートの原料は有機系アルコキシ化合物を含んでいる。すなわち、特許文献１の原料にはシリカ源はオルトケイ酸テトラエチル、チタン源はオルトチタン酸テトライソプロピル、並びに、構造規定剤としてテトラプロピルアンモニウムブロマイド及び、テトラブチルアンモニウムブロマイド等を含んでいるものであった。これらの各シリカ源、チタン源、及び、構造規定剤は入手が困難である上に、危険物又は劇物に該当するため、その高温下で発生する蒸気が爆発の原因となる。そのため、特許文献１の製造方法は、低温下での反応が必要とされるが、低温にすると反応速度が低下し生産性は落ちるため好ましくない。

[0006] 特許文献２には、気体あるいは液体からなる混合物を分離する分離剤としてのチタノシリケート型ゼオライトの製造方法が開示されている。しかしながら、特許文献２におけるシリカ源、チタン源、及び、構造規定剤は、危険

物あるいは劇物に該当するテトラアルキルオルトシリケート、テトラブチルオルトチタネート、水酸化テトラプロピルアンモニウムであった。これらの化合物、及び、これらの化合物を混合した混合物は、その高温下で発生する蒸気が反応管の腐食の原因となる為に、テフロン（登録商標）内筒を備えたステンレス製耐圧反応管などの様な特殊な製造装置を使用する必要があった。

[0007] 特許文献3では、セシウムのみを含む水溶液に対する吸着剤として結晶性ケイチタン酸塩CST-2が開示されている。

[0008] 特許文献4では、セシウム及びストロンチウムを含む水溶液に対する吸着剤としてケイチタン酸が開示されている。

[0009] 特許文献5では、シチナカイト構造とは異なる結晶性シリコチタネートと、チタン酸塩を含むセシウム又はストロンチウムの吸着剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：米国特許6110378号公報

特許文献2：日本国特許3840506号公報

特許文献3：日本国特許4919528号公報

特許文献4：日本国特開2013-088391号公報

特許文献5：日本国特許5696244号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、従来のセシウム吸着剤よりも高いセシウム吸着性能を有するシチナカイト構造を有するシリコチタネートを含む組成物、特に微量のセシウム（以下、「Cs」とも表記する。）を含有する被処理媒体に対する高い吸着性能、並びに、Cs以外の金属イオンを多量に含有する被処理媒体に対する高い選択的吸着性能を有するシリコチタネートを含む組成物であり、かつ

、危険物又は劇物を使用する必要がなく、入手が容易な化合物を用いて生産することができ、かつ、汎用のオートクレーブを用いることができるシチナカイト構造を有するシリコチタネートを含む組成物の製造方法を提供するものである。

[0012] 更には、本発明は従来のストロンチウム吸着剤より高いストロンチウム吸着性能を有するシリコチタネート、特に微量のストロンチウム（以下、「Sr」とも表記する。）を含有する被処理媒体に対する高い吸着性能、並びに、Sr以外の金属イオンを多量に含有する被処理媒体に対する高い選択的吸着性能を有するシリコチタネートを含む組成物であり、かつ、その製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、危険物又は劇物ではない化合物を原料として用いることができるシリコチタネートを含む組成物、及びこれを含む組成物の製造方法を見出し、本発明を完成したものである。

[0014] すなわち、本発明は以下の〔1〕乃至〔14〕に存する。

〔1〕 シチナカイト構造を有するシリコチタネート、及びニオブを含有し、なおかつ、少なくともX線回折角 $2\theta = 8.8 \pm 0.5^\circ$ 、 $2\theta = 10.0 \pm 0.5^\circ$ 、及び $2\theta = 29.6 \pm 0.5^\circ$ からなる群の2以上に回折ピークを有するシリコチタネート組成物。

〔2〕 少なくとも下記の表1に示すX線回折角 2θ 、及びX線回折ピーク強度比を有する上記〔1〕に記載の組成物。

[0015] [表1]

X線回折角 2θ [°]	XRDピーク強度比
8.8 ± 0.5	5以上、20以下
10.0 ± 0.5	5以上、20以下
11.3 ± 0.5	100
29.6 ± 0.5	5以上、40以下

[0016] [3] 少なくともX線回折角 $2\theta = 8.8 \pm 0.5^\circ$ 、 $2\theta = 10.0 \pm 0.5^\circ$ 、及び $2\theta = 29.6 \pm 0.5^\circ$ からなる群の2以上に回折ピークを有する結晶性物質を含む上記[1]又は[2]に記載のシリコチタネート組成物。

[4] 結晶性物質がニオブ酸塩である上記[3]に記載のシリコチタネート組成物。

[5] 以下のモル比を有するシリコチタネートゲルを結晶化する結晶化工程を有する上記[1]乃至[4]いずれかに記載の組成物の製造方法。

Si/Tiモル比	0.5以上、2.0以下
H ₂ O/Tiモル比	100超、150以下
M/Tiモル比	1.0以上、5.0以下
Nb/Tiモル比	0.36以上、0.65以下

または

Si/Tiモル比	0.5以上、2.0以下
H ₂ O/Tiモル比	20以上、150以下
M/Tiモル比	1.0以上、5.0以下
Nb/Tiモル比	0.65超、1.5以下

[6] 上記[1]乃至[4]いずれかに記載のシリコチタネート組成物を含有するセシウム又はストロンチウムの少なくともいずれかの吸着剤。

[7] 上記[1]乃至[4]いずれかに記載のシリコチタネート組成物を用いたセシウム又はストロンチウムの少なくともいずれかの吸着方法。

[8] シチナカイト構造を有するシリコチタネート、及びニオブを含有し、なおかつ、少なくともX線回折角 $2\theta = 27.8 \pm 0.5^\circ$ 及び $2\theta = 29.4 \pm 0.5^\circ$ に回折ピークを有するシリコチタネート組成物。

[9] 少なくとも下記の表2に示すX線回折角 2θ 及びXRDピーク強度比を有する上記[8]に記載のシリコチタネート組成物。

[0017]

[表2]

X線回折角 2θ [°]	XRDピーク強度比
11.3 ± 0.5	100
27.8 ± 0.5	30以上、70以下
29.4 ± 0.5	30以上、70以下

[0018] [10] 少なくともX線回折角 $2\theta = 27.8 \pm 0.5^\circ$ 、及び $2\theta = 29.4 \pm 0.5^\circ$ に回折ピークを有する結晶性物質を含む上記 [8] 又は [9] に記載のシリコチタネート組成物。

[11] 結晶性物質がヴィノグラドバイト構造を有するシリコチタネートである上記 [10] に記載のシリコチタネート組成物。

[12] 以下のモル比を有するシリコチタネートゲルを結晶化する結晶化工程を有する上記 [8] 乃至 [11] いずれかに記載のシリコチタネート組成物の製造方法。

Si/Ti モル比 0.5 以上、2.0 以下

H₂O/Ti モル比 20 以上、100 以下

M/Ti モル比 1.0 以上、5.0 以下

Nb/Ti モル比 0.36 以上、0.65 以下

[13] 上記 [8] 乃至 [11] いずれかに記載のシリコチタネート組成物を含有するセシウム又はストロンチウムの少なくともいずれかの吸着剤。

[14] 上記 [8] 乃至 [11] いずれか一項に記載のシリコチタネート組成物を用いたセシウム又はストロンチウムの少なくともいずれかの吸着方法。

[0019] 以下、本発明のシチナカイト構造を有するシリコチタネートを含む組成物（以下、「シリコチタネート組成物」ともいう。）の製造方法について説明する。

[0020] 本発明のシリコチタネート組成物の製造方法（以下、「本発明の製造方法」ともいう。）は、無機系チタン化合物、無機系ケイ素化合物、水、及び、

アルカリ金属水酸化物を混合してシリコチタネートゲルを得るゲル工程、当該シリコチタネートゲルを結晶化する結晶化工程、を有するシチナカイト構造を有するシリコチタネートを含む組成物の製造方法、である。

[0021] ゲル工程では、無機系チタン化合物、無機系ケイ素化合物、水、及び、アルカリ金属水酸化物を混合して無定形のシリコチタネートゲルを得る。

[0022] ゲル工程では、チタン源として無機系チタン化合物、及び、ケイ素源として無機系ケイ素化合物を使用する。これらのチタン源及びケイ素源は、有機系アルコキシ金属化合物をはじめとする、危険物又は劇物のいずれでも含まない。さらに、無機系チタン化合物、及び、無機系ケイ素化合物は、アルカリ金属水酸化物水溶液に可溶である。また、無機系チタン化合物と無機系ケイ素化合物とを混合しても、アルコール等の有機物は発生しない。そのため、チタン源及びケイ素源は、有機系アルコキシチタン化合物又は有機系アルコキシケイ素化合物などの有機系アルコキシ金属化合物に比べてハンドリングが容易である。更には安価であることから、無機系チタン塩及び無機系ケイ素化合物はより工業的な使用に適している。

[0023] 無機系チタン化合物として、硫酸チタン、オキシ硫酸チタン、メタチタン酸ソーダ、及び、塩化チタンからなる群の少なくとも1種を挙げることができる。より好ましい無機系チタン化合物として、硫酸チタン又はオキシ硫酸チタンの少なくともいずれか、更にはオキシ硫酸チタンを挙げることができる。

[0024] 無機系ケイ素化合物として、珪酸ソーダ、シリカゾル、ヒュームドシリカ、及びホワイトカーボンからなる群の少なくとも1種を挙げることができる。アルカリ金属水酸化物の水溶液に溶解させることが比較的容易であるため、無機系ケイ素化合物は珪酸ソーダ、又はシリカゾルの少なくともいずれかであることが好ましく、珪酸ソーダであることが更に好ましい。

[0025] アルカリ金属水酸化物として、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウムからなる群の少なくとも1種を挙げることができる。安価であるため、アルカリ金属水酸化物は水酸化ナトリウム、又は水酸化カリウム

の少なくともいずれかであることが好ましく、水酸化ナトリウムであることが好ましい。

[0026] 水は、各原料を水溶液とした場合に含まれる水分であってもよく、各原料とは別に水を混合してもよい。

[0027] ゲル工程では、無機系チタン化合物、無機系ケイ素化合物、水、およびアルカリ金属水酸化物を混合することにより、無定形のシリコチタネートゲル（以下、単に「シリコチタネートゲル」ともいう。）が生じる。無機系チタン化合物、無機系ケイ素化合物、水、および、アルカリ金属水酸化物は、以下の混合モル比となるように混合することが好ましい。

Si / Ti モル比 0.5 以上、2.0 以下

$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti}$ モル比 20 以上、150 以下

M / Ti モル比 1.0 以上、5.0 以下

（Mは、Li、Na、及びKの群から選ばれる1種のアルカリ金属であり、MはNaであることが好ましい）

[0028] 更に混合モル比は以下の割合であることがより好ましい。

Si / Ti モル比 1.0 以上、2.0 以下

$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti}$ モル比 20 以上、150 以下

M / Ti モル比 1.0 以上、5.0 以下

（Mは、Li、Na、及びKの群から選ばれる1種のアルカリ金属であり、MはNaであることが好ましい）

[0029] Si / Ti モル比は、0.5 以上、2.0 以下であればよく、好ましくは0.8 以上、1.7 以下、より好ましくは1.0 以上、1.5 以下である。 Si / Ti モル比が0.5 以上、2.0 以下であることで、シリコチタネート組成物が効率よく得られる。

[0030] $\text{H}_2\text{O} / \text{Ti}$ モル比は、20 以上、150 以下、更には40 以上、100 以下であることが好ましい。 $\text{H}_2\text{O} / \text{Ti}$ モル比が20 以上であることで、得られるシリコチタネートゲルの粘度が下がり攪拌しやすくなる。 $\text{H}_2\text{O} / \text{Ti}$ モル比が150 以下であることで、シリコチタネート組成物の収率が高くなり

やすい。

- [0031] M/Ti モル比は、1.0 以上、5.0 以下、更には 1.5 以上、4.5 以下、また更には 2.5 以上、4.5 以下であることが好ましい。混合物の M/Ti モル比が 1.0 以上、5.0 以下であることで、シリコチタネート組成物が効率よく得られる。
- [0032] シリコチタネートゲルは、ニオブ、タンタル、バナジウム、アンチモン、マンガン、銅、及び、鉄からなる群より選ばれる少なくとも 1 種（以下、「ドーピング金属」とする。）、を含むことが好ましい。ドーピング金属を含むシリコチタネートゲルから得られるシリコチタネート組成物は、Cs 及び Sr の吸着特性がより高くなる。得られるシリコチタネート組成物の Cs 及び Sr の吸着特性がより高くなるため、特に好ましいドーピング金属として、ニオブを挙げることができる。
- [0033] ドーピング金属を含むシリコチタネートゲルは、無機系チタン化合物、無機系ケイ素化合物、水、アルカリ金属水酸化物及びドーピング金属源を混合する方法、又は、シリコチタネートゲルにドーピング金属源を添加する方法、の少なくともいずれかの方法で得られる。
- [0034] ドーピング金属源は、ドーピング金属を含む金属、合金及び化合物からなる群の少なくとも一種であることが好ましい。ドーピング金属を含む化合物として、ドーピング金属を含む水酸化物、塩化物、硝酸塩及び硫酸塩からなる群の少なくとも一種が挙げられる。シリコチタネート組成物の Cs の吸着特性がより向上するため、ドーピング金属源は、ドーピング金属を含む化合物、更にはドーピング金属を含む水酸化物又は硝酸塩の少なくともいずれか、また更にはドーピング金属の水酸化物を挙げることができる。
- [0035] シリコチタネートゲルに含まれるドーピング金属は、ドーピング金属のチタンに対するモル比（以下、「 M_{doping}/Ti モル比」ともいう。）で、0.01～1.5 であることが好ましい。 M_{doping}/Ti モル比がこの範囲であることで、Cs 及び Sr の吸着に寄与しない副生物の生成が低減され、Cs 及び Sr の吸着特性が向上する。

- [0036] シリコチタネートゲルに種晶を混合することが好ましい。シリコチタネートゲルに種晶を混合することで、より短時間でシリコチタネートゲルが結晶化する。種晶は結晶性シリコチタネートであればよく、例えば、シチナカイト構造のシリコチタネートを挙げることができる。シリコチタネートゲルに対する種晶の量は、0.5重量%以上、10重量%以下、更には0.5重量%以上、5重量%以下であることが好ましい。
- [0037] 当該シリコチタネートゲルを結晶化することでシリコチタネート組成物が得られる。
- [0038] 結晶化工程では、無機系チタン化合物、無機系ケイ素化合物、水、およびアルカリ金属水酸化物を混合することにより得られるシリコチタネートゲルを結晶化する。すなわち、本発明の製造方法では、危険物又は劇物に該当しないケイ素源及びチタン源を使用するだけでなく、構造指向剤を使用しない。構造指向剤は、通常、高価な化合物である。構造指向剤を使用しない本発明の製造方法により、より安価にシリコチタネート組成物を製造することができる。
- [0039] 結晶化温度は150℃以上、230℃以下であればよく、好ましくは160℃以上、220℃以下、より好ましくは170℃以上、200℃以下である。結晶化温度が150℃以上であれば、得られるシリコチタネートの結晶性が高くなりやすい。230℃以下であれば汎用の反応容器等を使用するのに十分な温度となる。
- [0040] 結晶化時間は24時間以上、120時間以下であればよい。結晶化時間が24時間以上であれば得られるシリコチタネート組成物に含まれるシリコチタネートの結晶性が高くなりやすい。一方、120時間以下であれば、十分なCs又はSrの吸着特性を有するシリコチタネート組成物が得られる。
- [0041] 本発明の製造方法の結晶化工程において、シリコチタネートゲルを結晶化することでシリコチタネート組成物を得ることができる。さらに本発明の製造方法は結晶化で得られた結晶化物であるシリコチタネート組成物を冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥する各工程をいずれか1種以上を含んでいてもよい。

- [0042] 結晶化したシリコチタネート組成物を冷却する場合は、特に限定する冷却条件は無いが、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱炉冷却、または加熱炉より取り出し強制又は放冷することが挙げられる。
- [0043] 結晶化したシリコチタネート組成物をろ過する場合は、任意のろ過方法で行うことができる。例えば、ヌッチェを用いるろ過方法、又はベルトフィルター等のフィルターを用いるろ過方法を挙げることができる。フィルター等を用いるろ過方法では、当該フィルターは $1\mu\text{m}$ 程度の目開きのものを用いることが好ましい。
- [0044] 結晶化したシリコチタネート組成物を洗浄する場合は、当該シリコチタネート組成物に対して5倍～10倍の重量の純水を洗浄水として用いることができる。また更には、当該純水を 60°C ～ 90°C の温水とし、これを洗浄水として用いることが好ましい。この洗浄水と、当該シリコチタネート組成物とを混合することで洗浄する方法が挙げられる。
- [0045] 結晶化したシリコチタネート組成物を乾燥する場合は、当該シリコチタネート組成物を大気中で、 50°C 以上、 120°C 以下、更には 70°C 以上、 90°C 以下で乾燥することが挙げられる。乾燥後、シリコチタネート組成物が凝集している場合は乳鉢、粉碎機などで適宜解砕すればよい。
- [0046] 結晶化後にこれらの工程を経ることで、シリコチタネート組成物を粉末とすることができる。
- [0047] 本発明の製造方法で得られるシリコチタネート組成物は、シチカナイト構造を有するシリコチタネートを含み、 C_s の吸着量が大きい。更には、シリコチタネート組成物は海水成分共存下で S_r 吸着量及び C_s の吸着量が大きく、また選択的に S_r を吸着する効果を有する。
- [0048] シチナカイト構造を有するシリコチタネート（以下、「S型シリコチタネート」ともいう。）とは、E. V. Sokolova他, Sov. Phys. Dokl. 34, 583 (1989)（以下、「参考文献1」とする。）
、M. J. Bueger他, W. A. Dollase, Z. KRISTALLOGR., 125, 92 (1967)（以下、「参考文献2」とする。）

）、又はAmerican Mineralogist Crystal Structure Database (<http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>、検索日：2014年7月1日以下、「参照HP」とする。）におけるsilitinakititeのいずれかに記載された粉末X線回折（以下、「XRD」とする。）ピークで特定されるXRDピークを有する結晶性シリコチタネートである。

[0049] 本発明のシリコチタネート組成物における、チタンに対するケイ素のモル比は、0.2以上、1.5以下、更には0.5以上、1.0以下、また更には0.6以上、0.8以下であることが好ましい。

[0050] 本発明のシリコチタネート組成物における、チタンに対するアルカリ金属のモル比は、0.5以上、4.0以下、更には1.0以上、2.1以下、また更には1.0以上、1.7以下であることが好ましい。

[0051] 本発明のシリコチタネート組成物は、ニオブ、タンタル、バナジウム、アンチモン、マンガン、銅、及び、鉄からなる群より選ばれる少なくとも1種（以下、「ドーパ金属」とする。）を含有することが好ましく、特にニオブを含有することが好ましい。ドーパ金属を含有することで、シリコチタネート組成物のCsの吸着性能が向上する。

[0052] 本発明のシリコチタネート組成物に含まれるドーパ金属は、Tiに対するドーパ金属のモル比で0.01～1.5、更には0.01～1.2であることが好ましい。Tiに対するドーパ金属のモル比（ M_{dope}/Ti モル比）がこの範囲であることで、Csに対する吸着性能が向上する。好ましい範囲として、更には0.2以上、1.2以下が挙げられる。

[0053] 本発明のシリコチタネート組成物は、平均粒径が4.0 μm 以上、20 μm 以下であることが好ましく、更には、8.0 μm 以上、20 μm 以下であることが好ましい。

[0054] 本発明のシリコチタネート組成物は、その粒径分布の累積曲線において、粒径10 μm での累積値が90%以下であることが好ましく、更には60%以下であることが好ましい。

[0055] ここで、シリコチタネート組成物に係わる「平均粒径」とは、体積基準で表される粒径分布の累積曲線が中央値（メディアン径；累積曲線の50%に対応する粒径）である粒と同じ体積の球の直径をいい、レーザー回折法による粒径分布測定装置によって測定することができる。

[0056] 本発明のシリコチタネート組成物の粒径は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以下であることが挙げられる。さらに、各粒径の体積頻度は比較的均一になりやすい。そのため、本発明のシリコチタネート組成物の粒径分布はモノモーダルではない粒径分布、更にはマルチモーダルの粒径分布となりやすく、また、全ての粒径の粒子の体積頻度は5%以下となりやすい。

[0057] 本発明のシリコチタネート組成物は、このような特徴を有する粒子である。このような特徴を有する粒子の状態も C_s 又は S_r の少なくともいずれかの吸着特性の向上に寄与していると考えられる。

[0058] 本発明のシリコチタネート組成物は、高い C_s の吸着特性を有する。本発明のシリコチタネート組成物の C_s の分配係数（以下、「 $K_{d(C_s)}$ 」とする。）として、 $100,000\text{mL/g}$ 以上、更には $200,000\text{mL/g}$ 以上、また更には $1,000,000\text{mL/g}$ を挙げることができる。

[0059] 本発明のシリコチタネート組成物は、高い S_r の吸着特性を有することが好ましい。本発明のシリコチタネート組成物は S_r の分配係数（以下、「 $K_{d(S_r)}$ 」とする。）として、 $3,000\text{mL/g}$ 、更には $10,000\text{mL/g}$ 以上、また更には $20,000\text{mL/g}$ 以上であることが好ましい。

[0060] 本発明において、分配係数（ K_d ）とは、吸着剤を用いて金属イオン含有被処理媒体（以下、単に「被処理媒体」ともいう。）に対して金属イオンの吸着処理を行った際の、当該吸着剤の吸着特性の指標であり、以下の式（1）から求めることができる。

$$K_d = (C_0 - C) / C \times V / m \quad (1)$$

K_d : 分配係数 (mL/g)

C_0 : 吸着処理前の被処理媒体中の金属イオン濃度 (ppm)

C : 吸着平衡時の被処理媒体中の金属イオン濃度 (ppm)

V : 被処理媒体の体積 (mL)

m : 吸着剤の重量 (g)

[0061] 例えば、吸着剤としてシリコチタネート組成物、被処理媒体としてCs含有水溶液を使用して、当該水溶液に対してCs吸着処理を行う場合、シリコチタネート組成物のCsの吸着特性を、上記(1)式において以下の値を用いて、Csの分配係数として求めることができる。

$K_{d(Cs)}$: Csの分配係数 (mL/g)

C_0 : 吸着処理前のCs含有水溶液中の金属イオン濃度 (ppm)

C : 吸着平衡時のCs含有水溶液中の金属イオン濃度 (ppm)

V : Cs含有水溶液の体積 (mL)

m : シリコチタネート組成物の重量 (g)

[0062] 同様な方法により、ストロンチウムの分配係数 ($K_{d(Sr)}$)、カルシウムの分配係数 (以下、「 $K_{d(Ca)}$ 」とする。)、及びマグネシウムの分配係数 (以下、「 $K_{d(Mg)}$ 」とする。)を求めることができる。

[0063] 本発明のシリコチタネート組成物は、シリコチタネート組成物と無機バインダーを含む成形体であることが好ましい。成形体であることにより、本発明のシリコチタネート組成物は強度が向上し、特に耐摩耗性に優れる。このため、例えば、被処理媒体として液体を用い、本発明のシリコチタネート組成物成形体を含む吸着剤の充填層に連続的に流通させて、Cs及びSrの吸着処理を行っても成形体の磨耗が抑制されるため、吸着剤を長期間使用することができる。

[0064] 本発明のシリコチタネート組成物が成形体である場合、成形体が含有する好ましい無機バインダーとして粘土、シリカゾル、アルミナゾル、及び、ジルコニアゾルからなる群の少なくとも1種を挙げることができる。更には、好ましい無機バインダーとして粘土を挙げることができる。また更には、好ましい粘土としてカオリン、セピオライト、及びアパタルジャイトからなる

群の少なくとも1種を挙げることができる。

[0065] 本発明のシリコチタネート組成物が成形体である場合、その形状は球状、略球状、楕円状、円柱状、多面体状及び不定形からなる群の少なくとも一種の形状であることが好ましい。

[0066] 本発明のシリコチタネート組成物が成形体である場合、その大きさは0.1 mm以上、かつ、2.0 mm以下の径を有することが好ましい。

[0067] 本発明のシリコチタネート組成物が成形体である場合、本発明のシリコチタネート組成物と無機バインダーを混練した後、混練物を成形する成形工程、及び、成形工程で得られる成形体を焼成する焼成工程を含む製造方法により、シリコチタネート組成物成形体を得ることができる。

[0068] 成形工程において、混練物の成形性を改善するために適宜成形助剤、又は水の少なくともいずれかを使用することができる。好ましい成形助剤として、カルボキシメチルセルロースを挙げることができる。

[0069] 焼成工程において、成形体を焼成する温度として、100℃以上、400℃以下を挙げることができる。焼成温度が100℃以上であることで、得られる成形体の強度がより向上する。焼成温度が400℃以下であれば、得られる成形体の強度が十分となる。

[0070] 本発明のシリコチタネート組成物は、Csの吸着剤として使用することができる。本発明のシリコチタネート組成物をCsの吸着剤として使用する場合、当該吸着剤はシリコチタネート組成物を含んでいればよく、シリコチタネート組成物粉末、又はシリコチタネート組成物成形体の少なくともいずれかで含んでいればよい。更には、本発明のCs吸着剤は、イオン交換樹脂、粘土鉱物、ゼオライト、フェロシアン化合物、及び金属有機錯体からなる群の少なくとも1種を含んでいてもよい。

[0071] 本発明のシリコチタネート組成物は、Srの吸着性能に優れることから、Srの吸着剤としても使用することができる。

[0072] 本発明のシリコチタネート組成物をCs又はSrの少なくともいずれかの吸着方法に用いる場合、当該シリコチタネート組成物とCs又はSrの少な

くともいずれかを含む被処理媒体を接触させればよい。被処理媒体として、液体、又は固体の少なくともいずれかを挙げることができ、例えば、土壌、廃棄物、海水、又は地下水を挙げることができる。

[0073] なお、シリコチタネート組成物と被処理媒体とを24時間以上接触させた状態を、吸着平衡時とすればよい。

[0074] 本発明のシリコチタネート組成物は、Cs以外の1種類以上の金属イオンを含有する被処理媒体と接触させても選択的にCsを吸着する。そのため、本発明のシリコチタネート組成物はCsを含有する被処理媒体だけでなく、Cs以外の1種以上の金属イオンを含有する被処理媒体に対しても、Csの吸着処理に用いることができる。

[0075] 被処理媒体は、Csを含む2種以上の金属イオンを含有する水溶液であることが好ましい。Csを含む2種以上の金属イオンを含有する水溶液に対するCsの K_d が高いことで、本発明のシリコチタネート組成物のCsの選択吸着能が高くなる。Csを含む2種以上の金属イオンを含有する水溶液としては、Csの他に、Na、Mg、Ca、K、及びSrからなる群のいずれか2種以上を含有する水溶液、例えば、海水や模擬海水を挙げることができる。

[0076] 本発明のシリコチタネート組成物を用いたCs又はSrの少なくともいずれかの吸着方法において、シリコチタネート組成物と被処理媒体を含む系の温度は、 -30°C 以上、かつ、 60°C 以下、更には 0°C 以上、かつ、 50°C 以下、また更には 10°C 以上、かつ、 30°C 以下、また更には 20°C 以上、かつ、 30°C 以下を挙げることができる。系の温度が上記の範囲であれば、本発明のシリコチタネート組成物は十分なCs及びSr吸着特性を有する。

[0077] 本発明のシリコチタネート組成物は、Cs及びSrを含有する被処理媒体と接触させても、Cs及びSrの両方を吸着する。更には、本発明のシリコチタネート組成物はCs及びSr以外の1種類以上の金属イオンを含有する被処理媒体と接触させても選択的にCs及びSr両方を吸着する。そのため、本発明のシリコチタネート組成物はCs及びSrを含有する被処理媒体だけで

なく、 C_s 及び S_r 以外の 1 種以上の金属イオンを含有する被処理媒体に対しても用いることができる。

[0078] 本発明のシリコチタネート組成物は C_s 又は S_r の少なくともいずれかの吸着剤として使用することができる。

[0079] 本発明のシリコチタネート組成物は C_s 又は S_r の少なくともいずれかの吸着方法に用いることができる。

[0080] 本発明の製造方法で得られるシリコチタネート組成物は、S 型シリコチタネートを含んでいればよい。さらに、本発明の製造方法で得られるシリコチタネート組成物は、S 型シリコチタネートのみからなってもよく、S 型シリコチタネート、及びニオブを含有し、なおかつ、少なくとも $2\theta = 27.8 \pm 0.5^\circ$ 及び $2\theta = 29.4 \pm 0.5^\circ$ に回折ピークを有するシリコチタネート組成物（以下、「シリコチタネート組成物 A」ともいう。）であってもよく、更には、S 型シリコチタネート、及びニオブを含有し、なおかつ、少なくとも $2\theta = 8.8 \pm 0.5^\circ$ 、 $2\theta = 10.0 \pm 0.5^\circ$ 及び $2\theta = 29.6 \pm 0.5^\circ$ からなる群の 2 以上に回折ピークを有するシリコチタネート組成物（以下、「シリコチタネート組成物 B」ともいう。）であってもよい。

[0081] 本明細書において、 2θ は、 $Cu K\alpha$ 線（波長 $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ）を線源とした粉末 X 線回折パターンにおける X 線回折角の値（ $^\circ$ ）である。

[0082] 本発明の製造方法で得られるシリコチタネート組成物が、S 型シリコチタネートのみである場合、結晶化工程において、以下のモル比を有するシリコチタネートゲルを結晶化することが好ましい。

Si / Ti モル比 0.5 以上、2.0 以下

H_2O / Ti モル比 20 以上、150 以下

M / Ti モル比 1.0 以上、5.0 以下

M_{dope} / Ti モル比 0 以上、0.36 未満

[0083] 結晶化工程において、このような混合モル比を有するシリコチタネートゲルを結晶化することで、S 型シリコチタネートを含むシリコチタネートを得

ることができる。

[0084] 本発明のS型シリコチタネートのみからなる組成物の M_{dope}/Ti モル比は、0以上、0.35未満である。組成物の M_{dope}/Ti モル比が0以上、0.35未満であることで、高い C_s 及び S_r 吸着性能を兼ね備える。特に高い C_s 吸着性能を有することから、当該組成物の M_{dope}/Ti モル比は0.20以上、0.35未満であることが好ましい。また更には、特に高い C_s 吸着性能を有することから、ドーブ金属はニオブ(Nb)であることが好ましい。

[0085] 本発明のS型シリコチタネートのみからなる組成物の Si/Ti モル比は、0.2以上、かつ、2.0以下、更には0.2以上、かつ、1.5以下、また更には0.5以上、かつ、1.0以下、また更には0.6以上、かつ、0.8以下であることが好ましい。組成物の Si/Ti モル比が0.2以上、かつ、2.0以下であることで、当該組成物はより高い C_s 吸着性能を有する。

[0086] 本発明のS型シリコチタネートのみからなる組成物の M/Ti モル比は、0.5以上、4.0以下、更には1.0以上、4.0以下、また更には1.0以上、2.0以下、また更には1.0以上、1.5以下であることが好ましい。組成物の M/Ti モル比が0.5以上、4.0以下であることで、当該組成物はより高い C_s 吸着性能を有する。

[0087] 本発明の製造方法で得られるシリコチタネート組成物がシリコチタネート組成物Aである場合、結晶化工程において、以下のモル比を有するシリコチタネートゲルを結晶化することが好ましい。

Si/Ti モル比 0.5以上、2.0以下

H_2O/Ti モル比 20以上、100以下、好ましくは50以上、100以下、さらに好ましくは50以上、90以下

M/Ti モル比 1.0以上、5.0以下

Nb/Ti モル比 0.36以上、0.65以下、好ましくは0.36以上、0.55以下

[0088] 結晶化工程において、このような混合モル比を有するシリコチタネートゲルを結晶化することで、シリコチタネート組成物Aを得ることができる。

[0089] シリコチタネート組成物Aは、S型シリコチタネート、及びニオブを含有し、なおかつ、少なくとも $2\theta = 27.8 \pm 0.5^\circ$ 、及び $2\theta = 29.4 \pm 0.5^\circ$ に回折ピークを有する。当該回折ピークを有するシリコチタネート組成物は、より高い S_r の吸着特性を有する。

[0090] シリコチタネート組成物Aは、当該組成物中にニオブを含有していれば、ニオブの状態は特に限定されない。例えば、ニオブはニオブ含有化合物、更にはニオブ酸塩、ニオブシリケート、ニオブチタネート及びNb-Si-Ti系酸化物からなる群のいずれかであってもよい。また、S型シリコチタネートにニオブが含まれていてもよい。

[0091] シリコチタネート組成物Aは、少なくとも表3に示す 2θ 、及び、XRDピーク強度比を有することが好ましい。シリコチタネート組成物Aが、このような 2θ 、及び、XRDピーク強度比を有することにより、本発明のシリコチタネート組成物が、より高い S_r の吸着特性を有する。

[0092] [表3]

X線回折角 2θ [$^\circ$]	XRDピーク強度比
11.3 ± 0.5	100
27.8 ± 0.5	30以上、70以下
29.4 ± 0.5	30以上、70以下

[0093] なお、表3におけるXRDピーク強度比とは、 $2\theta = 11.3 \pm 0.5$ のピーク強度を100とした場合、当該XRDピーク強度に対する各 2θ におけるXRDピークの強度の相対値である。

[0094] シリコチタネート組成物Aは、 $2\theta = 27.8 \pm 0.5^\circ$ 及び $2\theta = 29.4 \pm 0.5^\circ$ に回折ピークを有する結晶性物質（以下、「結晶性物質A」ともいう。）と、S型シリコチタネートを含むシリコチタネート組成物であることが好ましい。ここで、結晶性物質Aとして、S型シリコチタネート以

外の結晶性シリコチタネート、チタン酸塩、ニオブ酸塩、ケイ酸塩、ニオブシリケート、ニオブチタネート、及びNb—Si—Ti系酸化物からなる群の少なくとも1種を挙げることができ、好ましくはS型シリコチタネート以外の結晶性シリコチタネート、更に好ましくはヴィノグラドバイト構造を有するシリコチタネート（以下、「V型シリコチタネート」ともいう。）を挙げることができる。

[0095] なお、V型シリコチタネートは、American Mineralogist Crystal Structure Database (<http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>、検索日：2015年3月20日)におけるvinogradoviteに相当するXRDピークを有する結晶性シリコチタネートである。V型シリコチタネートは、少なくとも $2\theta = 27.8 \pm 0.5^\circ$ 及び $2\theta = 29.4 \pm 0.5^\circ$ に特徴的なXRDピークを有する。

[0096] シリコチタネート組成物AがS型シリコチタネートと、S型シリコチタネート以外の結晶性シリコチタネート（以下、「非S型シリコチタネート」ともいう。）を含む場合、シリコチタネート組成物Aは、S型シリコチタネートと非S型シリコチタネートを含んでいればよく、S型シリコチタネートと非S型シリコチタネートとの混合物、又は、S型シリコチタネートと非S型シリコチタネートの混晶からなるシリコチタネートの少なくともいずれかであればよい。

[0097] シリコチタネート組成物AのNb/Tiモル比は、0.35以上、0.60以下である。より高いSr吸着性能を有することから、Nb/Tiモル比は0.35以上、0.50以下であることが好ましい。

[0098] シリコチタネート組成物AのM/Tiモル比は、0.50以上、4.0以下、更には0.50以上、かつ、3.0以下、また更には1.36以上、3.0以下であることが好ましい。シリコチタネート組成物AのM/Tiモル比が0.50以上、4.0以下であることで、当該シリコチタネート組成物はより高いSr吸着性能を有する。

[0099] シリコチタネート組成物AのSi/Tiモル比は、0.40以上、2.0以下、更には0.50以上、1.8以下、また更には0.74以上、1.2以下であることが好ましい。シリコチタネート組成物AのSi/Tiモル比が0.40以上、2.0以下であることで、シリコチタネート組成物Aはより高いSr吸着性能を有する。

[0100] 本発明の製造方法で得られるシリコチタネート組成物がシリコチタネート組成物Bである場合、結晶化工程において、以下のモル比を有するシリコチタネートゲルを結晶化することが好ましい。

Si/Tiモル比 0.5以上、2.0以下

H₂O/Tiモル比 100超、150以下

M/Tiモル比 1.0以上、5.0以下

Nb/Tiモル比 0.36以上、0.65以下

または、

Si/Tiモル比 0.5以上、2.0以下

H₂O/Tiモル比 20以上、150以下、好ましくは50以上、150以下

M/Tiモル比 1.0以上、5.0以下

Nb/Tiモル比 0.65超、1.5以下、好ましくは0.65超、1.2以下

[0101] 結晶化工程において、このような混合モル比を有するシリコチタネートゲルを結晶化することで、シリコチタネート組成物Bとなる。

[0102] シリコチタネート組成物Bは、S型シリコチタネート、及びニオブを含有し、なおかつ、少なくとも $2\theta = 8.8 \pm 0.5^\circ$ 、 $2\theta = 10.0 \pm 0.5^\circ$ 、及び $2\theta = 29.6 \pm 0.5^\circ$ からなる群の2以上に回折ピークを有する。当該回折ピークを有するシリコチタネート組成物は、より高いSrの吸着性能を有する。

[0103] シリコチタネート組成物Bは、当該組成物中にニオブを含有していれば、ニオブの状態は特に限定されない。例えば、ニオブはニオブ含有化合物、更

にはニオブ酸塩、ニオブシリケート、ニオブチタネート及びNb-Si-Ti系酸化物からなる群のいずれかであってもよい。また、S型シリコチタネートにニオブが含まれていてもよい。

[0104] シリコチタネート組成物Bは、少なくとも表4に示す 2θ 、及び、XRDピーク強度比を有することが好ましい。シリコチタネート組成物Bが、このような 2θ 、及び、XRDピーク強度比を有することにより、本発明のシリコチタネート組成物が、より高いSrの吸着特性を有する。

[0105] [表4]

X線回折角 2θ [°]	XRDピーク強度比
8.8 ± 0.5	5以上、20以下
10.0 ± 0.5	5以上、20以下
11.3 ± 0.5	100
29.6 ± 0.5	5以上、40以下

[0106] なお、表4におけるXRDピーク強度比とは、 $2\theta = 11.3 \pm 0.5$ のピーク強度を100とした場合、当該XRDピーク強度に対する各 2θ におけるXRDピークの強度の相対値である。

[0107] シリコチタネート組成物Bは、 $2\theta = 8.8 \pm 0.5^\circ$ 、 $2\theta = 10.0 \pm 0.5^\circ$ 、及び $2\theta = 29.6 \pm 0.5^\circ$ からなる群の2以上に回折ピークを有する結晶性物質（以下、「結晶性物質B」ともいう。）と、S型シリコチタネートとを含むシリコチタネート組成物であることが好ましい。ここで、結晶性物質Bとして、S型シリコチタネート以外の結晶性シリコチタネート、チタン酸塩、ニオブ酸塩、ケイ酸塩、ニオブシリケート、ニオブチタネート、及びNb-Si-Ti系酸化物からなる群の少なくとも1種を挙げることができ、好ましくはニオブ酸塩又はケイ酸塩の少なくともいずれか、更に好ましくはニオブ酸塩を挙げることができる。

[0108] ここで、前記のXRDピークを有していれば、結晶性物質Bは2以上の化合物であってもよく、2以上のニオブ酸塩であることが好ましい。

- [0109] 結晶性物質Bがニオブ酸塩を含む場合、シリコチタネート組成物Bに含まれるニオブ酸塩の組成は、 $\text{Na}_x\text{Nb}_y\text{O}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ここで $x = 1 \sim 20$ 、 $y = 1 \sim 30$ 、 $z = 5 \sim 80$ 、 $n = 10 \sim 100$ ）が挙げられる。
- [0110] シリコチタネート組成物BのNb/Tiモル比として、例えば、0.35以上、0.60未満、または、0.60以上、1.5以下が挙げられる。シリコチタネート組成物BのNb/Tiモル比が上記の範囲であることで、より高いCs、及びSr吸着性能を有する。シリコチタネート組成物BのNb/Tiモル比は0.35以上、1.20以下であることが好ましい。
- [0111] シリコチタネート組成物BのM/Tiモル比は、0.50以上、4.0以下、更には0.50以上、3.0以下、また更には1.1以上、2.5以下であることが好ましい。シリコチタネート組成物BのM/Tiモル比が0.50以上、4.0以下であることで、シリコチタネート組成物Bはより高いCs、及びSr吸着性能を有する。
- [0112] シリコチタネート組成物BのSi/Tiモル比は、0.40以上、2.0以下、更には0.50以上、1.8以下、また更には0.74以上、1.6以下であることが好ましい。シリコチタネート組成物BのSi/Tiモル比が0.40以上、2.0以下であることで、シリコチタネート組成物Bはより高いCs、及びSr吸着性能を有する。

発明の効果

- [0113] 本発明のシリコチタネート組成物は、Csの吸着性能が非常に高い。また更にはSrの吸着性能が高い。
- [0114] 本発明のS型シリコチタネートのみからなる組成物は、特にCsの吸着性能が高い。本発明のS型シリコチタネートのみからなる組成物は、特に海水のような複数の金属イオンを含有する被処理媒体から選択的にCsを吸着することができる。また、本発明のS型シリコチタネートのみからなる組成物は微量のCsを含有する被処理媒体から効率よくCsを吸着することができる。
- [0115] シリコチタネート組成物Aは、特にSrの吸着性能が高い。シリコチタネ

ート組成物Aは、特に海水のような複数の金属イオンを含有する被処理媒体から選択的にS_rを吸着することができる。また、シリコチタネート組成物Aは微量のS_rを含有する被処理媒体から効率よくS_rを吸着することができる。

[0116] シリコチタネート組成物Bは、特にC_s、及びS_rの吸着性能が高い。シリコチタネート組成物Bは、特に海水のような複数の金属イオンを含有する被処理媒体から選択的にC_s、及びS_rを吸着することができる。また、シリコチタネート組成物Bは微量のS_rを含有する被処理媒体から効率よくC_s、及びS_rを吸着することができる。

[0117] 本発明の製造方法により、一般的で、入手が容易な無機系チタン化合物、及び無機系ケイ素化合物を用いて、安全に生産することができ、且つ汎用のオートクレーブが使用できる。

[0118] さらに、本発明の製造方法では、劇薬や危険物である有機系アルコキシチタン化合物又は有機系アルコキシケイ素化合物などの有機系アルコキシ金属化合物を使用せずに、構造指向剤も必要としない。これにより、より製造コストが安価であるため、本発明の製造方法は、より工業的な製造方法である。

[0119] また、本発明の製造方法により得られるシリコチタネート組成物は、S_r及びC_sに対選択的な吸着特性を有する。

図面の簡単な説明

[0120] [図1]実施例1で得られたシリコチタネートゲルのXRD図を示す。

[図2]実施例1のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図3]実施例2のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図4]実施例3のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図5]実施例4のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図6]比較例2の生成物のXRD図を示す。

[図7]実施例5のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図8]実施例5のシリコチタネート組成物の粒径分布及びその累積曲線を示す

。(実線：粒径分布の頻度、破線：粒径分布の累積頻度)

[図9]実施例5のシリコチタネート組成物のSEM観察像を示す。

[図10]実施例6のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図11]実施例7のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図12]実施例8のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図13]比較例3のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図14]比較例3のシリコチタネート組成物の粒径分布及びその累積曲線を示す。(実線：粒径分布の頻度、破線：粒径分布の累積頻度)

[図15]実施例9のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図16]実施例10のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図17]実施例11のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図18]実施例12のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図19]実施例13のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図20]実施例14のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図21]実施例15のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図22]実施例16のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図23]実施例17のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図24]実施例18のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

[図25]実施例19のシリコチタネート組成物のXRD図を示す。

実施例

[0121] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0122] (粉末X線回折測定)

一般的なX線回折装置(商品名：MXP3HF型X線回折計、マックスサイエンス社製)を使用して試料のXRDパターンを測定した。測定条件は以下のとおりとした。

線源 : CuK α 線($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)

測定モード : ステップスキャン

スキャン条件： 毎秒0.04°
 発散スリット： 1.00deg
 散乱スリット： 1.00deg
 受光スリット： 0.30mm
 計測時間： 3.00秒
 測定範囲： $2\theta = 5.0^\circ \sim 60.0^\circ$

得られたXRDパターンと、参考文献1、参考文献2、又は参照HPに記載されたシチナカイト構造のシリコチタネートのXRDピークとを比較することで、シチナカイト構造の同定を行った。

[0123] (シリコチタネート組成物の組成分析)

結晶化物の組成分析は一般的なICP法により測定した。測定には、一般的なICP-AES（装置名：OPTIMA3000DV、PERKIN-ELMER社製）を使用した。

[0124] (Sr、Csイオン濃度の測定)

被処理媒体として、Cs、又はSrの少なくともいずれかを含有し、海水成分を模した金属イオン含有水溶液（以下、「模擬海水」ともいう。）を調製し、当該水溶液に対して吸着処理を行った。水溶液中のSrイオン濃度は適宜、希釈してICP法により測定した。測定には、一般的なICP-AES（装置名：OPTIMA3000DV、PERKIN-ELMER社製）を使用した。Ca、Mg、Na、及び、Kも同様の方法で測定した。

[0125] また、水溶液中のCs濃度はICP-MASS（装置名：NEXION300S、PERKIN-ELMER社製）で測定した。

[0126] 得られた各金属濃度から、各金属のKdを計算した。

[0127] (金属の除去率)

吸着処理による各金属の除去率は以下の式（2）より求めた。

$$\text{除去率} = (C_0 - C) / C_0 \times 100 \quad (2)$$

C₀： 吸着処理前の金属イオン含有水溶液中の金属イオン濃度（ppm）

C : 吸着平衡時の金属イオン含有水溶液中の金属イオン濃度 (ppm)。

[0128] (粒径分布測定)

光散乱式粒度分布測定により、粒径分布の累積曲線を測定した。測定には、一般的な光散乱式粒子径分布測定装置 (日機装株式会社 MICROTRAC HRA MODEL : 9320-X1000) を用いた。前処理として、試料を蒸留水に懸濁させ、超音波ホモジナイザーを用いて2分間分散させた。得られた粒径分布の累積曲線から、平均粒径、及び粒径 $10\mu\text{m}$ での累積値を得た。

[0129] (粒子の観察)

一般的な走査型電子顕微鏡 (装置名 : JSM-6390LV、日本電子株式会社製) を用いて試料の粒子を観察した。

[0130] 実施例 1

ケイ酸ソーダ (SiO_2 ; 29.1 重量%) 20g、硫酸チタン水溶液 (TiO_2 ; 13.31 重量%) 46g、水酸化ナトリウム (NaOH ; 48 重量%) 50g、及び、純水 77g を混合し、以下の組成の原料混合物を得た。

$$\text{Si} / \text{Ti} \text{ モル比} = 1.31$$

$$\text{Na} / \text{Ti} \text{ モル比} = 3.3$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \text{ モル比} = 82$$

得られた原料混合物はゲル状であった。

[0131] 得られた原料混合物の一部を回収し、固液分離、温水洗浄、及び大気中、 80°C で乾燥し、粉末状の原料混合物を得た。得られた原料混合物粉末の XRD 図を図 1 に示す。図 1 より、得られた原料混合物の XRD パターンは結晶性ピークを有しておらず、これが無定形であることが分る。これより、原料混合物は無定形シリコチタネートゲルであることが確認できた。

[0132] 当該ゲル状原料混合物を攪拌しながらステンレス製オートクレーブ (商品名 : KH-02、HIRO COMPANY 製) に充填した。これを 180°C で 72 時間加熱して原料混合物を結晶化させて結晶化物を得た。

[0133] 結晶化時の圧力は0.8 MPaであり180℃での水蒸気圧に該当した。結晶化後の結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥して粉末状のシリコチタネート組成物を得た。

[0134] 得られたシリコチタネート組成物のXRD図からはシチナカイト構造以外に帰属できるピークは確認できなかった。これにより本実施例のシリコチタネート組成物はS型シリコチタネートの単相であることが確認できた。本実施例のシリコチタネート組成物のXRD図を図2に示す。

[0135] 得られたシリコチタネート組成物はSi/Tiモル比=0.68、Na/Tiモル比=1.07であった。得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表6に示す。

[0136] 実施例2

原料混合物を以下の組成となるようにしたこと以外は実施例1と同様な方法で結晶化物を得た。

$$\text{Si/Tiモル比} = 1.25$$

$$\text{Na/Tiモル比} = 3.6$$

$$\text{H}_2\text{O/Tiモル比} = 82$$

得られた原料混合物は無定形シリコチタネートゲルであり、結晶化時の圧力は0.8 MPaであった。結晶化後の結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥して粉末状のシリコチタネート組成物を得た。

[0137] 得られたシリコチタネート組成物のXRD図からはシチナカイト構造以外に帰属できるXRDピークは確認されなかった。これにより本実施例のシリコチタネート組成物はS型シリコチタネートの単相であることが確認できた。本実施例のシリコチタネート組成物のXRD図を図3に示す。

[0138] 得られたシリコチタネート組成物はSi/Tiモル比=0.75、Na/Tiモル比=1.31であった。得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表6に示す。

[0139] (Sr吸着特性の評価)

得られたシリコチタネート組成物について模擬海水からのSr選択的吸着

特性の評価を行った。Srを含有する模擬海水として、NaCl、MgCl₂、CaCl₂、Na₂SO₄、KCl及びSr標準液を用い、以下の組成を含む水溶液を調製し、測定溶液とした。

Na : 870 重量ppm (NaCl由来)

Mg : 118 重量ppm

Ca : 41 重量ppm

Na : 126 重量ppm (Na₂SO₄由来)

K : 32 重量ppm

Sr : 1 重量ppm

(ここでNaの合計の濃度は996 重量ppmである)

[0140] 1 Lの測定溶液に対し0.05 gのシリコタネート組成物を添加し、これを、25℃、800 rpm、24時間攪拌混合することで吸着特性の評価とした。なお、シリコタネート組成物は、前処理として大気中、100℃で1時間加熱した。混合後、測定溶液からシリコタネート組成物をろ別し、回収された測定溶液中のSr濃度を測定した。

[0141] 吸着特性評価後の測定溶液の各成分濃度から、上記の式(1)により $K_{d(Sr)}$ 、及び、上記の式(2)により除去率を求めた。

[0142] 吸着特性の評価後の測定溶液のSr濃度は0.52 重量ppm、カルシウム濃度は38 重量ppm、及びマグネシウム濃度は110 重量ppmであった。これより、各金属の K_d は以下のとおりであった

$K_{d(Sr)}$: 18,000 mL/g

$K_{d(Ca)}$: 1,600 mL/g

$K_{d(Mg)}$: 1,500 mL/g

[0143] また、各金属の除去率は以下のとおりであった

Sr : 48%

Ca : 7.3%

Mg : 6.8%

[0144] これより、 $K_{d(Sr)}$ は、10,000 mL/g以上であり、かつ、 $K_{d(Ca)}$

a) 及び $K_{d(Mg)}$ よりも大きかった。また、 S_r 除去率がカルシウム及びマグネシウムの除去率よりも大きく、本実施例のシリコチタネート組成物は、海水成分共存下で S_r 吸着選択性を有することが確認できた。

[0145] (C_s 吸着特性の評価)

得られたシリコチタネート組成物について模擬海水からの C_s 選択的吸着特性の評価を行った。C_s を含有する模擬海水として、NaCl、MgCl₂、CaCl₂、Na₂SO₄、KCl、及び C_s 標準液を用い、以下の組成を含む水溶液を調製し、測定溶液とした。

Na : 1740 重量 ppm (NaCl 由来)

Mg : 236 重量 ppm

Ca : 82 重量 ppm

Na : 252 重量 ppm (Na₂SO₄ 由来)

K : 64 重量 ppm

C_s : 1 重量 ppm

(ここで Na の合計の濃度は 1992 重量 ppm である)

[0146] 1 L の測定溶液に対し、0.05 g のシリコチタネート組成物を添加し、これを、25℃、800 rpm、24 時間攪拌混合した。なお、シリコチタネート組成物は、前処理として大気中、100℃で1時間加熱した。混合後、測定溶液からシリコチタネート組成物をろ別し、回収された測定溶液中の C_s 濃度を測定した。

[0147] 吸着特性の評価後の測定溶液中の C_s 濃度は 0.08 重量 ppm であった。

[0148] 吸着特性評価後の測定溶液の各成分濃度から、上記の式 (1) より $K_{d(C_s)}$)、及び、上記の式 (2) により除去率を求めた。

[0149] $K_{d(C_s)}$ は 230,000 mL/g となった。また、C_s の除去率は 92 % であった。本実施例のシリコチタネート組成物は $K_{d(C_s)}$ が 100,000 mL/g 以上であり、C_s 除去率が高い。本実施例のシリコチタネート組成物の C_s、及び S_r の吸着性能の結果を表 6 に示す。

[0150] 実施例 3

原料混合物を以下の組成となるようにしたこと以外は実施例 1 と同様な方法で結晶化物を得た。

$$\text{Si} / \text{Ti} \text{ モル比} = 1.14$$

$$\text{Na} / \text{Ti} \text{ モル比} = 4.0$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \text{ モル比} = 82$$

[0151] 得られた原料混合物は無定形シリコチタネートゲルであり、結晶化時の圧力は 0.8 MPa であった。結晶化後の結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥して粉末状のシリコチタネート組成物を得た。

[0152] 得られたシリコチタネート組成物の XRD 図からはシチナカイト構造以外に帰属できる XRD ピークは確認されなかった。これにより本実施例のシリコチタネート組成物は S 型シリコチタネートの単相であることが確認できた。本実施例のシリコチタネート組成物の XRD 図を図 4 に示す。

[0153] 得られたシリコチタネート組成物は Si / Ti モル比 = 0.72、Na / Ti モル比 = 1.25 であった。得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表 6 に示す。

[0154] 実施例 4

ケイ酸ソーダ (SiO₂; 29.1 重量%) 20 g、オキシ硫酸チタン水溶液 (TiOSO₄; 8.2 重量%) 71 g、水酸化ナトリウム (NaOH; 48 重量%) 63 g、及び、純水 41 g を混合し、以下の組成からなる無定形シリコチタネートゲルを得た。

$$\text{Si} / \text{Ti} \text{ モル比} = 1.34$$

$$\text{Na} / \text{Ti} \text{ モル比} = 3.3$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \text{ モル比} = 82$$

[0155] 得られた無定形シリコチタネートゲルに、シチナカイト構造の結晶を有するシリコチタネートを種晶として無定形シリコチタネートゲルに対して 1 重量% 添加した後、実施例 1 と同様な方法で当該ゲルを結晶化し、さらに結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥してシリコチタネート組成物を得た。

[0156] XRD測定の結果、得られたシリコチタネート組成物は表5に示すX線回折角、及び回折ピーク強度比を有することを確認した。XRDパターンを図5に示す。本実施例のシリコチタネート組成物はS型シリコチタネートの単相であることを確認した。得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表6に示す。

[0157] [表5]

回折角 2θ [°]	XRDピーク強度比
11.4	100
27.6	39

[0158] 被処理媒体としてSr及びCsを含む模擬海水を用いて、本実施例で得られたシリコチタネート組成物のSr及びCsの選択的吸着特性の評価を行った。模擬海水として、NaCl、MgCl₂、CaCl₂、Na₂SO₄、KCl、Sr標準液、及びCs標準液を用い、以下の組成を含む水溶液を調製した。

Na : 870 重量ppm (NaCl由来)

Mg : 118 重量ppm

Ca : 41 重量ppm

Na : 126 重量ppm (Na₂SO₄由来)

K : 32 重量ppm

Cs : 1 重量ppm

Sr : 1 重量ppm

(ここでNaの合計の濃度は996 重量ppmである)

[0159] 1Lの模擬海水に対し、本実施例のシリコチタネート組成物を0.05g添加し、この模擬海水を25℃、800rpmの条件下で24時間攪拌し、シリコチタネート組成物のSr、及びCs吸着特性の評価とした。なお、シリコチタネート組成物は、前処理として大気中、100℃で1時間加熱した。

[0160] 吸着特性の評価後の模擬海水中の Sr 濃度は 0.86 重量 ppm 、 Cs 濃度は 0.021 重量 ppm であった。これより、各金属の Kd は以下のとおりであった。

$$Kd_{(Cs)} : 932,000 \text{ mL/g}$$

$$Kd_{(Sr)} : 3,260 \text{ mL/g}$$

[0161] また、各金属の除去率は以下のとおりであった。

$$Cs : 98.9\%$$

$$Sr : 14\%$$

[0162] 本実施例のシリコチタネート組成物の Cs 、及び Sr の吸着性能の結果を表 6 に示す。

[0163] [表6]

	Si/Tiモル比	M/Tiモル比	$Kd_{(Cs)}$	Csの除去率 [%]	$Kd_{(Sr)}$	Srの除去率 [%]
実施例1	0.68	1.07	未測定	未測定	未測定	未測定
実施例2	0.75	1.31	230,000	92.0	18,000	48
実施例3	0.72	1.25	未測定	未測定	未測定	未測定
実施例4	0.67	1.04	932,000	98.9	3,260	14

[0164] 比較例 1

オルトケイ酸テトラエチル 9 g 、オルトチタン酸テトライソプロピル 10 g を混合した後、これを水酸化ナトリウム ($NaOH$; 48 重量%) 溶液 9 g と水 49 g の混合溶液に添加混合し、以下の組成を有する原料混合物を得た。

$$Si/Ti \text{ モル比} = 1.30$$

$$Na/Ti \text{ モル比} = 3.3$$

$$H_2O/Ti \text{ モル比} = 82$$

[0165] 得られた原料組成物はシリコチタネートゲルであった。当該シリコチタネートゲルは、エチルアルコールが 6.6 重量%、及び、イソプロピルアルコールが 7.5 重量%を副生物として含んでいた。多量のアルコールを含むため、実施例と同様なオートクレーブを用いた 180°C 加熱による結晶化はで

きなかった。

[0166] 比較例 2

硫酸チタン水溶液の代わりに酸化チタン（アナターゼ型 TiO_2 粉末）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に原料混合物、及び結晶化物を得た。得られた結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥して粉末状の生成物を得た。

[0167] 得られた粉末状の生成物の XRD 図からは酸化チタンに帰属するピークが確認され、シチナカイト構造は確認されなかった。本比較例の生成物の XRD 図を図 6 に示す。

[0168] なお、本比較例の原料混合物の XRD 図から酸化チタン（アナターゼ型 TiO_2 粉末）の XRD ピーク及び結晶性のチタン酸化物の XRD ピークが確認された。これより、本比較例の原料混合物は結晶性のチタン酸化物混合物であり、シリコチタネートゲルではないことが確認できた。

[0169] 実施例 5

ケイ酸ソーダ（ SiO_2 ；29.1 重量%）20 g、硫酸チタン水溶液（ TiO_2 ；13.31 重量%）46 g、水酸化ナトリウム（ NaOH ；48 重量%）50 g、及び、純水 77 g を混合し、以下の組成からなる無定形シリコチタネートゲルを得た。

$$\text{Si} / \text{Ti} \text{ モル比} = 1.31$$

$$\text{Na} / \text{Ti} \text{ モル比} = 3.3$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \text{ モル比} = 82$$

[0170] 得られた無定形シリコチタネートゲルに、酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）粉末 0.73 g を添加し、以下の組成の無定形シリコチタネートゲルからなる原料混合物を得た。

$$\text{Si} / \text{Ti} \text{ モル比} = 1.31$$

$$\text{Na} / \text{Ti} \text{ モル比} = 3.3$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \text{ モル比} = 82$$

$$\text{Nb} / \text{Ti} \text{ モル比} = 0.2$$

[0171] 当該原料混合物を使用したこと以外は実施例 1 と同様な方法で原料混合物

を結晶化させて結晶化物を得た。結晶化時の圧力は0.8 MPaであった。結晶化後の結晶化物を実施例1と同様な方法で、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥して粉末状のニオブ含有シリコチタネート組成物を得た。

[0172] 得られたニオブ含有シリコチタネート組成物のXRD図からはシチナカイト構造以外に帰属できるXRDピークは確認されなかった。これにより本実施例のシリコチタネート組成物はS型シリコチタネートの単相であることが確認できた。本実施例のシリコチタネート組成物のXRD図を図7に示す。

[0173] 得られたニオブ含有シリコチタネート組成物はSi/Tiモル比=0.67、Nb/Tiモル比=1.35、及び、Nb/Ti=0.16であった。得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表9に示す。

[0174] 本実施例の粒径分布の累積曲線を図8に示す。得られたニオブ含有シリコチタネート組成物の平均粒径は8.5 μm 、粒径10 μm での累積値は55%であった。

[0175] 本実施例のシリコチタネート組成物のSEM観察像を図9に示す。

[0176] (Sr吸着特性の評価)

実施例2と同様な方法で、Srの選択的吸着特性の評価を行った。吸着特性の評価後の測定溶液のSr濃度は0.50重量ppm、また、海水成分であるカルシウム濃度は39.5重量ppm、マグネシウム濃度は115重量ppmであった。これより、上記(1)式より求めた各金属のKdは以下のとおりであった。

$$K_{d(Sr)} : 20,000 \text{ mL/g}$$

$$K_{d(Ca)} : 7,600 \text{ mL/g}$$

$$K_{d(Mg)} : 5,200 \text{ mL/g}$$

[0177] また、上記(2)式より求めた各金属の除去率は以下のとおりであった。

$$Sr : 50\%$$

$$Ca : 3.6\%$$

$$Mg : 2.5\%$$

[0178] これより、 $K_{d(Sr)}$ は10,000 mL/g以上であり、またカルシウム

及びマグネシウムの K_d よりも大きかった。また、 S_r の除去率はカルシウム及びマグネシウムの除去率よりも大きく、本実施例のシリコチタネート組成物は、海水成分共存下で S_r 吸着選択性を有することが確認できた。

[0179] Nb を含有していない実施例2と比べると、 S_r の除去率が大きく、海水成分共存下で S_r 吸着選択性に優れていることが確認できた。

[0180] (セシウム吸着特性の評価)

得られたシリコチタネート組成物について、実施例2と同様な方法で、模擬海水からの C_s 選択的吸着特性の評価を行った。

[0181] 吸着特性の評価後の測定溶液中の C_s 濃度は0.011重量ppmであった。上記の式(1)より $K_d(C_s)$ は1,800,000ml/gとなった。また、 C_s の除去率は98.9%であった。本実施例のシリコチタネート組成物の C_s 、及び S_r の吸着性能の結果を表9に示す。

[0182] $K_d(C_s)$ が上記の様に、非常に大きく、除去率も大きい。

[0183] Nb 含有の無い実施例2と比べると、実施例4は海水成分共存下で S_r および C_s 除去率が大きく、ニオブ添加剤の性能効果を確認できた。

[0184] 実施例6

ケイ酸ソーダ(SiO_2 ; 29.1重量%) 20g、オキシ硫酸チタン(TiO_2 ; 16.3重量%) 72g、水酸化ナトリウム($NaOH$; 48重量%) 50g、及び、純水77gを混合し、以下の組成からなる無定形シリコチタネートゲルを得た。

$$Si/Ti \text{ モル比} = 1.34$$

$$Na/Ti \text{ モル比} = 3.3$$

$$H_2O/Ti \text{ モル比} = 82$$

[0185] 得られた無定形シリコチタネートゲルに、水酸化ニオブ($Nb(OH)_5$)粉末0.98gを添加し、以下の組成の無定形シリコチタネートゲルからなる原料混合物を得た。

$$Si/Ti \text{ モル比} = 1.34$$

$$Na/Ti \text{ モル比} = 3.3$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \text{ モル比} = 82$$

$$\text{Nb} / \text{Ti} \text{ モル比} = 0.35$$

[0186] 当該原料混合物を使用したこと以外は実施例 1 と同様な方法で原料混合物を結晶化させて結晶化物を得た。得られた結晶化物を実施例 1 と同様な方法で、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥して粉末状のニオブ含有シリコチタネート組成物を得た。

[0187] 得られたニオブ含有シリコチタネート組成物の XRD 図からはシチナカイト構造以外に帰属できる XRD ピークは確認されなかった。これにより本実施例のシリコチタネート組成物は S 型シリコチタネートの単相であることが確認できた。本実施例のシリコチタネート組成物の XRD 図を図 10 に示す。

[0188] 得られたニオブ含有シリコチタネート組成物は Si / Ti モル比 = 0.73、 Na / Ti モル比 = 1.35、及び、 $\text{Nb} / \text{Ti} = 0.33$ であった。得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表 9 に示す。

[0189] (Sr および Cs 吸着特性の評価)

得られたシリコチタネート組成物について模擬海水からの Sr および Cs 選択的吸着特性の評価を行った。NaCl、MgCl₂、CaCl₂ 及び Sr 標準液と Cs 標準液を用い、以下の組成を有する模擬海水を調製した。

Na : 996 重量 ppm

Mg : 118 重量 ppm

Ca : 41 重量 ppm

Sr : 1 重量 ppm

Cs : 1 重量 ppm

[0190] 1 L の模擬海水に対し 0.05 g のシリコチタネート組成物を添加し、これを、25℃、800 rpm、24 時間攪拌混合することで吸着特性の評価とした。

[0191] 吸着特性の評価後の模擬海水の Sr 濃度は 0.63 重量 ppm、Cs 濃度は 0.008 ppm、また、カルシウム濃度は 39.5 重量 ppm、マグネ

シウム濃度は 115 重量 ppm であった。上記の式 (1) より求めた各金属の K_d は以下のとおりであった。

$$K_{d(Sr)} : 12,000 \text{ mL/g}$$

$$K_{d(Cs)} : 2,400,000 \text{ mL/g}$$

$$K_{d(Ca)} : 5,000 \text{ mL/g}$$

$$K_{d(Mg)} : 5,200 \text{ mL/g}$$

[0192] また、上記の (2) 式より求めた各金属の除去率は以下のとおりであった。

$$Sr : 37\%$$

$$Cs : 99.2\%$$

$$Ca : 3.7\%$$

$$Mg : 2.5\%$$

[0193] 本実施例のシリコチタネート組成物の Cs 、及び Sr の吸着性能の結果を表 9 に示す。

[0194] これより、 $K_{d(Sr)}$ は 10,000 mL/g 以上であり、 $K_{d(Cs)}$ は 100,000 mL/g 以上であり、またカルシウム及びマグネシウムの K_d よりも大きく、また、 Sr および Cs の除去率がカルシウム及びマグネシウムの除去率よりも大きく、本実施例のシリコチタネート組成物は、海水成分共存下で Sr および Cs 吸着選択性を有することが確認できた。

[0195] 模擬海水の組成は異なるが、Nb を含有していない実施例 2 と比べると、 Sr および Cs の除去率が大きく、海水成分共存下で Sr および Cs 吸着選択性に優れていることが確認できた。

[0196] 実施例 7

無定形シリコチタネートゲルが以下の組成となるようにしたこと以外は実施例 4 と同様な方法で無定形シリコチタネートゲルを得た。

$$Si/Ti \text{ モル比} = 1.34$$

$$Na/Ti \text{ モル比} = 3.3$$

$$Nb/Ti \text{ モル比} = 0.2$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti モル比} = 82$$

[0197] 実施例 1 と同様な方法で無定形シリコチタネートゲルを結晶化し、さらに結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥してシリコチタネート組成物を得た。

[0198] XRD 測定の結果、得られたシリコチタネート組成物は表 7 に示す X 線回折角、及び回折ピーク強度比を有し、S 型シリコチタネートの単相であることを確認した。XRD パターンを図 11 に示す。得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表 9 に示す。

[0199] [表 7]

回折角 2θ [°]	XRD ピーク強度比
11.3	100
27.4	40

[0200] 実施例 4 と同様な方法で、S_r 及び C_s の選択的吸着特性の評価を行った。吸着特性の評価後の模擬海水中の S_r 濃度は 0.85 重量 ppm、C_s 濃度は 0.007 重量 ppm であった。これより、各金属の K_d は以下のとおりであった。

$$K_{d(C_s)} : 2,840,000 \text{ mL/g}$$

$$K_{d(S_r)} : 3,530 \text{ mL/g}$$

[0201] また、各金属の除去率は以下のとおりであった。

$$C_s : 99.3\%$$

$$S_r : 15\%$$

[0202] 本実施例のシリコチタネート組成物の C_s、及び S_r の吸着性能の結果を表 9 に示す。

[0203] 実施例 8

無定形シリコチタネートゲルが以下の組成となるようにしたこと以外は実施例 4 と同様な方法で無定形シリコチタネートゲルを得た。

$$\text{Si} / \text{Ti モル比} = 1.34$$

$$\text{Na} / \text{Ti} \text{ モル比} = 3.3$$

$$\text{Nb} / \text{Ti} \text{ モル比} = 0.35$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \text{ モル比} = 82$$

実施例 1 と同様な方法で、無定形シリコチタネートゲルを結晶化し、さらに結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥してシリコチタネート組成物を得た。

[0204] XRD 測定の結果、得られたシリコチタネート組成物は表 8 に示す X 線回折角、及び回折ピーク強度比を有し、S 型シリコチタネートの単相であることを確認した。XRD パターンを図 12 に示す。得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表 9 に示す。

[0205] [表 8]

回折角 2θ [°]	XRD ピーク強度比
11.3	100
27.5	38

[0206] 実施例 1 と同様な方法で、Sr 及び Cs の選択的吸着特性の評価を行った。吸着特性の評価後の模擬海水中の Sr 濃度は 0.73 重量 ppm、Cs 濃度は 0.008 重量 ppm であった。これより、各金属の Kd は以下のとおりであった。

$$Kd_{(Cs)} : 2,480,000 \text{ mL/g}$$

$$Kd_{(Sr)} : 7,400 \text{ mL/g}$$

[0207] また、各金属の除去率は以下のとおりであった。

$$Cs : 99.2\%$$

$$Sr : 27\%$$

[0208] 本実施例のシリコチタネート組成物の Cs、及び Sr の吸着性能の結果を表 9 に示す。

[0209] 比較例 3

オルトケイ酸テトラエチル 9 g、オルトチタン酸テトライソプロピル 10

g を混合した後、これを水酸化ナトリウム（NaOH；48重量％）溶液9gと水49gの混合溶液に添加混合し、以下の組成を有する原料混合物を得た。

$$\text{Si} / \text{Ti} \text{ モル比} = 1.18$$

$$\text{Na} / \text{Ti} \text{ モル比} = 3.8$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \text{ モル比} = 82$$

[0210] 得られた原料組成物はシリコチタネートゲルであった。当該シリコチタネートゲルは、エチルアルコールが6.5重量％、及び、イソプロピルアルコールが7.6重量％を副生物として含んでいた。副生アルコール除去処理としてオートクレーブ上部より窒素ガスを当該シリコチタネートゲル中に吹き込み、12時間後、得られた無定形シリコチタネートゲルに、酸化ニオブ（Nb₂O₅）粉末0.73gを添加し、以下の組成の無定形シリコチタネートゲルからなる原料混合物を得た。

$$\text{Si} / \text{Ti} \text{ モル比} = 1.18$$

$$\text{Na} / \text{Ti} \text{ モル比} = 3.8$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \text{ モル比} = 82$$

$$\text{Nb} / \text{Ti} \text{ モル比} = 0.2$$

[0211] 当該原料混合物を使用したこと以外は実施例1と同様な方法で原料混合物を結晶化させて結晶化物を得た。結晶化時の圧力は0.8MPaであった。結晶化後の結晶化物を実施例1と同様な方法で、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥して粉末状のニオブ含有シリコチタネート組成物を得た。

[0212] 得られたニオブ含有シリコチタネート組成物のXRD図からはシチナカイト構造以外に帰属できるXRDピークは確認されなかった。これにより本比較例のシリコチタネート組成物はS型シリコチタネートの単相であることが確認できた。本比較例のシリコチタネート組成物のXRD図を図13に示す。

[0213] 得られたニオブ含有シリコチタネート組成物はSi/Tiモル比=0.66、Na/Tiモル比=1.23、及び、Nb/Ti=0.17であった。

得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表 9 に示す。

[0214] 本比較例の粒径分布の累積曲線を図 14 に示す。得られたニオブ含有シリコチタネート組成物の平均粒径は $3.1 \mu\text{m}$ 、粒径 $10 \mu\text{m}$ での累積値は 97% であった。

[0215] (S r 吸着特性の評価)

得られたシリコチタネート組成物について模擬海水からの S r および C s 選択的吸着特性の評価を行った。NaCl、MgCl₂、CaCl₂ 及び S r 標準液と C s 標準液を用い、以下の組成を有する模擬海水を調製した。

Na : 996 重量 ppm

Mg : 118 重量 ppm

Ca : 41 重量 ppm

S r : 1 重量 ppm

C s : 1 重量 ppm

[0216] 1 L の模擬海水に対し 0.05 g のシリコチタネート組成物を添加し、これを、25℃、800 rpm、24 時間攪拌混合することで吸着特性の評価とした。

[0217] 吸着特性の評価後の模擬海水の S r 濃度は 0.85 重量 ppm、C s 濃度は 0.34 ppm、また、海水成分であるカルシウム濃度は 38.0 重量 ppm、マグネシウム濃度は 110 重量 ppm であった。これより、上記の式 (1) より求めた各金属の K d は以下のとおりであった。

K d (S r) : 3,500 mL/g

K d (C s) : 39,000 mL/g

K d (Ca) : 1,600 mL/g

K d (Mg) : 1,500 mL/g

[0218] また、上記の (2) 式より求めた各金属の除去率は以下のとおりであった。

S r : 15%

C s : 66%

C a : 7.3%

M g : 6.8%

[0219] 本比較例のシリコチタネート組成物のC s及びS rの吸着性能の結果を表9に示す。

[0220] これより、 $Kd_{(Sr)}$ は10,000mL/g未満であり、 $Kd_{(Cs)}$ も100,000mL/g未満であり、本比較例のシリコチタネート組成物は、海水成分共存下でS rおよびC s吸着選択性に劣ることを確認した。

[0221] 模擬海水の組成は異なるが、Nbを含有する実施例5と比べても、 $Kd_{(Sr)}$ 及び $Kd_{(Cs)}$ は低く、海水成分共存下でS rおよびC s吸着選択性に劣ると言える。

[0222] [表9]

	Si/Tiモル比	M/Tiモル比	Nb/Tiモル比	$Kd_{(Cs)}$	Csの除去率 [%]	$Kd_{(Sr)}$	Srの除去率 [%]
実施例5	0.67	1.35	0.16	1,800,000	98.9	20,000	50
実施例6	0.73	1.35	0.33	2,400,000	99.2	12,000	37
実施例7	0.69	1.17	0.19	2,840,000	99.3	3,530	15
実施例8	0.73	1.35	0.33	2,480,000	99.2	7,400	27
比較例3	0.66	1.23	0.17	39,000	66.0	3,500	15

[0223] 実施例9

ケイ酸ソーダ (SiO_2 ; 29.1重量%) 20g、オキシ硫酸チタン水溶液 ($TiOSO_4$; 8.2重量%) 71g、水酸化ナトリウム ($NaOH$; 48重量%) 63g及び、純水41gを混合し、以下の組成からなる無定形シリコチタネートゲルを得た。

Si/Tiモル比 = 1.37

Na/Tiモル比 = 3.3

H_2O /Tiモル比 = 82

[0224] 得られた無定形シリコチタネートゲルに、水酸化ニオブ ($Nb(OH)_5$) 粉末8.0g、及びシチナカイト構造の結晶を有するシリコチタネートを種晶として無定形シリコチタネートゲルに対して1重量%添加し、以下の組成の無定形シリコチタネートゲルからなる無定形シリコチタネートゲルを得た

。

$$\text{Si} / \text{Ti} \text{ モル比} = 1.37$$

$$\text{Na} / \text{Ti} \text{ モル比} = 3.3$$

$$\text{Nb} / \text{Ti} \text{ モル比} = 0.4$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \text{ モル比} = 82$$

[0225] 当該無定形シリコチタネートゲルを攪拌しながらステンレス製オートクレーブ（商品名：KH-02、HIRO COMPANY製）に充填した。これを180℃で72時間加熱して無定形シリコチタネートゲルを結晶化させて結晶化物を得た。

[0226] 結晶化時の圧力は0.8MPaであり180℃での水蒸気圧に該当した。結晶化後の結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥してシリコチタネート組成物を得た。

[0227] XRD測定の結果、得られたシリコチタネート組成物は表10に示すX線回折角、及び回折ピーク強度比を有することを確認した。XRDパターンを図15に示す。得られたXRDパターンと、参照HPに記載されたXRDピークとを比較した結果、本実施例のシリコチタネート組成物は、S型シリコチタネート、及び、V型シリコチタネートを含むことを確認した。また、得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表13に示す。

[0228] [表10]

回折角 2θ [°]	XRDピーク強度比
11.3	100
27.7	57
29.4	54

[0229] 実施例4と同様な方法で、Cs、及びSrの選択的吸着特性の評価を行った。吸着特性の評価後の模擬海水中のCs濃度は0.020重量ppm、Sr濃度は0.40重量ppmであった。これより、各金属のKdは以下のとおりであった。

$$K d_{(C s)} : 980,000 \text{ mL/g}$$

$$K d_{(S r)} : 30,000 \text{ mL/g}$$

[0230] また、各金属の除去率は以下のとおりであった。

$$C s : 98.0\%$$

$$S r : 60\%$$

[0231] 本実施例のシリコチタネート組成物の $C s$ 、及び $S r$ の吸着性能の結果を表 13 に示す。

[0232] 実施例 10

無定形シリコチタネートゲルを以下の組成となるようにしたこと以外は、実施例 9 と同様な方法で無定形シリコチタネートゲルを調製した。

$$S i / T i \text{ モル比} = 1.37$$

$$N a / T i \text{ モル比} = 3.3$$

$$N b / T i \text{ モル比} = 0.5$$

$$H_2O / T i \text{ モル比} = 82$$

[0233] 実施例 1 と同様な方法で、無定形シリコチタネートゲルを結晶化し、さらに結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥してシリコチタネート組成物を得た。

[0234] XRD 測定の結果、得られたシリコチタネート組成物は表 11 に示す X 線回折角、及び回折ピーク強度比を有することを確認した。XRD パターンを図 16 に示す。得られた XRD パターンと、参照 HP に記載された XRD ピークとを比較した結果、本実施例のシリコチタネート組成物は、S 型シリコチタネート、及び、V 型シリコチタネートを含むことを確認した。得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表 13 に示す。

[0235] [表11]

回折角 2θ [°]	XRDピーク強度比
11.3	100
27.8	56
29.5	57

[0236] 実施例4と同様な方法で、 S_r 、及び C_s の選択的吸着特性の評価を行った。吸着特性の評価後の模擬海水中の C_s 濃度は0.032重量ppm、 S_r 濃度は0.35重量ppmであった。これより、各金属の K_d は以下のとおりであった。

$$K_d (C_s) : 605,000 \text{ mL/g}$$

$$K_d (S_r) : 37,300 \text{ mL/g}$$

[0237] また、各金属の除去率は以下のとおりであった。

$$C_s : 96.8\%$$

$$S_r : 65\%$$

[0238] 本実施例のシリコチタネート組成物の C_s 、及び S_r の吸着性能の結果を表13に示す。

[0239] 実施例11

無定形シリコチタネートゲルを以下の組成となるようにしたこと以外は、実施例9と同様な方法で無定形シリコチタネートゲルを調製した。

$$Si/Ti \text{ モル比} = 1.37$$

$$Na/Ti \text{ モル比} = 3.3$$

$$Nb/Ti \text{ モル比} = 0.6$$

$$H_2O/Ti \text{ モル比} = 82$$

[0240] 実施例1と同様な方法で、無定形シリコチタネートゲルを結晶化し、さらに結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥してシリコチタネート組成物を得た。

[0241] XRD測定の結果、得られたシリコチタネート組成物は表12に示すX線回折角、及び回折ピーク強度比を有することを確認した。XRDパターンを図17に示す。得られたXRDパターンと、参照HPに記載されたXRDピークとを比較した結果、本実施例のシリコチタネート組成物は、S型シリコチタネート、及び、V型シリコチタネートを含むことを確認した。得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表13に示す。

[0242]

[表12]

回折角 2θ [°]	XRDピーク強度比
11.3	100
27.5	47
29.5	36

[0243] 実施例4と同様な方法で、Cs、及びSrの選択的吸着特性の評価を行った。吸着特性の評価後の模擬海水中のCs濃度は0.012重量ppm、Sr濃度は0.54重量ppmであった。これより、各金属のKdは以下のとおりであった。

$$Kd_{(Cs)} : 1,650,000 \text{ mL/g}$$

$$Kd_{(Sr)} : 16,900 \text{ mL/g}$$

[0244] また、各金属の除去率は以下のとおりであった。

$$Cs : 98.8\%$$

$$Sr : 56\%$$

[0245] 本実施例のシリコチタネート組成物のCs、及びSrの吸着性能の結果を表13に示す。

[0246] [表13]

	Si/Tiモル比	M/Tiモル比	Nb/Tiモル比	Kd _(Cs)	Csの除去率 [%]	Kd _(Sr)	Srの除去率 [%]
実施例9	0.79	1.40	0.37	980,000	98.0	30,000	60
実施例10	0.82	1.49	0.46	605,000	96.8	37,300	65
実施例11	0.86	1.62	0.56	1,650,000	98.8	16,900	56

[0247] 実施例12

無定形シリコチタネートゲルを以下の組成となるようにしたこと以外は、実施例9と同様な方法で無定形シリコチタネートゲルを調製した。

$$Si/Ti \text{ モル比} = 1.37$$

$$Na/Ti \text{ モル比} = 3.3$$

$$Nb/Ti \text{ モル比} = 0.8$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti モル比} = 82$$

[0248] 当該無定形シリコチタネートゲルを攪拌しながらステンレス製オートクレーブ（商品名：KH-02、HIRO COMPANY製）に充填した。これを180℃で72時間加熱して無定形シリコチタネートゲルを結晶化させて結晶化物を得た。

[0249] 結晶化時の圧力は0.8 MPaであり180℃での水蒸気圧に該当した。結晶化後の結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥してシリコチタネート組成物を得た。

[0250] XRD測定の結果、得られたシリコチタネート組成物は表14に示すX線回折角、及び回折ピーク強度比を有することを確認した。XRDパターンを図18に示す。得られたXRDパターンから、本実施例の結晶化物は、S型シリコチタネート、及び、ニオブ酸塩を含むことを確認した。また、得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表20に示す。

[0251] [表14]

回折角 2θ [°]	XRDピーク強度比
8.8	15
10.0	14
11.3	100
29.7	28

[0252] 実施例4と同様な方法で、Cs、及びSrの選択的吸着特性の評価を行った。吸着特性の評価後の模擬海水中のCs濃度は0.017重量ppm、Sr濃度は0.53重量ppmであった。これより、各金属のKdは以下のとおりであった。

$$Kd_{(Cs)} : 1,160,000 \text{ mL/g}$$

$$Kd_{(Sr)} : 17,700 \text{ mL/g}$$

[0253] また、各金属の除去率は以下のとおりであった。

$$Cs : 98.3\%$$

S r : 47%

[0254] 本実施例のシリコチタネート組成物のC s、及びS rの吸着性能の結果を表22に示す。

[0255] 実施例13

無定形シリコチタネートゲルを以下の組成となるようにしたこと以外は、実施例9と同様な方法で無定形シリコチタネートゲルを調製した。

Si/Tiモル比 = 1.37

Na/Tiモル比 = 3.3

Nb/Tiモル比 = 1.0

H₂O/Tiモル比 = 82

[0256] 実施例1と同様な方法で、無定形シリコチタネートゲルを結晶化し、さらに結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥してシリコチタネート組成物を得た。

[0257] XRD測定の結果、得られたシリコチタネート組成物は表15に示すX線回折角、及び回折ピーク強度比を有することを確認した。XRDパターンを図19に示す。得られたXRDパターンから、本実施例の結晶化物は、S型シリコチタネート、及び、ニオブ酸塩を含むことを確認した。得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表22に示す。

[0258] [表15]

回折角 2θ [°]	XRDピーク強度比
8.8	17
10.0	14
11.3	100
29.7	30

[0259] 実施例4と同様な方法で、C s、及びS rの選択的吸着特性の評価を行った。吸着特性の評価後の模擬海水中のC s濃度は0.021重量ppm、S r濃度は0.44重量ppmであった。これより、各金属のK dは以下のと

おりであった。

$$K d_{(C s)} : 932,000 \text{ mL} / \text{g}$$

$$K d_{(S r)} : 25,500 \text{ mL} / \text{g}$$

[0260] また、各金属の除去率は以下のとおりであった。

$$C s : 97.9\%$$

$$S r : 56\%$$

[0261] 本実施例のシリコチタネート組成物の $C s$ 、及び $S r$ の吸着性能の結果を表 22 に示す。

[0262] 実施例 14

無定形シリコチタネートゲルを以下の組成となるようにしたこと以外は、実施例 9 と同様な方法で無定形シリコチタネートゲルを調製した。

$$S i / T i \text{ モル比} = 1.34$$

$$N a / T i \text{ モル比} = 3.3$$

$$N b / T i \text{ モル比} = 0.4$$

$$H_2O / T i \text{ モル比} = 123$$

[0263] 実施例 1 と同様な方法で、無定形シリコチタネートゲルを結晶化し、さらに結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥してシリコチタネート組成物を得た。

[0264] XRD 測定の結果、得られたシリコチタネート組成物は表 16 に示す X 線回折角、及び回折ピーク強度比を有することを確認した。XRD パターンを図 20 に示す。得られた XRD パターンから、本実施例の結晶化物は、S 型シリコチタネート、及び、ニオブ酸塩を含むことを確認した。得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表 22 に示す。

[0265]

[表16]

回折角 2θ [°]	XRDピーク強度比
8.7	9
9.9	8
11.2	100
29.6	10

[0266] 実施例4と同様な方法で、 Cs 、及び Sr の選択的吸着特性の評価を行った。吸着特性の評価後の模擬海水中の Cs 濃度は0.0038重量ppm、 Sr 濃度は0.71重量ppmであった。これより、各金属の Kd は以下のとおりであった。

$$Kd_{(Cs)} : 5,240,000 \text{ mL/g}$$

$$Kd_{(Sr)} : 8,250 \text{ mL/g}$$

[0267] また、各金属の除去率は以下のとおりであった。

$$Cs : 99.62\%$$

$$Sr : 29\%$$

[0268] 本実施例のシリコチタネート組成物の Cs 、及び Sr の吸着性能の結果を表22に示す。

[0269] 実施例15

無定形シリコチタネートゲルを以下の組成となるようにしたこと以外は、実施例9と同様な方法で無定形シリコチタネートゲルを調製した。

$$Si/Ti \text{ モル比} = 1.34$$

$$Na/Ti \text{ モル比} = 3.3$$

$$Nb/Ti \text{ モル比} = 0.5$$

$$H_2O/Ti \text{ モル比} = 114$$

[0270] 当該無定形シリコチタネートゲルを攪拌しながらステンレス製オートクレーブ（商品名：KH-02、HIRO COMPANY製）に充填した。これを180℃で72時間加熱して無定形シリコチタネートゲルを結晶化させ

て結晶化物を得た。

[0271] 結晶化時の圧力は0.8 MPaであり180℃での水蒸気圧に該当した。結晶化後の結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥してシリコチタネート組成物を得た。

[0272] XRD測定の結果、得られたシリコチタネート組成物は表17に示すX線回折角、及び回折ピーク強度比を有することを確認した。XRDパターンを図21に示す。得られたXRDパターンから、本実施例の結晶化物は、S型シリコチタネート、及び、ニオブ酸塩を含むことを確認した。また、得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表22に示す。

[0273] [表17]

回折角 2θ [°]	XRDピーク強度比
8.8	10
10.0	10
11.2	100
29.6	14

[0274] 実施例4と同様な方法で、Cs、及びSrの選択的吸着特性の評価を行った。吸着特性の評価後の模擬海水中のCs濃度は0.0037重量ppm、Sr濃度は0.67重量ppmであった。これより、各金属のKdは以下のとおりであった。

$$Kd_{(Cs)} : 5,390,000 \text{ mL/g}$$

$$Kd_{(Sr)} : 10,100 \text{ mL/g}$$

[0275] また、各金属の除去率は以下のとおりであった。

$$Cs : 99.63\%$$

$$Sr : 33\%$$

[0276] 本実施例のシリコチタネート組成物のCs、及びSrの吸着性能の結果を表22に示す。

[0277] 実施例16

無定形シリコチタネートゲルを以下の組成となるようにしたこと以外は、実施例 9 と同様な方法で無定形シリコチタネートゲルを調製した。

$$\text{Si} / \text{Ti} \text{ モル比} = 1.34$$

$$\text{Na} / \text{Ti} \text{ モル比} = 3.3$$

$$\text{Nb} / \text{Ti} \text{ モル比} = 0.6$$

$$\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} \text{ モル比} = 123$$

[0278] 実施例 1 と同様な方法で、無定形シリコチタネートゲルを結晶化し、さらに結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥してシリコチタネート組成物を得た。

[0279] XRD 測定の結果、得られたシリコチタネート組成物は表 18 に示す X 線回折角、及び回折ピーク強度比を有することを確認した。XRD パターンを図 22 に示す。得られた XRD パターンから、本実施例の結晶化物は、S 型シリコチタネート、及び、ニオブ酸塩を含むことを確認した。得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表 22 に示す。

[0280] [表18]

回折角 2θ [°]	XRDピーク強度比
8.8	14
10.0	11
11.2	100
29.6	20

[0281] 実施例 4 と同様な方法で、Cs、及びSrの選択的吸着特性の評価を行った。吸着特性の評価後の模擬海水中のCs濃度は0.0044重量ppm、Sr濃度は0.64重量ppm、であった。これより、各金属のKdは以下のとおりであった。

$$Kd_{(\text{Cs})} : 4,530,000 \text{ mL/g}$$

$$Kd_{(\text{Sr})} : 11,300 \text{ mL/g}$$

[0282] また、各金属の除去率は以下のとおりであった。

C s : 99.56%

S r : 36%

[0283] 本実施例のシリコチタネート組成物のC s、及びS rの吸着性能の結果を表22に示す。

[0284] 実施例17

無定形シリコチタネートゲルを以下の組成となるようにしたこと以外は、実施例9と同様な方法で無定形シリコチタネートゲルを調製した。

S i / T i モル比 = 1.34

N a / T i モル比 = 3.3

N b / T i モル比 = 0.6

H₂O / T i モル比 = 109

[0285] 実施例1と同様な方法で、無定形シリコチタネートゲルを結晶化し、さらに結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥してシリコチタネート組成物を得た。

[0286] XRD測定の結果、得られたシリコチタネート組成物は表19に示すX線回折角、及び回折ピーク強度比を有することを確認した。XRDパターンを図23に示す。得られたXRDパターンから、本実施例の結晶化物は、S型シリコチタネート、及び、ニオブ酸塩を含むことを確認した。得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表22に示す。

[0287] [表19]

回折角 2θ [°]	XRDピーク強度比
8.7	11
10.0	10
11.2	100
29.6	18

[0288] 実施例4と同様な方法で、C s、及びS rの選択的吸着特性の評価を行った。吸着特性の評価後の模擬海水中のC s濃度は0.0029重量ppm、

S r 濃度は 0.62 重量 ppm であった。これより、各金属の K d は以下のとおりであった。

$$K d_{(C s)} : 6,880,000 \text{ mL/g}$$

$$K d_{(S r)} : 12,300 \text{ mL/g}$$

[0289] また、各金属の除去率は以下のとおりであった。

$$C s : 99.71\%$$

$$S r : 38\%$$

[0290] 本実施例のシリコチタネート組成物の C s、及び S r の吸着性能の結果を表 22 に示す。

[0291] 実施例 18

無定形シリコチタネートゲルを以下の組成となるようにしたこと以外は、実施例 9 と同様な方法で無定形シリコチタネートゲルを調製した。

$$S i / T i \text{ モル比} = 1.34$$

$$N a / T i \text{ モル比} = 3.3$$

$$N b / T i \text{ モル比} = 0.5$$

$$H_2O / T i \text{ モル比} = 109$$

[0292] 結晶化時間を 24 時間にしたこと以外は実施例 1 と同様な方法で、無定形シリコチタネートゲルを結晶化し、さらに結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥してシリコチタネート組成物を得た。

[0293] XRD 測定の結果、得られたシリコチタネート組成物は表 20 に示す X 線回折角、及び回折ピーク強度比を有することを確認した。XRD パターンを図 24 に示す。得られた XRD パターンから、本実施例の結晶化物は、S 型シリコチタネート、及び、ニオブ酸塩を含むことを確認した。得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表 22 に示す。

[0294]

[表20]

回折角 2θ [°]	XRDピーク強度比
8.8	9
10.0	8
11.3	100
29.7	11

[0295] 実施例4と同様な方法で、 S_r の選択的吸着特性の評価を行った。吸着特性の評価後の模擬海水中の S_r 濃度は0.70重量ppmであった。これより、 $Kd_{(S_r)}$ は以下のとおりであった。

$$Kd_{(S_r)} : 9,700 \text{ mL/g}$$

[0296] また、各金属の除去率は以下のとおりであった。

$$S_r : 30\%$$

[0297] 本実施例のシリコチタネート組成物の S_r の吸着性能の結果を表22に示す。

[0298] 実施例19

無定形シリコチタネートゲルを以下の組成とし、当該ゲルに種晶を加えなかったこと以外は、実施例9と同様な方法で無定形シリコチタネートゲルを調製した。

$$Si/Ti \text{ モル比} = 1.34$$

$$Na/Ti \text{ モル比} = 3.3$$

$$Nb/Ti \text{ モル比} = 0.5$$

$$H_2O/Ti \text{ モル比} = 109$$

[0299] 結晶化時間を24時間にしたこと以外は実施例1と同様な方法で、無定形シリコチタネートゲルを結晶化し、さらに結晶化物を、冷却、ろ過、洗浄、及び乾燥してシリコチタネート組成物を得た。

[0300] XRD測定の結果、得られたシリコチタネート組成物は表21に示すX線回折角、及び回折ピーク強度比を有することを確認した。XRDパターンを

図25に示す。得られたXRDパターンから、本実施例の結晶化物は、S型シリコチタネート、及び、ニオブ酸塩を含むことを確認した。得られたシリコチタネート組成物の組成分析の結果を表22に示す。

[0301] [表21]

回折角 2θ [°]	XRDピーク強度比
8.8	10
10.0	10
11.2	100
29.6	15

[0302] 実施例4と同様な方法で、Srの選択的吸着特性の評価を行った。吸着特性の評価後の模擬海水中のSr濃度は0.67重量ppmであった。これより、 $Kd_{(Sr)}$ は以下のとおりであった。

$$Kd_{(Sr)} : 9,850 \text{ mL/g}$$

[0303] また、Srの除去率は以下のとおりであった。

$$Sr : 33\%$$

[0304] 本実施例のシリコチタネート組成物のSrの吸着性能の結果を表22に示す。

[0305] [表22]

	Si/Tiモル比	M/Tiモル比	Nb/Tiモル比	$Kd_{(Cs)}$	Csの除去率 [%]	$Kd_{(Sr)}$	Srの除去率 [%]
実施例12	0.98	1.86	0.75	1,160,000	98.3	17,700	47
実施例13	1.50	2.08	1.05	932,000	97.9	25,500	56
実施例14	0.70	1.19	0.39	5,240,000	99.62	8,250	29
実施例15	0.74	1.38	0.48	5,390,000	99.63	10,100	33
実施例16	0.75	1.33	0.56	4,530,000	99.56	11,300	36
実施例17	0.74	1.27	0.57	6,880,000	99.71	12,300	38
実施例18	0.70	1.19	0.48	未測定	未測定	9,700	30
実施例19	0.96	1.65	0.46	未測定	未測定	9,850	33

[0306] 本発明を詳細に、また特定の実施様態を参照して説明したが、本発明の本質と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

[0307] なお、2014年7月18日に出願された日本特許出願2014-147677号、2015年2月27日に出願された日本特許出願2015-039326号、2015年5月11日に出願された日本特許出願2015-096690号、及び2015年5月11日に出願された日本特許出願2015-096691号、の明細書、特許請求の範囲、図面、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

産業上の利用可能性

[0308] 本発明は安価な原料を用いて、安全に生産、且つ汎用のオートクレーブを用いることができるシチナカイト構造を有するシリコタネートを含む組成物の製造方法を提供するものである。得られたシリコタネート組成物は、海水、地下水、汚染水に共存するCs、Srなどの有害イオンを効率よく処理できる。

請求の範囲

【請求項1】 シチナカイト構造を有するシリコチタネート、及びニオブを含有し、なおかつ、少なくともX線回折角 $2\theta = 8.8 \pm 0.5^\circ$ 、 $2\theta = 10.0 \pm 0.5^\circ$ 、及び $2\theta = 29.6 \pm 0.5^\circ$ からなる群の2以上に回折ピークを有するシリコチタネート組成物。

【請求項2】 少なくとも以下の表1に示すX線回折角 2θ 、及びX線回折ピーク強度比を有する請求項1に記載の組成物。

【表1】

X線回折角 2θ [$^\circ$]	XRDピーク強度比
8.8 ± 0.5	5以上、20以下
10.0 ± 0.5	5以上、20以下
11.3 ± 0.5	100
29.6 ± 0.5	5以上、40以下

【請求項3】 少なくともX線回折角 $2\theta = 8.8 \pm 0.5^\circ$ 、 $2\theta = 10.0 \pm 0.5^\circ$ 、及び $2\theta = 29.6 \pm 0.5^\circ$ からなる群の2以上に回折ピークを有する結晶性物質を含む請求項1又は2に記載のシリコチタネート組成物。

【請求項4】 結晶性物質がニオブ酸塩である請求項3に記載のシリコチタネート組成物。

【請求項5】 以下のモル比を有するシリコチタネートゲルを結晶化する結晶化工程を有する請求項1乃至4いずれか一項に記載の組成物の製造方法。

Si/Tiモル比 0.5以上、2.0以下

H₂O/Tiモル比 100超、150以下

M/Tiモル比 1.0以上、5.0以下

Nb/Tiモル比 0.36以上、0.65以下

または

Si/Tiモル比 0.5以上、2.0以下

H_2O/Ti モル比	20以上、150以下
M/Ti モル比	1.0以上、5.0以下
Nb/Ti モル比	0.65超、1.5以下

[請求項6] 請求項1乃至4いずれか一項に記載のシリコチタネート組成物を含有するセシウム又はストロンチウムの少なくともいずれかの吸着剤。

[請求項7] 請求項1乃至4いずれか一項に記載のシリコチタネート組成物を用いたセシウム又はストロンチウムの少なくともいずれかの吸着方法。

[請求項8] シチナカイト構造を有するシリコチタネート、及びニオブを含有し、なおかつ、少なくともX線回折角 $2\theta = 27.8 \pm 0.5^\circ$ 及び $2\theta = 29.4 \pm 0.5^\circ$ に回折ピークを有するシリコチタネート組成物。

[請求項9] 少なくとも以下の表2に示すX線回折角 2θ 及びXRDピーク強度比を有する請求項8に記載のシリコチタネート組成物。

[表2]

X線回折角 2θ [$^\circ$]	XRDピーク強度比
11.3 ± 0.5	100
27.8 ± 0.5	30以上、70以下
29.4 ± 0.5	30以上、70以下

[請求項10] 少なくともX線回折角 $2\theta = 27.8 \pm 0.5^\circ$ 、及び $2\theta = 29.4 \pm 0.5^\circ$ に回折ピークを有する結晶性物質を含む請求項8又は9に記載のシリコチタネート組成物。

[請求項11] 結晶性物質がヴィノグラドバイト構造を有するシリコチタネートである請求項10に記載のシリコチタネート組成物。

[請求項12] 以下のモル比を有するシリコチタネートゲルを結晶化する結晶化工程を有する請求項8乃至11いずれか一項に記載のシリコチタネート組成物の製造方法。

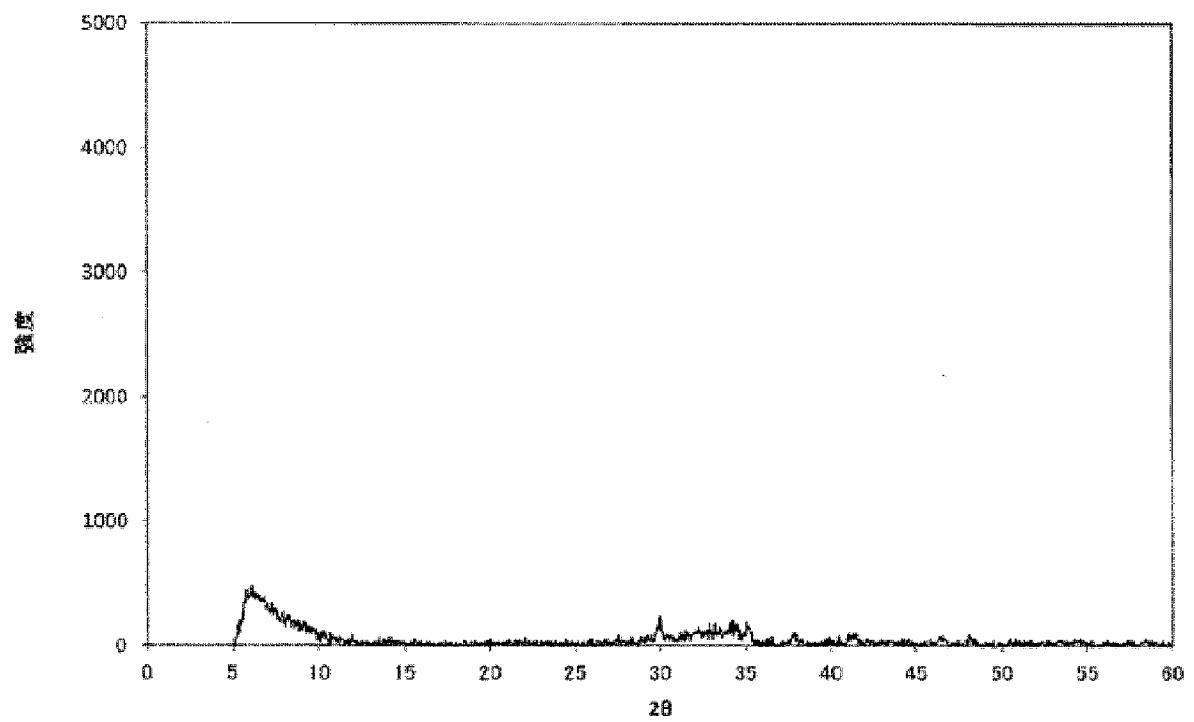
Si/Ti モル比	0.5以上、2.0以下
-------------	-------------

H_2O/Ti モル比	20 以上、100 以下
M/Ti モル比	1.0 以上、5.0 以下
Nb/Ti モル比	0.36 以上、0.65 以下

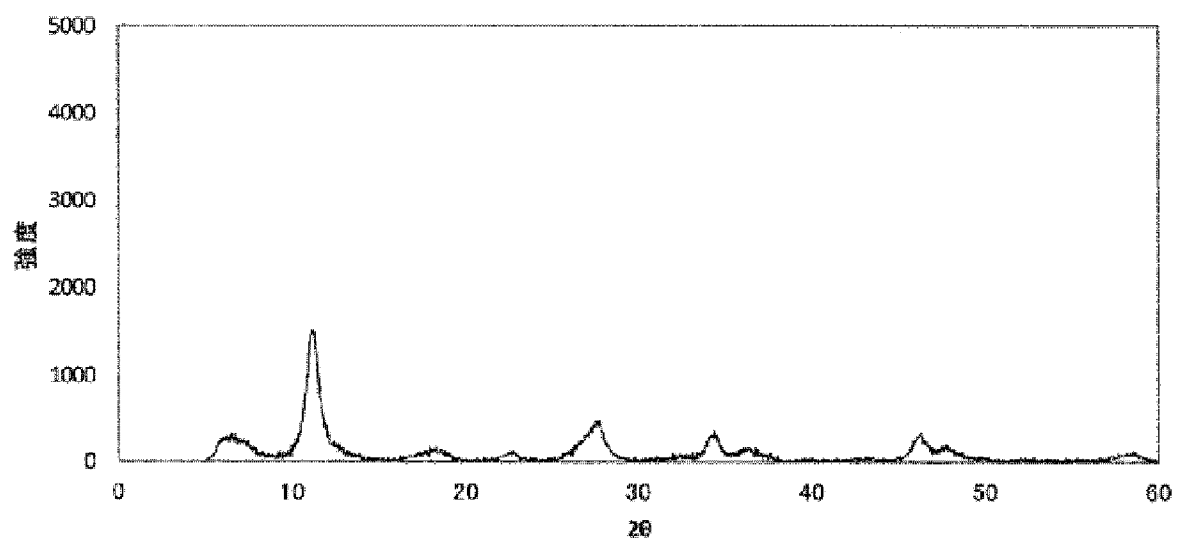
[請求項13] 請求項8乃至11いずれか一項に記載のシリコチタネート組成物を含有するセシウム又はストロンチウムの少なくともいずれかの吸着剤。

[請求項14] 請求項8乃至11いずれか一項に記載のシリコチタネート組成物を用いたセシウム又はストロンチウムの少なくともいずれかの吸着方法。

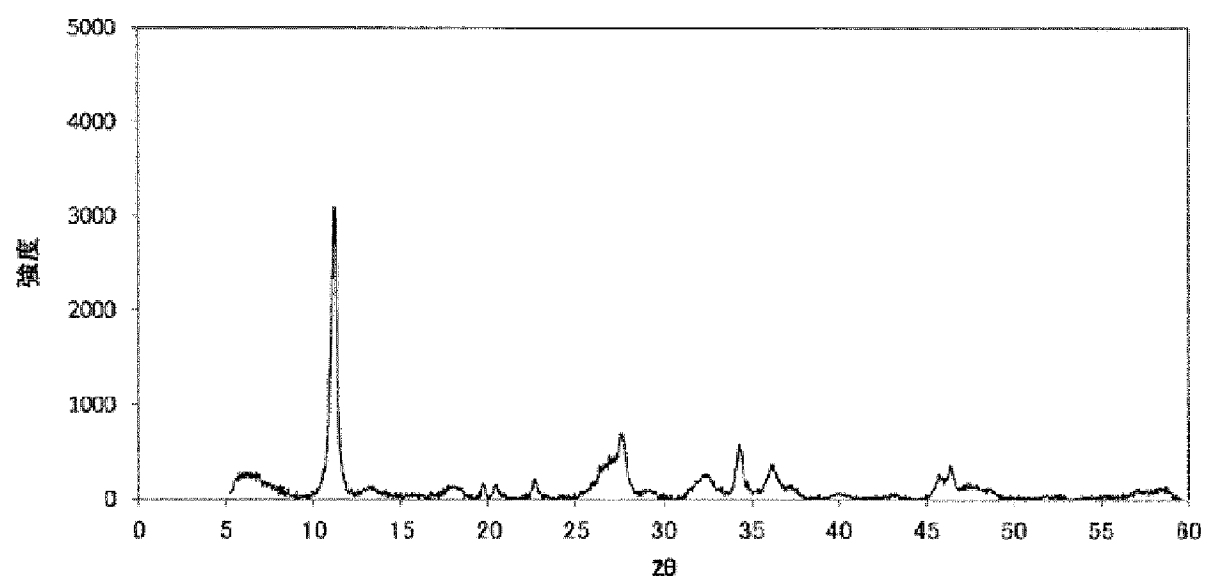
[図1]



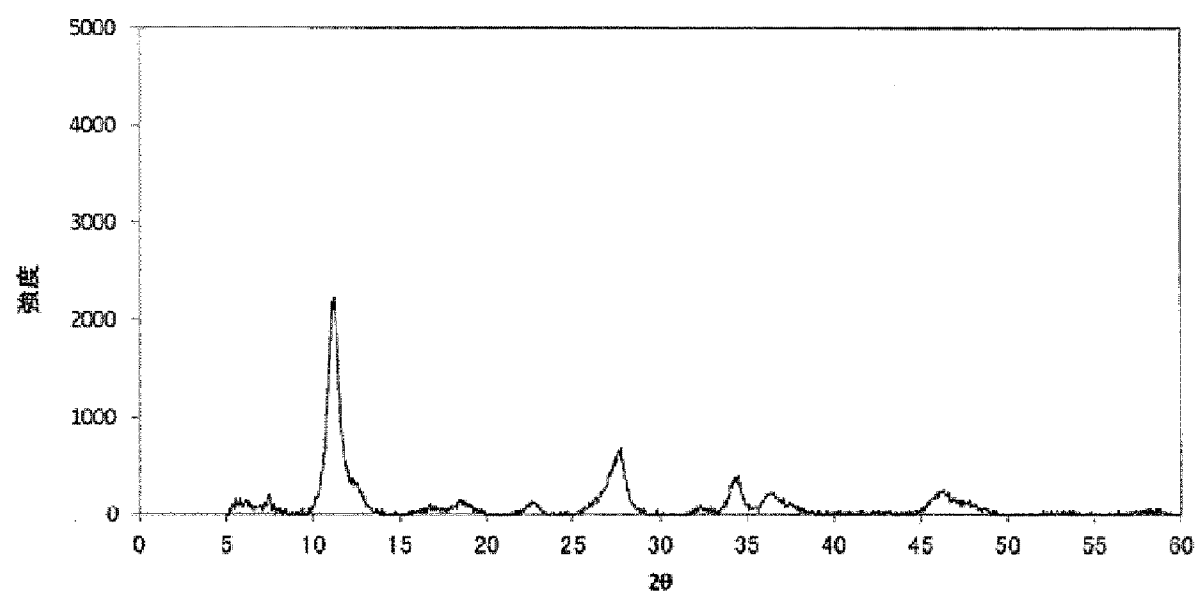
[図2]



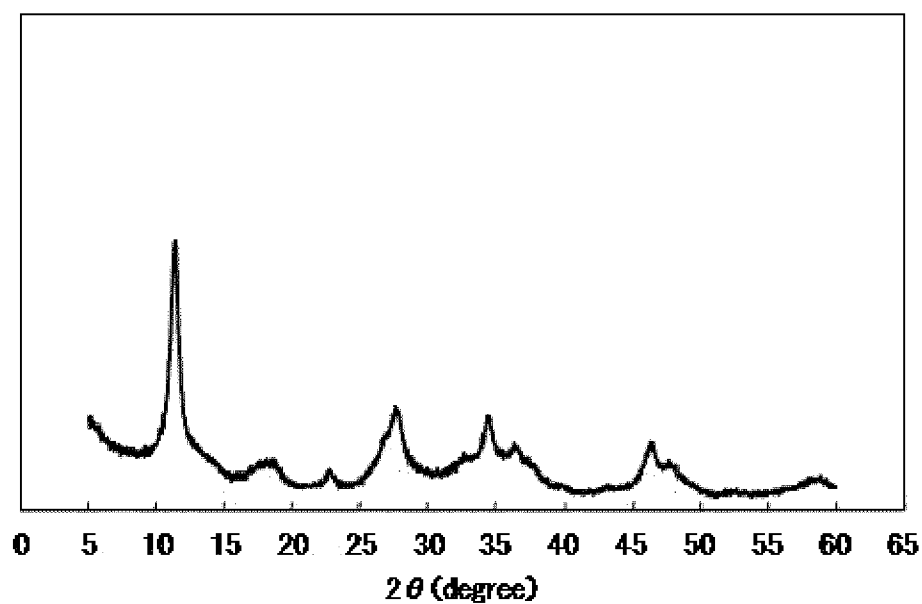
[図3]



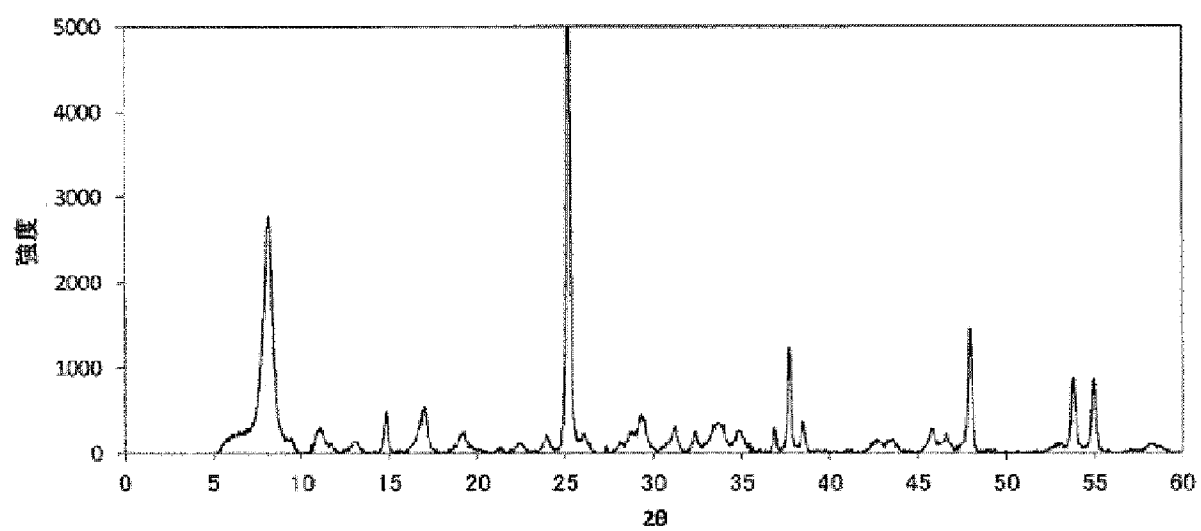
[図4]



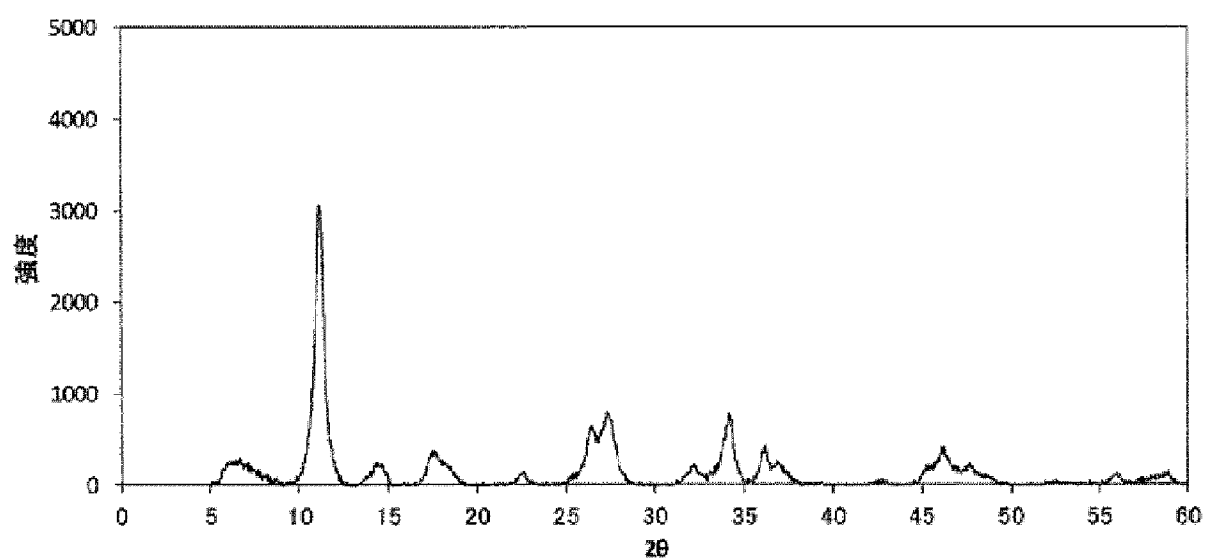
[図5]



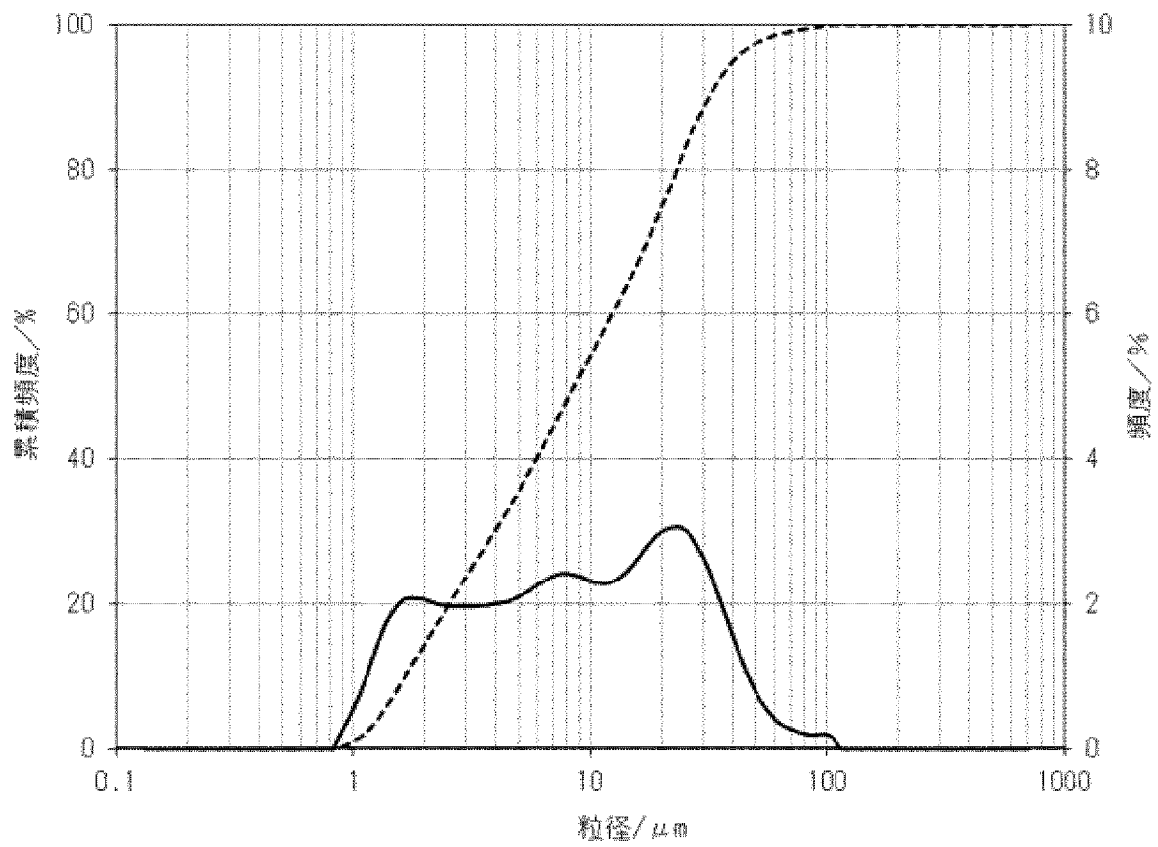
[図6]



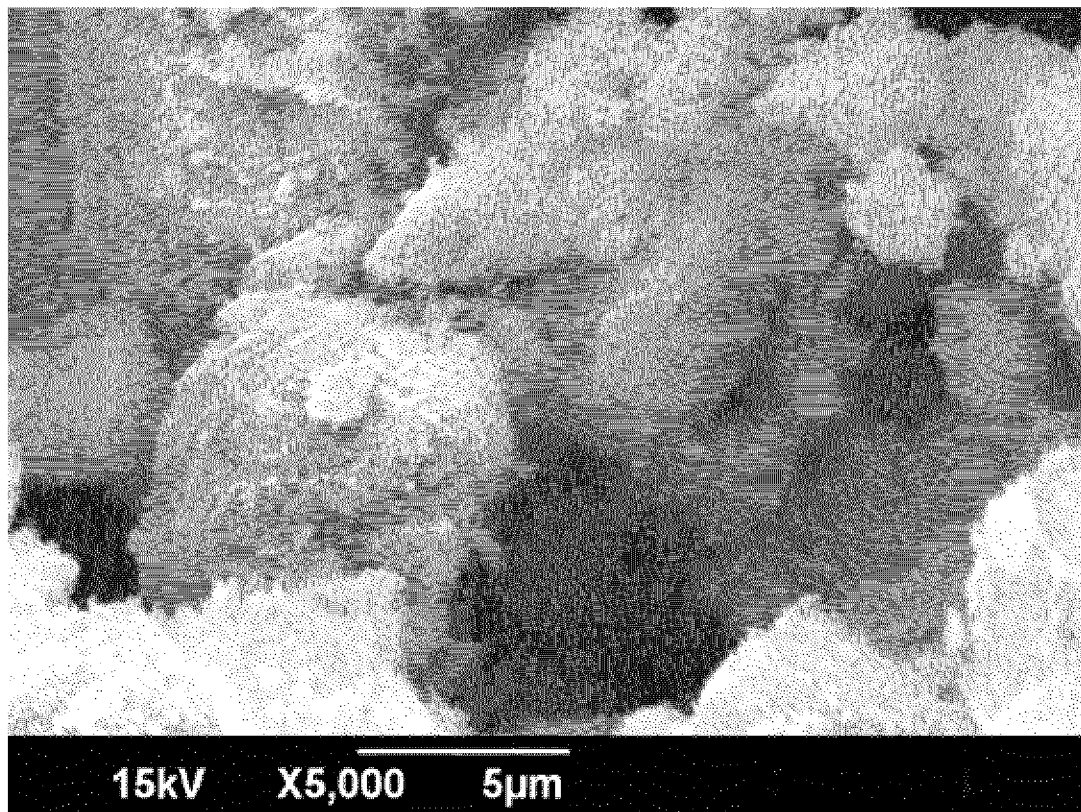
[図7]



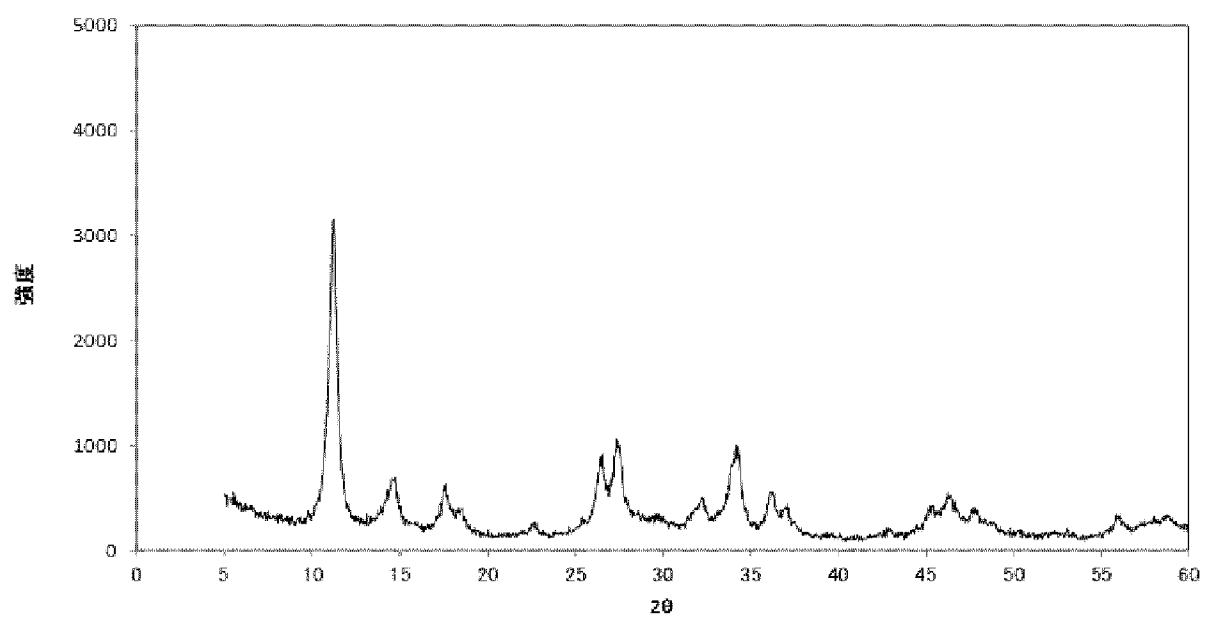
[図8]



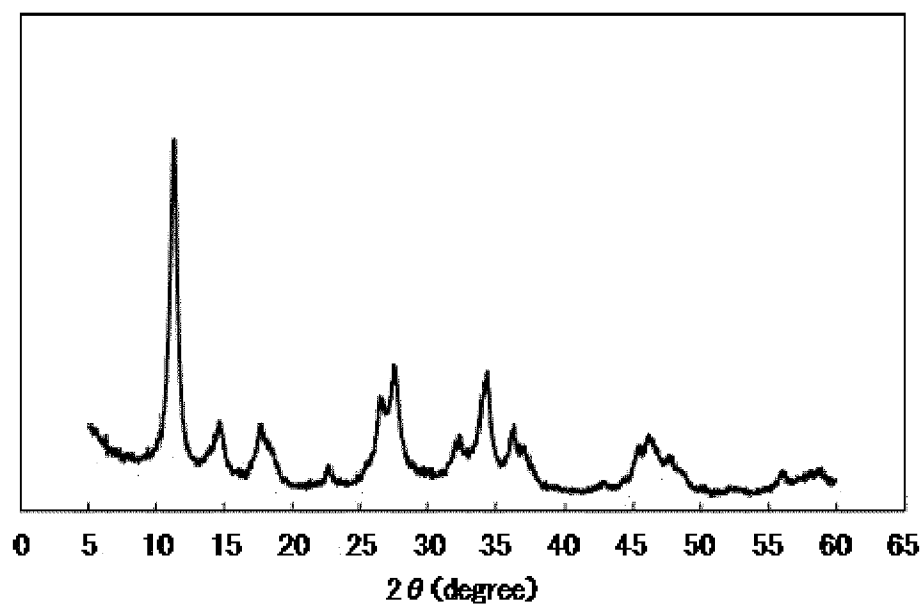
[図9]



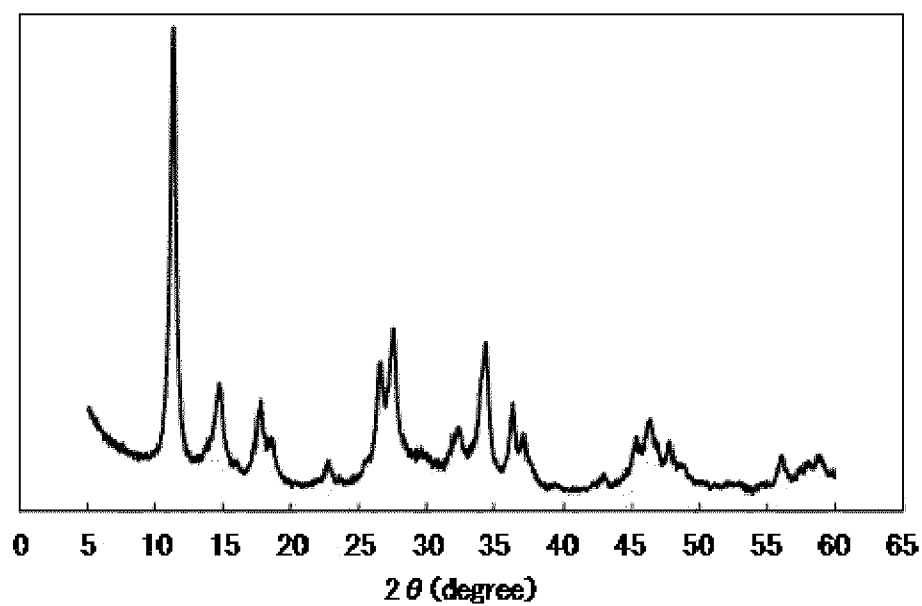
[図10]



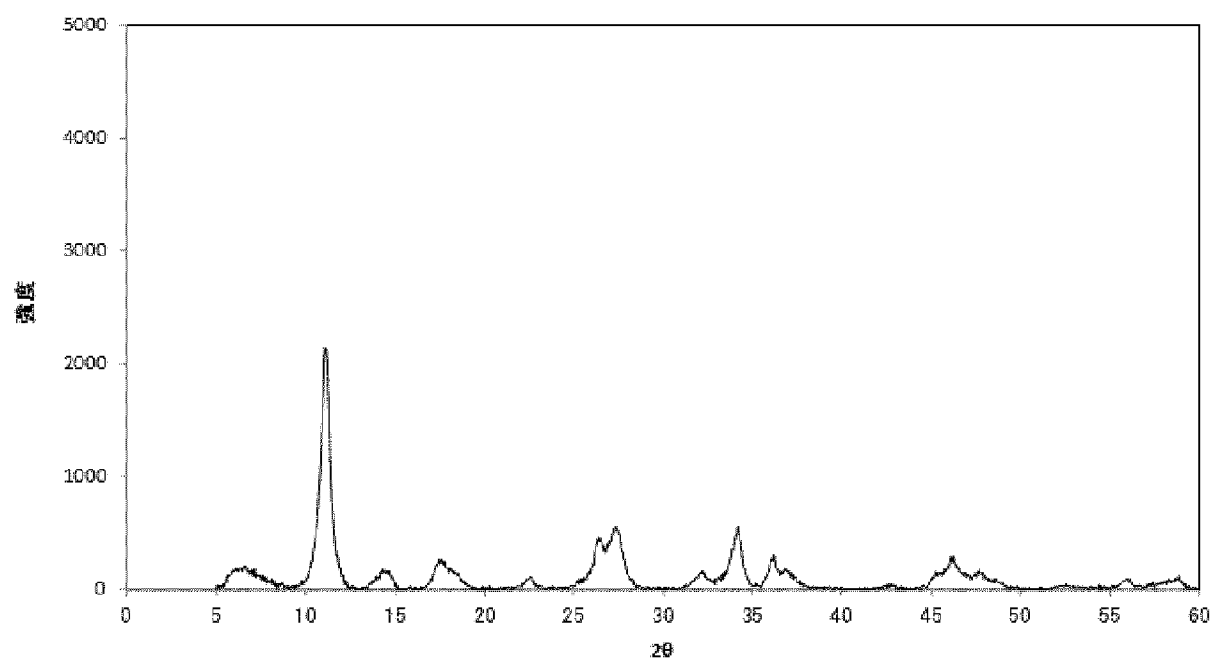
[図11]



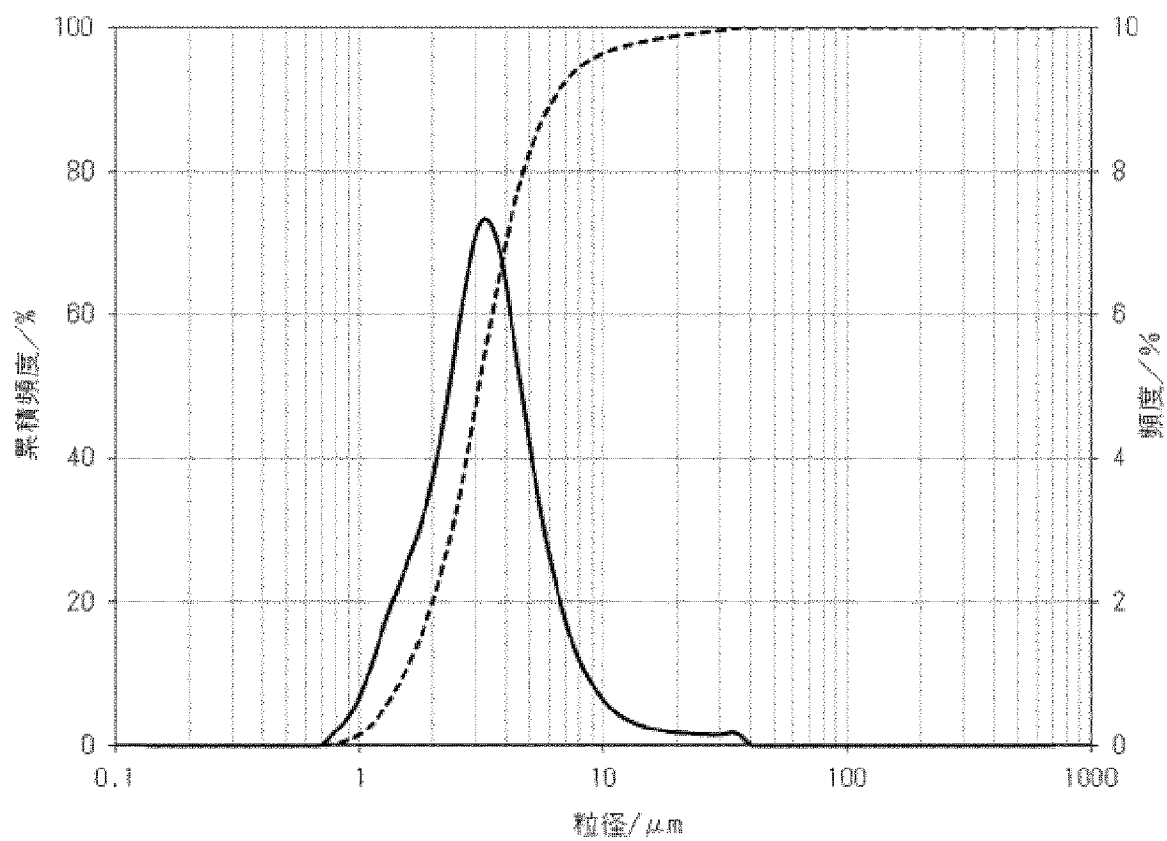
[図12]



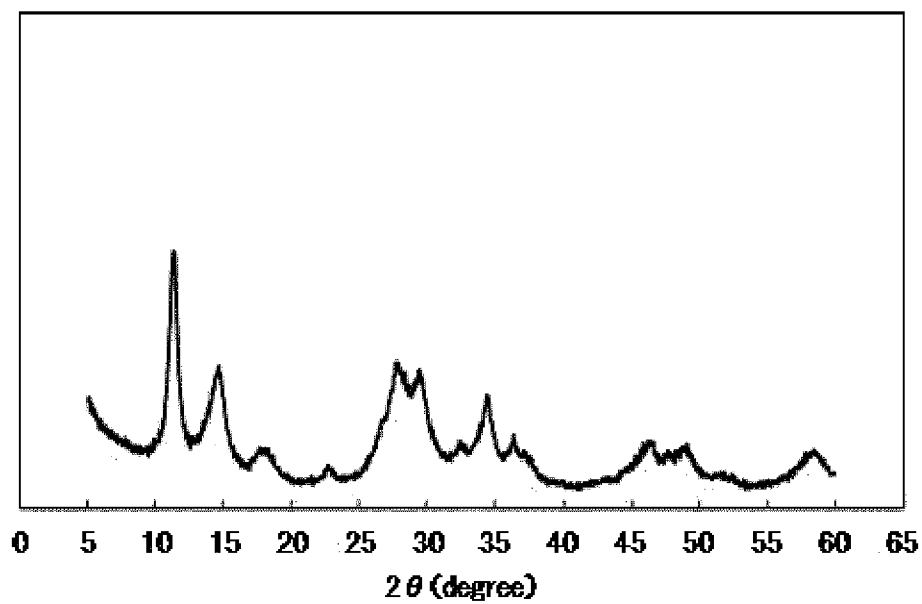
[図13]



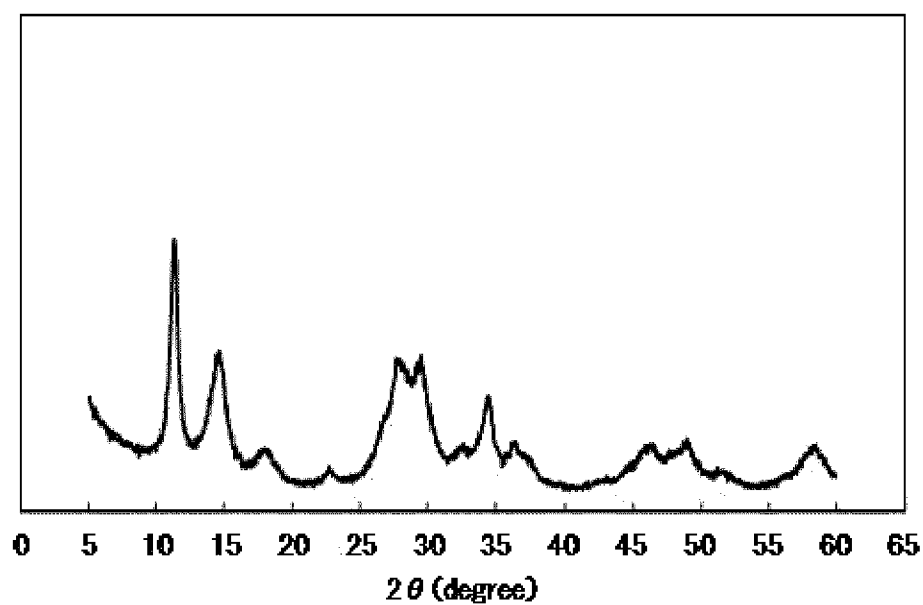
[図14]



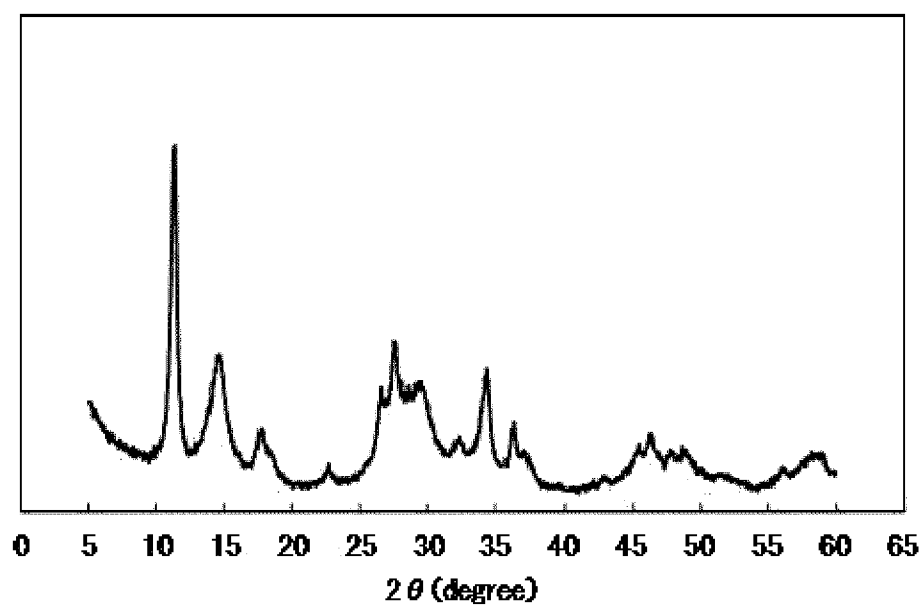
[図15]



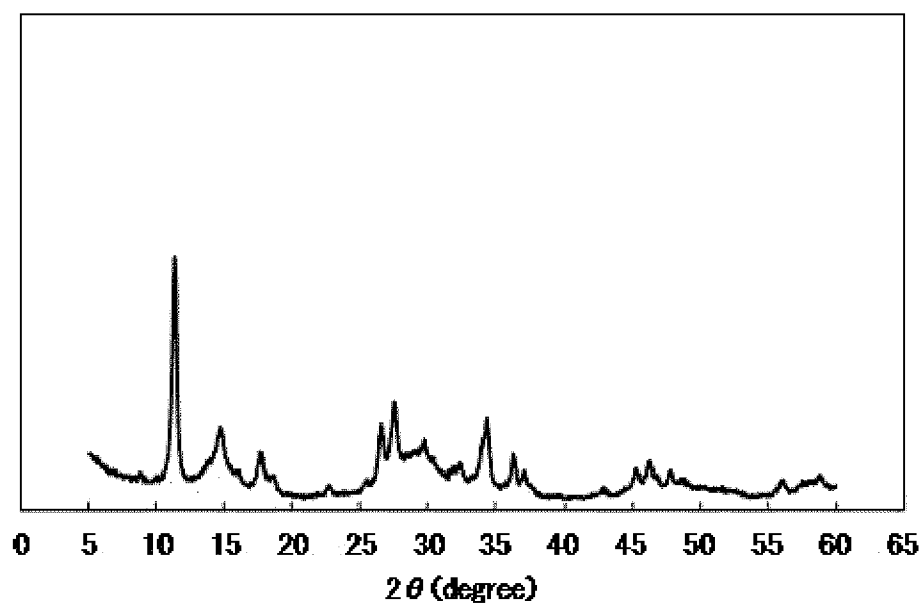
[図16]



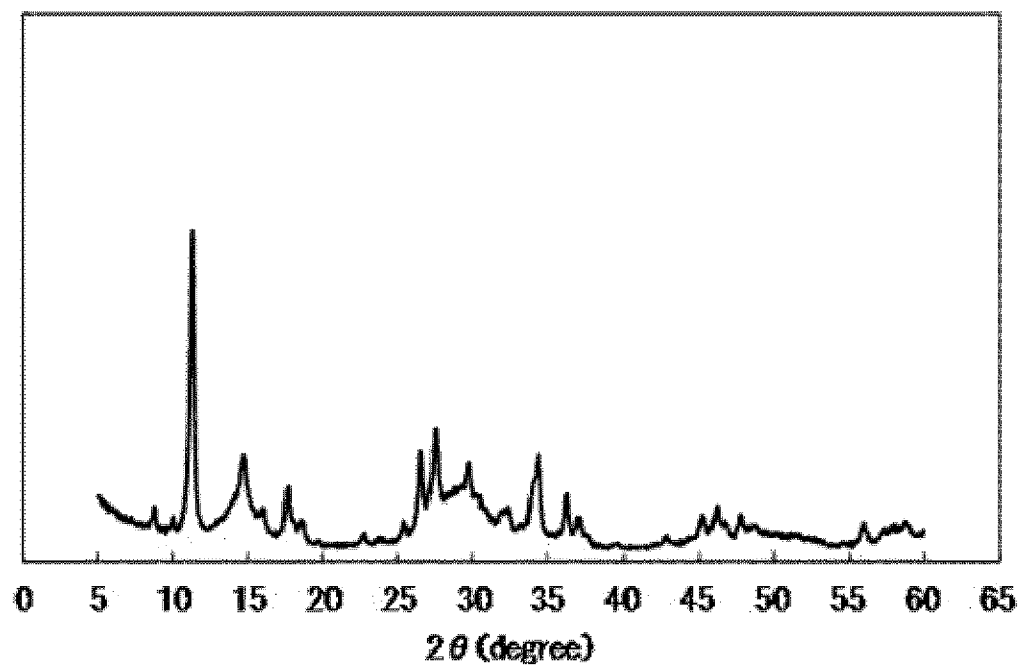
[図17]



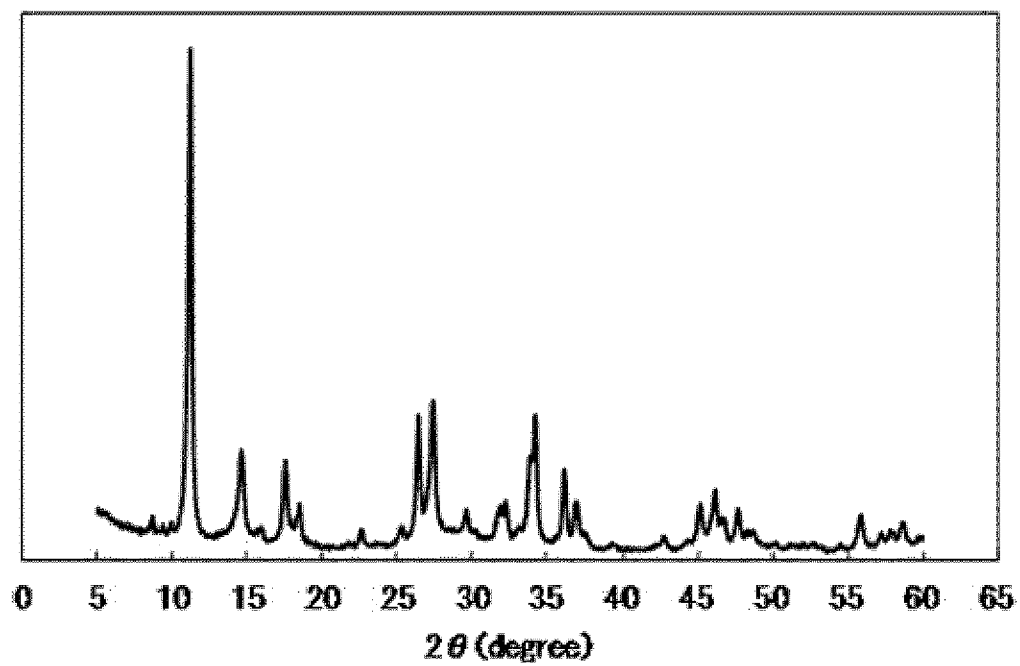
[図18]



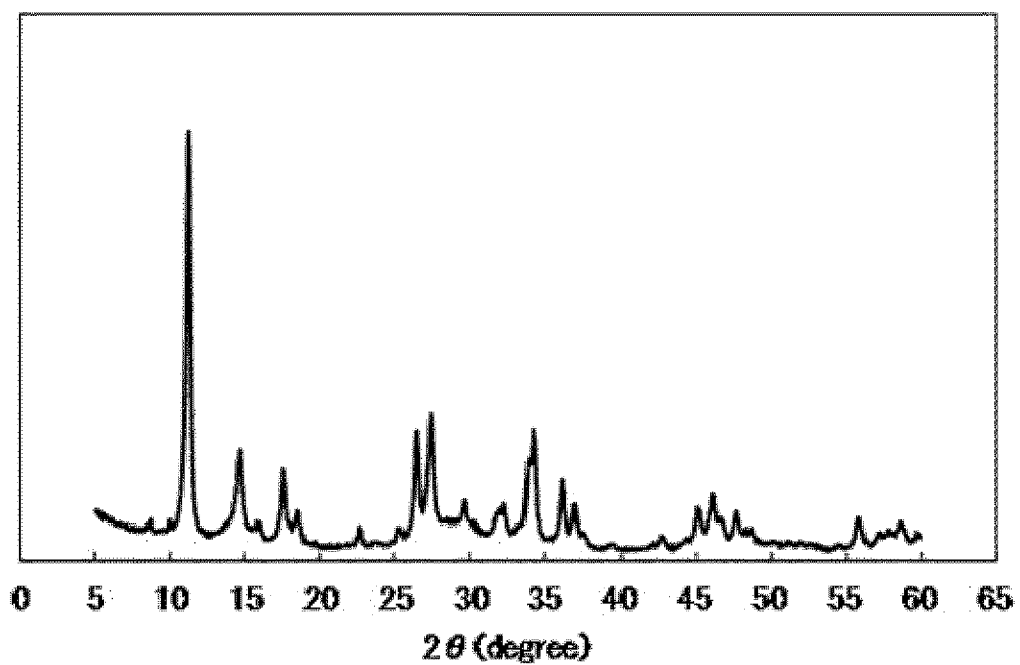
[図19]



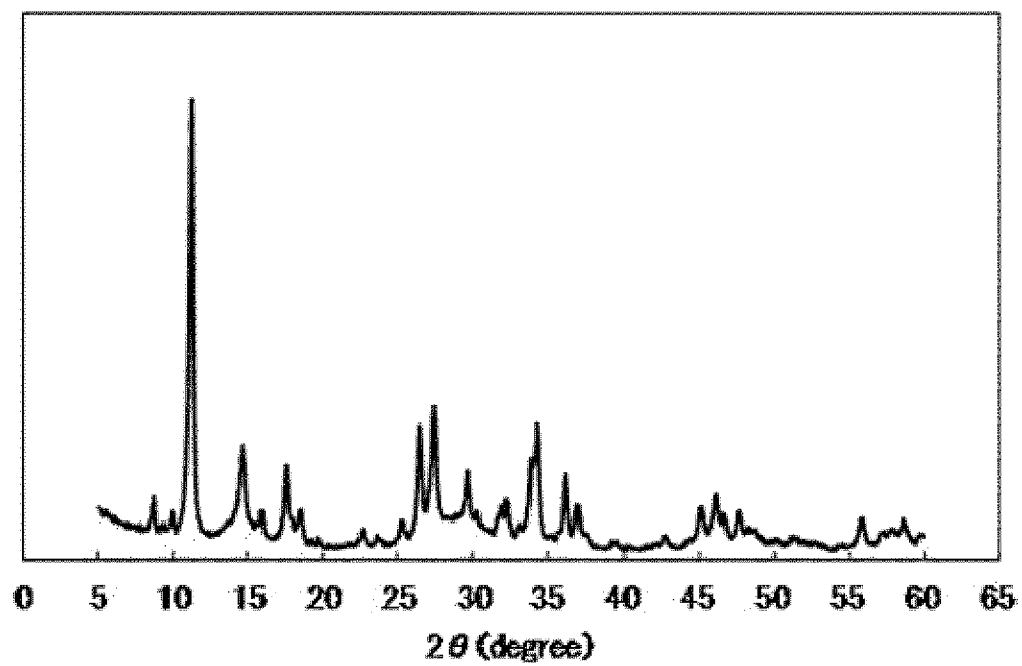
[図20]



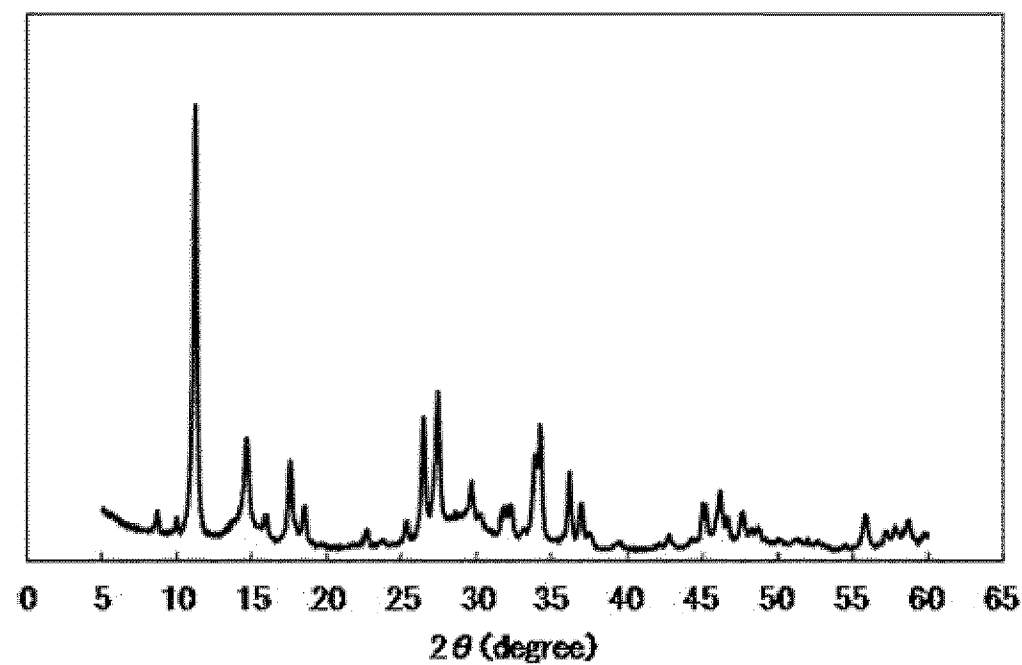
[図21]



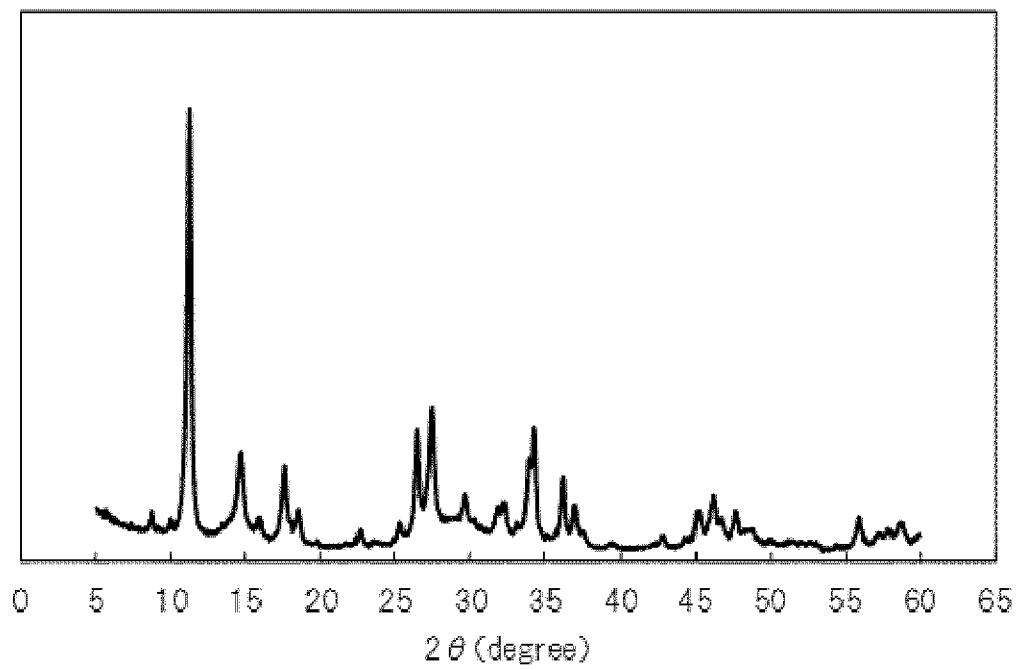
[図22]



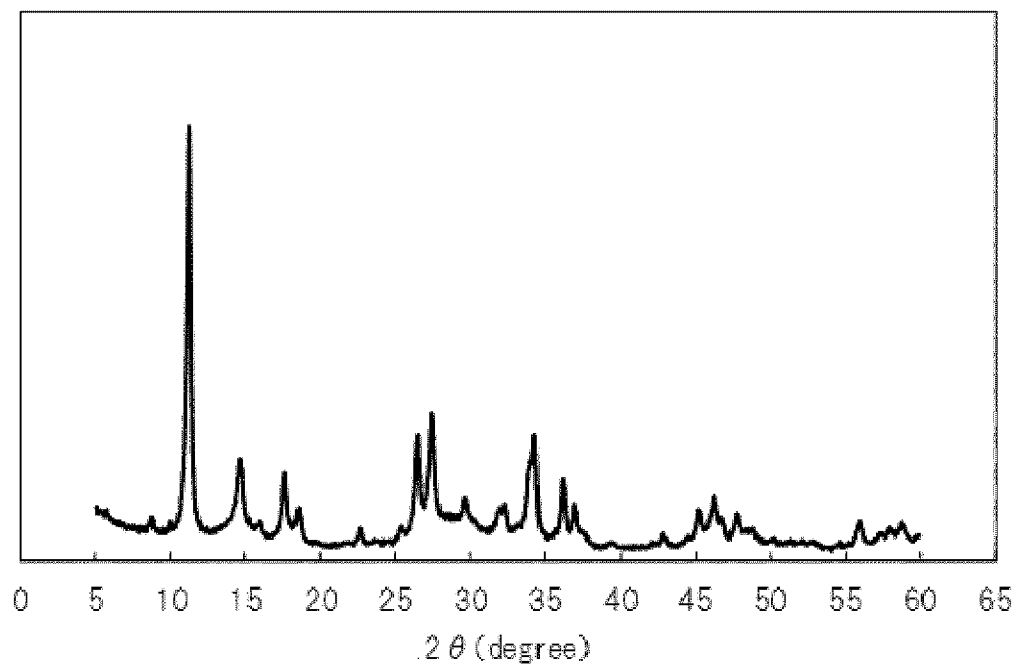
[図23]



[図24]



[図25]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/20(2006.01) i, B01J20/10(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B33/20, B01J20/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94/19277 A1 (SANDIA NATIONAL LABORATORIES), 01 September 1994 (01.09.1994), page 19, line 1 to page 63, line 15; fig. 4 to 11, 19 & US 6110378 A & AU 6268594 A	1-14
A	AARON J.CELESTIAN etc., In situ Raman spectroscopic study of transient polyhedral distortions during cesium ion exchange into sitinakite, American Mineralogist, 2013, Vol.98, 1153-1161	1-14
A	JP 2001-526172 A (Engelhard Corp.), 18 December 2001 (18.12.2001), & US 6068682 A & WO 1999/032404 A1 & EP 1042225 A & DE 69813021 D & AU 1915299 A & HK 1032223 A	1-14

☒ 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
08 October 2015 (08.10.15)

Date of mailing of the international search report
20 October 2015 (20.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070555

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-015001 A (UOP), 18 January 2000 (18.01.2000), paragraphs [0023] to [0033] (Family: none)	1-14
P,A	JP 5696244 B1 (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 13 February 2015 (13.02.2015), (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B33/20(2006.01)i, B01J20/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B33/20, B01J20/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 94/19277 A1 (SANDIA NATIONAL LABORATORIES) 1994. 09. 01, 第 19 頁第 1 行-第 63 頁第 15 行, Fig4-11, 19 & US 6110378 A & AU 6268594 A	1-14
A	AARON J. CELESTIAN etc., In situ Raman spectroscopic study of transient polyhedral distortions during cesium ion exchange into sitinakite, American Mineralogist, 2013, Vol. 98, 1153-1161	1-14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 0 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

塩谷 領大

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

4 G

4 6 6 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-526172 A (エンゲルハート・コーポレーション) 2001. 12. 18, & US 6068682 A & WO 1999/032404 A1 & EP 1042225 A & DE 69813021 D & AU 1915299 A & HK 1032223 A	1-14
A	JP 2000-015001 A (ユーオーピー) 2000. 01. 18, 段落 0023-0033 (ファミリーなし)	1-14
P、A	JP 5696244 B1 (日本化学工業株式会社) 2015. 02. 13, (ファミリーなし)	1-14