

明 細 書

発明の名称：二硫化モリブデン粒子及び潤滑組成物

技術分野

[0001] 本発明は、二硫化モリブデン粒子及び潤滑組成物に関する。

本出願は、2021年3月24日に、日本に出願された特願2021-050478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] 二硫化モリブデンは、自動車業界を中心に摩擦摩耗低減のための潤滑剤として知られており、特にエンジンオイルなどの液体系潤滑剤として様々な国で使用されている。二硫化モリブデン (MoS_2) に代表されるモリブデン硫化物は、例えば、固体の摺動部材やグリースに含まれる潤滑剤としての応用が知られている（特許文献1～3参照）。

[0003] 天然の二硫化モリブデン鉱物を削って作られた安価な粉末は、 μm オーダーのサイズであり、かつ比重が5程度と非常に大きいため、添加重量当たりの効果が小さいという欠点があった。加えて、一般に潤滑剤として使用されている二硫化モリブデンは、六方晶固体潤滑材であり、結晶構造として2H（六方晶）のみを有することが分かっている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2017-115920号公報

特許文献2：特開2013-144758号公報

特許文献3：特許第6614471号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本出願人独自の開発品であるnmサイズの二硫化モリブデン粒子は、その結晶構造として2Hのみならず、珍しい3R（菱面体晶）の構造を有している。この技術によれば、本出願人が保有する技術「nmサイズの三酸化モリ

ブデン微粒子」を原料として二硫化モリブデン粒子を製造することにより、鉬山品の粉碎や汎用三酸化モリブデンからの合成では達成困難な「3 R 構造を含有し、nmスケールかつ大表面積化に有利な軽量性を有する二硫化モリブデン」が合成可能である。

[0006] しかしながら、このnmサイズの二硫化モリブデンでは、粒子径から予測されるXRDピークの半値幅に比べて実際の半値幅が著しく大きいため、結晶の状態、つまり結晶子サイズや、2 H 結晶構造と3 R 結晶構造の存在比等の定量には至っていない。このため、結晶子サイズや上記存在比が、製造条件の違いによって変化するのか、更には応用評価における摩擦特性に影響を与えるか否かを把握することが困難であるという問題がある。

[0007] 本発明は、適正な粒子サイズ及び結晶子サイズを有し、摩擦特性を向上することができる二硫化モリブデン粒子及び潤滑組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記二硫化モリブデン粒子の製造時における加熱条件に着目して更なる解析を進めた結果、(1) 加熱条件の変更によってXRDピーク強度や半値幅が変化することから、この変化に基づいて、2 H 結晶構造及び3 R 結晶構造の結晶子サイズや結晶化度の変化を定量可能であり、また、(2) 同加熱条件によって2 H 結晶構造と3 R 結晶構造の比率が変化し、該比率を結晶子サイズを考慮できるリートベルト解析ソフト（マルバーンパナリティカル社製、ハイスコアプラス、以下では「拡張型リートベルト解析」と呼ぶ）を使用して定量可能であり、その結果(3) オイル分散系での摩擦試験において摩擦係数に変化が生じることから、該摩擦係数を定量することにより摩擦特性を向上できることを見出した。

また、上記拡張型リートベルト解析の結果、加熱条件によって、二硫化モリブデン粒子の2 H 結晶構造が、比較的小さな結晶子サイズを有する一の結晶相で構成される場合と、上記一の結晶相と比較して大きな結晶子サイズを有する結晶相（第1 結晶相）、及び上記一の結晶相と比較してより小さな結

晶子サイズをもつ低結晶相（第2結晶相）で構成される場合があることを見出した。

[0009] すなわち、本発明は以下の構成を提供する。

[1] 二硫化モリブデンの2H結晶構造及び3R結晶構造を有し、

二硫化モリブデンの結晶相中の前記3R結晶構造の存在比が、10%以上であり、

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を用いて、解析式 $L = K\lambda / (\beta \cos \theta)$ に基づいて拡張型リートベルト解析によって算出される前記3R結晶構造の結晶子サイズが1nm以上150nm以下である、二硫化モリブデン粒子。

（上記式中、KはXRD光学系（入射側及び検出器側）及びセッティングに依存する装置定数、Lは結晶子の大きさ[m]、 λ は測定X線波長[m]、 β は半価幅[rad]、 θ は回折線のブラッグ角[rad]である。）

[0010] [2] 拡張型リートベルト解析により得られる前記3R結晶構造が、前記解析式に基づいて算出される結晶子サイズが5nm以上50nm以下である結晶子で構成される結晶相からなる、上記[1]に記載の二硫化モリブデン粒子。

[0011] [3] 拡張型リートベルト解析により得られる前記2H結晶構造が、前記解析式に基づいて算出される所定の結晶子サイズを有する結晶子で構成される一の結晶相からなり、

前記2H結晶構造の前記結晶相の結晶子サイズが1nm以上20nm以下である、上記[1]に記載の二硫化モリブデン粒子。

[0012] [4] 前記XRDから得られるプロファイルを用いて拡張型リートベルト解析により得られる前記2H結晶構造及び前記3R結晶構造の結晶相中の存在比が、10:90～90:10である、上記[3]に記載の二硫化モリブデン粒子。

[0013] [5] 拡張型リートベルト解析により得られる前記2H結晶構造が、前記解析式に基づいて算出される所定の結晶子サイズを有する結晶子で構成される

第1結晶相と、前記第1結晶相よりも結晶子サイズが小さい第2結晶相とからなり、

前記2H結晶構造の前記第2結晶相の結晶子サイズが、1nm以上20nm以下である、上記[1]に記載の二硫化モリブデン粒子。

[0014] [6] 前記XRDから得られるプロファイルを用いて拡張型リートベルト解析により得られる前記2H結晶構造の前記第1結晶相、前記3R結晶構造、及び前記2H結晶構造の前記第2結晶相の結晶相中の存在比が、30～10：10～70：80～15である、上記[5]に記載の二硫化モリブデン粒子。

[0015] [7] 前記二硫化モリブデン粒子が非晶質相を含み、前記二硫化モリブデン粒子の前記非晶質相の存在比が5%以上である、上記[1]～[6]のいずれかに記載の二硫化モリブデン粒子。

[0016] [8] モリブデンのK吸収端の広域X線吸収微細構造(EXAFS)プロファイルから得られる動径分布関数において、Mo-Sに起因するピークの強度IとMo-Moに起因するピーク強度IIとの比(I/II)が、1.0より大きい、上記[1]～[7]のいずれかに記載の二硫化モリブデン粒子。

[0017] [9] 動的光散乱法により求められる二硫化モリブデン粒子のメディアン径 D_{50} が10nm以上1000nm以下である、上記[1]～[8]のいずれかに記載の二硫化モリブデン粒子。

[0018] [10] BET法で測定される、前記二硫化モリブデン粒子の比表面積が10m²/g以上である、上記[1]～[9]のいずれかに記載の二硫化モリブデン粒子。

[0019] [11] 上記[1]～[10]のいずれかに記載の二硫化モリブデン粒子と、鉱物油、合成油及び部分合成油のうちの1種又は複数種で構成される基油と、分散剤等の添加剤と、を含有する潤滑組成物。

[0020] [12] 前記潤滑組成物の全質量100質量%に対して、前記二硫化モリブデン粒子を0.0001質量%以上10質量%以下含有する、上記[11]

に記載の潤滑組成物。

[0021] [13] 有機金属系錯体粒子を更に含有する、上記[11]又は[12]に記載の潤滑組成物。

[0022] [14] 前記潤滑組成物の全質量100質量%に対して、前記有機金属系錯体粒子を0.0001質量%以上10質量%以下含有する、上記[13]に記載の潤滑組成物。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、適正な粒子サイズ、結晶子サイズ及び結晶構造を有し、摩擦特性を向上することができる二硫化モリブデン粒子及び潤滑組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、本実施形態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]図2は、実施例1～3で得られた二硫化モリブデン粒子のX線回折(XRD)プロファイルを重ねて表示した図である。

[図3]図3は、実施例1で得られた二硫化モリブデン粒子のX線回折(XRD)プロファイルを示す図である。

[図4]図4は、実施例2で得られた二硫化モリブデン粒子のX線回折(XRD)プロファイルを示す図である。

[図5]図5は、実施例3で得られた二硫化モリブデン粒子のX線回折(XRD)プロファイルを示す図である。

[図6]図6は、比較例1で得られた二硫化モリブデン粒子のX線回折(XRD)プロファイルを示す図である。

[図7]図7は、実施例1～3における焼成温度と結晶子サイズとの関係を示す図である。

[図8]図8は、実施例2で得られた二硫化モリブデン粒子の結晶化度を算出した際に用いたX線回折(XRD)プロファイルを示す図である。

[図9]図9は、実施例3で得られた二硫化モリブデン粒子の結晶化度を算出し

た際に用いたX線回折（XRD）プロファイルを示す図である。

[図10]図10は、実施例1～3における焼成温度と結晶化度との関係を示す図である。

[図11A]図11Aは、実施例1～3における焼成温度と結晶相中の2H結晶構造及び3R結晶構造の存在比との関係を示す図である。

[図11B]図11Bは、実施例1～3及び比較例1における焼成温度と粒子中の2H結晶構造の第1結晶相及び第2結晶相、3R結晶構造並びに非晶質相の存在比との関係を示す図である。

[図12]図12は、実施例4と比較例3における75℃での摩擦係数の時間依存性を測定した結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の実施形態を図面を参照しながら詳細に説明する。

[0026] <二硫化モリブデン粒子>

本実施形態の二硫化モリブデン粒子は、二硫化モリブデンの2H結晶構造及び3R結晶構造を有し、二硫化モリブデンの結晶相中の前記3R結晶構造の存在比が、10%以上であり、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を用いて、解析式 $L = K\lambda / (\beta \cos \theta)$ に基づいて拡張型リートベルト解析によって算出される前記3R結晶構造の結晶子サイズが1nm以上150nm以下である。上記式中、KはXRD光学系（入射側及び検出器側）及びセッティングに依存する装置定数、Lは結晶子の大きさ[m]、 λ は測定X線波長[m]、Kは定数、 β は半価幅[rad]、 θ は回折線のブラッグ角[rad]である。

[0027] 本実施形態の二硫化モリブデン（MoS₂）粒子は、2H結晶構造及び3R結晶構造を含むものである。一般に潤滑剤として使用されている二硫化モリブデンは、六方晶固体潤滑材であり、結晶構造としてはほぼ2H結晶構造を有する（図6参照）。二硫化モリブデンの結晶相中の3R結晶構造の存在比が10%以上である二硫化モリブデン粒子を潤滑剤として使用した場合、高負荷を掛けても焼き付きを生じ難くするだけでなく、摩擦係数を20～30%

低下させる優れた摩擦特性を有する。二硫化モリブデンの結晶相中の3 R 結晶構造の存在比は、5 %以上6 0 %以下であってもよいし、2 0 %以上6 0 %以下であってもよいし、2 0 %以上6 0 %以下であるのが好ましく、2 0 %以上4 5 %以下であってもよい。

[0028] 二硫化モリブデン粒子が2 H 結晶構造及び3 R 結晶構造を有していることは、例えば、結晶子サイズを考慮できる拡張型リートベルト解析ソフト（マルバーンパナリティカル社製、ハイスコアプラス）を使用して確認することができる。このリートベルト解析ソフトでは、結晶子サイズを含めた結晶構造モデルを用いてX R D の回折プロファイル全体をシミュレートして、実験で得られるX R D の回折プロファイルと比較し、実験で得られた回折プロファイルと計算で得られた回折プロファイルの残差が最小になるように結晶構造モデルの結晶格子定数、原子座標などの結晶構造因子、重量分率（存在比）等を最小二乗法で最適化し、2 H 結晶構造及び3 R 結晶構造の各相を高精度に同定、定量することにより、通常のリートベルト解析によって算出される結晶構造タイプ及びその比率に加えて、結晶子サイズを算出することができる。以下、本特許では、上記のハイスコアプラスを用いた解析手法を「拡張型リートベルト解析」と呼ぶ。

[0029] 本実施形態における二硫化モリブデン粒子のメディアン径 D_{50} は、1 0 n m 以上1 0 0 0 n m 以下であることが好ましい。

市販の MoS_2 は鉱石の粉碎品であり、粒径が1 μm を超える大きさのものを多く含み、重量あたりの潤滑剤の効果が小さく、粘性の小さな基油を含む潤滑組成物では、沈降の要因となる。一方、本実施形態のように前記メディアン径 D_{50} が1 0 0 0 n m 以下であることにより、二硫化モリブデン粒子を潤滑剤として用いたとき、高負荷を掛けても焼き付きが生じ難い。これは、高負荷時に被摺動材の摩擦面同士が互いに1 μm （すなわち、1 0 0 0 n m）未満の距離まで近づいた際、当該潤滑剤がこの隙間から排除されずに残存し潤滑性能を維持し続けることが可能であることに起因する。また、前記メディアン径 D_{50} が1 0 0 0 n m 以下であることにより、基油を含有する潤滑

組成物に用いたとき、沈降し難く、保存安定性に優れる。

[0030] また、二硫化モリブデン粒子のメディアン径 D_{50} が1000nm以下であることにより、前記二硫化モリブデン粒子は浮遊成分となって沈降し難いため、たとえ被摺動材の摩擦面同士が垂直又はそれに近い重力の影響を受けやすい状態で並んであったとしても、摺動前の時点で既に被摺動材の摩擦面同士の隙間に入り込んだ状態で存在できる。また、二硫化モリブデンが隙間に入り込み、層状化合物特有のせん断力を受けた時に結晶面間で滑りを発生して接触面同士の摩擦係数を下げる効果もある。従って、従来の沈降し易い二硫化モリブデン粒子と比較して、摺動開始時の被摺動部材の削れ、摩耗等を防ぐことができ、結果として被摺動材の摩擦面の長寿命化に寄与することができると考えられる。

[0031] また、本実施形態の二硫化モリブデン粒子を、潤滑剤として、例えば複数の金属球の摺動部に供給することができる。この場合において、高負荷時に金属球と金属球との間の距離が1 μ m (=1000nm)未満の距離になるまで互いに押し付けられたとき、前記メディアン径 D_{50} が1000nm以下と小さいので、前記金属球同士のクリアランスから排除されずにその隙間に残ることができる。この状況においても、層状化合物特有のせん断力を受けた時に結晶面間で滑りを発生して接触面同士の摩擦係数低減効果を発現して、金属球の摩擦面同士の接触の確率（あるいは接触面積×時間）が低いままとなり、擦れ合いによる焼き付きが生じ難くなると考えられる。

[0032] 前記二硫化モリブデン粒子のメディアン径 D_{50} は、上記効果の点から、600nm以下が好ましく、500nm以下がより好ましく、400nm以下が更に好ましい。前記二硫化モリブデン粒子のメディアン径 D_{50} は、20nm以上であってもよく、40nm以上であってもよい。二硫化モリブデン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（マイクロトラックベル社製、Nanotrac Waveli）やレーザ回折式粒度分布測定装置（島津製作所製 SALD-7000）等を用いて測定される。

[0033] また、本実施形態の二硫化モリブデン粒子では、前記3 R結晶構造の結晶子サイズが1 nm以上150 nm以下である。前記3 R結晶構造の結晶子サイズが1 nm以上150 nm以下であると、潤滑油などの基油に含有される分散剤として用いたときに、隙間に入り込んだ際に、結晶子サイズが小さい程せんだん力を受けた際に層間で滑りが発生しやすくなり、当該分散系の摩擦係数を小さくすることができ、摩擦特性を向上することができる。上記3 R結晶構造の結晶子サイズは、拡張型リートベルト解析によって得られた値であるのが好ましい。摩擦係数は、例えばボールオンディスク試験機又は4球試験機を用いたストライベック曲線から測定することができる。

[0034] 前記拡張型リートベルト解析により得られる前記3 R結晶構造は、上記効果の観点から、前記解析式に基づいて算出される結晶子サイズが1 nm以上50 nm以下である結晶子で構成される結晶相からなるのが好ましく、上記結晶子サイズは5 nm以上50 nm以下であるのがより好ましく、10 nm以上40 nm以下であるのが更に好ましい。

また、本実施形態の二硫化モリブデン粒子では、前記2 H結晶構造の結晶子サイズが1 nm以上150 nm以下であるのが好ましい。前記2 H結晶構造の結晶子サイズが1 nm以上150 nm以下であると、潤滑油などの基油に含有される分散剤として用いたときに当該分散系の摩擦係数を小さくすることができ、摩擦特性を向上することができる。

上記2 H結晶構造の結晶子サイズは、拡張型リートベルト解析に従って得られた値であるのが好ましい。前記リートベルト解析により得られる前記2 H結晶構造は、前記解析式に基づいて算出される結晶子サイズが1 nm以上150 nm以下である結晶子で構成される結晶相であるのが好ましく、上記結晶子サイズは5 nm以上150 nm以下であるのがより好ましい。

[0035] 拡張型リートベルト解析により得られる前記2 H結晶構造は、所定の結晶子サイズを有する結晶子で構成される一の結晶相からなるのが好ましい。後述する製造方法において、熱処理における加熱温度を比較的低温にすることにより、一の結晶相で構成される2 H結晶構造を得ることができる。この場

合、前記2H結晶構造の結晶子サイズは、1nm以上20nm以下であるのがより好ましく、5nm以上15nm以下であるのが好ましい。

[0036] 前記2H結晶構造の結晶子サイズ及び前記3R結晶構造の結晶子サイズは、例えばXRD回折プロファイルのピーク半値幅を用いて算出することもできる。

[0037] 上記XRDから得られるプロファイルを用いて拡張型リートベルト解析により得られる前記2H結晶構造及び前記3R結晶構造の結晶相中の存在比（2H：3R）は、10：90～90：10であるのが好ましい。結晶相中の3R結晶構造の存在比が10%以上90%以下であると、二硫化モリブデン粒子を潤滑剤として使用した場合、高負荷を掛けた際に焼き付きを生じ難くして、摩擦係数を20～30%低下させることができる。

[0038] 上記XRDから得られるプロファイルを用いて拡張型リートベルト解析により得られる前記2H結晶構造及び前記3R結晶構造の結晶相中の存在比（2H：3R）は、上記効果の観点から、10：90～80：20であるのがより好ましく、40：60～80：20であるのが更に好ましい。

[0039] また、前記拡張型リートベルト解析により得られる前記2H結晶構造は、所定の結晶子サイズを有する結晶子で構成される結晶相第1結晶相と、前記第1結晶相よりも結晶子サイズが小さい第2結晶相とからなってもよい。後述する製造方法において、後処理として二硫化モリブデン粒子を更に加熱することにより、第1結晶相と第2結晶相とで構成される2H結晶構造を得ることができる。前記2H結晶構造の前記第1結晶相の結晶子サイズは、例えば20nmよりも大きく150nm以下であり、50nm以上150nm以下であってもよく、100nm以上150nm以下であってもよい。但し、摩擦係数低減のためには、前記2H結晶構造の結晶相中に前記第1結晶相が存在しない、もしくはその存在比が少ない方が好ましい。また、前記2H結晶構造の第2結晶相の結晶子サイズは、1nm以上20nm以下であるのが好ましく、1nm以上10nm以下であってもよいし、5nm以上15nm以下であってもよい。

- [0040] 前記2H結晶構造の前記第1結晶相の結晶子サイズ、前記3R結晶構造の結晶子サイズ及び前記2H結晶構造の前記第2結晶相の結晶子サイズは、上記と同様、例えばXRD回折プロファイルのピーク半値幅を用いて算出することもできる。
- [0041] 上記XRDから得られるプロファイルを用いて拡張型リートベルト解析により得られる前記2H結晶構造の前記第1結晶相、前記3R結晶構造、及び前記2H結晶構造の前記第2結晶相の結晶相中の存在比（2H（第1結晶相）：3R：2H（第2結晶相））は、30～0：10～70：80～15であるのが好ましい。結晶相中の2H結晶構造の第1結晶相、3R結晶構造及び2H結晶構造の第2結晶相の存在比が30～10：10～70：80～15であると、二硫化モリブデン粒子を潤滑剤として使用した場合、高負荷を掛けた際に焼き付きを生じ難くして、摩擦係数を20～30%低下させることができる。
- [0042] 上記XRDから得られるプロファイルを用いて拡張型リートベルト解析により得られる前記2H結晶構造の前記第1結晶相、前記3R結晶構造、及び前記2H結晶構造の前記第2結晶相の存在比は、上記効果の観点から、30～0：10～70：80～15であるのがより好ましく、25～0：20～60：75～20であるのが更に好ましい。
- [0043] 前記二硫化モリブデン粒子の、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、39.5°付近のピーク及び49.5°付近のピークが2H結晶構造に由来し、32.5°付近のピーク、39.5°付近のピーク及び49.5°付近のピークが3R結晶構造に由来し、39.5°付近のピーク及び49.5°付近のピークの半値幅が1°以上であることが好ましい。さらに、前記二硫化モリブデン粒子は、1H結晶構造など、二硫化モリブデンの2H結晶構造、3R結晶構造以外の結晶構造を含んでいてもよい。
- [0044] 前記二硫化モリブデン粒子が、準安定構造の3R結晶構造を含む点は、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、 39.5° 付近のピーク、及び、 49.5° 付近のピークが共に 2 H 結晶構造及び 3 R 結晶構造の合成ピークからなることで区別することができる。

[0045] 実際には、上記粉末 X 線回折 (XRD) から得られるプロファイルを用いて、 39.5° 付近のピーク及び 49.5° 付近の幅広ピークによって、2 H 結晶構造の存在比が決定される。また、 39.5° 付近のピーク及び 49.5° 付近の幅広ピークの差分を、 32.5° 付近の 2 本のピークと 39.5° 付近の 2 本ピークで最適化することにより、3 R 結晶構造の存在比が決定される。すなわち、 39.5° 付近のピーク及び 49.5° 付近のピークのいずれも、2 H 結晶構造及び 3 R 結晶構造に由来する合成波であり、これらの合成波により、二硫化モリブデン粒子に 2 H 結晶構造及び 3 R 結晶構造の存在比を算出することができる。

[0046] また、二硫化モリブデン粒子は、非晶質相を含んでいてもよい。二硫化モリブデン粒子の非晶質相の存在比は、 $100(\%) - (\text{結晶化度}(\%))$ で表され、5%以上であるのが好ましく、15%以上であるのがより好ましく、20%以上であるのが更に好ましい。二硫化モリブデン粒子の非晶質相の存在比が5%以上であると、摩擦係数が更に低下し、摩擦特性を向上させることができる。

[0047] 透過型電子顕微鏡 (TEM) で撮影したときの二次元画像における前記二硫化モリブデン粒子の一次粒子の形状は、粒子状、球状、板状、針状、紐形状、リボン状またはシート状であっても良く、これらの形状が組み合わさって含まれていても良い。前記モリブデン硫化物の形状は、円盤状、リボン状またはシート状であることが好ましく、モリブデン硫化物 50 個の一次粒子の形状が、平均で、長さ (縦) $\times$ 幅 (横) $\times$ 厚み (高さ) = $50 \sim 1000 \text{ nm} \times 50 \sim 1000 \text{ nm} \times 3 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲の大きさを有することが好ましく、 $100 \sim 500 \text{ nm} \times 100 \sim 500 \text{ nm} \times 5 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲の大きさを有することがより好ましく、 $50 \sim 200 \text{ nm} \times 50 \sim 200 \text{ nm} \times 5 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲の大きさを有することが特に好ましい。円盤状、リ

ボン状またはシート状であることで、二硫化モリブデン粒子の比表面積を大きくすることができる。ここで、円盤状、リボン状またはシート状であるとは、薄層形状であることをいう。モリブデン硫化物の一次粒子のアスペクト比、すなわち、（長さ（縦横の大きさ））／厚み（高さ）の値は、50個の平均で、1.2～1200であることが好ましく、2～800であることがより好ましく、5～400であることが更に好ましく、10～200であることが特に好ましい。

[0048] 前記二硫化モリブデン粒子の一次粒子の形状が、単純な球状ではなく、アスペクト比の大きな円盤状、リボン状もしくはシート状であることにより、接触しかけている被摺動材の摩擦面同士をより効率よく覆って、および結晶構造の相間滑り発生で、被摺動材の摩擦面同士の接触の確率（あるいは接触面積×時間）を減らすことが期待でき、擦れ合いによる摩耗や焼き付きが生じ難くなると考えられる。

[0049] 前記二硫化モリブデン粒子の、BET法で測定される比表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが特に好ましい。前記二硫化モリブデン粒子の、BET法で測定される比表面積は $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。

[0050] 前記二硫化モリブデン粒子の一次粒子は、前記一次粒子を構成する層がそれぞれ比較的弱い相互作用によって接近し、摩擦のような外力により容易に互いの層をずらすことができる。したがって、前記二硫化モリブデン粒子の一次粒子が被摺動材である金属と金属との間に挟まれた際、その摩擦力で前記一次粒子を構成する層同士がずれて、見かけの摩擦係数を下げ、また被摺動材である金属同士の接触も防ぐことができる。

前記二硫化モリブデン粒子の、BET法で測定される比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、前記一次粒子が被摺動材である金属と金属との間に存在するとき、被摺動材である金属同士が接触する面積をより下げることができるので、潤滑剤の性能向上および焼き付きの防止の両方に寄与すると考えられ

る。

[0051] 前記二硫化モリブデン粒子の、モリブデンのK吸収端の広域X線吸収微細構造（EXAFS）プロファイルから得られる動径分布関数において、Mo-Sに起因するピークの強度 I とMo-Moに起因するピーク強度 I_1 との比（ I/I_1 ）は、1.0より大きいことが好ましく、1.1以上であることがより好ましく、1.2以上であることが特に好ましい。

[0052] 二硫化モリブデンの結晶構造が、2H結晶構造であれ3R結晶構造であれ、Mo-S間の距離は共有結合のためほぼ同じなので、モリブデンのK吸収端の広域X線吸収微細構造（EXAFS）プロファイルにおいて、Mo-Sに起因するピークの強度は同じである。一方、二硫化モリブデンの2H結晶構造は六方晶（hexagonal）のため、Mo原子の六角形の90°真下に同じ六角形が位置するため、Mo-Mo間の距離が近くなり、Mo-Moに起因するピーク強度 I_1 は強くなる。

逆に、二硫化モリブデンの3R結晶構造は菱面体晶（rhombohedral）のため、六角形の90°真下ではなく、半分ずれて六角形が存在するため、Mo-Mo間の距離が遠くなり、Mo-Moに起因するピーク強度 I_1 は弱くなる。

二硫化モリブデンの純粋な2H結晶構造では前記比（ I/I_1 ）が小さくなるが、3R結晶構造を含むにつれて前記比（ I/I_1 ）が大きくなる。

3R結晶構造では、3層のそれぞれのMo原子の六角形が互いに六角形の半分だけずれているため、2層のMo原子の六角形が垂直に規則正しく並んでいる2H結晶構造に比べて、各層の間の相互作用が小さく、滑りやすくなることが期待できる。

2H結晶構造においても、結晶子サイズが小さければ、接触面の滑りが発生しやすくなることが期待できる。

[0053] 前記二硫化モリブデン粒子のMoS₂への転化率 R_c は、三酸化モリブデンの存在が潤滑性能に悪影響を及ぼすと考えられるため70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であること

が更に好ましい。

前記二硫化モリブデン粒子は、 MoS_2 への転化率 R_c が100%近い数字を示せることにより、摩擦による加熱により潤滑性能を発揮するものの、三酸化モリブデンを副生もしくは含有しうる他の二硫化モリブデン素材やその前駆体より潤滑特性に優れるものとすることができる。

[0054] 二硫化モリブデン粒子の MoS_2 への転化率 R_c は、二硫化モリブデン粒子をX線回折(XRD)測定することにより得られる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。二硫化モリブデン(MoS_2)の RIR 値 K_A および二硫化モリブデン(MoS_2)の(002)面または(003)面に帰属される、 $2\theta = 14.4^\circ \pm 0.5^\circ$ 付近のピークの積分強度 I_A 、並びに、各酸化モリブデン(原料である MoO_3 、および反応中間体である Mo_9O_{25} 、 Mo_4O_{11} 、 MoO_2 など)の RIR 値 K_B および各酸化モリブデン(原料である MoO_3 、および反応中間体である Mo_9O_{25} 、 Mo_4O_{11} 、 MoO_2 など)の最強線ピークの積分強度 I_B を用いて、次の式(1)から MoS_2 への転化率 R_c を求めることができる。

$$R_c(\%) = (I_A/K_A) / (\sum (I_B/K_B)) \times 100 \quad \dots (1)$$

ここで、 RIR 値は、無機結晶構造データベース(ICSD)(一般社団法人化学情報協会製)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(リガク社製、PDXL2)を用いることができる。

[0055] 尚、本実施形態の粒子含有グリース組成物は、二硫化モリブデン粒子(MoS_2)を含有するのが好ましいが、これに限らず、 MoS_x ($x=1\sim3$)で表される硫化モリブデン粒子を含有してもよいし、 MoS_x ($x=1\sim3$)で表される硫化モリブデン粒子の1種又は複数種を含有してもよい。

[0056] <二硫化モリブデン粒子の製造方法>

前記二硫化モリブデン粒子は、例えば、一次粒子の平均粒径が2nm以上1000nm以下の三酸化モリブデン粒子を、硫黄源の存在下、温度200～1000℃で加熱することにより製造することができる。

- [0057] 三酸化モリブデン粒子の一次粒子の平均粒径とは、三酸化モリブデン粒子を、走査型電子顕微鏡（SEM）もしくは透過型電子顕微鏡（TEM）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。
- [0058] 前記二硫化モリブデン粒子の製造方法において、前記三酸化モリブデン粒子の一次粒子の平均粒径は1 μm 以下であることが好ましい。硫黄との反応性の点から、600 nm以下がより好ましく、400 nm以下が更に好ましく、200 nm以下が特に好ましい。前記三酸化モリブデン粒子の一次粒子の平均粒径は2 nm以上であってもよく、5 nm以上であってもよく、10 nm以上であってもよい。
- [0059] 前記二硫化モリブデン粒子の製造に用いる三酸化モリブデン粒子は、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ことが好ましい。前記三酸化モリブデン粒子は、結晶構造として α 結晶のみからなる従来の三酸化モリブデン粒子に比べて、硫黄との反応性が良好であり、三酸化モリブデンの β 結晶構造を含むので、硫黄源との反応において、 MoS_2 への転化率 R_c を大きくすることができる。
- [0060] 三酸化モリブデンの 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。三酸化モリブデンの α 結晶構造は、 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。
- [0061] 前記三酸化モリブデン粒子は、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（ 2θ ：27.32° 付近 No. 166363（無機結晶構造データベース（ICSD）））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い。

[0062] 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。

[0063] 前記三酸化モリブデン粒子において、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。

[0064] 三酸化モリブデンの β 結晶構造は、ラマン分光測定から得られるラマンスペクトルにおいて、波数773、848 cm^{-1} 及び905 cm^{-1} でのピークの存在によっても、確認することができる。三酸化モリブデンの α 結晶構造は、波数663、816 cm^{-1} 及び991 cm^{-1} でのピークの存在によっても、確認することができる。

[0065] 前記三酸化モリブデン粉体の一次粒子の平均粒径は、5 nm以上2000 nm以下であってもよい。

[0066] 硫黄源としては、例えば、硫黄、硫化水素等が挙げられ、これらは単独でも二種を併用しても良い。

[0067] 前記二硫化モリブデン粒子の製造方法は、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粒子を、硫黄源の不存在下、温度100～800℃で加熱し、次いで、硫黄源の存在下、温度200～1000℃で加熱することを含むものであってもよい。

[0068] 硫黄源の存在下の加熱時間は、硫化反応が十分に進行する時間であればよく、1～20時間であってもよく、2～15時間であってもよく、3～10時間であってもよい。

[0069] 前記二硫化モリブデン粒子の製造方法において、前記三酸化モリブデン粒

子の MoO_3 量に対する、前記硫黄源のS量の仕込み比は、硫化反応が十分に進行する条件であることが好ましい。前記三酸化モリブデン粒子の MoO_3 量100モル%に対して、前記硫黄源のS量が450モル%以上であることが好ましく、600モル%以上であることがより好ましく、700モル%以上であることが更に好ましい。前記三酸化モリブデン粒子の MoO_3 量100モル%に対して、前記硫黄源のS量が3000モル%以下であってもよく、2000モル%以下であってもよく、1500モル%以下であってもよい。

[0070] 前記二硫化モリブデン粒子の製造方法において、前記硫黄源の存在下の加熱温度は、硫化反応が十分に進行する温度であればよく、320℃以上であることが好ましく、340℃以上であることがより好ましく、360℃以上であることが更に好ましい。また、上記加熱温度は320～1000℃であってもよく、340～1000℃であってもよく、360～500℃であってもよい。上記加熱温度を低温にすることにより、前記二硫化モリブデン粒子の結晶化度が小さくなり、非晶質相の存在比を増大させることができる。

[0071] 前記二硫化モリブデン粒子の製造方法において、後処理として、得られた二硫化モリブデン粒子を、必要に応じて冷却した後、加熱してもよい。本加熱処理では、例えば不活性雰囲気下で二硫化モリブデン粒子を焼成することが好ましい。得られた二硫化モリブデン粒子を加熱、焼成することにより、非晶質相の結晶化が促され、結晶化度が向上する。また結晶化度の向上に伴い、新たに2H結晶構造と3R結晶構造のそれぞれが生成し、2H結晶構造と3R結晶構造の存在比が変化する。このように後処理として再加熱を行うと、二硫化モリブデン粒子の結晶化度が高くなって各層の潤滑による剥がれ易さがある程度低くなるものの、摩擦特性の向上に寄与する3R結晶構造の存在比が増大するため、2H結晶構造のみの場合と比較して摩擦特性を向上することができる。また、得られた二硫化モリブデン粒子を加熱する際の温度を変更することにより、2H結晶構造と3R結晶構造の存在比を調整することができる。

[0072] 得られた二硫化モリブデン粒子を所定温度以上で加熱、焼成することで非

晶質相が2H結晶構造に変化したときには、結晶子サイズが20nm以下、好ましくは10nm以下である結晶子で構成される第2結晶相が新たに生成される。このとき、2H結晶構造において二硫化モリブデン粒子の加熱前に結晶子サイズが10nm以下であった結晶子が存在していた場合、二硫化モリブデン粒子の加熱後には、当該結晶子が100nm以上の結晶子サイズにまで成長し、この成長した結晶子で構成される第1結晶相が生成される。

[0073] 上述のように、二硫化モリブデン粒子の結晶構造のうち、3R結晶構造を構成する結晶相は摩擦特性の向上に寄与し、2H結晶構造を構成する第1結晶相は摩擦特性に寄与しないか或いは摩擦特性を低下させる要因になり得ると推察される。よって3R結晶構造の結晶相の存在比を高くしつつ、2H結晶構造の第1結晶相の存在比をできる限り低くする観点から、後処理における二硫化モリブデン粒子の加熱温度は、500～900℃であることが好ましく、500～800℃であることがより好ましい。

[0074] また、後処理における二硫化モリブデン粒子の加熱速度は、1℃/min以上50℃/min以下であることが好ましく、2℃/min以上10℃/min以下であることがより好ましい。

[0075] 前記二硫化モリブデン粒子の製造方法において、前記三酸化モリブデン粒子は、蛍光X線(XRF)で測定される MoO_3 の含有割合が99.5%以上であることが好ましい。これにより、 MoS_2 への転化率 R_c を大きくすることができ、高純度な、不純物由来の二硫化物が生成する虞がない、保存安定性の良好な二硫化モリブデンを得ることができる。

[0076] 前記三酸化モリブデン粒子は、BET法で測定される比表面積が10m²/g～100m²/gであることが好ましい。

[0077] 前記三酸化モリブデン粒子において、前記比表面積は、硫黄との反応性が良好になることから、10m²/g以上であることが好ましく、20m²/g以上であることがより好ましく、30m²/g以上であることが更に好ましい。前記三酸化モリブデン粒子において、製造が容易になることから、100m²/g以下であることが好ましく、90m²/g以下であってもよく、80

m^2/g 以下であってもよい。

[0078] 前記三酸化モリブデン粒子は、モリブデンのK吸収端の広域X線吸収微細構造（EXAFS）プロファイルから得られる動径分布関数において、 $\text{Mo}-\text{O}$ に起因するピークの強度 I と $\text{Mo}-\text{Mo}$ に起因するピーク強度 I_1 との比（ I/I_1 ）が、1.1より大きいことが好ましい。

[0079] $\text{Mo}-\text{O}$ に起因するピークの強度 I 、及び、 $\text{Mo}-\text{Mo}$ に起因するピーク強度 I_1 は、それぞれ、ピークの最大強度を読み取り、前記比（ I/I_1 ）を求める。前記比（ I/I_1 ）は、三酸化モリブデン粒子において、 MoO_3 の β 結晶構造が得られていることの目安になると考えられ、前記比（ I/I_1 ）が大きいほど、硫黄との反応性に優れる。

[0080] 前記三酸化モリブデン粒子において、前記比（ I/I_1 ）は、1.1～5.0であることが好ましく、1.2～4.0であってもよく、1.2～3.0であってもよい。

[0081] （三酸化モリブデン粒子の製造方法）

前記三酸化モリブデン粒子は、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。

[0082] 前記三酸化モリブデン粒子の製造方法は、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。

[0083] 前記三酸化モリブデン粒子の製造方法は、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。

[0084] 図1は、本実施形態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1に示すように、製造装置1は、三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、前記三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粒子化する十字（クロス）型の冷却配管 3 と、前記冷却配管 3 で粒子化した三酸化モリブデン粒子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 の内部気体が吸引され、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。

[0085] 開度調整ダンパー 6 を開にすることにより、外気吸気口から空気を取り入れ、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、三酸化モリブデン粒子とすることで、前記比（ I/I_1 ）を 1.1 より大きくすることができ、三酸化モリブデン粒子において、 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。

[0086] 前記酸化モリブデン前駆体化合物としては、これを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限定されないが、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 ($\text{Li}_2\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1 \sim 3$))、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よく、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よいが、好ましくは、ハンドリング性かつエネルギー効率のよい粉体状である。

[0087] 三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特に好ましい。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。

[0088] 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。

[0089] これらのうち、得られる三酸化モリブデン粉体の純度、一次粒子の平均粒径、結晶構造を制御しやすい点では、酸化モリブデン前駆体化合物は、三酸化モリブデンを含むことが好ましい。

[0090] 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。

[0091] 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、三酸化モリブデン粒子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。

- [0092] 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、特に限定されず、例えば、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、前記金属化合物としては、前記アルミニウム化合物、ケイ素化合物、チタン化合物又はマグネシウム化合物を用いることが好ましい。
- [0093] 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、前記中間体が分解して、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。
- [0094] 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、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い。前記製造方法においては、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くてもよい。
- [0095] 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、ベーマイト、擬ベーマイト、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。
- [0096] 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質量%以上100質量%以下であることが好ましく、45質量%以上100質量%以下であってもよく、50質量%以上100質量%以下であってもよい。
- [0097] 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粒子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。

[0098] 焼成時間については、特に制限はないが、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。

[0099] 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粒子の特性等によっても異なるが、製造効率の観点から、0.1℃/分～100℃/分であることが好ましく、1℃/分～50℃/分であることがより好ましく、2℃/分～10℃/分であることがさらに好ましい。

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 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粒子化することができる傾向がある。

[0104] 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。

[0105] 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、0.01mg/L以上1000mg/L以下であることが好ましく、1mg/L以上500mg/L以下であることがより好ましい。

[0106] 次に、前記三酸化モリブデン蒸気を冷却して粒子化する。

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。

[0107] 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、三酸化モリブデン粒子とすることで、前記比（I/I₁）を1.1より大きくすることができ、三酸化モリブデン粒子において、MoO₃のβ結晶構造が得られ易い。

[0108] 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。

- [0109] 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、 $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上 $10000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上 $5000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 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、粒径の小さく、比表面積の大きい三酸化モリブデン粒子が得られる傾向がある。
- [0110] 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。
- [0111] 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。
- [0112] 三酸化モリブデン蒸気を冷却して得られた粒子は、回収機に輸送されて回収される。
- [0113] 前記三酸化モリブデン粒子の製造方法は、前記三酸化モリブデン蒸気を冷却して得られた粒子を、再度、 $100\sim 320^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成してもよい。
- [0114] すなわち、前記三酸化モリブデン粒子の製造方法で得られた三酸化モリブデン粒子を、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分～4時間とすることができ、10分～5時間とすることができ、100分～6時間とすることができ、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、三酸化モリブデン粒子中の β 結晶構造は消失して、前記比（ β （011）/ α （021））が0になって、硫黄との反応性が損なわれる。

以上、説明した三酸化モリブデン粒子の製造方法により、前記二硫化モリブデン粒子の製造に好適な、三酸化モリブデン粒子を製造することができる。

[0115] <潤滑組成物>

本実施形態の潤滑組成物は、前記二硫化モリブデン粒子と、鉱物油、合成油及び部分合成油のうちの1種又は複数種で構成される基油と、を含有する。

[0116] 鉱物油である基油としては、削岩によって得られた油、植物又は動物から得られた油、並びにこれらの混合物を含み、例えば、そのような油としては、ヒマシ油、ラード油、オリーブ油、ピーナツ油、トウモロコシ油、ダイズ油、亜麻仁油、液体石油、及びパラフィン性、ナフテン性、もしくはパラフィン-ナフテン混合性の種類の基油などを挙げることができるが、これらに限定されない。そのような基油は、所望される場合、部分的または完全に水素化されていてもよい。

[0117] 合成油である基油としては、例えば、ポリアルファオレフィン系、炭化水素系、エステル系、エーテル系、シリコーン系、アルキルナフタレン系もしくはパーフルオロアルキルポリエーテル系の基油を挙げることができる。

[0118] 部分合成油である基油とは、これらの鉱物油及び合成油を混合した基油をいう。

[0119] 前記潤滑組成物は、基油としては、一般に潤滑組成物に用いられる基油を制限なく用いることができる。

[0120] 本実施形態の潤滑組成物において用いられる基油の40℃における動粘度は $1\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $1000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってもよく、 $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $200\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってもよく、 $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $150\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であってもよい。本実施形態の潤滑組成物において、二硫化モリブデン粒子の、動的光散乱法により求められるメディアン径 D_{50} が 10 nm 以上 1000 nm 以下と小さいので、比較的粘性の小さな基油を用いても、二硫化モリブデン粒子の沈降を抑えることができる。

[0121] 前記潤滑組成物は、前記潤滑組成物の全質量100質量%に対し、前記潤滑剤である二硫化モリブデン粒子を0.0001質量%以上10質量%以下含有することが好ましく、0.01質量%以上10質量%以下含有することがより好ましく、0.01質量%以上1質量%以下含有することが更に好ましい。

[0122] 本実施形態に係る潤滑組成物は、上記樹脂組成物に有機金属系錯体粒子を更に含有するものであってもよい。この樹脂組成物は、上記樹脂組成物と有機金属系錯体粒子を含有する本潤滑組成物の全質量100質量%に対し、有機金属系錯体粒子を0.0001質量%以上10質量%以下含有することが好ましく、0.01質量%以上10質量%以下含有することがより好ましく、0.01質量%以上1質量%以下含有することが更に好ましい。有機金属系錯体粒子を0.0001質量%以上10質量%以下含有することにより、摩擦係数を大きく低下することができ、また、長期間に亘って低摩擦係数を維持することが可能となる。

[0123] 有機金属系錯体粒子を構成する有機金属系錯体として代表的な物質には、ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン（MoDTC）、ジアルキルジチオリン酸モリブデン（MoDTP）などの有機モリブデン系錯体がある。また、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZnDTP）などの有機亜鉛系錯体を含有することもできる。また、これら公知の有機金属系錯体粒子を複数種類組み合わせることもできる。

[0124] 前々記潤滑組成物ならびに前記潤滑組成物は、更に、清浄剤、粘度調整剤、発泡防止剤、腐食防止剤、防錆剤、酸化防止剤、抗摩耗剤および摩擦調整剤、などの公知の添加剤を含有することができる。

[0125] 前記潤滑組成物は、更に、一般的な潤滑油に含有されている公知の分散剤を含有することができる。分散剤の存在により、沈降をより抑えることで保存安定性を確実に確保できる。

実施例

[0126] 以下、本発明の実施例を説明する。本発明は以下の実施例に限定されるも

のではない。

[合成例]

(三酸化モリブデン粒子の製造)

耐熱容器に相当する焼成炉と、外気供給口を設けた冷却配管と、モリブデン酸化物を回収する集塵機を準備した。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（アマノ社製）を用いて金属酸化物の製造を行った。

水酸化アルミニウム（日本軽金属社製）1.5kgと、三酸化モリブデン（日本無機社製）1kgと、を混合し、次いでサヤに仕込み、焼成炉と冷却配管と集塵機とを連結し、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、集塵機により三酸化モリブデンを回収した。

焼成後、サヤから1.0kgの青色の粉末である酸化アルミニウムと、集塵機で回収した三酸化モリブデン0.8kgを取り出した。

回収した三酸化モリブデンは、一次粒子径が1μm以下であり、蛍光X線測定にて、三酸化モリブデンの純度は99.8%であることが確認できた。

[0127] (二硫化モリブデン粒子の製造)

[実施例1]

アルミナるつぼ中へ、合成例1で作製した三酸化モリブデンの40.0g（277.9mmol）、硫黄粉末（関東化学社製）40.0g（1250mmol、Mo原子に対して4.5等量）を加え、粉末が均一になるように攪拌棒にて混合した。混合後、アルミナるつぼに蓋を載せ、高温雰囲気焼成炉（モトヤマ社製、SKM-2030P-OP）へ投入し、炉内部を真空引きの後窒素置換してから焼成を行った。焼成条件は、25℃の室温条件から、5℃/minの速度で昇温し、500℃に到達した後に4時間保持した。焼成工程中は、窒素ガスを0.5L/minにて送風した。その後、炉内を自然放冷により降温させ、44.5gの二硫化モリブデン粒子を得た。

この二硫化モリブデン粒子の試料について、比表面積計（マイクロトラックベル社製、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、比表面積として算出したところ、 $44.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0128] [実施例2]

実施例1と同様にして二硫化モリブデン粒子を作製し、その後、二硫化モリブデン粒子の3.39 gをアルミナるつぼ（東京硝子器械社製、BAO）に入れて蓋をし、管状炉（ヤマダ電機社製、TSS-1130-P）を用いて、二硫化モリブデン粒子を窒素雰囲気下で昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、焼成温度 950°C で4時間焼成し、自然放冷して、3.27 gの二硫化モリブデン粒子を得た。

[0129] [実施例3]

二硫化モリブデン粒子の焼成温度を 1100° に変更したこと以外は、実施例2と同様にして3.41 gの仕込み量で3.13 gの二硫化モリブデン粒子を得た。

[0130] [比較例1]

市販の二硫化モリブデン（ MoS_2 ）粒子（関東化学社製、二硫化モリブデン試薬）を準備した。

[0131] 実施例1～3及び比較例1で得られた二硫化モリブデン粒子を、以下の方法で測定、行化した。

[0132] [結晶構造の同定及び解析]

二硫化モリブデン粒子の試料を、厚さ2.4 mm、内径27 mmとなるようSUS製測定試料用ホルダーに測定面を平滑に充填し、それを多目的X線回折（XRD）装置（マルバーンパナリティカル社製、Empyrean 3）にセットし、 $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ 線、 $45 \text{ kV}/40 \text{ mA}$ 、入射側にモノクロメーター、検出器側に半導体高速検出器（1Dモード）を用いて、集中法にて、回転ステージを用いて、測定時間8分（実施例1及び2、比較例1）、あるいは10分（実施例3）、ステップサイズ 0.066° （実施例1及び2、

比較例 1)、あるいは 0.026 度 (実施例 3)、走査範囲 5 度以上 100 度以下の条件で測定を行い、XRD プロファイルを得た。

結晶子サイズ評価を含めたリートベルト解析は、ソフトウェア (マルバーン パナリティカル社製、ハイスコアプラス) を用いて行った。

[0133] 二硫化モリブデン粒子の結晶化度の算出は、(1) 10~95° の範囲で装置由来のバックグラウンド A と得られた回折プロファイルとの境界線を決定し、得られた回折プロファイルからバックグラウンド A を引き算し、(2) 10~95° の範囲で非晶質相由来のアモルファスハロという幅広いピーク B を決定し、得られた回折プロファイルからバックグラウンド B を更に引き算し、(3) バックグラウンド A, アモルファスハロ B よりも上の結晶に由来するピーク強度の合計を、バックグラウンド A を除いた XRD プロファイルにおける強度の合計値で割ることにより行った。結晶化度の最大値は 99.95% であり、二硫化モリブデン粒子の全てが結晶化されている状態を表す。

[0134] 二硫化モリブデン粒子中の 2H 結晶構造の第 1 結晶相、3R 結晶構造及び 2H 結晶構造の第 2 結晶相の存在比は、具体的に実施例 1 では、40° および 50° 付近の幅広ピークで 2H 結晶構造の結晶子サイズと存在比を決め、その差分を 33° 付近の 2 本と 40° 付近の 2 本ピークで 3R 結晶構造パラメーターを最適化することで、全体の実測 XRD プロファイルを再現する作業を行うことにより求めた。

上記でも XRD プロファイルに十分にフィッティングできない実施例 2~3 では、結晶相中の 2H 結晶構造 (結晶相) よりも小さい結晶子サイズを有する結晶構造を設定して、全体の実測 XRD プロファイルを再現することにより求めた。

[0135] [結晶子サイズの評価基礎式及び算出]

一般的には、回折プロファイルを用いて、解析式 $L = K \lambda / \beta \cos \theta$ を基礎式として、2H 結晶構造 (第 1 結晶相及び第 2 結晶相) 及び 3R 結晶構造の結晶子サイズを求めた。上記式中、K は XRD 光学系 (入射側及び検出

器側) 及びセッティングに依存する装置定数、 L は結晶子の大きさ [m]、 λ は測定X線波長 [m]、 β は半価幅 [rad]、 θ は回折線のブラッグ角 [rad] である。

[0136] [二硫化モリブデン粒子のメディアン径 D_{50} の測定]

アセトン20ccに二硫化モリブデン粉末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、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、メディアン径 D_{50} (z 平均)を算出した。なお、メディアン径 D_{50} が $10\mu\text{m}$ を超えるもの(比較例1)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 $0.015\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ の範囲の粒子径分布を測定し、メディアン径 D_{50} を算出した。

[0137] [二硫化モリブデン粒子の(I/I_I)の測定]

二硫化モリブデン粒子36.45mgと窒化ホウ素333.0mgとを乳鉢で混合した。この混合物123.15mgを量り取り、 $\phi 8\text{mm}$ の錠剤に圧縮成形し、測定サンプルを得た。この測定サンプルを用いて、あいしシンクロトロン光センターのBL5S1にて透過法で広域X線吸収微細構造(EXAFS)を測定した。解析にはAthena(インターネット<URL: <https://bruceravel.github.io/demeter/>>)を用いた。

このプロファイルから得られる動径分布関数において、Mo-Sに起因するピークの強度 I とMo-Moに起因するピーク強度 I_I との比(I/I_I)は、1.26(=19/15)であった。

[0138] [二硫化モリブデン粒子を含有した潤滑組成物の摩擦係数測定及び摩擦評価]

潤滑油(JXTG社製、スーパーオイルN32)90質量部に対し、添加

剤（三洋化成社製、アクルーブ702）10質量部と、上記二硫化モリブデン粒子0.08質量部を加え、1時間超音波分散して、潤滑組成物を調製した。

レオメーター試験機（アントンパール社製、MCR-502）に摺動特性を評価するための温度調節可能な専用ステージ（トライボセル）を装着して摩擦摩耗試験を行った。3つのS U J 2特殊ステンレス製円柱状ピンの平面部分を高さ方向に45度傾け、真上から見て水平方向に互いに120度ずつ均等に並べたステージに、上記手法で調製した潤滑組成物を入れて接触面を浸し、この上部より1/2インチのS U J 2特殊ステンレス製球1つを接触させて、垂直方向に規定荷重をかけた。5分間静置してした後このS U J 2球の回転数を 3.0×10^{-5} rpmから3120 rpmまで変化させ、各々の回転数における摩擦係数を取得した。摩擦係数が比較例の摩擦係数以下である場合を良好「○」、最も良い場合「◎」、比較例の摩擦係数を超えるか、もしくは同等の場合を不良「×」とした。

上記の測定、評価の結果を表1～表2及び図2～図11Bに示す。

[0139] [表1]

	加熱条件		MoS ₂ 粒子			比表面積
	焼成温度 [°C]	後焼成温度 [°C]	結晶化度 [%]	非晶質相存在比 [%]	D ₅₀ [nm]	BET法 [m ³ /g]
実施例1	500	—	78.7	21.3	251	44.5
実施例2	500	950	89.1	10.9	245	35.0
実施例3	500	1100	94.4	5.6	319	12.3
比較例1	—	—	99.95	0.05	13340	5.6

[0140]

[表2]

	2H結晶構造 (20nm超え)		3R結晶構造 (結晶相)		2H結晶構造 (20nm以下)		摩擦係数		摩擦 評価
	結晶相中 の 存在比 [%]	結晶子 サイズ [nm]	結晶相中 の 存在比 [%]	結晶子 サイズ [nm]	結晶相中 の 存在比 [%]	結晶子 サイズ [nm]	0.33 rpm [-]	50 rpm [-]	
実施例 1	0	—	28.5	11.8	71.5	9.6	0.189	0.115	◎
実施例 2	23.5	134.9	49.3	12.5	27.2	3.0	0.254	0.120	○
実施例 3	21.3	118.3	57.7	36.3	21.0	4.3	0.242	0.125	○
比較例 1	97.1	64.9	2.9	88.3	0	—	0.283	0.143	×

[0141] まず、実施例1～3で得られた二硫化モリブデン粒子のX線回折（XRD）プロファイルの一部を図2に示す。同図に示すように、実施例1～3のいずれも、 $2\theta : 14^\circ$ 付近で主ピーク（図中のA）が一致し、また、リファレンスとしての3R結晶構造及び2H結晶構造の主ピークとも一致した。また、実施例1～3では、 $2\theta : 39.5^\circ$ 付近及び $2\theta : 49.5^\circ$ 付近でピーク（図中のB）が一致し、リファレンスとしての3R結晶構造及び2H結晶構造のピークの位置ともほぼ一致したが、ピーク形状は異なることから、加熱条件によって3R結晶構造と2H結晶構造の存在比、及び結晶子サイズが異なることが確認された。

[0142] また、同図において、実施例1～3における回折プロファイルは互いに異なっていることから、後焼成の有無及び後焼成温度の違いによって二硫化モリブデン粒子の結晶状態が変化していることが確認された。

[0143] 次に、実施例1～3の各回折プロファイルを波形分離してみると、実施例1（焼成温度500℃、後焼成無し）では、図3の結果から3R結晶構造と2H結晶構造の2種類が存在していることが確認された。また、実施例2（焼成温度500℃、後焼成温度950℃）及び実施例3（焼成温度500℃、後焼成温度1100℃）では、図2で回折プロファイルが実施例1と異なっていることから、3R結晶構造と2H結晶構造の他に、結晶子サイズが小

さい2H結晶構造の第2結晶相が存在すると仮定して拡張型リートベルト解析を行った。その結果、実施例2～3のいずれも、結晶相としての3R結晶構造と2H結晶構造の第1結晶相の他に、結晶子サイズが極端に小さい2H結晶構造の第2結晶相が存在していることが確認された（図4、図5）。

[0144] 一方、比較例1では、図6に示すように、市販の二硫化モリブデン粒子において若干量の3R結晶構造の存在が確認されたものの、ほぼ全てが2H結晶構造で構成されていることが確認された（表2参照）。また結晶化度は99.95%であり、市販の二硫化モリブデン粒子の全てが結晶相で構成されていることが確認された。また、市販の二硫化モリブデン粒子のメディアン径 D_{50} は、13340nmであった。

[0145] 次に、実施例1～3における仕上げ焼成温度と結晶子サイズとの関係を図7に示す。図7に示すように、実施例1では、2H結晶構造（結晶相）の結晶子サイズは9.6nm、3R結晶構造（結晶相）の結晶子サイズは11.8nmであり、2H結晶構造（結晶相）の結晶子サイズが10nm以下と小さいことが分かった。また、実施例2では、2H結晶構造（第1結晶相）の結晶子サイズは134.9nm、3R結晶構造（結晶相）の結晶子サイズは12.5nm、2H結晶構造（第2結晶相）の結晶子サイズは3.0nmであった。実施例3では、2H結晶構造（第1結晶相）の結晶子サイズは118.3nm、3R結晶構造（結晶相）の結晶子サイズは36.3nm、2H結晶構造（第2結晶相）の結晶子サイズは4.3nmであった。このことから、後焼成によって2H結晶構造（結晶相）の結晶子が大きく成長して2H結晶構造（第1結晶相）の結晶子となり、また、後焼成によって新たに生成された2H結晶構造（第2結晶相）の結晶子サイズが後焼成前の2H結晶構造（結晶相）よりも小さいことが分かった。

[0146] 次に、実施例2及び実施例3で得られた二硫化モリブデン粒子の結晶化度を算出した際に用いたX線回折（XRD）プロファイルを、それぞれ図8及び図9に示す。また、実施例1～3における焼成温度と結晶化度との関係を図10に示す。

得られた回折プロファイルから結晶化度を算出した結果、実施例 1（焼成温度 500℃、後焼成無し）では結晶化度が 78.7%、実施例 2（焼成温度 500℃、後焼成温度 950℃）では結晶化度が 89.1%、実施例 3（焼成温度 500℃、後焼成温度 1100℃）では結晶化度が 94.4%であった。この結果から、後焼成を行うと結晶化度が高くなり、また、焼成温度を同じにした上で後焼成温度を高くすると、二硫化モリブデン粒子の結晶化度が更に高くなることが確認された。

[0147] 次に、実施例 1～3 における焼成温度と結晶相中の 2H 結晶構造及び 3R 結晶構造の存在比との関係を図 11A に示す。各結晶構造の存在比を算出した結果、実施例 1 では、結晶相中の 2H 結晶構造（結晶子サイズ 20 nm 以下）の存在比は 71.5%、3R 結晶構造の存在比は 28.5% であった。実施例 2 では、結晶相中の 2H 結晶構造の第 1 結晶相（結晶子サイズ 20 nm 超え）の存在比は 23.5%、3R 結晶構造の存在比は 49.3%、2H 結晶構造の第 2 結晶相（結晶子サイズ 20 nm 以下）の存在比は 27.2% であった。また実施例 3 では、結晶相中の 2H 結晶構造の第 1 結晶相（結晶子サイズ 20 nm 超え）の存在比は 21.3%、3R 結晶構造の存在比は 57.7%、2H 結晶構造の第 2 結晶相（結晶子サイズ 20 nm 以下）の存在比は 21.0% であった。この結果から、焼成温度 500℃ で三酸化モリブデン粒子を焼成すると、結晶相中の 3R 結晶構造の存在比を 30% 程度まで高くできることが分かった。更に、950℃ で後焼成を行うと、二硫化モリブデン粒子の非晶質相の存在比が 10.9% と低くなるものの、結晶相中の 3R 結晶構造の存在比がより高くなり、また、焼成温度を同じにした上で後焼成温度を 1100℃ と高くすると、二硫化モリブデン粒子の非晶質相の存在比が 5.6% と低くなるものの、結晶相中の 3R 結晶構造の存在比が更に高くなることが確認された。

[0148] 図 11B は、実施例 1～3 及び比較例 1 における焼成温度と粒子中の 2H 結晶構造の第 1 結晶相及び第 2 結晶相、3R 結晶構造並びに非晶質相の存在比との関係を示す図である。図 11B に示すように、実施例 1 では、粒子中

の3 R 結晶構造の存在比が、比較例1と比べて大きく増大していることが分かった。また、結晶子サイズが20 nm以下である結晶相からなる2 H 結晶構造の存在比は、実施例2～3と比べて高くなり、更に、二硫化モリブデン粒子の非晶質相の存在比も、実施例2～3と比べて高くなることが分かった。

実施例2, 3では、非晶質相の結晶化が促されることによって非晶質相の存在比が実施例1よりも低くなるものの、比較例1よりも高くなり、また、これに伴って3 R 結晶構造の存在比が比較例1よりも高くなることが分かった。

また、実施例2, 3において、後焼成により非晶質相が2 H 結晶構造に変化したときには、結晶子サイズが20 nm以下である第2結晶相が生成しており、500℃焼成の時に結晶子サイズが20 nm以下であった2 H 結晶構造の結晶子は、後焼成で100 nm以上の結晶子に成長していることが分かった（表2参照）。

[0149] 実施例1～3及び比較例1で算出した摩擦係数及び摩擦評価の結果を表2に示す。表2の結果から、実施例1では、結晶相中の3 R 結晶構造の存在比が28.5%であり、且つ3 R 結晶構造の結晶子サイズが11.8 nmであり、結晶相中の3 R 結晶構造の存在比が及び結晶子サイズが2.9%、88.3 nmである比較例1と比べて、摩擦係数が小さく、摩擦特性が向上していることが分かった。また実施例1では、結晶相中の結晶子サイズが20 nm以下である結晶子からなる2 H 結晶構造の存在比が71.5%であり、また、粒子中の非晶質相の存在比が21.3%であり実施例2～3と比べて摩擦係数がより小さくなり、摩擦特性が更に向上していることが分かった。

[0150] 実施例2, 3では、結晶相中の3 R 結晶構造の存在比がそれぞれ49.3%、57.7%であり、且つ3 R 結晶構造の結晶子サイズがそれぞれ12.5 nm、36.3 nmであり、比較例1と比べて摩擦係数が小さく、摩擦特性が向上していることが分かった。また、実施例2, 3では、結晶子サイズが20 nm以下である結晶相からなる2 H 結晶構造の存在比及び粒子中の非

晶質相の存在比が実施例 1 よりも小さいものの、3 R 結晶構造の存在比及び 3 R 結晶構造の結晶子サイズが実施例 1 よりも増大しており、結果として比較例 1 と比べて良好な摩擦係数が得られていることが分かった。

[0151] 以上説明した実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 より、二硫化モリブデン粒子の 3 R 結晶構造とその結晶子サイズ、ならびに動的光散乱法により求められるメディアン径 D_{50} が、摩擦特性に大きな影響を与えることが実証された。また本実施例の結果から、二硫化モリブデンの 3 R 結晶構造の存在比が 20% 以上であり、その結晶子サイズが 1 nm 以上 50 nm 以下である場合、3 R 結晶構造の存在比及び結晶子サイズの作用が大きく影響し、動的光散乱法により求められるメディアン径 D_{50} が 1000 nm を超える二硫化モリブデン粒子であっても、良好な摩擦係数が得られると推察される。

[0152] [二硫化モリブデン粒子と有機金属系錯体粒子を含有した潤滑組成物の摩擦係数測定及び摩擦評価]

[実施例 4]

潤滑油（JXTG 社製、スーパーオイル N32）89 質量部に対し、添加剤（三洋化成社製、アクルーブ 702）10 質量部と、実施例 1 の二硫化モリブデン粒子 0.08 質量部と、有機金属系錯体粒子（ADEKA 社製、サクラーブ 525（MODTC））0.8 質量部を加え、1 時間超音波分散して、潤滑組成物を調製した。

[0153] [実施例 5]

有機金属系錯体粒子を添加せず、実施例 1 の二硫化モリブデン粒子 0.08 質量部を添加したこと以外は、実施例 4 と同様にして潤滑組成物を調製した。

[0154] [比較例 2]

実施例 1 の二硫化モリブデン粒子及び有機金属系錯体粒子のいずれも添加しなかったこと以外は、実施例 4 と同様にして潤滑組成物を調製した。

[0155] [比較例 3]

実施例 1 の二硫化モリブデン粒子を添加せず、有機金属系錯体粒子（AD

E K A 社製、サクラループ 5 2 5 (M o D T C)) 0. 8 質量部を添加したこと以外は、実施例 4 と同様にして潤滑組成物を調製した。

[0156] レオメーター試験機（アントンパール社製、M C R - 5 0 2）に摺動特性を評価するための温度調節可能な専用ステージ（トライボセル）を装着して摩擦摩耗試験を行った。3つの S U J 2 特殊ステンレス製円柱状ピンの平面部分を高さ方向に 4 5 度傾け、真上から見て水平方向に互いに 1 2 0 度ずつ均等に並べたステージに、上記手法で調製した潤滑組成物を入れて接触面を浸し、この上部より 1 / 2 インチの S U J 2 特殊ステンレス製球 1 つを接触させて、垂直方向に規定荷重をかけた。5 分間静置した後にステージ温度を 2 5 ~ 1 0 0 ° C まで変化させ、各々の温度における摩擦係数を取得した。ステージ温度と潤滑組成物の温度は等しく、ステージ温度を変化させることで、潤滑組成物の温度を調節することができる。この時、S U J 2 球の回転数は 6 0 0 r p m とした。本潤滑組成物を実施例 4 とし、表 3 に示す比較例 2 ~ 4 と摩擦係数を比較した。摩擦係数が比較例 2 の摩擦係数以下である場合を良好「○」、同温度で最も良い場合を「◎」、比較例 2 の摩擦係数を超えるか、もしくは同等の場合を不良「×」とした。結果を表 3 に示す。

[0157] [表3]

	潤滑組成 [質量部]				摩擦係数 [-]				摩擦係数の 時間依存性
	潤滑油	添加剤	実施例1の 二硫化 モリブデン 粒子	有機 金属系 錯体 粒子	25℃	50℃	75℃	100℃	
実施例 4	89	10	0.08	0.8	◎ 0.0447	◎ 0.0399	◎ 0.0408	◎ 0.0447	○
実施例 5	90	10	0.08	0	○ 0.0634	○ 0.0673	○ 0.0824	○ 0.0846	-
比較例 2	90	10	0	0	- 0.0916	- 0.0914	- 0.097	- 0.0959	-
比較例 3	89	10	0	0.8	○ 0.072	○ 0.0623	○ 0.0436	○ 0.0455	×

[0158] 表 3 の結果から、実施例 4 では、潤滑組成物が二硫化モリブデン粒子と有機金属系錯体粒子の両方を含有することで、これら 2 つの粒子の摩擦係数低

減効果が組み合わさり、25～100℃の温度範囲で摩擦係数を大きく低下できることが分かった。

また、二硫化モリブデン粒子のみを含有する実施例5では、比較例2と比較して全温度範囲で摩擦係数を低下することができ、特に25～50℃の温度範囲で摩擦係数が大きく低下した。

一方、有機金属系錯体粒子のみを含有する比較例3では、二硫化モリブデン粒子及び有機金属系錯体粒子のいずれも含有しない比較例2よりは全温度範囲で摩擦係数が低いものの、実施例4と比較して、特に25～50℃の温度範囲で摩擦係数が増大した。

[0159] 次に、代表して実施例4と比較例3における75℃での摩擦係数の時間依存性を測定した結果を、図12に示す。

図12に示すように、実施例1の二硫化モリブデン粒子及び有機金属系錯体粒子の両方を含有する実施例4では、600秒経過後に、有機金属系錯体粒子として使用したジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン（MODTC）（ADEKA社製、サクラループ525）に起因するスラッジが発生して摩擦係数が一時的に増大するが、二硫化モリブデン粒子によって摩擦係数が低下し、スラッジ発生後も、150秒以上の長期間に亘ってスラッジ発生前と同等の低摩擦係数を維持することができ（約20%増）、摩擦係数の時間依存性が良好「○」であることが分かった。

[0160] 一方、有機金属系錯体粒子のみを含有する比較例3では、600秒経過後に、有機金属系錯体粒子として使用したジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン（MODTC）（ADEKA社製、サクラループ525）に起因するスラッジが発生して摩擦係数が増大し、高負荷状態となって試験継続が不可となったため、摩擦係数の時間依存性が不良「×」であった。

符号の説明

- [0161] 1 製造装置
 2 焼成炉
 3 冷却配管

- 4 回収機
- 5 排気口
- 6 開度調整ダンパー
- 7 観察窓
- 8 排風装置
- 9 外部冷却装置

請求の範囲

- [請求項1] 二硫化モリブデンの2 H結晶構造及び3 R結晶構造を有し、
二硫化モリブデンの結晶相中の前記3 R結晶構造の存在比が、10 %以上であり、
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を用いて、解析式 $L = K\lambda / (\beta \cos \theta)$ に基づいて拡張型リートベルト解析によって算出される前記3 R結晶構造の結晶子サイズが1 nm以上150 nm以下である、二硫化モリブデン粒子。
(上記式中、KはXRD光学系(入射側及び検出器側)及びセッティングに依存する装置定数、Lは結晶子の大きさ[m]、 λ は測定X線波長[m]、 β は半価幅[rad]、 θ は回折線のブラッグ角[rad]である。)
- [請求項2] 拡張型リートベルト解析により得られる前記3 R結晶構造が、前記解析式に基づいて算出される結晶子サイズが5 nm以上50 nm以下である結晶子で構成される結晶相からなる、請求項1に記載の二硫化モリブデン粒子。
- [請求項3] 拡張型リートベルト解析により得られる前記2 H結晶構造が、所定の結晶子サイズを有する結晶子で構成される一の結晶相からなり、
前記2 H結晶構造の前記結晶相の結晶子サイズが1 nm以上20 nm以下である、請求項1に記載の二硫化モリブデン粒子。
- [請求項4] 前記XRDから得られるプロファイルを用いて拡張型リートベルト解析により得られる前記2 H結晶構造及び前記3 R結晶構造の結晶相中の存在比が、10 : 90 ~ 90 : 10である、請求項3に記載の二硫化モリブデン粒子。
- [請求項5] 拡張型リートベルト解析により得られる前記2 H結晶構造が、所定の結晶子サイズを有する結晶子で構成される第1結晶相と、前記第1結晶相よりも結晶子サイズが小さい第2結晶相とからなり、

- 前記 2 H 結晶構造の前記第 2 結晶相の結晶子サイズが 1 nm 以上 20 nm 以下である、請求項 1 に記載の二硫化モリブデン粒子。
- [請求項 6] 前記 XRD から得られるプロファイルを用いて拡張型リートベルト解析により得られる前記 2 H 結晶構造の前記第 1 結晶相、前記 3 R 結晶構造、及び前記 2 H 結晶構造の前記第 2 結晶相の結晶相中の存在比が、30～10：10～70：80～15 である、請求項 5 に記載の二硫化モリブデン粒子。
- [請求項 7] 前記二硫化モリブデン粒子が非晶質相を含み、前記二硫化モリブデン粒子の前記非晶質相の存在比が 5 % 以上である、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の二硫化モリブデン粒子。
- [請求項 8] モリブデンの K 吸収端の広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) プロファイルから得られる動径分布関数において、Mo-S に起因するピークの強度 I と Mo-Mo に起因するピーク強度 I' との比 (I/I') が、1.0 より大きい、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の二硫化モリブデン粒子。
- [請求項 9] 動的光散乱法により求められる二硫化モリブデン粒子のメディアン径 D_{50} が 10 nm 以上 1000 nm 以下である、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の二硫化モリブデン粒子。
- [請求項 10] BET 法で測定される、前記二硫化モリブデン粒子の比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の二硫化モリブデン粒子。
- [請求項 11] 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の二硫化モリブデン粒子と、鉱物油、合成油及び部分合成油のうちの 1 種又は複数種で構成される基油と、添加剤と、を含有する潤滑組成物。
- [請求項 12] 前記潤滑組成物の全質量 100 質量% に対して、前記二硫化モリブデン粒子を 0.0001 質量% 以上 10 質量% 以下含有する、請求項 11 に記載の潤滑組成物。
- [請求項 13] 有機金属系錯体粒子を更に含有する、請求項 11 又は 12 に記載の

潤滑組成物。

- [請求項14] 前記潤滑組成物の全質量100質量%に対して、前記有機金属系錯体粒子を0.0001質量%以上10質量%以下含有する、請求項13に記載の潤滑組成物。