



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월28일  
(11) 등록번호 10-2813084  
(24) 등록일자 2025년05월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01G 39/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C01G 39/02 (2013.01)  
C01P 2002/74 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7008780
- (22) 출원일자(국제) 2020년09월24일  
심사청구일자 2023년04월12일
- (85) 번역문제출일자 2022년03월16일
- (65) 공개번호 10-2022-0070436
- (43) 공개일자 2022년05월31일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/036025
- (87) 국제공개번호 WO 2021/060375  
국제공개일자 2021년04월01일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2019-172915 2019년09월24일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
CN105753053 A  
JP2010538951 A  
JP2019025436 A

- (73) 특허권자  
디아이씨 가부시끼가이샤  
일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3초메 35-58
- (72) 발명자  
오키 히로노부  
일본국 지바켄 사쿠라시 사카도 631 디아이씨 가부시끼가이샤 센트럴 리서치 레보레토리즈 내  
가노 유스케  
일본국 지바켄 사쿠라시 사카도 631 디아이씨 가부시끼가이샤 센트럴 리서치 레보레토리즈 내  
유안 지안준  
일본국 지바켄 사쿠라시 사카도 631 디아이씨 가부시끼가이샤 센트럴 리서치 레보레토리즈 내
- (74) 대리인  
문두현

전체 청구항 수 : 총 8 항

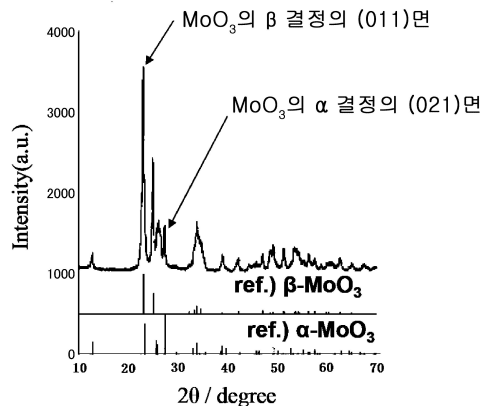
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 삼산화몰리브덴 분체 및 그 제조 방법

(57) 요약

삼산화몰리브덴의 β 결정 구조를 포함하는 일차 입자의 집합체로 이루어지고, 형광 X선(XRF)에 의해 측정되는 MoO<sub>3</sub>의 함유 비율이 99.6% 이상이고, 상기 일차 입자의 평균 입경이 1μm 이하인 삼산화몰리브덴 분체. 산화몰리브덴 전구체 화합물을 기화시켜서, 삼산화몰리브덴 증기를 형성하고, 상기 삼산화몰리브덴 증기를 냉각하는 것을 포함하는, 상기 삼산화몰리브덴 분체의 제조 방법.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류  
C01P 2006/12 (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

삼산화몰리브덴의  $\beta$  결정 구조를 포함하는 일차 입자의 집합체로 이루어지고, 형광 X선(XRF)에 의해 측정되는  $\text{MoO}_3$ 의 함유 비율이 99.6% 이상이고, 상기 일차 입자의 평균 입경이  $1\mu\text{m}$  이하이고, BET법에 의해 측정되는 비표면적이  $10\text{m}^2/\text{g} \sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 인, 삼산화몰리브덴 분체.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

X선원으로서 Cu-K  $\alpha$  선을 사용한 분말 X선 회절(XRD)로부터 얻어지는 스펙트럼에 있어서,  $\text{MoO}_3$ 의  $\beta$  결정의 (011)면에 귀속하는 피크 강도의,  $\text{MoO}_3$ 의  $\alpha$  결정의 (021)면에 귀속하는 피크 강도에 대한 비( $\beta$ (011)/ $\alpha$ (021))가 0.1 이상인, 삼산화몰리브덴 분체.

**청구항 3**

제2항에 있어서,

X선원으로서 Cu-K  $\alpha$  선을 사용한 분말 X선 회절(XRD)로부터 얻어지는 스펙트럼에 있어서,  $\text{MoO}_3$ 의  $\beta$  결정의 (011)면에 귀속하는 피크 강도의,  $\text{MoO}_3$ 의  $\alpha$  결정의 (021)면에 귀속하는 피크 강도에 대한 비( $\beta$ (011)/ $\alpha$ (021))가 0.4~10.0인, 삼산화몰리브덴 분체.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

몰리브덴의 K 흡수단의 광역 X선 흡수 미세 구조(EXAFS) 스펙트럼으로부터 얻어지는 동경(動徑) 분포 함수에 있어서, Mo-O에 기인하는 피크의 강도 I와 Mo-Mo에 기인하는 피크 강도 II의 비(I/II)가, 1.1보다 큰, 삼산화몰리브덴 분체.

**청구항 5**

산화몰리브덴 전구체 화합물을 기화시켜서, 삼산화몰리브덴 증기를 형성하고,

상기 삼산화몰리브덴 증기를 냉각하는 것을 포함하는,

제1항에 기재된 삼산화몰리브덴 분체의 제조 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

산화몰리브덴 전구체 화합물, 및, 상기 산화몰리브덴 전구체 화합물 이외의 금속 화합물을 포함하는 원료 혼합물을 소성하여, 상기 산화몰리브덴 전구체 화합물을 기화시켜서, 삼산화몰리브덴 증기를 형성하는 것을 포함하고,

상기 원료 혼합물 100질량%에 대한, 상기 금속 화합물의 비율이, 산화물 환산으로 70질량% 이하인, 삼산화몰리브덴 분체의 제조 방법.

**청구항 7**

제5항에 있어서,

상기 삼산화몰리브덴 증기를 공기 분위기 하에서 냉각하는 것을 포함하는, 삼산화몰리브덴 분체의 제조 방법.

**청구항 8**

제5항에 있어서,

상기 삼산화몰리브덴 증기를 냉각해서 얻어진 분체를, 다시, 100℃~320℃의 온도에서 소성하는, 삼산화몰리브덴 분체의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 삼산화몰리브덴 분체 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2019년 9월 24일에, 일본에 출원된 특원2019-172915호에 의거해서 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

**배경 기술**

[0003] 특허문헌 1에는, 플럭스(flux) 증발법에 의한 금속 산화물의 제조 장치 및 상기 금속 산화물의 제조 방법이 개시되어 있고, 플럭스로서 몰리브덴 화합물을 사용한 경우에는, 분체화된 삼산화몰리브덴이 회수된다.

[0004] 또한, 특허문헌 2에는, 나노 결정 몰리브덴 혼합 산화물의 제조 방법, 당해 몰리브덴 혼합 산화물의 화학 변환을 위한 촉매로서의 사용이 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) 국제공개 제2018/003481호

(특허문헌 0002) 일본국 특표 2011-516378호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 황화몰리브덴의 전구체로서 삼산화몰리브덴 분체를 사용하는 경우, 시판의 삼산화몰리브덴 분체는, α 결정 구조의 것이고, 황화반응성에 결점이 있다. 또한, 삼산화몰리브덴의 순도가 높은 편이, 순도가 높은 황화몰리브덴을 얻을 수 있고, 순도가 낮으면, 불순물 유래의 황화물이 생성할 가능성이 있다. 통상, 황화몰리브덴 이외의 황화물은 안정성이 나빠, 산이나 물 등에 의해 간단히 분해되어, 독성이 높은 황화 수소를 발생시켜 버린다. 따라서, 보존안정성(황화 수소의 발생)의 관점에서, 순도가 극히 높은 것이 요구된다.

[0007] 그래서, 본 발명은, 황화몰리브덴의 전구체로서 호적(好適)한 삼산화몰리브덴 분체, 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명은, 이하의 태양을 포함하는 것이다.

[0009] [1] 삼산화몰리브덴의 β 결정 구조를 포함하는 일차 입자의 집합체로 이루어지고, 형광 X선(XRF)에 의해 측정되는 MoO<sub>3</sub>의 함유 비율이 99.6% 이상이고, 상기 일차 입자의 평균 입경이 1μm 이하인 삼산화몰리브덴 분체.

[0010] [2] X선원으로서 Cu-K α 선을 사용한 분말 X선 회절(XRD)로부터 얻어지는 스펙트럼에 있어서, MoO<sub>3</sub>의 β 결정의 (011)면에 귀속하는 피크 강도의, MoO<sub>3</sub>의 α 결정의 (021)면에 귀속하는 피크 강도에 대한 비(β(011)/α(021))가 0.1 이상인, 상기 [1]에 기재된 삼산화몰리브덴 분체.

[0011] [3] BET법에 의해 측정되는 비표면적이 10m<sup>2</sup>/g~100m<sup>2</sup>/g인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 삼산화몰리브덴 분체.

[0012] [4] 몰리브덴의 K 흡수단의 광역 X선 흡수 미세 구조(EXAFS) 스펙트럼으로부터 얻어지는 동경(動徑) 분포 함수

에 있어서, Mo-O에 기인하는 피크의 강도 I와 Mo-Mo에 기인하는 피크 강도 II의 비(I/II)가, 1.1보다 큰, 상기 [1]~[3] 중 어느 한 항에 기재된 삼산화몰리브덴 분체.

- [0013] [5] 산화몰리브덴 전구체 화합물을 기화시켜서, 삼산화몰리브덴 증기를 형성하고,
- [0014] 상기 삼산화몰리브덴 증기를 냉각하는 것을 포함하는,
- [0015] 상기 [1]~[4] 중 어느 한 항에 기재된 삼산화몰리브덴 분체의 제조 방법.
- [0016] [6] 산화몰리브덴 전구체 화합물, 및, 상기 산화몰리브덴 전구체 화합물 이외의 금속 화합물을 포함하는 원료 혼합물을 소성하여, 상기 산화몰리브덴 전구체 화합물을 기화시켜서, 삼산화몰리브덴 증기를 형성하는 것을 포함하고,
- [0017] 상기 원료 혼합물 100질량%에 대한, 상기 금속 화합물의 비율이, 산화물 환산으로 70질량% 이하인, 상기 [5]에 기재된 삼산화몰리브덴 분체의 제조 방법.
- [0018] [7] 상기 삼산화몰리브덴 증기를 공기 분위기 하에서 냉각하는 것을 포함하는, 상기 [5] 또는 [6]에 기재된 삼산화몰리브덴 분체의 제조 방법.
- [0019] [8] 상기 삼산화몰리브덴 증기를 냉각해서 얻어진 분체를, 다시, 100℃~320℃의 온도에서 소성하는, 상기 [5]~[7] 중 어느 한 항에 기재된 삼산화몰리브덴 분체의 제조 방법.

**발명의 효과**

[0020] 본 발명의 삼산화몰리브덴 분체는, 황화몰리브덴의 전구체로서 호적하다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체의 제조에 사용되는 장치의 일례의 개략도.  
 도 2는, 본 발명의 일 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체의 X선 회절(XRD) 패턴의 결과를, 삼산화몰리브덴의  $\alpha$  결정의 표준 패턴( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>) 및  $\beta$  결정의 표준 패턴( $\beta$ -MoO<sub>3</sub>)과 함께 나타낸 것.  
 도 3은, 시판품의 삼산화몰리브덴 분체의 X선 회절(XRD) 패턴의 결과를, 삼산화몰리브덴의  $\alpha$  결정의 표준 패턴( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>)과 함께 나타낸 것.  
 도 4는, 본 발명의 일 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체를 사용해서 측정된, 몰리브덴의 K 흡수단의 광역 X선 흡수 미세 구조(EXAFS) 스펙트럼.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] <삼산화몰리브덴 분체>
- [0023] 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체는, 삼산화몰리브덴의  $\beta$  결정 구조를 포함하는 일차 입자의 집합체로 이루어지고, 형광 X선(XRF)에 의해 측정되는 MoO<sub>3</sub>의 함유 비율이 99.6% 이상이고, 상기 일차 입자의 평균 입경이 1  $\mu$ m 이하이다.
- [0024] 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체는, 일차 입자의 평균 입경이 1  $\mu$ m 이하이고, 삼산화몰리브덴의  $\beta$  결정 구조를 포함하는 일차 입자의 집합체로 이루어지므로, 결정 구조로서  $\alpha$  결정만으로 이루어지는 종래의 삼산화몰리브덴 분체에 비해서, 황과의 반응성이 양호하다. 또한, 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체는, 형광 X선(XRF)에 의해 측정되는 MoO<sub>3</sub>의 함유 비율이 99.6% 이상이므로, 황화 반응을 시킴으로써, 고순도의, 불순물 유래의 황화물이 생성할 우려가 없는, 보존안정성이 양호한 황화몰리브덴을 얻을 수 있다. 따라서, 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체는, 황화몰리브덴의 전구체로서 호적하게 사용할 수 있다.
- [0025] 삼산화몰리브덴 분체의, 황과의 반응성은, 예를 들면, 평가 대상의 삼산화몰리브덴 분체 1.00g과, 황 1.57g을 혼합하고, 질소 분위기 하, 320℃에서 4시간 소성을 행하여, 얻어지는 흑색 분말의 MoS<sub>2</sub>에의 전화율을 구함에 의해, 평가할 수 있다.
- [0026] MoS<sub>2</sub>에의 전화율은, 이 흑색 분말을 X선 회절(XRD) 측정함에 의해 얻어지는 스펙트럼 데이터로부터, RIR(참조

강도비)법에 의해 구할 수 있다. 황화몰리브덴(MoS<sub>2</sub>)의 RIR값 K<sub>A</sub> 및 황화몰리브덴(MoS<sub>2</sub>)의 (002)면 또는 (003)면에 귀속되는, 2θ=14.4° ±0.5° 부근의 피크의 적분 강도 I<sub>A</sub>, 그리고, 각 산화몰리브덴(원료인 MoO<sub>3</sub>, 및 반응 중간체인 Mo<sub>9</sub>O<sub>25</sub>, Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, MoO<sub>2</sub> 등)의 RIR값 K<sub>B</sub> 및 각 산화몰리브덴(원료인 MoO<sub>3</sub>, 및 반응 중간체인 Mo<sub>9</sub>O<sub>25</sub>, Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, MoO<sub>2</sub> 등)의 최강 선 피크의 적분 강도 I<sub>B</sub>를 사용해서, 다음의 식(1)으로부터 MoS<sub>2</sub>에의 전환율 R<sub>C</sub>를 구할 수 있다.

[0027]  $R_C(\%) = (I_A/K_A) / (\sum (I_B/K_B)) \times 100 \dots (1)$

[0028] 여기에서, RIR값은, ICSD 데이터베이스에 기재되어 있는 값을 각각 사용할 수 있고, 해석에는, 통합 분말 X선 해석 소프트웨어(PDXL)(Rigaku사제)를 사용할 수 있다.

[0029] 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체의 일차 입자의 평균 입경은 1μm 이하이고, 표면적이 크고, 황과의 반응성의 점에서, 600nm 이하가 바람직하고, 400nm 이하가 보다 바람직하고, 200nm 이하가 특히 바람직하다. 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체의 일차 입자의 평균 입경은 10nm 이상이어도 되고, 20nm 이상이어도 되고, 40nm 이상이어도 된다.

[0030] 삼산화몰리브덴 분체의 일차 입자의 평균 입경이란, 삼산화몰리브덴 분체를, 주사형 전자현미경(SEM)에 의해 촬영하고, 이차원 화상 상의 응집체를 구성하는 최소 단위의 입자(즉, 일차 입자)에 대하여, 그 장경(관찰되는 가장 긴 부분의 페렛(Feret) 직경)과 단경(그 가장 긴 부분의 페렛 직경에 대해서, 수직인 방향의 짧은 페렛 직경)을 측정하고, 그 평균값을 일차 입자경으로 했을 때, 랜덤으로 선택된 50개의 일차 입자의 일차 입자경의 평균값을 말한다.

[0031] 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체의, 형광 X선(XRF)에 의해 측정되는 MoO<sub>3</sub>의 함유 비율은, 전(全)검출 피크 강도에 대해서, 99.6%~100.0%이다.

[0032] 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체는, 삼산화몰리브덴의 β 결정 구조를 포함하는 일차 입자의 집합체로 이루어지고, β 결정 구조는, X선원으로서 Cu-K α 선을 사용한 분말 X선 회절(XRD)로부터 얻어지는 스펙트럼에 있어서, MoO<sub>3</sub>의 β 결정의 (011)면에 귀속하는, (2θ : 23.01° 부근\_No.86426(무기 결정 구조 데이터베이스, ICSD))의 피크의 존재에 의해서, 확인할 수 있다. 삼산화몰리브덴의 α 결정 구조는, MoO<sub>3</sub>의 α 결정의 (021)면(2θ : 27.32° 부근\_No.166363(무기 결정 구조 데이터베이스, ICSD))의 피크의 존재에 의해서, 확인할 수 있다.

[0033] 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체는, X선원으로서 Cu-K α 선을 사용한 분말 X선 회절(XRD)로부터 얻어지는 스펙트럼에 있어서, MoO<sub>3</sub>의 β 결정의 (011)면에 귀속하는 피크 강도의, MoO<sub>3</sub>의 α 결정의 (021)면에 귀속하는 피크 강도에 대한 비(β(011)/α(021))가 0.1 이상인 것이 바람직하다.

[0034] MoO<sub>3</sub>의 β 결정의 (011)면에 귀속하는 피크 강도, 및, MoO<sub>3</sub>의 α 결정의 (021)면에 귀속하는 피크 강도는, 각각, 피크의 최대 강도를 판독하여, 상기 비(β(011)/α(021))를 구한다.

[0035] 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체에 있어서, 상기 비(β(011)/α(021))는, 0.1~10.0인 것이 바람직하고, 0.2~10.0인 것이 보다 바람직하고, 0.4~10.0인 것이 특히 바람직하다.

[0036] 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체는, BET법에 의해 측정되는 비표면적이 10m<sup>2</sup>/g~100m<sup>2</sup>/g인 것이 바람직하다.

[0037] 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체에 있어서, 상기 비표면적은, 황과의 반응성이 양호해지는 점에서, 10m<sup>2</sup>/g인 것이 바람직하고, 20m<sup>2</sup>/g인 것이 바람직하고, 30m<sup>2</sup>/g인 것이 바람직하다. 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체에 있어서, 제조가 용이해지는 점에서, 100m<sup>2</sup>/g인 것이 바람직하고, 90m<sup>2</sup>/g이어도 되고, 80m<sup>2</sup>/g이어도 된다.

[0038] 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체는, 몰리브덴의 K 흡수단의 광역 X선 흡수 미세 구조(EXAFS) 스펙트럼으로부터 얻어지는 동경 분포 함수에 있어서, Mo-O에 기인하는 피크의 강도 I와 Mo-Mo에 기인하는 피크 강도 II의 비(I/II)가, 1.1보다 큰 것이 바람직하다.

[0039] Mo-O에 기인하는 피크의 강도 I, 및, Mo-Mo에 기인하는 피크 강도 II는, 각각, 피크의 최대 강도를 판독하여, 상기 비(I/II)를 구한다. 상기 비(I/II)는, 삼산화몰리브덴 분체에 있어서, MoO<sub>3</sub>의 β 결정이 얻어져 있는 것의 기준으로 된다고 생각할 수 있고, 상기 비(I/II)가 클수록, 황과의 반응성이 우수하다.

- [0040] 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체에 있어서, 상기 비(I/II)는, 1.1~5.0인 것이 바람직하고, 1.2~4.0이어도 되고, 1.2~3.0이어도 된다.
- [0041] <삼산화몰리브덴 분체의 제조 방법>
- [0042] 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체의 제조 방법은, 상기 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체의 제조 방법으로서, 산화몰리브덴 전구체 화합물을 기화시켜서, 삼산화몰리브덴 증기를 형성하고, 상기 삼산화몰리브덴 증기를 냉각하는 것을 포함한다.
- [0043] 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체의 제조 방법은, 산화몰리브덴 전구체 화합물, 및, 상기 산화몰리브덴 전구체 화합물 이외의 금속 화합물을 포함하는 원료 혼합물을 소성하여, 상기 산화몰리브덴 전구체 화합물을 기화시켜서, 삼산화몰리브덴 증기를 형성하는 것을 포함하고, 상기 원료 혼합물 100질량%에 대한, 상기 금속 화합물의 비율이, 산화물 환산으로 70질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0044] 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체의 제조 방법은, 도 1에 나타내는 제조 장치(1)를 사용해서 호적하게 실시할 수 있다.
- [0045] 도 1은, 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체의 제조에 사용되는 장치의 일례의 개략도이다. 제조 장치(1)는, 산화몰리브덴 전구체 화합물, 또는, 상기 원료 혼합물을 소성하여, 상기 산화몰리브덴 전구체 화합물을 기화시키는 소성로(2)와, 상기 소성로(2)에 접속되고, 상기 소성에 의해 기화한 삼산화몰리브덴 증기를 분체화하는 십자(크로스)형의 냉각 배관(3)과, 상기 냉각 배관(3)에서 분체화한 삼산화몰리브덴 분체를 회수하는 회수 수단인 회수기(4)를 갖는다. 이때, 상기 소성로(2) 및 냉각 배관(3)은, 배기구(5)를 통해서 접속되어 있다. 또한, 상기 냉각 배관(3)은, 좌단부에는 외기 흡기구(도시하지 않음)에 개도(開度) 조정 댐퍼(6)가, 상단부에는 관찰창(7)이 각각 배치되어 있다. 회수기(4)에는, 제1 송풍 수단인 배풍(排風) 장치(8)가 접속되어 있다. 당해 배풍 장치(8)가 배풍함에 의해, 회수기(4) 및 냉각 배관(3)이 흡인되고, 냉각 배관(3)이 갖는 개도 조정 댐퍼(6)로부터 외기가 냉각 배관(3)에 송풍된다. 즉, 배풍 장치(8)가 흡인 기능을 나타냄에 의해서, 수동적으로 냉각 배관(3)에 송풍이 발생한다. 또, 제조 장치(1)는, 외부 냉각 장치(9)를 갖고 있어도 되고, 이것에 의해서 소성로(2)로부터 발생하는 삼산화몰리브덴 증기의 냉각 조건을 임의로 제어하는 것이 가능해진다.
- [0046] 개도 조정 댐퍼(6)에 의해, 외기 흡기구로부터는 공기를 도입하고, 소성로(2)에서 기화한 삼산화몰리브덴 증기를 공기 분위기 하에서 냉각하여, 삼산화몰리브덴 분체로 함으로써, 상기 비(I/II)를 1.1보다 크게 할 수 있고, 삼산화몰리브덴 분체에 있어서, MoO<sub>3</sub>의 β 결정이 얻어지기 쉽다. 반대로, 삼산화몰리브덴 증기를, 액체 질소를 사용해서 냉각한 경우 등, 질소 분위기 하의 산소 농도가 낮은 상태에서의 삼산화몰리브덴 증기의 냉각은, 산소 결함 밀도를 증가시켜서, 상기 비(I/II)를 저하시키기 쉽다.
- [0047] 산화몰리브덴 전구체 화합물로서는, 본 발명의 삼산화몰리브덴 분체를 형성하기 위한 전구체 화합물이면 특히 제한되지 않는다.
- [0048] 상기 산화몰리브덴 전구체 화합물로서는, 소성함으로써 삼산화몰리브덴 증기를 형성하는 것이면 특히 제한되지 않지만, 금속 몰리브덴, 삼산화몰리브덴, 이산화몰리브덴, 황화몰리브덴, 몰리브덴산암모늄, 인몰리브덴산(H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>), 규몰리브덴산(H<sub>4</sub>SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>), 몰리브덴산알루미늄, 몰리브덴산구소, 몰리브덴산마그네슘(MgMo<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>(n=1~3)), 몰리브덴산나트륨(Na<sub>2</sub>Mo<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>(n=1~3)), 몰리브덴산티타늄, 몰리브덴산철, 몰리브덴산칼륨(K<sub>2</sub>Mo<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>(n=1~3)), 몰리브덴산아연, 몰리브덴산붕소, 몰리브덴산리튬(Li<sub>2</sub>Mo<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>(n=1~3)), 몰리브덴산코발트, 몰리브덴산니켈, 몰리브덴산망간, 몰리브덴산크롬, 몰리브덴산세슘, 몰리브덴산바륨, 몰리브덴산스트론튬, 몰리브덴산이트륨, 몰리브덴산지르코늄, 몰리브덴산구리 등을 들 수 있다. 이들 산화몰리브덴 전구체 화합물은, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 된다. 산화몰리브덴 전구체 화합물의 형태는, 특히 한정되지 않으며, 예를 들면, 삼산화몰리브덴 등의 분체상이어도 되고, 몰리브덴산암모늄 수용액과 같은 액체여도 된다. 바람직하게는, 핸들링성 또한 에너지 효율이 좋은 분체상이다.
- [0049] 산화몰리브덴 전구체 화합물로서, 시판의 α 결정의 삼산화몰리브덴을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 산화몰리브덴 전구체 화합물로서, 몰리브덴산암모늄을 사용하는 경우에는, 소성에 의해 열역학적으로 안정한 삼산화몰리브덴으로 변환되므로, 기화하는 산화몰리브덴 전구체 화합물은 상기 삼산화몰리브덴으로 된다.
- [0050] 이들 산화몰리브덴 전구체 화합물 중, 얻어지는 삼산화몰리브덴 분체의 순도, 일차 입자의 평균 입경, 결정 구조를 제어하기 쉬운 관점에서, 삼산화몰리브덴을 포함하는 것이 바람직하다.

- [0051] 산화몰리브덴 전구체 화합물, 및, 상기 산화몰리브덴 전구체 화합물 이외의 금속 화합물을 포함하는 원료 혼합물을 소성함으로써, 삼산화몰리브덴 증기를 형성할 수 있다.
- [0052] 상기 산화몰리브덴 전구체 화합물 이외의 금속 화합물로서는, 특히 제한되지 않지만, 알루미늄 화합물, 규소 화합물, 티타늄 화합물, 마그네슘 화합물, 나트륨 화합물, 칼륨 화합물, 지르코늄 화합물, 이트륨 화합물, 아연 화합물, 구리 화합물, 철 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중, 알루미늄 화합물, 규소 화합물, 티타늄 화합물, 마그네슘 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0053] 산화몰리브덴 전구체 화합물과 상기 산화몰리브덴 전구체 화합물 이외의 금속 화합물이 중간체를 생성하는 경우가 있지만, 이 경우에도 소성에 의해 중간체가 분해해서, 삼산화몰리브덴을 열역학적으로 안정한 형태로 기화시킬 수 있다.
- [0054] 상기 산화몰리브덴 전구체 화합물 이외의 금속 화합물로서는, 이들 중, 알루미늄 화합물을 사용하는 것이, 소성로의 흠집 방지를 위해서 바람직하고, 삼산화몰리브덴 본체의 순도를 향상시키기 위해서 상기 산화몰리브덴 전구체 화합물 이외의 금속 화합물을 사용하지 않은 것이어도 된다.
- [0055] 알루미늄 화합물로서는, 염화알루미늄, 황산알루미늄, 염기성 아세트산알루미늄, 수산화알루미늄, 베마이트, 슈도베마이트, 천연 산화알루미늄( $\gamma$ -산화알루미늄,  $\delta$ -산화알루미늄,  $\theta$ -산화알루미늄 등),  $\alpha$ -산화알루미늄, 2종 이상의 결정상을 갖는 혼합 산화알루미늄 등을 들 수 있다.
- [0056] 산화몰리브덴 전구체 화합물, 및, 상기 산화몰리브덴 전구체 화합물 이외의 금속 화합물을 포함하는 원료 혼합물을 소성하는데 있어서, 상기 원료 혼합물 100질량%에 대한, 상기 산화몰리브덴 전구체 화합물의 함유 비율은, 40질량%~100질량%인 것이 바람직하고, 45질량%~100질량%여도 되고, 50질량%~100질량%여도 된다.
- [0057] 소성 온도로서는, 사용하는 산화몰리브덴 전구체 화합물, 금속 화합물, 및 원하는 삼산화몰리브덴 분체 등에 따라서도 다르지만, 통상, 중간체가 분해할 수 있는 온도로 하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 산화몰리브덴 전구체 화합물로서 몰리브덴 화합물을, 금속 화합물로서 알루미늄 화합물을 사용하는 경우에는, 중간체로서, 몰리브덴산알루미늄이 형성될 수 있는 점에서, 소성 온도는 500℃~1500℃인 것이 바람직하고, 600℃~1550℃인 것이 보다 바람직하고, 700℃~1600℃인 것이 더 바람직하다.
- [0058] 소성 시간에 대해서도 특히 제한은 없으며, 예를 들면, 1분~30시간으로 할 수 있고, 10분~25시간으로 할 수 있고, 100분~20시간으로 할 수 있다.
- [0059] 승온 속도는, 사용하는 산화몰리브덴 전구체 화합물, 상기 금속 화합물, 및 원하는 삼산화몰리브덴 분체의 특성 등에 따라서도 다르지만, 제조 효율의 관점에서, 0.1~100℃/분인 것이 바람직하고, 1~50℃/분인 것이 보다 바람직하고, 2~10℃/분인 것이 더 바람직하다.
- [0060] 소성로 내의 내부 압력은, 특히 제한되지 않으며, 양압이어도 되고 감압이어도 되지만, 산화몰리브덴 전구체 화합물을 호적하게 소성로로부터 냉각 배관으로 배출하는 관점에서, 소성은 감압 하에서 행해지는 것이 바람직하다. 구체적인 감압도로서는, -5000~-10Pa인 것이 바람직하고, -2000~-20Pa인 것이 보다 바람직하고, -1000~-50Pa인 것이 더 바람직하다. 감압도가 -5000Pa 이상이면, 소성로의 고(高)기밀성이나 기계적 강도가 과도하게 요구되지 않으며, 제조 코스트를 저감할 수 있는 점에서 바람직하다. 한편, 감압도가 -10Pa 이하이면, 소성로의 배출구에서의 산화몰리브덴 전구체 화합물의 막힘을 방지할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0061] 또, 소성 중에 소성로에 기체를 송풍하는 경우, 송풍하는 기체의 온도는, 5~500℃인 것이 바람직하고, 10~100℃인 것이 보다 바람직하다.
- [0062] 또한, 기체의 송풍 속도는, 소성로의 유효 용적이 100L에 대해서, 1~500L/min인 것이 바람직하고, 10~200L/min인 것이 보다 바람직하다.
- [0063] 기화한 삼산화몰리브덴 증기의 온도는, 사용하는 산화몰리브덴 전구체 화합물의 종류에 따라서도 다르지만, 200~2000℃인 것이 바람직하고, 400~1500℃인 것이 보다 바람직하다. 또, 기화한 삼산화몰리브덴 증기의 온도가 2000℃ 이하이면, 통상, 냉각 배관에 있어서, 외기(0~100℃)의 송풍에 의해 용이하게 분체화할 수 있는 경향이 있다.
- [0064] 소성로로부터 배출되는 삼산화몰리브덴 증기의 배출 속도는, 사용하는 상기 산화몰리브덴 전구체 화합물량, 상기 금속 화합물량, 소성로의 온도, 소성로 내의 기체의 송풍, 소성로 배기구의 구경에 의해 제어할 수 있다. 냉각 배관의 냉각 능력에 따라서도 다르지만, 소성로로부터 냉각 배관의 삼산화몰리브덴 증기의 배출 속도는,

0.001~100g/min인 것이 바람직하고, 0.1~50g/min인 것이 보다 바람직하다.

- [0065] 또한, 소성로로부터 배출되는 기체 중에 포함되는 삼산화몰리브덴 증기의 함유량은, 0.01~1000mg/L인 것이 바람직하고, 1~500mg/L인 것이 보다 바람직하다.
- [0066] 다음으로, 상기 삼산화몰리브덴 증기를 냉각해서 분체화한다.
- [0067] 삼산화몰리브덴 증기의 냉각은, 냉각 배관을 저온으로 함에 의해 행해진다. 이때, 냉각 수단으로서는, 상술과 같이 냉각 배관 중의 기체의 송풍에 의한 냉각, 냉각 배관이 갖는 냉각 기구에 의한 냉각, 외부 냉각 장치에 의한 냉각 등을 들 수 있다.
- [0068] 삼산화몰리브덴 증기의 냉각은, 공기 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다. 삼산화몰리브덴 증기를 공기 분위기 하에서 냉각하여, 삼산화몰리브덴 분체로 함으로써, 상기 비(I/II)를 1.1보다 크게 할 수 있고, 삼산화몰리브덴 분체에 있어서, MoO<sub>3</sub>의 β 결정이 얻어지기 쉽다.
- [0069] 냉각 온도(냉각 배관의 온도)는, 특히 제한되지 않지만, -100~600℃인 것이 바람직하고, -50~400℃인 것이 보다 바람직하다.
- [0070] 삼산화몰리브덴 증기의 냉각 속도는, 특히 제한되지 않지만, 100~100000℃/s인 것이 바람직하고, 1000~50000℃/s인 것이 보다 바람직하다. 또, 삼산화몰리브덴 증기의 냉각 속도가 빨라질수록, 입경이 작고, 비표면적이 큰 삼산화몰리브덴 분체가 얻어지는 경향이 있다.
- [0071] 냉각 수단이, 냉각 배관 중의 기체의 송풍에 의한 냉각인 경우, 송풍하는 기체의 온도는 -100~300℃인 것이 바람직하고, -50~100℃인 것이 보다 바람직하다.
- [0072] 또한, 기체의 송풍 속도는, 0.1~20m<sup>3</sup>/min인 것이 바람직하고, 1~10m<sup>3</sup>/min인 것이 보다 바람직하다. 기체의 송풍 속도가 0.1m<sup>3</sup>/min 이상이면, 높은 냉각 속도를 실현할 수 있고, 냉각 배관의 막힘을 방지할 수 있는 점에서 바람직하다. 한편, 기체의 송풍 속도가 20m<sup>3</sup>/min 이하이면, 고가의 제1 송풍 수단(배풍기 등)이 불요해져서, 제조 코스트를 낮게 할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0073] 삼산화몰리브덴 증기를 냉각해서 얻어진 분체는, 회수기에 수송되어 회수된다.
- [0074] 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체의 제조 방법은, 상기 삼산화몰리브덴 증기를 냉각해서 얻어진 분체를, 다시, 100℃~320℃의 온도에서 소성해도 된다.
- [0075] 즉, 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체의 제조 방법에 의해 얻어진 삼산화몰리브덴 분체를, 다시, 100℃~320℃의 온도에서 소성해도 된다. 2번째 소성의 소성 온도는, 120℃~280℃여도 되고, 140℃~240℃여도 된다. 2번째의 소성의 소성 시간은, 예를 들면, 1분~4시간으로 할 수 있고, 10분~5시간으로 할 수 있고, 100분~6시간으로 할 수 있다. 단, 다시, 소성함에 의해, 삼산화몰리브덴의 β 결정 구조의 일부는, 소실해 버려서, 350℃ 이상의 온도에서 4시간 소성하면, 삼산화몰리브덴 분체 중의 β 결정 구조는 소실해서, 상기 비(β(011)/α(021))가 0으로 되어, 황과의 반응성이 손상된다.
- [0076] (실시예)
- [0077] 다음으로 실시예를 나타내서 본 발명을 더 상세히 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0078] [삼산화몰리브덴 분체의 일차 입자의 평균 입경의 측정 방법]
- [0079] 삼산화몰리브덴 분체를, 주사형 전자현미경(SEM)에 의해 촬영했다. 이차원 화상 상의 응집체를 구성하는 최소 단위의 입자(즉, 일차 입자)에 대하여, 그 장경(관찰되는 가장 긴 부분의 페렛 직경) 및 단경(그 가장 긴 부분의 페렛 직경에 대해서, 수직인 방향의 짧은 페렛 직경)을 측정하고, 그 평균값을 일차 입자경으로 했다. 마찬가지로 조작성을 랜덤으로 선택된 50개의 일차 입자에 대해서 행하여, 그 일차 입자의 일차 입자경의 평균값으로부터, 일차 입자의 평균 입경을 산출했다.
- [0080] [삼산화몰리브덴의 순도 측정 : XRF 분석]
- [0081] 형광 X선 분석 장치 PrimusIV(가부시키가이샤리가쿠제)를 사용하여, 회수한 삼산화몰리브덴 분체의 시료 약 70mg을 여과지에 취하고, PP 필름을 씌워서 조성 분석을 행했다. XRF 분석 결과에 의해 요구되는 몰리브덴양을, 삼산화몰리브덴 분체 100질량%에 대한 삼산화몰리브덴 환산(질량%)에 의해 구했다.

- [0082] [결정 구조 해석 : XRD법]
- [0083] 회수한 삼산화몰리브덴 분체, 또는, 그 황화물의 시료를 0.5mm 깊이의 측정 시료용 홀더에 넣고, 일정 하중에서 평평하게 되도록 충전하고, 그것을 광각 X선 회절(XRD) 장치(가부시키가이샤리카쿠제 UltimaIV)에 세팅하여, Cu/K $\alpha$  선, 40kV/40mA, 스캔 스피드 2도/분, 주사 범위  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  에서 측정을 행했다.
- [0084] 삼산화몰리브덴의  $\beta$  결정 구조는, 이 조건에서 측정된 분말 X선 회절(XRD)의 스펙트럼에 있어서, MoO<sub>3</sub>의  $\beta$  결정의 (011)면에 귀속하는,  $2\theta : 23.01^\circ$  부근, No.86426(무기 결정 구조 데이터베이스, ICSD)의 피크의 존재에 의해서 확인했다.
- [0085] 또한, 삼산화몰리브덴의  $\alpha$  결정 구조는, MoO<sub>3</sub>의  $\alpha$  결정의 (021)면( $2\theta : 27.32^\circ$  부근, No.166363(무기 결정 구조 데이터베이스, ICSD))의 피크의 존재에 의해서 확인했다.
- [0086] [MoS<sub>2</sub>에의 전화율 R<sub>C</sub>]
- [0087] 평가 대상의 삼산화몰리브덴 분체 1.00g과, 황 1.57g을 혼합하고, 질소 분위기 하, 320℃에서 4시간 소성을 행하여, 얻어진 흑색 분말을 X선 회절(XRD) 측정했다. 다음으로, RIR(참조 강도비)법에 의해, 황화몰리브덴(MoS<sub>2</sub>)의 RIR값 K<sub>A</sub> 및 황화몰리브덴(MoS<sub>2</sub>)의 (002)면 또는 (003)면에 귀속되는,  $2\theta=14.4^\circ \pm 0.5^\circ$  부근의 피크의 적분 강도 I<sub>A</sub>, 그리고, 각 산화몰리브덴(원료인 MoO<sub>3</sub>, 및 반응 중간체인 Mo<sub>9</sub>O<sub>25</sub>, Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, MoO<sub>2</sub> 등)의 RIR값 K<sub>B</sub> 및 각 산화몰리브덴(원료인 MoO<sub>3</sub>, 및 반응 중간체인 Mo<sub>9</sub>O<sub>25</sub>, Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, MoO<sub>2</sub> 등)의 최강 선 피크의 적분 강도 I<sub>B</sub>를 사용해서, 다음의 식(1)으로부터 MoS<sub>2</sub>에의 전화율 R<sub>C</sub>를 구했다.
- [0088]  $R_C(\%)=(I_A/K_A)/(\sum(I_B/K_B))\times 100 \dots (1)$
- [0089] 여기에서, RIR값은, ICSD 데이터베이스에 기재되어 있는 값을 각각 사용하고, 해석에는, 통합 분말 X선 해석 소프트웨어(PDXL)(Rigaku사제)를 사용해서 행했다.
- [0090] [비표면적 측정 : BET법]
- [0091] 회수한 삼산화몰리브덴 분체의 시료에 대하여, 비표면적계(마이크로트랙벨제, BELSORP-mini)에 의해 측정했다. BET법에 의한 질소 가스의 흡착량으로부터 측정된 시료 1g당의 표면적을, 비표면적(m<sup>2</sup>/g)으로서 산출했다.
- [0092] [광역 X선 흡수 미세 구조(EXAFS) 측정]
- [0093] 회수한 삼산화몰리브덴 분말 32.76mg과 질화 붕소 333.0mg을 유발에 의해 혼합했다. 이 혼합물 121.92mg을 칭량하여 취하고,  $\phi 8\text{mm}$ 의 정제(錠劑)로 압축 성형하여, 측정 샘플을 얻었다. 이 측정 샘플을 사용해서, 아이치 싱크로트론광 센터의 BL5S1에서 투과법에 의해 광역 X선 흡수 미세 구조(EXAFS)를 측정했다. 해석에는 Athena(인터넷 <URL : <https://bruceravel.github.io/demeter/>>)를 사용했다.
- [0094] <실시에 1>
- [0095] 천이 산화알루미늄(와코준야쿠고교가부시키가이샤제, 활성 알루미늄, 평균 입경 45 $\mu\text{m}$ ) 1kg과, 삼산화몰리브덴(다이요고교가부시키가이샤제) 1kg을 혼합하고, 이어서 시쓰(sheath)에 투입하고, 도 1에 나타내는 제조 장치(1) 중 소성로(2)에서, 온도 1100℃에서 10시간 소성했다. 소성 중, 소성로(2)의 측면 및 하면으로부터 외기(송풍 속도 : 50L/min, 외기 온도 : 25℃)를 도입했다. 삼산화몰리브덴은, 소성로(2) 내에서 증발한 후, 회수기(4) 부근에서 공기 분위기 하에서 냉각되어, 입자로서 석출했다. 소성로(2)로서 RHK 시물레이터(가부시키가이샤노리타케컴퍼니리미티드제, 유효 용적은 115L)를 사용하고, 회수기(4)로서 VF-5N 집진기(아마노가부시키가이샤제)를 사용했다.
- [0096] 소성 후, 시쓰로부터 1.0kg의 청색의 분말인 산화알루미늄과, 회수기(4)에서 회수한 삼산화몰리브덴 분체 0.85kg을 취출했다. 회수한 실시예 1의 삼산화몰리브덴 분체는, 일차 입자의 평균 입경이 80nm이고, 형광 X선(XRF) 측정에서, 삼산화몰리브덴(MoO<sub>3</sub>)의 함유 비율(순도)은 99.7%인 것을 확인할 수 있었다.
- [0097] 또한, 실시예 1의 삼산화몰리브덴 분체의 X선 회절(XRD)을 측정했다. X선 회절 패턴의 결과를, 삼산화몰리브덴의  $\alpha$  결정의 표준 패턴( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>) 및  $\beta$  결정의 표준 패턴( $\beta$ -MoO<sub>3</sub>)과 함께, 도 2에 나타낸다. MoO<sub>3</sub>의  $\alpha$  결정에 귀속하는 피크와 MoO<sub>3</sub>의  $\beta$  결정에 귀속하는 피크가 관찰되고, 그 밖의 피크는 관찰되지 않았다. MoO<sub>3</sub>의  $\beta$

결정의 (011)면과 MoO<sub>3</sub>의 α 결정의 (021)면의 피크 강도비(β(011)/α(021))를 구했더니, β(011)/α(021)는 5.2였다.

- [0098] 자체(磁製) 도가니 중에서, 실시예 1의 삼산화몰리브덴 분체 1.00g과, 황 분말(간토가가쿠제) 1.57g을, 분말이 균일하게 되도록 교반 봉에 의해 혼합하고, 질소 분위기 하, 320℃에서 4시간 소성을 행하여, 흑색 분말을 얻었다. 이 흑색 분말을 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석한 결과, MoS<sub>2</sub>에의 전환율이 98%이고, 황과의 반응이 신속히 일어나는 것을 확인할 수 있었다.
- [0099] 실시예 1의 삼산화몰리브덴 분체의, BET법에 의해 측정되는 비표면적(SA)은, 44.0m<sup>2</sup>/g이었다.
- [0100] 실시예 1의 삼산화몰리브덴 분체를 사용해서, 광역 X선 흡수 미세 구조(EXAFS)를 측정했다. 몰리브덴의 K 흡수 단의 광역 X선 흡수 미세 구조(EXAFS) 스펙트럼을 도 4에 나타낸다. 이 스펙트럼으로부터 얻어지는 동경 분포 함수에 있어서, Mo-O에 기인하는 피크의 강도 I와 Mo-Mo에 기인하는 피크 강도 II의 비(I/II)는, 2.0이었다.
- [0101] <실시예 2>
- [0102] 실시예 1에 있어서의 소성 온도 1100℃를, 소성 온도 950℃로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 해서, 삼산화몰리브덴 분체를 제조했다.
- [0103] 소성 후, 시쓰로부터 1.0kg의 청색의 분말인 산화알루미늄과, 회수기(4)에서 회수한 삼산화몰리브덴 분체 0.8kg을 취출했다. 회수한 실시예 2의 삼산화몰리브덴 분체는, 일차 입자의 평균 입경이 130nm이고, 형광 X선(XRF) 측정에서, 삼산화몰리브덴(MoO<sub>3</sub>)의 함유 비율(순도)은 99.8%인 것을 확인할 수 있었다.
- [0104] 또한, 실시예 2의 삼산화몰리브덴 분체를 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석했더니, MoO<sub>3</sub>의 β 결정에 귀속하는 피크와 MoO<sub>3</sub>의 α 결정에 귀속하는 피크가 관찰되고, 그 밖의 피크는 관찰되지 않았다. 이어서 β 결정의 (011)면과 α 결정의 (021)면의 피크 강도비(β(011)/α(021))를 구했더니, β(011)/α(021)는 4.4였다.
- [0105] 자체 도가니 중에서, 실시예 2의 삼산화몰리브덴 분체 1.00g과, 황 분말(간토가가쿠제) 1.57g을, 분말이 균일하게 되도록 교반 봉에 의해 혼합하고, 질소 분위기 하, 320℃에서 4시간 소성을 행하여, 흑색 분말을 얻었다. 이 흑색 분말을 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석한 결과, MoS<sub>2</sub>에의 전환율이 97%이고, 황과의 반응이 신속히 일어나는 것을 확인할 수 있었다.
- [0106] <실시예 3>
- [0107] 실시예 1에 있어서의 소성 온도 1100℃를, 소성 온도 1500℃로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 해서, 삼산화몰리브덴 분체를 제조했다.
- [0108] 소성 후, 시쓰로부터 1.0kg의 청색의 분말인 산화알루미늄과, 회수기(4)에서 회수한 삼산화몰리브덴 분체 0.95kg을 취출했다. 회수한 실시예 3의 삼산화몰리브덴 분체는, 일차 입자의 평균 입경이 120nm이고, 형광 X선(XRF) 측정에서, 삼산화몰리브덴(MoO<sub>3</sub>)의 함유 비율(순도)은 99.6%인 것을 확인할 수 있었다.
- [0109] 또한, 실시예 3의 삼산화몰리브덴 분체를 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석했더니, MoO<sub>3</sub>의 β 결정에 귀속하는 피크와 MoO<sub>3</sub>의 α 결정에 귀속하는 피크가 관찰되고, 그 밖의 피크는 관찰되지 않았다. 이어서 β 결정의 (011)면과 α 결정의 (021)면의 피크 강도비(β(011)/α(021))를 구했더니, β(011)/α(021)는 6.2였다.
- [0110] 자체 도가니 중에서, 실시예 3의 삼산화몰리브덴 분체 1.00g과, 황 분말(간토가가쿠제) 1.57g을, 분말이 균일하게 되도록 교반 봉에 의해 혼합하고, 질소 분위기 하, 320℃에서 4시간 소성을 행하여, 흑색 분말을 얻었다. 이 흑색 분말을 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석한 결과, MoS<sub>2</sub>에의 전환율이 99%이고, 황과의 반응이 신속히 일어나는 것을 확인할 수 있었다.
- [0111] <실시예 4>
- [0112] 실시예 1의 삼산화몰리브덴 분체 1g을 도가니에 넣고, 다시, 200℃에서 4시간 소성해서, 실시예 4의 삼산화몰리브덴 분체로 했다.
- [0113] 실시예 4의 삼산화몰리브덴 분체는, 일차 입자의 평균 입경이 80nm이고, 형광 X선(XRF) 측정에서, 삼산화몰리브덴(MoO<sub>3</sub>)의 함유 비율(순도)은 99.7%인 것을 확인할 수 있었다.

- [0114] 또한, 실시예 4의 삼산화몰리브덴 분체를 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석했더니, MoO<sub>3</sub>의 β 결정에 귀속하는 피크와 MoO<sub>3</sub>의 α 결정에 귀속하는 피크가 관찰되고, 그 밖의 피크는 관찰되지 않았다. 이어서 β 결정의 (011)면과 α 결정의 (021)면의 피크 강도비(β(011)/α(021))를 구했더니, β(011)/α(021)는 2.0이었다.
- [0115] 자성 도가니 중에서, 실시예 4의 삼산화몰리브덴 분체 1.00g과, 황 분말(간토가가쿠제) 1.57g을, 분말이 균일하게 되도록 교반 봉에 의해 혼합하고, 질소 분위기 하, 320℃에서 4시간 소성을 행하여, 흑색 분말을 얻었다. 이 흑색 분말을 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석한 결과, MoS<sub>2</sub>에의 전환율이 96%이고, 황과의 반응이 신속히 일어나는 것을 확인할 수 있었다.
- [0116] <실시예 5>
- [0117] 실시예 1의 삼산화몰리브덴 분체 1g을 도가니에 넣고, 다시, 300℃에서 4시간 소성해서, 실시예 5의 삼산화몰리브덴 분체로 했다.
- [0118] 실시예 5의 삼산화몰리브덴 분체는, 일차 입자의 평균 입경이 130nm이고, 형광 X선(XRF) 측정에서, 삼산화몰리브덴(MoO<sub>3</sub>)의 함유 비율(순도)은 99.7%인 것을 확인할 수 있었다.
- [0119] 또한, 실시예 5의 삼산화몰리브덴 분체를 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석했더니, MoO<sub>3</sub>의 β 결정에 귀속하는 피크와 MoO<sub>3</sub>의 α 결정에 귀속하는 피크가 관찰되고, 그 밖의 피크는 관찰되지 않았다. 이어서 β 결정의 (011)면과 α 결정의 (021)면의 피크 강도비(β(011)/α(021))를 구했더니, β(011)/α(021)는 1.7이었다.
- [0120] 자성 도가니 중에서, 실시예 5의 삼산화몰리브덴 분체 1.00g과, 황 분말(간토가가쿠제) 1.57g을, 분말이 균일하게 되도록 교반 봉에 의해 혼합하고, 질소 분위기 하, 320℃에서 4시간 소성을 행하여, 흑색 분말을 얻었다. 이 흑색 분말을 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석한 결과, MoS<sub>2</sub>에의 전환율이 95%이고, 황과의 반응이 신속히 일어나는 것을 확인할 수 있었다.
- [0121] <실시예 6>
- [0122] 실시예 1에 있어서의, 천이 산화알루미늄(와코준야쿠고교가부시키가이샤제, 활성 알루미나, 평균 입경 45μm) 1kg과, 삼산화몰리브덴(다이요고코가부시키가이샤제) 1kg의 혼합을, 천이 산화알루미늄(와코준야쿠고교가부시키가이샤제, 활성 알루미나, 평균 입경 45μm) 0.5kg과, 삼산화몰리브덴(다이요고코가부시키가이샤제) 1kg의 혼합으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 해서, 삼산화몰리브덴 분체를 제조했다.
- [0123] 소성 후, 시쓰로부터 1.0kg의 청색의 분말인 산화알루미늄과, 회수기(4)에서 회수한 삼산화몰리브덴 분체 0.87kg을 취출했다. 회수한 실시예 6의 삼산화몰리브덴 분체는, 일차 입자의 평균 입경이 120nm이고, 형광 X선(XRF) 측정에서, 삼산화몰리브덴(MoO<sub>3</sub>)의 함유 비율(순도)은 99.9%인 것을 확인할 수 있었다.
- [0124] 또한, 실시예 6의 삼산화몰리브덴 분체를 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석했더니, MoO<sub>3</sub>의 β 결정에 귀속하는 피크와 MoO<sub>3</sub>의 α 결정에 귀속하는 피크가 관찰되고, 그 밖의 피크는 관찰되지 않았다. 이어서 β 결정의 (011)면과 α 결정의 (021)면의 피크 강도비(β(011)/α(021))를 구했더니, β(011)/α(021)는 4.5였다.
- [0125] 자성 도가니 중에서, 실시예 6의 삼산화몰리브덴 분체 1.00g과, 황 분말(간토가가쿠제) 1.57g을, 분말이 균일하게 되도록 교반 봉에 의해 혼합하고, 질소 분위기 하, 320℃에서 4시간 소성을 행하여, 흑색 분말을 얻었다. 이 흑색 분말을 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석한 결과, MoS<sub>2</sub>에의 전환율이 97%이고, 황과의 반응이 신속히 일어나는 것을 확인할 수 있었다.
- [0126] <실시예 7>
- [0127] 실시예 1에 있어서의, 천이 산화알루미늄(와코준야쿠고교가부시키가이샤제, 활성 알루미나, 평균 입경 45μm)을 사용하지 않고, 삼산화몰리브덴(다이요고코가부시키가이샤제) 1kg을 시쓰에 투입하고, 온도 1100℃에서 10시간 소성한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 해서, 회수기(4)로부터, 실시예 7의 삼산화몰리브덴 분체 0.88kg을 회수했다.
- [0128] 회수한 실시예 7의 삼산화몰리브덴 분체는, 일차 입자의 평균 입경이 80nm이고, 형광 X선(XRF) 측정에서, 삼산화몰리브덴(MoO<sub>3</sub>)의 함유 비율(순도)은 100.0%인 것을 확인할 수 있었다.

- [0129] 또한, 실시예 7의 삼산화몰리브덴 분체를 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석했더니, MoO<sub>3</sub>의 β 결정에 귀속하는 피크와 MoO<sub>3</sub>의 α 결정에 귀속하는 피크가 관찰되고, 그 밖의 피크는 관찰되지 않았다. 이어서 β 결정의 (011)면과 α 결정의 (021)면의 피크 강도비(β(011)/α(021))를 구했더니, β(011)/α(021)는 4.2였다.
- [0130] 자체 도가니 중에서, 실시예 7의 삼산화몰리브덴 분체 1.00g과, 황 분말(간토가가쿠제) 1.57g을, 분말이 균일하게 되도록 교반 봉에 의해 혼합하고, 질소 분위기 하, 320℃에서 4시간 소성을 행하여, 흑색 분말을 얻었다. 이 흑색 분말을 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석한 결과, MoS<sub>2</sub>에의 전화율이 97%이고, 황과의 반응이 신속히 일어나는 것을 확인할 수 있었다.
- [0131] <비교예 1>
- [0132] 실시예 1에 있어서의, 천이 산화알루미늄(와코준야쿠고교가부시키가이샤제, 활성 알루미늄, 평균 입경 45μm) 1kg과, 삼산화몰리브덴(다이요코코가부시키가이샤제) 1kg의 혼합을, 천이 산화알루미늄(와코준야쿠고교가부시키가이샤제, 활성 알루미늄, 평균 입경 45μm) 4.0kg과, 삼산화몰리브덴(다이요코코가부시키가이샤제) 1.0kg의 혼합으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 해서, 삼산화몰리브덴 분체를 제조했다.
- [0133] 소성 후, 시쓰로부터 1.0kg의 청색의 분말인 산화알루미늄과, 회수기(4)에서 회수한 삼산화몰리브덴 분체 0.80kg을 취출했다. 회수한 비교예 1의 삼산화몰리브덴 분체는, 일차 입자의 평균 입경이 100nm이고, 형광 X선(XRF) 측정에서, 삼산화몰리브덴(MoO<sub>3</sub>)의 함유 비율(순도)은 99.3%였다.
- [0134] 또한, 비교예 1의 삼산화몰리브덴 분체를 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석했더니, MoO<sub>3</sub>의 β 결정에 귀속하는 피크와 MoO<sub>3</sub>의 α 결정에 귀속하는 피크가 관찰되고, 그 밖의 피크는 관찰되지 않았다. 이어서 β 결정의 (011)면과 α 결정의 (021)면의 피크 강도비(β(011)/α(021))를 구했더니, β(011)/α(021)는 2.7이었다.
- [0135] 자체 도가니 중에서, 비교예 1의 삼산화몰리브덴 분체 1.00g과, 황 분말(간토가가쿠제) 1.57g을, 분말이 균일하게 되도록 교반 봉에 의해 혼합하고, 질소 분위기 하, 320℃에서 4시간 소성을 행하여, 흑색 분말을 얻었다. 이 흑색 분말을 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석한 결과, MoS<sub>2</sub>에의 전화율이 96%이고, 황과의 반응이 신속히 일어나는 것을 확인할 수 있었다.
- [0136] <비교예 2>
- [0137] 실시예 1에 있어서의, 천이 산화알루미늄(와코준야쿠고교가부시키가이샤제, 활성 알루미늄, 평균 입경 45μm) 1kg과, 삼산화몰리브덴(다이요코코가부시키가이샤제) 1kg의 혼합을, 천이 산화알루미늄(와코준야쿠고교가부시키가이샤제, 활성 알루미늄, 평균 입경 45μm) 3.0kg과, 삼산화몰리브덴(다이요코코가부시키가이샤제) 1.0kg의 혼합으로 변경한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 해서, 삼산화몰리브덴 분체를 제조했다.
- [0138] 소성 후, 시쓰로부터 1.0kg의 청색의 분말인 산화알루미늄과, 회수기(4)에서 회수한 삼산화몰리브덴 분체 0.85kg을 취출했다. 회수한 비교예 2의 삼산화몰리브덴 분체는, 일차 입자의 평균 입경이 120nm이고, 형광 X선(XRF) 측정에서, 삼산화몰리브덴(MoO<sub>3</sub>)의 함유 비율(순도)은 99.5%였다.
- [0139] 또한, 비교예 2의 삼산화몰리브덴 분체를 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석했더니, MoO<sub>3</sub>의 β 결정에 귀속하는 피크와 MoO<sub>3</sub>의 α 결정에 귀속하는 피크가 관찰되고, 그 밖의 피크는 관찰되지 않았다. 이어서 β 결정의 (011)면과 α 결정의 (021)면의 피크 강도비(β(011)/α(021))를 구했더니, β(011)/α(021)는 5.0이었다.
- [0140] 자체 도가니 중에서, 비교예 2의 삼산화몰리브덴 분체 1.00g과, 황 분말(간토가가쿠제) 1.57g을, 분말이 균일하게 되도록 교반 봉에 의해 혼합하고, 질소 분위기 하, 320℃에서 4시간 소성을 행하여, 흑색 분말을 얻었다. 이 흑색 분말을 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석한 결과, MoS<sub>2</sub>에의 전화율이 98%이고, 황과의 반응이 신속히 일어나는 것을 확인할 수 있었다.
- [0141] <비교예 3>
- [0142] 실시예 1의 삼산화몰리브덴 분체 1g을 도가니에 넣고, 다시, 350℃에서 4시간 소성해서, 비교예 3의 삼산화몰리브덴 분체로 했다.
- [0143] 비교예 3의 삼산화몰리브덴 분체는, 일차 입자의 평균 입경이 140nm이고, 형광 X선(XRF) 측정에서, 삼산화몰리

브덴(MoO<sub>3</sub>)의 함유 비율(순도)은 99.6%인 것을 확인할 수 있었다.

- [0144] 또한, 비교예 3의 삼산화몰리브덴 분체를 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석했더니, MoO<sub>3</sub>의 α 결정에 귀속하는 피크가 관찰되고, 그 밖의 피크는 관찰되지 않았다. β 결정의 (011)면과 α 결정의 (021)면의 피크 강도비(β (011)/α (021))는 0이었다.
- [0145] 자체 도가니 중에서, 비교예 3의 삼산화몰리브덴 분체 1.00g과, 황 분말(간토가가쿠제) 1.57g을, 분말이 균일하게 되도록 교반 봉에 의해 혼합하고, 질소 분위기 하, 320℃에서 4시간 소성을 행하여, 흑색 분말을 얻었다. 이 흑색 분말을 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석한 결과, MoS<sub>2</sub>에의 전화율이 25%이고, 황과의 반응성이 떨어져 있었다.
- [0146] <비교예 4>
- [0147] 실시예 1의 삼산화몰리브덴 분체 1g을 도가니에 넣고, 다시, 400℃에서 4시간 소성해서, 비교예 4의 삼산화몰리브덴 분체로 했다.
- [0148] 비교예 4의 삼산화몰리브덴 분체는, 일차 입자의 평균 입경이 150nm이고, 형광 X선(XRF) 측정에서, 삼산화몰리브덴(MoO<sub>3</sub>)의 함유 비율(순도)은 99.7%인 것을 확인할 수 있었다.
- [0149] 또한, 비교예 4의 삼산화몰리브덴 분체를 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석했더니, MoO<sub>3</sub>의 α 결정에 귀속하는 피크만이 관찰되고, 그 밖의 피크는 관찰되지 않았다. β 결정의 (011)면과 α 결정의 (021)면의 피크 강도비(β (011)/α (021))는 0이었다.
- [0150] 자체 도가니 중에서, 비교예 4의 삼산화몰리브덴 분체 1.00g과, 황 분말(간토가가쿠제) 1.57g을, 분말이 균일하게 되도록 교반 봉에 의해 혼합하고, 질소 분위기 하, 320℃에서 4시간 소성을 행하여, 흑색 분말을 얻었다. 이 흑색 분말을 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석한 결과, MoS<sub>2</sub>에의 전화율이 20%이고, 황과의 반응성이 떨어져 있었다.
- [0151] <비교예 5>
- [0152] 비교예 5로서, 시판의 삼산화몰리브덴 분체(Aldrich제)의 X선 회절(XRD)을 측정했다. X선 회절 패턴의 결과를, 삼산화몰리브덴의 α 결정의 표준 패턴(α-MoO<sub>3</sub>)과 함께, 도 3에 나타낸다. 결정 구조 해석했더니, MoO<sub>3</sub>의 α 결정에 귀속하는 피크가 관찰되고, 그 밖의 피크는 관찰되지 않았다. β 결정의 (011)면과 α 결정의 (021)면의 피크 강도비(β (011)/α (021))는 0이었다.
- [0153] 자체 도가니 중에서, 비교예 5의 삼산화몰리브덴 분체 1.00g과, 황 분말(간토가가쿠제) 1.57g을, 분말이 균일하게 되도록 교반 봉에 의해 혼합하고, 질소 분위기 하, 320℃에서 4시간 소성을 행하여, 흑색 분말을 얻었다. 이 흑색 분말을 X선 회절(XRD)에 의해 결정 구조 해석한 결과, MoS<sub>2</sub>에의 전화율이 5%이고, 황과의 반응성이 떨어져 있었다.
- [0154] 실시예 및 비교예의 결과를, 표 1에 정리해서 나타냈다.
- [0155] 실시예 1~7의 삼산화몰리브덴 분체는, 일차 입자의 평균 입경이 1μm 이하이고, 삼산화몰리브덴의 β 결정 구조를 포함하는 일차 입자의 집합체로 이루어지므로, 결정 구조로서 α 결정만으로 이루어지는 비교예 3~5의 삼산화몰리브덴 분체에 비해서, 황과의 반응성이 양호하다. 또한, 실시예 1~7의 삼산화몰리브덴 분체는, 형광 X선(XRF)에 의해 측정되는 MoO<sub>3</sub>의 함유 비율이 99.6% 이상이므로, 황화 반응을 시킴으로써, 고순도의, 불순물 유래의 황화물이 생성할 우려가 없는, 보존안정성이 양호한 황화몰리브덴을 얻을 수 있다. 따라서, 본 실시형태의 삼산화몰리브덴 분체는, 황화몰리브덴의 전구체로서 호적하게 사용할 수 있다.

[0156] [표 1]

	β결정	α결정	β(0 1 1) /α(0 2 1)	SA/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	EXAFS 비(I/II)	XRF MoO <sub>3</sub> 양	결과	
							S와의 반응성 <sup>※1</sup>	순도 <sup>※2</sup>
실시예 1	있음	있음	5.2	44.0	2.0	99.7%	○	○
실시예 2	있음	있음	4.4	33.2	1.8	99.8%	○	○
실시예 3	있음	있음	6.2	40.9	2.2	99.6%	○	○
실시예 4	있음	있음	2.0	45.1	1.2	99.7%	○	○
실시예 5	있음	있음	1.7	33.7	1.5	99.7%	○	○
실시예 6	있음	있음	4.5	39.9	1.8	99.9%	○	○
실시예 7	있음	있음	4.2	45.3	1.7	99.9%	○	○
비교예 1	있음	있음	2.7	31.2	1.0	99.3%	○	×
비교예 2	있음	있음	5.0	41.8	1.9	99.5%	○	×
비교예 3	N.D.	99% <	0	29.8	0.9	99.6%	×	○
비교예 4	N.D.	99% <	0	25.0	0.9	99.7%	×	○
비교예 5	N.D.	99% <	0	4.2	0.9	99.9%	×	○

※1 ○ S/Mo=7, 320℃에서 4시간 소성에서 MoS<sub>2</sub>에의 전화율 95% 이상  
 × S/Mo=7, 320℃에서 4시간 소성에서 MoS<sub>2</sub>에의 전화율 95% 미만

※2 ○ 회수 MoO<sub>3</sub>의 순도 99.6% 이상  
 × 회수 MoO<sub>3</sub>의 순도 99.6% 미만

[0157]

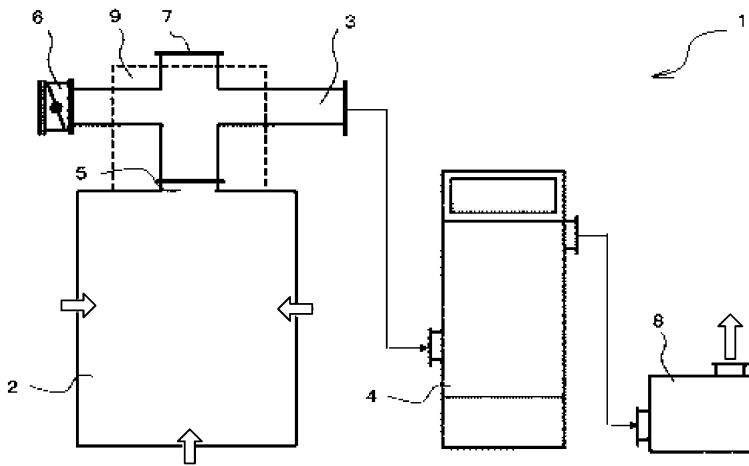
**부호의 설명**

[0158]

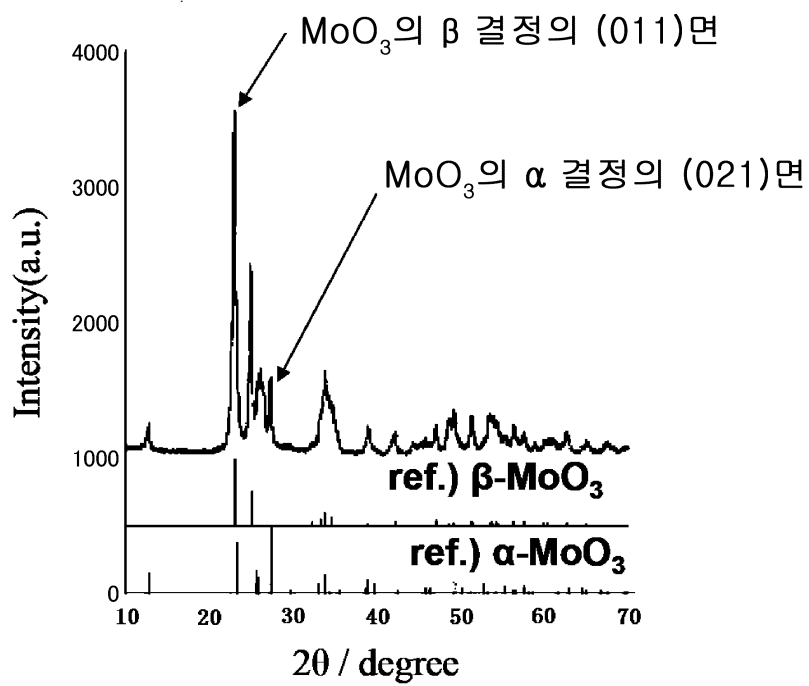
- 1 : 제조 장치
- 2 : 소성로
- 3 : 냉각 배관
- 4 : 회수기
- 5 : 배기구
- 6 : 개도 조정 댐퍼
- 7 : 관찰창
- 8 : 배풍 장치
- 9 : 외부 냉각 장치.

도면

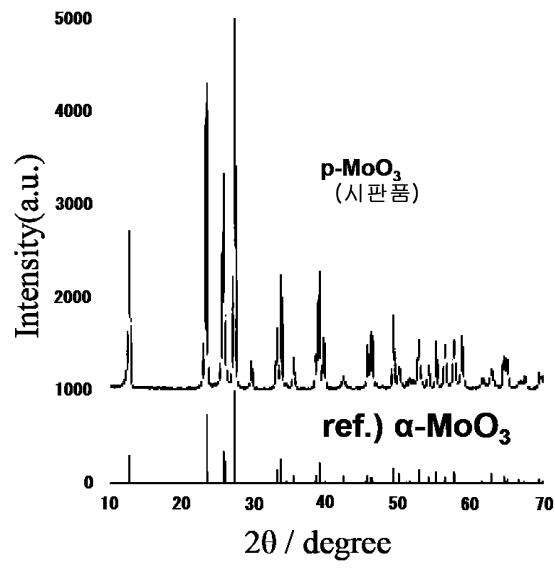
도면1



도면2



도면3



도면4

