

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7601286号
(P7601286)

(45)発行日 令和6年12月17日(2024.12.17)

(24)登録日 令和6年12月9日(2024.12.9)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 1 B	32/949 (2017.01)	C 0 1 B	32/949
B 0 1 J	27/22 (2006.01)	B 0 1 J	27/22 M
B 0 1 J	37/02 (2006.01)	B 0 1 J	37/02 1 0 1 A
B 0 1 J	37/08 (2006.01)	B 0 1 J	37/08
C 0 9 D	11/037 (2014.01)	C 0 9 D	11/037
請求項の数 23 (全33頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2024-521303(P2024-521303)	(73)特許権者	000002886
(86)(22)出願日	令和5年8月3日(2023.8.3)		D I C 株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/028443		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(87)国際公開番号	WO2024/029595	(74)代理人	100149445
(87)国際公開日	令和6年2月8日(2024.2.8)		弁理士 大野 孝幸
審査請求日	令和6年4月9日(2024.4.9)	(74)代理人	100163290
(31)優先権主張番号	特願2022-125418(P2022-125418)		弁理士 岩本 明洋
(32)優先日	令和4年8月5日(2022.8.5)	(74)代理人	100186646
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 丹羽 雅裕
早期審査対象出願		(72)発明者	原 国豪
			千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株
			式会社 総合研究所内
		(72)発明者	大道 浩児
			千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株
			式会社 総合研究所内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 モリブデン炭化物、複合体、触媒インク、モリブデン炭化物の製造方法、及び複合体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

- 【請求項1】
M o ₂ C 結晶構造を有し、かつ、モリブデン炭化物の総質量（100質量％）に対する炭素の含有量は6％以上であり、B E T 法で測定される比表面積が50～2000 m²／g であり、ラマン分光分析により測定される炭素由来グラファイトバンドG及びダイヤモンドバンドDが存在するモリブデン炭化物。
- 【請求項2】
前記炭素由来グラファイトバンドGの、前記ダイヤモンドバンドDに対する比（G／D）が0.75以上である、請求項1に記載のモリブデン炭化物。
- 【請求項3】
動的光散乱法により算出されるメディアン径D₅₀が、1000 nm以下である、請求項1に記載のモリブデン炭化物。
- 【請求項4】
X線回折測定により得られるプロファイルの2θ＝39.4±0.5°のピークから求められる平均結晶子サイズが50 nm以下である、請求項1に記載のモリブデン炭化物。
- 【請求項5】
請求項1に記載のモリブデン炭化物を含む水素発生触媒。
- 【請求項6】
請求項1に記載のモリブデン炭化物と、溶媒と、を含む水素発生触媒インク。
- 【請求項7】

平均粒子径 20 nm 以下である貴金属粒子と、請求項 1 に記載のモリブデン炭化物との複合体。

【請求項 8】

前記貴金属粒子がパラジウム粒子である、請求項 7 に記載の複合体。

【請求項 9】

前記パラジウム粒子が結晶構造を有さないパラジウム原子の集合体を含む、請求項 8 に記載の複合体。

【請求項 10】

請求項 7 に記載の複合体を含む水素発生触媒。

【請求項 11】

請求項 7 に記載の複合体と、溶媒と、を含む水素発生触媒インク。

【請求項 12】

導電材をさらに含有する請求項 6 又は 11 に記載の水素発生触媒インク。

【請求項 13】

高分子電解質をさらに含有する請求項 6 又は 11 に記載の水素発生触媒インク。

【請求項 14】

遷移金属及び遷移金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属種と、請求項 1 に記載のモリブデン炭化物との複合体。

【請求項 15】

前記遷移金属種が、ニッケル及びニッケル化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 14 に記載のモリブデン炭化物との複合体。

【請求項 16】

請求項 14 に記載の複合体を含む酸素発生触媒。

【請求項 17】

請求項 14 に記載の複合体と、溶媒と、を含む酸素発生触媒インク。

【請求項 18】

導電材をさらに含有する請求項 17 に記載の酸素発生触媒インク。

【請求項 19】

高分子電解質をさらに含有する請求項 17 に記載の酸素発生触媒インク。

【請求項 20】

平均結晶子サイズが 50 nm 以下の α 結晶を含む三酸化モリブデンと炭素を、無機塩及び無機水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の無機化合物の存在下で焼成することを含む、モリブデン炭化物の製造方法。

【請求項 21】

前記無機化合物は、ナトリウム化合物及びカリウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 20 に記載のモリブデン炭化物の製造方法。

【請求項 22】

モリブデン炭化物と、貴金属溶液と、を混合する工程を含み、

前記モリブデン炭化物は、 Mo_2C 結晶構造を有し、かつ、モリブデン炭化物の総質量 (100 質量%) に対する炭素の含有量は 6% 以上であり、BET 法で測定される比表面積が $10 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、ラマン分光分析により測定される炭素由来グラファイトバンド G 及びダイヤモンドバンド D が存在する複合体の製造方法。

【請求項 23】

モリブデン炭化物と、遷移金属化合物溶液と、を混合する工程を含み、

前記モリブデン炭化物は、 Mo_2C 結晶構造を有し、かつ、モリブデン炭化物の総質量 (100 質量%) に対する炭素の含有量は 6% 以上であり、BET 法で測定される比表面積が $10 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、ラマン分光分析により測定される炭素由来グラファイトバンド G 及びダイヤモンドバンド D が存在する複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、モリブデン炭化物、複合体、触媒インク、モリブデン炭化物の製造方法、及び複合体の製造方法に関する。

本願は、2022年8月5日に、日本に出願された特願2022-125418号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

水電解技術は、環境問題・エネルギー資源問題の解決を目指すなかで、再生可能エネルギーの電力を使用して水から水素を作る技術として注目されている。

炭化モリブデン (Mo_2C) に代表されるモリブデン化合物は安価および豊かな資源量でありながら高い触媒活性を有する材料として期待されている。

【0003】

水素発生用電極としては、例えば、特許文献1には、少なくとも金属表面でVolmer反応が起こる金属(A)と、金属表面でHeyrovsky反応あるいはTafel反応が起こる金属(B)を含む水素発生用電極が記載されている。特許文献1には、金属(A)、金属(B)の組み合わせが炭化モリブデン、硼化モリブデン、酸化モリブデン、モリブデン酸ニッケル、硫化モリブデン、炭化タングステン、硼化タングステン、酸化タングステンからなる群から選択される少なくとも1種以上の金属とニッケル、コバルトからなる群から選択される少なくとも1種以上の金属との組み合わせであってもよいことが記載されている。

【0004】

モリブデン炭化物の製造方法は種々提案されている。例えば、特許文献2には、気体状態のMo等の重金属の化合物を、900℃から1400℃の間の温度において200 m^2/g 以上の比表面積を有する反応性炭素と反応させる方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2001-234380号公報

【文献】特表平3-501721号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献2に記載の方法では、モリブデン炭化物の粒子構造と組成の制御が困難であった。そのため、モリブデン炭化物の触媒性能や導電性に改善の余地があった。

また、特許文献2に記載の方法では、高温気相反応のため、厳しい反応条件で行う必要があった。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、所望の粒子構造及び組成を有するモリブデン炭化物、該モリブデン炭化物を含む触媒インク、該モリブデン炭化物と貴金属粒子又は遷移金属若しくは遷移金属化合物との複合体、該複合体を含む触媒インク、モリブデン炭化物の製造方法、及び複合体の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、以下の態様を包含する。

(1) Mo_2C 結晶構造を有し、かつ、モリブデン炭化物の総質量(100質量%)に対する炭素の含有量は6%以上である、モリブデン炭化物。

(2) ラマン分光分析により測定される炭素由来グラファイトバンドG及びダイヤモンドバンドDが存在する、前記(1)に記載のモリブデン炭化物。

(3) 前記炭素由来グラファイトバンドGの、前記ダイヤモンドバンドDに対する比(G

10

20

30

40

50

／D)が0.75以上である、前記(2)に記載のモリブデン炭化物。

(4) BET法で測定される比表面積が $10 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ である、前記(1)～(3)のいずれか一つに記載のモリブデン炭化物。

(5) 動的光散乱法により算出されるメディアン径 D_{50} が、 1000 nm 以下である、前記(1)～(4)のいずれか一つに記載のモリブデン炭化物。

(6) X線回折測定により得られるプロファイルの $2\theta = 39.4 \pm 0.5^\circ$ のピークから求められる平均結晶子サイズが 50 nm 以下である、前記(1)～(5)のいずれか一つに記載のモリブデン炭化物。

(7) 前記(1)～(6)のいずれか一つに記載のモリブデン炭化物と、溶媒と、を含む触媒インク。

(8) 平均粒子径 20 nm 以下である貴金属粒子と、前記(1)～(6)のいずれか一つに記載のモリブデン炭化物との複合体。

(9) 前記貴金属粒子がパラジウム粒子である、前記(8)に記載の複合体。

(10) 前記パラジウム粒子が結晶構造を有さないパラジウム原子の集合体を含む、前記(9)に記載の複合体。

(11) 前記(8)～(10)のいずれか一つに記載の複合体と、溶媒と、を含む触媒インク。

(12) 遷移金属及び遷移金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属種と、前記(1)～(6)のいずれか一つに記載のモリブデン炭化物との複合体。

(13) 前記遷移金属種が、ニッケル及びニッケル化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である、前記(12)に記載のモリブデン炭化物との複合体。

(14) 前記(12)又は(13)に記載の複合体と、溶媒と、を含む触媒インク。

(15) 平均結晶子サイズが 50 nm 以下の α 結晶を含む三酸化モリブデンと炭素を、無機塩及び無機水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種の無機化合物の存在下で焼成することを含む、モリブデン炭化物の製造方法。

(16) 前記無機化合物は、ナトリウム化合物及びカリウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である、前記(15)に記載のモリブデン炭化物の製造方法。

(17) モリブデン炭化物と、貴金属溶液と、を混合する工程を含み、

前記モリブデン炭化物は、 Mo_2C 結晶構造を有し、かつ、モリブデン炭化物の総質量(100質量%)に対する炭素の含有量は6%以上である、複合体の製造方法。

(18) モリブデン炭化物と、遷移金属化合物溶液と、を混合する工程を含み、

前記モリブデン炭化物は、 Mo_2C 結晶構造を有し、かつ、モリブデン炭化物の総質量(100質量%)に対する炭素の含有量は6%以上である、複合体の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、所望の粒子構造及び組成を有するモリブデン炭化物、該モリブデン炭化物を含む触媒インク、該モリブデン炭化物と貴金属粒子又は遷移金属若しくは遷移金属化合物との複合体、該複合体を含む触媒インク、モリブデン炭化物の製造方法、及び複合体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施形態の複合体に係る二硫化モリブデン粒子の原料である三酸化モリブデン粒子の製造に用いられる装置の一例を示す概略図である。

【図2】実施例1～3で得られた各粒子の、X線回折(XRD)のプロファイルを重ねて表示した図である。

【図3】実施例1～3で得られた各粒子の、透過電子顕微鏡(TEM、日本電子株式会社製、JEM-1400)画像である。

【図4】高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM、日本電子株式会社製、JEM-ARM300F)で得られた、実施例1の粒子の観察画像である。

【図5】実施例4～6および比較例4と比較例5で得られた各粒子の、X線回折(XRD

10

20

30

40

50

) のプロファイルを重ねて表示した図である。

【図 6】実施例 4 及び 6 で得られた各粒子の、透過電子顕微鏡 (TEM、日本電子株式会社製、JEM-1400) 画像である。

【図 7】高分解能透過電子顕微鏡 (HRTM、日本電子株式会社製、JEM-ARM300F) で得られた、実施例 4 の粒子の観察画像である。

【図 8】実施例 4 の粒子の HAADF-STEM 像 (透過電子像、日本電子株式会社製、JEM-ARM300F) である。

【図 9】実施例 4 の粒子の SEI 像 (二次電子像、日本電子株式会社製、JEM-ARM300F) である。

【図 10】実施例 7 及び比較例 6 で得られた粒子の、X 線回折 (XRD) のプロファイルを重ねて表示した図である。

10

【図 11】実施例 7 で得られた粒子の、高分解能透過電子顕微鏡 (HRTM、日本電子株式会社製、JEM-ARM300F) 画像である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

<モリブデン炭化物>

本実施形態に係るモリブデン炭化物は、結晶構造が Mo_2C 結晶構造を有し、かつ、モリブデン炭化物の総質量 (100 質量%) に対する炭素の含有量は 6% 以上である。

【0012】

本実施形態において、 Mo_2C の結晶構造の存在は、モリブデン炭化物を試料として、XRD による分析から得られる回折プロファイルにより、検出可能である。本実施形態において、 Mo_2C 結晶構造は、 α 結晶及び β 結晶のいずれでもよいが、 α 結晶であることが好ましい。

20

【0013】

本実施形態に係るモリブデン炭化物は、モリブデン炭化物の総質量 (100 質量%) に対する炭素の含有量は 6% 以上であり、8% 以上が好ましく、10% 以上がより好ましく、15% 以上が更に好ましい。

炭素の含有量が上記の範囲の下限値以上であると、モリブデン炭化物の導電性を向上しやすい。

【0014】

30

本実施形態に係るモリブデン炭化物は、モリブデン炭化物の総質量 (100 質量%) に対する炭素の含有量の上限値は特に限定されないが、90% 以下が好ましく、80% 以下がより好ましく、60% 以下が更に好ましい。

炭素の含有量が上記の範囲の上限値以下であると、モリブデン炭化物の導電性や触媒性能を向上しやすい。

【0015】

本実施形態において、モリブデン炭化物の組成分析は、モリブデン含有量は加熱密閉酸分解-ICP-AES (誘導結合プラズマ発光分光分析法) により求めることができ、炭素含有量は、CHN 元素分析により求めることができる。

【0016】

40

本実施形態に係るモリブデン炭化物は、ラマン分光分析により測定される炭素由来グラファイトバンド G 及びダイヤモンドバンド D が存在することが好ましい。具体的には、本実施形態に係るモリブデン炭化物は、結晶性 Mo_2C と炭素とのハイブリッド構造であることが好ましい。結晶性 Mo_2C と炭素の存在状態は特に限定されず、例えば、 Mo_2C の表面に炭素が存在する状態、 Mo_2C のマトリックスに炭素のドメインが点在する状態などが挙げられる。

【0017】

本実施形態において、モリブデン炭化物は、前記グラファイトバンド G の、前記ダイヤモンドバンド D に対する比 (G/D) が 0.75 以上であることが好ましく、0.78 以上がより好ましく、0.80 以上が更に好ましい。

50

G/Dが上記の範囲の下限值以上であると、前記ダイヤモンドバンドD由来の欠陥が少なくなり、モリブデン炭化物の導電性や触媒性能を向上しやすい。

【0018】

本実施形態において、上記G/Dの比の上限値は特に限定されないが、2.0以下が好ましく、1.5以下がより好ましく、1.0以下が更に好ましい。

G/Dの比が上記の範囲の上限値以下であると、モリブデン炭化物とのシナジー効果が発揮しやすくなり、触媒性能が向上しやすい。

【0019】

本実施形態において、モリブデン炭化物は、BET法で測定される比表面積が10～2000m²/gであることが好ましく、20～1500m²/gであることがより好ましく、50～1500m²/gであることが更に好ましい。

BET法で測定される比表面積が上記の好ましい範囲内であると、例えばモリブデン炭化物を触媒として用いる場合、触媒活性サイトの増加や反応系の物質移動しやすくなることができ、より一層効果的に触媒効率を向上させることができる。

【0020】

上記の比表面積は、比表面積計（例えば、マイクロトラックベル製、BELSORP-mini）にて測定し、BET法（Brunauer-Emmett-Teller法）による窒素ガスの吸着量から測定される試料1g当たりの表面積を、比表面積（m²/g）として算出する。

【0021】

本実施形態において、モリブデン炭化物は、動的光散乱法により算出されるにより算出されるメディアン径D₅₀が、1500nm以下であることが好ましく、1000nm以下がより好ましく、500nm以下が更に好ましい。

メディアン径D₅₀が上記の好ましい範囲の上限値以下であると、例えばモリブデン炭化物を触媒として用いる場合、より効果的に触媒効率を発揮しやすい。

【0022】

実施形態のモリブデン炭化物の、動的光散乱法により求められるメディアン径D₅₀は、一例として、20nm以上であってもよく、40nm以上であってもよい。

【0023】

実施形態のモリブデン炭化物の、動的光散乱法により求められるメディアン径D₅₀の上記数値の数値範囲の一例としては、20nm以上1500nm以下であってもよく、40nm以上1000nm以下であってもよく、40nm以上500nm以下であってもよい。

【0024】

実施形態のモリブデン炭化物の、動的光散乱法により算出されるメディアン径D₅₀は、動的光散乱式粒度分布計（例えば、MicrotracBEL製NanotracerWaveII）を用いて湿式で測定された粒子径分布において、体積積算%の割合が50%となる粒子径として求めることができる。

【0025】

本実施形態において、モリブデン炭化物は、X線回折測定により得られるプロファイルの2θ=39.4±0.5°のピークから求められる平均結晶子サイズが50nm以下であることが好ましく、45nm以下がより好ましく、40nm以下が更に好ましい。

上記の平均結晶子サイズは、モリブデン炭化物の粒子の粒子サイズや形状を反映していると考えられ、結晶子サイズが小さくなると界面や欠陥など触媒活性サイトが増加する傾向であるため好ましい。

【0026】

前記モリブデン炭化物の、X線回折測定により得られるプロファイルの2θ=39.4±0.5°のピークから求められる平均結晶子サイズの下限値は、一例として、1nm以上であってもよく、3nm以上であってもよく、4nm以上であってもよく、5nm以上であってもよい。

10

20

30

40

50

【0027】

実施形態のモリブデン炭化物の上記平均結晶子サイズは、以下の測定方法により特定できる。

【0028】

[結晶子サイズの測定]

X線回折装置（例えば、株式会社リガク製、SmartLab 9 kW）を用い、検出器としてシンチレーションカウンタを用い、解析ソフトとしてPDXL2を用いて測定を行う。測定方法は $2\theta/\theta$ 法であり、 $2\theta = 39.4 \pm 0.5^\circ$ に出現するピークの半値幅からシェラー式を用いて平均結晶子サイズを算出する。なお、測定条件として、スキャンスピード（ 2θ ）は $2.0^\circ/\text{分}$ であり、スキャン範囲（ 2θ ）は $10 \sim 70^\circ$ であり、ステップ（ 2θ ）は 0.02° であり、装置標準幅はなしとする。

10

【0029】

本実施形態に係るモリブデン炭化物は、結晶構造が Mo_2C 結晶構造を有し、かつ、モリブデン炭化物の総質量（100質量%）に対する炭素の含有量は6%以上である。そのため、本実施形態に係るモリブデン炭化物は、比表面積が高く、導電性や触媒性能が良好であり、特に水電解触媒の用途で有用である。

【0030】

<モリブデン炭化物の製造方法>

本実施形態に係るモリブデン炭化物の製造方法は、平均結晶子サイズが50 nm以下の α 結晶を含む三酸化モリブデンと炭素を、無機塩及び無機水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種の無機化合物の存在下で焼成することを含む。

20

【0031】

前記少なくとも1種の無機化合物としては、アルカリ金属化合物が好ましく、ナトリウム化合物及びカリウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましく、 KCl 、 NaCl 及び KOH からなる群より選ばれる少なくとも1種が更に好ましい。

【0032】

前記少なくとも1種の無機化合物の量は特に限定されないが、三酸化モリブデンと炭素と質量に対して5%～1000%が好ましく、10%～500%がより好ましく、20%～200%が更に好ましい。

前記少なくとも1種の無機化合物の量が上記の好ましい範囲内であると、導電性および触媒活性の高いモリブデン炭化物形成しやすい。

30

【0033】

本実施形態においては、前記少なくとも1種の無機化合物はフラックスとして機能し、三酸化モリブデンと炭素との反応を促進する。フラックス法は通常焼成より比較低い温度で無機化合物の合成または結晶構造や組成の制御が可能であることを特徴とする。

【0034】

本実施形態に係る製造方法において、焼成温度は特に限定されないが、 $400 \sim 1500^\circ\text{C}$ が好ましく、 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ より好ましく、 $750 \sim 880^\circ\text{C}$ が更に好ましい。焼成温度が上記の好ましい範囲内であると、導電性および触媒活性の高いモリブデン炭化物形成しやすい。

40

【0035】

本実施形態に係る製造方法において、加熱時間は特に限定されないが、反応が充分に進行する時間であればよく、1～48時間であってもよく、2～24時間であってもよく、4～12時間であってもよい。

【0036】

本実施形態に係る製造方法は、三酸化モリブデンと炭素を焼成した後に、前記少なくとも1種の無機化合物を除去するために、焼成物を水で洗浄する工程を含んでもよい。

【0037】

本実施形態に係る製造方法において、炭素としては特に限定されず、カーボンブラック、カーボンナノチューブ等の市販の炭素粒子を用いることができる。

50

【0038】

本実施形態に係る製造方法において、三酸化モリブデン粉体は、動的光散乱法により求められる前記一次粒子のメディアン径 D_{50} は、10 nm以上2000 nm以下が好ましく、より好ましくは10 nm以上500 nm以下であり、更に好ましくは10 nm以上200 nm以下である。

一次粒子のメディアン径 D_{50} が上記の好ましい範囲内であると、三酸化モリブデン粉体の炭素との反応性がより良好となりやすい。三酸化モリブデン粉体の一次粒子のメディアン径 D_{50} は、例えば動的光散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定された体積基準の累積粒度分布から算出される。

【0039】

本実施形態において、三酸化モリブデン粉体の一次粒子の平均粒径とは、三酸化モリブデン粉体を、透過電子顕微鏡（TEM）もしくは走査電子顕微鏡（SEM）で撮影し、二次元画像上の凝集体を構成する最小単位の粒子（すなわち、一次粒子）について、その長径（観察される最も長い部分のフェレ径）と短径（その最も長い部分のフェレ径に対して、垂直な向きの短いフェレ径）を計測し、その平均値を一次粒子径としたとき、ランダムに選ばれた50個の一次粒子の一次粒子径の平均値を云う。

【0040】

本実施形態において、三酸化モリブデン粉体の総質量に対する、蛍光X線（XRF）で測定される MoO_3 の含有割合は、全検出ピーク強度に対して、好ましくは99.5質量%以上であり、より好ましくは99.7質量%以上であり、更に好ましくは99.9質量%以上である。

MoO_3 の含有割合が上記の好ましい範囲内であると、三酸化モリブデン粉体を炭化反応させることで、高純度な、不純物由来の炭化物が生成するおそれがない、保存安定性の良好なモリブデン炭化物を得やすい。

【0041】

本実施形態において、三酸化モリブデン粉体の比表面積は、炭素との反応性が良好になることから、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましい。三酸化モリブデン粉体の製造が容易になることから、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。

【0042】

本実施形態において、三酸化モリブデンの結晶構造が含む α 結晶の平均結晶子サイズは50 nm以下であり、好ましくは5 nm以上50 nm以下であり、より好ましくは5 nm以上45 nm以下であり、更に好ましくは10 nm以上40 nm以下であり、特に好ましくは10 nm以上35 nm以下である。

α 結晶の平均結晶子サイズが上記の範囲内であると、三酸化モリブデン粉体の炭素との反応性がより良好となりやすい。

【0043】

本実施形態において、三酸化モリブデンの結晶構造は、更に、平均結晶子サイズが50 nm以下の β 結晶を含んでもよい。三酸化モリブデンの結晶構造が α 結晶と β 結晶と含むと、三酸化モリブデン粉体の炭素との反応性がより良好となりやすい。

【0044】

本実施形態において、三酸化モリブデンの結晶構造が含む β 結晶の平均結晶子サイズは好ましくは5 nm以上50 nm以下であり、より好ましくは5 nm以上45 nm以下であり、更に好ましくは10 nm以上40 nm以下であり、特に好ましくは10 nm以上30 nm以下である。

β 結晶の平均結晶子サイズが上記の好ましい範囲内であると、三酸化モリブデン粉体の炭素との反応性がより良好となりやすい。

【0045】

本実施形態において、三酸化モリブデンの α 結晶構造は、X線源としてCu-K α 線を

10

20

30

40

50

用いた粉末X線回折（XRD）から得られるプロファイルにおいて、 MoO_3 の α 結晶の（021）面（ 2θ ：27.32°付近、No. 166363（無機結晶構造データベース、ICSD））のピークの存在によって、確認することができる。また、 β 結晶構造は、X線源としてCu-K α 線を用いた粉末X線回折（XRD）から得られるプロファイルにおいて、 MoO_3 の β 結晶の（011）面に帰属する、（ 2θ ：23.01°付近、No. 86426（無機結晶構造データベース、ICSD））のピークの存在によって、確認することができる。

【0046】

本実施形態において、三酸化モリブデン粉体は、X線源としてCu-K α 線を用いた粉末X線回折（XRD）から得られるプロファイルにおいて、 MoO_3 の β 結晶の（011）面に帰属するピーク強度の、 MoO_3 の α 結晶の（021）面に帰属するピーク強度に対する比（ β （011）／ α （021））が0.1以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましく、0.4以上であることがさらに好ましい。

10

本実施形態において、三酸化モリブデン粒子は、前記比（ β （011）／ α （021））は、10.0以下であることが好ましい。

【0047】

MoO_3 の β 結晶の（011）面に帰属するピーク強度、及び、 MoO_3 の α 結晶の（021）面に帰属するピーク強度は、それぞれ、ピークの最大強度を読み取り、前記比（ β （011）／ α （021））を求める。

【0048】

20

本実施形態において、三酸化モリブデン粉体は、前記比（ β （011）／ α （021））は、0.1～10.0であることが好ましく、0.2～10.0であることがより好ましく、0.4～10.0であることが特に好ましい。

【0049】

本実施形態において、三酸化モリブデン粉体の α 結晶の含有率は特に制限されるものではないが、20%以上であってもよく、50%以上であってもよく、70%以上であってもよく、80%以上であってもよく、100%であってもよい。

【0050】

MoO_3 の α 結晶と β 結晶の混合物において、 MoO_3 の α 結晶の含有率は、得られたプロファイルデータから、RIR（参照強度比）法により求めることができる。 MoO_3 の α 結晶のRIR値 K_A および MoO_3 の α 結晶の（021）面（ 2θ ：27.32°付近、No. 166363（無機結晶構造データベース、ICSD））の積分強度 I_A 、並びに、 MoO_3 の β 結晶のRIR値 K_B および MoO_3 の β 結晶の（011）面に帰属する、（ 2θ ：23.01°付近、No. 86426（無機結晶構造データベース、ICSD））の積分強度 I_B を用いて、次の式（2）から MoO_3 の α 結晶の含有率（%）を求めることができる。

30

$$\text{MoO}_3 \text{ の } \alpha \text{ 結晶の含有率（\%）} = (I_A / K_A) / ((I_A / K_A) + (I_B / K_B)) \times 100 \quad \cdots (2)$$

ここで、RIR値は、ICSDデータベースに記載されている値をそれぞれ用いることができ、解析には、統合粉末X線解析ソフトウェア（株式会社リガク製、PDXL2）を用いることができる。

40

【0051】

（三酸化モリブデン粉体の製造方法）

前記三酸化モリブデン粉体は、酸化モリブデン前駆体化合物を気化させて、三酸化モリブデン蒸気を形成し、前記三酸化モリブデン蒸気を冷却することにより製造することができる。

【0052】

前記三酸化モリブデン粉体の製造方法は、酸化モリブデン前駆体化合物、及び、前記酸化モリブデン前駆体化合物以外の金属化合物を含む原料混合物を焼成し、前記酸化モリブデン前駆体化合物を気化させて、三酸化モリブデン蒸気を形成することを含み、前記原料

50

混合物 100 質量% に対する、前記金属化合物の割合が、酸化物換算で 70 質量% 以下であることが好ましい。

【0053】

前記三酸化モリブデン粉体の製造方法は、図 1 に示す製造装置 1 を用いて好適に実施することができる。

【0054】

図 1 は、前記三酸化モリブデン粉体の製造に用いられる装置の一例の概略図である。製造装置 1 は、酸化モリブデン前駆体化合物、又は、前記原料混合物を焼成し、前記酸化モリブデン前駆体化合物を気化させる焼成炉 2 と、前記焼成炉 2 に接続され、前記焼成により気化した三酸化モリブデン蒸気を粉体化する十字（クロス）型の冷却配管 3 と、前記冷却配管 3 で粉体化した三酸化モリブデン粉体を回収する回収手段である回収機 4 と、を有する。この際、前記焼成炉 2 および冷却配管 3 は、排気口 5 を介して接続されている。また、前記冷却配管 3 は、左端部には外気吸気口（図示せず）に開度調整ダンパー 6 が、上端部には観察窓 7 がそれぞれ配置されている。回収機 4 には、第 1 の送風手段である排風装置 8 が接続されている。当該排風装置 8 が排風することにより、回収機 4 および冷却配管 3 が吸引され、冷却配管 3 が有する開度調整ダンパー 6 から外気が冷却配管 3 に送風される。すなわち、排風装置 8 が吸引機能を奏することによって、受動的に冷却配管 3 に送風が生じる。なお、製造装置 1 は、外部冷却装置 9 を有していてもよく、これによって焼成炉 2 から生じる三酸化モリブデン蒸気の冷却条件を任意に制御することが可能となる。

【0055】

開度調整ダンパー 6 により、外気吸気口からは空気を取り入れ、焼成炉 2 で気化した三酸化モリブデン蒸気を空気雰囲気下で冷却し、三酸化モリブデン粉体とすることで、前記比（ I/I_1 ）を 1.1 より大きくすることができ、三酸化モリブデン粉体において、 MoO_3 の β 結晶構造が得られ易い。三酸化モリブデン蒸気を、液体窒素を用いて冷却した場合など、窒素雰囲気下の酸素濃度が低い状態での三酸化モリブデン蒸気の冷却は、酸素欠陥密度を増加させ、前記比（ I/I_1 ）を低下させ易い。

【0056】

酸化モリブデン前駆体化合物としては、三酸化モリブデンの β 結晶構造を含む一次粒子の集合体からなる三酸化モリブデン粉体を形成するための前駆体化合物であれば特に制限されない。

【0057】

前記酸化モリブデン前駆体化合物としては、焼成することで三酸化モリブデン蒸気を形成するものであれば特に制限されないが、金属モリブデン、三酸化モリブデン、二酸化モリブデン、硫化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸（ $H_3PMo_{12}O_{40}$ ）、ケイモリブデン酸（ $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ）、モリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸ケイ素、モリブデン酸マグネシウム（ $MgMo_nO_{3n+1}$ （ $n=1\sim3$ ））、モリブデン酸ナトリウム（ $Na_2Mo_nO_{3n+1}$ （ $n=1\sim3$ ））、モリブデン酸チタニウム、モリブデン酸鉄、モリブデン酸カリウム（ $K_2Mo_nO_{3n+1}$ （ $n=1\sim3$ ））、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸ホウ素、モリブデン酸リチウム（ $Li_2Mo_nO_{3n+1}$ （ $n=1\sim3$ ））、モリブデン酸コバルト、モリブデン酸ニッケル、モリブデン酸マンガン、モリブデン酸クロム、モリブデン酸セシウム、モリブデン酸バリウム、モリブデン酸ストロンチウム、モリブデン酸イットリウム、モリブデン酸ジルコニウム、モリブデン酸銅等が挙げられる。これらの酸化モリブデン前駆体化合物は、単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。酸化モリブデン前駆体化合物の形態は、特に限定されず、例えば、三酸化モリブデンなどの粉体状であっても良く、モリブデン酸アンモニウム水溶液のような液体であっても良い。好ましくは、ハンドリング性かつエネルギー効率の良い粉体状である。

【0058】

酸化モリブデン前駆体化合物として、市販の α 結晶の三酸化モリブデンを用いることが好ましい。また、酸化モリブデン前駆体化合物として、モリブデン酸アンモニウムを用い

る場合には、焼成により熱力学的に安定な三酸化モリブデンに変換されることから、気化する酸化モリブデン前駆体化合物は前記三酸化モリブデンとなる。

【0059】

これらの酸化モリブデン前駆体化合物のうち、得られる三酸化モリブデン粉体の純度、一次粒子の平均粒子径、結晶構造を制御しやすい観点から、三酸化モリブデンを含むことが好ましい。

【0060】

酸化モリブデン前駆体化合物、及び、前記酸化モリブデン前駆体化合物以外の金属化合物を含む原料混合物混合物を焼成することでも、三酸化モリブデン蒸気を形成することができる。

【0061】

前記酸化モリブデン前駆体化合物以外の金属化合物としては、特に制限されないが、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、チタン化合物、マグネシウム化合物、ナトリウム化合物、カリウム化合物、ジルコニウム化合物、イットリウム化合物、亜鉛化合物、銅化合物、鉄化合物等が挙げられる。これらのうち、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、チタン化合物、マグネシウム化合物を用いることが好ましい。

【0062】

酸化モリブデン前駆体化合物と前記酸化モリブデン前駆体化合物以外の金属化合物とが中間体を生成する場合があるが、この場合でも焼成により中間体が分解して、三酸化モリブデンを熱力学的に安定な形態で気化させることができる。

【0063】

前記酸化モリブデン前駆体化合物以外の金属化合物としては、これらのうち、アルミニウム化合物を用いることが、焼成炉の傷つき防止のために好ましく、三酸化モリブデン粉体の純度を向上させるために前記酸化モリブデン前駆体化合物以外の金属化合物を用いないことでもよい。

【0064】

アルミニウム化合物としては、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ペーマイト、擬ペーマイト、遷移酸化物アルミニウム（ γ -酸化物アルミニウム、 δ -酸化物アルミニウム、 θ -酸化物アルミニウムなど）、 α -酸化物アルミニウム、2種以上の結晶相を有する混合酸化物アルミニウム等が挙げられる。

【0065】

酸化モリブデン前駆体化合物、及び、前記酸化モリブデン前駆体化合物以外の金属化合物を含む原料混合物を焼成するに際して、前記原料混合物100質量%に対する、前記酸化モリブデン前駆体化合物の含有割合は、40～100質量%であることが好ましく、45～100質量%であってもよく、50～100質量%であってもよい。

【0066】

焼成温度としては、使用する酸化モリブデン前駆体化合物、金属化合物、および所望とする三酸化モリブデン粉体等によっても異なるが、通常、中間体が分解できる温度とすることが好ましい。例えば、酸化モリブデン前駆体化合物としてモリブデン化合物を、金属化合物としてアルミニウム化合物を用いる場合には、中間体として、モリブデン酸アルミニウムが形成されうることから、焼成温度は500～1500℃であることが好ましく、600～1550℃であることがより好ましく、700～1600℃であることがさらに好ましい。

【0067】

焼成時間についても特に制限はなく、例えば、1分～30時間とすることができ、10分～25時間とすることができ、100分～20時間とすることができる。

【0068】

昇温速度は、使用する酸化モリブデン前駆体化合物、前記金属化合物、および所望とする三酸化モリブデン粉体の特性等によっても異なるが、製造効率の観点から、0.1℃／

10

20

30

40

50

min以上100℃/min以下であることが好ましく、1℃/min以上50℃/min以下であることがより好ましく、2℃/min以上10℃/min以下であることがさらに好ましい。

【0069】

焼成炉内の内部圧力は、特に制限されず、陽圧であっても減圧であってもよいが、酸化モリブデン前駆体化合物を好適に焼成炉から冷却配管に排出する観点から、焼成は減圧下で行われることが好ましい。具体的な減圧度としては、-5000Pa~-10Paであることが好ましく、-2000Pa~-20Paであることがより好ましく、-1000Pa~-50Paであることがさらに好ましい。減圧度が-5000Pa以上であると、焼成炉の高気密性や機械的強度が過度に要求されず、製造コストが低減できることから好ましい。一方、減圧度が-10Pa以下であると、焼成炉の排出口での酸化モリブデン前駆体化合物の詰まりを防止できることから好ましい。

10

【0070】

なお、焼成中に焼成炉に気体を送風する場合、送風する気体の温度は、5~500℃であることが好ましく、10~100℃であることがより好ましい。

【0071】

また、気体の送風速度は、焼成炉の有効容積が100Lに対して、1L/min以上500L/min以下であることが好ましく、10L/min以上200L/min以下であることがより好ましい。

【0072】

気化した三酸化モリブデン蒸気の温度は、使用する酸化モリブデン前駆体化合物の種類によっても異なるが、200~2000℃であることが好ましく、400~1500℃であることがより好ましい。なお、気化した三酸化モリブデン蒸気の温度が2000℃以下であると、通常、冷却配管において、外気（0~100℃）の送風により容易に粉体化することができる傾向がある。

20

【0073】

焼成炉から排出される三酸化モリブデン蒸気の排出速度は、使用する前記酸化モリブデン前駆体化合物量、前記金属化合物量、焼成炉の温度、焼成炉内への気体の送風、焼成炉排気口の口径により制御することができる。冷却配管の冷却能力によっても異なるが、焼成炉から冷却配管への三酸化モリブデン蒸気の排出速度は、0.001g/min以上100g/min以下であることが好ましく、0.1g/min以上50g/min以下であることがより好ましい。

30

【0074】

また、焼成炉から排出される気体中に含まれる三酸化モリブデン蒸気の含有量は、0.01g/min以上1000mg/L以下であることが好ましく、1g/min以上500mg/Lg/minであることがより好ましい。

【0075】

次に、前記三酸化モリブデン蒸気を冷却して粉体化する。

三酸化モリブデン蒸気の冷却は、冷却配管を低温にすることにより行われる。この際、冷却手段としては、上述のように冷却配管中への気体の送風による冷却、冷却配管が有する冷却機構による冷却、外部冷却装置による冷却等が挙げられる。

40

【0076】

三酸化モリブデン蒸気の冷却は、空気雰囲気下で行うことが好ましい。三酸化モリブデン蒸気を空気雰囲気下で冷却し、三酸化モリブデン粉体とすることで、前記比（I/I_I）を1.1より大きくすることができ、三酸化モリブデン粉体において、MoO₃のβ結晶構造が得られ易い。

【0077】

冷却温度（冷却配管の温度）は、特に制限されないが、-100~600℃であることが好ましく、-50~400℃であることがより好ましい。

【0078】

50

三酸化モリブデン蒸気の冷却速度は、特に制限されないが、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上 $100000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上 $50000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下であることがより好ましい。なお、三酸化モリブデン蒸気の冷却速度が早くなるほど、粒子径の小さく、比表面積の大きい三酸化モリブデン粉体が得られる傾向がある。

【0079】

冷却手段が、冷却配管中への気体の送風による冷却である場合、送風する気体の温度は $-100\sim 300^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。

【0080】

また、気体の送風速度は、 $0.1\text{m}^3/\text{min}$ 以上 $20\text{m}^3/\text{min}$ 以下であることが好ましく、 $1\text{m}^3/\text{min}$ 以上 $10\text{m}^3/\text{min}$ 以下であることがより好ましい。気体の送風速度が $0.1\text{m}^3/\text{min}$ 以上であると、高い冷却速度を実現することができ、冷却配管の詰まりを防止できることから好ましい。一方、気体の送風速度が $20\text{m}^3/\text{min}$ 以下であると、高価な第1の送風手段（排風機等）が不要となり、製造コストを低くすることができることから好ましい。

【0081】

三酸化モリブデン蒸気を冷却して得られた粉体は、回収機に輸送されて回収される。

【0082】

前記三酸化モリブデン粉体の製造方法は、前記三酸化モリブデン蒸気を冷却して得られた粉体を、再度、 $100\sim 320^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成してもよい。

【0083】

すなわち、前記三酸化モリブデン粉体の製造方法で得られた三酸化モリブデン粉体を、再度、 $100\sim 320^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成してもよい。再度の焼成の焼成温度は、 $120\sim 280^{\circ}\text{C}$ であってもよく、 $140\sim 240^{\circ}\text{C}$ であってもよい。再度の焼成の焼成時間は、例えば、 $1\text{min}\sim 4\text{h}$ とすることができ、 $10\text{min}\sim 5\text{h}$ とすることができ、 $100\text{min}\sim 6\text{h}$ とすることができる。ただし、再度、焼成することにより、三酸化モリブデンの β 結晶構造の一部は、消失してしまい、 350°C 以上の温度で4時間焼成すると、三酸化モリブデン粉体中の β 結晶構造は消失して、前記比（ $\beta(011)/\alpha(021)$ ）が0になって、炭素との反応性が損なわれる。

【0084】

本実施形態に係るモリブデン炭化物の製造方法によれば、所望の粒子構造及び組成を有するモリブデン炭化物が得られる。また、本実施形態に係るモリブデン炭化物の製造方法によれば、大量生産が可能であり、高圧になるような危険が伴う設備が不要であり、後処理工程が不要という利点がある。

【0085】

<第1の触媒インク>

本実施形態に係る触媒インク（以下、「第1の触媒インク」ともいう）は、前記実施形態に係るモリブデン炭化物と、溶媒とを含む。

溶媒は特に限定されないが、メタノール、エタノール等のアルコール溶媒、またはアルコール溶媒と水との混合溶媒が挙げられる。なかでも、溶媒としては、メタノール、エタノールが好ましい。

本実施形態において、溶媒は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0086】

本実施形態の第1の触媒インクは、更に、導電材を含んでもよい。

前記導電材としては、例えば、導電性の高いカーボン及び金属等が挙げられる。

前記第1の触媒インクが含有する前記導電材は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0087】

前記導電材としては、例えば、アセチレンブラック、Cabotカーボンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、金属粉末などが挙げられる。ケッチェンブラックは、高い比表面積及び導電性を有しており、さらに、モリブデン炭化

物の凝集も抑制できる点で優れている。

【0088】

前記導電材である金属としては、例えば、金、銀、銅、パラジウム、アルミニウム、ロジウム、モリブデン、タングステン、鉄、ニッケル、コバルト、インジウム等が挙げられる。

【0089】

本実施形態に係る第1の触媒インクが含有する、導電材としての金属は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0090】

本実施形態に係る第1の触媒インクは、例えば、導電材として、金属を含有せず、カーボン含有していてもよいし、カーボン含有せず、金属含有していてもよいし、金属及びカーボンを共に含有していてもよい。

【0091】

本実施形態に係る第1の触媒インクは、例えば作用電極用基材等に塗布して、触媒層を形成可能である。

【0092】

本実施形態に係る第1の触媒インクは、更に高分子電解質を含んでもよい。

高分子電解質としては、触媒層の形成において一般的に用いられているものを用いることができる。具体的には、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体（例えば、ナフィオン（登録商標））、スルホン酸基を有する炭化水素系高分子化合物、リン酸などの無機酸をドープさせた高分子化合物、一部がプロトン伝導性の官能基で置換された有機／無機ハイブリッドポリマー、高分子マトリックスにリン酸溶液や硫酸溶液を含浸させたプロトン伝導体などが挙げられる。

【0093】

<貴金属粒子とモリブデン炭化物との複合体>

本実施形態に係る複合体（以下、「第1の複合体」ともいう）は、平均粒子径20nm以下である貴金属粒子と、前記実施形態に係るモリブデン炭化物との複合体である。

【0094】

（貴金属粒子）

本実施形態において、貴金属粒子としては特に限定されないが、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムが好ましく、パラジウムがより好ましい。

本実施形態において、貴金属粒子は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0095】

上記貴金属がパラジウムの場合、実施形態の第1の複合体に含まれるパラジウム粒子は、パラジウムを含む粒状構造体であり、前記モリブデン炭化物粒子と複合体化して、パラジウムとモリブデン炭化物との複合体を構成する。

【0096】

パラジウム粒子の形状は特に制限されるものではなく、球状、半球状等の形状が挙げられる。

【0097】

実施形態に係る第1の複合体における、パラジウム粒子の含有形態は特に制限されないが、前記パラジウム粒子は、前記モリブデン炭化物粒子の表面上に存在してよく、前記モリブデン炭化物粒子の表面上に付着したものであってよい。

【0098】

モリブデン炭化物粒子の表面の表面積100nm×100nmあたりに存在するパラジウム粒子の個数は、例えば、5～5000個であってよく、10～1000個であってよい。

【0099】

前記パラジウム粒子の平均粒子径は、20nm以下であり、15nm以下であってよく

10

20

30

40

50

、10 nm以下であってよい。

【0100】

前記パラジウム粒子の平均粒子径の下限值としては、一例として、0.5 nm以上であってよく、0.7 nm以上であってよく、1 nm以上であってよい。

前記パラジウム粒子の平均粒子径の、上記数値の数値範囲の一例としては、0.5 nm以上20 nm以下であってよく、0.7 nm以上15 nm以下であってよく、1 nm以上10 nm以下であってよい。

【0101】

パラジウム粒子の平均粒子径とは、本実施形態に係る第1の複合体を透過電子顕微鏡（TEM）で撮影し、二次元画像上で確認されるパラジウム粒子について、ランダムに選ばれた50個のパラジウム粒子の輪郭線上の2点間の距離のうち、最大の長さを測定した平均値を採用する。

【0102】

パラジウム粒子は、パラジウム（Pd）原子の集合体であり、パラジウムを含有するものである。実施形態の複合体に含有されるパラジウムの含有形態は特に制限されず、例えば、パラジウム化合物としてパラジウム粒子に含まれていてもよい。

【0103】

本実施形態において、パラジウム粒子は、XRD分析の回折パターンが、パラジウム金属結晶の結晶構造を示さないことが好ましい。この場合、本実施形態に係る第1の複合体は、優れた触媒性能を発揮する。

【0104】

本実施形態において、前記パラジウム粒子は、アモルファスのパラジウムを含んでよい。前記パラジウム粒子は、二硫化モリブデンの結晶構造のモリブデンの一部と置換された形態ではないパラジウムを含んでよい。前記パラジウム粒子は、0個のパラジウムを含んでよい。前記パラジウム粒子は、パラジウム金属結晶の結晶構造を有さないパラジウムを含んでよい。

【0105】

上記の含有形態のパラジウムの含有割合について、前記パラジウム粒子は、パラジウム粒子に含有されるパラジウムに対して、モル基準で50%以上のアモルファスのパラジウムを含んでよい。前記パラジウム粒子は、パラジウム粒子に含有されるパラジウムに対して、モル基準で50%以上の二硫化モリブデンの結晶構造のモリブデンの一部と置換された形態ではないパラジウムを含んでよい。前記パラジウム粒子は、パラジウム粒子に含有されるパラジウムに対して、モル基準で50%以上の0個のパラジウムを含んでよい。前記パラジウム粒子は、パラジウム粒子に含有されるパラジウムに対して、モル基準で50%以上のパラジウム金属結晶の結晶構造（最密充填構造）を有さないパラジウムを含んでよい。

【0106】

本実施形態の第1の複合体は、アモルファスのパラジウムを含んでよい。実施形態の第1の複合体は、モリブデン炭化物の結晶構造のモリブデンの一部と置換された形態ではないパラジウムを含んでよい。実施形態の第1の複合体は、価数が0価であるパラジウムを含んでよい。実施形態の第1の複合体は、パラジウム金属結晶の結晶構造を有さないパラジウムを含んでよい。

【0107】

上記の実施形態のパラジウムの含有割合について、実施形態の第1の複合体は、第1の複合体に含有されるパラジウムに対して、モル基準で50%以上のアモルファスのパラジウムを含んでよい。実施形態の第1の複合体は、第1の複合体に含有されるパラジウムに対して、モル基準で50%以上のモリブデン炭化物の結晶構造のモリブデンの一部と置換された形態ではないパラジウムを含んでよい。実施形態の第1の複合体は、複合体に含有されるパラジウムに対して、モル基準で50%以上の価数が0価であるパラジウムを含んでよい。実施形態の第1の複合体は、第1の複合体に含有されるパラジウムに対して、モ

ル基準で50%以上のパラジウム金属結晶の結晶構造を有さないパラジウムを含んでよい。

【0108】

実施形態の第1の複合体におけるパラジウムは、パラジウムクラスターを形成してよい。また、前記パラジウム粒子におけるパラジウムは、パラジウムクラスターを形成してよい。

【0109】

パラジウムを含む結晶構造の存在は、実施形態の第1の複合体を試料として、XRDによる分析から得られる回折プロファイルにより、検出可能である。

【0110】

以上に説明した実施形態の第1の複合体によれば、前記モリブデン炭化物と、金属粒子（好ましくはパラジウム粒子）とが複合体化されていることで、優れた触媒性能を発揮可能である。

10

また、貴金属粒子における貴金属が、貴金属結晶の結晶構造を構成せず、好ましくは貴金属原子の集合体としてモリブデン炭化物に存在することで、より一層優れた触媒性能を発揮可能であると考えられる。

【0111】

実施形態の第1の複合体は、触媒として利用可能であり、なかでも水電解等に適用される水素発生触媒として、好適に利用可能である。

また、実施形態の第1の複合体は、電極触媒層の構成材料として用いられる電極用材料として、好適に利用可能である。

20

【0112】

<第1の複合体の製造方法>

実施形態の第1の複合体の製造方法は特に限定されないが、典型的には、前記モリブデン炭化物と、貴金属溶液と、を混合する工程を含み、より好ましくは、前記モリブデン炭化物と、パラジウム溶液と、を混合する工程を含む。

本実施形態において、貴金属溶液は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0113】

パラジウム溶液としては、任意のパラジウム源を溶媒に溶解させて得ることができる。パラジウム源としては、パラジウム溶液を製造可能であればよく、例えば、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、亜硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、炭酸パラジウム、塩化パラジウム、水酸化パラジウム、酸化パラジウム、等のパラジウム化合物が挙げられる。

30

本実施形態において、パラジウム溶液は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0114】

溶媒としては、パラジウム源を溶解可能であればよく、メタノール等のアルコール、ベンゼン、ジクロロメタン、アセトン、クロロホルム、等が挙げられる。

本実施形態において、溶媒は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0115】

上記混合の方法は、特に制限されるものではないが、パラジウム溶液と、モリブデン炭化物の分散液とを混合することが好ましい。

40

【0116】

モリブデン炭化物の分散液としては、上記のパラジウム溶液で例示した溶媒と、モリブデン炭化物と、を混合して得ることができる。

【0117】

パラジウム溶液とモリブデン炭化物とを混合して混合物を得て、モリブデン炭化物とパラジウム溶液とを接触させることで、モリブデン炭化物とパラジウム粒子との複合体を形成可能である。

【0118】

モリブデン炭化物の凝集を防止する観点から、例えば、パラジウム溶液とモリブデン炭

50

化物との混合物を攪拌することが好ましい。前記攪拌の程度は、例えば50～1000rpmを例示できる。

【0119】

パラジウム溶液におけるパラジウムの濃度は、例えば、0.00001～0.1mol/Lであってよく、0.0001～0.01mol/Lであってよい。

【0120】

モリブデン炭化物とパラジウム溶液との前記混合物の温度は、第1の複合体を形成可能な程度であればよく、一例として、10～100℃であってよく、20～80℃であってよい。

【0121】

モリブデン炭化物とパラジウム溶液との前記混合物の保持時間としては、第1の複合体を形成可能な程度であればよく、一例として、10分以上48時間以内であってよく、30分以上12時間以内であってよい。

【0122】

実施形態の第1の複合体の製造方法において、パラジウムの光還元を促進させるため、モリブデン炭化物とパラジウム溶液との前記混合物に対して光照射を行ってもよい。光照射は、パラジウムの光還元が生じる程度に、光量や波長を適宜選択して実施できる。光照射は、光源を設置して光の程度を制御して実施してもよいし、通常の室内環境の（蛍光灯やLED等の照明による）光の照射や、自然光の照射などであってもよい。

【0123】

実施形態の第1の複合体の製造方法においては加熱処理を行わずとも、第1の複合体を製造できる。例えば、得られた第1の複合体や、パラジウム溶液とモリブデン炭化物との混合物は、200℃以上で加熱されないことが好ましく、100℃超で加熱されないことがより好ましく、80℃超で加熱されないことがさらに好ましい。

【0124】

上記の混合物から複合体が形成された後、遠心分離や乾燥の処理等を行うなどにより複合体を分離し、実施形態の第1の複合体を容易に回収できる。

【0125】

<水素発生触媒>

前記実施形態に係る第1の複合体は、水素発生反応（HER）での触媒（本明細書においては、「水素発生触媒」と称することがある）として好適に利用できる。また、実施形態の第1の複合体は、導電材と併用することでも、水素発生触媒として利用できる。すなわち、好ましい水素発生触媒としては、例えば、実施形態の第1の複合体を含有するものが挙げられ、前記水素発生触媒は、実施形態の第1の複合体以外に、さらに導電材を含有していてもよい。実施形態の第1の複合体及び導電材を含有する水素発生触媒の、水素発生反応（HER）での触媒活性は、より高くなる。

【0126】

前記導電材は、公知のものであってよい。

前記導電材としては、例えば、導電性の高いカーボン及び金属等が挙げられる。

前記水素発生触媒が含有する前記導電材は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0127】

前記導電材としては、例えば、アセチレンブラック、Cabotカーボンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、金属粉末などが挙げられる。ケッチェンブラックは、高い比表面積及び導電性を有しており、さらに、モリブデン炭化物の凝集も抑制できる点で優れている。

【0128】

前記導電材である金属としては、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、モリブデン、タングステン、鉄、ニッケル、コバルト、インジウム等が挙げられる。

導電材としての金属は、実施形態の第1の複合体の貴金属とは異なり、水素発生触媒に

10

20

30

40

50

おいては、単に実施形態の第1の複合体と混合されているに過ぎない。

【0129】

水素発生触媒が含有する、導電材としての金属は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0130】

水素発生触媒は、例えば、導電材として、金属を含有せず、カーボンを含有していてもよいし、カーボン含有せず、金属を含有していてもよいし、金属及びカーボンを共に含有していてもよい。

【0131】

水素発生触媒において、導電材の含有量は、実施形態の第1の複合体の含有量に対して、0.1～50質量%であることが好ましく、0.5～40質量%であることがより好ましい。

10

【0132】

水素発生触媒において、水素発生触媒の総質量（100質量%）に対する、実施形態の第1の複合体と、前記導電材と、の合計含有量の割合は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましく、例えば、97質量%以上、及び99質量%以上のいずれかであってもよく、100質量%であってもよい。前記割合が前記下限値以上であることで、水素発生触媒の水素発生反応（HER）での触媒活性が、より高くなる。前記割合は、100質量%以下であればよい。

20

【0133】

＜第2の触媒インク＞

前記第1の複合体は、触媒インクの含有成分として好適である。

実施形態の触媒インク（以下、「第2の触媒インク」ともいう）は、実施形態の第1の複合体と、溶媒と、を含有する。

実施形態の第2の触媒インクは、実施形態の第1の複合体と、高分子電解質と、溶媒と、を含有することができる。

【0134】

本実施形態の第2の触媒インクは、更に、導電材を含んでもよい。導電材としては、上記で例示したものが挙げられる。

30

【0135】

第2の触媒インクは、例えば作用電極用基材に塗布して、触媒層を形成可能である。

【0136】

高分子電解質としては、触媒層において一般的に用いられているものを用いることができる。具体的には、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体（例えば、ナフィオン（登録商標））、スルホン酸基を有する炭化水素系高分子化合物、リン酸などの無機酸をドーピングさせた高分子化合物、一部がプロトン伝導性の官能基で置換された有機／無機ハイブリッドポリマー、高分子マトリックスにリン酸溶液や硫酸溶液を含浸させたプロトン伝導体などが挙げられる。

【0137】

溶媒としては、実施形態の第1の複合体を分散させることができ、作用電極用基材に塗布して触媒層を形成可能なものが挙げられる。前記溶媒として、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール等のアルコールを含有することが好ましい。

40

【0138】

＜遷移金属種とモリブデン炭化物との複合体＞

本実施形態に係る複合体（以下、「第2の複合体」ともいう）は、遷移金属及び遷移金属化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の遷移金属種と、前記モリブデン炭化物との複合体である。

50

【0139】

(遷移金属、遷移金属化合物)

本実施形態において、遷移金属は特に限定されないが、ニッケル、鉄、コバルト、クロム、バナジウム、マンガン、銅、亜鉛、ルテニウム、イリジウムが好ましく、ニッケル、鉄、コバルト、マンガンがより好ましい。

本実施形態において、遷移金属化合物は特に限定されないが、例えば、遷移金属の水酸化物、遷移金属の酸化物等が挙げられる。なかでも、遷移金属化合物としては、ニッケル化合物が好ましく、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO がより好ましい。また、遷移金属化合物としては、2種以上の遷移金属を含む化合物であってもよく、例えば、 NiFeO_x 等が挙げられる。

10

本実施形態において、遷移金属種は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0140】

ニッケル化合物は、透過電子顕微鏡(TEM)で撮影したときの二次元画像における一次粒子の形状は、目視観察又は画像写真で、粒子状、球状、板状(シート状)、針状、紐形状、又はリボン状であってもよく、これらの形状が組み合わさって含まれていてもよい。本実施形態において、ニッケル化合物は、TEMで撮影したときの二次元画像における一次粒子の形状が、シート状であることが好ましい。

【0141】

実施形態の第2の複合体によれば、前記モリブデン炭化物と、遷移金属種(好ましくはニッケル化合物)とが複合体化されていることで、優れた触媒性能を発揮可能である。

20

【0142】

実施形態の第2の複合体は、触媒として利用可能であり、なかでも水電解等に適用される酸素発生触媒として、好適に利用可能である。

また、実施形態の第2の複合体は、電極触媒層の構成材料として用いられる電極用材料として、好適に利用可能である。

【0143】

<第2の複合体の製造方法>

実施形態の第2の複合体の製造方法は特に限定されないが、典型的には、前記モリブデン炭化物と、遷移金属源の溶液と、を混合する工程を含む。

30

【0144】

遷移金属源としては、例えば、遷移金属の酢酸塩、遷移金属の硝酸塩、遷移金属の亜硝酸塩、遷移金属の硫酸塩、遷移金属の炭酸塩、遷移金属の塩化物、遷移金属の水酸化物、遷移金属の酸化物等が挙げられる。なかでも、遷移金属源としては、酢酸ニッケルが好ましい。遷移金属源は、水溶液であることが好ましく、酢酸ニッケル水溶液がより好ましい。

本実施形態において、遷移金属源は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0145】

遷移金属源として酢酸ニッケル水溶液を用いる場合、酢酸ニッケル水溶液中でアミンを生成して塩基性環境を提供し、目的の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を形成しやすくするために、尿素を混合してもよい。

40

【0146】

上記混合の方法は、特に制限されるものではないが、ニッケル溶液と、モリブデン炭化物の分散液とを混合することが好ましい。

【0147】

モリブデン炭化物の分散液としては、水と、モリブデン炭化物と、の混合物を例示できる。

【0148】

ニッケル化合物溶液とモリブデン炭化物とを混合して混合物を得て、モリブデン炭化物とニッケル化合物溶液とを接触させることで、モリブデン炭化物とニッケル化合物との複

50

合体を形成可能である。

【0149】

モリブデン炭化物の凝集を防止する観点から、例えば、ニッケル化合物溶液とモリブデン炭化物との混合物を攪拌することが好ましい。前記攪拌の程度は、例えば50～1000rpmを例示できる。

【0150】

ニッケル化合物溶液におけるニッケルの濃度は、0.0001～1mol/Lであってよく、0.001～0.1mol/Lであってよい。

【0151】

前記混合物の温度は、第2の複合体を形成可能な程度であればよく、一例として、10～100℃であってよく、20～90℃であってよい。

10

【0152】

前記混合物の保持時間としては、第2の複合体を形成可能な程度であればよく、一例として、10分以上48時間以内であってよく、30分以上12時間以内であってよい。

【0153】

実施形態の第2の複合体の製造方法においては加熱処理を行わずとも、第2の複合体を製造できる。例えば、得られた第2の複合体や、ニッケル化合物溶液とモリブデン炭化物との混合物は、200℃以上で加熱されないことが好ましく、100℃超で加熱されないことがより好ましく、80℃超で加熱されないことがさらに好ましい。

【0154】

上記の混合物から第2の複合体が形成された後、遠心分離や乾燥の処理等を行うなどにより第2の複合体を分離し、実施形態の第2の複合体を容易に回収できる。

20

【0155】

<酸素発生触媒>

実施形態の第2の複合体は、酸素発生反応(OER)での触媒(本明細書においては、「酸素発生触媒」と称することがある)として好適に利用できる。また、実施形態の第2の複合体は、導電材と併用することでも、酸素発生触媒として利用できる。すなわち、好ましい酸素発生触媒としては、例えば、実施形態の第2の複合体を含有するものが挙げられ、前記酸素発生触媒は、実施形態の第2の複合体以外に、さらに導電材を含有していてもよい。実施形態の第2の複合体及び導電材を含有する酸素発生触媒の、酸素発生反応(OER)での触媒活性は、より高くなる。

30

【0156】

前記導電材は、前記酸素発生触媒における導電材と同様のものが挙げられる。

【0157】

酸素発生触媒が含有する、導電材としての金属は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0158】

酸素発生触媒は、例えば、導電材として、金属を含有せず、カーボンを含有していてもよいし、カーボン含有せず、金属を含有していてもよいし、金属及びカーボンを共に含有していてもよい。

40

【0159】

酸素発生触媒において、導電材の含有量は、実施形態の第2の複合体の含有量に対して、0.1～50質量%であることが好ましく、0.5～40質量%であることがより好ましい。

【0160】

酸素発生触媒において、酸素発生触媒の総質量(100質量%)に対する、実施形態の第2の複合体と、前記導電材と、の合計含有量の割合は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましく、例えば、97質量%以上、及び99質量%以上のいずれかであってもよく、100質量%であってもよい。前記割合が前記下限値以上であることで、酸素発生触媒の酸

50

素発生反応（OER）での触媒活性が、より高くなる。前記割合は、100質量%以下であればよい。

【0161】

実施形態の酸素発生触媒を電池に適用する場合、電解液は特に限定されず公知の電解液を用いることができるが、水酸化カリウム溶液が好ましい。

【0162】

<第3の触媒インク>

前記第2の複合体は、触媒インクの含有成分として好適である。

実施形態の触媒インク（以下、「第3の触媒インク」ともいう）は、実施形態の第2の複合体と、溶媒と、を含有する。

実施形態の第3の触媒インクは、実施形態の第2の複合体と、高分子電解質と、溶媒と、を含有することができる。

【0163】

本実施形態の第3の触媒インクは、更に、導電材を含んでもよい。導電材としては、上記で例示したものが挙げられる。

【0164】

第3の触媒インクは、例えば作用電極用基材に塗布して、触媒層を形成可能である。

【0165】

高分子電解質及び溶媒としては、前記第2の触媒インクと同様のものが挙げられる。

【実施例】

【0166】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0167】

（三酸化モリブデン粉体の製造）

焼成炉としてRHKシミュレーター（株式会社ノリタケカンパニーリミテド製）を、集塵機としてはVF-5N集塵機（アマノ株式会社製）を用いて三酸化モリブデンの製造を行った。

水酸化アルミニウム（日本軽金属株式会社製）1.5kgと、三酸化モリブデン（日本無機株式会社製）1kgと、を混合し、次いでサヤに仕込み、温度1100℃で10時間焼成した。焼成中、焼成炉の側面および下面から外気（送風速度：150L/min、外気温度：25℃）を導入した。三酸化モリブデンは炉内で蒸発後、集塵機付近で冷却され粒子として析出するため、集塵機にて900gの三酸化モリブデン1を得た。

【0168】

動的光散乱法により求められる一次粒子のメディアン径D50が87.8nmであり、蛍光X線測定にて、三酸化モリブデン1の純度（MoO₃の含有割合）は99.9質量%であることが確認できた。

また、三酸化モリブデン（1）のX線回折法（XRD）による結晶構造解析を行ったところ、α結晶の三酸化モリブデンとβ結晶の三酸化モリブデンに帰属されるピークが観察され、その他のピークは観察されなかった。次いでβ結晶の（011）面とα結晶の（021）面のピーク強度比を比較したところ、β（011）／α（021）は4であった。さらに、株式会社リガク製統合粉末X線解析ソフトPDXL2を適用し、標準物質としてLaB6（NIST SRM660c LaB6 Standard Powder）にてXRD装置定数を確定し、Scherrer法を用いて結晶子サイズを評価したところ、三酸化モリブデン（1）は、平均結晶子サイズが15.7nmのα結晶と、平均結晶子サイズが16.8nmのβ結晶とを含む結晶構造を有することが確認された。

【0169】

<酸化モリブデン粉体の評価>

〔三酸化モリブデン粉体の一次粒子の平均粒子径の測定方法〕

エタノール10ccに三酸化モリブデン粉末0.1gを添加し、氷浴中で4時間超音波

10

20

30

40

50

処理を施した後、さらにエタノールで、動的光散乱式粒子径分布測定装置（MicrotracBEL製 Nanotrac Wave II）の測定可能範囲の濃度に適宜調整し、測定サンプルを得た。この測定サンプルを用い、動的光散乱式粒子径分布測定装置（MicrotracBEL製 Nanotrac Wave II）により、粒径 $0.0001 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の粒子径分布を測定し、メディアン径 $D50$ を算出した。ただし、メディアン径 $D50$ が $10 \mu\text{m}$ を超えるものについては、同様に溶液を調整し、レーザ回折式粒度分布測定装置（島津製作所製 SALD-7000）により、粒径 $0.015 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲の粒子径分布を測定し、メディアン径 $D50$ を算出した。

【0170】

〔三酸化モリブデン粉体の結晶構造解析：XRD法〕

各実施例で得られたモリブデン化合物の試料を 0.5 mm 深さの測定試料用ホルダーに充填し、それをX線回折（XRD）装置（株式会社リガク製 Ultima IV、光学系は平行ビーム法+シンチレーションカウンタ検出器、回転ステージを使用）にセットし、 $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ 線、 $40 \text{ kV}/40 \text{ mA}$ 、スキャンスピード（ 2θ ） $2^\circ/\text{min}$ 、ステップ（ 2θ ） 0.02° 、走査範囲（ 2θ ） 10° 以上 70° 以下の条件で測定を行った。

【0171】

〔三酸化モリブデン粉体の結晶子サイズの測定方法〕

株式会社リガク製統合粉末X線解析ソフトPDXL2を適用し、標準物質としてLaB6（NIST SRM660c LaB6 Standard Powder）にてXRD装置定数を確定し、Scherrer法（Scherrer定数 $K=0.94$ を使用）を用いて結晶子サイズを評価した。

【0172】

〔三酸化モリブデンの純度測定：XRF分析〕

蛍光X線分析装置Primus IV（株式会社リガク製）を用い、回収した三酸化モリブデン粉体の試料約 $20 \sim 30 \text{ mg}$ をろ紙にとり、PPフィルムをかぶせて組成分析を行った。XRF分析結果により求められるモリブデン量を、三酸化モリブデン粉体 100 質量%に対する三酸化モリブデン換算（質量%）により求めた。

【0173】

（実施例1： Mo_2C の合成）

三酸化モリブデン1を 0.5 g と、ケッチェンブラック（ライオンスペシャリティケミカルズ株式会社製 EC300J）を 0.17 g 、塩化ナトリウム 0.33 g 、塩化カリウム 0.33 g とを乳鉢で1分間混合した後坩堝に仕込み、窒素雰囲気の下、 850°C で3時間焼成した。自然冷却後、イオン交換水で焼成物を洗浄して塩類を除去した。XRD測定によると、得られたモリブデン炭化物は炭化モリブデン（ Mo_2C ）の α 結晶構造を示すことが確認された。

【0174】

（実施例2～3： Mo_2C の合成）

表1に示す原料に変更した以外は、実施例1と同様にしてモリブデン炭化物を合成した。

【0175】

（比較例1）

市販の炭化モリブデン（株式会社高純度化学研究所製）について、実施例1～3のモリブデン炭化物と同様に評価した。結果を表2に示す。

【0176】

（比較例2）

ケッチェンブラック（ライオンスペシャリティケミカルズ株式会社製 EC300J）について、実施例1～3のモリブデン炭化物と同様に評価した。結果を表2に示す。

【0177】

（比較例3）

ケッチェンブラック（ライオンスペシャリティケミカルズ株式会社製 EC300J） 203.9 g と炭化モリブデン（株式会社高純度化学研究所製） 33.6 g を乳鉢で混合し

10

20

30

40

50

た。得られた混合物を実施例 1～3 のモリブデン炭化物と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

【0178】

【表 1】

	原料 (g)					焼成条件	
	MoO ₃ (1)	KB	KCl	NaCl	KOH	焼成温度 (°C)	焼成時間 (hr)
実施例1	0.5	0.17	0.33	0.33	－	850	3
実施例2	0.5	0.25	0.38	0.38	－	850	3
実施例3	0.5	0.17	－	－	0.67	850	3
比較例1	市販Mo ₂ C					－	－
比較例2	KB					－	－
比較例3	市販Mo ₂ C+KB					－	－

10

【0179】

表 1 中、「MoO₃(1)」は三酸化モリブデン 1 を示し、「KB」はケッチェンブラック（ライオンスペシャリティケミカルズ株式会社製 EC300J）を示す。

20

【0180】

<評価>

実施例 1～3 のモリブデン炭化物、比較例 1 の市販の炭化モリブデン、比較例 2 のケッチェンブラック、比較例 3 の混合物について、下記の評価を行った。

【0181】

〔元素分析〕

モリブデン含有量は加熱密閉酸分解－ICP－AES（誘導結合プラズマ発光分光分析法）により求めた。より詳細にはサンプルを硫酸と硝酸との混酸で 180℃で 12 時間以上で溶解して、下記の条件で測定を行った。

30

ICP 発光分光分析法（装置：Thermo Fisher Scientific. iCAP 6300 DUO）

PF パワー：1150W

流量：52rpm

補助ガス：0.5L/min

ネブライザーガス：0.6L/min

プラズマビュー：アキシャル

また、炭素含有量は、CHN 元素分析（（株）ジェイ・サイエンス・ラボ、MICRO CORDER JM10）により求めた。

【0182】

〔比表面積測定：BET 法〕

モリブデン炭化物の試料について、比表面積計（マイクロトラックベル製、BELSORP-mini）にて測定し、BET 法による窒素ガスの吸着量から測定された試料 1 g 当たりの表面積を、比表面積（m²/g）として算出した。結果を「BET 比表面積（m²/g）」として表 2 に示す。

40

【0183】

〔結晶構造解析：XRD 法〕

各実施例で得られたモリブデン炭化物の試料を 0.5 mm 深さの測定試料用ホルダーに充填し、それを X 線回折（XRD）装置（株式会社リガク製 Ultima IV）にセットし、Cu/Kα 線、40 kV/40 mA、スキャンスピード（2θ）2°/min、走

50

査範囲（ 2θ ） 10° 以上 70° 以下の条件で測定を行った。結果を「結晶子サイズ（nm）」として表2に示す。

【0184】

〔メディアン径 D_{50} の測定方法〕

アセトン20ccに試料粉末0.1gを添加し、氷浴中で4時間超音波処理を施した後、さらにアセトンで、動的光散乱式粒子径分布測定装置（マイクロトラックベル社製、Nanotrack Wave II）の測定可能範囲の濃度に適宜調整し、測定サンプルを得た。この測定サンプルを用い、動的光散乱式粒子径分布測定装置により、粒径 $0.0001\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲の粒子径分布を測定し、体積積算%の割合が50%となる粒子径であるメディアン径 D_{50} を算出した。

結果を「 D_{50} （nm）」として表2に示す。

【0185】

〔ラマン分光分法による解析〕

粉体試料をスライドガラスに載せ、レーザラマン分光光度計（日本分光株式会社製、NRS-5500）により、励起レーザー 532nm 、レーザー強度 0.6mW 、露光時間 30sec 、対物レンズ100倍のポイント測定で測定を行った。測定後、ベースライン補正したスペクトルXPSを解析ソフトSpectra managerで解析した。結果を「 G/D （a.u.）」として表2に示す。

【0186】

〔体液抵抗率の測定方法〕

0.5g程度の試料粉末測定治具に入れ、自動粉体抵抗素測定システム（日東精工エアナリテック製、MCP-PD600）により、設定荷重 $4\sim 20\text{kN}$ 範囲の活力下で抵抗を測定し、粉体の体積から体積抵抗率を算出した。結果を「体積抵抗率@ 64MPa 」として表2に示す。

【0187】

上記の測定結果を表2に示す。

【0188】

【表2】

	組成分析		BET 比表面積 (m^2/g)	結晶子 サイズ (nm)	D_{50} (nm)	G/D (a.u.)	体積抵抗率 @ 64MPa ($\Omega\cdot\text{cm}$)
	C (wt%)	Mo (wt%)					
実施例1	18.5	78.5	164.48	36	439.4	0.84	3.44E-03
実施例2	29.1	67.2	397.68	34.6	472.3	0.83	9.34E-03
実施例3	62.7	21.8	1038.9	36	1204	0.86	1.47E-02
比較例1	5.7	93	0.79	33.1	1831	—	1.04E-01
比較例2	100	0	1270	—	1157	0.74	2.54E-03
比較例3	18.5	78.5	186.39	33	5041	0.74	3.80E-02

【0189】

XRD分析の結果を図2に示す。図2に示されるように、実施例1～3で得られたモリブデン炭化物はいずれも炭化モリブデン（ Mo_2C ）の結晶構造を示すことが確認された。また、実施例1～3のモリブデン炭化物は、いずれも炭化モリブデン（ Mo_2C ）結晶構造が α 結晶であることが確認された。

【0190】

図3に、透過電子顕微鏡（TEM、日本電子株式会社製、JEM-1400）で得られ

た、実施例 1～3 の各粒子の観察画像を示す。図 3 に示されるように、実施例 1～3 のモリブデン炭化物は、いずれもシート構造であることが確認された。

【0191】

図 4 に、高分解能透電子顕微鏡（H R T E M、日本電子株式会社製、J E M－A R M 3 0 0 F）で得られた、実施例 1 の粒子の観察画像を示す。E D S マッピング像より、M o と C が重なって見えること、および高分解 T E M により M o₂ C の結晶格子像を見えることから、実施例 1 の化合物は、M o₂ C が主相であることが確認された。また、当該粒子の表面に、酸化膜層（M o O₃）が認められた。

【0192】

〔触媒インクの作成及び水素発生活性の評価（1）〕

実施例 1～3 のモリブデン炭化物、比較例 1 の市販の炭化モリブデン、比較例 2 のケッチェンブラック、比較例 3 の混合物のいずれかを 4 m g、ケッチェンブラック 2 m g、5 % ナフィオン分散液（富士フイルム和光純薬株式会社 N a f i o n d i s p e r s i o n s o l u t i o n）4 0 u l を 1 m l エタノールに 1 時間超音波分散でインクになった。得られたインク分散液 2 0 u l を電極表面に塗布し、表面液体を自然に乾燥した後、電極を真空乾燥機に移し、6 0 ℃ 6 時間以上を乾燥した。作製した電極の水素発生活性を三電極式で評価した。評価条件は、L S V 法で、スキャン電圧範囲－0.3 V から 0 V まで、スキャンスピードが 5 m V / S で行った。電流密度 1 0 m A / c m² における過電圧（m V）、電圧－0.3 V における電流密度（m A / c m²）を表 3 に示す。

【0193】

【表 3】

	過電圧 (mV)	電流密度 (mA/cm ²)
実施例 1	249	28.6
実施例 2	284	14.6
実施例 3	測定不能	0.7
比較例 1	234	33.9
比較例 2	測定不能	1.2
比較例 3	256	22.1

【0194】

（実施例 4：パラジウム－モリブデン炭化物複合体 1 の合成）

実施例 1 のモリブデン炭化物 1 0 0 m g をメタノール（関東化学株式会社試薬、C H₃ O H）5 0 m l に超音波で 3 0 分分散し、分散液を得た。酢酸パラジウム（関東化学株式会社試薬、P d（C H₃ C O O）₂）4 2.2 m g をメタノールに溶解した後、得られた溶液を攪拌を伴って前記分散液に添加した。続いて光照射で室温に 2 時間以上攪拌した。分散液中の沈殿物を遠心分離機で回収し、水で 3 回超音波洗浄、真空中乾燥することで、P d 修飾したモリブデン炭化物の粉末（パラジウム－モリブデン炭化物複合体 1）を得た。

【0195】

（実施例 5～6：パラジウム－モリブデン炭化物複合体 2 及びパラジウム－モリブデン炭化物複合体 3 の合成）

表 4 に示す原料に変更した以外は、実施例 4 と同様にしてパラジウム－モリブデン炭化物複合体 2 及びパラジウム－モリブデン炭化物複合体 3 を合成した。

【0196】

（比較例 4）

市販の炭化モリブデン（株式会社高純度化学研究所社製）について、実施例 4～6 のパラジウム－モリブデン炭化物複合体 1～3 と同様に評価した。結果を表 5 に示す。

【0197】

(比較例5)

表4に示す原料に変更した以外は、実施例4と同様にしてパラジウム修飾ケッチェンブラック（4%Pd-KB）を合成した。

【0198】

【表4】

	原料				
	Mo ₂ C-4 (mg)	Mo ₂ C-6 (mg)	KB (mg)	酢酸パラジウム (mg)	メタノール (mL)
実施例4	100	—	—	8.8	100
実施例5	—	100	—	23.4	200
実施例6	—	100	—	52.7	300
比較例4	市販Mo ₂ C				
比較例5	—	—	100	8.8	100

10

【0199】

表4中、「Mo₂C-4」は実施例1のモリブデン炭化物を示し、「Mo₂C-6」は実施例2のモリブデン炭化物を示し、「KB」はケッチェンブラック（ライオンスペシャリティケミカルズ株式会社製EC300J）を示す。

20

【0200】

<評価>

実施例4～6のパラジウム-モリブデン炭化物複合体1～3、比較例4の市販の炭化モリブデン、比較例5の4%Pd-KBについて、下記の評価を行った。

【0201】

[XRF分析]

蛍光X線分析装置Primus IV（リガク社製）を用い、試料約20～30mgをろ紙にとり、PPフィルムをかぶせて組成分析を行った。XRF分析結果により求められるパラジウム量を、試料粒子100質量%に対するパラジウム量（質量%）として求めた。結果を「Pd（wt%）」として表5示す。

30

【0202】

[結晶構造解析：XRD法]

実施例1～3、比較例1～3と同様にして測定を行った。結果を「結晶子サイズ（nm）」として表5に示す。

[メディアン径D₅₀の測定方法]

実施例1～3、比較例1～3と同様にして測定を行った。結果を「D₅₀（nm）」として表5に示す。

40

[ラマン分光分析法による解析]

実施例1～3、比較例1～3と同様にして測定を行った。結果を「G/D（a.u.）」として表5に示す。

【0203】

[比表面積測定：BET法]

実施例1～3、比較例1～3と同様にして比表面積（m²/g）として算出した。結果を「BET比表面積（m²/g）」として表5に示す。

【0204】

50

【表 5】

	Pd含有量 (wt%)	結晶子サイズ (nm)	D ₅₀ (nm)	G/D (a.u.)	BET 比表面積 (m ² /g)
実施例4	4.2	34.6	266.6	0.84	164.5
実施例5	12.4	30	716.9	0.84	94.2
実施例6	21.1	29.5	1175	0.85	40.2
比較例4	—	33.1	1157	—	0.8
比較例5	4	—	667.1	0.73	1270

10

【0205】

XRD分析の結果を図5に示す。また、図6に、透過電子顕微鏡（TEM、日本電子株式会社製、JEM-1400）で得られた、実施例4～6の各粒子の観察画像を示す。図5及び図6に示される結果から、実施例4～6で得られた化合物はいずれもPd-モリブデン炭化物複合体であることが確認された。

【0206】

図7に、高分解能透過電子顕微鏡（HRTEM、日本電子株式会社製、JEM-ARM300F）で得られた、実施例4の粒子の観察画像を示す。EDSマッピング像より、白色の球状粒子がPd粒子に相当すると考えられる。

20

【0207】

図8は、実施例4の粒子のHAADF-STEM像（透過電子像、日本電子株式会社製、JEM-ARM300F）である。図9は、実施例4の粒子のSEI像（二次電子像、日本電子株式会社製、JEM-ARM300F）である。なお、図8及び図9中、同じPd粒子を同じ種類の矢印で示している。

図8及び図9に示す結果から、最大20nm程度のPdナノ粒子が、モリブデン炭化物の最表面に多数存在していることが確認された。

【0208】

30

【触媒インクの作成及び水素発生活性の評価（2）】

実施例4～6のパラジウム-モリブデン炭化物複合体1～3、比較例4の市販の炭化モリブデン、比較例5の4%Pd-KBのいずれかを4mg、ケッチェンブラック2mg、5%ナフィオン分散液（富士フイルム和光純薬株式会社Nafiondispersion solution）40μlを1mLエタノールに1時間超音波分散でインクになった。得られたインク分散液20μlを電極表面に塗布し、表面液体を自然に乾燥した後、電極を真空乾燥機に移し、60℃6時間以上を乾燥した。作製した電極の水素発生活性を三電極式で評価した。評価条件は、LSV法で、スキャン電圧範囲-0.3Vから0Vまで、スキャンスピードが5mV/Sで行った。電流密度10mA/cm²における過電圧（mV）、電圧-0.3Vにおける電流密度（mA/cm²）を表6に示す。

40

【0209】

50

【表 6】

	過電圧 (mV)	電流密度 (mA/cm ²)
実施例4	121	123.8
実施例5	106	163.4
実施例6	56	214.7
比較例4	234	33.9
比較例5	235	21.7

10

【0210】

(実施例7：水酸化ニッケル－モリブデン炭化物複合体1の合成)

実施例2のモリブデン炭化物100mgを純水40mLに30分超音波で分散し、分散液を得た。酢酸ニッケル(II)四水和物198.7mg(関東化学株式会社、Ni(CH₃COO)₂・4H₂O)、尿素320mg(関東化学株式会社、NH₂CONH₂)を40mL純水溶液に溶解して溶液を得た。前記分散液を攪拌を伴って前記溶液に添加して、85℃3時間に保持した後、分散液中の沈殿物を遠心分離機で回収し、水で3回超音波洗浄、真空中乾燥することで、Ni(OH)₂修飾したモリブデン炭化物の粉末(水酸化ニッケル－モリブデン炭化物複合体1)を得た。

20

【0211】

(比較例6)

市販の炭化モリブデン(株式会社高純度化学研究所製)について、実施例7のNi(OH)₂－モリブデン炭化物複合体1と同様に評価した。結果を表8に示す。

【0212】

【表 7】

	原料			
	Mo ₂ C-6 (mg)	酢酸ニッケル 四水和物 (mg)	尿素 (mg)	純水 (mL)
実施例7	100	198.7	320	80
比較例6	市販Mo ₂ C			

30

【0213】

表7中、「Mo₂C-6」は実施例2のモリブデン炭化物を示す。

【0214】

<評価>

40

実施例7の水酸化ニッケル－モリブデン炭化物複合体1、比較例6の市販の炭化モリブデンについて、下記の評価を行った。

【0215】

[XRF分析]

蛍光X線分析装置Primus IV(株式会社リガク製)を用い、試料約20～30mgをろ紙にとり、PPフィルムをかぶせて組成分析を行った。

【0216】

[結晶構造解析：XRD法]

実施例1～3、比較例1～3と同様にして測定を行った。結果を「結晶子サイズ(nm)」として表8に示す。

50

〔メディアン径 D_{50} の測定方法〕

実施例 1～3、比較例 1～3 と同様にして測定を行った。結果を「 D_{50} (nm)」として表 8 に示す。

〔ラマン分光法による解析〕

実施例 1～3、比較例 1～3 と同様にして測定を行った。結果を「 G/D (a.u.)」として表 8 に示す。

〔0217〕

〔比表面積測定：BET 法〕

実施例 1～3、比較例 1～3 と同様にして比表面積 (m^2/g) として算出した。結果を「BET 比表面積 (m^2/g)」として表 8 に示す。

〔0218〕

〔表 8〕

	Ni(OH) ₂ 含有量 (wt%)	結晶子サイズ (nm)	D_{50} (nm)	G/D (a.u.)	BET 比表面積 (m^2/g)
実施例 7	43.2	31	1036	0.81	347.43
比較例 6	0	33	1157	—	186.39

〔0219〕

XRD 分析の結果を図 10 に示す。図 11 に、透過電子顕微鏡 (TEM) で得られた、実施例 7 の粒子の観察画像を示す。図 11 に示す結果から、図 3 のモリブデン炭化物の TEM 写真と比べて、モリブデン炭化物の表面に Ni(OH)₂ ナノシートが生成したことが確認された。

〔0220〕

〔触媒インクの作成及び酸素発生活性の評価〕

実施例 7 の水酸化ニッケル—モリブデン炭化物複合体 1、比較例 6 の市販の炭化モリブデンのいずれか 4 mg、ケッチェンブラック 2 mg、5% ナフィオン分散液 (富士フィルム和光純薬株式会社 Nafion dispersion solution) 40 μ l を 1 ml エタノールに 1 時間超音波分散でインクになった。得られたインク分散液 20 μ l を電極表面に塗布し、表面液体を自然に乾燥した後、電極を真空乾燥機に移し、60℃ 6 時間以上を乾燥された。作製した電極の水素発生活性を三電極式で評価した。電解液が 1.0 mol/L 水酸化カリウム溶液 (関東化学株式会社、Potassium hydroxide solution) だった。評価条件は、LSV 法で、スキャン電圧範囲 1.0 V から 1.8 V まで、スキャンスピードが 5 mV/S で行った。電流密度 10 mA/cm² における過電圧 (mV)、電圧 1.8 V における電流密度 (mA/cm²) を表 9 に示す。

〔0221〕

〔表 9〕

	過電圧 (mV)	電流密度 (mA/cm ²)
実施例 7	335	104.3
比較例 6	392	66.4

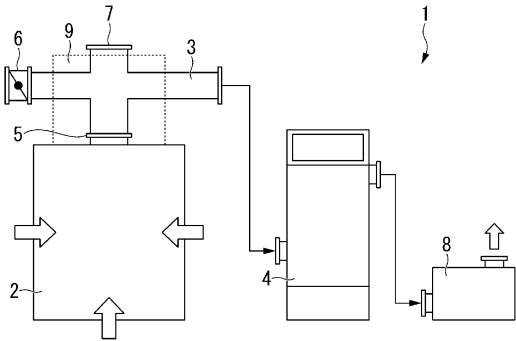
〔0222〕

各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。また、本発明は各実施形態によって限定されることはなく、請求項 (クレーム) の範囲によつての

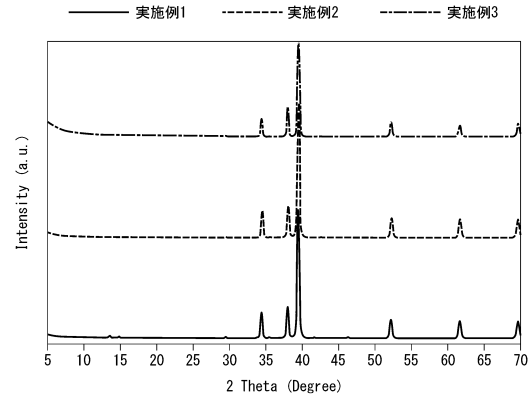
み限定される。

【図面】

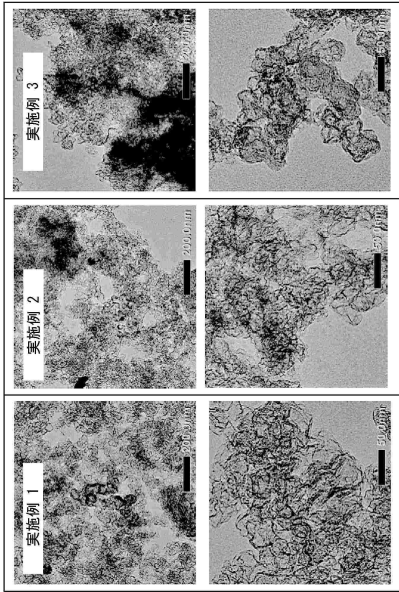
【図 1】



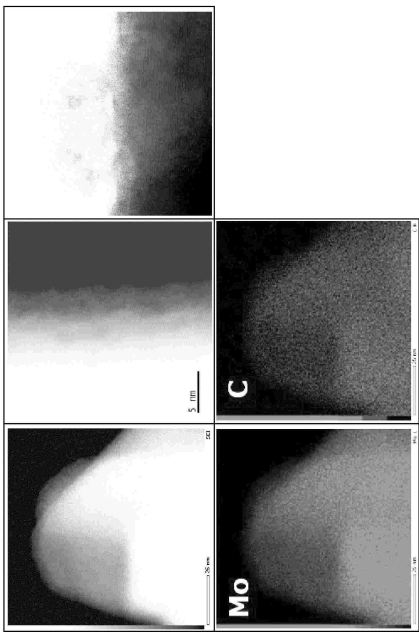
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

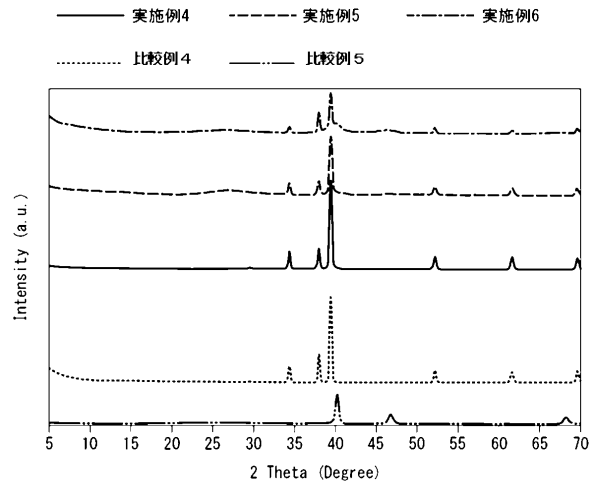
20

30

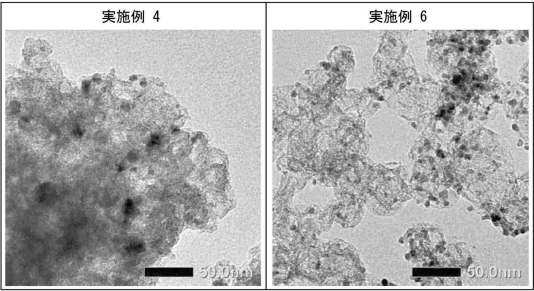
40

50

【図 5】

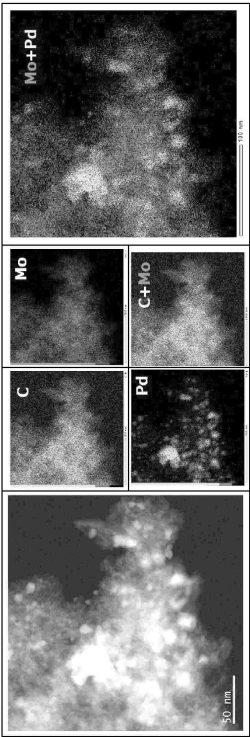


【図 6】

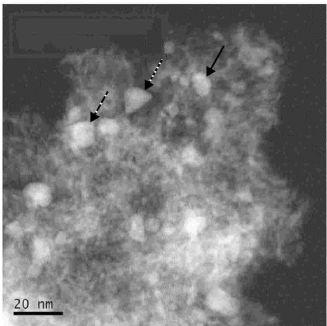


10

【図 7】



【図 8】



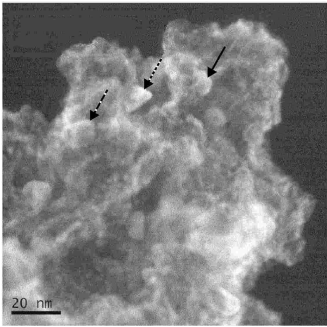
20

30

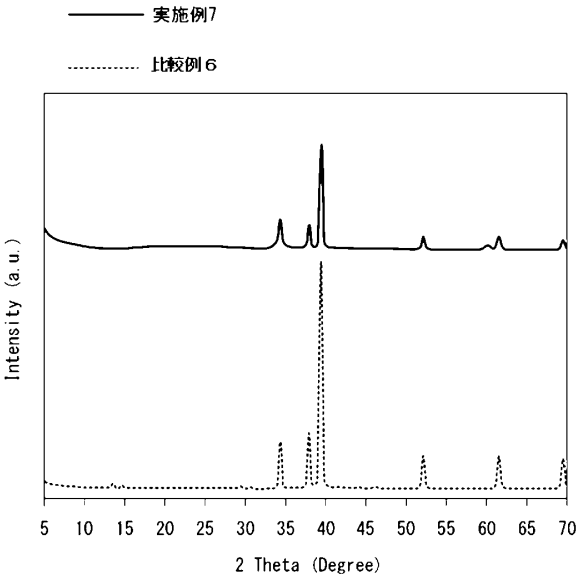
40

50

【図 9】

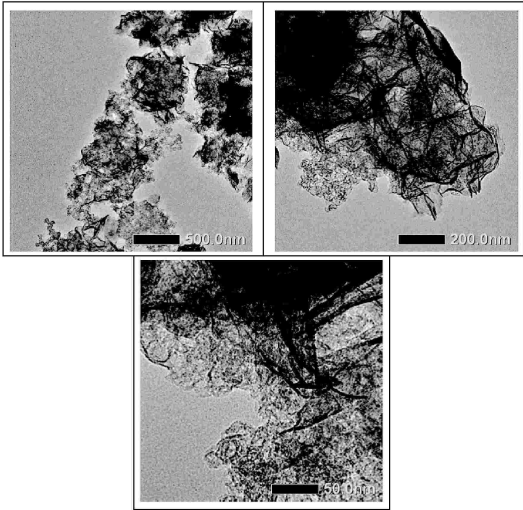


【図 10】



10

【図 11】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 2 5 B	11/052 (2021.01)	C 2 5 B	11/052
C 2 5 B	11/075 (2021.01)	C 2 5 B	11/075
C 2 5 B	11/081 (2021.01)	C 2 5 B	11/081
C 2 5 B	11/091 (2021.01)	C 2 5 B	11/091

(72)発明者 吉村 巧己

千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地 D I C 株式会社 総合研究所内

(72)発明者 丹下 睦子

千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地 D I C 株式会社 総合研究所内

(72)発明者 魚田 将史

千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地 D I C 株式会社 総合研究所内

(72)発明者 田淵 穰

千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地 D I C 株式会社 総合研究所内

(72)発明者 袁 建軍

千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地 D I C 株式会社 総合研究所内

審査官 磯部 香

(56)参考文献

特開 2 0 0 6 - 0 6 3 4 0 3 (J P , A)

特表 2 0 1 3 - 5 3 9 7 1 8 (J P , A)

特表平 0 3 - 5 0 1 7 2 1 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 2 / 1 6 9 2 6 0 (W O , A 1)

特開 2 0 0 1 - 2 3 4 3 8 0 (J P , A)

FRAUWALLNER et al., Toluene hydrogenation at low temperature using a molybdenum carbide catalyst, Applied Catalysis A: General, 2011年02月28日, Vol.394, No.1-2, p.62-70, doi:10.1016/j.apcata.2010.12.024

LIANG et al., Achieving highly exposed active sites of molybdenum carbide with the assistance of NH₄Cl for efficient, Applied Surface Science, 2022年06月24日, Vol.583, p.152576, doi : 10.1016/j.apsusc.2022.152576

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 1 B 3 2 / 9 4 9

B 0 1 J 2 7 / 2 2

B 0 1 J 3 7 / 0 2

B 0 1 J 3 7 / 0 8

C 0 9 D 1 1 / 0 3 7

C 2 5 B 1 1 / 0 5 2

C 2 5 B 1 1 / 0 7 5

C 2 5 B 1 1 / 0 8 1

C 2 5 B 1 1 / 0 9 1

J S T P l u s (J D r e a m I I I)

J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)

J S T C h i n a (J D r e a m I I I)