



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114682785 B

(45) 授权公告日 2023. 07. 18

(21) 申请号 202210355643.2

(22) 申请日 2022.04.06

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114682785 A

(43) 申请公布日 2022.07.01

(73) 专利权人 郑州大学  
地址 450001 河南省郑州市高新技术开发  
区科学大道100号

(72) 发明人 郝振华 舒永春 何季麟 张瑞华

(74) 专利代理机构 北京卫智易创专利代理事务  
所(普通合伙) 16015  
专利代理师 朱春野

(51) Int. Cl.  
B22F 9/20 (2006.01)  
B22F 1/065 (2022.01)

(56) 对比文件

Zhu Hangyu等. Carbothermic Reduction of MoO<sub>3</sub> for Direct Alloying Process. 《Journal of Iron and Steel Research, International》. 2013, 第51-56页.

审查员 杨明凯

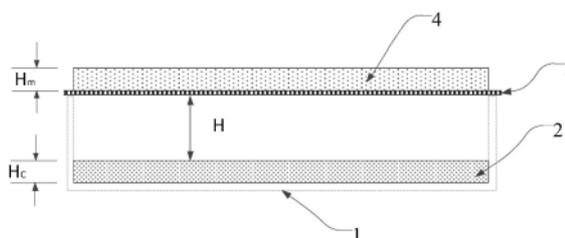
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

## (54) 发明名称

碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法

## (57) 摘要

本发明实施例公开的碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法,包括:在反应容器中铺设用1000目筛网过滤后的活性炭粉至第一厚度,形成活性炭粉料层;在活性炭粉料层上方第一高度的位置设置筛网,并在筛网上铺设三氧化钼粉至第二厚度,形成三氧化钼粉料层;将活性炭粉料层与三氧化钼粉料层设置在惰性气体或真空保护下进行两段式还原,得到金属钼粉;其中,两段式还原包括在600~680℃下的一段还原和在1000~1200℃下的二段还原。在两段还原过程中,活性炭粉中的碳原子向上扩散与上方的三氧化钼反应,将其还原为二氧化钼、进一步还原为金属钼粉,有效防止碳化钼的生成,制得的钼粉粒径小于3 μm,制备工艺安全,成本低,有良好实用价值。



1. 碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法,其特征在于,包括:

在反应容器中铺设用1000目筛网过筛后的活性炭粉至第一厚度,形成厚度为10mm的活性炭粉料层;所述活性炭粉的平均粒度为5~100nm,纯度不小于99%;

在所述活性炭粉料层上方第一高度的位置设置筛网,并在所述筛网上铺设三氧化钼粉至第二厚度,形成厚度为10~30mm的三氧化钼粉料层;所述第一高度不大于10mm;所述三氧化钼粉的平均粒径为5~10 $\mu$ m,纯度不小于99.9%;

将所述活性炭粉料层与所述三氧化钼粉料层设置在惰性气体或真空保护下进行两段式还原,得到金属钼粉;

其中,所述两段式还原包括在第一还原温度600~680 $^{\circ}$ C下的一段还原和在第二还原温度1000~1200 $^{\circ}$ C下的二段还原。

2. 根据权利要求1所述的碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法,其特征在于,所述一段还原的时间设定为2~4h。

3. 根据权利要求1所述的碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法,其特征在于,所述二段还原的时间设定为2~4h。

4. 根据权利要求1所述的碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法,其特征在于,所述反应容器为长方形氧化铝坩埚。

5. 金属钼粉,其特征在于,所述金属钼粉形貌近似球形,由权利要求1~4任一项所述的碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法制备得到。

## 碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法

### 技术领域

[0001] 本申请属于难熔金属粉体材料技术领域,具体涉及碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法。

### 背景技术

[0002] 钼是一种代表性的难熔金属,具有熔点高、耐磨性好、耐腐蚀性好、导热性高等诸多优异性能。基于这些优异的性能,钼及钼合金材料已广泛应用于航天航空、原子能工业、化工冶金、机械制造、玻璃纤维和电子工业等众多领域。

[0003] 钼粉是钼及钼合金材料制备的主要原料,钼粉的优劣直接决定了钼材料性能的优劣。钼粉的制备技术与钼粉的质量息息相关,所以钼粉的制备一直是发展钼冶金工业的重点。

[0004] 目前工业制备钼粉的主要方法是两步氢还原 $\text{MoO}_3$ 法,该方法是在 $600^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 将商业高纯 $\text{MoO}_3$ 还原制备出 $\text{MoO}_2$ ,然后在 $850^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ 将 $\text{MoO}_2$ 继续还原为钼粉。然而,氢还原法存在着制备的钼粉粒度较粗、操作安全性低、氢气回收等技术问题。

[0005] 碳作为制备一些金属粉末的还原剂已得到了成熟的应用。碳还原制备钼粉也有很多的优点:第一,碳还原过程中不会产生 $\text{Mo-O-H}$ 气态中间相,所以制备出的钼粉粒径更细;第二,碳与氧化钼反应产物是 $\text{CO}$ 和 $\text{CO}_2$ 气体,这些气体产物很容易与固体反应产物分离;第三,与氢气相比碳粉价格更低廉,操作也更加安全。近年来,虽然有科研人员用碳代替氢气作为还原剂制备钼粉,但都是简单的将碳粉和 $\text{MoO}_3$ 粉末机械混合进行还原。但这种方式难把控碳的添加量,碳粉不足则还原程度不高;碳粉过量则容易生成碳化钼,对钼粉的纯度有很大的影响。

### 发明内容

[0006] 有鉴于此,一方面,一些实施例公开的技术方案是碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法,该包括:

[0007] 在反应容器中铺设用1000目筛网过筛后的活性炭粉至第一厚度,形成活性炭粉料层;

[0008] 在活性炭粉料层上方第一高度的位置设置筛网,并在筛网上铺设三氧化钼粉至第二厚度,形成三氧化钼粉料层;

[0009] 将活性炭粉料层与三氧化钼粉料层设置在惰性气体或真空保护下进行两段式还原,得到金属钼粉;

[0010] 其中,两段式还原包括在第一还原温度 $600\sim 680^\circ\text{C}$ 下的一段还原和在第二还原温度 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 下的二段还原。

[0011] 进一步,一些实施例公开的碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法,活性炭粉的平均粒度为 $5\sim 100\text{nm}$ ,纯度不小于99%。

[0012] 一些实施例公开的碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法,活性炭粉料层的厚度

为10mm。

[0013] 一些实施例公开的碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法,三氧化钼粉的平均粒径为5~10 $\mu\text{m}$ ,纯度不小于99.9%。

[0014] 一些实施例公开的碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法,三氧化钼粉料层的厚度为10~30mm。

[0015] 一些实施例公开的碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法,一段还原的时间设定为2~4h。

[0016] 一些实施例公开的碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法,二段还原的时间设定为2~4h。

[0017] 一些实施例公开的碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法,第一高度不大于10mm。

[0018] 一些实施例公开的碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法,反应容器为长方形氧化铝坩埚。

[0019] 另一方面,一些实施例公开了金属钼粉,由碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法制备得到,得到的金属钼粉形貌近似球形。

[0020] 本申请实施例公开的碳非接触还原三氧化钼制备金属钼粉的方法,将活性炭粉放置在三氧化钼粉的下方,在真空或惰性气氛保护下还原过程中,活性炭粉中的碳原子向上扩散与上方的三氧化钼反应,将其还原为二氧化钼、进一步还原为金属钼粉,有效防止碳化钼生成,制得的钼粉粒径可小于3 $\mu\text{m}$ ,制备工艺安全,成本低,有良好实用价值。

#### 附图说明

[0021] 图1实施例1料层设置示意图;

[0022] 图2实施例1金属钼粉XRD图;

[0023] 图3实施例1金属钼粉SEM图。

[0024] 附图标记

[0025]	1 反应容器	2 活性炭粉料层
[0026]	3 筛网	4 三氧化钼粉料层
[0027]	H 第一高度	H <sub>m</sub> 三氧化钼粉料层厚度
[0028]	H <sub>c</sub> 活性炭粉料层厚度	

#### 具体实施方式

[0029] 在这里专用的词“实施例”,作为“示例性”所说明的任何实施例不必解释为优于或好于其它实施例。本申请实施例中性能指标测试,除非特别说明,采用本领域常规试验方法。应理解,本申请中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本申请公开的内容。

[0030] 除非另有说明,否则本文使用的技术和科学术语具有本申请所属技术领域的普通技术人员通常理解的含义;作为本申请中其它未特别注明的试验方法和技术手段均指本领域内普通技术人员通常采用的实验方法和技术手段。

[0031] 本文所用的术语“基本”和“大约”用于描述小的波动。例如,它们可以是指小于或

等于±5%，如小于或等于±2%，如小于或等于±1%，如小于或等于±0.5%，如小于或等于±0.2%，如小于或等于±0.1%，如小于或等于±0.05%。在本文中以范围格式表示或呈现的数值数据，仅为方便和简要起见使用，因此应灵活解释为不仅包括作为该范围的界限明确列举的数值，还包括该范围内包含的所有独立的数值或子范围。例如，“1~5%”的数值范围应被解释为不仅包括1%至5%的明确列举的值，还包括在所示范围内的独立值和子范围。因此，在这一数值范围中包括独立值，如2%、3.5%和4%，和子范围，如1%~3%、2%~4%和3%~5%等。这一原理同样适用于仅列举一个数值的范围。此外，无论该范围的宽度或所述特征如何，这样的解释都适用。

[0032] 在本文中，包括权利要求书中，连接词，如“包含”、“包括”、“带有”、“具有”、“含有”、“涉及”、“容纳”等被理解为是开放性的，即是指“包括但不限于”。只有连接词“由……构成”和“由……组成”是封闭连接词。

[0033] 为了更好的说明本申请内容，在下文的具体实施例中给出了众多的具体细节。本领域技术人员应当理解，没有某些具体细节，本申请同样可以实施。在实施例中，对于本领域技术人员熟知的一些方法、手段、仪器、设备等未作详细描述，以便凸显本申请的主旨。

[0034] 在不冲突的前提下，本申请实施例公开的技术特征可以任意组合，得到的技术方案属于本申请实施例公开的内容。

[0035] 在一些实施方式中，碳非接触还原三氧化钼制备钼粉的方法，该包括：

[0036] 在反应容器中铺设用1000目筛网过筛后的活性炭粉至第一厚度，形成活性炭粉料层；一般地，首先将活性炭原料进行过筛处理，提高了活性炭的纯度，避免了其他杂质元素对还原效果的影响，同时提高活性炭粉末的疏松度，有利于提高还原效率；

[0037] 在活性炭粉料层上方第一高度的位置设置筛网，并在筛网上铺设三氧化钼粉至第二厚度，形成三氧化钼粉料层；一般地，利用筛网将活性炭粉原料与三氧化钼粉原料相互隔离，有利于控制活性炭将三氧化钼均匀还原，且控制最终产物中的碳含量，防止生成碳化钼；设置在三氧化钼粉料层下方的活性炭在受热后分子结构会发生变化，产生的碳原子形成由下至上的浓度差，碳原子向上方扩散至三氧化钼粉料层中，与三氧化钼相互接触，在第一还原温度、第二还原温度下发生氧化还原反应；由于扩散至三氧化钼粉料层中的碳原子相对比例小，迅速与三氧化钼发生反应，有效防止碳的累积，防止碳化钼的生成；

[0038] 将活性炭粉料层与三氧化钼粉料层设置在惰性气体或真空保护下进行两段式还原，得到金属钼粉；

[0039] 其中，两段式还原包括在第一还原温度600~680℃下的一段还原和在第二还原温度1000~1200℃下的二段还原。一般地，三氧化钼在第一还原温度下与活性炭反应生成二氧化钼，在第一还原温度下保温至转化完全后，继续升温至第二还原温度，二氧化钼在第二还原温度下继续与活性炭反应生成金属钼和碳氧化物，生成的金属钼粉粒度较细。

[0040] 作为可选实施例，活性炭粉的平均粒度为5~100nm，纯度不小于99%，粒度在5~100nm之间的活性炭粉的分散性良好，有利于制备的粒度较细的金属钼粉。

[0041] 作为可选实施例，活性炭粉料层的厚度为10mm。

[0042] 作为可选实施例，三氧化钼粉的平均粒径为5~10μm，纯度不小于99.9%。

[0043] 作为可选实施例，三氧化钼粉料层的厚度为10~30mm。一般地，三氧化钼粉料层厚度在10~30mm之间有利于还原过程中产生的一氧化碳、二氧化碳气体逸出，促进还原反应

过程进行。

[0044] 作为可选实施例,一段还原的时间设定为2~4h。一般地,三氧化钼与活性炭在第一还原温度下发生一段还原反应,反应持续进行2~4小时能够将三氧化钼完全转化为二氧化钼;通常可以以程序升温的方式将反应温度升温至第一还原温度600~680℃之间,升温速率控制为5℃/min~10℃/min。

[0045] 作为可选实施例,二段还原的时间设定为2~4h。一般地,二氧化钼与活性炭在第二还原温度下发生二段还原反应,反应持续进行2~4小时能够将二氧化钼完全转化为金属钼;通常可以以程序升温的方式将反应温度升温至第二还原温度1100~1200℃之间,升温速率控制为5~10℃/min。

[0046] 一般地,活性炭粉料层与设置在其上方的三氧化钼粉料层间隔第一高度的距离,相互隔离,通过调整第一高度的大小可以控制活性炭还原剂的浓度,同时不影响对三氧化钼的还原效率。活性炭粉料受热后,分子内能增加,活性炭分子结构会发生断裂、裂解和裂化行为。同时,碳原子的热运动加剧,在第一高度之间形成了下高上低的碳浓度差。根据菲克扩散定律,在一个空间内,碳原子总是从浓度高的地方向浓度低的地方扩散。而扩散的体积越大,空间中碳原子的浓度就越低。所以在活性炭粉用量和还原温度不变的条件下,第一高度的距离越小,坩埚中剩余空间的体积越小,碳原子扩散的体积就越小,到达 $\text{MoO}_3$ 下方的碳原子浓度就相应越高。反之,第一高度越大,碳原子浓度就越低。但是,第一高度过大会导致碳浓度过低而导致 $\text{MoO}_3$ 的还原不够充分。作为可选实施例,第一高度设置为不大于10mm。

[0047] 作为可选实施例,反应容器为长方形氧化铝坩埚。

[0048] 作为可选实施例,筛网的目数为1000目。

[0049] 以下结合实施例对技术细节做进一步示例性说明。

[0050] 实施例1

[0051] 本实施例1中,碳以非接触方式还原三氧化钼制备金属钼粉,具体包括:

[0052] (1) 用1000目筛网过筛后的活性炭粉30g铺设在反应容器长方形氧化铝坩埚底部,形成厚度均匀的活性炭粉料层;

[0053] (2) 在氧化铝坩埚上放置尺寸略大的筛网,并将200g、平均粒度为 $7.5\mu\text{m}$ 的三氧化钼粉平铺在筛网上,得到厚度均匀的三氧化钼粉料层,其厚度为20mm;

[0054] (3) 将铺好活性炭粉料层与三氧化钼粉料层的氧化铝坩埚放入还原炉中,还原炉中通入Ar气氛保护,进行两段式还原,一段还原温度设定为650℃,保温时间2h,升温速率为5℃/min;二段还原温度设定为1150℃,保温时间2h,升温速率为5℃/min。二段还原后得到金属钼粉。

[0055] 如图1所示,活性炭粉设置在反应容器1氧化铝坩埚底部,形成活性炭粉料层2,活性炭粉料层2的厚度为 $H_c$ ,筛网3设置在反应容器1上方,放置在氧化铝坩埚的侧壁上,在筛网3上铺设有均匀的三氧化钼粉料层4,三氧化钼粉料层4的厚度为 $H_m$ ,活性炭粉料层2与筛网3之间的距离为第一高度 $H$ 。其中, $H_c$ 是指活性炭粉料层2上下表面之间的距离, $H_m$ 是三氧化钼粉料层4上下表面之间的距离, $H$ 是指筛网3与活性炭粉料层2上表面之间的距离。

[0056] 如图2的XRD衍射图所示,本实施例1得到的产物为金属钼粉。

[0057] 如图3所示,本实施例1得到的金属钼粉颗粒均匀,平均粒径为 $2.5\mu\text{m}$ 左右,金属颗粒整体形貌近似球形。

[0058] 实施例2

[0059] 本实施例2中,碳以非接触方式还原三氧化钼制备金属钼粉,具体包括:

[0060] (1)用1000目筛网过筛后的活性炭粉60g铺设在反应容器长方形氧化铝坩埚底部,形成厚度均匀的活性炭粉料层;

[0061] (2)在氧化铝坩埚上放置尺寸略大的筛网,并将300g、平均粒度为10 $\mu$ m的三氧化钼粉平铺在筛网上,得到厚度均匀的三氧化钼粉料层,其厚度为30mm;

[0062] (3)将铺好活性炭粉料层与三氧化钼粉料层的氧化铝坩埚放入还原炉中,还原炉中通入Ar气氛保护,进行两段式还原,一段还原温度设定为680 $^{\circ}$ C,保温时间3h,升温速率为5 $^{\circ}$ C/min;二段还原温度设定为1100 $^{\circ}$ C,保温时间3h,升温速率为5 $^{\circ}$ C/min。二段还原后得到金属钼粉。

[0063] 本实施例2得到的金属钼粉颗粒均匀,平均粒径为3 $\mu$ m左右,金属颗粒整体形貌近似球形。

[0064] 实施例3

[0065] 本实施例3中,碳以非接触方式还原三氧化钼制备金属钼粉,具体包括:

[0066] (1)用1000目筛网过筛后的活性炭粉10g铺设在反应容器长方形氧化铝坩埚底部,形成厚度均匀的活性炭粉料层;

[0067] (2)在氧化铝坩埚上放置尺寸略大的筛网,并将150g、平均粒度为10 $\mu$ m的三氧化钼粉平铺在筛网上,得到厚度均匀的三氧化钼粉料层,其厚度为10mm;

[0068] (3)将铺好活性炭粉料层与三氧化钼粉料层的氧化铝坩埚放入还原炉中,还原炉中通入Ar气氛保护,进行两段式还原,一段还原温度设定为680 $^{\circ}$ C,保温时间2h,升温速率为8 $^{\circ}$ C/min;二段还原温度设定为1100 $^{\circ}$ C,保温时间2h,升温速率为5 $^{\circ}$ C/min。二段还原后得到金属钼粉。

[0069] 本实施例3得到的金属钼粉颗粒均匀,平均粒径为2 $\mu$ m左右,金属颗粒整体形貌近似球形。

[0070] 本申请实施例公开的碳非接触还原三氧化钼制备金属钼粉的方法,将活性炭粉放置在三氧化钼粉的下方,在真空或惰性气氛保护下还原过程中,活性炭粉中的碳原子向上扩散与上方的三氧化钼反应,将其还原为二氧化钼、进一步还原为金属钼粉,有效防止碳化钼的生成,制得的钼粉粒径小于3 $\mu$ m,制备工艺安全,成本低,有良好实用价值。

[0071] 本申请公开的技术方案和实施例中公开的技术细节,仅是示例性说明本申请的发明构思,并不构成对本申请技术方案的限定,凡是对本申请公开的技术细节所做的常规改变、替换或组合等,都与本申请具有相同的发明构思,都在本申请权利要求的保护范围之内。

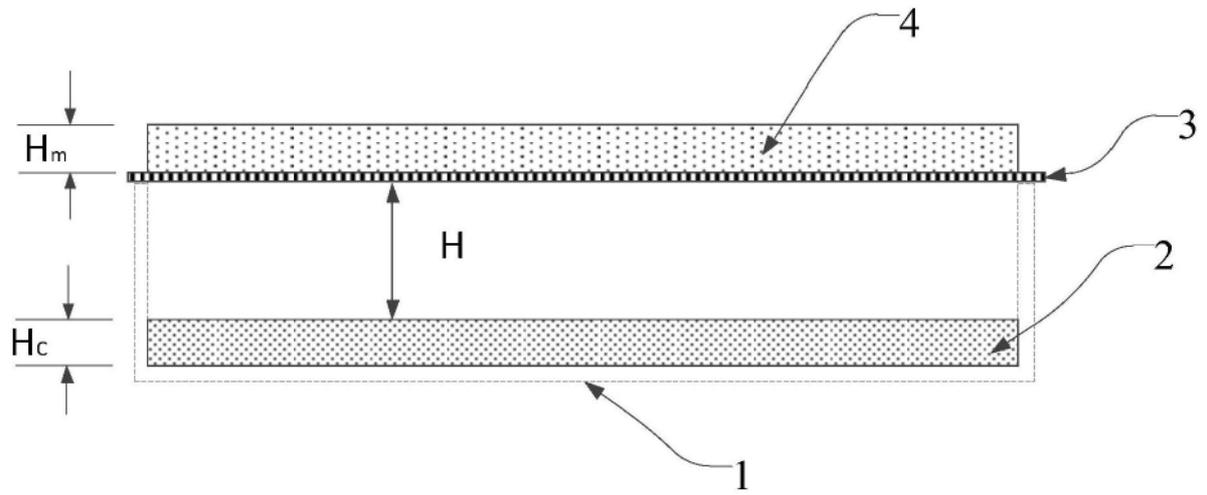


图1

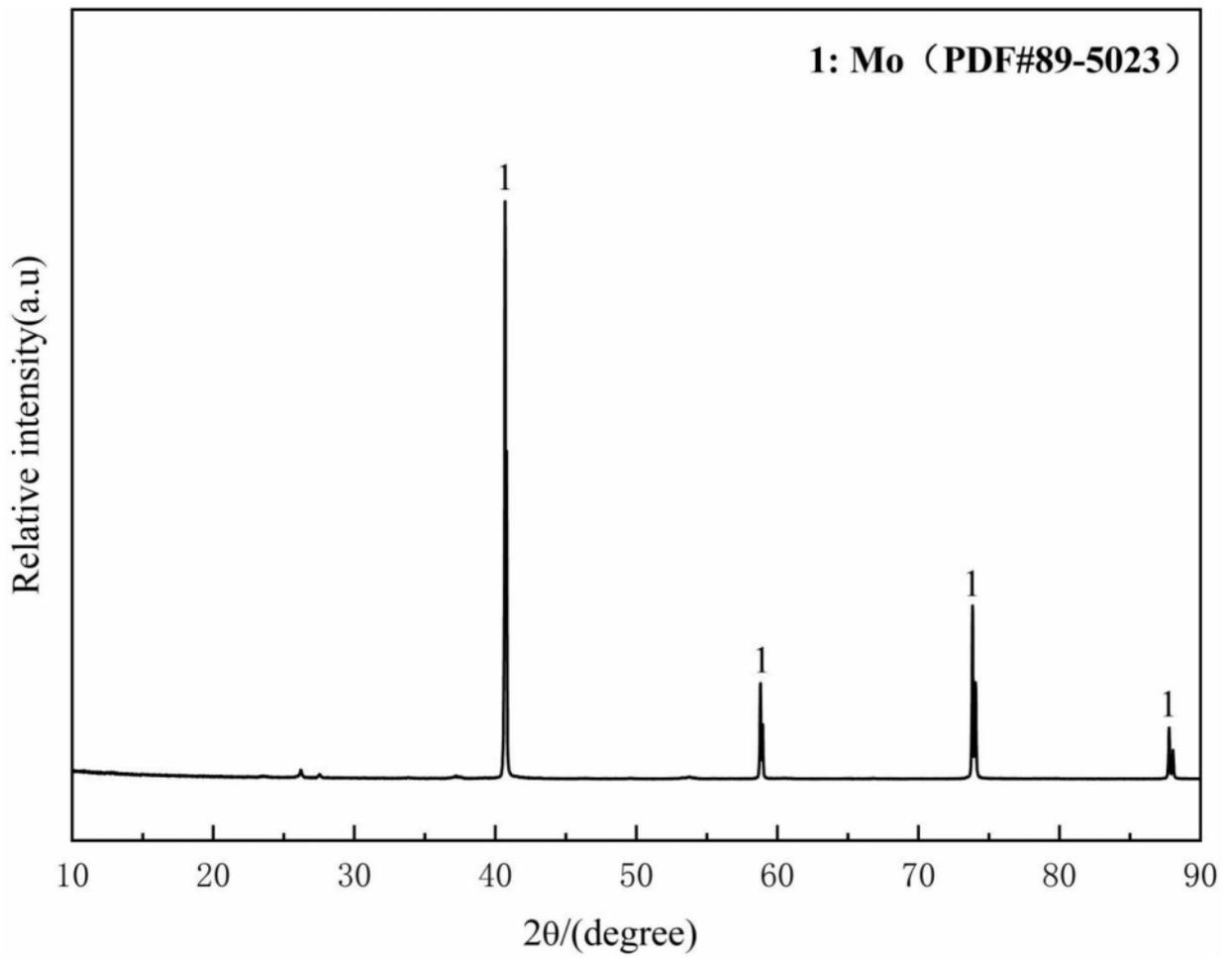


图2

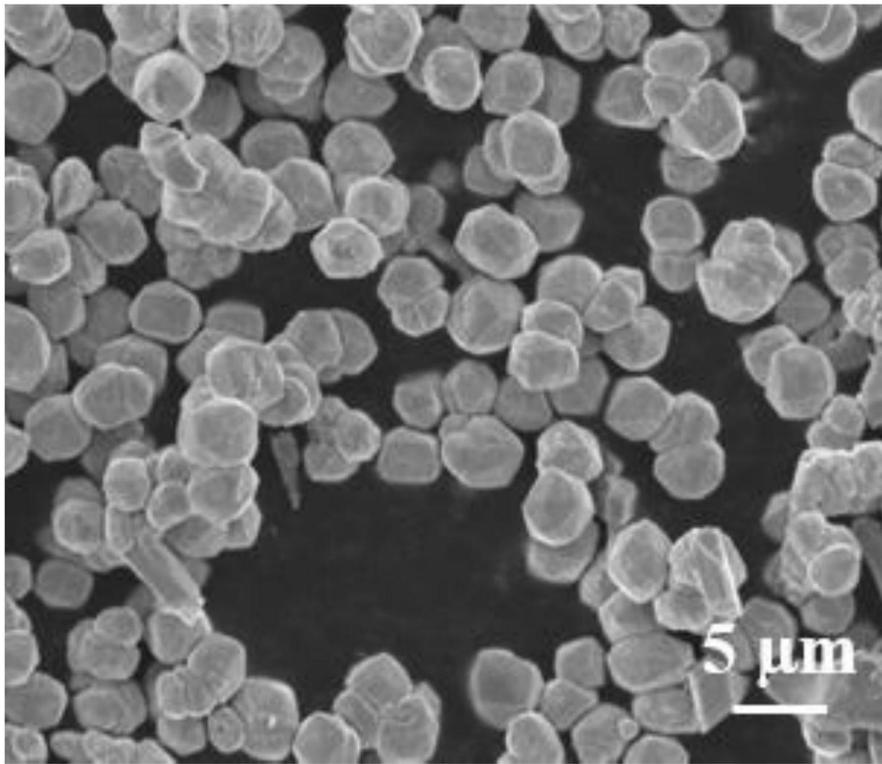


图3