(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
2018年5月3日(03.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/079500 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/32 (2006.01) *C01B 39/00* (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01) *G21F 9/12* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/038229

(22) 国際出願日： 2017年10月24日(24.10.2017)

(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 2016-210078 2016年10月26日(26.10.2016) JP

(71) 出願人: 日本化学工業株式会社 (**NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸９丁目１１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宮部 慎介 (**MIYABE Shinsuke**); 〒1368515 東京都江東区亀戸９丁目１１番１号 Tokyo (JP). 野口 英治 (**NOGUCHI Eiji**); 〒1368515 東京都江東区亀戸９丁目１１番１号 Tokyo (JP). 木ノ瀬 豊 (**KINOSE Yutaka**); 〒1368515 東京都江東区亀戸９丁目１１番１号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2018/079500 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CRYSTALLINE SILICOTITANATE

(54) 発明の名称： 結晶性シリコチタネートの製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to produce crystalline silicotitanate having high cesium- and strontium-adsorption performance in sea water in an industrially advantageous manner. A method of the present invention comprises: a first step of mixing a silicic acid source, a sodium compound, a potassium compound, titanium tetrachloride and water together to produce a mixed gel; and a second step of reacting the mixed gel. In the first step, the silicic acid source, the sodium compound, the potassium compound and titanium tetrachloride are added in such a manner that the following formulae can be satisfied: Ti/Si = 1.2 to 1.5 inclusive and M_2O/SiO_2 = 3.8 to 5.0 inclusive (wherein M represents Na or K). In the second step, the reaction is carried out at 70 to 110°C under an atmospheric pressure.

(57) 要約：海水中においてセシウム及びストロンチウムの吸着性能の高い結晶性シリコチタネートを工業的に有利に製造すること。 ケイ酸源と、ナトリウム化合物と、カリウム化合物と、四塩化チタンと、水とを混合して混合ゲルを得る第一工程と、得られた混合ゲルを反応させる第二工程とを有する。第一工程において、Ｔｉ／Ｓｉ＝１．２以上１．５以下で、且つM_2O／ＳｉO_2＝３．８以上５．０以下（式中、ＭはＮａ及びＫを示す。）となるように、ケイ酸源、ナトリウム化合物、カリウム化合物及び四塩化チタンを添加する。第二工程において７０～１１０℃で大気圧下に反応を行う。

明　細　書

発明の名称 ： 結晶性シリコチタネートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、特にセシウム及び／又はストロンチウムの吸着剤として有用な結晶性シリコチタネートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、放射性物質を含む排水の処理技術としては共沈処理が知られている（下記特許文献１参照）。しかし、水溶性である放射性セシウム及び放射性ストロンチウムについては、前記共沈処理は有効ではなく、現在、ゼオライトなどの無機系吸着剤による吸着除去が行われている（下記特許文献２参照）。

[0003] しかしながら、海水中に放射性セシウム及び放射性ストロンチウムが流出した場合においては、海水成分のナトリウム濃度の増加はセシウムと吸着剤とのイオン交換反応を抑制する方向に作用する（下記非特許文献１参照）といった問題が知られている。また、下記非特許文献１には記載されていないが、海水成分のナトリウム濃度の増加はストロンチウムと吸着剤とのイオン交換反応を抑制する方向にも作用する。

[0004] セシウム及び／又はストロンチウムの吸着性についてこれまでに研究されている無機系吸着剤の一つとして、結晶性シリコチタネートが挙げられる。結晶性シリコチタネートは、Ｔｉ／Ｓｉモル比が１：１のもの、５：１２のもの、２：１のもの等、複数種類の組成のものが知られているが、その他に、Ｔｉ／Ｓｉモル比が４：３である結晶性シリコチタネートが存在することが知られている。非特許文献２には、Ｔｉ源としてＴｉ（ＯＥＴ）$_4$というアルコキシドを用い、Ｓｉ源としてコロイダルシリカを用いて水熱処理により製造される製造物３Ｂ及び３Ｃは、そのＸ線回折パターンから、三次元的な八員環構造を有していること、この構造の結晶性シリコチタネートは、理想的には$M_4Ti_4Si_3O_{16}$（ＭはＮａ、Ｋ等）で表される組成を有することを報

告し、この構造の結晶性シリコチタネートにＧｒａｃｅｔｉｔａｎｉｕｍ ｓｉｌｉｃａｔｅ（ＧＴＳ－１）と名付けている。また、非特許文献３にはＴｉ／Ｓｉモル比が４：３である結晶性シリコチタネートを、Ｔｉ源として四塩化チタンを含有し、Ｓｉ源として高分散SiO_2粉末を含有する混合溶液に水熱処理を施すことにより製造した旨が記載されている。同文献には、合成した結晶性シリコチタネートが、ストロンチウムイオン交換能を有する旨が記載されている。

[0005] また、先に本出願人も、セシウム及び／又はストロンチウムの吸着剤としてＴｉ／Ｓｉモル比が４：３である結晶性シリコチタネートを提案した（例えば、特許文献３ないし５参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭６２－２６６４９９号公報

特許文献2：特開２０１３－５７５９９号公報

特許文献3：特開２０１６－７４５４８号公報

特許文献4：特開２０１６－３１５１号公報

特許文献5：ＷＯ２０１５／１４６９６２号パンフレット

非特許文献

[0007] 非特許文献1：ＪＡＥＡ－Ｒｅｓｅａｒｃｈ ２０１１－０３７

非特許文献2：ＺＥＯＬＩＴＥＳ，１９９０，Ｖｏｌ １０，Ｎｏｖｅｍｂｅｒ／Ｄｅｃｅｍｂｅｒ

非特許文献3：藤原 恵子、“ヒートポンプ吸着剤としてのマイクロポーラスクリスタルの改質と評価”、[online]、[２０１６年１０月２３日検索]、インターネット＜ＵＲＬ：https://kaken.nii.ac.jp/file/KAKENHI-PROJECT-21560846/21560846seika.pdf＞

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来、Ｔｉ／Ｓｉモル比が４：３である結晶性シリコチタネートを製造する場合、水熱合成が行われている。しかし、水熱合成には比較的多大なエネルギーが必要とされることから、省エネルギー・省コストであり、且つ環境に配慮した工業的に有利な方法の開発が望まれている。

[0009] したがって、本発明の課題は、Ｔｉ／Ｓｉモル比が４：３である結晶性シリコチタネートとして、海水中においてもセシウム及びストロンチウムの吸着性能の高い結晶性シリコチタネートを、省エネルギー・省コストで、工業的に有利な製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 前記の特許文献３で提案されている結晶性シリコチタネートの製造方法では、混合ゲルに含まれるＴｉとＳｉとのモル比がＴｉ／Ｓｉ＝１．２以上１．５以下で、M_2O／SiO_2のモル比が好ましくは０．６以上１．１以下の混合ゲルを用い、水熱合成を行っている。この製造方法に基づき本発明者が鋭意研究を重ねた結果、M_2O／SiO_2のモル比がこれより高い特定範囲にある混合ゲルを用いることにより、意外にも、大気圧下に反応を行っても、結晶性に優れた結晶性シリコチタネートが得られることが見出された。また、このようにして製造された結晶性シリコチタネートは、海水中においてもセシウム及びストロンチウムの吸着性能が高いものであることが見出された。本発明は、これらの知見に基づき完成したものである。

[0011] すなわち、本発明が提供しようとする結晶性シリコチタネートの製造方法は、一般式；$M_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot nH_2O$（式中、ＭはＮａ及びＫを示す。ｎは０～８の数を示す。）で表される結晶性シリコチタネートの製造方法であって、

ケイ酸源と、ナトリウム化合物と、カリウム化合物と、四塩化チタンと、水とを混合して混合ゲルを得る第一工程と、

第一工程により得られた混合ゲルを反応させる第二工程とを有し、

第一工程において、混合ゲルに含まれるＴｉとＳｉとのモル比がＴｉ／Ｓｉ＝１．２以上１．５以下で、且つM_2OとSiO_2のモル比がM_2O／SiO

$_2$＝３．８以上５．０以下となるように、ケイ酸源、ナトリウム化合物、カリウム化合物及び四塩化チタンを添加し、

第二工程において７０℃以上１１０℃以下で大気圧下に反応を行うものである。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、海水中においてセシウム及びストロンチウムの吸着除去特性に優れた結晶性シリコチタネートを工業的に有利な方法で製造することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図１は、実施例１で得られた結晶性シリコチタネートのＸ線回折チャートである。

[図2]図２は、実施例２で得られた結晶性シリコチタネートのＸ線回折チャートである。

[図3]図３は、実施例３で得られた結晶性シリコチタネートのＸ線回折チャートである。

[図4]図４は、実施例４で得られた結晶性シリコチタネートのＸ線回折チャートである。

[図5]図５は、実施例５で得られた結晶性シリコチタネートのＸ線回折チャートである。

[図6]図６は、比較例１で得られた結晶性シリコチタネートのＸ線回折チャートである。

[図7]図７は、比較例２で得られた結晶性シリコチタネートのＸ線回折チャートである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の結晶性シリコチタネートの製造方法について、その好ましい形態に基づいて説明する。本発明の製造方法は、Ｔｉ：Ｓｉのモル比＝４：３である一般式；$M_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot nH_2O$（式中、ＭはＮａ及びＫを示す。ｎは０～８の数を示す。）で表されるＸ線回折的に実質的に単相の結

晶性シリコチタネートを製造するものである。一般式中MはＮａ及びＫを示すことから、本発明に従い製造される結晶性シリコチタネートは、ナトリウム及びカリウムの双方を含有するものである。

[0015] なお、一般式；$M_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot nH_2O$（式中、MはＮａ及びＫのアルカリ金属を示す。式中、ｎは０～８の数を示す。）で表される結晶性シリコチタネートにおいて、更に詳細な組成物については定かではないが、一般式；$(Na_xK_{(1-x)})_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot nH_2O$（式中、ｘは０超１未満の数を示す。）であると本発明者らは推測している。したがって、本発明において実質的に単相の$M_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot nH_2O$とは、Ｘ線回折的にこれらのＴｉ：Ｓｉ＝４：３のモル比の結晶性シリコチタネートが主成分として観察され、主成分以外の結晶性シリコチタネートや、$Na_4Ti_9O_{20}\cdot mH_2O$、$K_4Ti_9O_{20}\cdot mH_2O$、$(Na_yK_{(1-y)})_4Ti_9O_{20}\cdot mH_2O$（式中、ｙは０超１未満の数を示す。）、$TiO_2$等のチタン酸塩の副性物の明らかな回折ピークが観察されないことを意味する。

[0016] 本発明は、ケイ酸源、ナトリウム化合物、カリウム化合物、四塩化チタン、及び水を混合して混合ゲルを得る第一工程と、第一工程により得られた混合ゲルを大気圧下に反応させる第二工程とを有するものである。

[0017] 第一工程において用いられるケイ酸源としては、例えば、ケイ酸ナトリウムが挙げられる。また、ケイ酸アルカリ（すなわちケイ酸のアルカリ金属塩）をカチオン交換することにより得られる活性ケイ酸も挙げられる。

[0018] 活性ケイ酸は、ケイ酸アルカリ水溶液を例えばカチオン交換樹脂に接触させてカチオン交換して得られるものである。ケイ酸アルカリ水溶液の原料としては、通常水ガラス（水ガラス１号～４号等）と呼ばれるケイ酸ナトリウム水溶液が好適に用いられる。このものは比較的安価であり、容易に手に入れることができる。また、Ｎａイオンを嫌う半導体用途では、ケイ酸カリウム水溶液が原料としてふさわしい。固体状のメタケイ酸アルカリを水に溶かしてケイ酸アルカリ水溶液を調製する方法もある。メタケイ酸アルカリは晶析工程を経て製造されるので、不純物の少ないものがある。ケイ酸アルカリ

水溶液は、必要に応じて水で希釈して使用する。

[0019] 活性ケイ酸を調製するときに使用するカチオン交換樹脂は、公知のものを適宜選択して使用することができ、特に制限されない。ケイ酸アルカリ水溶液とカチオン交換樹脂との接触工程では、例えばケイ酸アルカリ水溶液をシリカが濃度３質量％以上１０質量％以下となるように水に希釈し、次いで、希釈したケイ酸アルカリ水溶液をＨ型強酸性又は弱酸性カチオン交換樹脂に接触させて脱アルカリする。更に必要に応じてＯＨ型強塩基性アニオン交換樹脂に接触させて脱アニオンすることができる。この工程によって、活性ケイ酸水溶液が調製される。ケイ酸アルカリ水溶液とカチオン交換樹脂との接触条件の詳細については、従来、様々な提案が既にあり、本発明ではそれら公知のいかなる接触条件も採用することができる。

[0020] 第一工程において用いられるナトリウム化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム及び炭酸ナトリウム等の水溶性無機ナトリウム塩が挙げられる。これらのナトリウム化合物のうち、炭酸ナトリウムを用いると炭酸ガスが発生するため、そのようなガスの発生がない水酸化ナトリウムを用いることが、中和反応を円滑に進める観点から好ましい。

[0021] また、カリウム化合物としては、例えば、水酸化カリウム及び炭酸カリウム等の水溶性無機カリウム塩が挙げられる。これらのカリウム化合物のうち、炭酸カリウムを用いると炭酸ガスが発生するため、そのようなガスの発生がない水酸化カリウムを用いることが、中和反応を円滑に進める観点から好ましい。

[0022] 第一工程においてカリウム化合物の添加割合は、混合ゲル中において、以下に定義されるＭのモル数を酸化物換算したときに、Ｍの酸化物換算（M_2O）の総モル数に対するＫの酸化物換算（K_2O）のモル比（K_2O／M_2O）で、好ましくは０より大きく０．６以下、更に好ましくは０．１以上０．６以下、特に好ましくは０．２以上０．４以下となるように、ナトリウム化合物及びカリウム化合物を添加することが、セシウム及びストロンチウムの吸着性能が、更に向上した結晶性シリコチタネートが得られる観点から好ましい

。ここで混合ゲル中のＭのモル数は、以下の式で表される。

Ｍのモル数＝（ナトリウム化合物由来のナトリウムのモル数）＋（カリウム化合物由来のカリウムのモル数）

[0023] なお、上述したケイ酸源としてケイ酸ソーダ又はケイ酸カリを用いる場合、該ケイ酸ソーダやケイ酸カリ中に含まれるナトリウムやカリウムの量は、Ｍのモル数の算出に含める。この場合、Ｍのモル数は下記の式で求められる。

Ｍのモル数＝（ケイ酸ソーダ由来のナトリウムのモル数）＋（ケイ酸カリ由来のカリウムのモル数）＋（ケイ酸ソーダ以外のナトリウム化合物由来のナトリウムのモル数）＋（ケイ酸カリ以外のカリウム化合物由来のカリウムのモル数）

[0024] 本発明の結晶性シリコチタネートの製造方法においては、チタン源として四塩化チタンを用いることも特徴の一つである。酸化チタン等の他のチタン化合物をチタン源とした場合には、未反応の酸化チタンが残存しやすく、またＴｉ：Ｓｉのモル比が４：３の結晶性シリコチタネート以外の結晶性シリコチタネートが生成しやすい。そこで本発明ではチタン源として四塩化チタンを用いている。

[0025] 第一工程において用いられる四塩化チタンは、工業的に入手可能なものであれば、特に制限なく用いることができる。

[0026] ケイ酸源及び四塩化チタンの添加量を、混合ゲル中の四塩化チタン由来のＴｉとケイ素源由来のＳｉとのモル比であるＴｉ／Ｓｉが特定比となる量とすることも、本発明の結晶性シリコチタネートの製造方法の特徴の一つである。例えば、非特許文献３においては、チタン源として四塩化チタンを用いているが、ケイ酸源及び四塩化チタンは、Ｔｉ／Ｓｉのモル比が０．３２となる量で混合溶液に添加されている。これに対し、本発明では、Ｔｉ／Ｓｉのモル比が１．２以上１．５以下となるような量でケイ酸源及び四塩化チタンを添加する。本発明者らが検討した結果、混合ゲル中のＴｉ／Ｓｉモル比を前記のモル範囲に設定することで、結晶性シリコチタネートとして結晶化

度の高いものが得られやすい。そして、この結晶性シリコチタネートを吸着剤として用いた場合に、特にセシウム及びストロンチウムの吸着性能が向上することを本発明者は見出した。この観点から、混合ゲル中のＴｉ／Ｓｉの比は、１．３以上１．４以下であることがより好ましい。

[0027] また、混合ゲルに占めるＳｉO_2換算のケイ酸源濃度とＴｉO_2換算の四塩化チタン濃度の総量が好ましくは１質量％以上２０質量％以下、更に好ましくは２質量％以上１５質量％以下、より好ましくは５質量％以上１０質量％以下であることが、収率よく結晶性シリコチタネートが得られる観点から好ましい。

[0028] 第一工程において、混合ゲル中のM_2O／ＳｉO_2のモル比が３．８以上５．０以下、好ましくは４．０以上５．０以下、特に好ましくは４．２以上４．８以下とすることも本発明の結晶性シリコチタネートの製造方法の特徴の一つである。本発明者が検討した結果、混合ゲル中のM_2O／ＳｉO_2の比を前記のモル比の範囲に設定することで、大気圧下に反応を行ってもＸ線回折的に実質的に単相で、結晶化度の高いものが収率よく得られることが判明した。また、この結晶性シリコチタネートを吸着剤として用いた場合にセシウム及びストロンチウムの吸着性能が高いものになることも判明した。

[0029] 本製造方法において、混合ゲル中のM_2O／ＳｉO_2のモル比を前記の範囲に設定する理由は、混合ゲル中のM_2O／ＳｉO_2のモル比が３．８以上にすることで、シリカ成分の溶解が十分となり結晶化が進みやすくなり、一方、混合ゲル中のM_2O／ＳｉO_2のモル比を５．０以下にすることで、シリカの溶解が優位になることが抑制されて結晶化が容易になり、また、９チタン酸塩が副生しにくくなるからである。

[0030] なお、前記の特許文献３では、M_2Oのモル数は、混合ゲル中のナトリウム及びカリウムのイオン数を酸化物換算で表したもの、換言すれば、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属と四塩化チタンとの中和反応により使用されたナトリウムやカリウムの量を除いて求められるものである。これとは異なり、本製造方法の「M_2Oのモル数」は、前記「Ｍのモル数」を酸化物換算で

表したもの、換言すれば、第一工程に添加したすべての原料に含まれるナトリウム及びカリウムを酸化物換算で表したものである。

[0031] 第一工程において、ケイ酸源、ナトリウム化合物及びカリウム化合物、並びに四塩化チタンは、それぞれ水溶液の形態で反応系に添加することができる。場合によっては固体の形態で添加することもできる。更に第一工程では、得られた混合ゲルに対して、純水を用いて該混合ゲルの濃度を調整することができる。特に、本製造方法では、混合ゲル中のH_2O／M_2Oのモル比が５０以上１５０以下、好ましくは６０以上１００以下、特に好ましくは６０以上８５以下とすることで収率が高くなる観点から好ましい。しかも、混合ゲルがスラリーとなるため撹拌効率や混合ゲルの取扱いが容易となる観点から好ましい。

[0032] 第一工程において、ケイ酸源、ナトリウム化合物及びカリウム化合物、並びに四塩化チタンは、種々の添加順序で添加することができる。例えば（１）ケイ酸源、ナトリウム化合物及びカリウム化合物、並びに水を混合したものに、四塩化チタンを添加することにより混合ゲルを得ることができる（この添加順序のことを、以下、単に「（１）の実施」ということもある。）。この（１）の実施は、四塩化チタンから塩素の発生を抑える点で好ましい。

[0033] 第一工程における別の添加順序として、（２）ケイ酸アルカリ金属塩をカチオン交換することによって得られる活性ケイ酸（以下、単に「活性ケイ酸」ということもある。）水溶液と四塩化チタンと水とを混合したものに、ナトリウム化合物及びカリウム化合物を添加する、という態様を採用することもできる。この添加順序を採用しても、（１）の実施と同様に混合ゲルを得ることができる（この添加順序のことを、以下、単に「（２）の実施」ということもある。）。四塩化チタンはその水溶液の形態又は固体の形態で添加することができる。同様に、ナトリウム化合物及びカリウム化合物も、その水溶液の形態又は固体の形態で添加することができる。

[0034] （１）及び（２）の実施において、ナトリウム化合物及びカリウム化合物は、混合ゲル中のナトリウム及びカリウムの合計濃度（M_2O濃度）が５質量％

以上２０質量％以下、好ましくは８質量％以上１２質量％以下となるように添加されることが収率が高くなり、また、混合ゲルの取扱いが容易となる観点から好ましい。

[0035] なお、ケイ酸源としてケイ酸ナトリウムを用いた場合は、ケイ酸ナトリウム中のナトリウム成分は、同時に混合ゲル中のナトリウム源となる。したがって、ここでいう「混合ゲル中のナトリウム及びカリウムの合計濃度」とは、混合ゲル中のすべてのナトリウム成分とカリウム成分の和として計数される。

[0036] （１）及び（２）の実施において、ナトリウム化合物及びカリウム化合物は、混合ゲル中のナトリウム及びカリウムの合計濃度（M_2O濃度）がNa_2O換算で０．５質量％以上１５．０質量％以下、特に０．７質量％以上１３．０質量％以下となるように添加されることがＴｉ：Ｓｉ＝４：３のモル比の結晶性シリコチタネート以外の結晶性シリコチタネートが副生するのを抑制する観点から好ましい。混合ゲルにおけるナトリウム及びカリウムの合計のNa_2O換算の濃度は、以下の式で計算される。

混合ゲルにおけるナトリウム及びカリウムの合計のNa_2O換算の濃度（質量％）＝［（｛Na_2O質量｝＋｛K_2O質量／９４．２×６２．０｝）／（混合ゲル全質量）］×１００

[0037] （１）及び（２）の実施において、四塩化チタンの添加は、均一なゲルを得るために、一定の時間をかけて、且つ四塩化チタン水溶液として段階的又は連続的に行うことが望ましい。このため、四塩化チタンの添加にはペリスタポンプ等を好適に用いることができる。

[0038] 第一工程により得られた混合ゲルは、後述する第二工程である大気圧下で反応を行う前に、好ましくは０．１時間以上、更に好ましくは０．５時間以上１２時間以下の時間にわたり、好ましくは１０℃以上７０℃未満、更に好ましくは１０℃以上５０以下で大気圧下に熟成を行うことが、均一な生成物を得る点で好ましい。熟成工程は、例えば静置状態で行ってもよいが、より均一な生成物が得られ、また、副生物の生成を防ぐ観点から撹拌下に行うこ

とが好ましい。

[0039] 本発明においては第一工程において得られた前記混合ゲルを、第二工程で大気圧下での反応に付して結晶性シリコチタネートを得る。本発明において「大気圧下」とは、反応系を大気下に開放した状態で反応を進行させることである。反応系を大気下に開放することに起因して、媒体である水の一部が蒸発して失われるところ、蒸発した水をコンデンサ等の冷却手段によって液体の水にして、反応系を環流して反応を行ってもよい。なお、実験室レベルでは、反応容器にアルミホイル等で軽く蓋をする程度でもよい。

[0040] 第二工程における反応温度は７０℃以上１１０℃以下、好ましくは９０℃以上１１０℃以下である。この理由は、反応温度が７０℃より小さくなると結晶化が進行しなくなり、一方、反応温度が１１０℃より大きくなるとスラリーの沸点を超えてしまい、耐圧容器・オートクレーブ等が必要となるからである。

[0041] 第二工程における反応時間は、本製造方法において臨界的ではなく、Ｘ線回折的に単相の結晶性シリコチタネートが生成するまで十分な時間反応を行えばよい。多くの場合、好ましくは３時間以上、更に好ましくは６時間以上４８時間以下で、満足すべき諸物性を有する結晶性シリコチタネートを生成させることができる。

[0042] 第二工程を行うことによって含水状態の結晶性シリコチタネートが生成する。この含水状態の結晶性シリコチタネートを乾燥させ、得られた乾燥物を必要により解砕又は粉砕して粉末状（粒状を含む）とすることができる。また、含水状態の結晶性シリコチタネートを複数の開孔が形成された開孔部材から押出成形して棒状成形体を得、得られた該棒状成形体を乾燥させて柱状に成形してもよい。更に、乾燥させた該棒状成形体を球状に成形してもよいし、解砕又は粉砕して粒子状としてもよい。後者の場合、つまり含水状態の結晶性シリコチタネートを乾燥する前に押出成形を行うことで、後述する分級方法により回収される結晶性シリコチタネートの収率を高めることができる。ここで、解砕とは、細かい粒子が集まって一塊になっているものをほぐ

す操作をいう。粉砕とは、ほぐされた固体粒子に対して機械的な力を作用させ、粒径を更に細かくする操作をいう。

[0043] 開孔部材に形成された孔の形状としては、例えば円形、三角形、多角形及び環形等を挙げることができる。開孔の真円換算径は０．１ｍｍ以上１０ｍｍ以下が好ましく、０．３ｍｍ以上５ｍｍ以下がより好ましい。ここでいう真円換算径は、孔一つの面積を円面積とした場合の該面積から算出される円の直径のことである。押出成形後の乾燥温度は例えば５０℃以上２００℃以下とすることができる。乾燥時間は１時間以上１２０時間以下とすることができる。

[0044] 乾燥させた棒状成形体は、そのままでも吸着剤として用いることができるし、軽くほぐして用いてもよい。また乾燥後の棒状成形体は粉砕して用いてもよい。これら各種の方法で得られた粉末状の結晶性シリコチタネートは、更に分級してから吸着剤として用いることが、セシウム及び／又はストロンチウムの吸着効率を高める等の観点から好ましい。分級は、例えばＪＩＳＺ８８０１－１に規定する公称目開きが１０００μｍ以下、特に７１０μｍ以下の第１の篩を用いることが好ましい。また前記の公称目開きが１００μｍ以上、特に３００μｍ以上の第２の篩を用いて行うことも好ましい。更に、これら第１及び第２の篩を用いて行うことが好ましい。

[0045] 本発明の製造方法によれば、一般式；$M_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot nH_2O$（式中、ＭはＮａ及びＫを示す。式中、ｎは０～８の数を示す。）で表される結晶性シリコチタネートがＸ線回折的に実質的に単相のものとして得られる。これらの一般式から明らかなように本製造方法によれば、Ｔｉ：Ｓｉのモル比が４：３である結晶性シリコチタネートが得られる一方、Ｔｉ：Ｓｉのモル比が４：３以外の結晶性シリコチタネートや、$Na_4Ti_9O_{20}\cdot mH_2O$、$K_4Ti_9O_{20}\cdot mH_2O$、$(Na_yK_{(1-y)})_4Ti_9O_{20}\cdot mH_2O$（式中、ｙは０超１未満の数を示し、ｍは０～１０の数を示す）等のチタン酸塩の副生物がＸ線回折的に実質的に観察されないことも特徴の一つである。

[0046] 本発明の製造方法で得られる結晶性シリコチタネートの第二の特徴は、不

純物として酸化チタンを含まない点にある。酸化チタンを含まないことは、前記結晶性シリコチタネートをＸ線回折測定して得られる回折ピーク中に、酸化チタンのピークである２θ＝２５°が検出されないことによって確認することができる。

[0047] 本発明の製造方法で得られる結晶性シリコチタネートは、海水中においてもセシウム及びストロンチウムの吸着性能が高い。この特性を利用して、この結晶性シリコチタネートを必要に応じて常法に従い成形加工し、それによって得られた成形体をセシウム及び／又はストロンチウムの吸着剤として好適に用いることができる。

[0048] 前記の成形加工としては、例えば粉末状の結晶性シリコチタネート又はそれを含む粉末状の吸着剤を顆粒状に成形するための造粒加工や、粉末状の結晶性シリコチタネートをスラリー化した後、塩化カルシウム等の硬化剤を含む液中に滴下して結晶性シリコチタネートをカプセル化する方法、樹脂芯材の表面に結晶性シリコチタネートの粉末を添着被覆処理する方法、天然繊維又は合成繊維で形成されたシート状基材の表面及び／又は内部に粉末状の結晶性シリコチタネート又はそれを含む粉末状の吸着剤を付着させて固定化してシート状にする方法などを挙げることができる。

[0049] 前記の造粒加工の方法としては、公知の方法が挙げられ、例えば撹拌混合造粒、転動造粒、押出造粒、破砕造粒、流動層造粒、噴霧乾燥造粒（スプレードライ）、圧縮造粒等を挙げることができる。造粒の過程において必要に応じバインダーや溶媒を添加、混合してもよい。バインダーとしては、公知のもの、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、デンプン、コーンスターチ、糖蜜、乳糖、ゼラチン、デキストリン、アラビアゴム、アルギン酸、ポリアクリル酸、グリセリン、ポリエチレングリコール及びポリビニルピロリドン等を挙げることができる。溶

媒としては水性溶媒や有機溶媒等各種のものを用いることができる。

[0050] 本発明の製造方法によって得られる含水状態の結晶性シリコチタネートを造粒加工した顆粒状のものは、放射性物質吸着剤を充填してなる吸着容器及び吸着塔を有する水処理システムの吸着剤として好適に使用することができる。この場合、含水状態の結晶性シリコチタネートを造粒加工して得られる顆粒状のものの形状や大きさは、吸着容器や充填塔に充填して、セシウム及び／又はストロンチウムを含む処理水を通水するのに適応するように適宜調整することが好ましい。

[0051] 本発明の製造方法によって得られる含水状態の結晶性シリコチタネートを造粒加工した顆粒状のものは、これに更に磁性粒子を含有させることにより、セシウム及び／又はストロンチウムを含む水から磁気分離で回収可能な吸着剤として使用することができる。磁性粒子としては、例えば鉄、ニッケル及びコバルト等の金属又はこれらを主成分とする磁性合金の粉末、並びに四三酸化鉄、三二酸化鉄、コバルト添加酸化鉄、バリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等の金属酸化物系磁性体の粉末が挙げられる。含水状態の結晶性シリコチタネートを造粒加工した顆粒状のものに磁性粒子を含有させる方法として

は、例えば、前述した造粒加工操作を磁性粒子を含有させた状態で行えばよい。

[0052] 本発明の製造方法によって得られた結晶性シリコチタネートは、セシウム及びストロンチウムの吸着剤の他、例えば、Ｐｂ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｈｇ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｍｎ及びＡｇ等の金属イオンの吸着剤としても用いることができる。

実施例

[0053] 以下に、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。しかし、本発明はこれらに限定されるものではない。特に断らない限り「％」は「質量％」を表す。実施例及び比較例で使用した評価装置及び使用材料は以下のとおりである。

[0054] ＜評価装置＞

Ｘ線回折：Ｂｒｕｋｅｒ社　Ｄ８　ＡｄｖａｎｃｅＳを用いた。線源としてＣｕ－Ｋαを用いた。測定条件は、管電圧４０ｋＶ、管電流４０ｍＡ、走査速度０．１°／ｓｅｃとした。

ＩＣＰ－ＡＥＳ：Ｖａｒｉａｎ社７２０－ＥＳを用いた。

セシウム（Ｃｓ）の測定波長は６９７．３２７ｎｍ、ストロンチウム（Ｓｒ）の測定波長は２１６．５９６ｎｍとしてＣｓ及びＳｒの吸着試験を行った。標準試料はＮａＣｌを０．３％含有したＣｓ：１２０ｐｐｍの水溶液、及びＮａＣｌを０．３％含有したＳｒ：３０ｐｐｍの水溶液を使用した。

[0055] ＜使用材料＞

・ケイ酸ソーダ：日本化学工業株式会社製（SiO_2：２８．９６％、Na_2O：９．３７％、H_2O：６１．６７％、SiO_2／Na_2O＝３．１）

・苛性カリ水溶液：工業用４８％水酸化カリウム（K_2O：４０．３％、H_2O：５９．７％）

・苛性ソーダ水溶液：工業用４８％水酸化ナトリウム（Na_2O：３７．２％、H_2O：６２．８％）

・四塩化チタン水溶液：株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ製３６．４８％水溶液

・模擬海水：Ｃｓ及びＳｒをそれぞれ１００ｐｐｍ含有した０．３％ＮａＣｌ水溶液を模擬海水とした。模擬海水の調製は０．３％ＮａＣｌ水溶液にＣｓ及びＳｒがそれぞれ１００ｐｐｍとなるように塩化Ｃｓ及び塩化Ｓｒを溶解させて調整した。

[0056] 〔実施例１ないし５並びに比較例１及び２〕

（１）第一工程

ケイ酸ソーダ、４８％苛性ソーダ水溶液、４８％苛性カリ水溶液及び純水を表１及び表２に示す量で混合し撹拌して混合水溶液を得た。この混合水溶液に、表１及び表２に示す量の四塩化チタン水溶液をペリスタポンプで０．５時間にわたって連続的に添加して混合ゲルを製造した。当該混合ゲルは、

四塩化チタン水溶液の添加後、１時間にわたり室温（２５℃）で撹拌下に熟成した。

[0057] （２）第二工程

第一工程で得られた混合ゲルをビーカーに入れ、ビーカーの口をアルミホイルで軽く蓋をした後１時間かけて表１及び表２に示す温度まで昇温した後、この温度を維持しながら撹拌下に反応を行った。反応時間は、表１及び表２に示すとおりとした。反応後のスラリーをろ過、洗浄、乾燥して塊状の結晶性シリコチタネートを得た。

[0058] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
仕込量(g)	ケイ酸ソーダ	203	203	203	203	203
	四塩化チタン溶液	680	680	680	680	680
	48%苛性ソーダ	473	485	498	537	357
	48%苛性カリ	220	226	230	246	383
	イオン交換水	1180	1300	1150	1140	1160
混合ゲル	Ti/Siモル比	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33
	K_2O/M_2Oモル比	0.23	0.23	0.23	0.23	0.40
	SiO_2換算濃度a(%)	2.1	2.0	2.1	2.1	2.1
	TiO_2換算濃度b(%)	3.8	3.6	3.8	3.7	3.8
	a+b(%)	5.9	5.6	5.9	5.8	5.9
	M_2O/SiO_2モル比	4.2	4.3	4.4	4.7	4.2
	Na_2O換算濃度(%)	9.2	9.0	9.6	10.1	9.1
	H_2O/M_2Oモル比	80	80	70	60	80
反応条件	反応温度(℃)	98	98	98	102	102
	反応時間(h)	18	18	18	24	33
	反応圧力	大気圧	大気圧	大気圧	大気圧	大気圧

[0059]

[表2]

		比較例1	比較例2
仕込量(g)	ケイ酸ソーダ	203	203
	四塩化チタン溶液	680	680
	48%苛性ソーダ	411	599
	48%苛性カリ	194	272
	イオン交換水	710	1000
混合ゲル	Ti/Siモル比	1.33	1.33
	K_2O/Na_2Oモル比	0.23	0.23
	SiO_2換算濃度a(%)	2.7	2.1
	TiO_2換算濃度b(%)	4.8	3.8
	a+b(%)	7.4	5.9
	M_2O/SiO_2モル比	3.7	5.2
	Na_2O換算濃度(%)	10.2	11.4
	H_2O/M_2Oモル比	90	46
反応条件	反応温度(℃)	100	100
	反応時間(h)	18	24
	反応圧力	大気圧	大気圧

[0060] 実施例及び比較例で得られた結晶性シリコチタネートのＸ線回折構造から判断される組成を以下の表３に示す。また、Ｘ線回折チャートを図１ないし７に示す。更に、Ｘ線回折分析で２θ＝１０～１３°に観察される結晶性シリコチタネートに由来するメーンピークのピーク強度を表３に示す。

[0061]

[表3]

	X線回折構造	メーンピークのピーク強度（cps）
実施例１	単相$M_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot 6H_2O$（M＝Na及びK）、他の結晶性シリコチタネートと$TiO_2$は未検出	1120
実施例２	単相$M_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot 6H_2O$（M＝Na及びK）、他の結晶性シリコチタネートと$TiO_2$は未検出	1400
実施例３	単相$M_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot 6H_2O$（M＝Na及びK）、他の結晶性シリコチタネートと$TiO_2$は未検出	1110
実施例４	単相$M_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot 6H_2O$（M＝Na及びK）、他の結晶性シリコチタネートと$TiO_2$は未検出	1870
実施例５	単相$M_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot 6H_2O$（M＝Na及びK）、他の結晶性シリコチタネートと$TiO_2$は未検出	1690
比較例１	非常に弱い$M_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot 6H_2O$（M＝Na及びK）、他の結晶性シリコチタネートと$TiO_2$は未検出	300
比較例２	非常に弱い$M_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot 6H_2O$と$M_4Ti_9O_{20}\cdot xH_2O$（M＝Na及びK）、他の結晶性シリコチタネートと$TiO_2$は未検出	520

[0062] 図１ないし図７及び表３の結果より、各実施例で得られた結晶性シリコチタネートはＸ線回折的にＴｉ：Ｓｉのモル比＝４：３の結晶性シリコチタネートであり、また該結晶性シリコチタネートが実質的に単相で得られていることが分かる。また、各実施例で得られた結晶性シリコチタネートは、比較例１及び２の結晶性シリコチタネートと比べて、結晶性が顕著に優れていることが分かる。

[0063] ＜Ｃｓ及びＳｒ吸着試験＞

実施例１ないし５並びに比較例１及び２で得られた塊状の結晶性シリコチタネートを乳鉢で粉砕し１００μｍの篩で分級して粉末状とした（＜１００μｍ）。この顆粒状の吸着剤を、１００ｍｌのポリ容器に０．０５ｇ取り、模擬海水１００．００ｇを添加して蓋をした後、内容物を振り混ぜた。ポリ容器の倒立及び正立の動作を１０回行い内容物を振り混ぜた。その後、静置して１時間経過した後、再び内容物を振り混ぜた。引き続き、内容物を約５０ｍｌ抜き出し、これを５Ｃのろ紙でろ過し、ろ過によって得られたろ液を採取した。また、残りの５０ｍｌはそのまま静置し、更に２３時間後（最初に振り混ぜてから２４時間後）に再び振り混ぜた。そして内容物を５Ｃのろ

紙でろ過し、ろ過によって得られたろ液を採取した。採取されたろ液を対象として、ＩＣＰ－ＡＥＳを用い、ろ液中のＣｓ及びＳｒの含有量を測定し、下記式により、分配係数Ｋｄを求めた。また、水熱合成により得られた市販の結晶性シリコチタネートを比較例３として同様な試験を行った。その結果を表４に併記した。

[0064] 分配係数Ｋｄ＝（C_0－Ｃ）／Ｃ×（Ｖ／ｍ）

ここでC_0：Ｃｓ及びＳｒの浸漬前の各濃度。

Ｃ：吸着剤添加から２４時間後のＣｓ及びＳｒの各濃度。

Ｖ：ポリ容器中の試験液の溶液量（ｍｌ）。

ｍ：吸着剤の重量（ｇ）。

[0065] [表4]

	分配係数Kd	
	セシウム	ストロンチウム
実施例1	1519	2352
実施例2	1563	2377
実施例3	1526	2371
実施例4	1754	2082
実施例5	2058	1964
比較例1	495	993
比較例2	913	730
比較例3	1011	1969

[0066] 表４に示す結果から明らかなとおり、本製造方法で得られた実施例１ないし５の結晶性シリコチタネートは、比較例１ないし３の結晶性シリコチタネートと比べてセシウムの吸着性能が優れていることが分かる。

また、本製造方法で得られた実施例１ないし５の結晶性シリコチタネートのストロンチウムの吸着能は、比較例１及び２の結晶性シリコチタネートと

比べて優れており、また、比較例３の水熱合成により得られた市販の結晶性シリコチタネートと比べて同等又はそれ以上の吸着能を有することが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 一般式；$M_4Ti_4Si_3O_{16}\cdot nH_2O$（式中、ＭはＮａ及びＫを示す。ｎは０～８の数を示す。）で表される結晶性シリコチタネートの製造方法であって、

ケイ酸源と、ナトリウム化合物と、カリウム化合物と、四塩化チタンと、水とを混合して混合ゲルを得る第一工程と、

第一工程により得られた混合ゲルを反応させる第二工程とを有し、

第一工程において、混合ゲルに含まれるＴｉとＳｉとのモル比がＴｉ／Ｓｉ＝１．２以上１．５以下で、且つM_2OとSiO_2のモル比がM_2O/SiO_2＝３．８以上５．０以下となるように、ケイ酸源、ナトリウム化合物、カリウム化合物及び四塩化チタンを添加し、

第二工程において７０℃以上１１０℃以下で大気圧下に反応を行う、結晶性シリコチタネートの製造方法。

[請求項2] 第一工程において、混合ゲルに含まれるＴｉとＳｉとのモル比がＴｉ／Ｓｉ＝１．２以上１．５・BR>ネ下で、且つM_2OとSiO_2のモル比がM_2O/SiO_2＝４．０以上５．０以下となるように、ケイ酸源、ナトリウム化合物、カリウム化合物及び四塩化チタンを添加する請求項１に記載の結晶性シリコチタネートの製造方法。

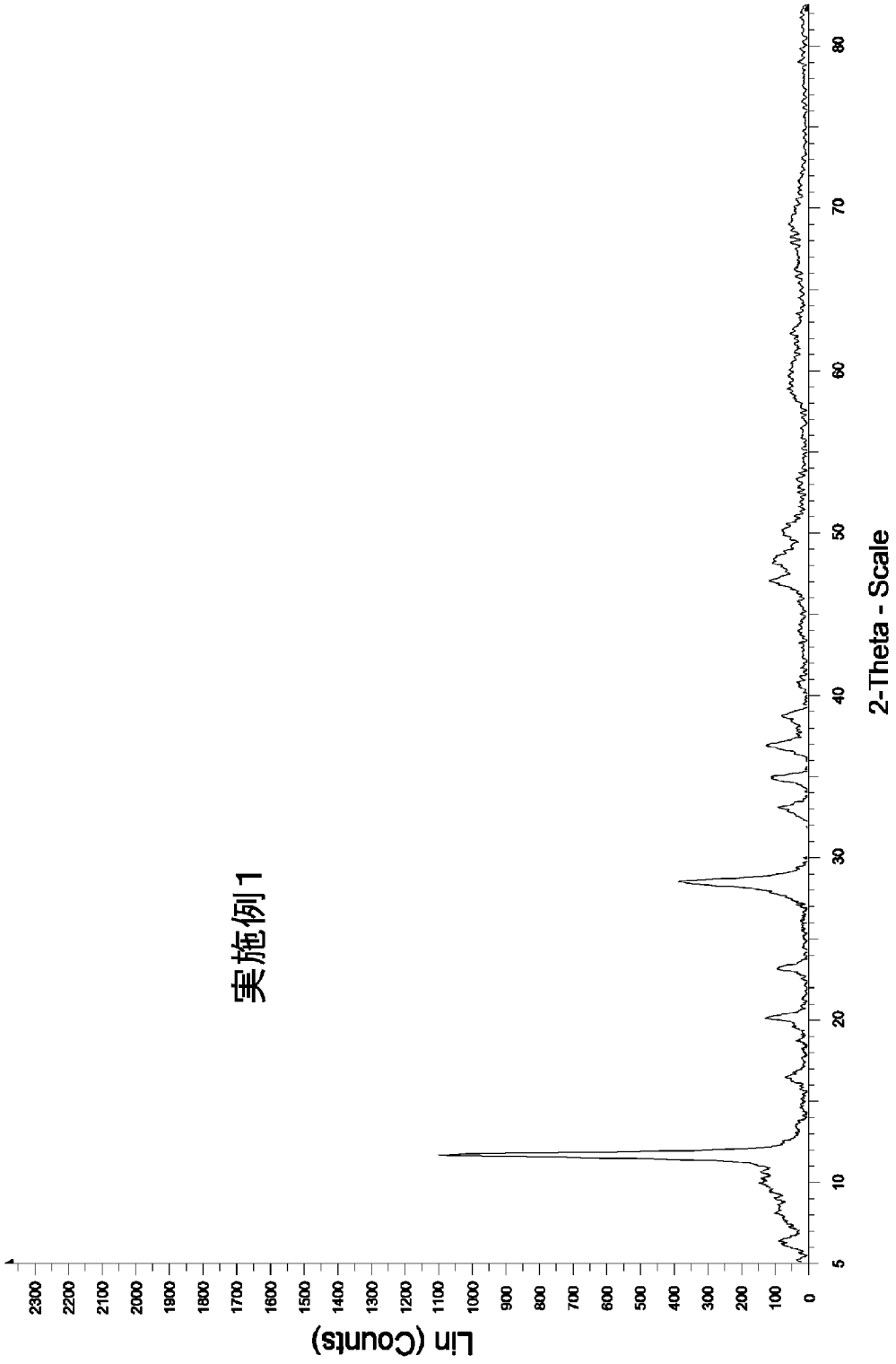
[請求項3] 第一工程において、混合ゲル中のナトリウムとカリウムの酸化物換算（M_2O）の総モル数に対するカリウムの酸化物換算（K_2O）のモル比（K_2O/M_2O）が、０より大きく０．６以下である請求項１又は２に記載の結晶性シリコチタネートの製造方法。

[請求項4] 第一工程において、混合ゲル中のナトリウムとカリウムの酸化物換算（M_2O）の総モル数に対する水のモル比（H_2O/M_2O）が、５０以上１５０以下である請求項１ないし３のいずれか一項に記載の結晶性シリコチタネートの製造方法。

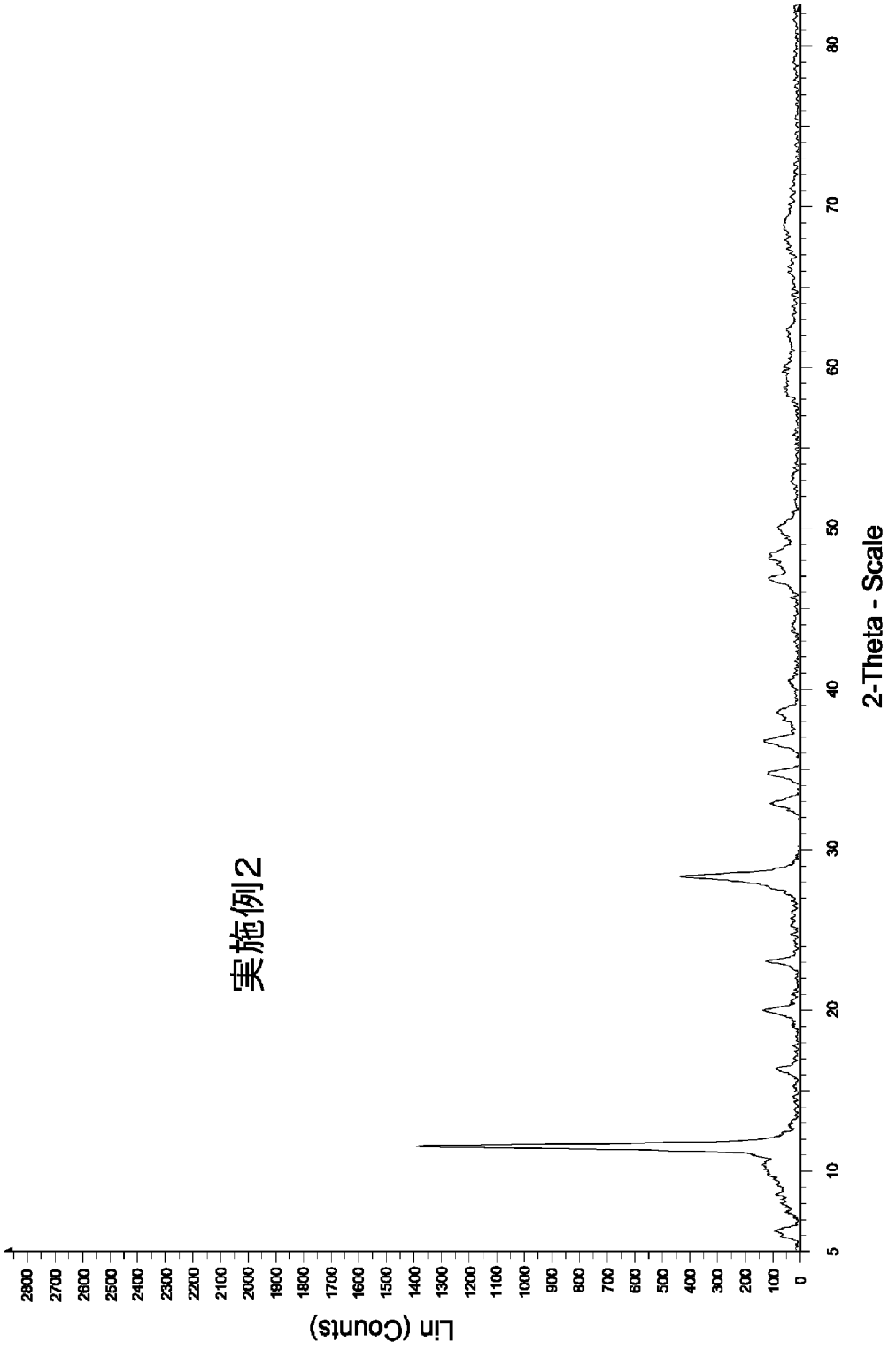
[請求項5] 第一工程は、混合ゲルを１０℃以上７０℃未満で撹拌下に熟成する熟成工程を含む請求項１ないし４のいずれか一項に記載の結晶性シリ

コチタネートの製造方法。

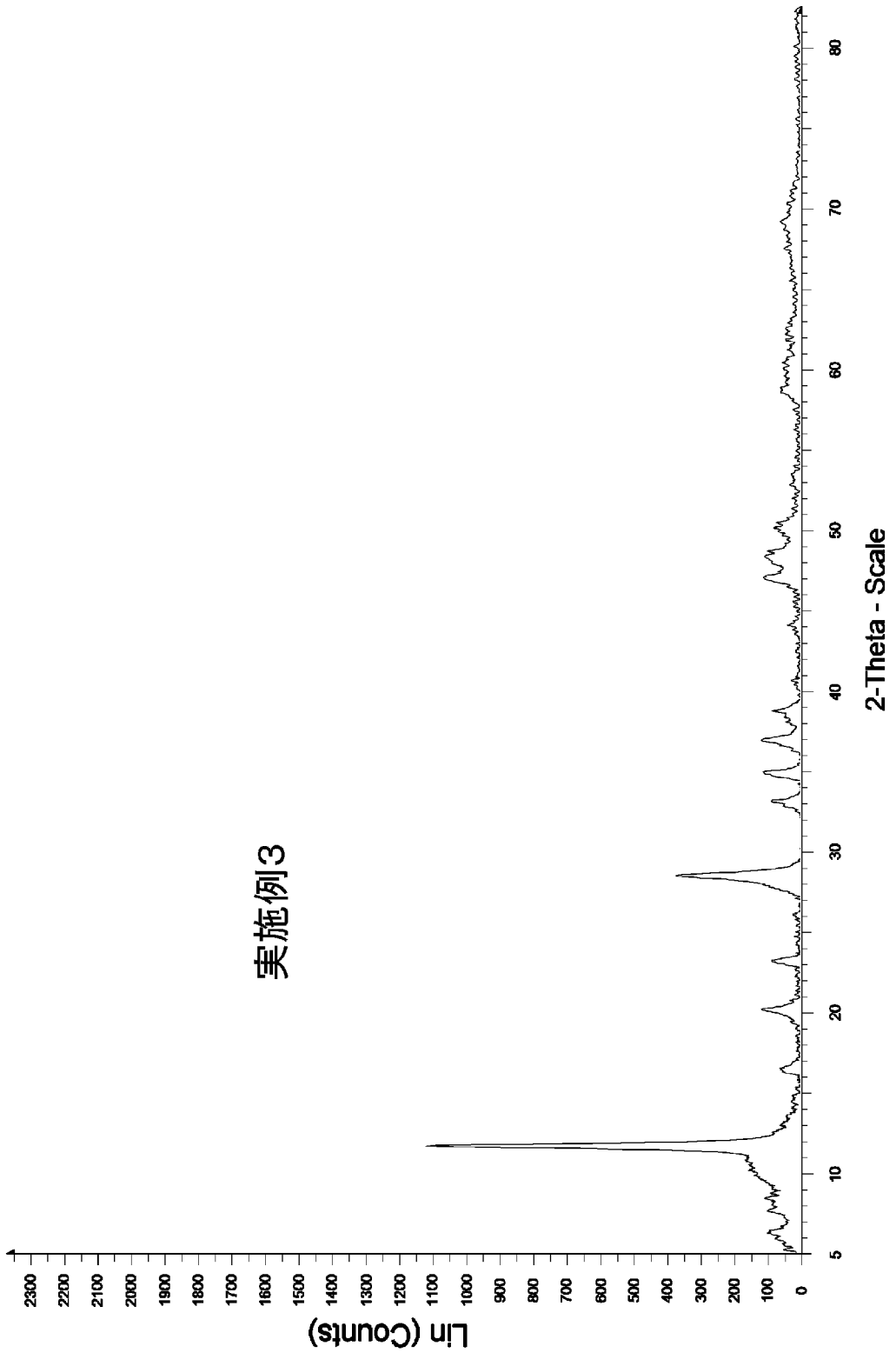
[図1]


実施例1
Lin (Counts)
2-Theta - Scale
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
1900
2000
2100
2200
2300
5
10
20
30
40
50
60
70
80

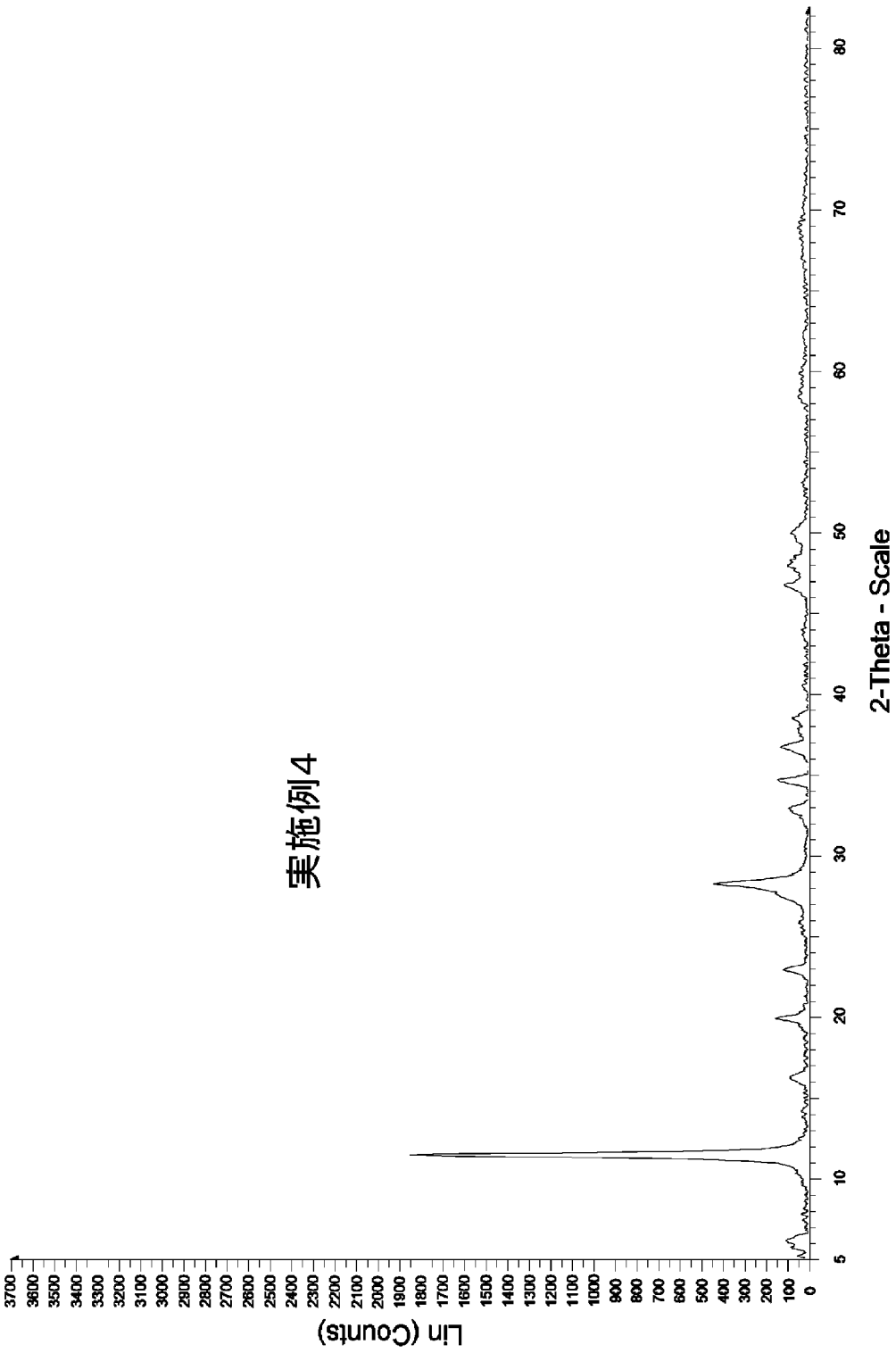
[図2]


実施例2
Lin (Counts)
2-Theta - Scale
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
1900
2000
2100
2200
2300
2400
2500
2600
2700
2800
5
10
20
30
40
50
60
70
80

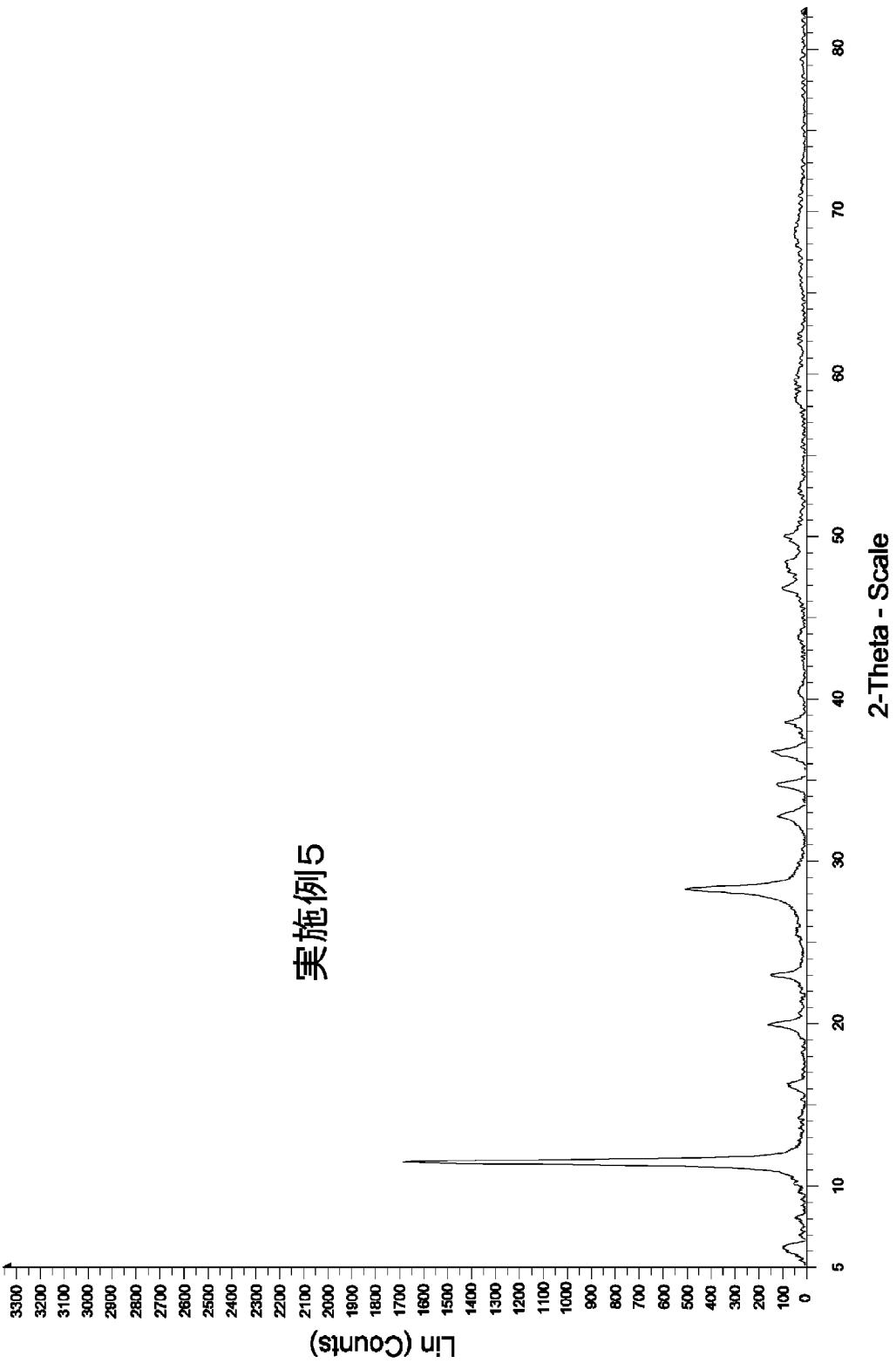
[図3]


実施例3
Lin (Counts)
2-Theta - Scale
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
1900
2000
2100
2200
2300
5
10
20
30
40
50
60
70
80

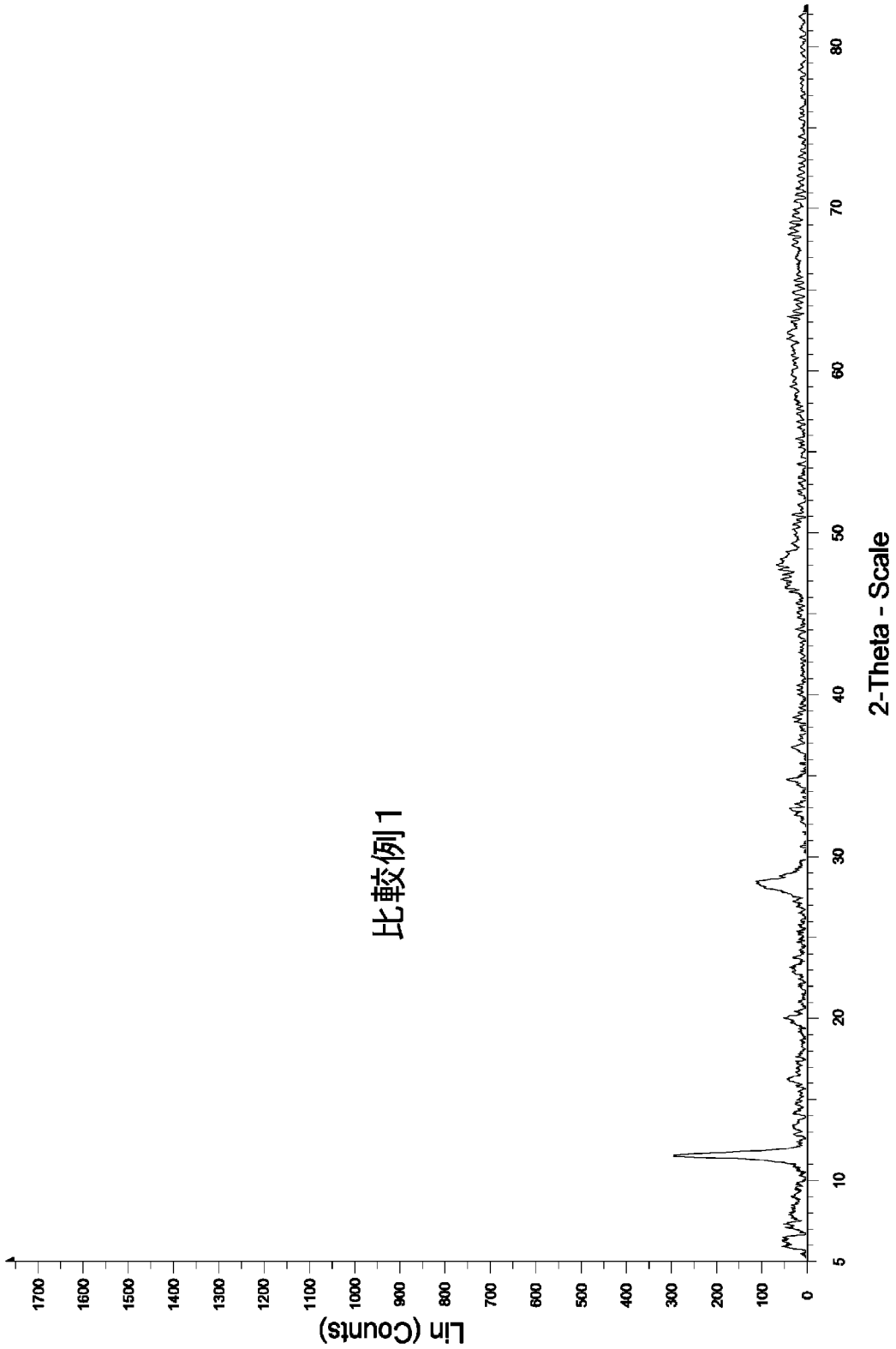
[図4]



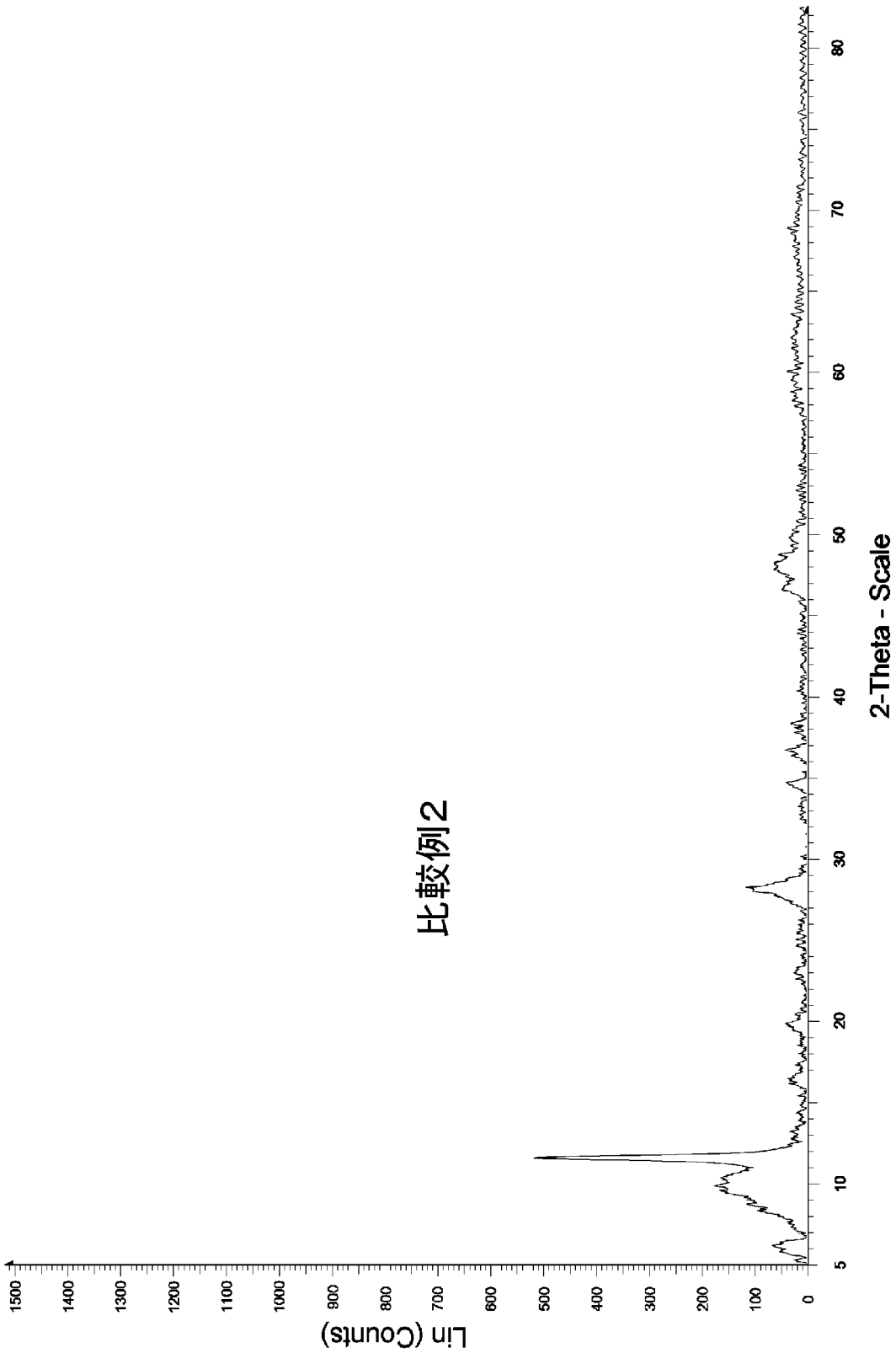
[図5]



[図6]


比較例1
Lin (Counts)
2-Theta - Scale
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
5
10
20
30
40
50
60
70
80

[図7]


比較例2
Lin (Counts)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
2-Theta - Scale
5
10
20
30
40
50
60
70
80

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/038229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C01B33/32(2006.01)i, B01J20/10(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, C01B39/00(2006.01)i, G21F9/12(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. C01B33/32, B01J20/10, B01J20/30, C01B39/00, G21F9/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017
Registered utility model specifications of Japan 1996-2017
Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-74547 A (THE NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 12 May 2016, entire text & WO 2016/052610 A1 & TW 201615551 A	1-5
A	JP 2016-74548 A (THE NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 12 May 2016, entire text & US 2017/0216813 A1 & WO 2016/052611 A1 & EP 3190087 A1 & TW 201615552 A & CA 2962911 A & CN 106715330 A	1-5
A	JP 2016-3151 A (THE NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 12 January 2016, entire text & WO 2016/052610 A1 & TW 201615551 A	1-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report

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/JP2017/038229

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/146962 A1 (THE NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 01 October 2015, entire text & JP 2015-188782 A & US 2016/0107140 A1 & EP 3098817 A1 & CA 2939521 A & CN 106062885 A & KR 10-2016-0138951 A & TW 201609247 A	1-5
A	JP 46-33217 B1 (Union Oil Company of California) 29 September 1971, entire text (Family: none)	1-5
A	YU, B. et al., Synthesis and crystallization kinetics of the novel ion exchanger $Na_4Ti_4Si_3O_{10}$ for cesium removal, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2007, Volume 273 Number 1, pp. 109-114	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３８２２９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B33/32(2006.01)i, B01J20/10(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, C01B39/00(2006.01)i, G21F9/12(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B33/32, B01J20/10, B01J20/30, C01B39/00, G21F9/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

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	JP 2016-74547 A (日本化学工業株式会社) 2016.05.12, 全文 & WO 2016/052610 A1 & TW 201615551 A	1-5
A	JP 2016-74548 A (日本化学工業株式会社) 2016.05.12, 全文 & US 2017/0216813 A1 & WO 2016/052611 A1 & EP 3190087 A1 & TW 201615552 A & CA 2962911 A & CN 106715330 A	1-5
A	JP 2016-3151 A (日本化学工業株式会社) 2016.01.12, 全文 & WO 2016/052610 A1 & TW 201615551 A	1-5

☑　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	国際調査報告の発送日
０７．１２．２０１７	０９．０１．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｇ　３４４２
岡田　隆介
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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	WO 2015/146962 A1（日本化学工業株式会社）2015.10.01, 全文 & JP 2015-188782 A & US 2016/0107140 A1 & EP 3098817 A1 & CA 2939521 A & CN 106062885 A & KR 10-2016-0138951 A & TW 201609247 A	1-5
A	JP 46-33217 B1（ユニオン・オイル・コンパニー・オブ・カリフォルニア）1971.09.29, 全文（ファミリーなし）	1-5
A	YU, Bo et al., Synthesis and crystallization kinetics of the novel ion exchanger $Na_4Ti_4Si_3O_{10}$ for cesium removal, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2007, Volume 273 Number 1, pp. 109-114	1-5