(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8月9日(09.08.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/143269 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/50 (2006.01)　*C01F 17/00* (2006.01)
B01J 20/06 (2006.01)　*C04B 38/00* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)　*G21F 9/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/003200

(22) 国際出願日：　2018年1月31日(31.01.2018)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

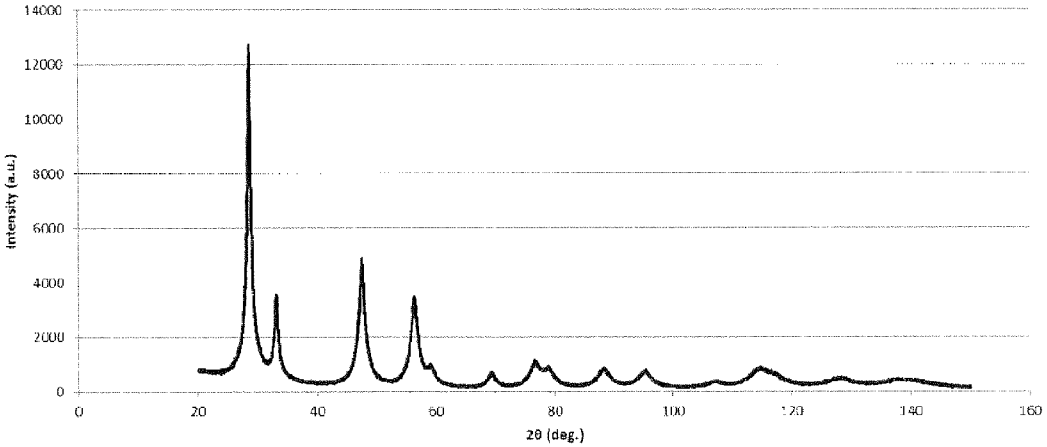
(30) 優先権データ：
特願 2017-015596　2017年1月31日(31.01.2017)　JP

(71) 出願人：三井金属鉱業株式会社 (**MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.**) [JP/JP]；〒1418584 東京都品川区大崎１丁目１１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：篠倉　明日香 (**SASAKURA Asuka**)；〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 林 克彦 (**HAYASHI Katsuhiko**)；〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 黒▲崎▼ 敦 (**KUROSAKI Atsushi**)；〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 佐藤 正徳 (**SATO Masanori**)；〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 木下 和也 (**KINOSHITA Kazuya**)；〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 浅沼 貴仁 (**ASANUMA Takahito**)；〒3620021 埼

(54) **Title:** MOLDED BODY

(54) 発明の名称：成形体



AA 実施例1の成形体のXRDパターン

AA　XRD pattern of molded body of example 1

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a molded body which has excellent strength and high durability in terms of repeated use, while being capable of maintaining high adsorption performance even in cases where the amount of a binder resin contained therein is decreased. [Solution] A molded body which contains cerium oxide particles and a binder resin, and wherein cerium oxide particles having an average particle diameter of 1-15 μm and a crystallite size of 40-200 nm are used.

WO 2018/143269 A1

［続葉有］

玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 森内 誠治(**MORIUCHI Seiji**); 〒3620021 埼玉県上尾市原市１３３３－２ 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 永井 浩之, 外 (**NAGAI Hiroshi** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１丁目６番６号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 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, JP, 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:

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約: ［課題］バインダー樹脂の含有量を少なくした場合であっても、優れた強度を有し、繰り返しの使用における耐久性が高く、かつ高い吸着性能を維持できる成形体を提供する。［解決手段］酸化セリウム粒子とバインダー樹脂とを含む成形体であって、平均粒子径が、１～１５μｍであり、結晶子サイズが４０～２００ｎｍである酸化セリウム粒子を用いる。

明　細　書

発明の名称 ： 成形体

技術分野

[0001] 本発明は、ヨウ素酸イオンの吸着剤として好適に使用できる成形体に関し、より詳細には、酸化セリウム粒子とバインダー樹脂とを含む成形体に関する。

背景技術

[0002] 原子力設備において、原子炉格納容器や圧力容器から排出される廃水には、放射性ヨウ素イオンや放射性ヨウ素化合物（ヨウ素酸イオン）が含まれているため、河川や海中に廃水をそのまま排出することは望ましくない。そのため、原子力設備外に廃水を排出する際には、上記したような廃水中の放射性核種を規制値以下まで除去する必要がある。

[0003] 廃水の処理方法として、例えば、廃水中に含まれるヨウ素酸イオン（IO_3^-）を還元してヨウ素イオン（I^-）とし、これを銀ゼオライト等と接触させヨウ化銀（ＡｇＩ）として捕集する方法（特開平５－１２６９９５号公報）、活性炭を用いてヨウ素酸イオンを吸着させる方法（特開２０００－２５４４４６号公報）、アミノ基を有するイオン交換性繊維に廃液を接触させてヨウ素イオンを除去する方法（国際公開第２０１２／１４７９３７号パンフレット）、セレン、ホウ素、ヒ素等の吸着剤として知られるセリウム化合物をヨウ素酸イオンの吸着剤として用いる方法等が知られている（特開２００９－２９７７０７号公報、特開２０１４－２１３２３３号公報）。

[0004] 上記した各種の方法の中でも、セリウム化合物はヨウ素酸イオンを特異的に吸着する物質であり、比較的安価かつ簡便にヨウ素酸イオンを除去できることから、原子力発電所の汚染水処理手段として着目されている。例えば、特開２００９－２９７７０７号公報には、有機高分子樹脂を酸化セリウムのバインダーとして用いて多孔性の成形体とした、吸着容量が大きく耐久性の高い吸着剤が提案されている。また、特開２０１４－２１３２３３号公報に

は、酸化セリウムを活性炭に担持した、担持量が少なくてもオキソ酸イオン（ヨウ素酸イオン）の吸着除去に有効な吸着剤が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平５－１２６９９５号公報

特許文献2：特開２０００－２５４４４６号公報

特許文献3：国際公開第２０１２／１４７９３７号パンフレット

特許文献4：特開２００９－２９７７０７号公報

特許文献5：特開２０１４－２１３２３３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記特開２００９－２９７７０７号公報には、酸化セリウムの担持量、即ち、多孔性成形体に占める酸化セリウムの割合を高くするほど吸着容量が大きくなるものの、酸化セリウムの含有量が多すぎると成形体の強度が不足してしまうことが教示されており、好ましい担持量の範囲は６５～９５％とされているものの、実際の実施例では担持量が７７％のものが使用されている。このように、酸化セリウムを担持するバインダー樹脂の含有量は、吸着性能の観点からは少ない方が好ましいが、バインダー樹脂の含有量が少ないと成形体の強度が不足したり、酸化セリウムの粒子が成形体中に均一に分散できずに凝集してしまい、かえって吸着性能が低下する傾向にある。

[0007] したがって、本発明の目的は、バインダー樹脂の含有量を少なくした場合であっても、優れた強度を有し、繰り返しの使用における耐久性が高く、かつ高い吸着性能を維持できる成形体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは今般、酸化セリウム粒子とバインダー樹脂とを含む成形体において、特定の粒子径を有するとともに、結晶子サイズの比較的大きい結晶体からなる酸化セリウム粒子を使用することにより、予想に反して、バイン

ダー樹脂の含有量を少なくした場合であっても成形体の強度が向上し、耐久性に優れるとともに、吸着性能をより長期間にわたって維持できる成形体を実現できる、との知見を得た。本発明は、かかる知見によるものである。

[0009] そして、本発明による成形体は、酸化セリウム粒子とバインダー樹脂とを含む成形体であって、

前記酸化セリウム粒子の平均粒子径が、１～１５μｍであり、

前記酸化セリウム粒子は、結晶子サイズが４０～２００ｎｍであることを特徴とするものである。

[0010] 本発明の実施態様においては、前記酸化セリウム粒子は、形状異方性を有する複数の結晶体が三次元かつランダムに連結した焼結体であることが好ましい。

[0011] 本発明の実施態様においては、前記結晶体が、板状、鱗片状、棒状または針状の形状を有することが好ましい。

[0012] 本発明の実施態様においては、前記酸化セリウム粒子が、成形体全体に対して９０質量％以上含まれていることが好ましい。

[0013] 本発明の好ましい実施態様による成形体は、１００～２００m^2／ｇの比表面積を有する。

[0014] また、本発明の好ましい実施態様による成形体は、５００～２０００ｎｍの平均細孔径を有する。

[0015] さらに、本発明の好ましい実施態様による成形体は、ヨウ素酸イオンの吸着剤として使用される。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、酸化セリウム粒子とバインダー樹脂とを含む成形体において、平均粒子径が１～１５μｍであり、且つ結晶子サイズが４０～２００ｎｍであるような酸化セリウム粒子を使用することにより、バインダー樹脂の含有量を少なくした場合であっても、優れた強度を有することで繰り返しの使用における耐久性が高く、かつ高い吸着性能を維持できる成形体を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施例１で用いた酸化セリウム粒子の電子顕微鏡写真。

[図2]実施例１で得られた成形体の電子顕微鏡写真。

[図3]実施例１で得られた成形体のＸ線回折スペクトル。

[図4]比較例１で得られた成形体のＸ線回折スペクトル。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明による成形体は、酸化セリウム粒子とバインダー樹脂とを含む。先ず、本発明による成形体を構成する酸化セリウム粒子について説明する。

[0019] ＜酸化セリウム粒子＞

本発明による成形体に含まれる酸化セリウム粒子は、１～１５μｍの平均粒子径を有し、且つ４０～２００ｎｍの結晶子サイズを有するものである。このような特定の形状を有する酸化セリウム粒子を用いることにより、成形体のバインダー樹脂の含有量を少なくした場合であっても、成形体に優れた強度を付与することができ、その結果、繰り返しの使用における耐久性が高く、かつ、成形体中に占める酸化セリウム粒子の含有量が高いため、高い吸着性能を実現することができる。

[0020] なお、本発明において、「平均粒子径」とは、レーザー回析・散乱式粒子径分布測定装置等を用いて測定される全粒子の粒度分布から、体積基準で累積頻度５０％になる粒径と定義される。また、酸化セリウム粒子の結晶子サイズは、ＣｕＫα線を使用して、測定範囲２０°～１５０°で酸化セリウム粒子のＸ線回折強度を測定したときの結晶面＜１１１＞におけるＸ線回折ピークのピーク幅（半値幅）から、下記のシェラーの式により算出された値と定義される。

シェラーの式：Ｄ＝Ｋλ／βｃｏｓθ

Ｄ：結晶子サイズ

Ｋ：シェラー定数（０．９４００）

λ：Ｘ線の波長

β：半値幅［ｒａｄ］

θ：回折角

[0021] 本発明においては、本発明の上記した効果をより一層顕著なものとする観点から、酸化セリウム粒子の平均粒子径は、４～１０μｍの範囲であることが好ましい。酸化セリウム粒子の平均粒子径は、酸化セリウム粒子を製造する際に用いる炭酸セリウム等の原料粉の平均粒子径、酸化セリウム粒子を製造する際の焼成温度や焼成時間等の焼成条件、及び酸化セリウム粒子を粉砕（解砕）する際の粉砕条件によって適宜調整することができる。なお、粉砕時間が短いと被粉砕物の粒径は大きく、粉砕時間が長いと粒径は小さくなり粒度分布も狭くなる傾向がある。

[0022] また、本発明の上記した効果をより一層顕著なものとする観点から、酸化セリウム粒子の結晶子サイズは７０～１５０ｎｍの範囲であることが好ましい。結晶子サイズは、酸化セリウム粒子を製造する際に用いる炭酸セリウム等の原料粉の結晶子サイズ、及び酸化セリウム粒子を製造する際の焼成温度や焼成時間等の焼成条件を適宜変更することにより調整することができる。

[0023] 本発明において用いられる酸化セリウム粒子は、上記したような結晶子サイズを有する結晶粒からなる結晶体から構成されるが、当該結晶体は略球状の形状ではなく、異方性形状を有していることが好ましく、例えば、板状、鱗片状、棒状または針状の形状を有していることが好ましい。このような異方性形状を有する結晶体から構成された酸化セリウム粒子であることで、バインダー樹脂の含有量が少なくても優れた強度と吸着性能を有する成形体とすることができる。また、本発明においては、酸化セリウム粒子が、上記したような異方性形状を有する複数の結晶体が三次元かつランダムに連結した焼結体からなることが好ましい。板状、鱗片状、棒状または針状の形状を有する種々の結晶体が三次元かつランダムに連結した焼結体は不定形な形状を有することになる。なお、粒子を構成する結晶体の形状、及び結晶体が連結した焼結体（酸化セリウム粒子）の形状は電子顕微鏡観察により確認することができる。

[0024] このような不定形形状を有する粒子は、同サイズを有する略球状の粒子よ

りも比表面積が大きいことから、平均粒子径が１～１５μｍの範囲の酸化セリウム粒子であっても、平均粒子径が１μｍ未満の酸化セリウム粒子と同等またはそれ以上の吸着能力を有するものと考えられる。

[0025] 上記した特定の形状を有する酸化セリウム粒子を製造する方法は特に限定されるものではないが、例えば、セリウム塩溶液と炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウムとを混合して炭酸セリウムを得て、次いで炭酸セリウムを焼成することにより酸化セリウムを得ることができる。セリウム塩溶液としては硝酸セリウム溶液や塩化セリウム溶液を好適に使用することができる。ここで、セリウムイオンに対する炭酸水素ナトリウムまたは炭酸ナトリウムの炭酸イオンのモル比により、得られる炭酸セリウム粒子の形態を制御できることが知られている。例えば、特開２０１２－０４１２０２号公報には、セリウムイオンに対する炭酸イオンのモル比を１：１．５～１：５の範囲とすることで板状粒子が得られることが教示されている。また、炭酸セリウムを得る際の反応温度を高く（例えば４０℃以上）とすることにより、板状ではなく棒状ないし針状の炭酸セリウム粒子が得られることが教示されている。次いで、得られた炭酸セリウムを匣鉢やステンレススチール製バットなどの容器に入れ、品温が８０～１２０℃にて１～５時間保持した後、２００～４００℃の温度で３～２０時間焼成することで、上記したような所定の形状有する酸化セリウム粒子を得ることができる。焼成は、酸素存在下（例えば空気中）で行えばよい。

[0026] ＜バインダー樹脂＞

バインダー樹脂は、酸化セリウム粒子同士を結着して成形体の強度を保持する役割を有するものである。本発明においては、酸化セリウム粒子が上記したような特定の形態を有しているため、成形体に占めるバインダー樹脂の量を少なくすることができる。即ち、本発明においては、酸化セリウム粒子が、成形体全体に対して９０質量％以上含まれていても（換言すれば、バインダー樹脂の含有量が１０質量％未満であっても）、成形体の強度を保持することができる。この理由は定かではないが、上記したように、酸化セリウ

ム粒子の結晶子サイズや、酸化セリウム粒子自体の形態（粒子の大きさや形状）が関係しているものと考えられる。成形体中の好ましい酸化セリウム粒子の含有量は９２～９８質量％であり、特に９３～９５質量％であることが好ましい。なお、本発明において、成形体中に含まれる酸化セリウム粒子の含有量とは、乾燥時の成形体の全質量に対する、成形体をバインダー樹脂の熱分解温度以上の温度で熱処理を行い、バインダー樹脂成分を除去した後の残分（灰分）の質量割合を意味するものとする。

[0027] バインダー樹脂としては、酸化セリウム粒子同士を結着できるものであれば特に制限なく使用することができる。このような樹脂としては、ポリスルホン系ポリマー、ポリフッ化ビニリデン系ポリマー、ポリ塩化ビニリデン系ポリマー、アクリロニトリル系ポリマー、アクリル酸エステル系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、ポリイミド系ポリマー、セルロース系ポリマー等が挙げられる。

[0028] 上記した樹脂のなかでも、成形体の耐久性の観点からは、水に溶出しにくく生分解性のない樹脂を使用することが好ましく、アクリル酸エステル系ポリマー、ポリアクリロニトリルポリマー、ポリスルホンポリマー、ポリフッ化ビニリデンポリマーが好ましい。なお、後記するように分散媒として水を使用する場合には、上記したポリマーの水性エマルジョンを使用することが好ましい。水性エマルジョン形態にあるポリマーは、水中で乳化重合を行う等の公知の手段により得ることができる。

[0029] また、押出成形などで成形体を作製する際は、通常、分散媒として水を使用するが、その際、流動性、形状保持性等を付与する目的で、可塑剤を添加することがある。可塑剤としては、水溶性ポリマーを挙げることができ、例えばメチルセルロース等のセルロースエーテル類、ポリサッカライド、ポリビニルアルコール、澱粉などを挙げることができる。上記した可塑剤は、単独又は２種以上を任意に混合して使用することができる。また、必要に応じて、一般的に用いられる分散剤等を適宜添加してもよい。

[0030] ＜成形体＞

上記した酸化セリウム粒子とバインダー樹脂と必要に応じて可塑剤とを含む成形体は公知の方法により製造することができ、例えば、上記した酸化セリウム粒子とバインダー樹脂と可塑剤とを混合し、公知の手法により造粒することにより成形体とすることができる。製造工程において、酸化セリウム粒子とバインダー樹脂と可塑剤との配合比率を適宜調整することにより、多孔性の成形体を得ることができる。例えば、酸化セリウム粒子と、酸化セリウム粒子に対して質量基準で３～２０％の上記バインダー樹脂と、酸化セリウム粒子に対して質量基準で０．５～５．０％の上記可塑剤と、酸化セリウムに対して質量基準で２０～５０％の純水とを混合する。なお、混合方法としては、特に制限なく公知手段を適用でき、例えばニーダー、ミキサー、高速撹拌機等を適用することができる。混合して得られた混練物は押出造粒により造粒物を得た後、整粒機により造粒物を整粒して所望の大きさの成形体とする。その後、乾燥及び必要に応じて焼成することにより、多孔性の成形体とすることができる。なお、整粒後の成形体は、直径が０．３～１．０ｍｍで、長さが０．５～５．０ｍｍの大きさを有する略円柱状の形態であることが好ましい。

[0031] 本発明においては、上記したような特定の形態を有する酸化セリウム粒子を使用しているため、得られた成形体は、典型的には、微細孔が連通した多孔性の形状を有している。本発明による成形体は、１００～２００m^2／ｇの比表面積を有することがより好ましい。なお、本発明において、比表面積とは、ＢＥＴ法で測定された値と定義され、具体的には、一つの分子の大きさが既知の不活性ガス（例えば窒素ガス）を測定試料の表面に吸着させ、その吸着量と不活性ガスの占有面積とから比表面積を求めることができる。また、本発明による成形体は、５００～２０００ｎｍの平均細孔径を有することがより好ましい。なお、本発明において、平均細孔径とは、水銀圧入法により測定した累積細孔分布の５０％における数平均細孔径（Ｄ５０）を意味する。

[0032] ＜成形体の用途＞

本発明による成形体は、ヨウ素酸イオンの吸着剤として好適に使用することができる。本発明による成形体は、単位質量あたりの酸化セリウム粒子の含有量を９０質量％以上のように多くすることができ、更に酸化セリウム粒子の比表面積が大きいため、従来のヨウ素酸イオン吸着剤よりも吸着性能に優れている。また、酸化セリウム粒子が上記したような特定の形態を有しているため、バインダー樹脂の含有量を少なくした場合であっても、成形体に強度と耐久性を付与することができる。

実施例

[0033] 次に本発明の実施形態について以下の実施例を参照して具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0034] ＜実施例１＞

板状の粒子形状を有する炭酸セリウムを、ローラーハースキルンを用いて、品温が９０℃にて２時間保持し、続いて３００℃にて均熱帯を８時間かけて通過するように焼成して酸化セリウムを得た後、酸化セリウムを混合機にて混合することで、焼きムラの無い均一な酸化セリウム粒子を得た。得られた酸化セリウム粒子の電子顕微鏡写真を図１に示す。図１に示した電子顕微鏡写真からも明らかなように、酸化セリウム粒子は、板状、鱗片状、棒状、針状等の形状異方性を有する種々の結晶体が互いに三次元かつランダムに連結した焼結体となっていることがわかる。

[0035] 上記のようにして得られた酸化セリウム粒子を１００質量部とアクリル酸エステル共重合水性エマルジョン（ポリゾールＡＰ－１７６１、昭和電工株式会社製）を１０．７質量部（固形分：水分＝５０質量％：５０質量％）と、メチルセルロース（ＳＭ－４０００、信越化学工業株式会社製）を０．７質量部とを混合し、さらに混合物に、酸化セリウム粒子１００質量部に対してアクリル酸エステル共重合水性エマルジョンの水分と合計して３０質量部となるように純水を加え、混合機（ハイスピードミキサーＦＳ２００、株式会社アーステクニカ製）を用いて３分間混合して混練物を得た。次いで、混練物を押出し造粒機（ディスクペレッターＦ－４０、株式会社ダルトン製）

を用いて目開き０．６ｍｍのスクリーンにて棒状に押出し、続いて整粒機（マルメライザーＱ－１０００、株式会社ダルトン製）により１５０ｒｐｍで２分間、整粒処理を行い、造粒物を得た。

[0036] 上記のようにして得られた造粒物を、乾燥機（ミゼットドライヤーＭＤＤ９０００、株式会社ダルトン製）を用いて、１１０℃の熱風により水分量が３質量％以下となるように乾燥させた後、振動篩（７０２型、株式会社ダルトン製）により目開き径１．０ｍｍの篩を通過させて、目開き径０．３ｍｍの篩の上に残ったものを収集して成形体とした。得られた成形体は、平均直径が０．６ｍｍで、長さが２．０ｍｍの略円柱状の形態であった。このようにして得られた成形体の断面拡大写真（電子顕微鏡写真）を図２に示す。図２に示した電子顕微鏡写真からも明らかなように、得られた形成体は、上記した焼結体（酸化セリウム粒子）が、少量のバインダー樹脂を介して互いに結着しており、各焼結体の間には微細孔が形成されていることがわかる。

[0037] ＜実施例２＞

アクリル酸エステル共重合水性エマルジョンの配合量を１８質量部に変更し、メチルセルロースの配合量を２質量部に変更した以外は、実施例１と同様にして成形体を得た。

[0038] ＜実施例３＞

アクリル酸エステル共重合水性エマルジョンの配合量を７質量部に変更し、　メチルセルロースの配合量を０．６質量部に変更した以外は、実施例１と同様にして成形体を得た。

[0039] ＜実施例４＞

酸化セリウム粒子の製造条件である焼成温度を、２５０℃とした以外は実施例１と同様にして成形体を得た。

[0040] ＜実施例５＞

酸化セリウム粒子の製造条件である焼成温度を、３５０℃とした以外は実施例１と同様にして成形体を得た。

[0041] ＜比較例１＞

酸化セリウム粒子として、平均粒子径が１５μｍの球状の酸化セリウム粒子を用い、酸化セリウム粒子の配合量を１００質量部に変更し、アクリル酸エステル共重合水性エマルジョンの配合量を５４質量部に変更し、メチルセルロースの配合量を３質量部に変更した以外は、実施例１と同様にして成形体を得た。

[0042] ＜比較例２＞

アクリル酸エステル共重合水性エマルジョンの配合量を１８質量部に変更し、メチルセルロースの配合量を２質量部に変更した以外は、比較例１と同様にして成形体を得た。

[0043] ＜酸化セリウム粒子の含有量測定＞

得られた成形体を約７００℃にて２時間熱処理し、成形体に含まれるバインダー樹脂成分を除去した。成形体に含まれる酸化セリウム粒子の含有量は、下記式により算出した。

酸化セリウム粒子の含有量（質量％）＝ Ｗ／W_0×１００

（上記式中、W_0は熱処理前の成形体の質量（ｇ）を表し、Ｗはバインダー樹脂成分を除去した後の灰分の質量（ｇ）を表す。）

測定結果は下記の表１に示される通りであった。

[0044] ＜酸化セリウム粒子の平均粒子径の測定＞

得られた成形体を約７００℃にて２時間熱処理し、成形体に含まれるバインダー樹脂成分を除去した。バインダー樹脂成分を除去した後の酸化セリウム粒子について、粒度分布測定装置（ＭＴ－３０００、株式会社マイクロトラックベル製）を用いて、溶媒種は水とし、超音波を４０Ｗで１８０秒間照射し、透過法にて測定した。測定結果は、下記の表１に示されるとおりであった。

[0045] ＜酸化セリウム粒子の結晶子サイズの測定＞

得られた成形体に含有される酸化セリウム粒子について、各成形体を適宜粉砕した後、粉末Ｘ線回折装置（ＲＩＮＴ－ＴＴＲIII、株式会社リガク製）を用いて、出力５０ｋＶ、３００ｍＡ、測定範囲（ｄｅｇ）２０～１５０、

ステップ幅（ｄｅｇ）０．０１、スキャンスピード（ｄｅｇ／ｍｉｎ）１、入射スリット（ｄｅｇ）２／３、長手制限スリット（ｍｍ）１０、検出器１次元検出器にてＸ線回折スペクトルを測定した。実施例１の成形体の回折スペクトルを図３に示す。また、比較例１の成形体の回折スペクトルを図４に示す。得られた回折スペクトルから酸化セリウムのピークを同定し、同定したピーク幅（半価幅）からＳｃｈｅｒｒｅｒの式に基づいて＜１１１＞面の酸化セリウムの結晶子サイズを算出した（シェラー定数：０．９４００、ＮＩＳＴ　ＳＲＭ６６０ａ（ＬａＢ６）で補正）。測定結果は、下記の表１に示されるとおりであった。

[0046] ＜成形体の比表面積の測定＞

得られた成形体について、比表面積計（Ｍａｃｓｏｒｂ　ｍｏｄｅｌ－１２０１、株式会社マウンテック製）を用いて、流通法により比表面積を測定した。測定結果は、下記の表１に示されるとおりであった。

[0047] ＜成形体の平均細孔径の測定＞

得られた成形体について、水銀ポロシメーター（オートポアIV－９５００、株式会社島津製作所製）を用いて、平均細孔径を測定した。測定結果は、下記の表１に示されるとおりであった。

[0048] ＜成形体の強度評価＞

２５０ｍＬフラスコへ純水１００ｇと得られた成形体１０ｇとを加え、フラスコをオービタルシェーカー（ＡＳ－ＭＯＲ－３００１、アズワン株式会社製）を用いて２００ｒｐｍで３０分間振とうさせて成形体を浸水させ、７２時間静置した後、フラスコにφ１２．７ｍｍ（８．５ｇ）、φ９．５ｍｍ（３．６ｇ）の鋼球を１個ずつ入れ、１８０ｒｐｍで３０分間振とうさせた。その後、フラスコ中の内容物を分級し、２１２μｍ篩の上に残ったものを回収し、回収物を室温にて乾燥し、乾燥物の質量を測定した。

[0049] 成形体の耐久性を下記式にて評価した。

耐久性（％）＝乾燥物の質量（ｇ）／成形体投入量（１０ｇ）×１００

評価基準は以下のとおりとした。

○：耐久性９５％以上、１００％以下

△：耐久性９０％以上、９５％未満

×：耐久性９０％未満

評価結果は下記の表１に示されるとおりであった。

[0050] ＜成形体の吸着性能評価＞

ヨウ素酸ナトリウム粉末（特級、キシダ化学株式会社製）を０．９１ｇと、人工海水（ブルーマリン、日本海水株式会社製）を９５２ｇとを、純水７９．０５ｋｇへ溶解し、ヨウ素酸イオンが約１０ｐｐｍの割合で含まれる溶液を調製した。当該溶液のヨウ素酸イオン濃度は、溶液中のヨウ素元素が全てヨウ素イオンとして存在するとして、ＩＣＰ発光分光器（ＰＳ３５２０ＵＶ　ＤＤ、株式会社日立ハイテクサイエンス製）を用いて測定したヨウ素濃度とした。溶液のヨウ素濃度は７ｐｐｍであった。

[0051] 次いで、容積１０ｍＬのカラムに成形体を充填し、カラムに上記溶液を１．６７ｃｃ／ｍｉｎの流速となるように送液ポンプ（型式ＭＰ－１１００、アズワン株式会社製）で送液し、カラム通水後の溶液のヨウ素濃度を上記と同様にして測定した。

[0052] ヨウ素酸イオン除去率は下記式により算出した。

ヨウ素酸イオン除去率（％）＝（C_0－Ｃ）／C_0×１００

（式中、C_0はカラム通水前の溶液中に含まれるヨウ素濃度（７ｐｐｍ）を表し、Ｃは通水後の溶液中に含まれるヨウ素濃度を表す。）

[0053] ヨウ素酸イオン除去率（％）が９０％を下回るまでに要した時間を測定し、下記の評価基準により成形体の吸着性能を評価した。なお、比較例２の成形体では、カラムに充填した後に通水したところ途中で成形体が崩れてしまい吸着性能を評価することができなかった。

○：経過時間１００時間以上

△：経過時間７５時間以上、１００時間未満

×：経過時間７５時間未満

評価結果は下記の表１に示されるとおりであった。

[0054] [表1]

	酸化セリウム物性				成形体物性		成形体の評価結果			
							吸着性能評価		強度評価	
	含有量（質量%）	平均粒子径（μm）	<111>面の結晶子サイズ（nm）	形状	比表面積（m^2/g）	平均細孔径（nm）	経過時間（時間）	評価	耐久性（%）	評価
実施例1	94	4	100	不定形	140	500	130	○	95	○
実施例2	90	4	100	不定形	140	520	100	○	100	○
実施例3	96	4	100	不定形	140	500	135	○	91	△
実施例4	94	1	70	不定形	150	670	120	○	94	△
実施例5	94	10	150	不定形	100	500	95	△	96	○
比較例1	77	15	30	球状	60	450	60	×	100	○
比較例2	90	15	30	球状	75	440	測定不可	×	20	×

請求の範囲

[請求項1] 酸化セリウム粒子とバインダー樹脂とを含む成形体であって、

前記酸化セリウム粒子の平均粒子径が、１～１５μｍであり、

前記酸化セリウム粒子は、結晶子サイズが４０～２００ｎｍであることを特徴とする、成形体。

[請求項2] 前記酸化セリウム粒子は、形状異方性を有する複数の結晶体が三次元かつランダムに連結した焼結体である、請求項１に記載の成形体。

[請求項3] 前記結晶体が、板状、鱗片状、棒状または針状の形状を有する、請求項２に記載の成形体。

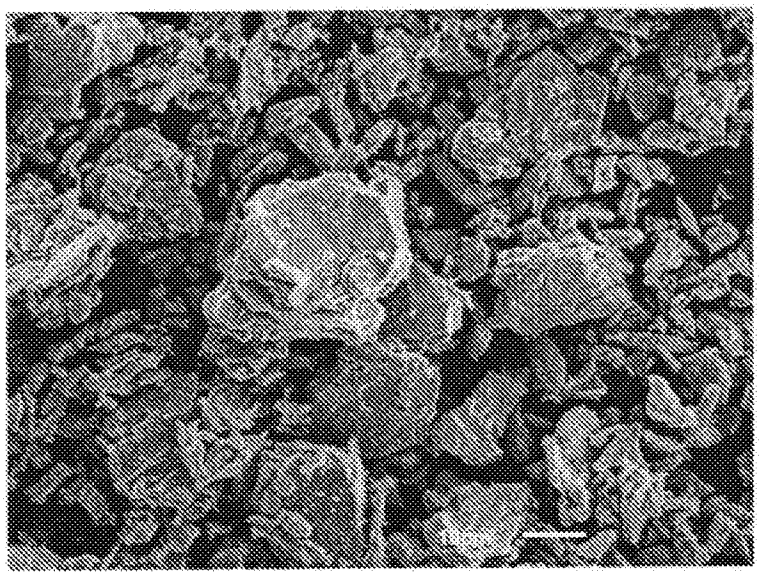
[請求項4] 前記酸化セリウム粒子が、成形体全体に対して９０質量％以上含まれる、請求項１～３のいずれか一項に記載の成形体。

[請求項5] １００～２００m^2／ｇの比表面積を有する、請求項１～４のいずれか一項に記載の成形体。

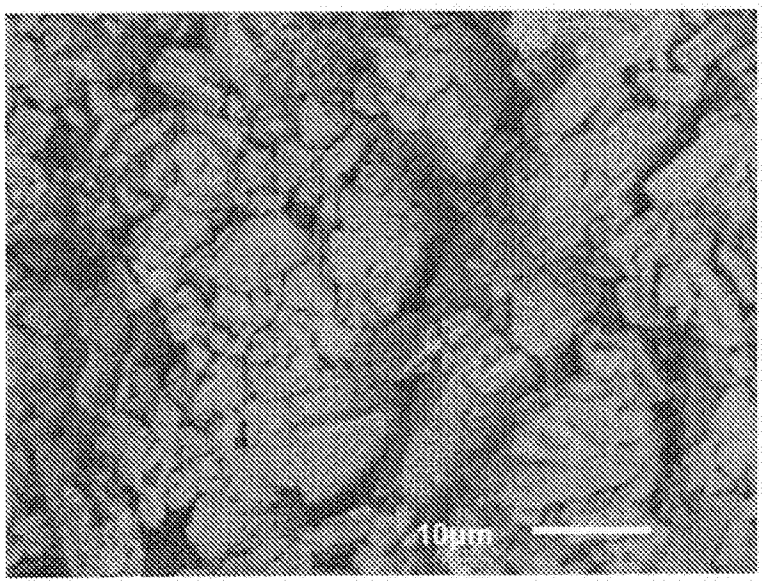
[請求項6] ５００～２０００ｎｍの平均細孔径を有する、請求項１～５のいずれか一項に記載の成形体。

[請求項7] ヨウ素酸イオンの吸着剤として使用される、請求項１～６のいずれか一項に記載の成形体。

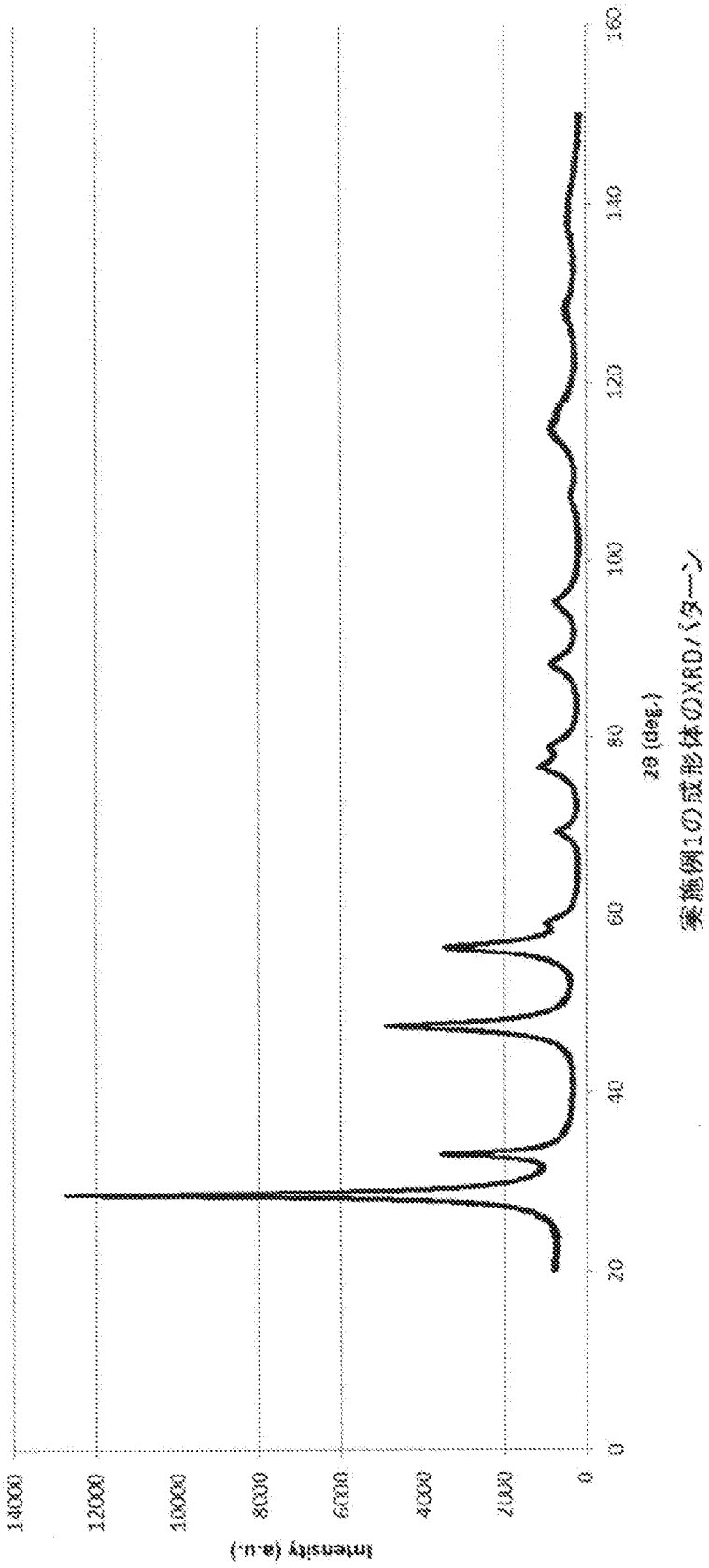
[図1]



[図2]

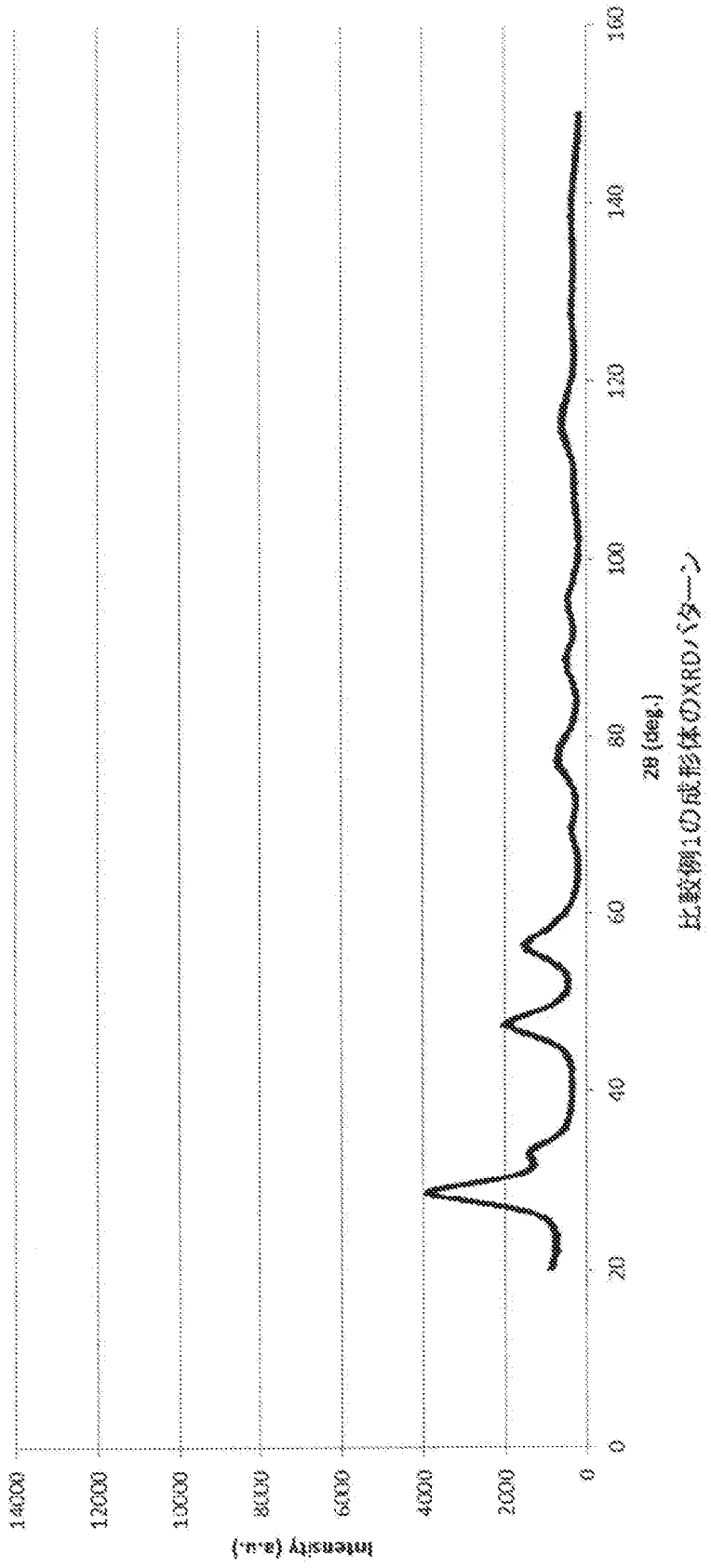


[図3]



実施例1の成形体のXRDパターン

[図4]


比較例1の成形体のXRDパターン
Intensity (a.u.)
2θ (deg.)
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
0
20
40
60
80
100
120
140
160

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/003200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C04B35/50(2006.01)i, B01J20/06(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, C01F17/00(2006.01)i, C04B38/00(2006.01)i, G21F9/12(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)
Int.Cl. C04B35/50, B01J20/06, B01J20/28, C01F17/00, C04B38/00, 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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2009-297707 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 24 December 2009, & JP 2014-113592 A & CN 101579620 A	1-7
A	JP 2000-254446 A (JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE) 19 September 2000 (Family: none)	1-7
A	JP 2012-041202 A (TOHOKU UNIVERSITY) 01 March 2012 & WO 2012/020729 A1 & TW 201210947 A & CN 103180248 A & KR 10-2013-0139830 A	1-7
A	WO 2012/096039 A1 (N.E. CHEMCAT CORPORATION) 19 July 2012 & US 2013/0236381 A1 & EP 2664377 A1 & CN 103298553 A & KR 10-2014-0011312 A	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 March 2018 (06.03.2018)	20 March 2018 (20.03.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００３２００

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/50(2006.01)i, B01J20/06(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, C01F17/00(2006.01)i, C04B38/00(2006.01)i, G21F9/12(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/50, B01J20/06, B01J20/28, C01F17/00, C04B38/00, 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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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 2009-297707 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2009.12.24, & JP 2014-113592 A & CN 101579620 A	1-7
A	JP 2000-254446 A (日本原子力研究所) 2000.09.19, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2012-041202 A (国立大学法人東北大学) 2012.03.01, & WO 2012/020729 A1 & TW 201210947 A & CN 103180248 A & KR 10-2013-0139830 A	1-7

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

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０６．０３．２０１８	２０．０３．２０１８

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）　４Ｔ　４０３５
小野　久子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

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 2012/096039 A1（エヌ・イ　ーケムキャット株式会社） 2012.07.19, & US 2013/0236381 A1 & EP 2664377 A1 & CN 103298553 A & KR 10-2014-0011312 A	1-7