



(21) 申请号 202380044346.9

(22) 申请日 2023.08.02

(30) 优先权数据

2022-123199 2022.08.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/028256 2023.08.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/029558 JA 2024.02.08

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 原国豪 大道浩儿 吉村巧己

丹下睦子 鱼田将史 高榕辉

袁建军

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

专利代理师 陈彦 王未东

(51) Int.Cl.

B01J 27/051 (2006.01)

B01J 37/04 (2006.01)

C01G 39/06 (2006.01)

G25B 1/04 (2021.01)

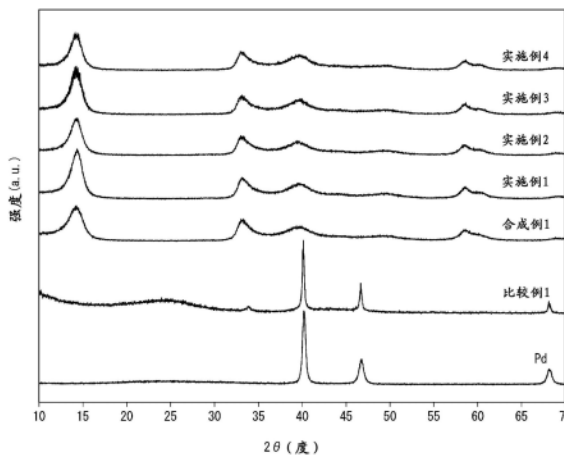
权利要求书1页 说明书22页 附图5页

(54) 发明名称

复合物、催化剂油墨、及复合物的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种复合物,其包含二硫化钼粒子、及钯粒子,且上述二硫化钼粒子所含有的二硫化钼的平均微晶尺寸为150nm以下,该平均微晶尺寸根据通过X射线衍射测定获得的 $2\theta = 14.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 的峰求出。提供一种催化剂油墨,其包含上述复合物、及分散介质。提供一种上述复合物的制造方法,其包括将钯溶液与二硫化钼粒子混合的工序,且上述二硫化钼粒子所含有的二硫化钼的平均微晶尺寸为150nm以下,该平均微晶尺寸根据通过X射线衍射测定获得的 $2\theta = 14.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 的峰求出。



1. 一种复合物,其包含二硫化钼粒子、及钨粒子,且所述二硫化钼粒子所含有的二硫化钼的平均微晶尺寸为150nm以下,该平均微晶尺寸根据通过X射线衍射测定获得的 $2\theta=14.4^{\circ}\pm 0.5^{\circ}$ 的峰求出。
2. 根据权利要求1所述的复合物,其中,所述钨粒子的平均粒径为20nm以下。
3. 根据权利要求1或2所述的复合物,其中,所述钨粒子存在于所述二硫化钼粒子的表面上。
4. 根据权利要求1或2所述的复合物,其中,所述钨粒子包含不具有晶体结构的钨原子的集合体。
5. 根据权利要求1或2所述的复合物,其中,所述复合物的通过动态光散射法求出的中值粒径 D_{50} 为1000nm以下。
6. 根据权利要求1或2所述的复合物,其中,所述复合物的通过BET法测定的比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下。
7. 根据权利要求1或2所述的复合物,其中,通过XRF分析求出的钨含量相对于所述复合物的总质量的比例为0.1质量%以上。
8. 根据权利要求1或2所述的复合物,其中,所述二硫化钼粒子所含有的二硫化钼包含3R晶体结构。
9. 根据权利要求1或2所述的复合物,其中,所述二硫化钼粒子的一次粒子的形状为绳状、带状或片状,且平均厚度为50nm以下。
10. 一种催化剂油墨,其包含权利要求1或2所述的复合物、及溶剂。
11. 一种权利要求1或2所述的复合物的制造方法,其包括将二硫化钼粒子与钨溶液混合的工序,且所述二硫化钼粒子所含有的二硫化钼的平均微晶尺寸为150nm以下,该平均微晶尺寸根据通过X射线衍射测定获得的 $2\theta=14.4^{\circ}\pm 0.5^{\circ}$ 的峰求出。

复合物、催化剂油墨、及复合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合物、催化剂油墨、及复合物的制造方法。

[0002] 本申请基于2022年8月2日向日本申请的日本特愿2022-123199号主张优先权,将其内容援引于此。

背景技术

[0003] 目标在于解决环境问题、能源资源问题的过程中,水电解技术作为一种能够使用可再生能源的电力并由水制造氢的技术而备受瞩目。

[0004] 以二硫化钼(MoS_2)为代表的层状过渡金属硫族元素化合物作为一种价格低廉且资源量丰富、并且具有高催化剂活性的材料而受到期待。

[0005] 专利文献1中示出了一种掺杂有金属离子的二硫化钼的制造方法。另外,所掺杂的上述金属的金属阳离子均匀分散在二硫化钼的各层之间,认为该材料在晶体结构中保持二硫化钼的二维片型结构。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:中国专利申请公开第106608652号说明书

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 然而,关于提供包含二硫化钼的新颖的催化剂材料,仍有研究的空间。

[0011] 本发明的目的在于提供一种能够用作催化剂的复合物、催化剂油墨及复合物的制造方法。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明具有以下方式。

[0014] <1>一种复合物,其包含二硫化钼粒子、及钨粒子,且上述二硫化钼粒子所含有的二硫化钼的平均微晶尺寸为150nm以下,该平均微晶尺寸根据通过X射线衍射测定获得的 $2\theta=14.4^\circ\pm 0.5^\circ$ 的峰求出。

[0015] <2>根据上述<1>所记载的复合物,其中,上述钨粒子的平均粒径为20nm以下。

[0016] <3>根据上述<1>或<2>所记载的复合物,其中,上述钨粒子存在在上述二硫化钼粒子的表面上。

[0017] <4>根据上述<1>~<3>中任一项所记载的复合物,其中,上述钨粒子包含不具有晶体结构的钨原子的集合体。

[0018] <5>根据上述<1>~<4>中任一项所记载的复合物,其中,上述复合物的通过动态光散射法求出的中值粒径 D_{50} 为1000nm以下。

[0019] <6>根据上述<1>~<5>中任一项所记载的复合物,其中,上述复合物的通过BET法测定的比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0020] <7>根据上述<1>~<6>中任一项所记载的复合物,其中,通过XRF分析求出的钯的含量相对于上述复合物的总质量的比例为0.1质量%以上。

[0021] <8>根据上述<1>~<7>中任一项所记载的复合物,其中,上述二硫化钼粒子所含有的二硫化钼包含3R晶体结构。

[0022] <9>根据上述<1>~<8>中任一项所记载的复合物,其中,上述二硫化钼粒子的一次粒子的形状为绳状、带状或片状,且平均厚度为50nm以下。

[0023] <10>一种催化剂油墨,其包含上述<1>~<9>中任一项所记载的复合物、及溶剂。

[0024] <11>一种上述<1>~<9>中任一项所记载的复合物的制造方法,其包括将二硫化钼粒子与钯溶液混合的工序,且上述二硫化钼粒子所含有的二硫化钼的平均微晶尺寸为150nm以下,该平均微晶尺寸根据通过X射线衍射测定获得的 $2\theta=14.4^\circ\pm 0.5^\circ$ 的峰求出。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明,可提供一种能够用作催化剂的复合物、催化剂油墨、及复合物的制造方法。

附图说明

[0027] [图1]是表示装置的一例的概略图,该装置用于制造实施方式的复合物的二硫化钼粒子的原料即三氧化钼粒子。

[0028] [图2]是将合成例1、实施例1~4、及比较例1中所得的各粒子的X射线衍射(XRD)的曲线叠加显示的图。

[0029] [图3]是合成例1、实施例1~4、及比较例1中所得的各粒子的透射电子显微镜(TEM)图像。

[0030] [图4]是表示实施例2中所得的复合物粒子的、高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)图像、及利用能量色散X射线光谱法(EDS)所得的元素测绘结果的图像。

[0031] [图5]是实施例2中所得的复合物粒子的HAADF-STEM图像(透射电子图像)及SEI图像(二次电子图像)。

具体实施方式

[0032] 以下,对本发明的复合物、催化剂油墨、及复合物的制造方法的实施方式进行说明。

[0033] <<复合物>>

[0034] 实施方式的复合物包含二硫化钼粒子、及钯粒子,上述二硫化钼粒子所含有的二硫化钼的平均微晶尺寸为150nm以下,该平均微晶尺寸根据通过X射线衍射测定获得的 $2\theta=14.4^\circ\pm 0.5^\circ$ 的峰求出。

[0035] 实施方式的复合物具有上述二硫化钼粒子与上述钯粒子复合化而成的结构。

[0036] 在本说明书中,上述“复合物”可为二硫化钼粒子与钯粒子通过任意相互作用而一体化的状态。作为上述相互作用,并无特别限制,可假定为二硫化钼粒子的表面(例如,如果在二硫化钼粒子的形状为片状或带状的情形时(下述记载),则假定为表面的凹陷、皱褶部分)与钯粒子表面的物理相互作用,或配位键合、离子键合、分子间力等化学键合、例如S-Pd

间的键合。

[0037] 二硫化钼粒子所含有的二硫化钼的根据通过X射线衍射测定获得的 $2\theta = 14.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 的峰求出的平均微晶尺寸为150nm以下,优选为50nm以下,更优选为40nm以下,进而优选为20nm以下,尤其优选为10nm以下,特别优选为小于6nm。

[0038] 上述 $2\theta = 14.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 的峰归属于二硫化钼(MoS_2)的(002)面或(003)面。如果平均微晶尺寸如上述上限值以下那样为较小的值,则有助于催化剂活性的界面、缺陷等催化剂活性位点增加,催化剂性能得以提升。

[0039] 关于上述二硫化钼的根据通过X射线衍射测定获得的 $2\theta = 14.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 的峰求出的平均微晶尺寸的下限值,作为一例,可为1nm以上,也可为2nm以上,也可为3nm以上。

[0040] 作为上述二硫化钼的根据通过X射线衍射测定获得的 $2\theta = 14.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 的峰求出的平均微晶尺寸的上述数值的数值范围的一例,可为1nm以上且150nm以下,可为2nm以上且50nm以下,可为2nm以上且40nm以下,可为3nm以上且20nm以下,可为3nm以上且10nm以下,也可为3nm以上且小于6nm。

[0041] 实施方式的二硫化钼粒子所含有的二硫化钼的上述平均微晶尺寸可通过以下测定方法而特定。

[0042] [微晶尺寸的测定]

[0043] 使用X射线衍射装置(例如,株式会社Rigaku制造,SmartLab 9kV),使用闪烁计数器作为检测器,并使用分析软件(例如,PDXL2)进行测定。测定方法为 $2\theta/\theta$ 法,使用谢乐公式,根据 $2\theta = 14.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 的范围内出现的峰的半高宽算出平均微晶尺寸。作为测定条件,扫描速度(2θ)为 $2.0^\circ/\text{分钟}$,扫描范围(2θ)为 $10 \sim 70^\circ$,间距(2θ)为 0.02° ,装置标准宽度设为无。

[0044] 实施方式的复合物可为粒状结构物(复合物粒子)。

[0045] 实施方式的复合物的通过动态光散射法求出的中值粒径 D_{50} 优选为1000nm以下,更优选为600nm以下,进而优选为500nm以下。

[0046] 上述中值粒径 D_{50} 为上述上限值以下的复合物可更有效地发挥催化剂效率。

[0047] 关于实施方式的复合物的通过动态光散射法求出的中值粒径 D_{50} ,作为一例,可为20nm以上,也可为40nm以上,也可为100nm以上,也可为300nm以上。

[0048] 作为实施方式的复合物的通过动态光散射法求出的中值粒径 D_{50} 的上述数值的数值范围的一例,可为20nm以上且1000nm以下,也可为40nm以上且600nm以下,也可为100nm以上且500nm以下,也可为300nm以上且500nm以下。

[0049] 关于实施方式的复合物的通过动态光散射法算出的中值粒径 D_{50} ,能以下述方式求出:使用动态光散射型粒度分布测定装置(例如,MicrotracBEL公司制造,Nanotrac WaveII),使用丙酮作为介质通过湿式而测得粒径分布,在该粒径分布中,求出体积累计%的比例成为50%时的粒径。

[0050] 实施方式的复合物的通过BET法测定的比表面积优选为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进而优选为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0051] 上述比表面积为上述下限值以上的复合物由于比表面积较大,因此催化剂活性位点增加、反应体系的物质移动较容易,因此可更有效提升催化剂效率。

[0052] 关于实施方式的复合物的通过BET法测定的比表面积,作为一例,可为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以

下,也可为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0053] 作为实施方式的复合物的通过BET法测定的比表面积的上述数值的数值范围的一例,可为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下,也可为 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下,也可为 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0054] 上述比表面积利用比表面积计(例如, MicrotracBEL制造, BELSORP-mini)进行测定,算出利用BET法(Brunauer-Emmett-Teller法)根据氮气的吸附量而测定的试样每1g的表面积,将其作为比表面积(m^2/g)。

[0055] 关于实施方式的复合物的通过荧光X射线(XRF)分析求出的钯的含量相对于上述复合物的总质量(100质量%)的比例,优选为0.1质量%以上,更优选为0.5质量%以上,进而优选为1质量%以上。

[0056] 上述钯的含量的比例为上述下限值以上的复合物可更有效地发挥来自钯的催化剂效率。

[0057] 关于实施方式的复合物的通过XRF分析求出的钯的含量相对于上述复合物的总质量(100质量%)的比例,作为一例,可为20质量%以下,也可为15质量%以下,也可为12质量%以下。

[0058] 作为实施方式的复合物的通过XRF分析求出的钯的含量相对于上述复合物的总质量(100质量%)的比例的上述数值的数值范围的一例,可为0.1质量%以上且20质量%以下,也可为0.5质量%以上且15质量%以下,也可为1质量%以上且12质量%以下。

[0059] 关于实施方式的复合物的通过荧光X射线(XRF)分析求出的铂的含量相对于上述复合物的总质量(100质量%)的比例,可为30质量%以上,也可为40质量%以上,也可为50质量%以上。

[0060] 关于实施方式的复合物的通过XRF分析求出的铂的含量相对于上述复合物的总质量(100质量%)的比例,作为一例,可为80质量%以下,可为75质量%以下,也可为70质量%以下。

[0061] 作为实施方式的复合物的通过XRF分析求出的铂的含量相对于上述复合物的总质量(100质量%)的比例的上述数值的数值范围的一例,可为30质量%以上且80质量%以下,也可为40质量%以上且75质量%以下,也可为50质量%以上且70质量%以下。

[0062] 关于实施方式的复合物的通过荧光X射线(XRF)分析求出的硫的含量相对于上述复合物的总质量(100质量%)的比例,可为15质量%以上,也可为20质量%以上,也可为25质量%以上。

[0063] 关于实施方式的复合物的通过XRF分析求出的硫的含量相对于上述复合物的总质量(100质量%)的比例,作为一例,可为50质量%以下,也可为45质量%以下,也可为40质量%以下。

[0064] 作为实施方式的复合物的通过XRF分析求出的硫的含量相对于上述复合物的总质量(100质量%)的比例的上述数值的数值范围的一例,可为15质量%以上且50质量%以下,也可为20质量%以上且45质量%以下,也可为25质量%以上且40质量%以下。

[0065] 以下,对二硫化钼粒子、及钯粒子的详情进行说明。

[0066] <二硫化钼粒子>

[0067] 实施方式的复合物所含的二硫化钼粒子与上述钯粒子复合化,而构成复合物。

[0068] 关于利用透射电子显微镜 (TEM) 拍摄实施方式的复合物中的二硫化钼粒子所得的二维图像中的上述二硫化钼粒子部分的一次粒子的形状,可为任意形状,优选为粒状、球状、板状、针状、绳状、带状或片状,更优选为绳状、带状或片状。二硫化钼粒子中也可包含这些形状的组合。

[0069] 此处,为带状或片状是指为薄层形状,为带状是指为较长的薄层形状。

[0070] 在二硫化钼粒子部分的一次粒子的形状为绳状、带状或片状的情形时,对50个二硫化钼粒子部分的一次粒子进行测定所得的厚度的平均值优选为100nm以下,更优选为50nm以下,进而优选为30nm以下,特别优选为15nm以下。

[0071] 作为上述厚度的数值范围的一例,在二硫化钼粒子部分的一次粒子的形状为绳状、带状或片状的情形时,对50个二硫化钼粒子部分的一次粒子进行测定所得的厚度的平均值可为1~100nm,也可为3~50nm,也可为5~30nm,也可为5~15nm。

[0072] 上述二硫化钼粒子部分的形状优选为绳状、带状或片状,二硫化钼粒子部分的50个一次粒子的形状优选为以平均值计具有长(纵)×宽(横)×厚(高)=50~1000nm×50~1000nm×3~100nm的范围的大小,更优选为具有100~500nm×100~500nm×5~50nm的范围的大小,特别优选为具有50~200nm×50~200nm×5~20nm的范围的大小。通过为绳状、带状或片状,可增大二硫化钼粒子部分的比表面积。二硫化钼粒子部分的一次粒子的纵横比、即(长(纵横的大小))/厚(高)的值优选为以50个的平均值计为1.2~1200,更优选为2~800,进而优选为5~400,特别优选为10~200。

[0073] 二硫化钼粒子部分的长、宽、及厚可利用原子力显微镜 (AFM) 进行测定。

[0074] 上述二硫化钼粒子的一次粒子的形状并非单纯的球状,通过为纵横比较大的绳状、带状或片状,比表面积增大,可有效提升催化剂效率。

[0075] 二硫化钼粒子含有二硫化钼 (MoS_2)。实施方式的复合物优选为相对于复合物的总质量(100质量%)含有50质量%以上的二硫化钼 (MoS_2),更优选为含有80质量%以上,进而优选为含有85质量%以上。

[0076] 上述二硫化钼的含量的比例为上述下限值以上的复合物可更有效地发挥来自二硫化钼的催化剂效率。

[0077] 作为二硫化钼 (MoS_2) 的含量相对于复合物的总质量(100质量%)的上限值,只要将含有值设为二硫化钼 (MoS_2)、钯(Pd)、及实施方式的复合物中可含有的任意成分的含量之和不超过复合物的总质量(100质量%)即可,作为一例,可为99.9质量%以下,也可为99.5质量%以下,也可为99.0质量%以下。

[0078] 再者,上述二硫化钼 (MoS_2) 的含量可为通过XRF分析求出的值,能以上述所例示的实施方式的复合物的通过XRF分析求出的钼的含量及硫的含量的总和的形式算出。

[0079] 作为一实施方式,可例示下述复合物:通过XRF分析求出,相对于上述复合物的总质量(100质量%),钯的含量的比例为0.1质量%以上且20质量%以下,且二硫化钼 (MoS_2) 的含量的比例为80质量%以上且99.9质量%以下的复合物;可例示下述复合物:通过XRF分析求出,相对于上述复合物的总质量(100质量%),钯的含量的比例为0.5质量%以上且15质量%以下,且二硫化钼 (MoS_2) 的含量的比例为85质量%以上且99.5质量%以下的复合物;可例示下述复合物:通过XRF分析求出,相对于上述复合物的总质量(100质量%),钯的含量的比例为1质量%以上且12质量%以下,且二硫化钼 (MoS_2) 的含量的比例为88质量%

以上且99质量%以下的复合物。

[0080] 再者,实施方式的复合物能以复合物粒子的集合体(例如粉末)的形式提供,如果集合体中含有二硫化钼(MoS_2),则可含有包含由 MoS_x ($x=1\sim 3$)所表示的硫化钼的1种或多种的硫化钼粒子。

[0081] 另外,上述平均微晶尺寸、 D_{50} 、比表面积、与XRF分析相关的值可采用以复合物粒子的集合体(例如粉末)作为试样进行测定所得的值。

[0082] 上述二硫化钼粒子的向 MoS_2 的转化率 R_c 优选为70%以上,更优选为80%以上,进而优选为90%以上。

[0083] 通过上述向 MoS_2 的转化率 R_c 为上述下限值以上,可更有效地发挥催化剂性能。

[0084] 二硫化钼粒子的向 MoS_2 的转化率 R_c 可根据通过对二硫化钼粒子进行X射线衍射(XRD)测定而获得的图形数据,利用RIR(参照强度比)法而求出。可使用二硫化钼(MoS_2)的RIR值 K_A 、及归属于二硫化钼(MoS_2)的(002)面或(003)面的 $2\theta=14.4^\circ\pm 0.5^\circ$ 附近的峰的积分强度 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)的最强线峰的积分强度 I_B ,根据下述式(1)求出向 MoS_2 的转化率 R_c 。

$$[0085] \quad R_c(\%) = (I_A/K_A) / (\sum (I_B/K_B)) \times 100 \cdots (1)$$

[0086] 此处,RIR值可分别使用无机晶体结构数据库(ICSD)(一般社团法人化学情报协会(Japan Association for International Chemical Information)制作)所记载的值,分析时可使用综合粉末X射线分析软件(Rigaku公司制造,PDXL2)。

[0087] 作为另一方式,二硫化钼粒子所含有的二硫化钼可包含3R晶体结构,也可包含2H晶体结构及3R晶体结构。

[0088] 这样的包含2H晶体结构及3R晶体结构的二硫化钼粒子是本申请人独自开发的制品,作为其晶体结构,不仅具有2H结构,也具有少见的3R(菱面体)结构。3R结构会有具有歪斜的晶体结构的倾向,而具有更多的催化剂活性位点,因此通过二硫化钼包含3R晶体结构,有助于提升催化剂性能。

[0089] 包含3R晶体结构的该二硫化钼粒子例如可通过后述的<二硫化钼粒子的制造方法>来制造,可合成下述二硫化钼,该二硫化钼含有凭借矿产的粉碎或来自通用三氧化钼的合成难以实现的3R结构,且有利于nm尺度及大表面积化。

[0090] 二硫化钼的结晶相中的3R晶体结构的丰度比可为5%以上且60%以下,也可为10%以上且60%以下,也可为20%以上且60%以下,也可为20%以上且45%以下。

[0091] 关于二硫化钼粒子具有2H晶体结构及3R晶体结构,例如可使用能考虑到微晶尺寸的扩张型里特沃尔德(Rietveld)分析软件(Malvern Panalytical公司制造,HighScore Plus)进行确认。该里特沃尔德分析软件使用包含微晶尺寸在内的晶体结构模型来仿真XRD的衍射图形整体,与通过实验获得的XRD的衍射图形进行比较,以通过实验获得的衍射图形与通过计算获得的衍射图形的残差成为最小的方式,利用最小二乘法对晶体结构模型的晶格常数、原子坐标等晶体结构因子、及重量分率(丰度比)等进行优化,并高精度度鉴定、定量出2H晶体结构及3R晶体结构的各相,由此,除了可算出通过通常的里特沃尔德分析而算出的晶体结构类型及其比例以外,还可算出微晶尺寸。以下,在本说明书中,将上述使用HighScore Plus的分析手法称为“扩张型里特沃尔德分析”。

[0092] 另外,在二硫化钼粒子中,使用根据上述XRD获得的图形并通过扩张型里特沃尔德分析而获得的上述3R晶体结构的微晶尺寸可为1nm以上且150nm以下,优选由以5nm以上且50nm以下的微晶构成的结晶相所构成,上述微晶尺寸更优选为10nm以上且40nm以下。

[0093] 另外,在本实施方式的二硫化钼粒子中,使用根据上述XRD获得的图形并通过扩张型里特沃尔德分析而获得的上述2H晶体结构的微晶尺寸优选为1nm以上且150nm以下,优选为以1nm以上且150nm以下的微晶构成的结晶相,上述微晶尺寸更优选为5nm以上且150nm以下。

[0094] 通过扩张型里特沃尔德分析而获得的上述2H晶体结构优选为由以具有预定微晶尺寸的微晶构成的一个结晶相所构成。在此情形时,上述2H晶体结构的微晶尺寸更优选为1nm以上且20nm以下,优选为5nm以上且15nm以下。

[0095] 上述2H晶体结构的微晶尺寸及上述3R晶体结构的微晶尺寸例如也可使用XRD衍射图形的峰半高宽而算出。

[0096] 使用根据上述XRD获得的图形并通过扩张型里特沃尔德分析而获得的上述2H晶体结构及上述3R晶体结构在结晶相中的丰度比(2H:3R)优选为10:90~90:10。

[0097] 就上述效果的观点而言,使用根据上述XRD获得的图形并通过扩张型里特沃尔德分析而获得的上述2H晶体结构及上述3R晶体结构在结晶相中的丰度比(2H:3R)更优选为10:90~80:20,进而优选为40:60~80:20。

[0098] 另外,通过上述扩张型里特沃尔德分析而获得的上述2H晶体结构可由以下结晶相所构成:以具有预定微晶尺寸的微晶构成的结晶相第1结晶相、及微晶尺寸较上述第1结晶相更小的第2结晶相。上述2H晶体结构的上述第1结晶相的微晶尺寸例如大于20nm且为150nm以下,也可为50nm以上且150nm以下,也可为100nm以上且150nm以下。其中,优选为在上述2H晶体结构的结晶相中不存在上述第1结晶相,或其丰度比较少。另外,上述2H晶体结构的第2结晶相的微晶尺寸优选为1nm以上且20nm以下,也可为1nm以上且10nm以下,也可为5nm以上且15nm以下。

[0099] 上述2H晶体结构的上述第1结晶相的微晶尺寸、上述3R晶体结构的微晶尺寸及上述2H晶体结构的上述第2结晶相的微晶尺寸与上述同样,例如也可使用XRD衍射图形的峰半高宽而算出。

[0100] 使用根据上述XRD获得的图形并通过扩张型里特沃尔德分析而获得的上述2H晶体结构的上述第1结晶相、上述3R晶体结构、及上述2H晶体结构的上述第2结晶相在结晶相中的丰度比(2H(第1结晶相):3R:2H(第2结晶相)),优选为30~0:10~70:80~15,进而优选为25~0:20~60:75~20。

[0101] 在上述二硫化钼粒子的通过使用Cu-K α 射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)而获得的图形中,优选为 $2\theta=39.5^\circ$ 附近的峰及 49.5° 附近的峰来自2H晶体结构, $2\theta=32.5^\circ$ 附近的峰、 39.5° 附近的峰及 49.5° 附近的峰来自3R晶体结构,且 $2\theta=39.5^\circ$ 附近的峰及 49.5° 附近的峰的半高宽为 1° 以上。进而,上述二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、及3R晶体结构以外的晶体结构。

[0102] 上述二硫化钼粒子包含介稳结构的3R晶体结构这一点,可通过下述方式进行区别:在通过使用Cu-K α 射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)而获得的图形中, $2\theta=39.5^\circ$ 附近的峰、及 $2\theta=49.5^\circ$ 附近的峰均由2H晶体结构及3R晶体结构的合成峰所构成。

[0103] 实际上,使用通过上述粉末X射线衍射(XRD)而获得的图形,根据 $2\theta=39.5^\circ$ 附近的峰及 49.5° 附近的宽幅峰而确定2H晶体结构的丰度比。另外,利用 $2\theta=32.5^\circ$ 附近的2条峰与 39.5° 附近的2条峰,将 $2\theta=39.5^\circ$ 附近的峰及 49.5° 附近的宽幅峰的差量进行优化,由此决定3R晶体结构的丰度比。即, $2\theta=39.5^\circ$ 附近的峰及 49.5° 附近的峰均为来自2H晶体结构及3R晶体结构的合成波,通过这些合成波,可算出二硫化钼粒子中2H晶体结构及3R晶体结构的丰度比。

[0104] 另外,二硫化钼粒子也可包含非晶相。二硫化钼粒子的非晶相的丰度比由 $100(\%) - (\text{结晶度}(\%))$ 所表示,优选为5%以上,更优选为15%以上,进而优选为20%以上。

[0105] 在上述二硫化钼粒子的根据钼的K吸收边限的扩展X射线吸收精细结构(Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS)图形而获得的径向分布函数中,由Mo-S引起的峰的强度I与由Mo-Mo引起的峰强度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。

[0106] 不论二硫化钼的晶体结构是2H晶体结构或是3R晶体结构,Mo-S间的距离均因共价键而几乎相同,因此在钼的K吸收边限的扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)图形中,由Mo-S引起的峰的强度相同。

[0107] 另一方面,由于二硫化钼的2H晶体结构为六方晶(hexagonal),因此在Mo原子的六角形的 90° 正下方存在相同的六角形,因此Mo-Mo间的距离变近,由Mo-Mo引起的峰强度II变强。

[0108] 相反地,由于二硫化钼的3R晶体结构为菱面体(rhombohedral),因此六角形不存在于六角形的 90° 正下方,而是偏离一半地存在,因此Mo-Mo间的距离变远,由Mo-Mo引起的峰强度II变弱。

[0109] 在二硫化钼的纯粹的2H晶体结构中,上述比(I/II)变小,但随着包含3R晶体结构,上述比(I/II)变大。

[0110] <钼粒子>

[0111] 实施方式的复合物中所含的钼粒子为包含钼的粒状结构体,其与上述二硫化钼粒子复合化而构成复合物。

[0112] 钼粒子的形状并无特别限制,可列举:球状、半球状、连接多个钼粒子彼此的线状、由这些形状集合而成的形状等。

[0113] 实施方式的复合物中的钼粒子的含有形态并无特别限制,上述钼粒子可存在在上述二硫化钼粒子的表面上,也可为附着或键合在上述二硫化钼粒子的表面上的钼粒子。

[0114] 在利用透射电子显微镜(TEM)拍摄复合物而获取的二维图像上确认的二硫化钼粒子表面的表面积每 $100\text{nm} \times 100\text{nm}$ 存在的钼粒子的个数例如可为5~5000个,可为10~1000个。

[0115] 上述钼粒子的平均粒径可为20nm以下,可为15nm以下,也可为13nm以下。

[0116] 作为上述钼粒子的平均粒径的下限值,作为一例,可为0.5nm以上,也可为0.7nm以上,也可为1nm以上。

[0117] 作为上述钼粒子的平均粒径的上述数值的数值范围的一例,可为0.5nm以上且20nm以下,也可为0.7nm以上且15nm以下,也可为1nm以上且13nm以下。

[0118] 钼粒子的平均粒径采用下述方式测定所得的平均值,即,对于使用透射电子显微

镜(TEM)拍摄复合物并在二维图像上确认到的钡粒子,测定随机选择的50个钡粒子(其中,不选择处于多个钡粒子已集合的状态的钡粒子)的轮廓线上的2点间的距离中的最大长度,采用最大长度的平均值。

[0119] 钡粒子含有钡。实施方式的复合物所含有的钡的含有形态并无特别限制,例如,可作为钡化合物包含于钡粒子中。

[0120] 其中,如后述的实施例所示,得到了下述等结果:由XRD分析获得的光谱的XRD图案未显示钡金属晶体的晶体结构;至少一部分钡构成钡粒子,且观察到该钡粒子附着或键合在二硫化钡粒子的表面上的状态;构成二硫化钡的层间隔未发现变化;及钡的价数为0价等。

[0121] 基于这些内容,上述钡粒子可包含不具有晶体结构的钡。上述钡粒子可包含不具有钡金属晶体的晶体结构的钡。上述钡粒子可包含并非取代了二硫化钡的晶体结构的钡的一部分的形态的钡。上述钡粒子可包含0价钡。

[0122] 关在上述含有形态的钡的含有比例,上述钡粒子可相对于钡粒子所含有的钡,包含以摩尔基准计为50%以上的不具有晶体结构的钡。上述钡粒子可相对于钡粒子所含有的钡,包含以摩尔基准计为50%以上的不具有钡金属晶体的晶体结构的钡。上述钡粒子可相对于钡粒子所含有的钡,包含以摩尔基准计为50%以上的并非取代了二硫化钡的晶体结构的钡的一部分的形态的钡。上述钡粒子可相对于钡粒子所含有的钡,包含以摩尔基准计为50%以上的0价钡。

[0123] 上述钡粒子可包含钡原子的集合体,可包含不具有晶体结构的钡原子的集合体。上述钡粒子可包含不具有钡金属晶体的晶体结构的钡原子的集合体。上述钡粒子可包含并非取代了二硫化钡的晶体结构的钡的一部分的形态的钡原子的集合体。上述钡粒子可包含0价钡原子的集合体。

[0124] 上述钡粒子所含有的钡优选不具有晶体结构,更优选不具有钡金属晶体的晶体结构。

[0125] 同样,实施方式的复合物可包含不具有晶体结构的钡。实施方式的复合物可包含不具有钡金属晶体的晶体结构的钡。实施方式的复合物可包含并非取代了二硫化钡的晶体结构的钡的一部分的形态的钡。实施方式的复合物可包含价数为0价的钡。

[0126] 关在上述含有形态的钡的含有比例,实施方式的复合物可相对于复合物所含有的钡,包含以摩尔基准计为50%以上的不具有晶体结构的钡。实施方式的复合物可相对于复合物所含有的钡,包含以摩尔基准计为50%以上的不具有钡金属晶体的晶体结构的钡。实施方式的复合物可相对于复合物所含有的钡,包含以摩尔基准计为50%以上的并非取代了二硫化钡的晶体结构的钡的一部分的形态的钡。实施方式的复合物可相对于复合物所含有的钡,包含以摩尔基准计为50%以上的价数为0价的钡。

[0127] 同样,实施方式的复合物可包含不具有晶体结构的钡原子的集合体。实施方式的复合物可包含不具有钡金属晶体的晶体结构的钡原子的集合体。实施方式的复合物可包含并非取代了二硫化钡的晶体结构的钡的一部分的形态的钡原子的集合体。实施方式的复合物可包含价数为0价的钡原子的集合体。

[0128] 实施方式的复合物所含有的钡优选不具有晶体结构,更优选不具有钡金属晶体的晶体结构。

[0129] 作为另一方式,实施方式的复合物可列举下述复合物,该复合物包含二硫化钼粒子、及钯粒子,且上述二硫化钼粒子所含有的二硫化钼的根据通过X射线衍射测定获得的 $2\theta = 14.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 的峰求出的平均微晶尺寸为150nm以下(其中,不包括上述复合物所含有的钯具有钯金属晶体的晶体结构的复合物)。

[0130] 实施方式的复合物中的钯可形成钯簇(palladium cluster)。另外,上述钯粒子中的钯可形成钯簇。

[0131] 关于包含钯的晶体结构的存在,能以实施方式的复合物为试样,基于通过X射线衍射的分析获得的衍射图形而检测出。另外,可基于通过电子衍射所进行的晶体结构的分析而检测出。

[0132] 根据以上所说明的实施方式的复合物,通过将如上述平均微晶尺寸为150nm以下的具有微小微晶尺寸的二硫化钼粒子、与钯粒子进行复合物化,可发挥优异的催化剂性能。

[0133] 进而,认为上述钯粒子中的钯不构成钯金属晶体的晶体结构,优选为以钯(Pd)原子的集合体的方式存在于二硫化钼粒子,因此可发挥更优异的催化剂性能。

[0134] 实施方式的复合物可用作催化剂,其中,可适宜地用作应用于水电解等的制氢催化剂。

[0135] 另外,实施方式的复合物可适宜地用作可形成催化剂层的催化剂油墨的构成材料。

[0136] 另外,实施方式的复合物可适宜地用作作为电极催化剂层的构成材料而使用的电极用材料。

[0137] <<复合物的制造方法>>

[0138] 实施方式的复合物的制造方法包括将二硫化钼粒子与钯溶液混合的工序,且上述二硫化钼粒子所含有的二硫化钼的平均微晶尺寸为150nm以下,该平均微晶尺寸根据通过X射线衍射测定获得的 $2\theta = 14.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 的峰求出。

[0139] 根据实施方式的复合物的制造方法,可制造上述实施方式的复合物。

[0140] 作为二硫化钼粒子,可列举上述<<复合物>>中所例示的二硫化钼粒子。

[0141] 作为钯溶液,可将任意钯源溶解于溶剂而获得。

[0142] 作为钯源,只要能制造钯溶液即可,例如可列举乙酸钯、硝酸钯、亚硝酸钯、硫酸钯、碳酸钯、氯化钯、氢氧化钯、氧化钯等钯化合物。

[0143] 作为溶剂,只要能溶解钯源即可,可列举甲醇等醇、苯、二氯甲烷、丙酮、氯仿等。

[0144] 上述混合的方法并无特别限制,优选为将钯溶液与二硫化钼粒子的分散液进行混合。

[0145] 作为二硫化钼粒子的分散液,可将上述钯溶液中所例示的溶剂与二硫化钼粒子进行混合而获得。

[0146] 通过将钯溶液与二硫化钼粒子混合而获得混合物,并使二硫化钼粒子与钯溶液接触,可形成二硫化钼粒子与钯粒子的复合物。

[0147] 就防止二硫化钼粒子的凝集的观点而言,例如优选为对钯溶液与二硫化钼粒子的混合物进行搅拌。上述搅拌的程度例如可例示50~1000rpm。

[0148] 钯溶液中的钯的浓度例如可为0.00001~0.1mol/L,也可为0.0001~0.01mol/L。

[0149] 二硫化钼粒子与钯溶液的上述混合物的温度只要为能形成复合物的程度即可,作

为一例,可为10~100°C,可为20~80°C。

[0150] 作为二硫化钼粒子与钼溶液的上述混合物的保持时间,只要为可形成复合物的程度即可,为一例,可为10分钟以上且48小时以内,可为30分钟以上且12小时以内。

[0151] 在实施方式的复合物的制造方法中,为促进钼的光还原,可对二硫化钼粒子与钼溶液的上述混合物进行光照射。关于光照射,能以发生钼的光还原的程度的方式,适当选择光量、波长来实施。光照射可设置光源以控制光的程度来实施,也可为一般室内环境的(基于荧光灯、LED等照明的)光的照射、自然光的照射等。

[0152] 在后述的二硫化钼的制造方法中,制造工序包括加热操作。然而,在实施方式的复合物的制造方法中,即便不进行加热处理,也可制造复合物。例如,所得的复合物、或钼溶液与二硫化钼粒子的混合物优选为不在200°C以上进行加热,更优选为不在超过100°C进行加热,进而优选为不在超过80°C进行加热。

[0153] 由上述混合物形成复合物后,进行离心分离、干燥的处理等,由此可分离复合物,而容易回收实施方式的复合物。

[0154] 实施方式的复合物的制造方法可进而包括制造上述二硫化钼粒子的二硫化钼粒子制造工序。

[0155] 以下,对二硫化钼粒子的制造方法的一例进行说明。

[0156] <二硫化钼粒子的制造方法>

[0157] 上述二硫化钼粒子例如可通过下述二硫化钼粒子制造工序进行制造,该二硫化钼粒子制造工序包括:在硫源的存在下,以温度200~1000°C对一次粒子的平均粒径为2nm以上且1000nm以下的三氧化钼粒子进行加热。

[0158] 作为另一方式,上述二硫化钼粒子例如可通过下述二硫化钼粒子制造工序进行制造,该二硫化钼粒子制造工序包括:在硫源的存在下,以温度200~1000°C对通过后述的三氧化钼粒子制造工序所获得的三氧化钼粒子进行加热。

[0159] 三氧化钼粒子的一次粒子的平均粒径是指,利用扫描电子显微镜(SEM)或透射电子显微镜(TEM)拍摄三氧化钼粒子,对在二维图像上的构成凝集体的最小单位粒子(即,一次粒子),测量其长径(所观察到的最长部分的费雷特直径(Feret diameter))及短径(相对于该最长部分的费雷特直径垂直的方向的较短的费雷特直径),并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。

[0160] 在上述二硫化钼粒子的制造方法中,上述三氧化钼粒子的一次粒子的平均粒径优选为1 μ m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。上述三氧化钼粒子的一次粒子的平均粒径可为2nm以上,也可为5nm以上,也可为10nm以上。

[0161] 在上述二硫化钼粒子的制造所使用的三氧化钼粒子优选为由包含三氧化钼的 β 晶体结构的一次粒子的集合体所构成。上述三氧化钼粒子与作为晶体结构仅由 α 晶体所构成的以往的三氧化钼粒子相比,与硫的反应性良好,且包含三氧化钼的 β 晶体结构,因此可在与硫源的反应中增大向MoS₂的转化率R_c。

[0162] 三氧化钼的 β 晶体结构可在通过使用Cu-K α 射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)而获得的图形中,根据归属于MoO₃的 β 晶体的(011)面的(2 θ :23.01°附近, No. 86426(无机晶体结构数据库(ICSD)))的峰的存在而确认。三氧化钼的 α 晶体结构可根据MoO₃的 α

晶体的(021)面($2\theta:27.32^\circ$ 附近_No.166363(无机晶体结构数据库(ICSD)))的峰的存在而确认。

[0163] 关在上述三氧化钼粒子,在通过使用Cu-K α 射线作为X射线源的粉末X射线衍射(XRD)而获得的图形中,归属于MoO₃的 β 晶体的(011)面的峰强度相对于归属于MoO₃的 α 晶体的(021)面的($2\theta:27.32^\circ$ 附近_No.166363(无机晶体结构数据库(ICSD)))峰强度的比($\beta(011)/\alpha(021)$)优选为0.1以上。

[0164] 对于归属于MoO₃的 β 晶体的(011)面的峰强度、及归属于MoO₃的 α 晶体的(021)面的峰强度,分别读取峰的最大强度,求出上述比($\beta(011)/\alpha(021)$)。

[0165] 在上述三氧化钼粒子中,上述比($\beta(011)/\alpha(021)$)优选为0.1~10.0,更优选为0.2~10.0,特别优选为0.4~10.0。

[0166] 三氧化钼的 β 晶体结构在通过拉曼分光测定获得的拉曼光谱中,也可根据在波数773、848cm⁻¹及905cm⁻¹的峰的存在而确认。三氧化钼的 α 晶体结构可根据在波数663、816cm⁻¹及991cm⁻¹的峰的存在而确认。

[0167] 上述三氧化钼粒子的一次粒子的平均粒径可为5nm以上且2000nm以下。

[0168] 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。

[0169] 上述二硫化钼粒子的制造方法也可包括:在硫源不存在下,以温度100~800°C对由包含三氧化钼的 β 晶体结构的一次粒子的集合体所构成的三氧化钼粒子进行加热,接着,在硫源的存在下,以温度200~1000°C进行加热。

[0170] 硫源存在下的加热时间只要为硫化反应充分进行的时间即可,可为1~20小时,也可为2~15小时,也可为3~10小时。

[0171] 在上述二硫化钼粒子的制造方法中,相对于上述三氧化钼粒子的MoO₃量,上述硫源的S量的投料比优选为硫化反应充分进行的条件。相对于上述三氧化钼粒子的MoO₃量100摩尔%,上述硫源的S量优选为450摩尔%以上,更优选为600摩尔%以上,进而优选为700摩尔%以上。相对于上述三氧化钼粒子的MoO₃量100摩尔%,上述硫源的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。

[0172] 在上述二硫化钼粒子的制造方法中,上述硫源存在下的加热温度只要为硫化反应充分进行的温度即可,优选为320°C以上,更优选为340°C以上,进而优选为360°C以上。另外,上述加热温度可为320~1000°C,也可为340~1000°C,也可为360~500°C。通过将上述加热温度设为低温,上述二硫化钼粒子的结晶度变小,可增大非晶相的丰度比。

[0173] 在上述二硫化钼粒子的制造方法中,作为后处理,可视需要对所得的二硫化钼粒子进行冷却后再进行加热。在本加热处理中,例如优选为在非活性环境下烧成二硫化钼粒子。通过对所得的二硫化钼粒子进行加热、烧成,可促进非晶相的结晶化,结晶度得以提升。另外,伴随着结晶度的提升,分别新生成2H晶体结构及3R晶体结构,2H晶体结构与3R晶体结构的丰度比发生变化。当以此方式进行再加热作为后处理,则可提升3R晶体结构的丰度比。另外,通过变更对所得的二硫化钼粒子进行加热时的温度,可调整2H晶体结构与3R晶体结构的丰度比。

[0174] 通过在预定温度以上对所得的二硫化钼粒子进行加热、烧成,从而在非晶相转变为2H晶体结构时,新生成由微晶尺寸为20nm以下、优选为10nm以下的微晶所构成的第2结晶相。此时,在2H晶体结构中,在二硫化钼粒子的加热前存在微晶尺寸为10nm以下的微晶的情

形时,在二硫化钼粒子的加热后,该微晶会生长至100nm以上的微晶尺寸,从而生成由该生长后的微晶所构成的第1结晶相。

[0175] 就提高3R晶体结构的结晶相的丰度比、并尽可能降低2H晶体结构的第1结晶相的丰度比的观点而言,后处理中的二硫化钼粒子的加热温度优选为500~900°C,更优选为500~800°C。

[0176] 另外,后处理中的二硫化钼粒子的加热速度优选为1°C/min以上且50°C/min以下,更优选为2°C/min以上且10°C/min以下。

[0177] 在上述二硫化钼粒子的制造方法中,上述三氧化钼粒子优选为通过荧光X射线(XRF)测定的MoO₃的含有比例为99.5%以上。由此,可增大向MoS₂的转化率R_c,可获得高纯度的、不用担心生成来自杂质的二硫化物的、保存稳定性良好的二硫化钼。

[0178] 上述三氧化钼粒子的通过BET法测定的比表面积优选为10m²/g~100m²/g。

[0179] 在上述三氧化钼粒子中,就与硫的反应性变好的方面而言,上述比表面积优选为10m²/g以上,更优选为20m²/g以上,进而优选为30m²/g以上。在上述三氧化钼粒子中,就制造变得容易的方面而言,优选为100m²/g以下,也可为90m²/g以下,也可为80m²/g以下。

[0180] 上述三氧化钼粒子在根据钼的K吸收边限的扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)图形而获得的径向分布函数中,由Mo-O引起的峰的强度I与由Mo-Mo引起的峰强度II⁰的比(I⁰/II⁰)优选大于1.1。

[0181] 对于由Mo-O引起的峰的强度I⁰、及由Mo-Mo引起的峰强度II⁰,分别读取峰的最大强度,求出上述比(I⁰/II⁰)。认为上述比(I⁰/II⁰)是在三氧化钼粒子中获得MoO₃的β晶体结构的标准,上述比(I⁰/II⁰)越大,则与硫的反应性越优异。

[0182] 在上述三氧化钼粒子中,上述比(I⁰/II⁰)优选为1.1~5.0,也可为1.2~4.0,也可为1.2~3.0。

[0183] (三氧化钼粒子的制造方法)

[0184] 实施方式的复合物的制造方法可进而包括制造上述三氧化钼粒子的三氧化钼制造工序。

[0185] 上述三氧化钼粒子可通过下述三氧化钼制造工序进行制造,该三氧化钼制造工序包括:使氧化钼前体化合物气化,形成三氧化钼蒸气,并使上述三氧化钼蒸气冷却。

[0186] 上述三氧化钼粒子的制造方法包括对原料混合物进行烧成,该原料混合物包含氧化钼前体化合物、及除上述氧化钼前体化合物以外的金属化合物,使上述氧化钼前体化合物气化,而形成三氧化钼蒸气,且相对于上述原料混合物100质量%,上述金属化合物的比例以氧化物换算优选为70质量%以下。

[0187] 上述三氧化钼粒子的制造方法可使用图1所示的制造装置1而适当实施。

[0188] 图1是表示制造装置的一例的概略图,该制造装置用于制造本实施方式的二硫化钼粒子的原料、即三氧化钼粒子。

[0189] 如图1所示,制造装置1具有:烧成炉2,其对三氧化钼前体化合物、或上述原料混合物进行烧成,使上述三氧化钼前体化合物气化;十字(交叉)型冷却配管3,其连接至上述烧成炉2,并使通过上述烧成而气化的三氧化钼蒸气粒子化;及回收机4,其是回收利用上述冷却配管3而粒子化的三氧化钼粒子的回收机构。此时,上述烧成炉2及冷却配管3经由排气口5而连接。另外,上述冷却配管3分别在左端部在外部气体吸气口(未图示)配置开度调节风

门6,在上端部配置观察窗7。回收机4连接有作为第1送风机构的排风装置8。通过该排风装置8进行排风,而抽吸回收机4及冷却配管3的内部气体,从冷却配管3所具有的开度调节风门6向冷却配管3吹送外部气体。即,通过排风装置8发挥抽吸功能,而使冷却配管3被动地发生送风。再者,制造装置1可具有外部冷却装置9,由此,能够任意控制从烧成炉2产生的三氧化钼蒸气的冷却条件。

[0190] 通过将开度调节风门6打开,而从外部气体吸气口吸入空气,在空气环境下冷却在烧成炉2中气化的三氧化钼蒸气,制成三氧化钼粒子,由此可使上述比(I^0/II^0)大于1.1,容易在三氧化钼粒子中获得 MoO_3 的 β 晶体结构。在使用液态氮来冷却三氧化钼蒸气的情形时等,在氮气环境下的氧浓度较低的状态冷却三氧化钼蒸气,容易增加氧缺陷密度,降低上述比(I^0/II^0)。

[0191] 作为上述氧化钼前体化合物,只要为通过对其进行烧成而形成三氧化钼蒸气的物质即可,并无特别限定,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($MgMo_nO_{3n+1}$ ($n=1\sim 3$))、钼酸钠($Na_2Mo_nO_{3n+1}$ ($n=1\sim 3$))、钼酸钛、钼酸铁、钼酸钾($K_2Mo_nO_{3n+1}$ ($n=1\sim 3$))、钼酸锌、钼酸硼、钼酸锂($Li_2Mo_nO_{3n+1}$ ($n=1\sim 3$))、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2种以上使用。氧化钼前体化合物的形态并无特别限制,例如可为三氧化钼等的粉体状,也可为如钼酸铵水溶液的液体,但优选为处理性且能量效率良好的粉体状。

[0192] 作为三氧化钼前体化合物,特别优选为使用市售的 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形时,通过烧成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上述三氧化钼。

[0193] 也可通过对原料混合物进行烧成而形成三氧化钼蒸气,该原料混合物包含氧化钼前体化合物、及除上述氧化钼前体化合物以外的金属化合物。

[0194] 这些中,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、晶体结构的方面而言,氧化钼前体化合物优选为包含三氧化钼。

[0195] 氧化钼前体化合物与除上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,但即便于此情形时,也可通过烧成分解中间体,使三氧化钼以热力学稳定的形态气化。

[0196] 作为除上述氧化钼前体化合物以外的金属化合物,这些中,为防止烧成炉的损伤,优选为使用铝化合物,也可不使用除上述氧化钼前体化合物以外的金属化合物,以便提升三氧化钼粒子的纯度。

[0197] 作为除上述氧化钼前体化合物以外的金属化合物,并无特别限定,例如可列举: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,作为上述金属化合物,优选为使用上述铝化合物、硅化合物、钛化合物或镁化合物。

[0198] 氧化钼前体化合物与除上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,但即便于此情形时,也可通过烧成分解上述中间体,使三氧化钼以热力学稳定的形态气化。

[0199] 作为除上述氧化钼前体化合物以外的金属化合物,为防止烧成炉的损伤,优选为

使用铝化合物。在上述制造方法中,也可不使用除上述氧化钼前体化合物以外的金属化合物,以便提升三氧化钼粉体的纯度。

[0200] 作为铝化合物,可列举:氯化铝、硫酸铝、碱性乙酸铝、氢氧化铝、勃姆石、拟薄水铝石、过渡氧化铝(γ -氧化铝、 δ -氧化铝、 θ -氧化铝等)、 α -氧化铝、具有2种以上结晶相的混合氧化铝等。

[0201] 原料混合物包含氧化钼前体化合物、及除上述氧化钼前体化合物以外的金属化合物,在对该原料混合物进行烧成时,相对于上述原料混合物100质量%,上述氧化钼前体化合物的含有比例优选为40质量%以上且100质量%以下,也可为45质量%以上且100质量%以下,也可为50质量%以上且100质量%以下。

[0202] 作为烧成温度,根据所使用的氧化钼前体化合物、金属化合物、及所需的三氧化钼粒子等而有所不同,但通常优选为设为可分解中间体的温度。例如,在使用钼化合物作为氧化钼前体化合物且使用铝化合物作为金属化合物的情形时,由于可能形成钼酸铝作为中间体,因此烧成温度优选为500~1500°C,更优选为600~1550°C,进而优选为700~1600°C。

[0203] 烧成时间并无特别限制,例如可设为1分钟~30小时,可设为10分钟~25小时,可设为100分钟~20小时。

[0204] 升温速度根据所使用的氧化钼前体化合物、上述金属化合物、及所需的三氧化钼粒子的特性等而有所不同,但就制造效率的观点而言,优选为0.1°C/分钟~100°C/分钟,更优选为1°C/分钟~50°C/分钟,进而优选为2°C/分钟~10°C/分钟。

[0205] 烧成炉内的内部压力并无特别限制,可为正压也可为减压,但就适当地从烧成炉向冷却配管排出氧化钼前体化合物的观点而言,烧成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。当减压度为-5000Pa以上,则不会过度要求烧成炉的高气密性、机械强度,可降低制造成本,因此优选。另一方面,当减压度为-10Pa以下,则可防止氧化钼前体化合物在烧成炉的排出口处堵塞,因此优选。

[0206] 再者,于在烧成过程中向烧成炉吹送气体的情形时,所吹送的气体的温度优选为5~500°C,更优选为10~100°C。

[0207] 另外,相对于烧成炉的有效容积100L,气体的送风速度优选为1L/min以上且500L/min以下,更优选为10L/min以上且200L/min以下。

[0208] 经气化的三氧化钼蒸气的温度根据所使用的氧化钼前体化合物的种类而有所不同,优选为200~2000°C,更优选为400~1500°C。再者,当已气化的三氧化钼蒸气的温度为2000°C以下,则通常有以下倾向:在冷却配管中,可通过外部气体(0~100°C)的送风而容易粒子化。

[0209] 从烧成炉排出的三氧化钼蒸气的排出速度可通过所使用的上述氧化钼前体化合物量、上述金属化合物量、烧成炉的温度、气体向烧成炉内的吹送、烧成炉排气口的口径进行控制。三氧化钼蒸气从烧成炉向冷却配管的排出速度虽然根据冷却配管的冷却能力而有所不同,但优选为0.001g/min以上且100g/min以下,更优选为0.1g/min以上且50g/min以下。

[0210] 另外,从烧成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以上且1000mg/L以下,更优选为1mg/L以上且500mg/L以下。

[0211] 接着,对上述三氧化钼蒸气进行冷却而使其粒子化。

[0212] 三氧化钼蒸气的冷却通过将冷却配管设为低温而进行。此时,作为冷却手段,可列举:如上所述通过向冷却配管中吹送气体而进行的冷却、利用冷却配管所具有的冷却机构进行的冷却、利用外部冷却装置进行的冷却等。

[0213] 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,制成三氧化钼粒子,可使上述比(I^0/II^0)大于1.1,容易在三氧化钼粒子中获得 MoO_3 的 β 晶体结构。

[0214] 冷却温度(冷却配管的温度)并无特别限制,优选为 $-100\sim 600^\circ\text{C}$,更优选为 $-50\sim 400^\circ\text{C}$ 。

[0215] 三氧化钼蒸气的冷却速度并无特别限制,优选为 $100^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上且 $100000^\circ\text{C}/\text{s}$ 以下,更优选为 $1000^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上且 $50000^\circ\text{C}/\text{s}$ 以下。再者,三氧化钼蒸气的冷却速度越快,则越有可获得粒径较小、比表面积较大的三氧化钼粒子的倾向。

[0216] 在冷却手段为通过向冷却配管中吹送气体而进行的冷却的情形时,所吹送的气体的温度优选为 $-100\sim 300^\circ\text{C}$,更优选为 $-50\sim 100^\circ\text{C}$ 。

[0217] 另外,气体的送风速度优选为 $0.1\text{m}^3/\text{min}$ 以上且 $20\text{m}^3/\text{min}$ 以下,更优选为 $1\text{m}^3/\text{min}$ 以上且 $10\text{m}^3/\text{min}$ 以下。当气体的送风速度为 $0.1\text{m}^3/\text{min}$ 以上,则可实现较高的冷却速度,可防止冷却配管的堵塞,因此优选。另一方面,当气体的送风速度为 $20\text{m}^3/\text{min}$ 以下,则无需价格高昂的第1送风机构(排风机等),可降低制造成本,因此优选。

[0218] 冷却三氧化钼蒸气而得的粒子被输送至回收机而进行回收。

[0219] 上述三氧化钼粒子的制造方法也可将冷却上述三氧化钼蒸气而得的粒子再次于 $100\sim 320^\circ\text{C}$ 的温度进行烧成。

[0220] 即,也可将通过上述三氧化钼粒子的制造方法所得的三氧化钼粒子,再次在 $100\sim 320^\circ\text{C}$ 的温度进行烧成。再次烧成的烧成温度可为 $120\sim 280^\circ\text{C}$,也可为 $140\sim 240^\circ\text{C}$ 。再次烧成的烧成时间例如可设为1分钟~4小时,可设为10分钟~5小时,可设为100分钟~6小时。但是,通过再次进行烧成,会使三氧化钼的 β 晶体结构的一部分消失,如果于 350°C 以上的温度烧成4小时,则三氧化钼粒子中的 β 晶体结构消失,上述比($\beta(011)/\alpha(021)$)变为0,与硫的反应性受损。

[0221] 通过以上所说明的三氧化钼粒子的制造方法,可制造适合制造上述二硫化钼粒子的三氧化钼粒子。

[0222] <<制氢催化剂>>

[0223] 实施方式的复合物可适合用作析氢反应(HER)中的催化剂(在本说明书中,有时称为“制氢催化剂”)。另外,实施方式的复合物也可通过与导电材料并用而用作制氢催化剂。即,作为优选的制氢催化剂,例如可列举含有实施方式的复合物的制氢催化剂,上述制氢催化剂也可除实施方式的复合物以外进而含有导电材料。含有实施方式的复合物及导电材料的制氢催化剂在析氢反应(HER)中的催化剂活性变高。

[0224] 上述导电材料可为公知的导电材料。

[0225] 作为上述导电材料,例如可列举导电性较高的碳及金属等。

[0226] 上述制氢催化剂所含有的上述导电材料可仅为1种,也可为2种以上。

[0227] 作为上述导电材料,例如可列举乙炔黑、卡博特(Cabot)碳黑、科琴黑(ketjen

black) 等碳黑、石墨、碳纤维、金属粉末等。科琴黑具有较高的比表面积及导电性,进而,在也可抑制硫化钼的凝集的方面优异。

[0228] 关于作为上述导电材料的金属,例如可列举:金、银、铜、铝、铍、钼、钨、铁、镍、钴、铟等。

[0229] 作为导电材料的金属与实施方式的复合物的钨不同,在制氢催化剂中,仅单纯与实施方式的复合物混合。

[0230] 制氢催化剂所含有的作为导电材料的金属可仅为1种,也可2种以上。

[0231] 制氢催化剂中,作为导电材料,例如可不含金属而含有碳,也可不含碳而含有金属,也可含有金属及碳两者。

[0232] 在制氢催化剂中,相对于实施方式的复合物的含量100质量份,导电材料的含量优选为0.1~100质量份,更优选为0.5~50质量份。

[0233] 在制氢催化剂中,相对于制氢催化剂的总质量(100质量%),实施方式的复合物与上述导电材料的合计含量的比例优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进而优选为95质量%以上,例如,可为97质量%以上及99质量%以上中的任一者,也可100质量%。通过使上述比例为上述下限值以上,使得制氢催化剂在析氢反应(HER)中的催化剂活性变得更高。上述比例只要为100质量%以下即可。

[0234] <<催化剂油墨>>

[0235] 上述制氢催化剂适宜用作催化剂油墨的含有成分。

[0236] 实施方式的催化剂油墨含有实施方式的复合物、及溶剂。

[0237] 实施方式的催化剂油墨能够含有实施方式的复合物、高分子电解质、及溶剂。

[0238] 本实施方式的催化剂油墨可进而含有导电材料。作为导电材料的种类及含量,可列举上述所例示的导电材料的种类及含量。

[0239] 催化剂油墨例如可涂布至工作电极用基材等,而形成催化剂层。

[0240] 作为高分子电解质,可使用在催化剂层的形成中一般使用的高分子电解质。具体而言,可列举:具有磺酸基的全氟碳聚合物(例如,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、一部分被质子传导性官能团取代的有机/无机混合聚合物、使磷酸溶液、硫酸溶液含浸于高分子基质所得的质子导体等。

[0241] 作为溶剂,可列举能够使实施方式的复合物分散,且能够涂布至工作电极用基材等而形成催化剂层的溶剂。作为上述溶剂,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。

[0242] 实施例

[0243] 以下,示出实施例来更详细说明本发明,但本发明不限于以下实施例。

[0244] [合成例1](参考例)

[0245] (三氧化钼粒子的制造)

[0246] 准备相当于耐热容器的烧成炉、设有外部气体供给口的冷却配管、及回收钼氧化物的集尘机。使用RHK模拟器(株式会社则武(Noritake Company Limited)制造)作为烧成炉,使用VF-5N集尘机(AMANO公司制造)作为集尘机,进行钼氧化物的制造。

[0247] 将氢氧化铝(日本轻金属公司制造)1.5kg与三氧化钼(日本无机公司制造)1kg进行混合,然后投料至匣钵内,连接烧成炉、冷却配管及集尘机,于温度1100°C烧成10小时。烧

成过程中,从烧成炉的侧面及下表面导入外部气体(送风速度:150L/min,外部气体温度:25°C)。由于三氧化钼在炉内蒸发后,在集尘机附近冷却并析出为粒子,因此利用集尘机回收三氧化钼。

[0248] 烧成后,从匣钵内取出1.0kg的蓝色粉末的氧化铝、及利用集尘机回收的三氧化钼0.8kg。

[0249] 所回收的三氧化钼的一次粒径为1 μ m以下,通过荧光X射线测定,可确认三氧化钼的纯度为99.8%。

[0250] (二硫化钼粒子的制造)

[0251] 向氧化铝坩埚中添加上述所制作的三氧化钼40.0g(277.9mmol)、及硫粉末(关东化学公司制造)40.0g(1250mmol,相对于Mo原子为4.5当量),使用搅拌棒进行混合以使粉末变得均匀。混合后,为氧化铝坩埚盖上盖,并放入至高温环境烧成炉(MOTOYAMA公司制造,SKM-2030P-OP)内,对炉内部抽真空后,进行氮气置换,然后进行烧成。烧成条件为从25°C的室温条件起,以5°C/min的速度进行升温,达到500°C后保持4小时。烧成工序中,以0.5L/min吹送氮气。其后,通过自然放置冷却使炉内降温,获得44.5g的二硫化钼粒子。

[0252] (复合物的制造)

[0253] [实施例1]

[0254] 将由上述合成例1中所得的二硫化钼粒子100mg与甲醇(关东化学株式会社试剂,CH₃OH)25mL混合,进行30分钟超声波处理,获得在甲醇中分散有二硫化钼粒子的分散液。

[0255] 将乙酸钯(关东化学株式会社试剂,Pd(CH₃COO)₂)4.3mg与甲醇25mL混合,将乙酸钯溶解于甲醇后,将所得的溶液添加至处于搅拌状态的上述分散液中。接着,于光照射下(一般室内的明亮环境下),于室温搅拌2小时以上,获得沉淀物。利用离心分离机回收该沉淀物,在水中进行了3次超声波清洗后,进行真空干燥,由此获得实施例1的复合物粒子。

[0256] [实施例2~4]

[0257] 在实施例1中,将所使用的乙酸钯及甲醇的量(甲醇为将表中所记载的数值的各一半量分别用于二硫化钼粒子的分散液和钯溶液)如表1中记载所述进行变更,除此以外,与上述实施例1同样的方式,获得实施例2~4的各复合物粒子。

[0258] [比较例1]

[0259] 在实施例2中,使用市售的碳黑(KB)(Lion Specialty Chemicals株式会社制造,科琴黑,产品编号:EC300J,中值粒径D₅₀:40nm)100mg代替合成例1中所得的二硫化钼粒子100mg,除此以外,与上述实施例2同样的方式,获得比较例1的粒子。

[0260] [比较例2]

[0261] 将市售的二硫化钼粒子(关东化学株式会社制造)作为比较例2的粒子。

[0262] 将合成例1、实施例1~4、比较例1~2的各粒子作为试样,进行以下评价。

[0263] <<评价>>

[0264] [XRF分析]

[0265] 使用荧光X射线分析装置PrimusIV(Rigaku公司制造),取试样约20~30mg置于滤纸上,覆盖PP膜,进行组成分析。关于根据XRF分析结果而求出的钯量、钼量、及硫量,以相对于试样粒子100质量%的钯含量(质量%)、钼含量(质量%)、及硫含量(质量%)的方式而求出。

[0266] [XRD晶体结构测定]

[0267] 将试样填充至0.5mm深的测定试样用托架,将其安装于广角X射线衍射(XRD)装置(株式会社Rigaku制造的UltimaIV),于Cu/K α 射线、40kV/40mA、扫描速度 $2\theta=2^\circ/\text{min}$ 、扫描范围 $2\theta=10^\circ$ 以上且 70° 以下的条件进行测定。

[0268] [微晶尺寸的测定]

[0269] 使用SmartLab 9kV(株式会社Rigaku制造)作为X射线衍射装置,使用闪烁计数器检测器作为检测器,并使用PDXL2作为分析软件进行测定。测定方法为 $2\theta/\theta$ 法,根据于 $2\theta=14.4^\circ\pm 0.5^\circ$ 出现的峰的半高宽,使用谢乐公式算出平均微晶尺寸。再者,作为测定条件,扫描速度(2θ)为 $2.0^\circ/\text{分钟}$,扫描范围(2θ)为 $10\sim 70^\circ$,间距(2θ)为 0.02° ,装置标准宽度设为无。

[0270] [XPS分析]

[0271] 使用X射线光电子能谱(XPS)装置(日本FEI株式会社(ThermoFisherScientific)制造,K-Alpha),将所制作的试样固定至碳带上,在以下条件下进行组成分析。

[0272] • X射线源:单色AlK α 射线,12kV,6mA

[0273] • 测定直径:直径 $400\mu\text{m}$

[0274] • 带电校正:无

[0275] • X射线掠出角: 90°

[0276] [BET比表面积的测定]

[0277] 利用比表面积计(MicrotracBEL公司制造,BELSORP-mini)进行测定,算出利用BET法根据氮气吸附量而测得的试样每1g的表面积,将其作为比表面积。

[0278] [中值粒径 D_{50} 的测定]

[0279] 向丙酮20cc中添加试样粉末0.1g,于冰浴中实施4小时超声波处理后,进而利用丙酮适当地调整至动态光散射型粒径分布测定装置(MicrotracBEL公司制造,Nanotrac WaveII)的可测定范围的浓度,获得测定样品。使用该测定样品,利用动态光散射型粒径分布测定装置,测定粒径 $0.0001\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的范围的粒径分布,算出体积累计%的比例成为50%时的粒径即中值粒径 D_{50} 。再者,对于中值粒径 D_{50} 超过 $10\mu\text{m}$ 的粒子(比较例2),以同样的方式调整溶液,通过激光衍射式粒度分布测定装置(岛津制作所制造,SALD-7000),测定粒径 $0.015\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 的范围的粒径分布,算出中值粒径 D_{50} 。

[0280] [钚粒子的平均粒径的测定]

[0281] 对于利用高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM,日本电子株式会社制造,JEM-ARM300F)拍摄试样粉末并在二维图像上确认到的钚粒子,测定随机选择的50个钚粒子(其中,不选择处于多个钚粒子已集合的状态的钚粒子)的轮廓线上的2点间的距离中的最大长度,将最大长度的平均值作为钚粒子的平均粒径。

[0282] 将上述测定的结果示于表1中。

[0283] [表1]

		制造			评价										
		合成例 MoS ₂	乙酸钼	甲醇	Pd 含量 (XRF)	Mo 含量 (XRF)	S 含量 (XRF)	MoS ₂ 含量 (XRF)	MoS ₂ 平均 微晶 尺寸 2θ= 14.4±0.5°	Pd粒子 平均 粒径	BET 比表 面积	D ₅₀	催化剂性能		
					质量%	质量%	质量%	质量%	nm	nm	m ² /g	nm	过电压 10mAcm ⁻²	电流 密度 -0.3V	
mg	mg	mL	质量%	质量%	质量%	质量%	nm	nm	m ² /g	nm	mV	mAcm ⁻²			
[0284]	合成例 1	MoS ₂	-	-	-	0	68.8	31.2	100	5.3	-	54.0	250	194	51.3
	实施 例1	Pd-MoS ₂	100	4.3	50	2.42	63.2	34.3	97.5	6.0	2	53.7	388.1	167	99.4
	实施 例2	Pd-MoS ₂	100	8.8	100	5.02	66.3	28.6	94.9	5.4	3	69.8	434.7	131	155.9
	实施 例3	Pd-MoS ₂	100	13.5	150	5.84	56.1	37.9	94.0	5.1	10	47.6	446.9	141	179.7
	实施 例4	Pd-MoS ₂	100	23.4	250	10.7	58.3	31.0	89.3	6.0	12	46.8	369.6	148	159.8
	比较 例1	Pd-KB	100	8.8	100	-	-	-	-	-	15	1270	667.1	235	21.7
	比较 例2	MoS ₂	-	-	-	0	71.2	28.3	100	44.6	-	5.6	13340	无法 测定	0.9

[0285] 合成例1、实施例1~4、及比较例1~2的各粒子具有表1中所记载的值的钯含量、钼含量、硫含量、MoS₂含量、MoS₂平均微晶尺寸、钯粒子的平均粒径、BET比表面积、及D₅₀。

[0286] 将XRD分析的结果示于图2中。实施例1~4的复合物粒子的XRD图形与合成例1的二硫化钼粒子的XRD图形大致一致。另一方面,比较例1的使用碳黑所得的粒子的XRD图形与样品的钯(Pd)的XRD图形大致一致。

[0287] 在图3中示出利用透射电子显微镜(TEM,日本电子株式会社制造,JEM-1400)所得的合成例1、实施例1~4、及比较例1的各粒子的观察图像。

[0288] 在此处所示的利用TEM的观察图像中,实施例3~4及比较例1等较清晰,观察到直径1~10nm左右的球状粒子附着或键合在二硫化钼粒子上或碳黑粒子上的情况。

[0289] 在图4中示出实施例2的复合物粒子的高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM,日本电子株式会社制造,JEM-ARM300F)的观察图像、及利用能量色散X射线光谱法(EDS)所获得的元素测绘的结果。

[0290] 根据元素测绘的结果,在与上述球状粒子对应的位置,Pd的密度被检测出较浓。由此确认到,利用上述TEM观察到的直径1~10nm左右的球状粒子相当于包含Pd的钯粒子。

[0291] 关于实施例1~4的复合物粒子,在上述XRD分析中,未确认到来自钯金属的晶体结构的衍射图案。

[0292] 由此,表示实施例1~4的复合物粒子的Pd不具有钯金属晶体的晶体结构。

[0293] 另外,上述XRD分析中在2θ=14.4±0.5°出现的峰(峰顶)的角度值分别为,合成例1:14.20°、实施例1:14.20°、实施例2:14.20°、实施例3:14.20°、实施例4:14.20°,相对于合成例1的MoS₂,未确认到因添加Pd而引起的明确的峰偏移。

[0294] 由此推测,关于复合物的二硫化钼粒子部分的晶体结构,没有发生来自作为原料的合成例1的二硫化钼粒子的显著的晶体结构的变化。

[0295] 另外,在专利文献1中所示的在材料等的层间分布有金属离子的状态中,通常MoS₂的层间隔会发生变化,但在实施例1~4的复合物粒子中,如上所述,未发现2θ=14.4±0.5°的峰偏移,因此可确认与专利文献1中所示的状态不同,MoS₂的层间隔未发生变化。

[0296] 另外,根据实施例1~4的复合物粒子的通过X射线光电子光谱法(XPS)所得的表面分析的结果,Pd的3d光谱的峰位置的值(结合能的值)为,Pd 3d_{5/2}:335.5eV、Pd 3d_{3/2}:340.8eV,由这些结合能的值所读取的Pd的价数为0价。

[0297] 上述内容启示,实施例1~4的复合物粒子所含有的钯与专利文献1所示的状态不同,未发生钯离子在二硫化钼的层间的分布。

[0298] 在图5中示出实施例2的复合物粒子的HAADF-STEM图像(透射电子图像,日本电子株式会社制造,JEM-ARM300F)、及SEI图像(二次电子图像,日本电子株式会社制造,JEM-ARM300F)。图5中的箭头示出了在HAADF-STEM图像及SEI图像所观察到的同一钯粒子的一例。

[0299] 在透射电子图像,可获得试样表面(也包括图像的粒子的背面侧)及试样内部的信息,在二次电子图像,可获得试样最表面(不包括图像的粒子的内部、背面侧)的信息。

[0300] 根据透射电子图像及二次电子图像的比较,由于在二次电子图像中也观察到大量钯粒子图像,因此判明大多数钯粒子存在于二硫化钼粒子的表面。

[0301] 根据以上内容获得下述见解:实施例1~4的复合物粒子的Pd不具有钯金属晶体的晶体结构,在不具有晶体结构的0价钯原子的集合体的状态,作为钯粒子存在于二硫化钼粒子的表面。

[0302] 假设在MoS₂中,通过掺杂Pd而使Pd代替Mo来构成晶体结构的情形时、作为离子存在于层间的情形时等,粒子中所含的Pd原子大部分存在于MoS₂的内部。

[0303] 另一方面,关于各实施例的复合物粒子,认为复合物粒子中所含的Pd原子的大部分构成钯粒子,存在于复合物粒子的表面。

[0304] (催化剂油墨的制造)

[0305] 将合成例1、实施例1~4、比较例1~2的各粒子作为原料来制造油墨,通过以下方法来评价析氢反应(HER)中的催化剂性能。

[0306] 将上述所得的粒子(合成例1、实施例1~4、及比较例1~2的粒子中的任一者)4mg、碳黑(Lion Specialty Chemicals株式会社制造,科琴黑,产品编号:EC300J,中值粒径D₅₀:40nm)2mg、5%Nafion分散液(富士胶片和光纯药株式会社,Nafion dispersion solution)40μL、及乙醇1mL混合,进行1小时的超声波处理以使粒子分散,由此制造油墨(分散液)。将所得的油墨20μL涂布于电极表面,表面液体自然干燥后,移至真空干燥机,在60°C干燥6小时以上,获得试验电极。以三电极式对所得的试验电极的析氢反应(HER)活性进行评价。评价条件通过LSV法,以扫描电压范围-0.3V至0V、扫描速度5mV/S进行。

[0307] 将上述催化剂性能的评价结果示于表1中。

[0308] 包含实施例1~4的复合物粒子的油墨与包含合成例1或比较例1~2的粒子的油墨相比,电流密度为10mAcm⁻²时的过电压的值较低(比较例2无法测定),-0.3V下的电流密度的值较高。

[0309] 以上内容表示由二硫化钼粒子与钯粒子复合化而成的实施例1~4的复合物能够发挥优异的催化剂活性。

[0310] 各实施方式中的各构成及它们的组合等为一例,可在不偏离本发明的主旨的范围进行构成的添加、省略、置换、及其他变更。另外,本发明不受各实施方式限定,仅受权利要求(claim)的范围限定。

- [0311] 符号说明
- [0312] 1:制造装置
- [0313] 2:烧成炉
- [0314] 3:冷却配管
- [0315] 4:回收机
- [0316] 5:排气口
- [0317] 6:开度调节风门
- [0318] 7:观察窗
- [0319] 8:排风装置
- [0320] 9:外部冷却装置

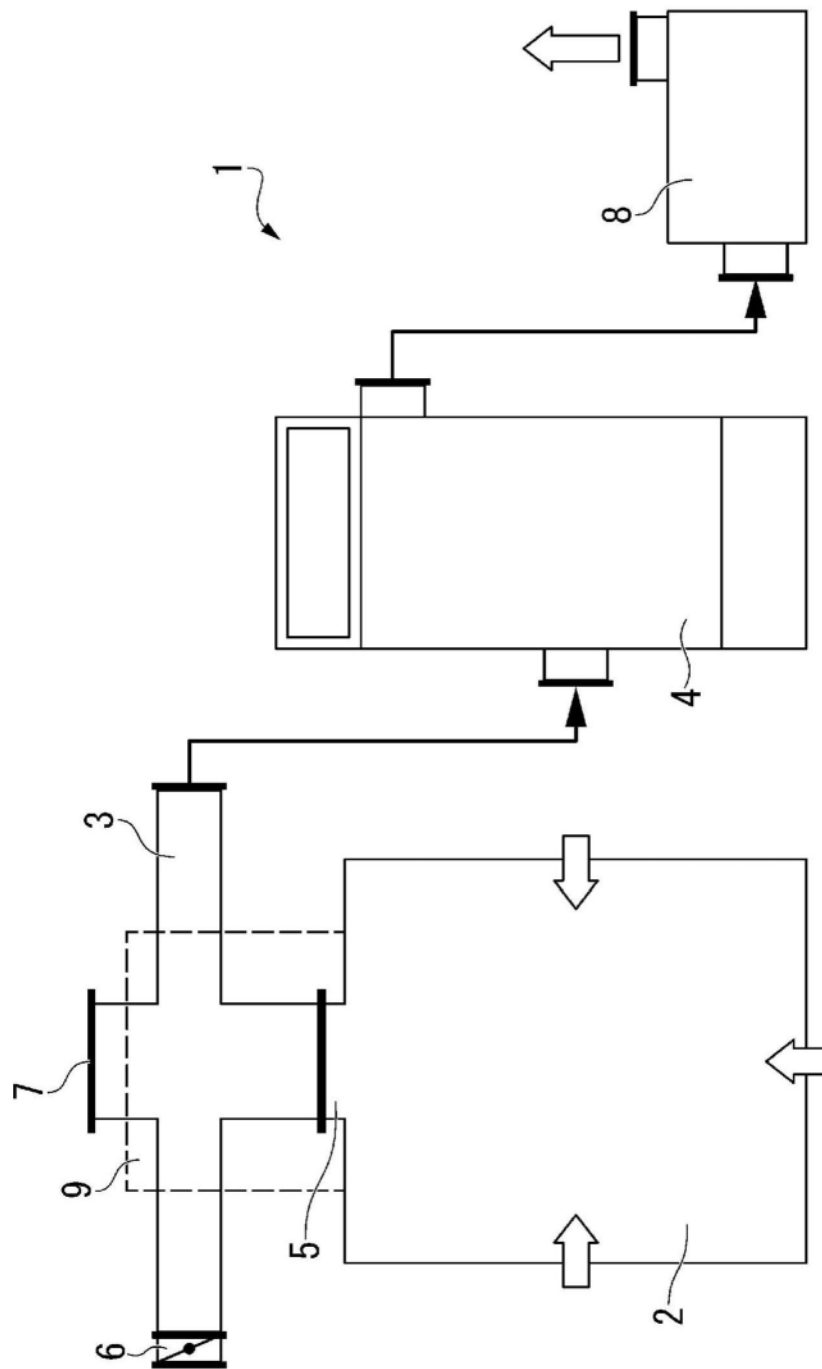


图1

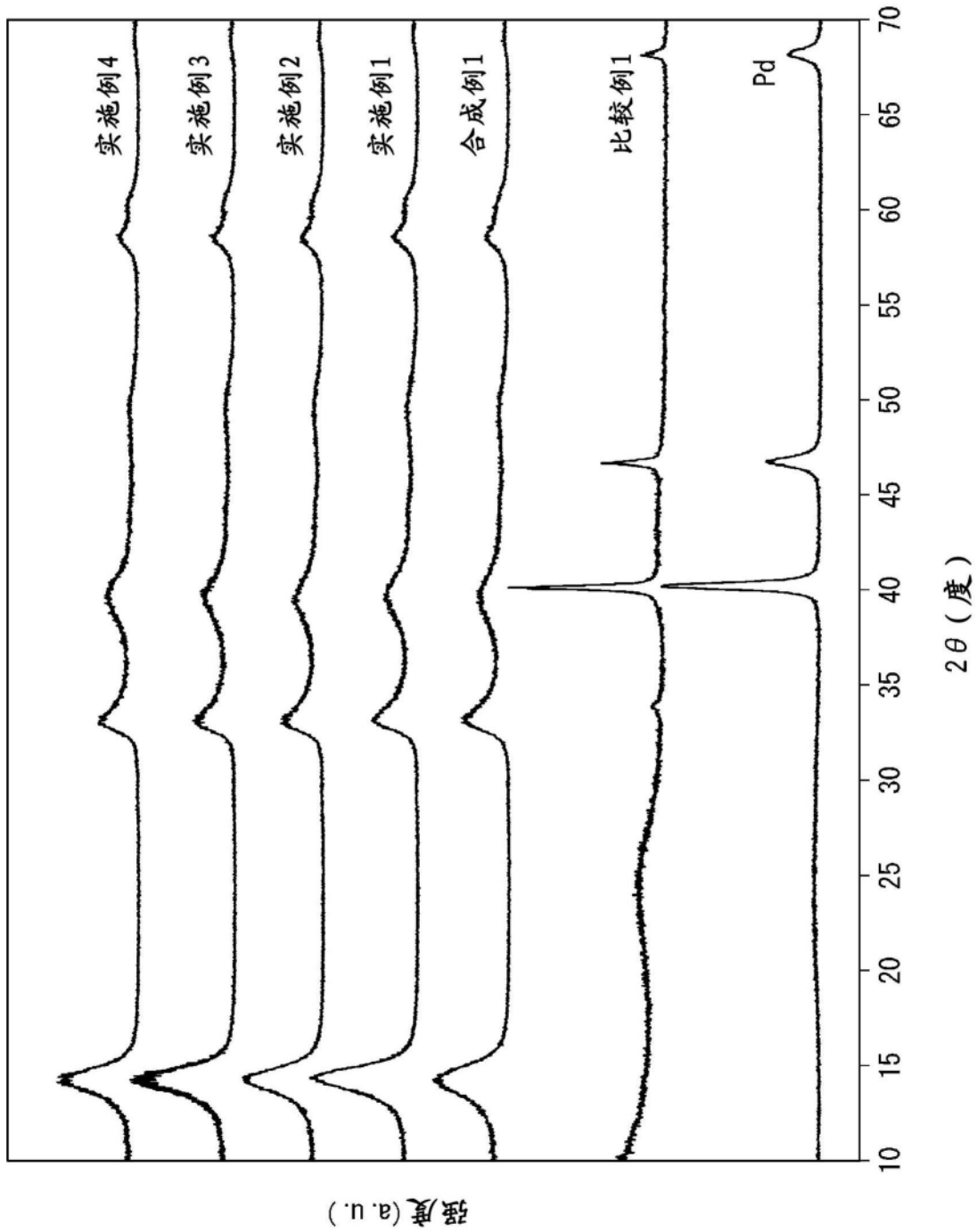


图2

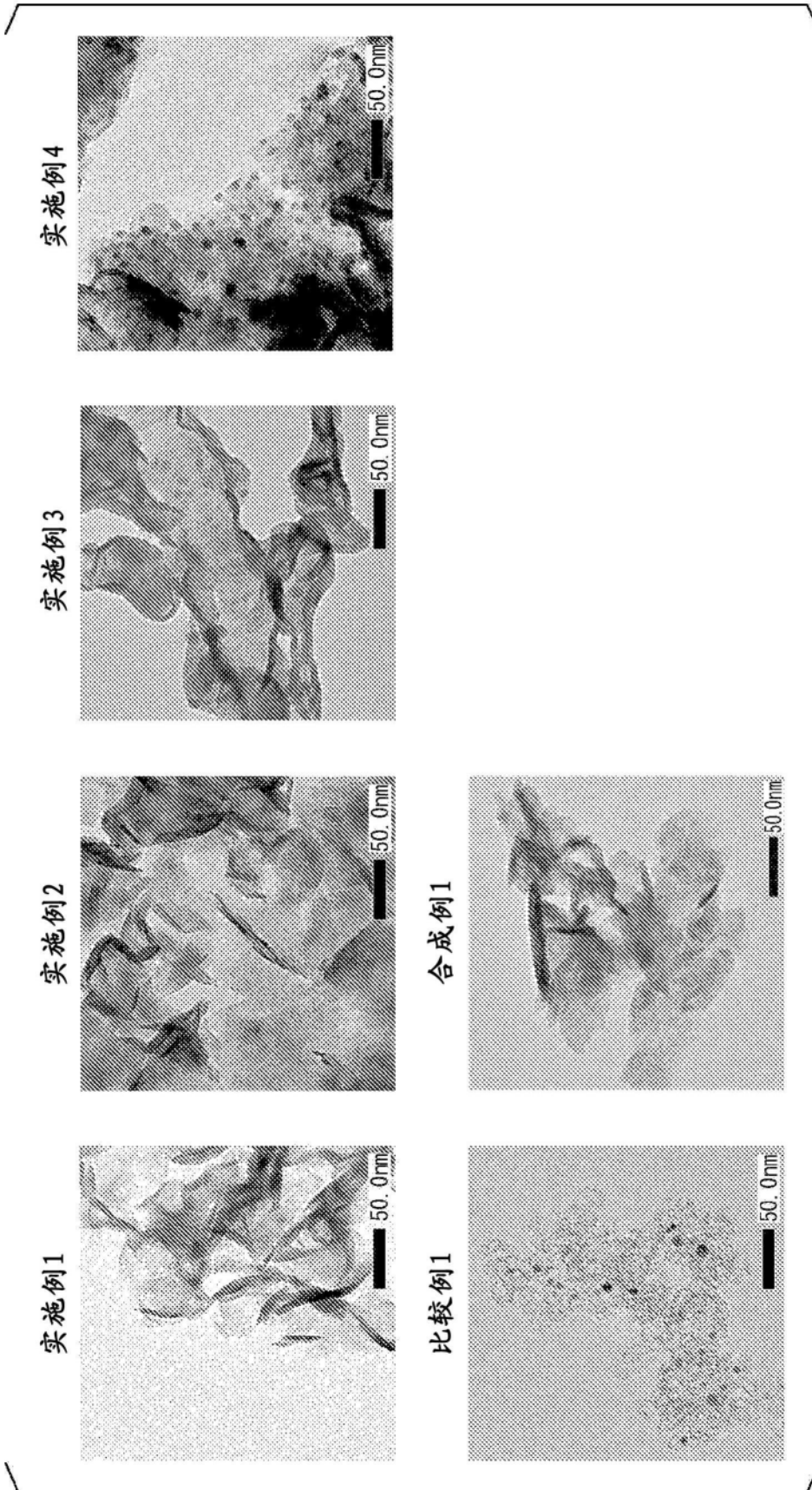


图3

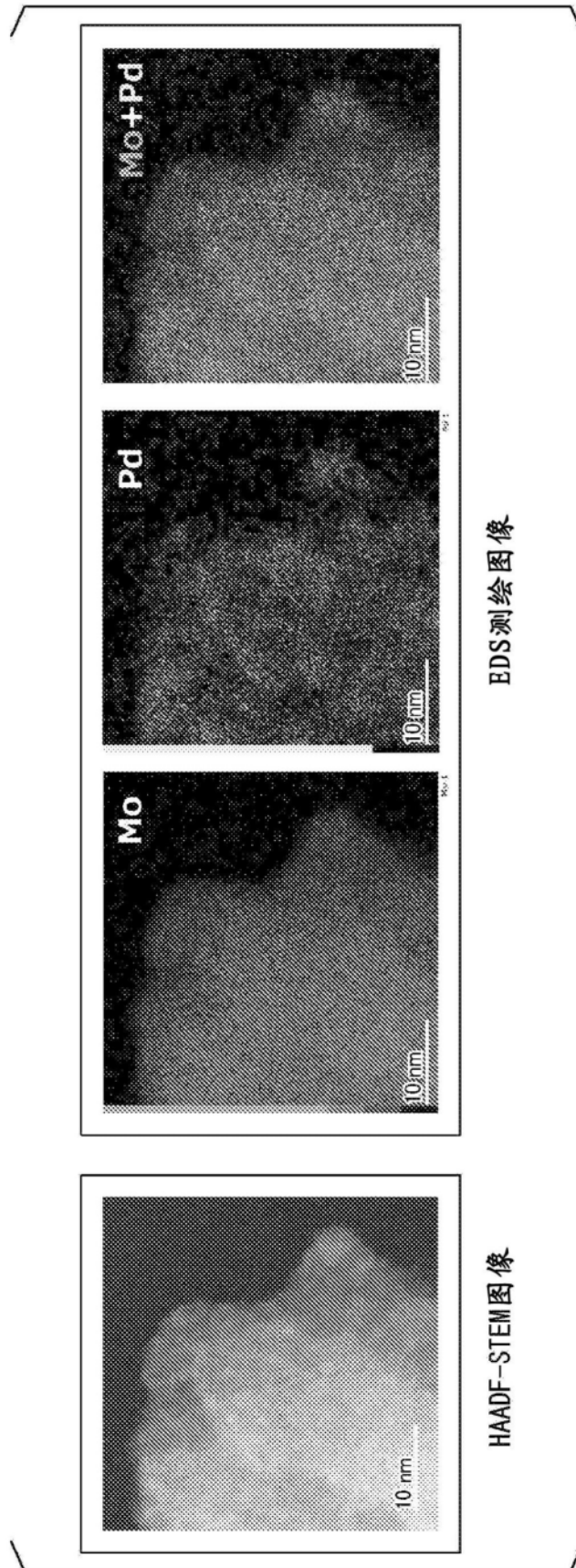
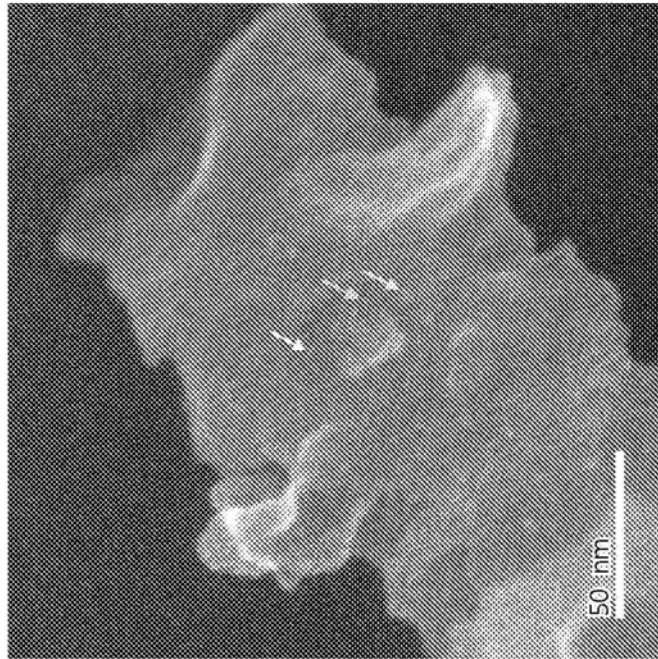
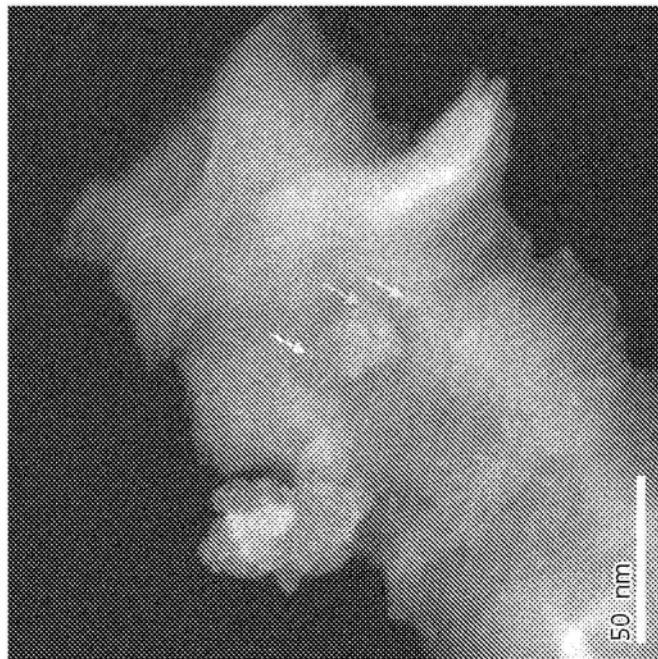


图4



SEI图像



HAADF-STEM图像

图5