

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-531402

(P2019-531402A)

(43) 公表日 令和1年10月31日(2019.10.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 5 B 11/06 (2006.01)</b>	C 2 5 B 11/06 A	4 G 1 6 9
<b>C 2 5 B 11/10 (2006.01)</b>	C 2 5 B 11/10 C	4 K 0 1 1
<b>C 2 5 B 1/04 (2006.01)</b>	C 2 5 B 1/04	4 K 0 2 1
<b>C 2 5 B 9/00 (2006.01)</b>	C 2 5 B 9/00 A	5 H 1 2 7
<b>H O 1 M 8/0656 (2016.01)</b>	H O 1 M 8/0656	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-503982 (P2019-503982)  
 (86) (22) 出願日 平成29年7月25日 (2017.7.25)  
 (85) 翻訳文提出日 平成31年3月25日 (2019.3.25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2017/094333  
 (87) 国際公開番号 WO2018/019234  
 (87) 国際公開日 平成30年2月1日 (2018.2.1)  
 (31) 優先権主張番号 201610600352.X  
 (32) 優先日 平成28年7月27日 (2016.7.27)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 中国 (CN)

(71) 出願人 507232478  
 北京大学  
 PEKING UNIVERSITY  
 中華人民共和国北京市▲海▼淀区▲頤▼和  
 ▲園▼路5号  
 No. 5, Yiheyuan Road  
 , Haidian District,  
 Beijing 100871, Ch  
 i n a  
 (74) 代理人 100120891  
 弁理士 林 一好  
 (74) 代理人 100165157  
 弁理士 芝 哲央  
 (74) 代理人 100205659  
 弁理士 齋藤 拓也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 MoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/カーボンナノコンポジット材料、その調製方法およびその使用

(57) 【要約】

MoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/カーボンナノコンポジット材料、その調製方法およびその使用が提供される。MoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/カーボンナノコンポジット材料において、2.5 x 3.1、0.2 y 0.7であり、MoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>の質量パーセントはナノコンポジット材料の全質量に基づいて5%~50%である。MoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/カーボンナノコンポジット材料が電極触媒水素発生反応のための触媒として使用される場合、電流密度は300mVの過電圧において150mA/cm<sup>2</sup>以上である。この性能と市販の20%Pt/C触媒の性能との差は比較的小さいか、またはさらに等価であり、この性能は既存のMoS<sub>2</sub>コンポジット材料の触媒性能よりはるかに良い。MoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/カーボンナノコンポジット材料はまた、良好な触媒安定性を有し、8,000回の触媒サイクルの後、その電流密度は3%のみの減少であるので、非常に良好な触媒性能およびサイクル安定性を示す。

【選択図】 図4

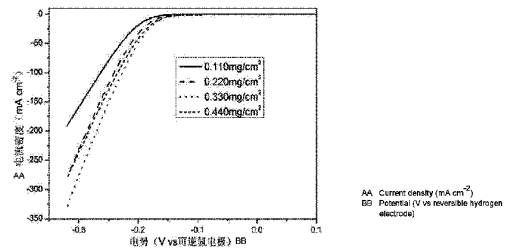


図4

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

$MoS_xO_y$  / カーボンナノコンポジット材料であって、ここで  $2.5 < x < 3.1$ 、 $0.2 < y < 0.7$  である、ナノコンポジット材料。

## 【請求項 2】

$MoS_xO_y$  が、ナノコンポジット材料の全質量に基づいて 5 ~ 50 質量% を占め、好ましくは  $MoS_xO_y$  が非晶構造を有する、請求項 1 に記載のナノコンポジット材料。

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のナノコンポジット材料を調製する方法であって、

(1) 炭素源を溶媒中に分散させ、好ましくは 30 ~ 100 分間超音波処理によって分散させて炭素源分散物を得るステップであって、前記炭素源は好ましくは、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、酸化黒鉛およびスルホン化酸化黒鉛からなる群から選択される少なくとも 1 つであり、前記溶媒は好ましくは、エチレングリコール、グリセロールおよび水からなる群から選択される少なくとも 1 つである、ステップと、

(2) 硫黄源およびモリブデン源を前記炭素源分散物に加えて混合溶液を得るステップと、

(3) 前記混合溶液を線または電子ビームで照射し、照射後、分離し、乾燥させてナノコンポジット材料を得るステップと

を含む、方法。

## 【請求項 4】

前記硫黄源および前記モリブデン源が同じ化合物に由来し、前記化合物が、1 ~ 10 mg/mL、好ましくは 1 ~ 5 mg/mL の濃度で前記混合溶液に存在し、好ましくは前記化合物が、テトラチオモリブデン酸アンモニウムおよびテトラチオモリブデン酸ナトリウムからなる群から選択される少なくとも 1 つであるか、

または

前記硫黄源および前記モリブデン源が異なる化合物に由来し、前記モリブデン源および前記硫黄源が 2 ~ 10 mg/mL の濃度で前記混合溶液に存在し、前記モリブデン源におけるモリブデン原子の総モル対前記硫黄源における硫黄原子の総モルの比が 1 : 2 ~ 1 : 6 であり、好ましくは前記硫黄源がチオ尿素およびチオ硫酸ナトリウムからなる群から選択される少なくとも 1 つであり、前記モリブデン源が、モリブデン酸アンモニウム、五塩化モリブデンおよびモリブデン酸ナトリウムからなる群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 3 に記載のナノコンポジット材料を調製する方法。

## 【請求項 5】

前記炭素源対前記溶媒の比が 1 ~ 10 mg : 1 mL である、請求項 3 に記載のナノコンポジット材料を調製する方法。

## 【請求項 6】

ステップ (3) において、前記混合溶液の照射の間の吸収線量率が 30 ~ 30,000 Gy/分であり、吸収線量が 20,000 ~ 400,000 Gy である、請求項 3 に記載のナノコンポジット材料を調製する方法。

## 【請求項 7】

前記線が  $^{60}Co$  源によって生成され、前記電子ビームが 0.5 ~ 5 MeV のエネルギーを有する電子加速器によって生成される、請求項 3 に記載のナノコンポジット材料を調製する方法。

## 【請求項 8】

ステップ (3) において前記混合溶液を照射する前に、不活性ガスを前記混合溶液に供給するステップであって、前記不活性ガスは好ましくは、窒素、アルゴンまたはそれらの混合ガスである、ステップをさらに含む、請求項 3 ~ 7 のいずれか一項に記載のナノコンポジット材料を調製する方法。

## 【請求項 9】

10

20

30

40

50

ステップ(3)における分離後、分離した固体生成物が、水混和性アルコールおよび水での超音波処理によって連続的に洗浄される、請求項3～7のいずれか一項に記載のナノコンポジット材料を調製する方法。

【請求項10】

電気化学的水素発生反応における請求項1または2に記載の $\text{MoS}_x\text{O}_y$ /カーボンナノコンポジット材料の使用。

【請求項11】

カソード電極であって、前記カソード電極が、ベース電極と、前記ベース電極の表面上に被覆された請求項1または2に記載の $\text{MoS}_x\text{O}_y$ /カーボンナノコンポジット材料とを備え、前記ベース電極は不活性電極であり、前記ベース電極は好ましくは、金電極、白金電極、ガラス状炭素電極、黒鉛電極、ITO電極およびFTO電極からなる群から選択される、カソード電極。

10

【請求項12】

水電解による水素製造装置であって、請求項11に記載のカソード電極を備える、水素製造装置。

【請求項13】

水素燃料電池装置であって、水素燃料電池本体と、請求項12に記載の水電解による水素製造装置とを備える、水素燃料電池装置。

【請求項14】

請求項13に記載の水素燃料電池装置を備える電気機器であって、好ましくは電気自動車、電気三輪車または電気二輪車である、電気機器。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2016年7月27日にSIPOに出願された、「 $\text{MoS}_x\text{O}_y$ /carbon nanocomposite material, preparation method therefor and use thereof」という発明の名称の中国特許出願第201610600352.Xの優先権を主張し、その全内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

30

発明の分野

本出願は、コンポジット材料の分野に関し、特に、 $\text{MoS}_x\text{O}_y$ /カーボンナノコンポジット材料、その調製方法およびその使用に関する。

【背景技術】

【0003】

水素は、新たなクリーンエネルギー源として、環境保護およびエネルギー安全保障にとって大きな意義を有する。大規模に水素をどのようにして生成するかは、水素エネルギーの商業的使用にとって基本的な問題である。水素発生反応(HER)は、水素の大規模生産のための実現可能な解決策と考えられるが、反応はカソード上で、より高いカソード過電圧を有し、水素調製のためのエネルギーコストの顕著な増加をもたらす。この反応のための触媒としての白金ベースの貴金属はカソードの過電圧を十分に低減することができるが、地球上の白金ベースの貴金属の貯蔵が限られているため、大規模な用途の要件を満たすことができない。したがって、製造コストを低減させるためにカソード過電圧を低減させることが、代替触媒材料を探求するための研究者の焦点となっている。

40

【0004】

二硫化モリブデン( $\text{MoS}_2$ )は、グラファイトに類似した層状構造を有する化合物である。二硫化モリブデンバルクは、HERのための触媒として使用される場合、比較的高い過電圧をもたらす。二硫化モリブデンバルクの物理化学的特性は、バルクの層が少数の層または単層にまで低減されると、顕著に変化する。理論計算を通して、研究者らは、少数の層を有する二硫化モリブデン材料が、良好なHER触媒活性を有することを実証した

50

(非特許文献1)。二硫化モリブデンベースのナノコンポジット材料は、現在、多くの文献(非特許文献2;非特許文献3)および特許(例えば、特許文献1)において報告されている。しかしながら、これらの現在の研究では、二硫化モリブデンベースのナノコンポジット材料の触媒性能は、白金ベースの貴金属触媒のものよりも依然としてはるかに遅れている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】中国特許ZL201210326035.5

【非特許文献】

10

【0006】

【非特許文献1】Berit H., Poul G.M., Bonde, K.P. Jorgensen, J. Nielsen, S. Chorkendorff, J.K. Norskov Journal of the American Chemistry Society 2005, 127, 5308-5309

【非特許文献2】Li Y., Wang H., Xie L, Liang Y., Hong G., Dai H., Journal of the American Chemistry Society 2011, 133, 7296-7299

【非特許文献3】Bindumadhavan K., Srivasata S.K., Mahanty S. Chemical Communications 2013, 49, (18), 1823-1825

20

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本出願の目的は、既存の $MoS_2$ ベースのナノコンポジット材料(ここで、Moはモリブデン元素、Sは硫黄元素、Oは酸素元素を表す)よりも電気化学的水素発生反応のための良好な触媒性能を有する $MoS_xO_y$ /カーボンナノコンポジット材料、その調製方法およびその使用(本出願では、 $MoS_xO_y$ は酸素ドーブ硫化モリブデンとも呼ばれる)を提供することである。技術的解決策は以下の通りである。

【0008】

30

本出願は最初に、 $MoS_xO_y$ /カーボンナノコンポジット材料であって、ここで $2.5 < x < 3.1$ 、 $0.2 < y < 0.7$ である、ナノコンポジット材料を提供する。

【0009】

本出願の好ましい実施形態において、 $MoS_xO_y$ の重量パーセントは、ナノコンポジット材料の全重量に基づいて、5~50%である。

【0010】

本出願の好ましい実施形態において、 $MoS_xO_y$ は非晶構造を有する。

【0011】

本出願はまた、上述のナノコンポジット材料を調製する方法であって、

(1)炭素源を溶媒中に分散させ、好ましくは30~100分間超音波処理によって分散させて炭素源分散物を得るステップであって、炭素源は好ましくは、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、酸化黒鉛およびスルホン化酸化黒鉛からなる群から選択される少なくとも1つであり、溶媒は好ましくは、エチレングリコール、グリセロールおよび水からなる群から選択される少なくとも1つである、ステップと、

40

(2)硫黄源およびモリブデン源を炭素源分散物に加えて混合溶液を得るステップと、

(3)混合溶液を線または電子ビームで照射し、照射後、分離し、乾燥させてナノコンポジット材料を得るステップと

を含む方法を提供する。

【0012】

本出願の好ましい実施形態において、硫黄源およびモリブデン源は同じ化合物に由来し

50

、化合物は、 $1 \sim 10 \text{ mg/mL}$ 、好ましくは $1 \sim 5 \text{ mg/mL}$ の濃度で混合溶液に存在する。好ましくは、化合物は、テトラチオモリブデン酸アンモニウムおよびテトラチオモリブデン酸ナトリウムからなる群から選択される少なくとも1つである。

【0013】

本出願の好ましい実施形態において、硫黄源およびモリブデン源は異なる化合物である。硫黄源およびモリブデン源は $2 \sim 10 \text{ mg/mL}$ の濃度で混合溶液に存在し、モリブデン源におけるモリブデン原子の総モル対硫黄源における硫黄原子の総モルの比が $1 : 2 \sim 1 : 6$ である。

【0014】

本出願の好ましい実施形態において、硫黄源は、チオ尿素およびチオ硫酸ナトリウムからなる群から選択される少なくとも1つであり、モリブデン源は、モリブデン酸アンモニウム、五塩化モリブデンおよびモリブデン酸ナトリウムからなる群から選択される少なくとも1つである。

10

【0015】

本出願の好ましい実施形態において、炭素源対溶媒の比は $1 \sim 10 \text{ mg} : 1 \text{ mL}$ である。

【0016】

本出願の好ましい実施形態において、ステップ(3)において、混合溶液の照射の間の吸収線量率は $30 \sim 30,000 \text{ Gy/分}$ であり、吸収線量は $20,000 \sim 400,000 \text{ Gy}$ であり得る。

20

【0017】

本出願の好ましい実施形態において、線は $^{60}\text{Co}$ 線であり、電子ビームは $0.5 \sim 5 \text{ MeV}$ のエネルギーを有する電子加速器によって生成される。本出願の好ましい実施形態において、ステップ(3)において混合溶液を照射する前に、方法は、不活性ガスを混合溶液に供給するステップであって、不活性ガスは好ましくは、窒素、アルゴンまたはそれらの混合ガスである、ステップをさらに含む。

【0018】

本出願の好ましい実施形態において、ステップ(3)における分離後、分離した固体生成物は、水混和性アルコールおよび水での超音波処理によって連続的に洗浄される。

【0019】

本出願はまた、電気化学的水素発生反応における上述の $\text{MoS}_x\text{O}_y$ /カーボンナノコンポジット材料の使用を提供する。

30

【0020】

本出願は、カソード電極であって、カソード電極が、ベース電極と、ベース電極の表面上に被覆された上述の $\text{MoS}_x\text{O}_y$ /カーボンナノコンポジット材料とを備える、カソード電極を提供する。ベース電極は不活性電極であり、好ましくは、金電極、白金電極、ガラス状炭素電極、黒鉛電極、ITO電極およびFTO電極からなる群から選択される。

【0021】

本出願は、水電解による水素製造装置であって、上述のカソード電極を備える、水素製造装置を提供する。

40

【0022】

本出願は、水素燃料電池装置であって、水素燃料電池本体と、上述の水電解による水素製造装置とを備える、水素燃料電池装置を提供する。

【0023】

本出願は、上述の水素燃料電池装置を備える電気機器を提供する。電気機器は、好ましくは電気自動車、電気三輪車および電気二輪車からなる群から選択される。

【0024】

本出願の有益な効果は以下の通りである：

(1) 本出願において、高伝導性炭素材料がコンポジット材料の炭素源として使用され、 $\text{MoS}_x\text{O}_y$ /カーボンナノコンポジット材料は放射線法によって調製され、炭素材料は

50

、一方では、 $\text{MoS}_x\text{O}_y$  /カーボンナノコンポジットの導電性を増強することができ、他方では、炭素材料は、電解質とナノコンポジット材料との間の十分な接触に有益である三次元ネットワーク構造を形成する。さらに、生成した $\text{MoS}_x\text{O}_y$  は非晶構造であり、ナノコンポジットにおける触媒活性部位の数を増加させる。放射線法によって導入されるO元素は、ナノコンポジット材料の伝導性を向上させ、ナノコンポジット材料の触媒能をさらに増強することができる。

#### 【0025】

したがって、本出願において調製した $\text{MoS}_x\text{O}_y$  /カーボンナノコンポジット材料は、二硫化モリブデンを含有する他の触媒よりも、電極触媒水素発生に対して優れた触媒性能を有する。電極触媒水素発生反応のための触媒として、本出願によって調製された $\text{MoS}_x\text{O}_y$  /カーボンナノコンポジット材料を使用することによって、過電圧が300mVである場合、電流密度は、150mA/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは200mA/cm<sup>2</sup>以上、より好ましくは300mA/cm<sup>2</sup>以上に到達し得る。この性能は市販の20%Pt/C触媒の触媒性能(300mVの過電圧で370mA/cm<sup>2</sup>の電流密度)に匹敵し、既存の $\text{MoS}_2$ コンポジット材料の触媒性能よりはるかに優れている。さらに、本出願によって調製された $\text{MoS}_x\text{O}_y$  /カーボンナノコンポジットは良好な触媒安定性を有し、電流密度は8,000回の触媒サイクル後に300mVの過電圧で3%低下するだけであり、優れた触媒性能およびサイクル安定性を示す。

10

#### 【0026】

(2)従来化学蒸着法または水熱/ソルボサーマル法と比較して、放射線法は、簡単な調製装置、穏やかな反応条件、簡単な操作、良好な再現性、低いエネルギー消費、低い環境汚染、良好な適用性、大規模調製における利用可能性、および良好な工業的可能性という利点を有する。

20

#### 【0027】

本出願の実施例および従来技術の技術的解決策をより明確に説明するために、実施例および従来技術で使用される図面が簡潔に記載されている。以下の説明における図面は、本出願のいくつかの例に過ぎないことは明らかである。当業者は、独創的な試みをせずに、これらの図面に基づいて他の図面を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0028】

【図1】実施例1において調製した $\text{MoS}_x\text{O}_y$  /カーボンナノコンポジット材料の透過型電子顕微鏡(TEM)画像である。

30

【図2】実施例1において調製した $\text{MoS}_x\text{O}_y$  /カーボンナノコンポジット材料のX線回折(XRD)パターンである。

【図3】実施例1において調製した $\text{MoS}_x\text{O}_y$  /カーボンナノコンポジット材料のX線光電子分光法(XPS)のスペクトルである。図3AはMoのXPS高分解能図である。図3BはSのXPS高分解能図である。

【図4】異なる充填でのガラス状炭素電極上の実施例1において調製した $\text{MoS}_x\text{O}_y$  /カーボンナノコンポジット材料のリニアスイープボルタンメトリー(LSV: linear sweep voltammetry)試験図である。

40

【図5】触媒サイクル後の実施例1において調製した $\text{MoS}_x\text{O}_y$  /カーボンナノコンポジット材料のリニアスイープボルタンメトリー(LSV)試験図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0029】

本出願は最初に、 $\text{MoS}_x\text{O}_y$  /カーボンナノコンポジット材料であって、ここで2.5x3.1、0.2y0.7、好ましくは2.6x3.1、0.25y0.7である、ナノコンポジット材料を提供する。本出願の特定の実施形態において、ナノコンポジット材料の全重量に基づいて、 $\text{MoS}_x\text{O}_y$  の重量パーセントは5~50%、好ましくは15~40%である。本出願の特定の実施形態において、 $\text{MoS}_x\text{O}_y$  は、秩序結晶構造よりも反応の多くの触媒活性部位を露出させる可能性が高い非晶構造を有する

50

。

## 【0030】

本出願はまた、上述のナノコンポジット材料を調製する方法であって、

(1) 炭素源を溶媒中に分散させ、好ましくは30～100分間超音波処理によって分散させて炭素源分散物を得るステップであって、ステップ(1)の特定の実施形態において、炭素源対溶媒の比は1～10mg：1mLであり、炭素源は好ましくは、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、酸化黒鉛およびスルホン化酸化黒鉛からなる群から選択される少なくとも1つであり、前記溶媒は好ましくは、エチレングリコール、グリセロールおよび水からなる群から選択される少なくとも1つであり、水は好ましくは脱イオン水であり、特定の実施形態において、好ましくは超音波処理による分散は60～100分間実施され、超音波処理の電力は500～1,200Wであり得る、ステップと、

10

(2) 硫黄源およびモリブデン源を炭素源分散物に加えて混合溶液を得るステップであって、ステップ(2)の特定の実施形態において、硫黄源およびモリブデン源は同じ化合物であってもよいか、または異なる化合物であってもよく、硫黄源およびモリブデン源が同じ化合物に由来する場合、化合物は硫黄およびモリブデンの両方を含有し、化合物は、限定されないが、テトラチオモリブデン酸アンモニウムもしくはテトラチオモリブデン酸ナトリウムまたはそれらの組み合わせを含み、特定の実施形態において、硫黄およびモリブデンの両方を含有する化合物は、1～10mg/mL、好ましくは1～5mg/mLの濃度で混合溶液に存在し、硫黄源およびモリブデン源が異なる化合物に由来する場合、硫黄源は、限定されないが、チオ尿素およびチオ硫酸ナトリウムのうちの少なくとも1つを含み、モリブデン源は、限定されないが、モリブデン酸アンモニウム、五塩化モリブデンおよびモリブデン酸ナトリウムのうちの少なくとも1つを含み、モリブデン源および硫黄源は2～10mg/mLの濃度で混合溶液に存在し、モリブデン源におけるモリブデン原子の全モル対硫黄源における硫黄原子の全モルの比は1：2～1：6である、ステップと、

20

(3) 混合溶液を線または電子ビームで照射し、照射後、分離し、乾燥させてナノコンポジット材料を得るステップとを含む、方法を提供する。

30

## 【0031】

ステップ(3)の特定の実施形態において、混合溶液の照射の間の吸収線量率は、30～30,000Gy/分、好ましくは50～30,000Gy/分であり、吸収線量は、20,000～400,000Gy、好ましくは50,000～400,000Gyであってもよい。線は $^{60}\text{Co}$ 線源によって生成することができ、電子ビームは0.5～5MeVのエネルギーを有する電子加速器によって生成される。好ましくは、混合溶液を照射する前に、混合溶液中の溶解酸素を除去するために不活性ガスを混合溶液に導入してもよい。不活性ガスは、窒素、アルゴン、またはそれらの混合ガスから選択されてもよく、好ましくは高純度窒素または高純度アルゴンから選択されてもよい。高純度窒素または高純度アルゴンガスとは、純度99.999%以上の窒素またはアルゴンを指す。分離は、従来の濾過、遠心分離などによって実施することができ、乾燥は、30～60の温度にて12～24時間実施することができる。

40

## 【0032】

好ましくは、ステップ(3)における分離の後、分離された固体生成物は、水混和性アルコールおよび水による超音波処理によって連続的に洗浄され、次いで、分離される。水混和性アルコールは、好ましくはエタノールである。特定の実施形態において、ステップ(1)において導入された溶媒を除去するために、上記の洗浄-濾過操作を数回繰り返す必要があり得る。一般に、分離された固体生成物は、水混和性アルコールおよび水、好ましくは脱イオン水での超音波処理によって連続的に洗浄され、次いで1～3回繰り返すことができる分離処理に供される。

## 【0033】

50

本出願はまた、電気化学的水素発生反応における上述の $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の使用を提供する。特に、 $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料は、電気化学的水素発生反応のための触媒として使用することができる。

【0034】

本出願はまた、水を電気分解して水素を生成する（電気化学的水素発生反応である）ためのカソード電極であって、ベース電極と、ベース電極の表面上に被覆された $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料とを含む、カソード電極を提供する。ベース電極は不活性電極である。特定の実施形態において、ベース電極は、金電極、白金電極、ガラス状炭素電極、黒鉛電極、ITO電極またはFTO電極などから選択されてもよい。

【0035】

カソード電極は、以下の方法によって得ることができる：最初に、 $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料およびフィルム形成剤（例えば、ナフィオン膜溶液）を溶媒に溶解し、均一に分散させて触媒溶液を得、次いで不活性電極の表面に触媒溶液を塗布し、乾燥させる。

【0036】

本出願は、水電解による水素製造装置であって、本出願によって提供されるカソード電極を含む、水素製造装置をさらに提供する。本出願によって提供される水電解による水素製造装置は、本出願によって提供されるカソード電極を利用することに留意されたい。陽極、電解槽、および電解質溶液などの、水電解による水素製造装置に必要な他の構成要素は、本明細書で定義されていない従来技術の関連する技術的解決策によって実装されてもよい。

【0037】

本出願はまた、水素燃料電池装置であって、水素燃料電池本体と、本出願によって提供される水電解による水素製造装置とを備える、水素燃料電池装置を提供する。本出願によって提供される水電解による水素製造装置は、水素燃料電池本体に水素ガスを供給するために使用される。水素燃料電池本体の構造および製造方法は従来技術に属する。特定の実施形態において、従来技術の任意の水素燃料電池が本出願の水素燃料電池本体として使用されてもよく、本出願によって提供される水電解による水素製造装置は、水素ガスを供給するためにそれに接続される。水電解による水素製造装置は、本明細書で定義されていない従来技術の関連する技術的解決策を使用することによって、水素燃料電池本体に接続されてもよい。

【0038】

本出願はまた、上述の水素燃料電池装置を備える電気機器を提供する。水素燃料電池装置に加えて、電気機器の他の部分は、従来技術の関連する技術的解決策によって実装することができるが、それらは本明細書で定義されていない。本出願において、電気機器は、限定されないが、電気自動車、電気三輪車または電気二輪車を含む。

【0039】

本出願の実施例における技術的解決策は、本出願の実施例における図面を参照して以下に明確および完全に記載されている。記載された実施例は、本出願の実施例の一部に過ぎず、実施例の全てではないことは明らかである。本出願の実施例に基づいて創造的作業なしに当業者によって得られる他の全ての実施例は本出願の範囲内にある。

【0040】

以下の実施例に記載される実験方法は、特に明記しない限り、従来方法である。試薬および材料は、特に明記しない限り、市販されている。

【実施例】

【0041】

実施例1： $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の調製および適用

$\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の調製

80 mgのアセチレンブラックを20 mLのエチレングリコール（4 mg / mL）に分散させ、超音波処理装置（超音波出力650 W）を用いて室温にて60分間超音波により

10

20

30

40

50

分散させて、アセチレンブラック分散物を得た。40 mg のテトラチオモリブデン酸アンモニウムを加えて混合溶液を得た。混合溶液を照射管に移し、高純度窒素を30分間供給した。照射管をゴム栓で密封し、次いで $^{60}\text{Co}$ 線照射装置において室温にて50 Gy / 分の線量率および50 K Gy の吸収線量で照射した。照射後、試料を0.45  $\mu\text{m}$  の孔径を有するポリプロピレン (PP) 膜で濾過した。濾過後、濾過ケーキをエタノールですすぎ、濾過し、脱イオン水で洗浄し、洗浄時に5分間超音波処理し、次いで溶液を超音波処理後に再び濾過し、3回繰り返して残留エチレングリコールを除去した。洗浄後、生成物を40℃にて12時間、真空オープン内で乾燥させて、粉末状の $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料を得た。

#### 【0042】

TEM評価を、調製した $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料について実施し、その結果を図1に示す。図1から理解できるように、放射線還元後、アセチレンブラック材料は約20 nmの粒径を有していた。 $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料では、アセチレンブラック材料の部分的秩序構造に加えて、放射線誘導還元反応を室温にて実施したので、秩序化された酸素ドーパ硫化モリブデン構造は形成されなかった。このような穏和な条件下では、原子が秩序結晶構造として配置されることが不利である。非晶構造は、秩序結晶構造よりも多くの触媒活性部位を露出しやすい。

#### 【0043】

XRD評価を、調製した $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料について実施し、形成されたナノコンポジットが、秩序化された酸素ドーパ硫化モリブデン構造を有さないこと、すなわち、酸素ドーパ硫化モリブデンが非晶構造であることをさらに検証した。結果を図2に示す。図2において、 $2\theta$  が約 $22^\circ$ である広がりピークは炭素材料の(002)回折ピークであり、 $2\theta$  が $43^\circ$ である小さなピークは炭素材料の(100)回折ピークである。XRDパターンにおいて、酸素ドーパ硫化モリブデン材料の特徴的な回折ピークはない。

#### 【0044】

XPS評価を、調製した $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料について実施した。結果を図3Aおよび図3Bに示す。図3Aから理解できるように、テトラチオモリブデン酸アンモニウムにおけるモリブデンは $\text{Mo}^{4+}$ に還元され、 $\text{Mo}-\text{S}$ 結合および $\text{Mo}-\text{O}$ 結合が共存した。図3Bから理解できるように、材料中に $\text{S}_2^{2-}$ および $\text{S}^{2-}$ が共存した。誘導結合プラズマ原子発光分光法 (ICP-AES) によって決定した $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料における $\text{MoS}_x\text{O}_y$ の質量パーセントは15%であり、ここでxは2.89であり、XPSとの組み合わせにおいてyは0.58であった。

#### 【0045】

$\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の触媒性能試験

調製した $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の電極触媒水素発生反応性能を3電極系によって試験した。基準電極として飽和カロメル電極 (SCE) を使用し、対電極として $1\text{cm}^2$ のPt電極を使用した。表面上に $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料で被覆されたガラス状炭素電極を作用電極として使用し、0.5 Mの $\text{H}_2\text{SO}_4$ を電解質として使用した。Shanghai Chenhua's CHI 760e電気化学ワークステーションを試験に使用した。

#### 【0046】

作用電極は、ドロップキャスト法によって調製した。特に、4 mg の $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンブラックナノコンポジット材料を秤量し、超純水 / エタノール ( $V_{\text{水}} : V_{\text{エタノール}} = 4 : 1$ ) の1 mL 混合溶媒に分散させ、次いで5%のナフィオン膜溶液40  $\mu\text{L}$ を加え、室温にて30分超の間の超音波処理装置による超音波分散後に均一な触媒溶液を得た。2、3、4、5、6および8  $\mu\text{L}$ の触媒溶液を、それぞれ、3 mmの直径を有するL型ガラス状炭素電極の表面上にドロップキャストし、それを滑らかに研磨した。0.110、0.165、0.220、0.275、0.330および0.440 mg /  $\text{cm}^2$ の触媒充填を有する作用電極を、表面を完全に乾燥させた後に形成し、リニアスイープ

10

20

30

40

50

ボルタンメトリー ( L S V ) に使用した。試験結果を図 4 および図 5 に示す。

【 0 0 4 7 】

試験パラメータ：リニアスイープボルタンメトリー試験 ( L S V ) は、 $5 \text{ mV} / \text{s}$  の掃引速度および  $0.2 \sim 0.4 \text{ V}$  の走査範囲 ( 可逆水素電極 ( 略して R H E ) に対して ) を有する。サイクリックボルタンメトリー試験は、 $50 \text{ mV} / \text{s}$  の掃引速度および  $0 \sim 0.3 \text{ V}$  ( R H E に対して ) の走査範囲を有する。

【 0 0 4 8 】

図 4 から理解できるように、ガラス状炭素電極上の触媒の充填が  $0.110 \text{ mg} / \text{cm}^2$  から  $0.330 \text{ mg} / \text{cm}^2$  に増加すると、それに応じて電流密度も増加し、この充填範囲内で触媒の充填を増加させることによって触媒性能が改善し得ることを示す。しかしながら、電流密度の増加は触媒含有量に比例せず、触媒利用率が低下することを示し、触媒充填が増加し続けると、過剰の触媒は、水素発生反応のプロトンと触媒表面との間の物質移動ステップを妨げ、触媒の利用の継続的な減少および電流密度の減少をもたらす可能性がある。

10

【 0 0 4 9 】

図 5 は、触媒サイクル後の  $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料のリニアスイープボルタンメトリー ( L S V ) 図である。図 5 から理解できるように、 $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料は非常に良好な触媒安定性を有する。電流密度は、8,000 回の触媒サイクル後に  $300 \text{ mV}$  の過電圧で 3 % だけ減少した。HER 反応のためのコンポジット材料の触媒初期電圧は、触媒作用中のいくつかの活性部位の部分的不活性化に起因して、わずかに増加する。

20

【 0 0 5 0 】

実施例 2 :  $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の調製

$\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料を、実施例 1 のアセチレンブラックをカーボンナノチューブに置き換えたことを除いて実施例 1 の条件下で調製した。コンポジット材料における  $\text{MoS}_x\text{O}_y$  の質量パーセントは 17 % であり、ここで  $x$  は 2.91 であり、 $y$  は 0.58 であった。

【 0 0 5 1 】

実施例 3 :  $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の調製

$\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料を、実施例 1 のアセチレンブラックを酸化黒鉛に置き換えたことを除いて実施例 1 の条件下で調製した。コンポジット材料における  $\text{MoS}_x\text{O}_y$  の質量パーセントは 21 % であり、ここで  $x$  は 2.81 であり、 $y$  は 0.69 であった。

30

【 0 0 5 2 】

実施例 4 :  $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の調製

$\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料を、実施例 1 のアセチレンブラックをカーボンナノホーンに置き換えたことを除いて実施例 1 の条件下で調製した。コンポジット材料における  $\text{MoS}_x\text{O}_y$  の質量パーセントは 19 % であり、ここで  $x$  は 2.85 であり、 $y$  は 0.51 であった。

40

【 0 0 5 3 】

実施例 5 :  $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の調製

$\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料を、実施例 1 のアセチレンブラックをスルホン化酸化黒鉛に置き換えたことを除いて実施例 1 の条件下で調製した。コンポジット材料における  $\text{MoS}_x\text{O}_y$  の質量パーセントは 24 % であり、ここで  $x$  は 2.83 であり、 $y$  は 0.56 であった。

【 0 0 5 4 】

実施例 6 :  $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / C ナノコンポジット材料の調製

$\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料を、実施例 1 の吸収線量率を  $150 \text{ Gy} / \text{分}$  に変更したことを除いて実施例 1 の条件下で調製した。コンポジット材料における  $\text{MoS}_x\text{O}_y$  の質量パーセントは 20 % であり、ここで  $x$  は 2.94 であり、 $y$  は 0.63

50

であった。

【0055】

実施例7： $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / C ナノコンポジット材料の調製

$\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料を、実施例1の吸収線量率を300 Gy / 分に変更したことを除いて実施例1の条件下で調製した。コンポジット材料における $\text{MoS}_x\text{O}_y$ の質量パーセントは25%であり、ここでxは3.07であり、yは0.69であった。

【0056】

実施例8： $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の調製

$\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料を、実施例1の吸収線量を150 kGyに変更したことを除いて実施例1の条件下で調製した。コンポジット材料における $\text{MoS}_x\text{O}_y$ の質量パーセントは24%であり、ここでxは2.81であり、yは0.45であった。

10

【0057】

実施例9： $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の調製

$\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料を、実施例1の吸収線量を300 kGyに変更したことを除いて実施例1の条件下で調製した。コンポジット材料における $\text{MoS}_x\text{O}_y$ の質量パーセントは26%であり、ここでxは2.69であり、yは0.35であった。

【0058】

実施例10： $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の調製

$\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料を、実施例1の溶媒をグリセロールに変更したことを除いて実施例1の条件下で調製した。コンポジット材料における $\text{MoS}_x\text{O}_y$ の質量パーセントは22%であり、ここでxは2.85であり、yは0.33であった。

20

【0059】

実施例11： $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の調製

$\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料を、実施例1の溶媒を脱イオン水に変更したことを除いて実施例1の条件下で調製した。コンポジット材料における $\text{MoS}_x\text{O}_y$ の質量パーセントは24%であり、ここでxは2.81であり、yは0.45であった。

30

【0060】

実施例12： $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の調製

$\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料を、実施例1の20 mgのテトラチオモリブデン酸アンモニウムを20 mgのモリブデン酸アンモニウムおよび30 mgのチオ尿素に置き換え、実施例1の吸収線量を200 kGyに変更したことを除いて実施例1の条件下で調製した。コンポジット材料における $\text{MoS}_x\text{O}_y$ の質量パーセントは35%であり、ここでxは2.75であり、yは0.33であった。

【0061】

実施例13： $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の調製

$\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料を、実施例1の20 mgのテトラチオモリブデン酸アンモニウムを20 mgのモリブデン酸アンモニウムおよび40 mgのチオ尿素に置き換え、実施例1の吸収線量率を1,000 Gy / 分に変更し、実施例1の吸収線量を200 kGyに変更したことを除いて実施例1の条件下で調製した。コンポジット材料における $\text{MoS}_x\text{O}_y$ の質量パーセントは35%であり、ここでxは2.72であり、yは0.41であった。

40

【0062】

実施例14： $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の調製

$\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料を、実施例1の20 mgのテトラチオモリブデン酸アンモニウムを20 mgのモリブデン酸ナトリウムおよび40 mgのチオ尿素に置き換え、実施例1の $^{60}\text{Co}$ 線を0.6 MeVのエネルギーを有する電子加速器

50

によって生成した電子ビームに置き換え、実施例1の吸収線量率を1,000 Gy/分に変更し、実施例1の吸収線量を200 kGyに変更したことを除いて実施例1の条件下で調製した。コンポジット材料における $\text{MoS}_x\text{O}_y$ の質量パーセントは37%であり、ここで $x$ は2.75であり、 $y$ は0.27であった。

【0063】

実施例15： $\text{MoS}_x\text{O}_y$ /カーボンナノコンポジット材料の調製

$\text{MoS}_x\text{O}_y$ /カーボンナノコンポジット材料を、実施例1の20 mgのテトラチオモリブデン酸アンモニウムを20 mgのモリブデン酸ナトリウムおよび60 mgのチオ硫酸ナトリウムに置き換え、実施例1の $^{60}\text{Co}$ 線を3 MeVのエネルギーを有する電子加速器によって生成した電子ビームに置き換え、実施例1の吸収線量率を15 kGy/分に変更し、実施例1の吸収線量を400 kGyに変更したことを除いて実施例1の条件下で調製した。コンポジット材料における $\text{MoS}_x\text{O}_y$ の質量パーセントは35%であり、ここで $x$ は2.81であり、 $y$ は0.28であった。

10

【0064】

実施例16： $\text{MoS}_x\text{O}_y$ /カーボンナノコンポジット材料の調製

$\text{MoS}_x\text{O}_y$ /カーボンナノコンポジット材料を、実施例1の $^{60}\text{Co}$ 線を5 MeVのエネルギーを有する電子加速器によって生成した電子ビームに置き換え、実施例1の吸収線量率を30 kGy/分に変更し、実施例1の吸収線量を200 kGyに変更したことを除いて実施例1の条件下で調製した。コンポジット材料における $\text{MoS}_x\text{O}_y$ の質量パーセントは35%であり、ここで $x$ は3.10であり、 $y$ は0.60であった。

20

【0065】

上記の実施例の各々において、1 kGy = 1000 Gyであることに留意されたい。

【0066】

実施例2～16において調製した $\text{MoS}_x\text{O}_y$ /カーボンナノコンポジット材料の電極触媒水素発生反応についての触媒性能を、実施例1に記載される方法および試験条件に従って試験した。結果を、実施例1の試験結果と共に表1に記録する。

【0067】

【表 1】

表 1 実施例 1～16 において調製した  
MoS<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/カーボンナノコンポジット材料の触媒性能の比較

実施例	触媒充填 (mg/cm <sup>2</sup> )	初期過電圧 η (mV)	電流密度 j (mA/cm <sup>2</sup> )	対応する過電圧 <sup>a</sup> η (mV)	η=300mVでの 電流密度 j (mA/cm <sup>2</sup> )	ターフェル勾配 (mV/dec)
実施例 1	0.275	120	10	160	260	41
実施例 2	0.275	120	10	156	272	40
実施例 3	0.275	150	10	195	170	56
実施例 4	0.275	150	10	193	210	48
実施例 5	0.275	162	10	192	152	63
実施例 6	0.275	122	10	162	285	39
実施例 7	0.275	117	10	154	321	38
実施例 8	0.275	121	10	159	304	40
実施例 9	0.275	120	10	164	297	42
実施例 10	0.275	125	10	167	269	41
実施例 11	0.275	121	10	163	304	42
実施例 12	0.275	145	10	190	200	57
実施例 13	0.275	148	10	195	189	58
実施例 14	0.275	150	10	199	182	60
実施例 15	0.275	150	10	198	190	60
実施例 16	0.275	118	10	156	332	38

10

20

30

【0068】

a、対応する過電圧は、以前の欄に記載されているように電流密度が 10 mA/cm<sup>2</sup> であるときの過電圧を指し、mV/dec は、電流密度が 1 桁変化したときの電位の変化の値を表し、dec は decade の略語である。

【0069】

比較例 1～11：

表 2 の参考文献の記載に従って電極触媒水素発生反応のための 11 種の触媒を調製した。比較例 1～11 で調製した 11 種の触媒の電極触媒水素発生反応についての性能を、実施例 1 に記載した方法および試験条件に従って試験した。その結果を表 2 に示す。表 2 の参考文献はその全体が参照により本出願に組み込まれており、本出願では繰り返さない。

40

【0070】

【表 2】

表 2 比較例 1 ~ 11 において調製した触媒の触媒性能の比較

比較例	触媒	触媒充填 (mg/cm <sup>2</sup> )	初期過電圧 $\eta$ (mV)	電流密度 $j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	対応する 過電圧 <sup>a</sup> $\eta$ (mV)	$\eta=300$ mVでの 電流密度 $j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	ターフェル 勾配 (mV/dec)	参考文献
比較例1	欠陥が多い MoS <sub>2</sub>	0.285	120	13	200	~80	50	1
比較例2	非晶 MoS <sub>2</sub>	/	150	10	~200	<100	~60	2
比較例3	1T MoS <sub>2</sub>	/	/	10	195	150	54	3
比較例4	少しの層を 有するMoS <sub>2</sub>	0.285	90	10	248	20	61	4
比較例5	2H-MoS <sub>2</sub>	0.205	112	10	214	55	74	5
比較例6	MoS <sub>2</sub> /rGO	0.285	~100	10	~155	~120	41	6
比較例7	GA-MoS <sub>2</sub>	0.56	~100	10	165	/	41	7
比較例8	高い曲率を 有するMoS <sub>2</sub>	/	130	10	~230 <sup>b</sup>	<30	50 <sup>b</sup>	8
比較例9	MoS <sub>2</sub> /Au	/	90	10	~225	<50	69	9
比較例10	Au/MoS <sub>2</sub>	0.275	120	10	~260	30	71	10
比較例11	MoS <sub>2</sub> /rGO	0.20	140	10	~180	~130	41	11

10

20

30

## 【0071】

a、対応する過電圧は、以前の欄に記載されているように電流密度が本質的に 10 mA/cm<sup>2</sup> であるときの過電圧を指す。

b、これらのデータは iR 補正によって処理されている。

## 【0072】

表 2 の参考文献は以下の通りである。

## 【0073】

## 【表 3】

- 1, Xie J., Zhang H., Li S., Wang R., Sun X., Zhou M., Zhou J., Lou X., Xie Y. *Advanced Materials* **2013**, 25 (40), 5807-5813。
- 2, Benck J. D., Chen Z., Kuritzky L. Y., Forman A. J., Jaramillo T. F. *ACS Catalysis* **2012**, 2 (9), 1916-1923。
- 3, Lukowski M. A., Daniel A. S., Meng F., Forticaux A., Li L., Jin S., *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135 (28), 10274-10277。 10
- 4, Benson J., Li M., Wang S., Wang P., Papakonstantinou P. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7 (25), 14113-14122。
- 5, Guo B., Yu K., Li H., Song H., Zhang Y., Lei X., Fu H., Tan Y., Zhu Z. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8 (8), 5517-5525。
- 6, Li Y., Wang H., Xie L., Liang Y., Hong G., Dai H. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133 (19), 7296-7299。 20
- 7, Zhao Y., Xie X., Zhang J., Liu H., Ahn H., Sun K., Wang G. *Chemistry – A European Journal* **2015**, 21 (45), 15908-15913。
- 8, Kibsgaard J., Chen Z., Reinecke B. N., Jaramillo T. F. *Nature Materials* **2012**, 11 (11), 963-969。
- 9, Wang T., Liu L., Zhu Z., Papakonstantinou P., Hu J., Liu H., Li M. *Energy & Environmental Science* **2013**, 6 (2), 625-633。
- 10, Shi Y., Wang J., Wang C., Zhai T., Bao W., Xu J., Xia X., Chen H. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137 (23), 7365-7370。 30
- 11, Zheng X., Xu J., Yan K., Wang H., Wang Z., Yang S. *Chemistry of Materials* **2014**, 26 (7), 2344-2353。

## 【0074】

表1および表2を包括的に分析することによって、本出願の実施例で調製した $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料を電極触媒水素発生反応のための触媒として使用する場合、それらは、低いターフェル勾配および初期過電圧を有し、より低い過電圧で大きな電流密度を有することが分かり得る。例えば、本出願の実施例1～16で調製した材料を触媒として使用する場合、300 mVの過電圧における電流密度は150 mA/cm<sup>2</sup>以上であり、多くの実施例の電流密度は200 mA/cm<sup>2</sup>以上に達することができ、より良いものは300 mA/cm<sup>2</sup>以上に達することができる。これらの性能は、市販の20%のPt/C触媒の触媒性能(300 mVの過電圧で370 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度)に匹敵する。 40

## 【0075】

比較例1～11で調製した触媒については、300 mVの過電圧での電流密度は本出願のものよりも著しく低く、最高電流密度も150 mA/cm<sup>2</sup>未満である。さらに、それらの調製方法は複雑であり、材料コストは比較的高く、それらの触媒性能は限られており、実用的な工業用途の要求を満たすにはほど遠い。 50

【0076】

さらに、本出願の実施例で調製した材料を触媒として使用する場合、 $10\text{ mA/cm}^2$ での過電圧は $200\text{ mV}$ 以下であり、比較例1～11で調製した材料を触媒として使用する場合、 $10\text{ mA/cm}^2$ での過電圧はほとんど $200\text{ mV}$ 以上である。

【0077】

本出願によって提供される $\text{MoS}_x\text{O}_y$ /カーボンナノコンポジット材料は、比較例1～11で調製された触媒よりも、単純な方法によって調製され、安価であり、優れた触媒性能を有し、工業的製造における要件を満たすことができることが理解できる。

【0078】

上記の開示は、本出願の好ましい実施例によってのみ得られ、本出願を限定することを意図しない。本出願の精神および原理の範囲内で行われる、あらゆる修飾、等価の置換、改良なども、本出願の特許請求の範囲内に含まれるべきである。

10

【図1】

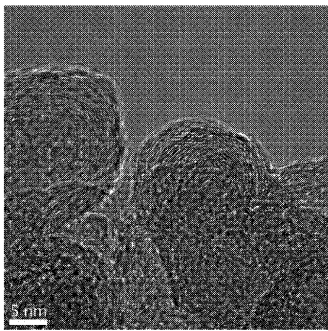


图1

【図3】

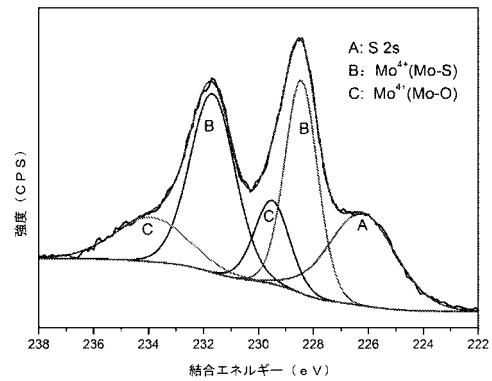


图3 A

【図2】

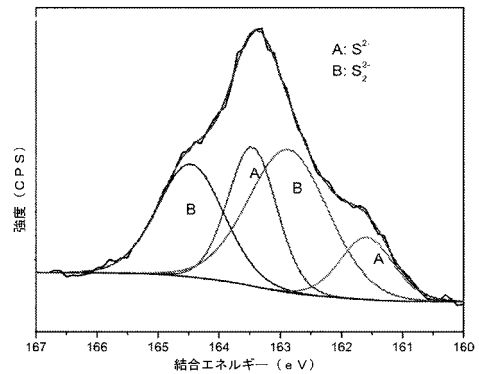
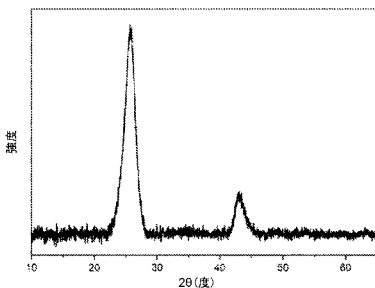
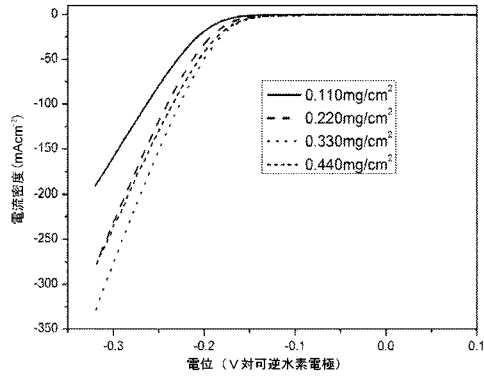
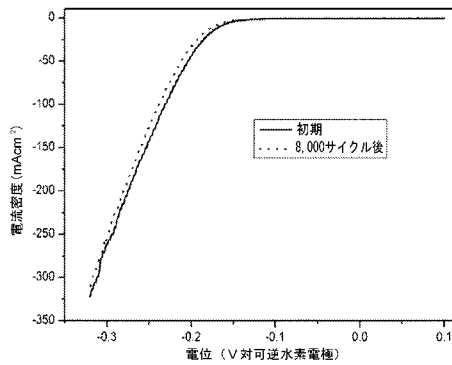


图3 B

【 図 4 】



【 図 5 】



## 【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成31年3月25日 (2019.3.25)

## 【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

## 【 特許請求の範囲 】

## 【 請求項 1 】

$M_oS_xO_y$  / カーボンナノコンポジット材料であって、ここで  $2.5 < x < 3.1$ 、 $0.2 < y < 0.7$  である、ナノコンポジット材料。

## 【 請求項 2 】

$M_oS_xO_y$  が、ナノコンポジット材料の全質量に基づいて 5 ~ 50 質量% を占め、好ましくは  $M_oS_xO_y$  が非晶構造を有する、請求項 1 に記載のナノコンポジット材料。

## 【 請求項 3 】

請求項 1 または 2 に記載のナノコンポジット材料を調製する方法であって、

(1) 炭素源を溶媒中に分散させ、好ましくは 30 ~ 100 分間超音波処理によって分散させて炭素源分散物を得るステップであって、前記炭素源は好ましくは、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、酸化黒鉛およびスルホン化酸化黒鉛からなる群から選択される少なくとも 1 つであり、前記溶媒は好ましくは、エチレングリコール、グリセロールおよび水からなる群から選択される少なくとも 1 つである、ステップと、

(2) 硫黄源およびモリブデン源を前記炭素源分散物に加えて混合溶液を得るステップと、

(3) 前記混合溶液を 線または電子ビームで照射し、照射後、分離し、乾燥させてナ

ノコンポジット材料を得るステップとを含む、方法。

【請求項 4】

前記硫黄源および前記モリブデン源が同じ化合物に由来し、前記化合物が、 $1 \sim 10 \text{ mg/mL}$ 、好ましくは $1 \sim 5 \text{ mg/mL}$ の濃度で前記混合溶液に存在し、好ましくは前記化合物が、テトラチオモリブデン酸アンモニウムおよびテトラチオモリブデン酸ナトリウムからなる群から選択される少なくとも1つであるか、

または

前記硫黄源および前記モリブデン源が異なる化合物に由来し、前記モリブデン源および前記硫黄源が $2 \sim 10 \text{ mg/mL}$ の濃度で前記混合溶液に存在し、前記モリブデン源におけるモリブデン原子の総モル対前記硫黄源における硫黄原子の総モルの比が $1 : 2 \sim 1 : 6$ であり、好ましくは前記硫黄源がチオ尿素およびチオ硫酸ナトリウムからなる群から選択される少なくとも1つであり、前記モリブデン源が、モリブデン酸アンモニウム、五塩化モリブデンおよびモリブデン酸ナトリウムからなる群から選択される少なくとも1つである、請求項 3 に記載のナノコンポジット材料を調製する方法。

【請求項 5】

前記炭素源対前記溶媒の比が $1 \sim 10 \text{ mg} : 1 \text{ mL}$ である、請求項 3 に記載のナノコンポジット材料を調製する方法。

【請求項 6】

ステップ (3) において、前記混合溶液の照射の間の吸収線量率が $30 \sim 30,000 \text{ Gy/分}$ であり、吸収線量が $20,000 \sim 400,000 \text{ Gy}$ である、請求項 3 に記載のナノコンポジット材料を調製する方法。

【請求項 7】

前記線が $^{60}\text{Co}$ 源によって生成され、前記電子ビームが $0.5 \sim 5 \text{ MeV}$ のエネルギーを有する電子加速器によって生成される、請求項 3 に記載のナノコンポジット材料を調製する方法。

【請求項 8】

ステップ (3) において前記混合溶液を照射する前に、不活性ガスを前記混合溶液に供給するステップであって、前記不活性ガスは好ましくは、窒素、アルゴンまたはそれらの混合ガスである、ステップをさらに含む、請求項 3 ~ 7 のいずれか一項に記載のナノコンポジット材料を調製する方法。

【請求項 9】

ステップ (3) における分離後、分離した固体生成物が、水混和性アルコールおよび水での超音波処理によって連続的に洗浄される、請求項 3 ~ 7 のいずれか一項に記載のナノコンポジット材料を調製する方法。

【請求項 10】

電気化学的水素発生反応における請求項 1 または 2 に記載の $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料の使用。

【請求項 11】

カソード電極であって、前記カソード電極が、ベース電極と、前記ベース電極の表面上に被覆された請求項 1 または 2 に記載の $\text{MoS}_x\text{O}_y$  / カーボンナノコンポジット材料とを備え、前記ベース電極は不活性電極であり、前記ベース電極は好ましくは、ガラス状炭素電極、黒鉛電極、ITO 電極およびFTO 電極からなる群から選択される、カソード電極。

【請求項 12】

水電解による水素製造装置であって、請求項 11 に記載のカソード電極を備える、水素製造装置。

【請求項 13】

水素燃料電池装置であって、水素燃料電池本体と、請求項 12 に記載の水電解による水素製造装置とを備える、水素燃料電池装置。

**【請求項 1 4】**

請求項 1 3 に記載の水素燃料電池装置を備える電気機器であって、好ましくは電気自動車、電気三輪車または電気二輪車である、電気機器。

## 【 国际調查報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/CN2017/094333</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C01G 39/06 (2006.01) i; C25B 1/04 (2006.01) i; H01M 4/86 (2006.01) i; H01M 4/90 (2006.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C01G 39/-; C25B 1/-; H01M 4/-		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, WPI, CNKI, WEB OF SCIENCE: molybdenum disulfide, molybdenum disulphide, MoS <sub>2</sub> , oxygen, dope, carbon, graphite, graphene, nanometer, nano, radiation, electron beam		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	XIE, Junfeng et al., "Vertically aligned oxygen-doped molybdenum disulfide nanosheets grown on carbon cloth realizing robust hydrogen evolution reaction", INORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS, no. 3, 19 July 2016 (19.07.2016), pages 1160-1166	1, 2 and 10-14
Y	ZHAO, Xiaoxuan; "Controlled synthesis and hydrogen evolution catalysis research of MoS <sub>2</sub> composites", SCIENCE-ENGINEERING (A), CHINA MASTER'S THESES DATABASE, no. 7, 15 July 2016 (15.07.2016), page 39, paragraph 2	1, 2 and 10-14
A	CN 105200450 A (BEIJING UNIVERSITY OF AERONAUTICS AND ASTRONAUTICS), 30 December 2015 (30.12.2015), the whole document	1-14
A	LI, Dongjun et al., "Molybdenum Sulfide/N-Doped CNT Forest Hybrid Catalysts for High-Performance Hydrogen Evolution Reaction", NANO LETTERS, no. 14, 16 February 2014 (16.02.2014), pages 1228-1233	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 14 October 2017 (14.10.2017)		Date of mailing of the international search report <b>01 November 2017 (01.11.2017)</b>
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451		Authorized officer <b>XU, Dongyong</b> Telephone No.: (86-10) 62084852

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

**PCT/CN2017/094333**

<b>C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
<b>Category*</b>	<b>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</b>	<b>Relevant to claim No.</b>
A	XIE, Junfeng; "Function-oriented design and electrochemical properties of two-dimensional crystals", SCIENCE-ENGINEERING (A), CHINA DOCTORAL DISSERTATIONS FULL-TEXT DATABASE, no. 10, 15 October 2014 (15.10.2014), chapters 2 and 3	1-14
A	LAI, Guohong et al., "Electronic Structure and Photoelectric Properties of O-and Se-doped Single-layer MoS <sub>2</sub> ", MATERIALS REVIEW, vol. 29, no. 9, 30 September 2015 (30.09.2015), pages 152-155 and 159	1-14

**INTERNATIONAL SEARCH I**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/CN2017/094333**

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105200450 A	30 December 2015	CN 105200450 B	25 August 2017

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2017/094333
<b>A. 主题的分类</b> C01G 39/06(2006.01)i; C25B 1/04(2006.01)i; H01M 4/86(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
<b>B. 检索领域</b> 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C01G 39/-; C25B 1/-; H01M 4/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, WPI, CNKI, WEB OF SCIENCE: 硫化钼、钼硫化物、氧、掺杂、碳、石墨、纳米、射线、辐射、电子束、molybdenum disulfide、molybdenum disulphide、MoS <sub>2</sub> 、oxygen、dope、carbon、graphite、graphene、nanometer、nano、radiation、electron beam		
<b>C. 相关文件</b>		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	Junfeng Xie等. "Vertically aligned oxygen-doped molybdenum disulfide nano-sheets grown on carbon cloth realizing robust hydrogen evolution reaction" INORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS, 第3期, 2016年 7月 19日 (2016 - 07 - 19), 第1160-1166页	1、2和10-14
Y	赵潇璇. "MoS <sub>2</sub> 及其复合材料的可控合成与电催化制氢研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑, 第7期, 2016年 7月 15日 (2016 - 07 - 15), 第39页第2段	1、2和10-14
A	CN 105200450 A (北京航空航天大学) 2015年 12月 30日 (2015 - 12 - 30) 全文	1-14
A	Dong Jun Li等. "Molybdenum Sulfide/N-Doped CNT Forest Hybrid Catalysts for High-Performance Hydrogen Evolution Reaction" NANO LETTERS, 第14期, 2014年 2月 16日 (2014 - 02 - 16), 第1228-1233页	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。		<input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件
国际检索实际完成的日期 2017年 10月 14日		国际检索报告邮寄日期 2017年 11月 1日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 徐东勇 电话号码 (86-10)62084852

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/094333

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	谢俊峰. “二维晶体的功能导向性设计及其电化学性能研究” 中国博士学位论文全文数据库 工程技术I辑, 第10期, 2014年 10月 15日 (2014 - 10 - 15), 第2和3章	1-14
A	来国红等. “氧和硒掺杂对单层二硫化钼电子结构与光电性质的影响” 材料导报B, 第29卷, 第9期, 2015年 9月 30日 (2015 - 09 - 30), 第152-155和159页	1-14

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN2017/094333

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 105200450 A	2015年 12月 30日	CN 105200450 B	2017年 8月 25日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
<b>H 0 1 M 8/00 (2016.01)</b>	H 0 1 M	8/00	Z	
<b>B 0 1 J 27/051 (2006.01)</b>	B 0 1 J	27/051	M	

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(74) 代理人 100126000

弁理士 岩池 満

(74) 代理人 100185269

弁理士 小菅 一弘

(72) 発明者 チャイ マオリン

中華人民共和国北京市 海 淀区 頤 和 園 路 5 号

(72) 発明者 曹 朋飛

中華人民共和国北京市 海 淀区 頤 和 園 路 5 号

(72) 発明者 彭 静

中華人民共和国北京市 海 淀区 頤 和 園 路 5 号

(72) 発明者 李 久強

中華人民共和国北京市 海 淀区 頤 和 園 路 5 号

F ターム (参考) 4G169 AA03 BA08A BA08B BB04A BB04B BB09A BB09B BC59A BC59B CC32

DA05 EC25 EC27

4K011 AA37 BA12 DA01

4K021 AA01 BA02 DB18 DC03

5H127 AB04 AC07 BA02 BA14