(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114423714 B
(45)授权公告日 2025.04.11

(21)申请号 202080066331.9

(22)申请日 2020.09.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114423714 A

(43)申请公布日 2022.04.29

(30)优先权数据
PCT/JP2019/037236 2019.09.24 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.03.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/036036 2020.09.24

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/060377 JA 2021.04.01

(73)专利权人 DIC株式会社
地址 日本东京板桥区坂下三丁目35番58号
(邮递区号:174-8520)

(72)发明人 冲裕延 狩野佑介 土肥知树
水田清嗣 田渊穰 袁建军
大津理人

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 杨贝贝 臧建明

(51)Int.Cl.
C01G 39/06(2006.01)
H01M 4/90(2006.01)
B01J 20/02(2006.01)
B01D 53/02(2006.01)
B01D 15/08(2006.01)
B01D 3/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 103086436 A,2013.05.08
JP 2016125679 A,2016.07.11
CN 106830082 A,2017.06.13
CN 109647340 A,2019.04.19
CN 109368725 A,2019.02.22
M A Albiter et al.Synthesis of MoS2 nanorods and their catalytic test in the HDS of dibenzothiophene.Nanotechnology.2006,第17卷第1-19页. (续)

审查员 朱嘉宝

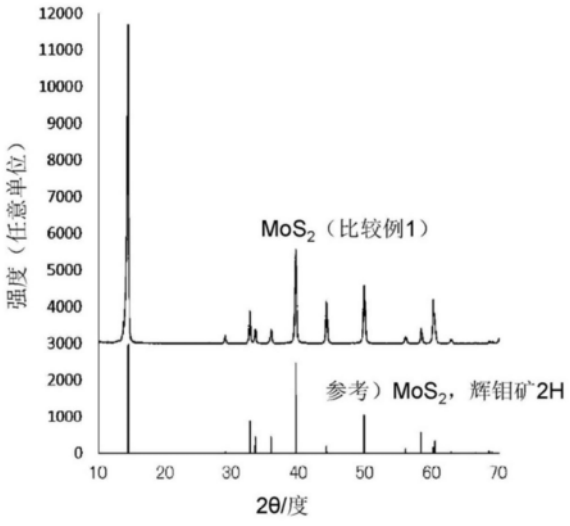
权利要求书1页 说明书33页 附图8页

(54)发明名称

硫化钼粉体的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种硫化钼粉体及其制法、吸附剂、光热转化材料、蒸馏方法、氧还原催化剂和催化剂墨水。本发明的硫化钼粉体包含二硫化钼的3R晶体结构。本发明的重金属吸附剂含有硫化钼粒子,所述硫化钼粒子的通过动态光散射式粒径分布测定装置而求出的中值粒径D_{50}为10nm～1000nm。本发明的光热转化材料包含含有硫化钼粒子的材料,通过吸收光能而发热。



CN 114423714 B

[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

Rou Jun Toh,et al.3R phase of MoS2 and WS2 outperforms the corresponding 2H phase for hydrogen evolution.ChemComm.2017,第53卷第3054-3057页.

Yu-Chuan Lin等.Wafer-scale MoS2 thin layers prepared by MoO3 sulfurization.Nanoscale.2012,第4卷第6637-6641页.

Yu-Chuan Lin等.Wafer-scale MoS2 thin layers prepared by MoO3 sulfurization.Nanoscale.2012,第4卷第6637-6641页.

1.一种硫化钼粉体的制造方法,所述硫化钼粉体的制造方法包括:对三氧化钼粉体,在存在硫源的条件下,以温度200℃～1000℃进行加热,所述三氧化钼粉体含有包含三氧化钼的β晶体结构的一次粒子的集合体,

其中所述三氧化钼粉体是通过下述步骤所得到:

使氧化钼前体化合物气化而形成三氧化钼蒸气,以及

在空气环境下冷却气化的三氧化钼蒸气。

2.根据权利要求1所述的硫化钼粉体的制造方法,其中所述三氧化钼粉体的一次粒子的平均粒径为10nm以上且600nm以下。

3.根据权利要求1所述的硫化钼粉体的制造方法,其中相对于所述三氧化钼粉体的MoO_3量100摩尔%,所述硫源的S量为500摩尔%以上。

4.根据权利要求1所述的硫化钼粉体的制造方法,其中存在所述硫源的条件下的加热温度为320℃以上。

硫化钼粉体的制造方法

[0001] 本申请基于2019年9月24日向日本专利局提出国际申请的PCT/JP2019/037236号主张优先权,将其内容援用至本文中。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种硫化钼粉体及其制法、氧还原催化剂和催化剂墨水。另外,本发明涉及一种含有硫化钼粒子的吸附剂。进而,本发明涉及一种包含含有硫化钼粒子的材料的光热转化材料及利用其的蒸馏方法。

背景技术

[0003] 以二硫化钼(MoS_2)为代表的钼硫化物例如作为润滑剂、钢铁添加剂、钼酸盐原料而广为人知。这些钼硫化物一直被用于有效利用惰性优点的用途中。

[0004] 然而,最近着眼于其活性,开始尝试应用于例如半导体材料、催化剂等精细用途。通过使利用将钼氧化物硫化等任意的制造方法获得的钼硫化物微细化或解除其凝聚,从而能够在某种程度上提高此种活性,但仅凭这些,往往得不到如所期待那样的优异性能。因此,为了根据各自的使用目的发挥更优异的性能,正在研究单层状、纳米花(nanoflower)状、富勒烯样等特异形状的钼硫化物的制造方法(参照专利文献1～专利文献2)。

[0005] 之前,作为水净化材用途的重金属吸附剂,已知有沸石(zeolite)系吸附剂、钛硅酸盐(titanosilicate)系吸附剂等(专利文献3等)。认为这些吸附剂对铅等重金属的吸附性能优异。

[0006] 另外,关于代替自太阳光直接发电,而是利用太阳光使流体升温并将热暂时蓄积于此,产生蒸气、将所述热输送至其他地方、或者直接蓄积以供之后利用的形态,也自发电至一般家庭用的热水供应设备,已知有各种各样的装置。

[0007] 例如,专利文献4中提出有一种太阳热集热方法,其使金属或金属氧化物的纳米粒子分散液接收太阳光,在所述纳米粒子分散液中将太阳光转化为热能。

[0008] 另外,专利文献5中提出有一种太阳光吸收流体及利用其的蒸馏方法,所述太阳光吸收流体是使氮化钛纳米粒子分散于液体中的流体,吸收并蓄积照射到的光能。蒸馏需要使液体蒸发,因此需要大的能量。若可利用太阳光供给所述能量的全部或一部分,则对节能有效。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本专利特开2004-277199公报

[0012] 专利文献2:日本专利特表2004-512250公报

[0013] 专利文献3:国际公开第2004/039494号

[0014] 专利文献4:日本专利特开2010-144957号公报

[0015] 专利文献5:日本专利特开2016-125679号公报

发明内容

[0016] 发明所要解决的问题

[0017] 然而,专利文献1～专利文献2中所公开的获得特异形状的钼硫化物的制造方法均复杂,难以获得根据所述那样的钼硫化物。在已知文献的跟踪成功的实验的情况下,在电子显微镜照片上,即便乍看获得微细化的粒子状的钼硫化物,但实际上凝聚严重,未获得期待的催化剂性能。

[0018] 专利文献3中所公开的沸石系吸附剂吸附K、Ca等矿物质成分,因此不适合水净化材用途。钛硅酸盐系吸附剂昂贵。

[0019] 专利文献4中虽然示出了可使用任意金属种类的单质或氧化物的纳米粒子,但应使用何种金属或金属氧化物的纳米粒子,并未公开具体的材料选择的见解。

[0020] 另外,专利文献5中所公开的使氮化钛纳米粒子分散的流体的光吸收性能也无法令人满意。除此之外,作为太阳光吸收材料为人所知的金、碳纳米管等昂贵。碳黑在水中的分散性差,产生经时凝聚,无法充分发挥其太阳光吸收性能。

[0021] 因此,本发明的目的在于提供一种催化剂活性、特别是氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction,ORR)活性优异的硫化钼粉体及其制造方法、氧还原催化剂和催化剂墨水。

[0022] 另外,本发明的目的在于提供一种具有对重金属的吸附性能大且对矿物质成分的吸附能力小的选择性吸附性能的重金属吸附剂。

[0023] 进而,本发明的目的在于提供一种光吸收性能优异的光热转化材料及蒸馏方法。

[0024] 解决问题的技术手段

[0025] 本发明包括以下形式。

[0026] [1]一种硫化钼粉体,包含二硫化钼的3R晶体结构。

[0027] [2]根据所述[1]所记载的硫化钼粉体,包含二硫化钼的2H晶体结构及3R晶体结构。

[0028] [3]根据所述[2]所记载的硫化钼粉体,其中在由使用Cu-Kα射线作为X射线源的粉末X射线衍射(X-Ray Diffraction,XRD)所得的光谱中,39.5°附近的峰值及49.5°附近的峰值均包含2H晶体结构及3R晶体结构的合成峰值,半值宽为1°以上。

[0029] [4]根据所述[1]至[3]中任一项所记载的硫化钼粉体,其中通过布厄特(Brunauer-Emmett-Teller,BET)法所测定的比表面积为10m^2/g以上。

[0030] [5]根据所述[1]至[4]中任一项所记载的硫化钼粉体,其中通过动态光散射式粒径分布测定装置而求出的中值粒径D_{50}为10nm～1000nm。

[0031] [6]根据所述[1]至[5]中任一项所记载的硫化钼粉体,其中在由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(extended X-ray absorption fine structure,EXAFS)光谱所得的径向分布函数中,起因于Mo-S的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)大于1.0。

[0032] [7]根据所述[1]至[6]中任一项所记载的硫化钼粉体,其中构成所述硫化钼粉体的硫化钼粒子的一次粒子的形状为绳状、带状或片状。

[0033] [8]一种硫化钼粉体的制造方法,制造根据所述[1]至[7]中任一项所记载的硫化钼粉体,包括:对三氧化钼粉体,在存在硫源的条件下,以温度200℃～1000℃进行加热,所

述三氧化钼粉体含有包含三氧化钼的β晶体结构的一次粒子的集合体。

[0034] [9]一种硫化钼粉体的制造方法,制造根据所述[1]至[7]中任一项所记载的硫化钼粉体,包括:对三氧化钼粉体,在不存在硫源的条件下,以温度100℃～800℃进行加热,继而,在存在硫源的条件下,以温度200℃～1000℃进行加热,所述三氧化钼粉体含有包含三氧化钼的β晶体结构的一次粒子的集合体。

[0035] [10]根据所述[8]或[9]所记载的硫化钼粉体的制造方法,其中所述三氧化钼粉体的一次粒子的平均粒径为5nm～1000nm。

[0036] [11]根据所述[8]至[10]中任一项所记载的硫化钼粉体的制造方法,其中相对于所述三氧化钼粉体的MoO_3量100摩尔%,所述硫源的S量为500摩尔%以上。

[0037] [12]根据所述[8]至[11]中任一项所记载的硫化钼粉体的制造方法,其中存在所述硫源的条件下的加热温度为320℃以上。

[0038] [13]一种重金属吸附剂,其是含有硫化钼粒子的重金属吸附剂,其中

[0039] 所述硫化钼粒子的通过动态光散射式粒径分布测定装置而求出的中值粒径D_{50}为10nm～1000nm。

[0040] [14]根据所述[13]所记载的重金属吸附剂,其中所述硫化钼粒子的通过BET法所测定的比表面积为10m^2/g以上。

[0041] [15]根据所述[13]或[14]所记载的重金属吸附剂,其中在所述硫化钼粒子的由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱所得的径向分布函数中,起因于Mo-S的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)大于1.0。

[0042] [16]根据所述[13]至[15]中任一项所记载的重金属吸附剂,其中所述硫化钼粒子包含二硫化钼的3R晶体结构。

[0043] [17]根据所述[16]所记载的重金属吸附剂,其中所述硫化钼粒子包含二硫化钼的2H晶体结构及3R晶体结构。

[0044] [18]根据所述[17]所记载的重金属吸附剂,其中在所述硫化钼粒子的由使用Cu-Kα射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)所得的光谱中,39.5°附近的峰值及49.5°附近的峰值均包含2H晶体结构及3R晶体结构的合成峰值,半值宽为1°以上。

[0045] [19]根据所述[17]或[18]所记载的重金属吸附剂,其中所述硫化钼粒子的一次粒子的形状为绳状、带状或片状。

[0046] [20]一种光热转化材料,包含含有硫化钼粒子的材料,通过吸收光能而发热。

[0047] [21]根据所述[20]所记载的光热转化材料,其中所述硫化钼粒子的通过动态光散射式粒径分布测定装置而求出的中值粒径D_{50}为10nm～1000nm。

[0048] [22]根据所述[20]或[21]所记载的光热转化材料,其中所述硫化钼粒子的通过BET法所测定的比表面积为10m^2/g以上。

[0049] [23]根据所述[20]至[22]中任一项所记载的光热转化材料,其中在所述硫化钼粒子的由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱所得的径向分布函数中,起因于Mo-S的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)大于1.0。

[0050] [24]根据所述[20]至[23]中任一项所记载的光热转化材料,其中所述硫化钼粒子包含二硫化钼的3R晶体结构。

[0051] [25]根据所述[24]所记载的光热转化材料,其中所述硫化钼粒子包含二硫化钼的

2H晶体结构及3R晶体结构。

[0052] [26]根据所述[25]所记载的光热转化材料,其中在所述硫化钼粒子的由使用Cu-Kα射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)所得的光谱中,39.5°附近的峰值及49.5°附近的峰值均包含2H晶体结构及3R晶体结构的合成峰值,半值宽为1°以上。

[0053] [27]根据所述[24]或[25]所记载的光热转化材料,其中所述硫化钼粒子的一次粒子的形状为绳状、带状或片状。

[0054] [28]根据所述[20]至[27]中任一项所记载的光热转化材料,其中含有所述硫化钼粒子的材料是含有液体及分散于所述液体中的硫化钼粒子的光吸收流体。

[0055] [29]根据所述[28]所记载的光热转化材料,其中所述液体的主成分为水。

[0056] [30]根据所述[28]或[29]所记载的光热转化材料,其中相对于所述光吸收流体,含有0.01质量%以上的所述硫化钼粒子。

[0057] [31]一种蒸馏方法,通过对根据所述[28]至[30]中任一项所记载的光热转化材料照射太阳光进行加热,而使所述液体蒸发。

[0058] [32]一种氧还原催化剂,含有包含二硫化钼的3R晶体结构的硫化钼粉体。

[0059] [33]根据所述[32]所记载的氧还原催化剂,含有包含二硫化钼的2H晶体结构及3R晶体结构的硫化钼粉体。

[0060] [34]根据所述[33]所记载的氧还原催化剂,其中在所述硫化钼粉体的由使用Cu-Kα射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)所得的光谱中,39.5°附近的峰值及49.5°附近的峰值均包含2H晶体结构及3R晶体结构的合成峰值,半值宽为1°以上。

[0061] [35]根据所述[32]至[34]中任一项所记载的氧还原催化剂,其中所述硫化钼粉体的通过BET法所测定的比表面积为10m^2/g以上。

[0062] [36]根据所述[32]至[35]中任一项所记载的氧还原催化剂,其中所述硫化钼粉体的通过动态光散射式粒径分布测定装置而求出的中值粒径D_{50}为10nm～1000nm。

[0063] [37]根据所述[32]至[36]中任一项所记载的氧还原催化剂,其中在所述硫化钼粉体的由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱所得的径向分布函数中,起因于Mo-S的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)大于1.0。

[0064] [38]根据所述[32]至[37]中任一项所记载的氧还原催化剂,其中构成所述硫化钼粉体的硫化钼粒子的一次粒子的形状为绳状、带状或片状。

[0065] [39]一种催化剂墨水,含有根据所述[32]至[38]中任一项所记载的氧还原催化剂、高分子电解质及溶剂。

[0066] 发明的效果

[0067] 根据本发明,可提供一种氧还原反应(ORR)活性优异的硫化钼粉体及其制造方法、氧还原催化剂和催化剂墨水。

[0068] 另外,根据本发明,可提供一种具有对重金属的吸附性能大且对矿物质成分的吸附能力小的选择性吸附性能的重金属吸附剂。

[0069] 进而,根据本发明,可提供一种光吸收性能优异的光热转化材料及蒸馏方法。

附图说明

[0070] 图1是作为原料的三氧化钼粉体的制造中使用的装置的一例的概略图。

[0071] 图2是将作为原料的三氧化钼粉体的X射线衍射(XRD)图案的结果与三氧化钼的α晶体的标准图案(α-MoO_3)及β晶体的标准图案(β-MoO_3)一并示出的图。

[0072] 图3是将本发明的一实施方式的硫化钼粉体的X射线衍射(XRD)图案的结果与二硫化钼(MoS_2)的3R晶体结构的衍射图案、二硫化钼(MoS_2)的2H晶体结构的衍射图案及二氧化钼(MoO_2)的衍射图案一并示出的图。

[0073] 图4是相对于由硫化钼粉体所获得的作用电极的工作电压(vs RHE)来表示ORR电流密度(i/mAg^{-1})的曲线图。

[0074] 图5是将比较例的硫化钼粉体的X射线衍射(XRD)图案的结果与二硫化钼(MoS_2)的2H晶体结构的衍射图案一并示出的图。

[0075] 图6是使用作为原料的三氧化钼粉体所测定的钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱。

[0076] 图7是本发明的一实施方式的硫化钼粉体的TEM图像。

[0077] 图8是实施例及比较例的硫化钼粉体的TEM图像。

[0078] 图9是使用本发明的一实施方式的硫化钼粉体所测定的钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱。

[0079] 图10是将比较例2的硫化钼粉体的X射线衍射(XRD)图案的结果与二硫化钼(MoS_2)的3R晶体结构的衍射图案、二硫化钼(MoS_2)的2H晶体结构的衍射图案及二氧化钼(MoO_2)的衍射图案一并示出的图。

[0080] 图11是将比较例3的硫化钼粉体的X射线衍射(XRD)图案的结果与二硫化钼(MoS_2)的3R晶体结构的衍射图案、二硫化钼(MoS_2)的2H晶体结构的衍射图案及二氧化钼(MoO_2)的衍射图案一并示出的图。

[0081] 图12是将比较例4的硫化钼粉体的X射线衍射(XRD)图案的结果与二硫化钼(MoS_2)的3R晶体结构的衍射图案、二硫化钼(MoS_2)的2H晶体结构的衍射图案及二氧化钼(MoO_2)的衍射图案一并示出的图。

[0082] 图13是将实施例及比较例的光热转化材料的光吸收流体的自紫外线至近红外线的波长下的吸光光谱与太阳光光谱一并示出的曲线图。

[0083] [符号的说明]

[0084] 1:制造装置

[0085] 2:煅烧炉

[0086] 3:冷却配管

[0087] 4:回收机

[0088] 5:排气口

[0089] 6:开度调整风门

[0090] 7:观察窗

[0091] 8:排风装置

具体实施方式

[0092] ＜＜硫化钼粉体＞＞

[0093] 本实施方式的硫化钼粉体包含二硫化钼的3R晶体结构。另外,本实施方式的硫化

钼粉体包含二硫化钼的2H晶体结构及3R晶体结构,在由使用Cu-Kα射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)所得的光谱中,39.5°附近的峰值及49.5°附近的峰值均包含2H晶体结构及3R晶体结构的合成峰值,半值宽为1°以上。进而,本实施方式的硫化钼粉体也可包含1H晶体结构等除二硫化钼的2H晶体结构、3R晶体结构以外的晶体结构。

[0094] 构成本实施方式的硫化钼粉体的硫化钼粒子包含亚稳结构的3R晶体结构,因此氧还原活性(ORR)优异。构成通常市售的二硫化钼粉体的硫化钼粒子是2H晶体结构的硫化钼,与此相对,构成本实施方式的硫化钼粉体的硫化钼粒子包含亚稳结构的3R晶体结构,所述方面可通过以下来进行区别,即,在由使用Cu-Kα射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)所得的光谱中,39.5°附近的峰值及49.5°附近的峰值均包含2H晶体结构及3R晶体结构的合成峰值。

[0095] 在本实施方式的硫化钼粉体中,关于利用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope,TEM)拍摄构成所述硫化钼粉体的硫化钼粒子时的二维图像中的钼硫化物的一次粒子的形状,目视观察或图像照片中可为粒子状、球状、板状、针状、绳状、带状或片状,这些形状也可组合包含。所述钼硫化物的一次粒子的形状优选为带状或片状,50个钼硫化物的一次粒子的形状优选为平均而言具有长度(纵)×宽度(横)=50nm~1000nm×3~100nm的范围的大小,更优选为具有100nm~500nm×5~50nm的范围的大小,特别优选为具有150nm~400nm×10~20nm的范围的大小。所述钼硫化物的一次粒子的形状优选为具有厚度为1nm~40nm的范围的大小,更优选为具有3nm~20nm的范围的大小,特别优选为具有5nm~10nm的范围的大小。此处,所谓片状是指薄层形状。另外,所谓带状是指长的薄层形状。通过为绳状、带状或片状,可增大硫化钼粉体的比表面积,可使氧还原反应(ORR)活性优异。此处,所谓绳状是指细长的形状。所述钼硫化物的一次粒子的纵横比、即(长度(纵))/(宽度(横))的值以50个的平均计优选为1.2~1200,更优选为2~800,进而优选为5~400,特别优选为10~200。

[0096] 通过所述硫化钼粒子的一次粒子的形状为纵横比大的绳状、带状或片状而非单纯的球状,吸附重金属的地点增加,对重金属的吸附性能优异,特别是对铅、汞、银及金等重金属的吸附性能显著提高。

[0097] 本实施方式的硫化钼粉体的通过BET法所测定的比表面积优选为10m^2/g以上,更优选为30m^2/g以上,特别优选为40m^2/g以上。本实施方式的硫化钼粉体的比表面积越大,越可使氧还原反应(ORR)活性优异。本实施方式的硫化钼粉体的通过BET法所测定的比表面积可为300m^2/g以下,也可为200m^2/g以下,也可为100m^2/g以下。

[0098] 构成本实施方式的硫化钼粉体的硫化钼粒子的通过动态光散射式粒径分布测定装置而求出的中值粒径D_{50}优选为10nm~1000nm。就表面积大、与硫的反应性的方面而言,优选为600nm以下,更优选为500nm以下,特别优选为400nm以下。构成本实施方式的硫化钼粉体的硫化钼粒子的中值粒径D_{50}可为10nm以上,也可为20nm以上,也可为40nm以上。

[0099] 在本实施方式的硫化钼粉体的由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱所得的径向分布函数中,起因于Mo-S的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)优选为大于1.0,更优选为1.1以上,特别优选为1.2以上。

[0100] 本实施方式的硫化钼粉体向MoS_2的转化率R_C优选为70%以上,更优选为80%以上,特别优选为90%以上。

[0101] 本实施方式的硫化钼粉体通过向MoS_2的转化率R_C大,可使氧还原反应(ORR)活性优异。

[0102] 硫化钼粉体向MoS_2的转化率R_C可根据通过对硫化钼粉体进行X射线衍射(XRD)测定而获得的光谱数据,通过参考强度比(Reference Intensity Ratio,RIR)法来求出。可使用硫化钼(MoS_2)的RIR值K_A及归属于硫化钼(MOS_2)的(002)面或(003)面的$2\theta=14.4°\pm0.5°$附近的峰值的积分强度I_A、以及各氧化钼(作为原料的MoO_3、及作为反应中间体的Mo_9O_{25}、Mo_4O_{11}、MoO_2等)的RIR值K_B及各氧化钼(作为原料的MoO_3、及作为反应中间体的Mo_9O_{25}、Mo_4O_{11}、MoO_2等)的最强线峰值的积分强度I_B,由下式(1)求出向MoS_2的转化率R_C。

[0103] $$R_C(\%)=(I_A/K_A)/(\Sigma(I_B/K_B))\times100\cdots(1)$$

[0104] 此处,RIR值可分别使用无机晶体结构数据库(inorganic crystal structure database,ICSD数据库)中记载的值,分析时可使用综合粉末X射线分析软件(PDXL)(理学(Rigaku)公司制造)。

[0105] 本发明的硫化钼粉体具有以下方面。

[0106] “1”一种硫化钼粉体,包含二硫化钼的3R晶体结构。

[0107] “2”根据所述“1”所记载的硫化钼粉体,其是包含二硫化钼的2H晶体结构及3R晶体结构的硫化钼粉体,

[0108] 在由使用Cu-Kα射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)所得的光谱中,39.5°附近的峰值及49.5°附近的峰值均包含2H晶体结构及3R晶体结构的合成峰值,半值宽为1°以上。

[0109] “3”根据所述“1”或“2”所记载的硫化钼粉体,其中通过BET法所测定的比表面积为$10m^2/g$以上,优选为$30m^2/g$以上,更优选为$40m^2/g$以上。

[0110] “4”根据所述“1”至“3”中任一项所记载的硫化钼粉体,其中通过动态光散射式粒径分布测定装置而求出的中值粒径D_{50}为10nm~1000nm,优选为10nm以上且600nm以下,更优选为20nm以上且500nm以下,进而优选为40nm以上且400nm以下。

[0111] “5”根据所述“1”至“4”中任一项所记载的硫化钼粉体,其中在由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱所得的径向分布函数中,起因于Mo-S的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)大于1.0,优选为1.1以上,更优选为1.2以上。

[0112] “6”根据所述“1”至“5”中任一项所记载的硫化钼粉体,其中构成所述硫化钼粉体的硫化钼粒子的一次粒子的形状为绳状、带状或片状。

[0113] “7”根据所述“1”至“6”中任一项所记载的硫化钼粉体,其中构成所述硫化钼粉体的硫化钼粒子的一次粒子的纵横比的平均为1.2~1200,优选为2~800,更优选为5~400,进而优选为10~200。

[0114] “8”根据所述“1”至“7”中任一项所记载的硫化钼粉体,其中所述硫化钼粉体向MoS_2的转化率R_C为70%以上,优选为80%以上,更优选为90%以上。

[0115] <<氧还原催化剂>>

[0116] 所述硫化钼粉体可优选地用作氧还原催化剂。另外,所述硫化钼粉体也可与导电性高的碳或金属复合而用作氧还原催化剂。

[0117] 本发明的氧还原催化剂具有以下方面。

[0118] “11”一种氧还原催化剂,包含根据所述“1”至“8”中任一项所记载的硫化钼粉体。

[0119] ＜＜催化剂墨水＞＞

[0120] 本实施方式的催化剂墨水含有所述氧还原催化剂、高分子电解质及溶剂。

[0121] 作为高分子电解质,可使用燃料电池用催化剂层中通常使用的物质。具体而言,可列举:具有磺酸基的全氟碳聚合物(例如,纳菲(Nafion)(注册商标))、具有磺酸基的烃系高分子化合物、掺杂有磷酸等无机酸的高分子化合物、一部分经质子传导性官能基取代的有机/无机混合聚合物(hybrid polymer)、高分子基质中含浸有磷酸溶液或硫酸溶液的质子传导体等。

[0122] 作为溶剂,只要可使氧还原催化剂及高分子电解质分散,可涂布于作用电极用基材而形成催化剂层,则并无限定。作为所述溶剂,优选为含有1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、1-己醇、2-己醇、1-庚醇、2-庚醇等醇。

[0123] 本发明的催化剂墨水具有以下方面。

[0124] “21”一种催化剂墨水,含有包含根据所述“1”至“8”中任一项所记载的硫化钼粉体的氧还原催化剂、高分子电解质及溶剂。

[0125] ＜＜硫化钼粉体的制造方法＞＞

[0126] 本实施方式的制造方法是所述硫化钼粉体的制造方法,包括:对三氧化钼粉体,在存在硫源的条件下,以温度200℃～1000℃进行加热,所述三氧化钼粉体含有包含三氧化钼的β晶体结构的一次粒子的集合体。

[0127] 本实施方式的硫化钼粉体的制造方法中使用的三氧化钼粉体含有包含三氧化钼的β晶体结构的一次粒子的集合体。与仅包含α晶体作为晶体结构的现有的三氧化钼粉体相比,所述三氧化钼粉体与硫的反应性良好,且由于包含三氧化钼的β晶体结构,因此在与硫源的反应中,可增大向MoS_2的转化率R_C。

[0128] 三氧化钼的β晶体结构可通过在由使用Cu-Kα射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)所得的光谱中,归属于MoO_3的β晶体的(011)面的(2θ:23.01°附近、No.86426(无机晶体结构数据库,ICSD))的峰值的存在来确认。三氧化钼的α晶体结构可通过MoO_3的α晶体的(021)面(2θ:27.32°附近、No.166363(无机晶体结构数据库,ICSD))的峰值的存在来确认。

[0129] 作为硫源,例如可列举硫、硫化氢等,这些可单独使用,也可并用两种。

[0130] 本实施方式的制造方法也可包括:对三氧化钼粉体,在不存在硫源的条件下,以温度100℃～800℃进行加热,继而,在存在硫源的条件下,以温度200℃～1000℃进行加热,所述三氧化钼粉体含有包含三氧化钼的β晶体结构的一次粒子的集合体。

[0131] 存在硫源的条件下的加热时间只要是硫化反应充分进行的时间即可,可为1h～20h,也可为2h～15h,也可为3h～10h。

[0132] 在本实施方式的制造方法中,所述三氧化钼粉体的一次粒子的平均粒径优选为5nm～1000nm。

[0133] 三氧化钼粉体的一次粒子的平均粒径是指利用扫描式电子显微镜(Scanning Electron Microscope,SEM)拍摄三氧化钼粉体,对二维图像上的构成凝聚体的最小单位的粒子(即一次粒子),测量其长径(观察到的最长部分的费雷特直径(Feret's Diameter))及短径(相对于其最长部分的费雷特直径,垂直方向的短的费雷特直径),将其平均值作为一次粒径时,随机选择的50个一次粒子的一次粒径的平均值。

[0134] 在本实施方式的硫化钼粉体的制造方法中,所述硫源的S量相对于所述三氧化钼

粉体的MoO_3量的装入比优选为硫化反应充分进行的条件。相对于所述三氧化钼粉体的MoO_3量100摩尔%,所述硫源的S量优选为500摩尔%以上,优选为600摩尔%以上,优选为700摩尔%以上。相对于所述三氧化钼粉体的MoO_3量100摩尔%,所述硫源的S量可为3000摩尔%以下,也可为2000摩尔%以下,也可为1500摩尔%以下。

[0135] 在本实施方式的制造方法中,存在所述硫源的条件下的加热温度只要是硫化反应充分进行的温度即可,优选为320℃以上,更优选为340℃以上,特别优选为360℃以上。可为320℃~1000℃,也可为340℃~800℃,也可为360℃~600℃。

[0136] 在本实施方式的硫化钼粉体的制造方法中,所述三氧化钼粉体的一次粒子的平均粒径优选为1μm以下。就与硫的反应性的方面而言,更优选为600nm以下,进而优选为400nm以下,特别优选为200nm以下。所述三氧化钼粉体的一次粒子的平均粒径可为10nm以上,也可为20nm以上,也可为40nm以上。

[0137] 在本实施方式的硫化钼粉体的制造方法中,所述三氧化钼粉体优选为通过荧光X射线(XRF)所测定的MoO_3的含有比例为99.6%以上,由此,可增大向MoS_2的转化率R_C,可获得纯度高、无生成源自杂质的硫化物之虞的保存稳定性良好的硫化钼。

[0138] 在本实施方式的硫化钼粉体的制造方法中,所述三氧化钼粉体优选为在由使用Cu-Kα射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)所得的光谱中,归属于MoO_3的β晶体的(011)面的峰值强度与归属于MoO_3的α晶体的(021)面的峰值强度的比(β(011)/α(021))为0.1以上。

[0139] 归属于MoO_3的β晶体的(011)面的峰值强度、及归属于MoO_3的α晶体的(021)面的峰值强度分别读取峰值的最大强度,求出所述比(β(011)/α(021))。

[0140] 在所述三氧化钼粉体中,所述比(β(011)/α(021))优选为0.1~10.0,更优选为0.2~10.0,特别优选为0.4~10.0。

[0141] 所述三氧化钼粉体优选为通过BET法所测定的比表面积为$10m^2/g$~$100m^2/g$。

[0142] 在所述三氧化钼粉体中,就与硫的反应性变得良好而言,所述比表面积优选为$10m^2/g$以上,优选为$20m^2/g$以上,优选为$30m^2/g$以上。在所述三氧化钼粉体中,就制造变得容易而言,优选为$100m^2/g$以下,也可为$90m^2/g$以下,也可为$80m^2/g$以下。

[0143] 所述三氧化钼粉体优选为在由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱所得的径向分布函数中,起因于Mo-O的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)大于1.1。

[0144] 起因于Mo-O的峰值的强度I、及起因于Mo-Mo的峰值强度II分别读取峰值的最大强度,求出所述比(I/II)。认为所述比(I/II)是在三氧化钼粉体中获得MoO_3的β晶体结构的标准,所述比(I/II)越大,与硫的反应性越优异。

[0145] 在所述三氧化钼粉体中,所述比(I/II)优选为1.1~5.0,也可为1.2~4.0,也可为1.2~3.0。

[0146] (三氧化钼粉体的制造方法)

[0147] 所述三氧化钼粉体可通过使氧化钼前体化合物气化而形成三氧化钼蒸气,且冷却所述三氧化钼蒸气来制造。

[0148] 所述三氧化钼粉体的制造方法优选为包括:煅烧包含氧化钼前体化合物及除所述氧化钼前体化合物以外的金属化合物的原料混合物,使所述氧化钼前体化合物气化而形成

三氧化钼蒸气,且所述金属化合物相对于所述原料混合物100质量%的比例以氧化物换算计为70质量%以下。

[0149] 所述三氧化钼粉体的制造方法可使用图1所示的制造装置1适当地实施。

[0150] 图1是所述三氧化钼粉体的制造中使用的装置的一例的概略图。制造装置1包括:煅烧炉2,煅烧氧化钼前体化合物或所述原料混合物,使所述氧化钼前体化合物气化;十字(交叉)型的冷却配管3,其与所述煅烧炉2连接,使通过所述煅烧而气化的三氧化钼蒸气粉体化;以及回收机4,其是回收于所述冷却配管3中粉体化的三氧化钼粉体的回收单元。此时,所述煅烧炉2及冷却配管3经由排气口5连接。另外,所述冷却配管3在左端部在外部气体吸气口(未图示)配置有开度调整风门6,在上端部配置有观察窗7。在回收机4连接有作为第一送风单元的排风装置8。通过所述排风装置8排风,而对回收机4及冷却配管3进行抽吸,将外部气体自冷却配管3所具有的开度调整风门6送风至冷却配管3。即,通过排风装置8发挥抽吸功能,从而被动地在冷却配管3产生送风。再者,制造装置1也可具有外部冷却装置9,由此能够任意地控制自煅烧炉2产生的三氧化钼蒸气的冷却条件。

[0151] 通过开度调整风门6,自外部气体吸气口取入空气,在空气环境下冷却在煅烧炉2中气化的三氧化钼蒸气,制成三氧化钼粉体,由此可使所述比(I/II)大于1.1,在三氧化钼粉体中容易获得MoO_3的β晶体结构。在使用液态氮冷却三氧化钼蒸气等情况下,氮环境下的氧浓度低的状态下的三氧化钼蒸气的冷却容易增加氧缺陷密度,降低所述比(I/II)。

[0152] 作为氧化钼前体化合物,只要是用于形成三氧化钼粉体的前体化合物则并无特别限制,所述三氧化钼粉体含有包含三氧化钼的β晶体结构的一次粒子的集合体。

[0153] 作为所述氧化钼前体化合物,只要是通过煅烧而形成三氧化钼蒸气的化合物则并无特别限制,可列举:金属钼、三氧化钼、二氧化钼、硫化钼、钼酸铵、磷钼酸($H_3PMo_{12}O_{40}$)、硅钼酸($H_4SiMo_{12}O_{40}$)、钼酸铝、钼酸硅、钼酸镁($MgMo_nO_{3n+1}$(n=1~3))、钼酸钠($Na_2Mo_nO_{3n+1}$(n=1~3))、钼酸钛、钼酸铁、钼酸钾($K_2Mo_nO_{3n+1}$(n=1~3))、钼酸锌、钼酸硼、钼酸锂($Li_2Mo_nO_{3n+1}$(n=1~3))、钼酸钴、钼酸镍、钼酸锰、钼酸铬、钼酸铯、钼酸钡、钼酸锶、钼酸钇、钼酸锆、钼酸铜等。这些氧化钼前体化合物可单独使用,也可组合使用两种以上。氧化钼前体化合物的形态并无特别限定,例如可为三氧化钼等粉体状,也可为钼酸铵水溶液那样的液体。优选为处理性且能量效率良好的粉体状。

[0154] 作为氧化钼前体化合物,优选为使用市售的α晶体的三氧化钼。另外,在使用钼酸铵作为氧化钼前体化合物的情况下,通过煅烧而转化为热力学稳定的三氧化钼,因此气化的氧化钼前体化合物成为所述三氧化钼。

[0155] 这些氧化钼前体化合物中,就容易控制所得的三氧化钼粉体的纯度、一次粒子的平均粒径、晶体结构的观点而言,优选为包含三氧化钼。

[0156] 通过煅烧包含氧化钼前体化合物及除所述氧化钼前体化合物以外的金属化合物的原料混合物,也可形成三氧化钼蒸气。

[0157] 作为所述氧化钼前体化合物以外的金属化合物,并无特别限制,可列举:铝化合物、硅化合物、钛化合物、镁化合物、钠化合物、钾化合物、锆化合物、钇化合物、锌化合物、铜化合物、铁化合物等。这些中,优选为使用铝化合物、硅化合物、钛化合物、镁化合物。

[0158] 氧化钼前体化合物与除所述氧化钼前体化合物以外的金属化合物有时会生成中间体,但即便在所述情况下,中间体也可通过煅烧而分解,使三氧化钼以热力学稳定的形态

气化。

[0159] 作为除所述氧化钼前体化合物以外的金属化合物,这些中,为了防止煅烧炉的损伤,优选为使用铝化合物,为了提高三氧化钼粉体的纯度,也可不使用除所述氧化钼前体化合物以外的金属化合物。

[0160] 作为铝化合物,可列举:氯化铝、硫酸铝、碱性乙酸铝、氢氧化铝、水铝石、拟水铝石、过渡氧化铝(γ-氧化铝、δ-氧化铝、θ-氧化铝等)、α-氧化铝、具有两种以上的结晶相的混合氧化铝等。

[0161] 在煅烧包含氧化钼前体化合物及除所述氧化钼前体化合物以外的金属化合物的原料混合物时,所述氧化钼前体化合物相对于所述原料混合物100质量%的含有比例优选为40质量%~100质量%,也可为45质量%~100质量%,也可为50质量%~100质量%。

[0162] 作为煅烧温度,也根据所使用的氧化钼前体化合物、金属化合物、及所期望的三氧化钼粉体等而不同,但通常优选为设为中间体可分解的温度。例如,在使用钼化合物作为氧化钼前体化合物、使用铝化合物作为金属化合物的情况下,就作为中间体而可形成钼酸铝而言,煅烧温度优选为500℃~1500℃,更优选为600℃~1550℃,进而优选为700℃~1600℃。

[0163] 关于煅烧时间也并无特别限制,例如可设为1min~30h,可设为10min~25h,可设为100min~20h。

[0164] 升温速度也根据所使用的氧化钼前体化合物、所述金属化合物、及所期望的三氧化钼粉体的特性等而不同,但就制造效率的观点而言,优选为0.1℃/min~100℃/min,更优选为1℃/min~50℃/min,进而优选为2℃/min~10℃/min。

[0165] 煅烧炉内的内部压力并无特别限制,可为正压也可为减压,但就将氧化钼前体化合物适当地自煅烧炉排出至冷却配管的观点而言,煅烧优选为在减压下进行。作为具体的减压度,优选为-5000Pa~-10Pa,更优选为-2000Pa~-20Pa,进而优选为-1000Pa~-50Pa。若减压度为-5000Pa以上,则不会过度要求煅烧炉的高气密性及机械强度,可降低制造成本,因此优选。另一方面,若减压度为-10Pa以下,则可防止煅烧炉的排出口处的氧化钼前体化合物的堵塞,因此优选。

[0166] 再者,于在煅烧中向煅烧炉送风气体的情况下,送风的气体的温度优选为5℃~500℃,更优选为10℃~100℃。

[0167] 另外,相对于有效容积为100L的煅烧炉,气体的送风速度优选为1L/min~500L/min,更优选为10L/min~200L/min。

[0168] 气化的三氧化钼蒸气的温度也根据所使用的氧化钼前体化合物的种类而不同,但优选为200℃~2000℃,更优选为400℃~1500℃。再者,若气化的三氧化钼蒸气的温度为2000℃以下,则通常在冷却配管中,有通过外部气体(0℃~100℃)的送风而可容易地粉体化的倾向。

[0169] 自煅烧炉排出的三氧化钼蒸气的排出速度可通过所使用的所述氧化钼前体化合物量、所述金属化合物量、煅烧炉的温度、气体向煅烧炉内的送风、煅烧炉排气口的口径来控制。虽然也根据冷却配管的冷却能力而不同,但三氧化钼蒸气自煅烧炉向冷却配管的排出速度优选为0.001g/min~100g/min,更优选为0.1g/min~50g/min。

[0170] 另外,自煅烧炉排出的气体中所含的三氧化钼蒸气的含量优选为0.01mg/L~

1000mg/L,更优选为1mg/L～500mg/L。

[0171] 其次,冷却所述三氧化钼蒸气而粉体化。

[0172] 三氧化钼蒸气的冷却通过使冷却配管处于低温来进行。此时,作为冷却方法,可列举:通过如上所述向冷却配管中送风气体进行的冷却、通过冷却配管所具有的冷却机构进行的冷却、通过外部冷却装置进行的冷却等。

[0173] 三氧化钼蒸气的冷却优选为在空气环境下进行。通过在空气环境下冷却三氧化钼蒸气,制成三氧化钼粉体,可使所述比(I/II)大于1.1,在三氧化钼粉体中,容易获得MoO_3的β晶体结构。

[0174] 冷却温度(冷却配管的温度)并无特别限制,但优选为-100℃～600℃,更优选为-50℃～400℃。

[0175] 三氧化钼蒸气的冷却速度并无特别限制,但优选为100℃/s～100000℃/s,更优选为1000℃/s～50000℃/s。再者,三氧化钼蒸气的冷却速度越快,越有获得粒径小、比表面积大的三氧化钼粉体的倾向。

[0176] 在冷却方法是通过向冷却配管中送风气体进行的冷却的情况下,送风的气体的温度优选为-100℃～300℃,更优选为-50℃～100℃。

[0177] 另外,气体的送风速度优选为0.1m^3/min～20m^3/min,更优选为1m^3/min～10m^3/min。若气体的送风速度为0.1m^3/min以上,则可实现高的冷却速度,可防止冷却配管的堵塞,因此优选。另一方面,若气体的送风速度为20m^3/min以下,则不需要高价的第一送风单元(排风机等),可降低制造成本,因此优选。

[0178] 冷却三氧化钼蒸气而获得的粉体输送至回收机中回收。

[0179] 所述三氧化钼粉体的制造方法也可将冷却所述三氧化钼蒸气而获得的粉体再次在100℃～320℃的温度下煅烧。

[0180] 即,也可将通过所述三氧化钼粉体的制造方法而获得的三氧化钼粉体再次在100℃～320℃的温度下煅烧。再次煅烧的煅烧温度可为120℃～280℃,也可为140℃～240℃。再次煅烧的煅烧时间例如可设为1min～4h,可设为10min～5h,可设为100min～6h。但是,通过再次煅烧,三氧化钼的β晶体结构的一部分消失,若在350℃以上的温度下煅烧4小时,则三氧化钼粉体中的β晶体结构消失,所述比(β(011)/α(021))成为0,与硫的反应性受损。

[0181] 本发明的硫化钼粉体的制造方法具有以下方面。

[0182] “31”一种硫化钼粉体的制造方法,制造根据所述“1”至“8”中任一项所记载的硫化钼粉体,包括:对三氧化钼粉体,在存在硫源的条件下,以温度200℃～1000℃进行加热,所述三氧化钼粉体含有包含三氧化钼的β晶体结构的一次粒子的集合体。

[0183] “32”一种硫化钼粉体的制造方法,制造根据所述“1”至“8”中任一项所记载的硫化钼粉体,包括:对三氧化钼粉体,在不存在硫源的条件下,以温度100℃～800℃进行加热,继而,在存在硫源的条件下,以温度200℃～1000℃进行加热,所述三氧化钼粉体含有包含三氧化钼的β晶体结构的一次粒子的集合体。

[0184] “33”根据所述“31”或“32”所记载的硫化钼粉体的制造方法,其中所述三氧化钼粉体的一次粒子的平均粒径为5nm～1000nm,优选为10nm以上且600nm以下,更优选为20nm以上且400nm以下,进而优选为40nm以上且200nm以下。

[0185] “34”根据所述“31”至“33”中任一项所记载的硫化钼粉体的制造方法,其中相对于

所述三氧化钼粉体的MoO_3量100摩尔%,所述硫源的S量为500摩尔%以上,优选为600摩尔%以上,更优选为700摩尔%以上。

[0186] “35”根据所述“31”至“34”中任一项所记载的硫化钼粉体的制造方法,其中存在所述硫源的条件下的加热温度为320℃以上,优选为320℃～1000℃,更优选为340℃～800℃,进而优选为360℃～600℃。

[0187] ＜＜重金属吸附剂＞＞

[0188] 本实施方式的重金属吸附剂含有硫化钼粒子,所述硫化钼粒子的通过动态光散射式粒径分布测定装置而求出的中值粒径D_{50}为10nm～1000nm。本实施方式的重金属吸附剂发挥对重金属的吸附性能大且对矿物质成分的吸附能力小的选择性吸附性能。对重金属的吸附性能大的方面认为是起因于所述硫化钼粒子的所述中值粒径D_{50}小至1000nm以下。相对于对矿物质成分的吸附能力而言对重金属的吸附性能大的所述选择性吸附性能认为是起因于例如硫化钼中的硫元素具有容易与重金属吸附的性质。

[0189] 作为本实施方式的重金属吸附剂可吸附的重金属,有铅、铁、汞、银、金、铂、钯、铜、铬、镉、钒、锰、钴、镍、锌、锡、碲、铊、钽、铀等重金属,本实施方式的重金属吸附剂对铅、汞、银及金的重金属的吸附性能特别优异。

[0190] 另外,所谓难以吸附于重金属吸附剂的矿物质成分,例如为钙、钾、钠、镁。

[0191] 本实施方式的重金属吸附剂中的硫化钼粒子的通过动态光散射式粒径分布测定装置而求出的中值粒径D_{50}为10nm～1000nm,就所述效果的方面而言,优选为600nm以下,更优选为500nm以下,特别优选为400nm以下。所述硫化钼粒子的中值粒径D_{50}可为10nm以上,也可为20nm以上,也可为40nm以上。

[0192] 本实施方式的重金属吸附剂中的硫化钼粒子优选为包含二硫化钼的3R晶体结构。通过包含3R晶体结构,硫化钼粒子的晶体的边缘部分增加,离子吸附位点增加,认为其有助于对重金属的吸附性能的进一步提高。另外,通过包含3R晶体结构,重金属中特别是铅、汞、银及金的吸附性能显著提高。推测起因是源自硫化钼粒子的纳米结构的比表面积。

[0193] 进而,本实施方式的重金属吸附剂中的硫化钼粒子优选为包含二硫化钼的2H晶体结构及3R晶体结构。通常市售的二硫化钼粒子含有许多粒径超过1μm的大小的二硫化钼粒子,而且是六方晶固体,如图4所示,作为晶体结构,仅具有2H晶体结构。与此相对,经过后述的“硫化钼粒子的制造方法”而制造的硫化钼粒子包含2H晶体结构及3R晶体结构,能够容易地将中值粒径D_{50}调整为10nm～1000nm。

[0194] 进而,本实施方式的重金属吸附剂中的硫化钼粒子优选为在由使用Cu-Kα射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)所得的光谱中,39.5°附近的峰值及49.5°附近的峰值均包含2H晶体结构及3R晶体结构的合成峰值,半值宽为1°以上。进而,所述硫化钼粒子也可包含1H晶体结构等除二硫化钼的2H晶体结构、3R晶体结构以外的晶体结构。

[0195] 所述硫化钼粒子包含亚稳结构的3R晶体结构的方面可通过以下来进行区别,即,在由使用Cu-Kα射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)所得的光谱中,39.5°附近的峰值及49.5°附近的峰值均包含2H晶体结构及3R晶体结构的合成峰值(宽峰(broad peak))。

[0196] 本实施方式的重金属吸附剂中的硫化钼粒子的通过BET法所测定的比表面积优选为$10m^2/g$以上,更优选为$30m^2/g$以上,特别优选为$40m^2/g$以上。所述硫化钼粒子的通过BET法所测定的比表面积可为$300m^2/g$以下,也可为$200m^2/g$以下,也可为$100m^2/g$以下。

[0197] 本实施方式的重金属吸附剂中的硫化钼粒子的通过BET法所测定的比表面积大至10m^2/g以上的重金属吸附剂,可增大与重金属的接触面积,因此认为对重金属的吸附性能提高。

[0198] 在本实施方式的重金属吸附剂中的硫化钼粒子的由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱所得的径向分布函数中,起因于Mo-S的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)优选为大于1.0,更优选为1.1以上,特别优选为1.2以上。

[0199] 二硫化钼的晶体结构无论是2H晶体结构抑或是3R晶体结构,由于共价键,Mo-S间的距离大致相同,因此在钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱中,起因于Mo-S的峰值的强度相同。

[0200] 另一方面,二硫化钼的2H晶体结构为六方晶(hexagonal),因此相同的六边形位于Mo原子的六边形的90°正下方,因此Mo-Mo间的距离变近,起因于Mo-Mo的峰值强度II变强。

[0201] 反之,二硫化钼的3R晶体结构为菱形晶(rhombohedral),因此并非六边形的90°正下方,而是偏离一半而存在六边形,因此Mo-Mo间的距离变远,起因于Mo-Mo的峰值强度II变弱。

[0202] 在二硫化钼的纯粹的2H晶体结构中,所述比(I/II)变小,但随着包含3R晶体结构,所述比(I/II)变大。

[0203] 3R晶体结构中,三层的各个Mo原子的六边形彼此偏离六边形的一半,因此与两层的Mo原子的六边形垂直且规则地排列的2H晶体结构相比,各层间的相互作用小,可期待容易吸附重金属。

[0204] 认为三氧化钼的存在对重金属吸附性能带来不良影响,因此本实施方式的重金属吸附剂中的硫化钼粒子向MoS_2的转化率R_C优选为70%以上,更优选为80%以上,特别优选为90%以上。

[0205] 本实施方式的重金属吸附剂中的硫化钼粒子通过向MoS_2的转化率R_C大,可使重金属吸附性能优于可副产或含有三氧化钼的其他二硫化钼原材料及其前体。

[0206] 本实施方式的重金属吸附剂中的硫化钼粒子向MoS_2的转化率R_C可与所述硫化钼粉体向MoS_2的转化率R_C同样地求出。

[0207] 本实施方式的重金属吸附剂可设为吸附、去除或回收含重金属的溶液,例如含重金属的水溶液中所含的重金属离子、重金属或重金属化合物的重金属吸附剂。另外,本实施方式的重金属吸附剂可设为吸附、去除或回收含重金属的气体中所含的重金属或重金属化合物的重金属吸附剂。

[0208] 本发明的重金属吸附剂具有以下方面。

[0209] “41”一种重金属吸附剂,其是含有硫化钼粒子的重金属吸附剂,其中所述硫化钼粒子的通过动态光散射式粒径分布测定装置而求出的中值粒径D_{50}为10nm～1000nm,优选为10nm以上且600nm以下,更优选为20nm以上且500nm以下,进而优选为40nm以上且400nm以下。

[0210] “42”根据所述“41”所记载的重金属吸附剂,其中所述硫化钼粒子的通过BET法所测定的比表面积为10m^2/g以上,优选为30m^2/g以上,更优选为40m^2/g以上。

[0211] “43”根据所述“41”或“42”所记载的重金属吸附剂,其中在所述硫化钼粒子的由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱所得的径向分布函数中,起因于Mo-S的

峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)大于1.0,优选为1.1以上,更优选为1.2以上。

[0212] “44”根据所述“41”至“43”中任一项所记载的重金属吸附剂,其中所述硫化钼粒子包含二硫化钼的3R晶体结构。

[0213] “45”根据所述“44”所记载的重金属吸附剂,其中所述硫化钼粒子包含二硫化钼的2H晶体结构及3R晶体结构,

[0214] 在所述硫化钼粒子的由使用Cu-Kα射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)所得的光谱中,39.5°附近的峰值及49.5°附近的峰值均包含2H晶体结构及3R晶体结构的合成峰值,半值宽为1°以上。

[0215] “46”根据所述“44”或“45”所记载的重金属吸附剂,其中所述硫化钼粒子的一次粒子的形状为绳状、带状或片状。

[0216] “47”根据所述“44”至“46”中任一项所记载的重金属吸附剂,其中所述硫化钼粒子的一次粒子的纵横比的平均为1.2～1200,优选为2～800,更优选为5～400,进而优选为10～200。

[0217] “48”根据所述“44”至“47”中任一项所记载的重金属吸附剂,其中所述硫化钼粒子向MoS_2的转化率R_C为70％以上,优选为80％以上,更优选为90％以上。

[0218] (重金属吸附剂中的硫化钼粒子的制造方法)

[0219] 本实施方式的重金属吸附剂中的硫化钼粒子例如可通过在存在硫源的条件下,以温度200℃～1000℃加热一次粒子的平均粒径为5nm～1000nm的三氧化钼粒子来制造。

[0220] 三氧化钼粒子的一次粒子的平均粒径是指利用扫描式电子显微镜(SEM)拍摄三氧化钼粒子,对于构成二维图像上的凝聚体的最小单位的粒子(即一次粒子),测量其长径(观察到的最长部分的费雷特直径)及短径(相对于其最长部分的费雷特直径,垂直方向的短的费雷特直径),将其平均值作为一次粒径时,随机选择的50个一次粒子的一次粒径的平均值。

[0221] 本实施方式的重金属吸附剂中的硫化钼粒子的制造中使用的三氧化钼粒子优选为含有包含三氧化钼的β晶体结构的一次粒子的集合体。作为所述三氧化钼粒子,优选为使用在所述硫化钼粉体的制造方法中使用的三氧化钼粉体。

[0222] 本实施方式的重金属吸附剂中的硫化钼粒子可通过与所述硫化钼粉体的制造方法中的说明相同的方法,由所述三氧化钼粉体制造。

[0223] 通过所述三氧化钼粉体的制造方法,可制造适合于制造本实施方式的重金属吸附剂中的硫化钼粒子的三氧化钼粒子。

[0224] ＜＜光热转化材料＞＞

[0225] 本实施方式的光热转化材料包含含有硫化钼粒子的材料,通过吸收光能而发热。本实施方式的光热转化材料含有硫化钼粒子,因此相较于氮化钛、碳黑等已知的光吸收粒子,光吸收性能格外优异。本实施方式的光热转化材料具有特别高的太阳光能量吸收性能。

[0226] 本实施方式的光热转化材料可为包含硫化钼粒子的材料,也可为硫化钼粒子分散于液体中的形态的材料,也可为硫化钼粒子担载于载体的形态的材料。

[0227] 以下,详细说明硫化钼粒子分散于液体中的形态的材料。再者,本发明并不仅仅限定于以下所示的实施方式。

[0228] ＜光吸收流体＞

[0229] 本实施方式的光热转化材料中,含有所述硫化钼粒子的材料是含有液体及分散于所述液体中的硫化钼粒子的光吸收流体。

[0230] 本实施方式的光热转化材料中,所述液体的主成分可为水。所谓液体的主成分为水是指水在液体中所占的比例为50质量％以上。水在所述液体中所占的比例优选为50质量％以上,更优选为70质量％以上,进而优选为90质量％以上。

[0231] 就与未分散硫化钼粒子的液体相比,发挥显著的光吸收性能的方面而言,本实施方式的光热转化材料中,相对于所述光热转化材料,优选为含有0.01质量％以上的所述硫化钼粒子,更优选为含有0.05质量％以上,进而优选为含有0.1质量％以上。本实施方式的光热转化材料中,相对于所述光吸收流体,可含有5.0质量％以下的所述硫化钼粒子,也可含有1.0质量％以下,也可含有0.5质量％以下。本实施方式的光热转化材料中,相对于所述光吸收流体,优选为含有0.01质量％以上且5.0质量％以下的所述硫化钼粒子,更优选为含有0.05质量％以上且1.0质量％以下,进而优选为含有0.1质量％以上且0.5质量％以下。

[0232] 本实施方式的光热转化材料吸收照射到的光能。本实施方式的光热转化材料含有硫化钼粒子,因此相较于氮化钛、碳黑等已知的光吸收粒子,光吸收性能格外优异。本实施方式的光热转化材料具有特别高的太阳光能量吸收性能。

[0233] 本实施方式的光热转化材料不需要另外的光吸收、发热用的构件,光热转化材料自身可高效率地吸收光能,并以热能的形式蓄积。因此,例如可利用将本实施方式的光热转化材料在太阳光照射下流入至透明的管等透明流路的简单的装置结构,高效率地收集太阳能。

[0234] (硫化钼粒子)

[0235] 作为本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子,可使用市售的硫化钼粒子。相较于现有的光吸收剂,硫化钼粒子对于太阳光能量高的波长部(500nm～700nm),与其他物质相比特别优选地吸收。本实施方式的光热转化材料通过使硫化钼粒子纳米化,可更高效率地吸收光能,并以热能的形式蓄积。

[0236] 具体而言,本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子的通过动态光散射式粒径分布测定装置而求出的中值粒径D_{50}(以下有时简称为“中值粒径D_{50}”)优选为10nm～1000nm。就表面积大、光吸收性能优异的方面而言,优选为600nm以下,更优选为500nm以下,特别优选为400nm以下。本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子的中值粒径D_{50}可为10nm以上,也可为20nm以上,也可为40nm以上。

[0237] 本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子的通过BET法所测定的比表面积优选为10m^2/g以上,更优选为30m^2/g以上,特别优选为40m^2/g以上。本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子的比表面积越大,越可使光吸收性能优异。本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子的通过BET法所测定的比表面积可为300m^2/g以下,也可为200m^2/g以下,也可为100m^2/g以下。

[0238] 在本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子的由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱所得的径向分布函数中,起因于Mo-S的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)优选为大于1.0,更优选为1.1以上,特别优选为1.2以上。

[0239] 本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子包含二硫化钼的3R晶体结构。

[0240] 另外,本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子优选为包含二硫化钼的2H晶体结构及3R晶体结构,在由使用Cu-Kα射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)所得的光谱中,39.5°附近的峰值及49.5°附近的峰值均包含2H晶体结构及3R晶体结构的合成峰值,半值宽为1°以上。进而,硫化钼粒子也可包含1H晶体结构等除二硫化钼的2H晶体结构、3R晶体结构以外的晶体结构。

[0241] 本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子包含亚稳结构的3R晶体结构,因此认为光吸收性能更优异。通常市售的二硫化钼粒子是2H晶体结构的硫化钼,与此相对,本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子包含亚稳结构的3R晶体结构,所述方面可通过以下来进行区别,即,在由使用Cu-Kα射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)所得的光谱中,39.5°附近的峰值及49.5°附近的峰值均包含2H晶体结构及3R晶体结构的合成峰值。

[0242] 在本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子中,关于利用透射电子显微镜(TEM)进行拍摄时的二维图像中的钼硫化物的形状,目视观察或图像照片中可为粒子状、球状、板状、针状、带状或绳状,这些形状也可组合包含。所述钼硫化物的形状优选为绳状,50个钼硫化物的一次粒子的形状优选为平均而言具有长度(纵)×宽度(横)=50nm~1000nm×3~100nm的范围的大小,更优选为具有100nm~500nm×5~50nm的范围的大小,特别优选为具有150nm~400nm×10~20nm的范围的大小。通过为绳状,可增大硫化钼粒子的比表面积。此处,所谓绳状是指细长的形状。钼硫化物的一次粒子的纵横比、即(长度(纵))/(宽度(横))的值以50个的平均计优选为1.2~1200,更优选为2~800,进而优选为5~400,特别优选为10~200。

[0243] 本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子向MoS_2的转化率R_C优选为70%以上,更优选为80%以上,特别优选为90%以上。

[0244] 本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子通过向MoS_2的转化率R_C大,可使光吸收性能优异。

[0245] 本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子向MoS_2的转化率R_C可与所述硫化钼粉体向MoS_2的转化率R_C同样地求出。

[0246] (光热转化材料中的硫化钼粒子的制造方法)

[0247] 本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子可通过在存在硫源的条件下,以温度200℃~1000℃加热三氧化钼粒子来制造,所述三氧化钼粒子含有包含三氧化钼的β晶体结构的一次粒子的集合体。

[0248] 本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子的制造中使用的三氧化钼粒子优选为含有包含三氧化钼的β晶体结构的一次粒子的集合体。作为所述三氧化钼粒子,优选为使用在所述硫化钼粉体的制造方法中使用的三氧化钼粉体。

[0249] 本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子可通过与所述硫化钼粉体的制造方法中的说明相同的方法,由所述三氧化钼粉体制造。

[0250] 通过所述三氧化钼粉体的制造方法,可制造适合于制造本实施方式的光热转化材料中的硫化钼粒子的三氧化钼粒子。

[0251] 本发明的光热转化材料具有以下方面。

[0252] “51”一种光热转化材料,包含含有硫化钼粒子的材料,通过吸收光能而发热。

[0253] “52”根据所述“51”所记载的光热转化材料,其中所述硫化钼粒子的通过动态光散

射式粒径分布测定装置而求出的中值粒径D_{50}为10nm～1000nm,优选为10nm以上且600nm以下,更优选为20nm以上且500nm以下,进而优选为40nm以上且400nm以下。

[0254] “53”根据所述“51”或“52”所记载的光热转化材料,其中所述硫化钼粒子的通过BET法所测定的比表面积为10m^2/g以上,优选为30m^2/g以上,更优选为40m^2/g以上。

[0255] “54”根据所述“51”至“53”中任一项所记载的光热转化材料,其中在所述硫化钼粒子的由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱所得的径向分布函数中,起因于Mo-S的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)大于1.0,优选为1.1以上,更优选为1.2以上。

[0256] “55”根据所述“51”至“54”中任一项所记载的光热转化材料,其中所述硫化钼粒子包含二硫化钼的3R晶体结构。

[0257] “56”根据所述“55”所记载的光热转化材料,其中所述硫化钼粒子包含二硫化钼的2H晶体结构及3R晶体结构,

[0258] 在所述硫化钼粒子的由使用Cu-Kα射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)所得的光谱中,39.5°附近的峰值及49.5°附近的峰值均包含2H晶体结构及3R晶体结构的合成峰值,半值宽为1°以上。

[0259] “57”根据所述“55”或“56”所记载的光热转化材料,其中所述硫化钼粒子的一次粒子的形状为绳状、带状或片状。

[0260] “58”根据所述“55”至“57”中任一项所记载的光热转化材料,其中所述硫化钼粒子的一次粒子的纵横比的平均为1.2～1200,优选为2～800,更优选为5～400,进而优选为10～200。

[0261] “59”根据所述“55”至“58”中任一项所记载的光热转化材料,其中所述硫化钼粒子向MoS_2的转化率R_C为70％以上,优选为80％以上,更优选为90％以上。

[0262] “60”根据所述“51”至“59”中任一项所记载的光热转化材料,其中含有所述硫化钼粒子的材料是含有液体及分散于所述液体中的硫化钼粒子的光吸收流体。

[0263] “61”根据所述“60”所记载的光热转化材料,其中所述液体的主成分为水。

[0264] “62”根据所述“60”或“61”所记载的光热转化材料,其中相对于所述光吸收流体,含有0.01质量％以上的所述硫化钼粒子。

[0265] ＜＜蒸馏方法＞＞

[0266] 本实施方式的蒸馏方法通过对所述光热转化材料的光吸收流体照射太阳光进行加热而使所述液体蒸发。

[0267] 此时,并非光热转化材料整体均匀地发热,作为光吸收流体中所占的体积,认为是极少的各个硫化钼粒子极其局部地发热而成为高温。因此,即便光吸收流体整体的温度低于分散有硫化钼粒子的液体的沸点,也自所述区域产生液体的蒸气。所产生的蒸气的一部分在凝结之前到达光吸收流体表面,释放至光吸收流体的外部。即,通过对所述光吸收流体照射太阳光进行加热,与对所述液体单独照射太阳光进行加热的情况相比,可更大量地产生所述液体的蒸气。因此,本实施方式的蒸馏方法能够以较之前更低的温度短时间蒸馏,太阳光的能量利用效率提高。

[0268] 在本实施方式的蒸馏方法中,通过使硫化钼粒子纳米化,可更高效率地吸收光能,发挥更优异的液体蒸气产生效果。具体而言,可采用所述光热转化材料中说明的实施形式。

[0269] 本实施方式的蒸馏方法可与之前相比,以低温进行海水或污水的蒸馏等通过产生蒸气来浓缩或去除溶液中的特定成分的处理。本申请说明书中,这些处理均包含于蒸馏中。可改善此种蒸馏的能量利用效率。再者,可仅自太阳光供给用于蒸馏的热能,或者也可自其他热源供给一部分热能。例如,也可主要利用来自其他热源的热将蒸馏对象的液体加热至蒸馏温度,太阳光用作用于维持蒸馏的主要能源。

[0270] 本发明的蒸馏方法具有以下方面。

[0271] "71"一种蒸馏方法,通过对根据所述"60"至"62"中任一项所记载的光热转化材料照射太阳光进行加热,而使所述液体蒸发。

[0272] 实施例

[0273] 接下来示出实施例来更详细地说明本发明,但本发明并不限定于以下的实施例。

[0274] [三氧化钼粉体的一次粒子的平均粒径的测定方法]

[0275] 利用扫描式电子显微镜(SEM)拍摄构成三氧化钼粉体的三氧化钼粒子。对二维图像上的构成凝聚体的最小单位的粒子(即一次粒子),测量其长径(观察到的最长部分的费雷特直径)及短径(相对于其最长部分的费雷特直径,垂直方向的短的费雷特直径),将其平均值作为一次粒径。对随机选择的50个一次粒子进行同样的操作,根据所述一次粒子的一次粒径的平均值,算出一次粒子的平均粒径。

[0276] [三氧化钼的纯度测定:XRF分析]

[0277] 使用荧光X射线分析装置普利莫斯(Primus)IV(理学股份有限公司制造),将回收的三氧化钼粉体的试样约70mg取至滤纸上,盖上聚丙烯(polypropylene,PP)膜进行组成分析。通过对根据XRF分析结果求出的钼量进行相对于三氧化钼粉体100质量%的三氧化钼换算(质量%)而求出。

[0278] [晶体结构分析:XRD法]

[0279] 将回收的三氧化钼粉体或其硫化物的试样填充至深度0.5mm的测定试样用支架,并将其置于广角X射线衍射(XRD)装置(理学股份有限公司制造的奥提马(Ultima)IV),在Cu/Kα射线、40kV/40mA、扫描速度2°/min、扫描范围10°以上且70°以下的条件下进行测定。

[0280] [比表面积测定:BET法]

[0281] 对三氧化钼粉体或硫化钼粉体的试样,利用比表面积计(麦奇克拜尔(MicrotracBEL)制造,拜尔索普迷你(BELSORP-mini))进行测定,通过BET法算出根据氮气的吸附量所测定的每1g试样的表面积作为比表面积(m^2/g)。

[0282] [向MoS_2的转化率R_C]

[0283] 对黑色粉末的硫化钼粉体进行X射线衍射(XRD)测定。接下来,通过RIR(参考强度比)法,使用硫化钼(MoS_2)的RIR值K_A及归属于硫化钼(MOS_2)的(002)面或(003)面的$2\theta=14.4°\pm0.5°$附近的峰值的积分强度I_A、以及各氧化钼(作为原料的MoO_3、及作为反应中间体的Mo_9O_{25}、Mo_4O_{11}、MoO_2等)的RIR值K_B及各氧化钼(作为原料的MoO_3、及作为反应中间体的Mo_9O_{25}、Mo_4O_{11}、MoO_2等)的最强线峰值的积分强度I_B,由下式(1)求出向MoS_2的转化率R_C。

[0284] $$R_C(\%)=(I_A/K_A)/(\Sigma(I_B/K_B))\times100\cdots(1)$$

[0285] 此处,RIR值分别使用无机晶体结构数据库(ICSD)中记载的值,分析时使用综合粉末X射线分析软件(PDXL)(理学公司制造)。

[0286] [延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)测定]

[0287] 利用研钵将硫化钼粉末36.45mg与氮化硼333.0mg混合。量取所述混合物123.15mg,压缩成形为φ8mm的锭剂,获得测定样品。使用所述测定样品,利用爱知县同步加速器光中心(Aichi Synchrotron Light Center)的BL5S1,通过透射法测定延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)。分析中使用阿西娜(Athena)(网际网络<全球资源定址器(uniform resource locator,URL):https://bruceravel.github.io/demeter/>)。

[0288] [构成硫化钼粉体的硫化钼粒子的中值粒径D_{50}的测定]

[0289] 向丙酮20cc中添加硫化钼粉末0.1g,在冰浴中实施4小时超声波处理后,进而利用丙酮,适当调整为动态光散射式粒径分布测定装置(麦奇克拜尔(MicrotracBEL)制造的纳诺特克波II(Nanotrac WaveII))的可测定范围的浓度,获得测定样品。使用所述测定样品,利用动态光散射式粒径分布测定装置(麦奇克拜尔(MicrotracBEL)制造的Nanotrac WaveII)测定粒径0.0001μm~10μm的范围的粒径分布,算出中值粒径D_{50}。

[0290] 其中,对于中值粒径D_{50}超过10μm者(比较例1、比较例2),同样地调整溶液,通过激光衍射式粒度分布测定装置(岛津制作所制造的SALD-7000)测定粒径0.015μm~500μm的范围的粒径分布,算出中值粒径D_{50}。

[0291] [硫化钼粉体的粒子形状观察方法]

[0292] 利用透射电子显微镜(日本电子(JEOL)的JEM1400)拍摄构成硫化钼粉体的硫化钼粒子,观察二维图像的视野内的50个一次粒子,判断是否包含绳状、带状或片状。

[0293] <实施例1>

[0294] (包含β晶体结构的三氧化钼粉体的制造)

[0295] 将过渡氧化铝(和光纯药工业股份有限公司制造,活性氧化铝,平均粒径45μm)1kg与三氧化钼(太阳矿工股份有限公司制造)1kg混合,继而装入至匣钵中,利用图1所示的制造装置1中的煅烧炉2,以温度1100℃煅烧10小时。煅烧中,自煅烧炉2的侧面及下面导入外部气体(送风速度:50L/min,外部气体温度:25℃)。三氧化钼在煅烧炉2内蒸发后,在回收机4附近冷却,以粒子形式析出。作为煅烧炉2,使用辊道窑(roller hearth kiln,RHK)模拟器(则武股份有限公司(Noritake Company Limited)制造),作为回收机4,使用VF-5N集尘器(安满能(Amano)股份有限公司制造)。

[0296] 煅烧后,自匣钵中取出1.0kg的为蓝色粉体的氧化铝、及利用回收机4回收的三氧化钼粉体0.85kg。回收的三氧化钼粉体的一次粒子的平均粒径为80nm,通过荧光X射线(XRF)测定,可确认到三氧化钼的纯度为99.7%。所述三氧化钼粉体的通过BET法所测定的比表面积(SA)为44.0m^2/g。

[0297] 另外,测定所述三氧化钼粉体的X射线衍射(XRD)。将X射线衍射图案的结果与三氧化钼的α晶体的标准图案及β晶体的标准图案一并示于图2中。观察到归属于MoO_3的α晶体的峰值与归属于MoO_3的β晶体的峰值,未观察到其他峰值。继而求出β晶体的(011)面(2θ:23.01°附近、No.86426(无机晶体结构数据库(ICSD)))与α晶体的(021)面(2θ:27.32°附近、No.166363(无机晶体结构数据库(ICSD)))的峰值强度比(β(011)/α(021)),结果β(011)/α(021)为5.2。

[0298] (硫化钼粉体的制造)

[0299] 利用研钵将所述三氧化钼粉体32.76mg与氮化硼333.0mg混合。量取所述混合物121.92mg,压缩成形为φ8mm的锭剂,测定延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)。将钼的K吸收端

的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱示于图6中。在由所述光谱所得的径向分布函数中,起因于Mo-O的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)为2.0。

[0300] 在磁性坩埚中,以粉末变得均匀的方式利用搅拌棒将所述三氧化钼粉体1.00g与硫粉末(关东化学股份有限公司制造)1.57g混合,在氮环境下,以500℃进行4小时的煅烧,获得黑色粉末。此处,相对于所述三氧化钼粉体的MoO_3量100摩尔%,所述硫粉末的S量为705摩尔%。将所述黑色粉末(实施例1的硫化钼粉体)的X射线衍射(XRD)图案的结果与无机晶体结构数据库(ICSD)中记载的二硫化钼(MoS_2)的3R晶体结构的衍射图案、二硫化钼(MoS_2)的2H晶体结构的衍射图案及二氧化钼(MoO_2)的衍射图案一并示于图3中。二氧化钼(MoO_2)为反应中间体。

[0301] 图3的X射线衍射(XRD)图案中,仅检测出归属于二硫化钼(MoS_2)的峰值,未看到不归属于二硫化钼(MoS_2)的峰值。即,未观察到作为副产物的二氧化钼(MoO_2)等的反应中间体峰值,仅观察到归属于二硫化钼(MoS_2)的峰值,据此可确认到实施例1的硫化钼粉体向MoS_2的转化率为99%以上,与硫的反应迅速进行。

[0302] 通过X射线衍射(XRD)对所述实施例1的硫化钼粉体进行晶体结构分析,结果确认到包含2H晶体结构及3R晶体结构。39.5°附近的峰值、49.5°附近的峰值的半值宽分别扩大至2.36°、3.71°。

[0303] 通过BET法测定实施例1的硫化钼粉体的比表面积,结果为67.8m^2/g。

[0304] 通过动态光散射式粒径分布测定装置测量实施例1的硫化钼粉体的粒径分布,求出中值粒径D_{50},结果为170nm。

[0305] 将实施例1的硫化钼粉体的TEM图像示于图7中。可观察到包含大量长度为约200nm、宽度为约10nm的带状或片状的钼硫化物。

[0306] [氧还原反应(ORR)活性]

[0307] 利用超纯水:1-丙醇的质量比为1:1的混合溶剂稀释5%纳菲(Nafion)(注册商标)分散液(富士胶片和光纯药股份有限公司制造,DE520 CS型),制备1wt%纳菲(Nafion)(注册商标)。

[0308] 在100μL的1-己醇及4.1μL的1wt%纳菲(Nafion)(注册商标)的混合溶液中加入实施例1的硫化钼粉体2.0mg,利用超声波处理使其分散,由此制备催化剂墨水。

[0309] 接着,使用玻璃碳棒(glassy carbon rod)(东海碳公司制造,φ5mm×10mm)作为作用电极用基材,在玻璃碳棒上涂布5.0μL的分散液(催化剂墨水),在60℃下干燥1小时,由此制作具有包含实施例1的硫化钼粉体的催化剂层的作用电极。玻璃碳棒上担载的硫化钼量为0.1186mg。

[0310] 电化学测定中使用米克拉伯(MICLAB)股份有限公司制造的三电极式电池、及东方技研股份有限公司制造的恒电位器(potentiostat),电解液使用0.1M的H_2SO_4,以30℃的温度进行测定。参考电极(reference electrode)使用可逆氢电极(reversible hydrogen electrode,RHE),相对电极(counter electrode)使用玻璃碳板。作为前处理,在氮环境下,以扫描速度150mV/s、0.05V~0.9V的范围进行300个循环的循环伏安法(cyclic voltammetry)。

[0311] 其后,分别在氧环境及氮环境中,以扫描速度5mV/s、0.2V~0.9V的范围进行低速扫描伏安法($O_2+4H^++4e^-=>2H_2O$)。

[0312] 根据氧环境及氮环境的电流密度的差,算出ORR电流密度(i/mAg^{-1})。将结果示于图4中。根据所述结果,求出具有包含实施例1的硫化钼粉体的催化剂层的作用电极的工作电压(vs RHE)为0.64V。

[0313] 测定实施例1的硫化钼粉体的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)。将钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱示于图9中。在由所述光谱所得的径向分布函数中,起因于Mo-S的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)为1.2。

[0314] <比较例1>

[0315] 作为比较例1的硫化钼粉体,使用关东化学股份有限公司制造的硫化钼试剂,进行氧还原反应(ORR)活性的评价。评价方法与实施例1的硫化钼粉体的情况相同。将结果示于图4中。根据所述结果,求出由比较例1的硫化钼粉体所获得的作用电极的工作电压(vs RHE)为0.46V。

[0316] 另外,将比较例1的硫化钼试剂的X射线衍射图案的结果与2H晶体结构的硫化钼的衍射图案一并示于图5中。可知所述比较例1的硫化钼试剂是2H晶体结构为99%以上的硫化钼。39.5°附近的峰值、49.5°附近的峰值的半值宽分别窄至0.23°、0.22°。

[0317] 关于比较例1的硫化钼粉体,与实施例1的硫化钼粉体同样地,求出比表面积(SA)、由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)的测定所获得的起因于Mo-S的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)、及中值粒径D_{50}。将结果示于表1中。

[0318] 将比较例1的硫化钼粉体的TEM图像示于图8中。粒子形状为不定形,未观察到绳状、带状或片状的钼硫化物。

[0319] <实施例2>

[0320] 将实施例1中的三氧化钼粉体1.00g与硫粉末1.57g的混合变更为三氧化钼粉体1.00g与硫粉末3.14g的混合,将三氧化钼粉体及硫粉末的500℃下4小时的煅烧变更为400℃下4小时的煅烧,除此以外,以与实施例1相同的方式制造实施例2的硫化钼粉体。此处,相对于所述三氧化钼粉体的MoO_3量100摩尔%,所述硫粉末的S量为1410摩尔%。

[0321] 在实施例2的硫化钼粉体的X射线衍射(XRD)图案中,也仅检测出归属于二硫化钼(MoS_2)的峰值,未看到不归属于二硫化钼(MoS_2)的峰值。即,未检测出副产物。可确认到向MoS_2的转化率为99%以上,与硫的反应迅速发生。进而,通过X射线衍射(XRD)对所述实施例2的硫化钼粉体进行晶体结构分析,结果确认到包含2H晶体结构与3R晶体结构。39.5°附近的峰值、49.5°附近的峰值的半值宽分别扩大至2.38°、3.29°。

[0322] 关于实施例2的硫化钼粉体,与实施例1的硫化钼粉体同样地,求出比表面积(SA)、由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)的测定所获得的起因于Mo-S的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)、及中值粒径D_{50}。将结果示于表1中。

[0323] 将实施例2的硫化钼粉体的TEM图像示于图8中。可观察到包含大量长度为约200nm、宽度为约10nm的绳状的钼硫化物。

[0324] 关于实施例2的硫化钼粉体,以与实施例1的硫化钼粉体的情况相同的方式进行氧还原反应(ORR)活性的评价。求出由实施例2的硫化钼粉体所获得的作用电极的工作电压(vs RHE)为0.65V。

[0325] <实施例3>

[0326] 将实施例1中的三氧化钼粉体及硫粉末的500℃下4小时的煅烧变更为400℃下4小

时的煅烧,除此以外,以与实施例1相同的方式制造实施例3的硫化钼粉体。

[0327] 在实施例3的硫化钼粉体的X射线衍射(XRD)图案中,也仅检测出归属于二硫化钼(MoS_2)的峰值,未看到不归属于二硫化钼(MoS_2)的峰值。即,未检测出副产物。进而,通过X射线衍射(XRD)对所述实施例3的硫化钼粉体进行晶体结构分析,结果确认到包含2H晶体结构与3R晶体结构。39.5°附近的峰值、49.5°附近的峰值的半值宽分别扩大至2.40°、3.43°。

[0328] 关于实施例3的硫化钼粉体,与实施例1的硫化钼粉体同样地,求出比表面积(SA)、由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)的测定所获得的起因于Mo-S的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)、及中值粒径D_{50}。将结果示于表1中。

[0329] 将实施例3的硫化钼粉体的TEM图像示于图8中。可观察到包含大量长度为约150nm、宽度为约10nm的绳状的钼硫化物。

[0330] 关于实施例3的硫化钼粉体,以与实施例1的硫化钼粉体的情况相同的方式进行氧还原反应(ORR)活性的评价。求出由实施例3的硫化钼粉体所获得的作用电极的工作电压(vs RHE)为0.63V。

[0331] ＜实施例4＞

[0332] 将实施例1中获得的三氧化钼粉体5.00g放入至磁性坩埚中,再次以400℃煅烧4小时,将所述再次煅烧的三氧化钼粉体1.00g与硫粉末1.57g混合,在氮环境下,以400℃进行4小时的煅烧,制造出黑色粉末即实施例4的硫化钼粉体。

[0333] 通过X射线衍射(XRD)对实施例4的硫化钼粉体进行晶体结构分析的结果可确认到,向MoS_2的转化率为90％,与硫的反应迅速发生。进而,通过X射线衍射(XRD)对所述实施例4的硫化钼粉体进行晶体结构分析,结果确认到包含2H晶体结构与3R晶体结构。39.5°附近的峰值、49.5°附近的峰值的半值宽分别扩大至2.40°、3.43°。

[0334] 通过XRD测定,观察到归属于作为反应中间体的二氧化钼(MoO_2)的峰值。在表1中将其说明为副产物“有”。

[0335] 关于实施例4的硫化钼粉体,与实施例1的硫化钼粉体同样地,求出比表面积(SA)、由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)的测定所获得的起因于Mo-S的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)、及中值粒径D_{50}。将结果示于表1中。

[0336] 将实施例4的硫化钼粉体的TEM图像示于图8中。可观察到包含大量宽度为约10nm、长度为约200nm的绳状的钼硫化物。

[0337] 关于实施例4的硫化钼粉体,以与实施例1的硫化钼粉体的情况相同的方式进行氧还原反应(ORR)活性的评价。求出由实施例4的硫化钼粉体所获得的作用电极的工作电压(vs RHE)为0.62V。

[0338] ＜比较例2＞

[0339] 在磁性坩埚中,以粉末变得均匀的方式利用搅拌棒将太阳矿工股份有限公司制造的三氧化钼粉体(MoO_3)1.00g与硫粉末(关东化学股份有限公司制造)1.57g混合,在氮环境下,以400℃进行4小时的煅烧,获得黑色粉末。将所述黑色粉末(比较例2的硫化钼粉体)的X射线衍射(XRD)图案的结果与二硫化钼(MoS_2)的3R晶体结构的衍射图案、二硫化钼(MoS_2)的2H晶体结构的衍射图案及二氧化钼(MoO_2)的衍射图案一并示于图10中。

[0340] 图10的X射线衍射(XRD)图案中,检测出归属于2H晶体结构的二硫化钼(MoS_2)的峰值及归属于二氧化钼(MoO_2)的峰值,但未看到归属于3R晶体结构的二硫化钼(MoS_2)的峰值。

39.5°附近的峰值、49.5°附近的峰值的半值宽分别为1.73°、0.82°。比较例2的硫化钼粉体中含有反应中间体(MoO_2),向MoS_2的转化率低至53%。

[0341] 作为原料的三氧化钼粉体(MoO_3)(太阳矿工股份有限公司制造)仅包含α晶体结构,不含β晶体结构。另外,所述三氧化钼粉体(MoO_3)的平均粒径大至约10μm,因此认为向MoS_2的转化率为低值。

[0342] 关于比较例2的硫化钼粉体,与实施例1的硫化钼粉体同样地,求出比表面积(SA)、由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)的测定所获得的起因于Mo-S的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)、及中值粒径D_{50}。将结果示于表1中。

[0343] 将比较例2的硫化钼粉体的TEM图像示于图8中。粒子形状为不定形,未观察到绳状的钼硫化物。

[0344] 关于比较例2的硫化钼粉体,以与实施例1的硫化钼粉体的情况相同的方式进行氧还原反应(ORR)活性的评价。求出由比较例2的硫化钼粉体所获得的作用电极的工作电压(vs RHE)为0.41V。

[0345] <比较例3>

[0346] 将实施例1中的三氧化钼粉体1.00g与硫粉末1.57g的混合变更为三氧化钼粉体1.00g与硫粉末0.79g的混合,将三氧化钼粉体及硫粉末的500℃下4小时的煅烧变更为400℃下4小时的煅烧,除此以外,以与实施例1相同的方式获得黑色粉末。此处,相对于所述三氧化钼粉体的MoO_3量100摩尔%,所述硫粉末的S量为355摩尔%。

[0347] 将所述黑色粉末(比较例3的硫化钼粉体)的X射线衍射(XRD)图案的结果与二硫化钼(MoS_2)的3R晶体结构的衍射图案、二硫化钼(MoS_2)的2H晶体结构的衍射图案及二氧化钼(MoO_2)的衍射图案一并示于图11中。

[0348] 图11的X射线衍射(XRD)图案中,检测出归属于2H晶体结构的二硫化钼(MoS_2)的峰值及归属于反应中间体(Mo_9O_{25}及MoO_2)的峰值,但未看到归属于3R晶体结构的二硫化钼(MoS_2)的峰值。39.5°附近的峰值、49.5°附近的峰值的半值宽分别为2.41°、0.50°。比较例3的硫化钼粉体中含有反应中间体(Mo_9O_{25}及MoO_2),向MoS_2的转化率低至62%。

[0349] 关于比较例3的硫化钼粉体,与实施例1的硫化钼粉体同样地,求出比表面积(SA)、由钼的K吸收端的延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)的测定所获得的起因于Mo-S的峰值的强度I与起因于Mo-Mo的峰值强度II的比(I/II)、及中值粒径D_{50}。将结果示于表1中。

[0350] 将比较例3的硫化钼粉体的TEM图像示于图8中。粒子形状为不定形,未观察到绳状的钼硫化物。

[0351] 关于比较例3的硫化钼粉体,以与实施例1的硫化钼粉体的情况相同的方式进行氧还原反应(ORR)活性的评价。求出由比较例3的硫化钼粉体所获得的作用电极的工作电压(vs RHE)为0.44V。

[0352] <比较例4>

[0353] 将实施例1中的三氧化钼粉体及硫粉末的500℃下4小时的煅烧变更为300℃下4小时的煅烧,除此以外,以与实施例1相同的方式制造比较例4的硫化钼粉体。

[0354] 将比较例4的硫化钼粉体的X射线衍射(XRD)图案的结果与二硫化钼(MoS_2)的3R晶体结构的衍射图案、二硫化钼(MoS_2)的2H晶体结构的衍射图案及二氧化钼(MoO_2)的衍射图案一并示于图12中。

[0355] 图12的X射线衍射(XRD)图案中,检测出归属于三氧化钼粉体(MoO_3)的峰值及归属于反应中间体(Mo_9O_{25}及MoO_2)的峰值。相当于3R晶体结构的二硫化钼(MoS_2)、2H晶体结构的二硫化钼(MoS_2)的39.5°附近的峰值、49.5°附近的峰值非常小,无法求出半值宽。比较例4的硫化钼粉体中残留有三氧化钼粉体(MoO_3),同时含有原料的反应中间体(Mo_9O_{25}及MoO_2),向MoS_2的转化率低至8%。

[0356] 关于比较例4的硫化钼粉体,与实施例1的硫化钼粉体同样地,求出比表面积(SA)、及中值粒径D_{50}。将结果示于表1中。再者,在比较例4的硫化钼粉体的TEM图像中,粒子形状为不定形,未观察到绳状的钼硫化物。

[0357] 关于比较例4的硫化钼粉体,以与实施例1的硫化钼粉体的情况相同的方式进行氧还原反应(ORR)活性的评价。比较例4的硫化钼粉体中观察到的电流量非常小,无法求出作用电极的工作电压(vs RHE)。

[0358] 如表1的结果所示,与比较例1～比较例4的硫化钼粉体相比,实施例1～实施例4的硫化钼粉体的氧还原反应(ORR)活性优异。

[0359]

[表 1]

	2H-	3R-	向 MoS_2 的转化率	副产物	半值宽/°		SA /$m^2 \cdot g^{-1}$	EXAFS 比（I/II）	D_{50} /nm	TEM	ORR 活性※
					39.5°附近	49.5°附近					
实施例 1	有	有	99%<	未检出	2.36	3.71	67.8	1.2	170	包含纳米带状	○
实施例 2	有	有	99%<	未检出	2.38	3.29	93.7	1.2	324	包含纳米带状	○
实施例 3	有	有	99%<	未检出	2.40	3.43	70.0	1.3	240	包含纳米带状	○
实施例 4	有	有	90%	有	1.94	2.54	42.5	1.3	205	包含纳米带状	○
比较例 1	有	无	-	-	0.23	0.22	5.6	0.7	13340	不定形	×
比较例 2	有	无	53%	有	1.73	0.82	19.4	0.9	11000	不定形	×
比较例 3	有	有	62%	有	2.41	0.50	38.1	1.3	432	不定形	×
比较例 4	无	无	8%	有	-	-	25.3（S 析出）	-	272	不定形	×

※ ○ 工作电压（vs RHE）0.6 V 以上
× 工作电压（vs RHE）未满 0.6 V

[0360] [重金属吸附剂]

[0361] ＜实施例5＞

[0362] 制作氯化锂、氯化钠、氯化钾、氯化镁、氯化钙、氯化铁(III)六水合物、氯化镍(II)六水合物及硝酸铅8种金属种类的0.1mmol/L的混合水溶液。均使用关东化学股份有限公司制造的试剂。

[0363] 将所述混合水溶液的1.0mL装填至感应耦合等离子体(inductively coupled plasma,ICP)发光分光分析装置(ICP-光发射光谱仪(optical emission spectrometer,OES),珀金埃尔默(PerkinElmer)公司制造,欧迪玛(Optima)8300)的试样导入部,测定各金属含量。在表2中将结果表示为初始溶液(1)的金属含量。

[0364] 向所述初始溶液(1)90g中投入实施例1的硫化钼粉体0.09g,利用拉伯振荡器(Lab Shaker)搅拌24小时。

[0365] 其后,将搅拌液过滤分离,将水溶液的1.0mL装填至ICP发光分光分析装置(ICP-OES)的试样导入部,测定各金属含量。在表2中将结果表示为金属残存量。

[0366] 另外,将下式所示的去除率(%)示于表2中。

[0367] 去除率(%)=(初始溶液(1)的金属含量-金属残存量)×100/初始溶液(1)的金属含量

[0368] 其中,当去除率(%)的计算值为负数时,表示为0.0%。

[0369] 使用构成实施例1的硫化钼粉体的硫化钼粒子作为吸附剂的实施例5的重金属吸附剂,Pb及Fe的去除率大,高选择性地吸附重金属(Pb及Fe),但对Pb的吸附性能特别优异。另外,未吸附大量矿物质(Na、Mg、K、Ca)。

[0370] <实施例6>

[0371] 向实施例5中使用的初始溶液(1)90g中投入比较例1的硫化钼试剂0.09g,利用拉伯振荡器(Lab Shaker)搅拌24小时。

[0372] 其后,将搅拌液过滤分离,将水溶液的1.0mL装填至ICP发光分光分析装置(ICP-OES)的试样导入部,测定各金属含量。在表2中将结果表示为金属残存量。

[0373] 另外,将下式所示的去除率(%)示于表2中。

[0374] 去除率(%)=(初始溶液(1)的金属含量-金属残存量)×100/初始溶液(1)的金属含量

[0375] 其中,当去除率(%)的计算值为负数时,表示为0.0%。

[0376] 使用比较例1的硫化钼试剂作为吸附剂的实施例6的重金属吸附剂选择性地吸附重金属(Pb及Fe),但对Pb的吸附性能低。另外,使用比较例1的硫化钼试剂作为吸附剂的实施例6的重金属吸附剂未吸附大量矿物质(Na、Mg、K、Ca)。

[0377] <比较例5>

[0378] 将沸石(东曹股份有限公司制造的泽拉姆(ZEOLUM)(注册商标)A-4、球状、14mesh(目)~20mesh)作为比较例5的重金属吸附剂,进行以下评价实验。

[0379] 与实施例5同样地制作8种金属种类的0.1mmol/L的混合水溶液。均使用关东化学股份有限公司制造的试剂。

[0380] 将所述混合水溶液的1.0mL装填至ICP发光分光分析装置(ICP-OES)的试样导入部,测定各金属含量。在表2中将结果表示为初始溶液(2)的金属含量。

[0381] 向所述初始溶液(2)90g中投入所述沸石0.09g,利用拉伯振荡器(Lab Shaker)搅拌24小时。

[0382] 其后,将搅拌液过滤分离,将水溶液的1.0mL装填至ICP发光分光分析装置(ICP-OES)的试样导入部,测定各金属含量。在表2中将结果表示为金属残存量。

[0383] 另外,将下式所示的去除率(%)示于表2中。

[0384] 去除率(%)=(初始溶液(2)的金属含量-金属残存量)×100/初始溶液(2)的金属含量

[0385] 其中,当去除率(%)的计算值为负数时,表示为0.0%。

[0386] 比较例5的重金属吸附剂(沸石)很强地吸附重金属(Pb及Fe),但也很好地吸附大量矿物质(Na、Mg、K、Ca)。

[0387] <比较例6>

[0388] 将活性碳(可乐丽(KURARAY)股份有限公司制造的可乐丽科尔(Kuraraycoal)(注册商标))作为比较例6的重金属吸附剂,进行以下评价实验。

[0389] 向比较例5中使用的初始溶液(2)90g中投入比较例6的活性碳0.09g,利用拉伯振荡器(Lab Shaker)搅拌24小时。

[0390] 其后,将搅拌液过滤分离,将水溶液的1.0mL装填至ICP发光分光分析装置(ICP-OES)的试样导入部,测定各金属含量。在表2中将结果表示为金属残存量。

[0391] 另外,将下式所示的去除率(%)示于表2中。

[0392] 去除率(%)=(初始溶液(2)的金属含量-金属残存量)×100/初始溶液(2)的金属含量

[0393] 其中,当去除率(%)的计算值为负数时,表示为0.0%。

[0394] 比较例6的活性碳选择性地吸附重金属(Pb及Fe),但对Pb的吸附性能低。另外,使用比较例6的活性碳作为吸附剂的重金属吸附剂未吸附大量矿物质(Na、Mg、K、Ca)。

[0395] [表2]

[0396]

	金属种类		Na	Mg	K	Ca	Fe	Li	Ni	Pb
	初始溶液(1)的金属含量	μg/L	92	81	170	170	230	33	250	870
实施例5	金属残存量	μg/L	180	78	180	170	180	33	240	110
	去除率	%	0.0	3.7	0.0	0.0	21.7	0.0	4.0	87.4
实施例6	金属残存量	μg/L	180	81	190	180	150	32	250	730
	去除率	%	0.0	0.0	0.0	0.0	34.8	3.0	0.0	16.1
	初始溶液(2)的金属含量	μg/L	91	77	170	160	210	32	240	930
比较例5	金属残存量	μg/L	940	22	85	47	<10	23	67	<50
	去除率	%	0.0	0.0	50.0	70.6	>95.2	28.1	72.0	>94.6
比较例6	金属残存量	μg/L	170	80	170	180	150	30	240	730
	去除率	%	0.0	0.0	0.0	0.0	28.6	6.3	0.0	21.5

[0397] [重金属(铅)吸附评价]

[0398] 利用离子交换水稀释硝酸铅(II)(关东化学股份有限公司制造)的试剂溶液,以重金属浓度以初始浓度计为约1000ppb的方式调整稀释溶液。

[0399] 将稀释溶液40g放入50mL管中。在其中分别投入40mg(0.1wt%)的实施例5、实施例6、比较例5及比较例6的各重金属吸附剂,制成实验溶液,以3h、6h、12h、24h的各时间,利用东和拉博(TOWA LABO)股份有限公司的罗塔混合(Rotamix)RKVSD以15rpm的转速进行搅拌。

[0400] 搅拌结束后,利用东洋滤纸股份有限公司制造的过滤器25AS020AN对实验溶液约

24g进行注射器过滤,加入约1g的硝酸(密度:1.38g/mL)(关东化学股份有限公司制造的电子工业等级),制备稳定化的试样溶液。

[0401] 利用ICP发光分光分析装置(ICP-OES,珀金埃尔默公司制造,欧迪玛(Optima)8300)(标准曲线方式),测定试样溶液中的残存重金属量。将试样溶液中的实测数据换算为利用硝酸稀释前的实验溶液的浓度,作为实验后的残存重金属浓度。将重金属(铅)吸附评价的结果示于表3中。检测界限均为50ppb。

[0402] [表3]

[0403]

Pb^{2+}	吸附剂	投入量	初始浓度	实验后的残存重金属浓度			
				3 h	6 h	12 h	24 h
		wt%	ppb	ppb			
实施例 5	MoS_2(实施例 1)	0.1	1040	<50	<50	<50	<50
实施例 6	MoS_2(比较例 1)	0.1	1040	<50	<50	<50	<50
比较例 5	沸石	0.1	1040	640	570	750	500
比较例 6	活性碳	0.1	1040	660	690	720	670

[0404] [重金属(汞)吸附评价]

[0405] 将重金属(铅)吸附评价中的硝酸铅(II)变更为氯化汞(II)(关东化学股份有限公司制造),除此以外,以与重金属(铅)吸附评价相同的方式进行重金属(汞)吸附评价。将重金属(汞)吸附评价的结果示于表4中。检测界限均为50ppb。

[0406] [表4]

[0407]

Hg^{2+}	吸附剂	投入量	初始浓度	实验后的残存重金属浓度			
				3 h	6 h	12 h	24 h
		wt%	ppb	ppb			
实施例 5	MoS_2(实施例 1)	0.1	750	<50	<50	<50	<50
实施例 6	MoS_2(比较例 1)	0.1	750	230	180	120	140
比较例 5	沸石	0.1	750	790	760	770	720
比较例 6	活性碳	0.1	750	480	470	510	560

[0408] [重金属(银)吸附评价]

[0409] 将重金属(铅)吸附评价中的硝酸铅(II)变更为硝酸银(I)(关东化学股份有限公司制造,银标准液),除此以外,以与重金属(铅)吸附评价相同的方式进行重金属(银)吸附评价。将重金属(银)吸附评价的结果示于表5中。检测界限均为10ppb。

[0410] [表5]

[0411]

Ag^{+}	吸附剂	投入量	初始浓度	实验后的残存重金属浓度			
				3 h	6 h	12 h	24 h
		wt%	ppb	ppb			
实施例 5	MoS_2(实施例 1)	0.1	1040	<10	<10	<10	<10
实施例 6	MoS_2(比较例 1)	0.1	1040	260	190	62	120
比较例 5	沸石	0.1	1040	89	34	28	29
比较例 6	活性碳	0.1	1040	1040	910	630	450

[0412] [重金属(金)吸附评价]

[0413] 将重金属(铅)吸附评价中的硝酸铅(II)变更为四氯金(III)酸(那卡莱科技(Nacalai Tesque)股份有限公司制造的金标准液),除此以外,以与重金属(铅)吸附评价相同的方式进行重金属(金)吸附评价。将重金属(金)吸附评价的结果示于表6中。检测界限均为100ppb。

[0414] [表6]

[0415]

$AuCl_4^-$	吸附剂	投入量	初始浓度	实验后的残存重金属浓度			
				3 h	6 h	12 h	24 h
		wt%	ppb	ppb			
实施例 5	MoS_2（实施例 1）	0.1	1040	＜100	＜100	＜100	＜100
实施例 6	MoS_2（比较例 1）	0.1	1040	＜100	＜100	＜100	＜100
比较例 5	沸石	0.1	1040	730	620	610	560
比较例 6	活性碳	0.1	1040	＜100	＜100	＜100	＜100

[0416] [光热转化材料]

[0417] ＜实施例7＞

[0418] 向寺冈(TERAOKA)股份有限公司制造的抛弃式杯(disposable cup)100ml中注入离子交换水20g,进而添加实施例1的硫化钼粉体20mg(0.1质量%),进行10分钟超声波搅拌,获得实施例7的光热转化材料的光吸收流体。容器的周围可简单地保温。

[0419] 使用三永电机公司制造的XES-40S3作为模拟太阳光产生装置,以1000W/m^2的照度照射实施例7的光热转化材料。

[0420] 自照射开始1.5小时后,进行计量,进而继续照射,合计照射3小时后,再次进行计量。根据此两者的计量值的差值算出的、实施例7的光热转化材料的稳定状态后1.5小时的水蒸发量为3.17g。

[0421] 测定水蒸发量的时间段的实验室环境为温度22.2℃～22.4℃、湿度34%。

[0422] 对注入至寺冈(TERAOKA)股份有限公司制造的抛弃式杯100ml中的离子交换水20g,不照射模拟太阳光,而是在与实施例7相同的实验室环境下,同时在1.5小时后及3小时后进行计量。根据此两者的计量值的差值算出的参考水蒸发量为0.132g。

[0423] ＜实施例8＞

[0424] 向寺冈(TERAOKA)股份有限公司制造的抛弃式杯100ml中注入离子交换水20g,进而添加比较例1的硫化钼粉体20mg(0.1质量%),进行10分钟超声波搅拌,获得实施例8的光热转化材料的光吸收流体。容器的周围可简单地保温。

[0425] 以与实施例7相同的方式测定实施例8的光热转化材料的稳定状态后1.5小时的水蒸发量。将测定结果示于表7中。另外,对注入至寺冈(TERAOKA)股份有限公司制造的抛弃式杯100ml中的离子交换水20g,不照射模拟太阳光,而是在与实施例8相同的实验室环境下,同时在1.5小时后及3小时后进行计量。将根据此两者的计量值的差值算出的参考水蒸发量示于表7中。将实施这些时的实验室环境示于表7中。

[0426] ＜比较例7＞

[0427] 向寺冈(TERAOKA)股份有限公司的抛弃式杯100ml中注入离子交换水20g,进而添加富士胶片和光纯药股份有限公司制造的氮化钛(TiN)粒子(中值粒径D_{50}:1000nm)20mg(0.1质量%),进行10分钟超声波搅拌,获得比较例7的光热转化材料的光吸收流体。容器的周围可简单地保温。

[0428] 以与实施例7相同的方式测定比较例7的光热转化材料的稳定状态后1.5小时的水蒸发量,将测定结果示于表7中。另外,与实施例7及实施例8同样地,将此时的参考水蒸发量及实验室环境示于表7中。

[0429] ＜比较例8＞

[0430] 向寺冈(TERAOKA)股份有限公司的抛弃式杯100ml中注入离子交换水20g,进而添加狮王特殊化学(Lion Specialty Chemicals)股份有限公司制造的导电性碳黑(科琴黑

(Ketjen Black)(注册商标),EC300J,中值粒径D_{50}:40nm)7.45mg(0.038质量%),进行10分钟超声波搅拌,获得比较例8的光热转化材料的光吸收流体。容器的周围可简单地保温。

[0431] 使二硫化钼(MoS_2)的比重为5.1,使导电性碳黑(科琴黑(注册商标),EC300J)的比重与碳黑相同为1.9,比较例8的导电性碳黑的添加体积量与实施例7及实施例8的情况下的二硫化钼(MoS_2)的添加体积量相同。

[0432] 以与实施例7相同的方式测定比较例8的光热转化材料的稳定状态后1.5小时的水蒸发量,将测定结果示于表7中。另外,与实施例7及实施例8同样地,将此时的参考水蒸发量及实验室环境示于表7中。

[0433] <比较例9>

[0434] 向寺冈(TERAOKA)股份有限公司的抛弃式杯100ml中注入离子交换水20g,进而添加狮王特殊化学股份有限公司制造的导电性碳黑(科琴黑(Ketjen Black)(注册商标),EC300J,中值粒径D_{50}:40nm)20mg(0.1质量%),进行10分钟超声波搅拌,获得比较例9的光热转化材料的光吸收流体。容器的周围可简单地保温。

[0435] 以与实施例7相同的方式测定比较例9的光热转化材料的稳定状态后1.5小时的水蒸发量,将测定结果示于表7中。另外,与实施例7及实施例8同样地,将此时的参考水蒸发量及实验室环境示于表7中。

[0436] <比较例10>

[0437] 向寺冈(TERAOKA)股份有限公司的抛弃式杯100ml中注入离子交换水20g,将其作为比较例10的光热转化材料的光吸收流体。容器的周围可简单地保温。

[0438] 以与实施例7相同的方式测定比较例10的光热转化材料的稳定状态后1.5小时的水蒸发量,将测定结果示于表7中。另外,与实施例7及实施例8同样地,将此时的参考水蒸发量及实验室环境示于表7中。

[0439]

[表 7]

	粒子	中值粒径 D_{50}/nm	添加量 质量%	1.5 h 的水蒸发量 g	参考水蒸发量 g	最终温度 ℃	实验室环境
实施例 7	硫化钼 MoS_2（实施例 1）	170	0.1	3.17	0.132	46.9	22.2℃34%RH ～22.4℃34%RH
实施例 8	硫化钼 MoS_2（比较例 1）	13340	0.1	3.02	0.127	44.0	22.8℃34%RH ～23.1℃34%RH
比较例 7	氮化钛 TiN	1000	0.1	2.75	0.125	46.0	23.7℃39%RH ～23.2℃38%RH
比较例 8	碳黑 C	40	0.038	2.94	0.128	46.2	21.7℃37%RH ～21.6℃36%RH
比较例 9	碳黑 C	40	0.1	2.95	0.128	-	21.6℃36%RH ～23.0℃35%RH
比较例 10	无	-	-	1.37	0.116	40.7	22.5℃41%RH ～23.1℃39%RH

[0440] 在实施例7及实施例8、以及比较例7～比较例10的实验中，各实验室环境下进行的只有水的样品的参考水蒸发量几乎没有变化，因此可确认到各实验室环境相同，未对试验

结果产生影响。

[0441] 实施例7及实施例8、以及比较例7～比较例10的各实验独立地进行。测定水蒸发量的时间段的各实验室环境为温度21.6℃～23.7℃、湿度34％～41％的范围内。同时,在各实验室环境下进行的只有水的样品的参考水蒸发量几乎没有变化,因此可确认到各实验室环境相同,未对试验结果产生影响。

[0442] 如表7所示,可知实施例7及实施例8的光热转化材料在1.5小时的水蒸气量大于比较例7～10的光热转化材料在1.5小时的水蒸气量,产生了大量水蒸气。

[0443] 如上所述,根据本实施方式的光热转化材料的光吸收流体,于在低于分散有硫化钼粒子的液体的沸点的温度下,使氮化钛粒子或碳黑分散的情况下,与只有未分散有硫化钼粒子的水的情况相比,可速度更快地使所述液体蒸发。因此,根据本实施方式的光热转化材料的光吸收流体,可在更低温下迅速地进行蒸馏等,从而能够减少蒸馏等时的能量损失。

[0444] 特别是含有实施例1的硫化钼粒子的实施例7的光热转化材料产生更多的水蒸气,显示出光吸收性能更优异,所述实施例1的硫化钼粒子的中值粒径D_{50}为10nm～1000nm,比表面积为10m^2/g以上,所述比(I/II)大于1.0,包含二硫化钼的2H晶体结构及3R晶体结构。可认为,通过使硫化钼粒子纳米化,从而比表面积增加,光吸收效率进一步增加。

[0445] (吸光光谱测定)

[0446] 对含有构成实施例1的硫化钼粉体的硫化钼粒子(MoS_2)的实施例7的光热转化材料的光吸收流体、含有氮化钛(TiN)粒子的比较例7的光热转化材料的光吸收流体、及含有导电性碳黑(科琴黑(Ketjen Black)(注册商标),EC300J)的比较例9的光热转化材料的光吸收流体,分别利用离子交换水稀释,调整为0.2mg/H_2Og的浓度,并进行1小时超声波搅拌后,利用日立高新技术科技(Hitachi High-Tech Science)公司制造的分光光度计U-4100测定自紫外线至近红外线的波长下的吸光光谱。

[0447] 将这些吸光光谱的测定结果与依据国际电工技术委员会(International Electrotechnical Commission,IEC)60904-3(同等规格日本工业标准(Japanese Industrial Standards,JIS)C8904-3)的太阳光光谱(AM1.5G)一并示于图13中。

[0448] 硫化钼粒子于在太阳光所具有能量中占约4成的波长350nm～800nm附近具有高吸收,因此作为太阳光吸收材料优异。

[0449] 产业上的可利用性

[0450] 本发明的硫化钼粉体的氧还原反应(ORR)活性优异,因此可用作电极材料。

[0451] 本发明的重金属吸附剂对重金属的吸附性能大,且对矿物质成分的吸附能力小,因此可优选地用于水净化材料、煤烟处理材料、重金属流出防止材料、贵金属回收材料等用途。

[0452] 相较于作为太阳光吸收材料为人所知的金、碳纳米管、氮化钛等,本发明的光热转化材料中使用的硫化钼粒子更廉价。本发明的光热转化材料的光吸收性能、特别是太阳光吸收性能优异,因此可代替热式淡化设施、逆渗透(reverse osmosis,RO)式淡化设施,在灾害时用饮用水生成装置等中用于照射太阳光进行加热的蒸馏方法等中。

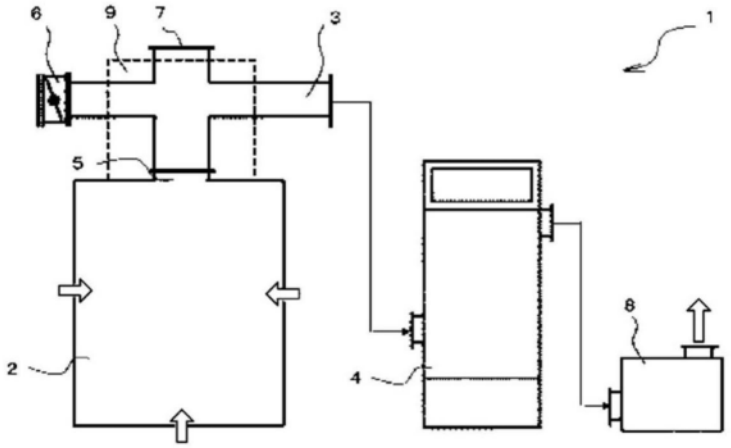

6
9
7
3
1
5
2
4
8

图1

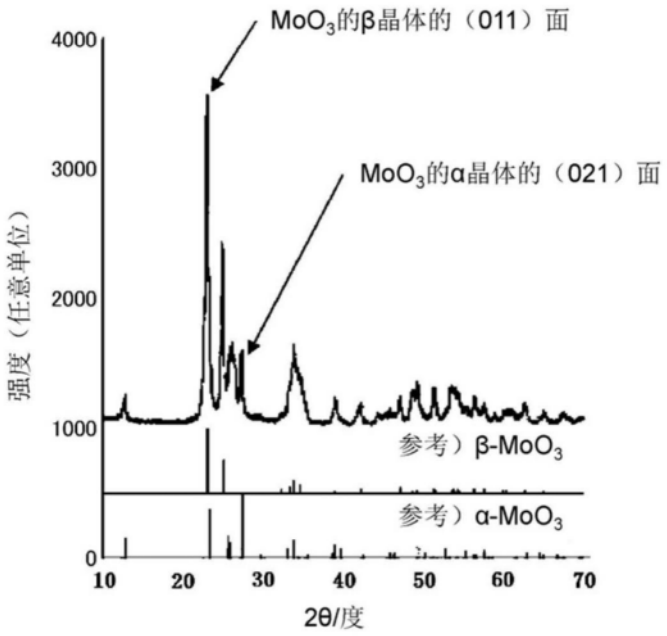

MoO3的β晶体的（011）面
MoO3的α晶体的（021）面
强度（任意单位）
4000
3000
2000
1000
0
参考）β-MoO3
参考）α-MoO3
10
20
30
40
50
60
70
2θ/度

图2

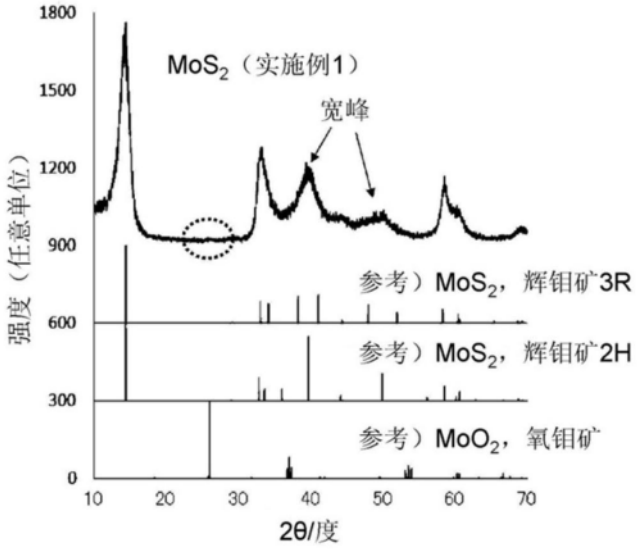

MoS2（实施例1）
宽峰
参考）MoS2，辉钼矿3R
参考）MoS2，辉钼矿2H
参考）MoO2，氧钼矿
强度（任意单位）
2θ/度
1800
1500
1200
900
600
300
0
10
20
30
40
50
60
70

图3

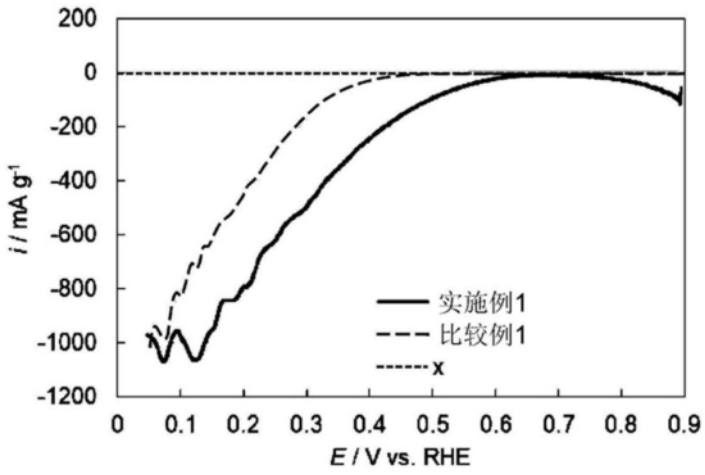

i / mA g-1
E / V vs. RHE
实施例1
比较例1
x
200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
-1200
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9

图4

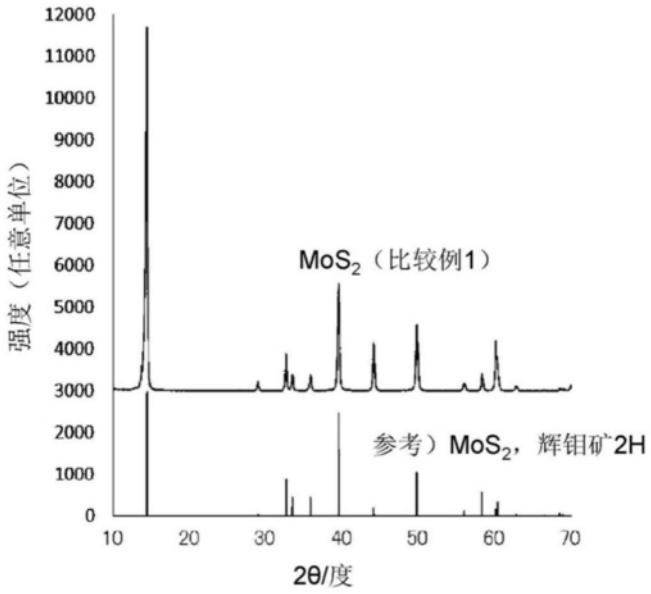

强度（任意单位）
2θ/度
MoS_2（比较例1）
参考）MoS_2，辉钼矿2H

图5

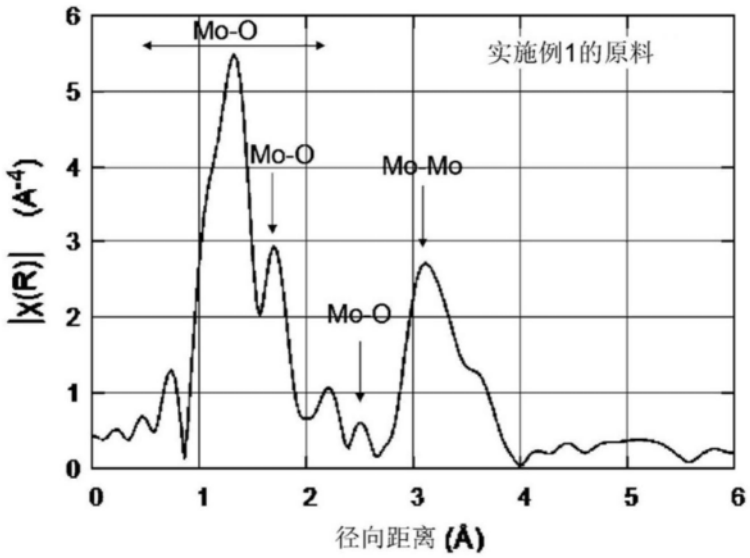

Mo-O
Mo-O
Mo-O
Mo-Mo
实施例1的原料
|χ(R)| (Å⁻⁴)
径向距离 (Å)

图6

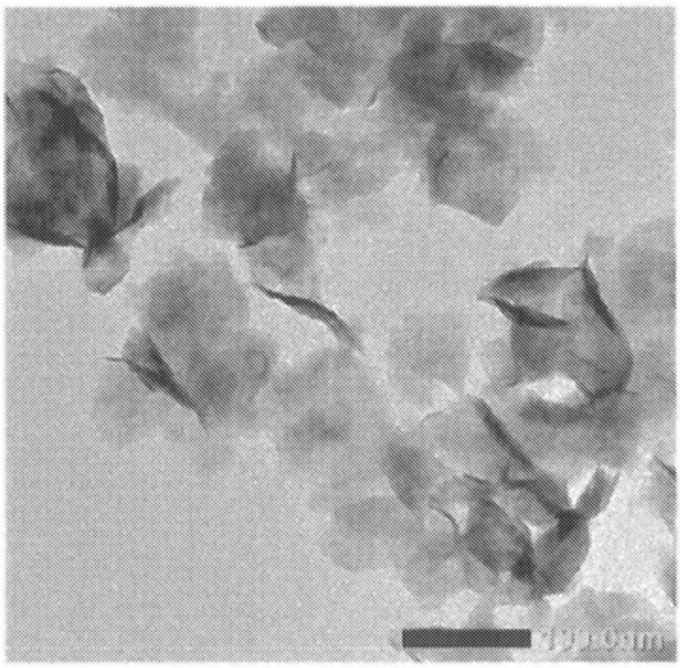


图7

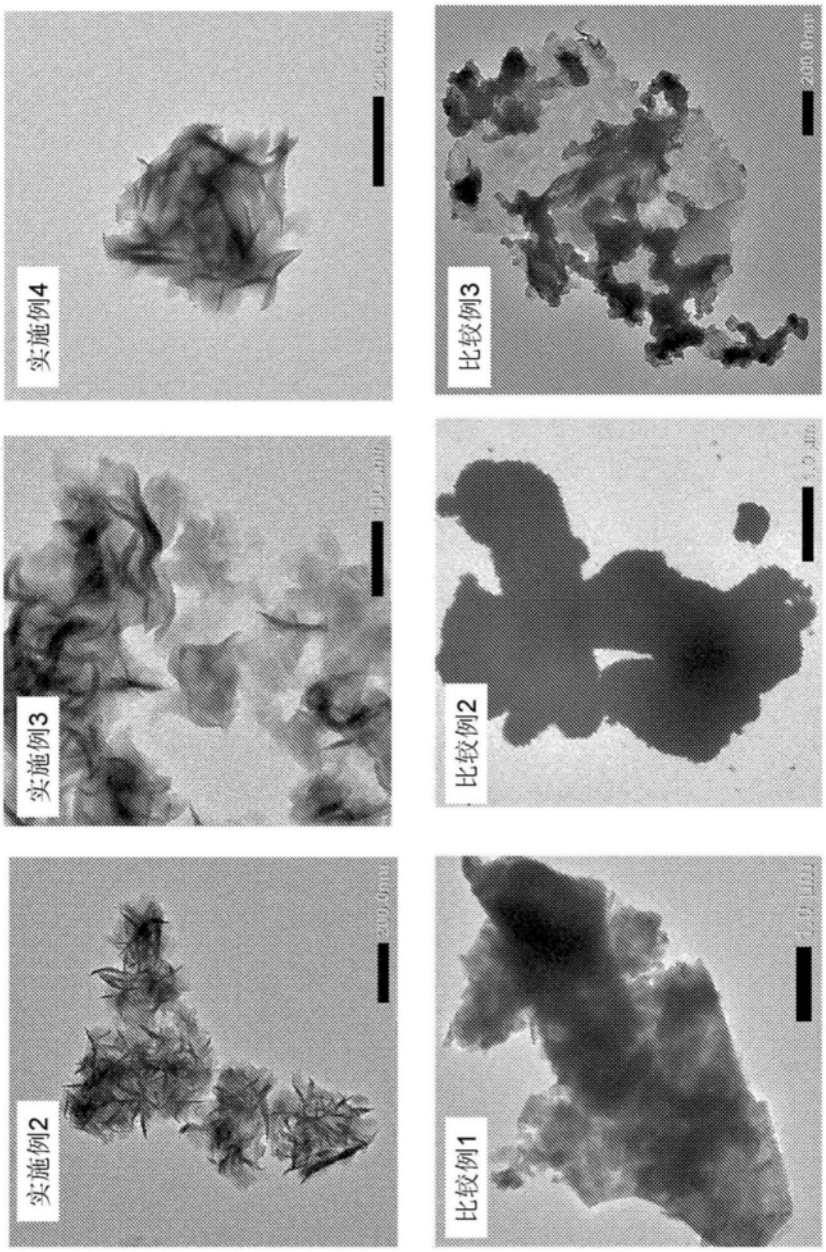


图8

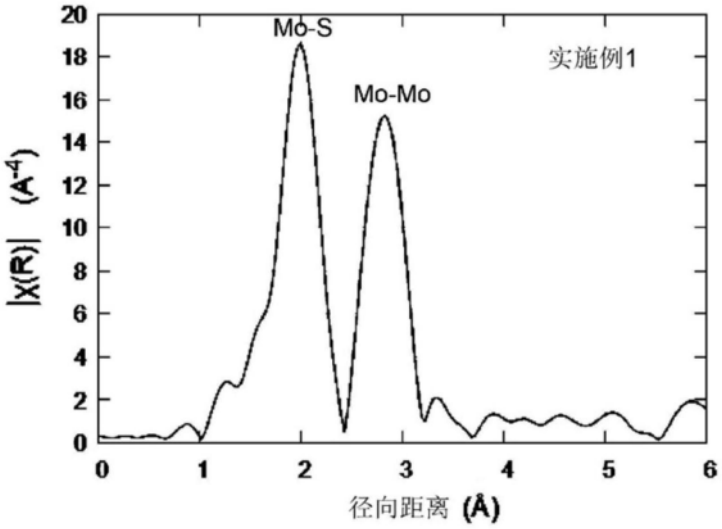

Mo-S
Mo-Mo
实施例1
|χ(R)| (Å⁻⁴)
径向距离 (Å)

图9

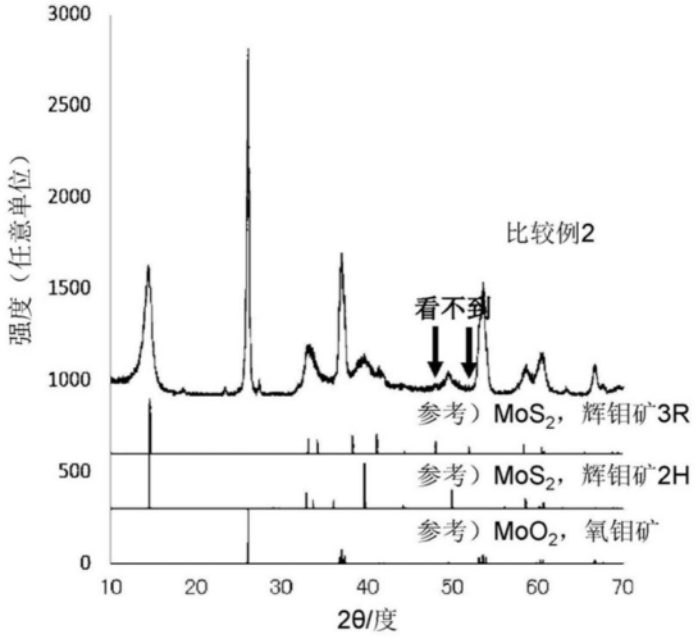

比较例2
看不到
参考）MoS2，辉钼矿3R
参考）MoS2，辉钼矿2H
参考）MoO2，氧钼矿
强度（任意单位）
2θ/度

图10

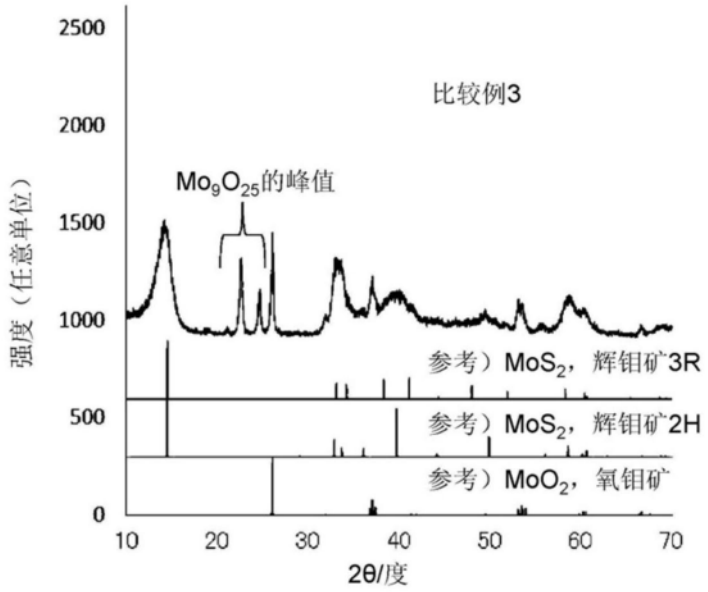

比较例3
Mo_9O_{25}的峰值
强度（任意单位）
2500
2000
1500
1000
500
0
参考）MoS_2，辉钼矿3R
参考）MoS_2，辉钼矿2H
参考）MoO_2，氧钼矿
10
20
30
40
50
60
70
2θ/度

图11

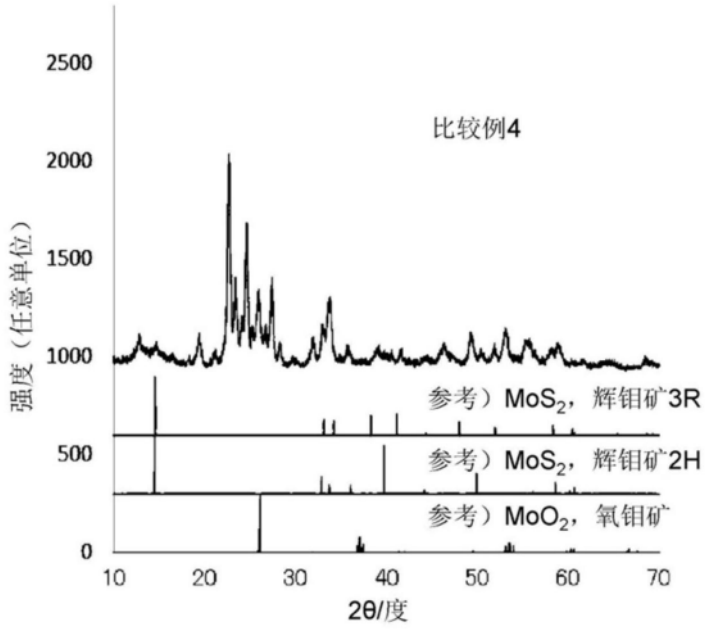

比较例4
强度（任意单位）
2500
2000
1500
1000
500
0
参考）MoS_2，辉钼矿3R
参考）MoS_2，辉钼矿2H
参考）MoO_2，氧钼矿
10
20
30
40
50
60
70
2θ/度

图12

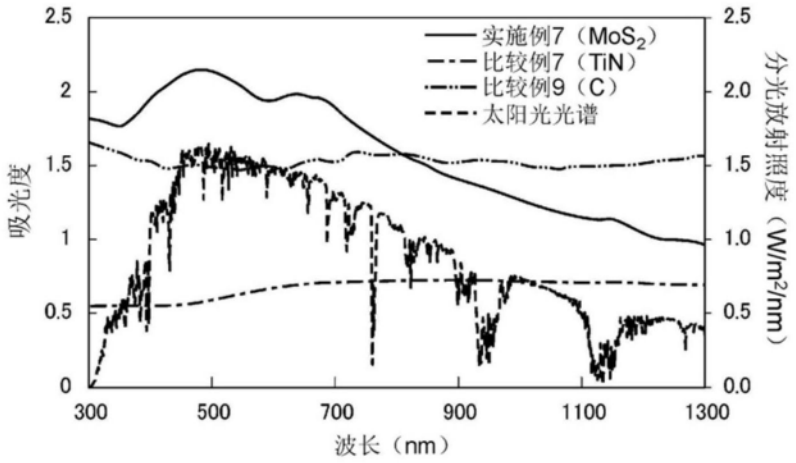

实施例7（MoS_2）
比较例7（TiN）
比较例9（C）
太阳光光谱
吸光度
分光放射照度（W/m²/nm）
波长（nm）
2.5
2
1.5
1
0.5
0
2.0
1.0
0.0
300
500
700
900
1100
1300

图13