

# 超细钼粉制备技术的研究现状与进展

杜胜敏<sup>1,2</sup>, 王庆相<sup>3</sup>, 张石明<sup>1</sup>, 王瑞芳<sup>2</sup>, 车玉思<sup>1,2</sup>, 何季麟<sup>1,2</sup>

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

(2. 郑州大学 中原关键金属实验室, 河南 郑州 450001)

(3. 西安欧中材料科技有限公司, 陕西 西安 710018)

**摘 要:** 金属钼因低的热膨胀系数、高温强度、高弹性模量等特性, 广泛用于航空航天、军工、石油化工以及核工业等尖端行业, 是推动高科技领域发展不可或缺的材料。钼粉作为钼制品的基础原料, 其物化性质与钼制品的性能密切相关。相比于普通钼粉, 超细钼粉具有更大的比表面积、更高的活性以及更低的烧结温度。目前制备超细钼粉的方法主要有热还原法和热分解法, 热还原法通过调整还原工艺达到阻止晶粒长大的目的; 而热分解法的发展主要涉及到装备的升级改造与工艺的优化完善。本文着眼于超细钼粉的制备工艺、反应机理以及产物状态, 重点分析了典型工艺的发展历程和技术特点, 总结了超细钼粉制备技术的研究现状与进展, 提出当前技术工艺所面临的问题以及未来的研究方向, 以期超细钼粉制备工艺的发展与工业化应用提供思路。

**关键词:** 超细钼粉; 钼制品; 热还原法; 热分解法

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>12

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2024)01-0270-11

钼作为难熔金属应用于高温结构材料和功能材料领域<sup>[1-6]</sup>, 被加拿大、日本与中国列入关键战略性矿产资源。钼产业的发展与军事、钢铁工业密切相关<sup>[7]</sup>, 一战期间钨供应短缺, 钼作为钨的替代品在军工领域初露锋芒。战争结束后, 研究者们开始探索钼在民用工业上的应用, 钼作为结构材料逐渐走向工业舞台。我国钼工业起步较晚, 1954 年才制备出第一根钼丝<sup>[8]</sup>。钼产品出口品种主要是钼精矿、钼焙砂、钼铁等矿产品和炉料产品<sup>[9]</sup>, 高端应用技术水平仍与西方国家有一定差距。作为全世界钼资源最丰富的国家, 对优势钼资源合理地开发和利用, 不仅能极大地促进中国钼工业的发展, 作为关键金属矿产, 还具有极高的军事战略与国家安全意义。

钼元素最早发现于钼辉矿中<sup>[7]</sup>, 1781 年, Hjelm<sup>[8]</sup>用碳还原氧化钼得到了金属钼。在后来长达一个多世纪的钼冶炼历程里, 研究者们陆续报道了氢还原法<sup>[10]</sup>、金属还原法<sup>[11]</sup>和碳热还原法<sup>[12]</sup>。工业上通常采用氢还原法制备钼粉, 该技术的工艺参数包括氢气流量、料层厚度、反应温度和保温时间等。在氢还原过程中产物主要受到假晶转变机制(pseudomorphic transformation, PT)和气相传输机制(chemical vapor transport, CVT)的影响, 通过改变工艺参数能够实现上述 2 种机制的调控,

但是难以控制钼颗粒的形核、长大过程得到超细粉体; 金属还原法如镁热还原法、铝热还原法, 金属作为还原剂与物料反应的同时, 释放大量热量, 使得反应条件难以控制。此外, 钼粉颗粒不仅受工艺参数的影响, 还受到原料状态的影响; 碳热还原法是最早用来制备金属钼的工艺, 但是在还原过程中容易生成碳化钼, 并且以碳作还原剂在后期难以去除, 产物纯度较低。由于工艺水平的限制, 大部分方法生产的钼粉粒度都在微米级以上。随着生产钼制品的粉末冶金工艺的发展, 钼粉粒度对钼制品微观结构以及性能的影响引起了广泛的重视<sup>[13]</sup>, 钼粉制备的研究重点逐渐向超细、形貌可控等方面转移。

因无法统一标准, 本文将 3  $\mu\text{m}$  以下的钼粉统称为超细钼粉。尽管我国钼工业的发展已取得长足的进步, 但是当前关于超细钼粉的研究仍处于起步阶段, 在生产与应用方面存在很大的发展潜力与探索空间。目前, 制备超细钼粉的方法主要有热还原法和热分解法, 本文综述了这 2 种超细钼粉制备工艺的研究现状与进展, 详细介绍了各类工艺与装备的特点, 进一步探讨了当前所面临的问题与挑战, 期望对以后超细钼粉制备的研究工作以及工业化应用提供参考和思路。

收稿日期: 2023-01-19

基金项目: 国家自然科学基金(52274357)

作者简介: 杜胜敏, 女, 1998 年生, 硕士生, 郑州大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001, E-mail: dsm3877@gs.zzu.edu.cn

## 1 热分解法

$\text{Mo}(\text{CO})_6$  在高温下易升华、分解, 是制备纳米钼粉与钼沉积薄膜的理想原料<sup>[14-15]</sup>。用羰基法制备钼粉反应如方程(1)所示,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  在高温下分解为  $\text{Mo}$  和  $\text{CO}$ , 分解过程中一般由  $\text{Ar}$ 、 $\text{N}_2$  等惰性气体作为载气将蒸发态的  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  带入热解室中分解, 分解后的气体进入冷却室中快速冷却, 最终得到颗粒均匀的超细粉体。



1930 年, Aston<sup>[16]</sup>提出用羰基热解法制备金属钼; 1952 年, Volkov 等人<sup>[17]</sup>开始了大量的研究工作, 在 1955 年成功制备出了超细钼粉。实验以  $\text{H}_2$  为载气将  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  带到 350~400 °C 的反应器中热解, 冷却后得到平均粒度为 2~4  $\mu\text{m}$  的超细粉体。Shin 等<sup>[18]</sup>以  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$  为前驱体, 采用激光诱导金属羰基蒸气击穿方法制备了粒度细小复合粉末。Belotier<sup>[17]</sup>研究了不同载气气氛下  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  热解产物的成分组成, 证明了载气的成分不同, 热解后粉体中碳含量也有所不同; 同时, 在氮-氧混合气氛中, 氧气含量从 0.35% 升至 2.2%, 所得钼粉的碳含量将从 0.95% 降至 0.27%, 研究发现在弱氧化性气氛中热解  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  能有效降低产物的碳含量。

程起林等<sup>[19]</sup>利用微波等离子装置, 以  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  为原料一步制得了平均粒径在 50 nm 以下的球形纳米钼粉。与前人羰基法制备钼粉的研究相比, 以高温等离子体为热源对物料进行加热, 在处于高度电离状态的等离子体作用下, 物料受热更均匀、反应条件可控且不易产生其他副产品。随着对  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  制备纳米钼粉研究的不断深入, 等离子气相蒸发法在制备高品质超细钼粉的重要性越来越突出。由于设备复杂、生产成本低及产率低等问题, 该方法只适合用来制备传统工艺无法得到的高品质粉体, 很难用于大规模的工业化生产<sup>[20-22]</sup>。目前, 只有直流电弧等离子气相蒸发法实现了批量制粉, 其他微波等离子技术还处于待完善阶段<sup>[23]</sup>。

## 2 热还原法

### 2.1 氢还原法

氢还原法是目前钼粉制备的主流工艺, 该方法对设备要求低且得到的粉体纯度高, 已成熟用于大规模工业化生产<sup>[24]</sup>。由于还原温度高且还原时间长等问题, 传统氢还原法制备出钼粉大多在微米级以上, 欲将氢还原法用于超细钼粉的制备并实现工业化生产仍任重而道远。2021 年, Mai 等人<sup>[25]</sup>提出了

一种新的短流程钼粉制备工艺, 该工艺改变了氢气与水蒸气的流动方向, 由传统的顶部逆向扩散变为从下至上的同向流通, 及时排出还原过程中产生的水蒸气, 缩短了反应界面与水蒸气的接触时间, 减轻了因 CVT 机制导致的晶粒长大现象。与传统氢还原法<sup>[26]</sup>相比, 得到的钼粉尺寸更小、粒度分布更均匀, 当氢气流量为 600 mL/min 时, 钼粉粒径仅为 1.89  $\mu\text{m}$ 。

Zhang 等人<sup>[27]</sup>提出在氢气还原  $\text{MoO}_2$  的过程中加入少量钼核有助于钼原子的分散成核, 实验研究了钼核的大小、加入量和反应温度对钼颗粒生长的影响规律。结果表明添加粒径为 2.03  $\mu\text{m}$  左右的钼核, 可以制备出 2.11~3.25  $\mu\text{m}$  的钼粉; 加入 170 nm 左右的超细钼核, 可以得到 0.28~0.88  $\mu\text{m}$  的钼粉。加入的钼核尺寸越小, 还原得到的钼粉粒径也越小; 核的加入量越多, 反应所需的温度越低。Liu 等人<sup>[28]</sup>以副钼酸铵 (APM) 为原料, 采用射频氢等离子体一步还原法在极短时间内快速合成了球形纳米钼粉, 实验装置如图 1 所示。

该方法集成了传统氢还原法与热等离子技术的优点, 与常规的方法相比, 射频等离子体反应气氛清洁、能量更高且无电极污染<sup>[29-30]</sup>, 得到的粉体颗粒细小且分散均匀。往射频等离子体中通入  $\text{H}_2$ , APM 粉末与激发态的高能氢粒子相接触, 迅速气化的同时被还原为平均粒度约为 30 nm 的球形钼粉。研究发现提高氢气浓度有利于促进钼粉的形核, 降低钼纳米颗粒的粒径。APM 转化为  $\text{Mo}$  的过程中, 物理相变和化学反应同时发生, 反应方程如式(2)~(5)所示:

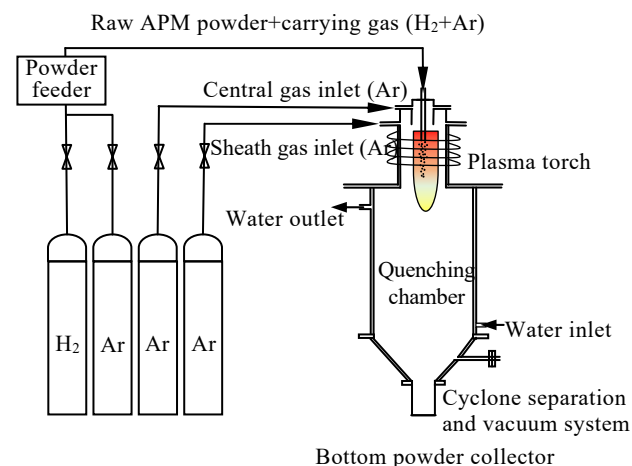
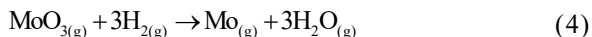
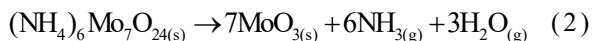


图 1 射频氢等离子体一步还原法装置图

Fig.1 Diagram of one step reduction method by radio frequency hydrogen plasma<sup>[28]</sup>



## 2.2 蒸气还原法

2007 年, 朱骏等人<sup>[31]</sup>在 950 °C 下用氢气还原蒸发态  $\text{TaCl}_5$ 、 $\text{NbCl}_5$  成功制备出了平均粒径在 30~40 nm 的 Ta 与 Nb, 实验装置如图 2 所示。该工艺原料易得、设备简单且能耗低, 有望成为大规模制备超细粉体的工业方法。由于  $\text{MoCl}_5$  在适当温度下可以升华并且易被氢气还原为金属钼, 该方法也适用于制备超细钼粉。

Morooka 等人<sup>[32]</sup>在 1200 °C 用氢气还原  $\text{MoCl}_4$  成功制备出了粒度在 6~10 nm 的 Mo。Lamprey 和 Ripley<sup>[33]</sup>以 Ar 为载气将加热后的  $\text{MoCl}_4$  气体代入反应区与  $\text{H}_2$  反应, 得到了平均粒径为 0.01~0.1  $\mu\text{m}$  的超细粉体。研究发现随着预热温度的升高, 产物粒径逐渐降低, 氯杂质含量也有所降低。

利用  $\text{MoO}_3$  在高温下易升华的性质, Koji 等人<sup>[34]</sup>首次用氢还原蒸发态  $\text{MoO}_3$  制备出了粒径在 80 nm 以下的金属钼粉, 装置如图 3 所示。研究发现, 原料粒度越大, 得到的钼粉颗粒越大<sup>[35]</sup>。与固相反应相比<sup>[36]</sup>, 气相反应是在气相中形核、结晶和长大, 因此所得粉体粒度极为细小。此外, 升华  $\text{MoO}_3$  的颗粒尺寸小, 表面活性大, 需要的能量低, 因此在较低的温度下就能被还原完全<sup>[37-38]</sup>, 还原温度的降低一定程度上也避免了钼粉颗粒的持续长大。实验发现, 混合气体温度( $T_M$ )对粉体的粒度影响显著, 混合气体温度越高, 钼粉的粒度越小, 而反应温度( $T_R$ )对产物的影响作用较弱<sup>[34]</sup>。

赵新瑞等人<sup>[39]</sup>研究了升华温度以及物料面积对  $\text{MoO}_3$  升华率的影响, 并通过热力学计算为氢气还原蒸发态  $\text{MoO}_3$  制备钼粉提供了可行的理论依据。2016 年, Wang 等人<sup>[40]</sup>将工业级  $\text{MoO}_3$  升华冷凝得到超细亚稳单斜三氧化钼 ( $\beta\text{-MoO}_3$ ) 粉体, 反应原理如式 (6):

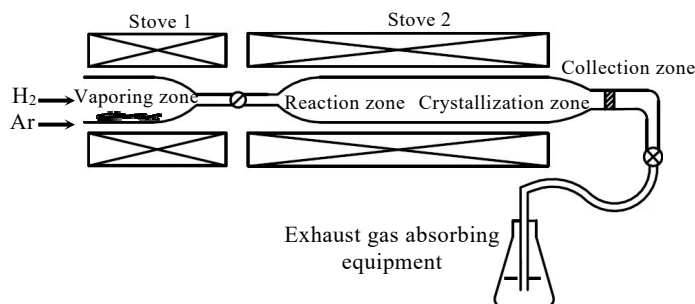


图 2 氢还原反应装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of hydrogen reduction reaction plant<sup>[31]</sup>

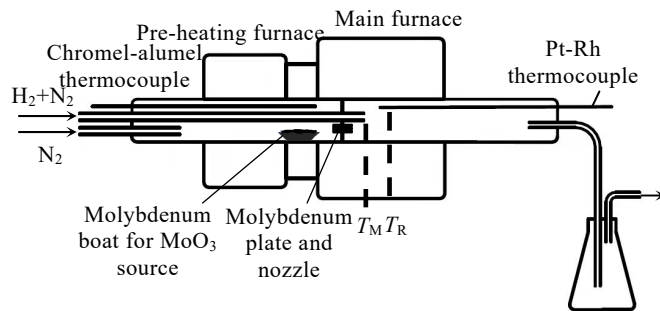
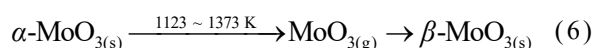


图 3 氢还原蒸发态  $\text{MoO}_3$  装置图

Fig.3 Experimental setup of hydrogen reduction in gaseous  $\text{MoO}_3$ <sup>[34]</sup>



在前人 Koji<sup>[34]</sup>的研究基础上, Wang 等人<sup>[41]</sup>简化了实验装置, 如图 4 所示, 将还原温区由两段改成了一段, 1050 °C 下用氢气直接还原蒸发态  $\text{MoO}_3$  得到了粒径在 100 nm 以下的高纯度超细钼粉。为了探索氢气浓度对产物状态的影响, 实验通过改变  $\text{H}_2$  与 Ar 的流量以控制  $\text{H}_2$  与气态  $\text{MoO}_3$  的反应摩尔比, 在低的氢气浓度下得到了六边形片状  $\text{MoO}_2$  单晶和 Mo 多晶的混合物, 增加  $\text{H}_2$  浓度能够降低  $\text{MoO}_2$  的含量, Mo 颗粒的尺寸也明显降低。研究发现, 还原过程中氢气浓度对成核率有明显的影响, 并且成核率越高, Mo 颗粒尺寸越小。

在氢气还原蒸发态钼化物制备超细粉体的研究中, 粉体常常出现相互粘结长大的现象<sup>[42-43]</sup>, 因此制备出粒度均匀、颗粒分散的颗粒是当前蒸气还原法需要攻克的难题。另外, 混合气体的温度是影响蒸气还原法合成钼粉的重要因素, 保证混合气体进入反应体系前的温度是合成超细钼粉的关键。

## 2.3 熔盐辅助法

在粉体制备过程中加入 NaCl 可以有效抑制初生颗粒之间的相互接触, 达到分散晶粒、阻止晶粒继续长大的目的。Wang 等人<sup>[44]</sup>以 NaCl 为分散剂, 在 400~460 °C 条件下制备出了均匀分散、粒径在 80~150 nm

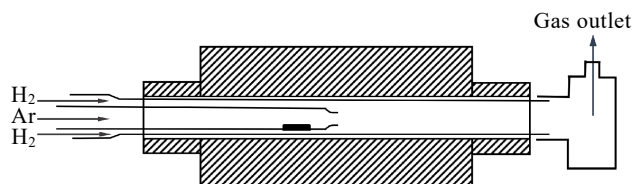


图 4 氢还原气态  $\text{MoO}_3$  实验装置图

Fig.4 Experimental setup of hydrogen reduction in gaseous  $\text{MoO}_3$ <sup>[41]</sup>



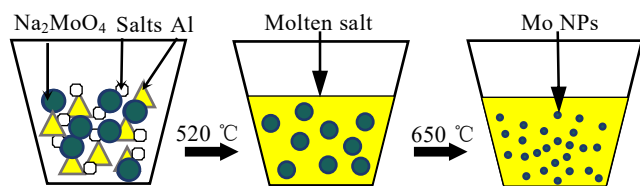
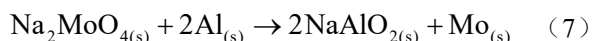


图 5 低温熔盐还原法示意图

Fig.5 Schematic diagram of low temperature molten salt reduction<sup>[45]</sup>

的镍粉。Huang 等人<sup>[45]</sup>开发了一种新型的低温熔盐辅助铝还原技术, 还原示意图如图 5 所示, 反应机理如式 (7):



将 NaCl、KCl、NaF 按照一定的配比与原料  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 、Al 进行混合, 深入研究了反应介质对产物组成成分与尺寸的影响。与 NaCl-KCl、NaCl-NaF 以及不含盐的反应体系相比, NaCl-KCl-NaF 三元盐 (KCl-NaF 与  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  相互作用也能生成 NaCl-KCl-NaF 三元盐) 对低温 Mo 形成的促进作用最佳。在熔盐辅助还原 Mo 的过程中, 溶解-沉淀机制起主导作用。 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  与介质盐相互作用形成低熔点的液态盐, Al 微溶于液态盐介质中与液体  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  均匀混合, 使得反应速率大大增加。当盐与反应物的质量比为 1:1 时, 在 650 °C 下还原 2 h, 能够得到尺寸约为 46 nm 的纯相 Mo。

2018 年, Sun 等人<sup>[46]</sup>研究了熔盐辅助氢还原  $\text{MoO}_2$  过程中盐对 Mo 晶体形核、生长和形状控制的影响。研究发现, 与不添加氯盐的反应条件相比, 添加 0.1% 质量分数的氯盐能够得到超细、均匀、球形的 Mo 纳米晶。随着氯盐的继续增加, 熔融态的盐为 Mo 原子创造理想的成核位置, 产物 Mo 的状态由球形晶体向稳定的多面体单晶转变, 颗粒尺寸也明显增大。该实验证明了添加足够的氯盐(0.5%)与升高温度的作用相似, 均能促使钼粉颗粒继续增长。

随后, Sun<sup>[47]</sup>对熔盐辅助氢还原工业  $\text{MoO}_2$  做了进一步研究, 将 NaCl-KCl 二元盐(熔点 657 °C)、 $\text{MgCl}_2$ -KCl 二元盐(熔点 429 °C)、LiCl 单盐(熔点 605 °C)分别与  $\text{MoO}_2$  粉末混合均匀, 在一定的还原温度下对其进行氢还原, 研究熔盐种类以及还原温度对产物状态的影响。结果表明, 降低温度可以控制 Mo 的生长速度, 750 °C 时采用 NaCl-KCl 二元盐辅助氢还原制备的 Mo 纳米颗粒分散性好, 平均粒径约为 70 nm。

基于上述研究, Sun 等人<sup>[48]</sup>又继续研究了 NaCl

加入量、 $\text{MoO}_2$  粒径对氢还原  $\text{MoO}_2$  制备钼粉形貌、粒径和分散性的影响。研究发现, 当 NaCl 加入量大于 0.05% 时, Mo 颗粒的形貌和尺寸与初始  $\text{MoO}_2$  颗粒完全不同。在等温条件下, 通过调节  $\text{MoO}_2$  的粒径和反应温度, 可以制备出平均粒径在 100~800 nm 的超细 Mo 粉; 在非等温条件下, 降低加热速率有助于生成更多的 Mo 核, 减小原始  $\text{MoO}_2$  的粒径使 Mo 原子核在 NaCl 的包裹下具有更好的弥散性, 通过低温形核与较高温 CVT 控制可以制备出粒径更小、分散性更好的 Mo 纳米颗粒, 其平均粒径约为 80 nm。

## 2.4 液相还原法

液相还原法制备超细粉体是将含有高化学活性组分的化合物在液相中均匀混合形成胶状沉淀, 之后对其进行干燥、煅烧处理得到前驱体, 再经过还原制得均匀的纳米颗粒。溶液的 pH 值是影响产物粒度与形貌的重要因素, 因此对 pH 值的调控是该法至关重要的一步。

2009 年, 陈敏等<sup>[49]</sup>以仲钼酸铵 (AHM) 为原料, 在一定条件下将其与草酸、浓硝酸混合生成白色胶状的钼酸沉淀, 经过干燥、煅烧得到  $\text{MoO}_3$  前驱体, 最后通过氢还原制备出平均粒径约为 100 nm 的钼粉。Murata 等人<sup>[50]</sup>发现在钼酸盐溶液酸化的过程中, 随着溶液 pH 的变化,  $\text{Mo}^{6+}$  将呈现不同的形态。陈敏等<sup>[49]</sup>在上述研究的基础上, 以氨水为缓冲剂, 防止浓硝酸直接与仲钼酸根反应生成大颗粒钼酸颗粒, 而草酸与  $\text{MoO}_4^{2-}$  反应生成纳米级的钼酸颗粒, 具体反应式为:



在浓硝酸的作用下, 以纳米微粒为核心形成的钼酸快速均匀析出, 生成含有超细颗粒的钼酸沉淀, 将其干燥煅烧进行氢还原, 最终得到了分散性好、分布均匀的球形超细钼粉。

往金属基体中加入碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 可以显著提高其力学性能和导电性。为了制备出均匀分散在 CNTs 周围的非晶 Mo 粉末, Zhang 等人<sup>[51]</sup>用溶胶-凝胶法在一定条件下将含有 CNTs 的溶液与钼酸铵混合, 往混合液中加入柠檬酸作为 Mo 离子的络合剂, 加入氨水调节 pH, 经干燥、还原得到了纳米复合粉体。Zhu 等人<sup>[52]</sup>在溶胶-凝胶还原法制备纳米钼粉的基础上, 深入研究了 AHM 向 Mo 转化的机理, 发现 AHM 的还原具有遗传性, 而改变反应体系的 pH 值可以有效地控制粉体的形貌。随着 pH 值的增加, 粉末形态由椭圆形皂状逐渐变为片状, 当溶液 pH 值为 5 时, Mo 粉为形貌规则、分布均匀、粒径约为 65 nm 的纳米片状颗粒。

Cui 等人<sup>[53]</sup>采用水热合成法和后续烧结法制备了



含有  $\text{ZrO}_2$  粒子的纳米钼合金, 实验发现通过水热合成法将  $\text{ZrO}_2$  加入到含钼离子的前驱体中, 经过后续的煅烧工艺得到颗粒细小均匀的钼粉。

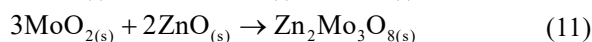
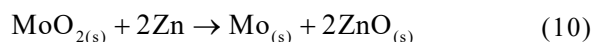
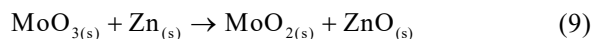
有关钼合金的研究表明<sup>[54]</sup>, 第二相的存在可以细化钼合金的晶粒尺寸。与传统方法制备的  $\text{Mo-ZrO}_2$  合金相比<sup>[55]</sup>, 通过水热合成法得到的  $\text{Mo-ZrO}_2$  合金颗粒更为细小, 这是因为水热法能够减小  $\text{ZrO}_2$  颗粒的堆积, 从而增强  $\text{ZrO}_2$  分散强化的效果。基于此, Cui 等人<sup>[56]</sup>深入研究了  $\text{ZrO}_2$  掺杂钼粉在还原过程的细化机理, 发现  $\text{ZrO}_2$  颗粒在  $\text{MoO}_3$  还原的各个阶段都能有效地阻碍产物的生长。该团队结合实验现象以及团聚理论分析了掺杂钼粉在还原过程中的细化机理, 认为纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒在还原过程中吸附在微尺寸  $\text{MoO}_3$  和  $\text{MoO}_2$  粉体表面, 阻碍了粉体的生长和融合, 从而细化了钼粉颗粒。

为了进一步证实氧化物在钼粉还原过程中的细化作用, 以及研究氧化物种类对钼粉细化的作用, Sun 等人<sup>[57]</sup>通过水热合成法在一定条件下将  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  分别与一定量的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  混合, 经过滤、洗涤、干燥等工艺得到前驱体粉末, 对前驱体进行煅烧与两段氢还原制备出了掺有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  的钼粉, 工艺过程如图 6 所示。3 种氧化物在各阶段的抑制晶粒长大、促进晶粒细化作用相似, 这是因为在还原过程中 CVT 机制占主导地位, 氧化物颗粒( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  或  $\text{La}_2\text{O}_3$ )作为钼非均匀成核的有利位点, 能够有效提高成核速率。此外, 附着在钼颗粒表面的氧化物颗粒通过钉扎和氧化膜作用阻碍钼颗粒的生长, 从而在 CVT 过程中细化了钼颗粒。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  不影响  $\text{Mo}$  颗粒的形貌, 其自发生长成微球, 而表面活性较高的稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$  能改变  $\text{Mo-O}$  键的配位环境和钼粒子的生长过程, 导致钼粒子呈多边形形状。

## 2.5 金属还原法

近年来, 研究者探索了用金属热还原制备难熔金属的方法<sup>[58-59]</sup>。自蔓延合成技术 (SHS) 因成本低、效率高、能耗低以及产品质量高等优点在制备难熔金属方面备受青睐。1996 年, Ko 等人<sup>[60]</sup>通过 Zn 自蔓延燃烧的方式还原  $\text{MoO}_3$  得到了粒径为  $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$  的钼粉。Davtyan 等人<sup>[61]</sup>深入探索了 Zn 在自蔓延燃烧时对  $\text{MoO}_3$  的还原机制, 认为在还原过程中 Zn 蒸气将从样品的反应区迁移到未反应的多孔区, 而压力会改变样品中 Zn 蒸气的浓度, 从而影响反应的进行。当压力为  $1 \sim 1.5 \text{ MPa}$  时, 调整样品的密度和直径能够得到  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  的钼粉。然而, 采用单一的 Zn 作为还原剂容易导致热量过低等问题, 反应难以在自维持状态下进行; 用 Mg 作为还原剂能够产生大量的热量, 而过多的 Mg 容易降低钼酸盐的还原率, 造成资源浪费。2011 年, Manukyan 等人<sup>[62]</sup>提出将锌镁混合一步还原四水合钼酸铵 (AMT) 的方法, 通过调整 Zn 与 Mg 的配比, 成功制备出了  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$  的钼粉。

在 Zn 自蔓延燃烧还原  $\text{MoO}_3$  制备钼粉的过程中, 产生的副产品会阻碍反应继续进行、降低还原率。为使还原充分进行同时减少副产品的生成, 2015 年, Hoseinpur<sup>[63]</sup>通过微波辅助锌共热还原  $\text{MoO}_3$  制备出了单质纳米 Mo。还原过程由两步组成,  $\text{MoO}_3$  先被还原为  $\text{MoO}_2$ , 再被还原为单质 Mo, 反应原理如式 (9)~(11):



研究发现, 延长微波加热时间和使用过量的 Zn 均可避免副产品  $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  相的生成。

2014 年, Oh 等人<sup>[64]</sup>提出了一种以钙为还原剂还原  $\text{MoO}_3$  的新方法, 制备出了粒径小于  $5 \mu\text{m}$  的低氧钼

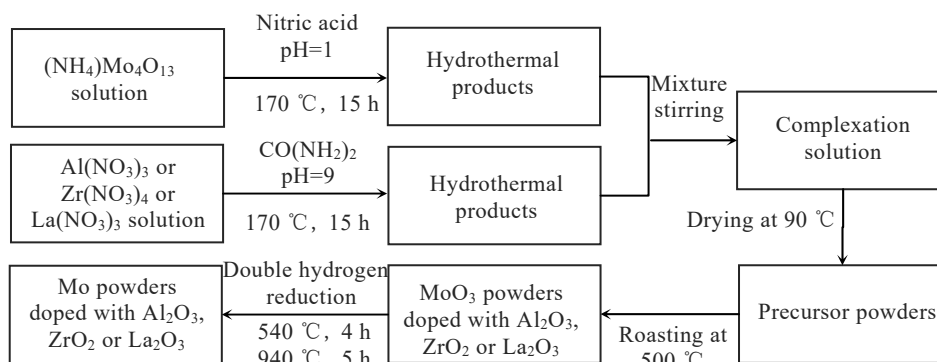
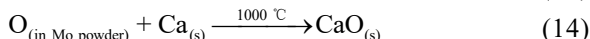
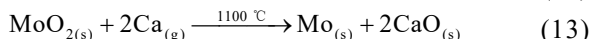
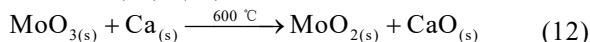


图 6 Mo 合金制备流程图

Fig.6 Flow chart of Mo alloy preparation<sup>[57]</sup>

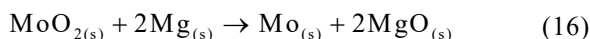
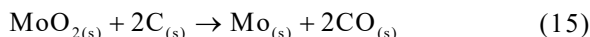
粉, 实验装置如图7所示。还原过程可分为两步: 第一步为接触型还原, 即  $\text{MoO}_3$  与  $\text{Ca}$  相互接触反应; 第二步为非接触型还原, 即  $\text{Ca}$  蒸气与  $\text{MoO}_2$  反应, 在还原的过程中  $\text{Ca}$  会将  $\text{Mo}$  中的  $\text{O}$  带走, 达到降氧的目的。该工艺最大的优点在于降氧效果好, 与传统的氢还原法相比, 该工艺制备的钼粉氧含量降低了 50%。

反应方程式如(12)~(14)所示:



## 2.6 碳热复合还原法

Aydinyan 等<sup>[65]</sup>用  $\text{Mg-C}$  混合物在自蔓延燃烧下还原  $\text{MoO}_3$  得到粒径在  $1\sim3\text{ }\mu\text{m}$  的超细钼粉,  $\text{C}$  作为还原剂与  $\text{MoO}_3$  反应, 而  $\text{Mg}$  代替部分  $\text{C}$  与  $\text{MoO}_3$  还原并放出热量维持碳热反应的进行。Wang 等<sup>[66]</sup>对上述工艺进行了改进, 将还原过程分成两步进行, 先用碳热预还原  $\text{MoO}_2$ , 再用  $\text{Mg}$  对其深度还原得到超细粉体。反应方程式如(15), (16)所示:



$\text{MoO}_2$  与不足量的碳反应生成  $\text{Mo}$  和  $\text{MoO}_2$  的混合物, 用  $\text{Mg}$  对未还原完全的  $\text{MoO}_2$  进行深度还原, 并通过添加  $\text{MgCl}_2$  控制反应温度和改善反应动力学条件<sup>[67]</sup>。当  $\text{C}/\text{MoO}_2$  摩尔比低于 1.8 时, 通过碳热还原得到粒径  $0.6\sim0.8\text{ }\mu\text{m}$  的  $\text{Mo}$  粉, 经过镁深度还原  $\text{Mo}$  粉粒径可降至  $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 。而只用碳做还原剂在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  下还原  $\text{MoO}_2$  得到的钼粉平均粒径约为  $0.4\text{ }\mu\text{m}$ , 实验装置如图8所示。

2019年, Sun 等人<sup>[68]</sup>提出以  $\text{MoO}_3$  为钼源, 碳还原和氢还原相结合制备超细钼粉的新工艺。  $\text{C}/\text{MoO}_3$

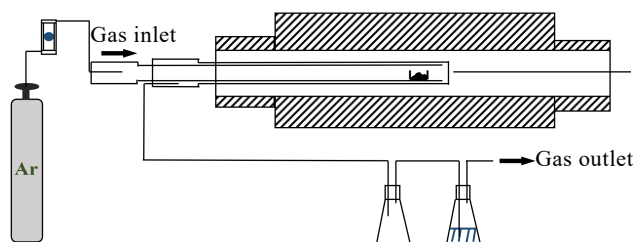
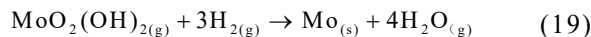
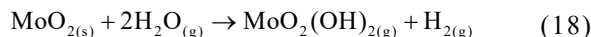
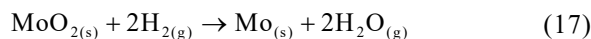


图8 碳热还原二氧化钼实验装置图

Fig.8 Experimental setup diagram of carbothermal reduction of molybdenum dioxide<sup>[66]</sup>

摩尔比为  $0.5\sim1.5$ , 在  $920\text{ }^\circ\text{C}$  下对  $\text{MoO}_3$  进行碳热预还原得到含有  $\text{Mo}$  纳米种子的  $\text{MoO}_2$ , 接着对其进行氢还原得到粒径在  $100\text{ nm}$  以下的纳米粉体。通常情况下, 在  $\text{MoO}_2$  还原为  $\text{Mo}$  的过程中, 颗粒分散的  $\text{Mo}$  主要通过挥发性氧化钼( $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ )与  $\text{H}_2$  反应得到<sup>[69]</sup>, 反应见式(17)~(19):



要得到高浓度的  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ , 需增加反应体系中的水蒸气浓度。升高温度可使反应在一定时间内生成大量水蒸气, 增加氢气露点也能起到同样的效果。而实验用足够数量的  $\text{Mo}$  纳米核替代高浓度的  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ , 使得反应在低水蒸气浓度且较低温度下就能生成  $\text{Mo}$  纳米颗粒, 反应机理见图9。实验证实了  $\text{Mo}$  纳米粒子的存在有利于  $\text{Mo}$  纳米粒子的合成, 增加纳米粒子的浓度有助于细化颗粒尺寸。当  $\text{C}/\text{MoO}_3$  比为 1.5, 氢还原温度为  $750\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{Mo}$  粉的平均粒径低至  $70\text{ nm}$ 。

残余碳含量以及如何抑制还原过程中碳化钼的生成是碳还原氧化钼制备超细钼粉中需要克服的难题<sup>[70]</sup>。张勇等人<sup>[71]</sup>用相同的工艺制备出了平均粒径在  $99\sim190\text{ nm}$  的超细钼粉。研究发现, 在  $\text{C}/\text{MoO}_3$  摩尔比为 2.1 时, 将温度从  $950\text{ }^\circ\text{C}$  升至  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , 残余碳含量由  $0.03\%$  降至  $0.009\%$ 。Zhang 等人<sup>[72]</sup>在更低的  $\text{C}/\text{MoO}_3$  摩尔比与还原温度下进行了实验, 当  $\text{C}/\text{MoO}_3$  摩尔比为 0.5, 温度为  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  时, 得到的钼粉粒径约为  $400\text{ nm}$ 、残余碳含量为  $0.006\%$ 。

可见,  $\text{C}/\text{MoO}_3$  摩尔比一定时, 增加还原温度能够显著降低残余碳含量。而在相似的反应条件下,  $\text{C}/\text{MoO}_3$  摩尔比是影响钼粉粒径的关键因素。  $\text{C}/\text{MoO}_3$  摩尔比越高, 经碳热预还原能够得到的纳米钼核就越多, 更加有利于氢还原过程中粉体的细化。而增加  $\text{C}/\text{MoO}_3$  摩尔比使得残余碳含量明显升高, 这就需要更

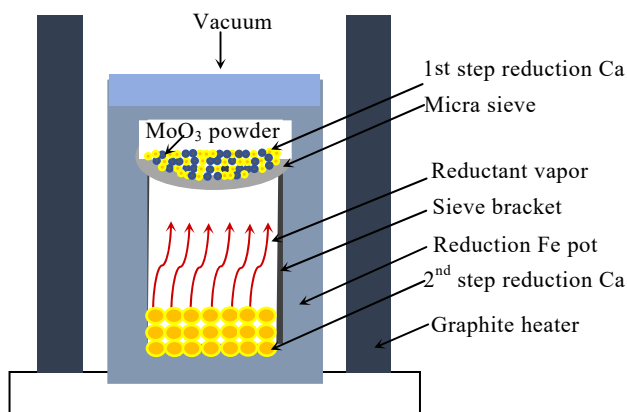


图7 Ca热还原三氧化钼装置图

Fig.7 Diagram of Ca thermal reduction of molybdenum trioxide<sup>[64]</sup>

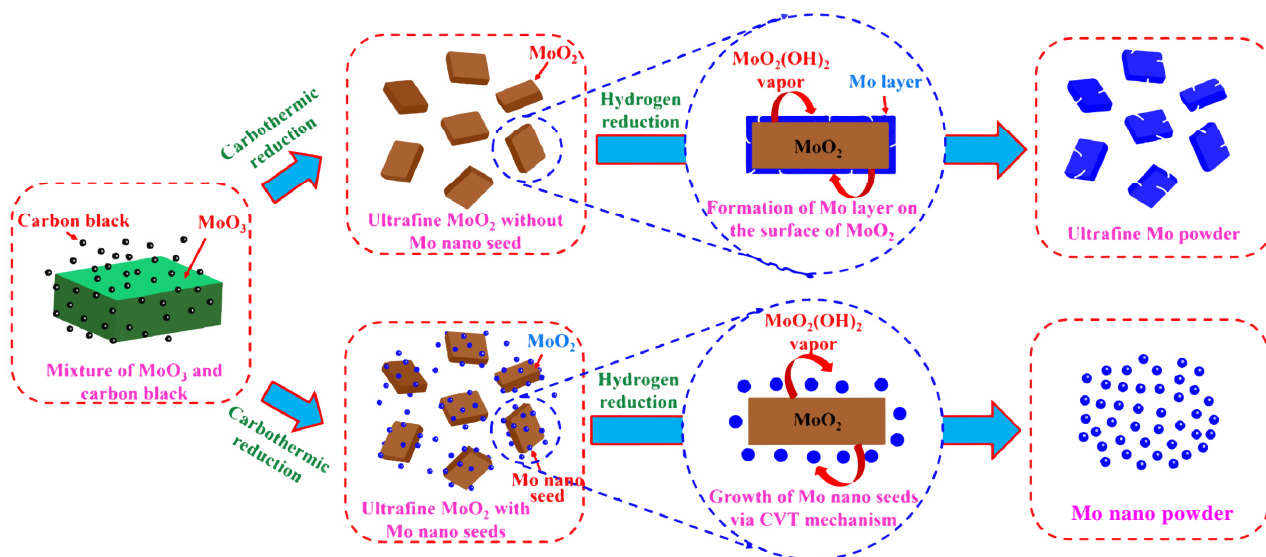


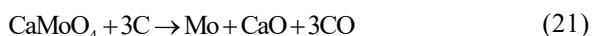
图 9 碳热预还原+氢深还原机理图

Fig.9 Mechanism diagram of carbothermal pre-reduction+hydrogen deep reduction<sup>[68]</sup>

高的还原温度来提高粉体纯度。因此选择合理的 C/MoO<sub>3</sub> 摩尔比与还原温度,能够有效控制残余碳含量与粉体粒径,提高产品质量。

同年, Zhang 等<sup>[73]</sup>在此基础上又提出了超细复合粉体的制备方法,用少量炭黑对 MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 的混合物在 Ar 气氛下进行碳热预还原后再进行氢还原,得到了粒径在 100~200 nm 的 W-Mo 复合粉体。

Chang 等人<sup>[74]</sup>用 CaO 辅助碳热还原 MoS<sub>2</sub> 制备出了超细钼粉。实验将 CaO、C 与 MoS<sub>2</sub> 按照一定的比例混合,高温下反应后放入盐酸溶液中浸出得到 Mo,反应原理如式(20), (21)所示:



通过调整 CaO 与 C 的加入量可避免 Mo<sub>2</sub>C 的生成, MoS<sub>2</sub> 首先与 CaO 反应生成 CaMoO<sub>4</sub>、Mo 和 CaS,随后炭黑还原 CaMoO<sub>4</sub> 得到 Mo。实验发现, MoS<sub>2</sub> 中的硫几乎全部存在于 CaS 中,因此 CaO 是辉钼矿提钼的高效脱硫剂,最佳添加量为理论值的 2 倍。在 1200 °C 下反应 60 min, MoS<sub>2</sub>:CaO:C 摩尔比为 1:4:1.7 时, MoS<sub>2</sub> 几乎可以完全转化为 Mo。经浸出处理,制备的 Mo 粉粒径在 1 μm 以下,含碳量为 0.18%,含硫量为 0.46%。然而,使用该工艺难以得到颗粒均匀分散的粉体,制备出的 Mo 颗粒存在明显的团聚现象。

## 2.7 机械破碎法

Lee 等人<sup>[75]</sup>通过机械合金化技术——行星球磨法制备了 Mo-10at%Cu 纳米复合粉末,研究发现当球粉质量比为 5:1 时,在转速为 200 r/min 的空气气氛下球磨 20 h 能够得到粒径为 5 nm 的复合粉体。Saghafi 等人<sup>[76]</sup>

在氢还原前对原料三氧化钼进行机械活化处理,得到平均晶粒尺寸为 50 nm 的纳米钼粉。通过对比相似条件下初始微米级粉末和活化 20 h 样品的还原产物发现,增加活化时间能够有效降低还原温度、增加反应速率,但是对产物粒径的影响不明显。

## 2.8 其他还原法

赵盘巢等人<sup>[77]</sup>以仲钼酸铵为原料,采用雾化干燥与微波煅烧相结合的方法制备出了粒度均匀、分散性好的球形钼粉。形貌不规则的仲钼酸铵经雾化干燥形成颗粒均匀的中空前驱体微球,在微波煅烧的作用下,前驱体微球被氢气还原,生成粒径在 0.5~5 μm 的粉体。该实验主要研究了升温速率对还原产物的影响,在升温速率较高的条件下,前驱体微球内外温差大,内部滞后于表面的分解速率,经过微波煅烧得到了颗粒分散的球形钼粉;而降低升温速率,内部分解速率相对提高,生成的气体冲击外部球壳,Mo 粉出现严重破碎,平均粒度随之降低,但存在少量团聚。戎万等人<sup>[78]</sup>在此基础上研究了还原气体种类对产物的影响,发现利用氢氩混合气还原前驱体可以得到方形或近球形钼粉,而纯氢气可以使得 MoO<sub>3</sub> 被快速还原,减少了 Mo-O-H 气态中间相的存在与迁移,抑制了微球的变形从而得到球形钼粉。

1998 年, Jiang 等人<sup>[79]</sup>提出了一种制备纳米粉体的新技术。通过脉冲放电将金属丝熔化、蒸发成高温金属蒸气,之后在流动的惰性气体作用下将其快速降温,并通过真空泵输送至过滤器收集,得到平均粒径在 10 nm 的金属粉(Al、Fe、Cu、Mo 和 Pb)。2016 年,王晗等人<sup>[80]</sup>优化了脉冲放电装置,使得金属丝可连续、稳定地送进



两电极间电爆,实验通过改变初始充电电压对3种不同熔点材料进行电爆试验,结果表明,增加初始充电电压,可提高作用在金属丝上的能量密度,进而减小所得纳米粉的平均粒径。当电压增加到一定程度时,粉体平均粒径处于一个相对稳定的值,制得Al、Ni和Mo纳米粉的平均粒径分别为31、33与42 nm。

### 3 结 论

钼属于我国的优势资源,充分发挥钼及钼合金的性能是钼产业发展的重要方向。当前,新能源、信息技术、航空航天和国防军工等尖端行业对材料性能的要求愈发严格,钼粉作为钼及钼合金的基础原料,制备高纯、超细、高均匀、高一致性钼粉是研究的重点。本文主要阐述了现有的超细钼粉制备工艺,总结出了以下结论:

1) 热分解法是早期用来制备超细钼粉的技术,通过调节载气气氛控制产物的组成成分,得到高纯度纳米级钼粉。但该工艺能耗大、产物收集率低,只适合用来生产小批量高品质的超细钼粉;而氢还原法制备的钼粉粒度主要在2  $\mu\text{m}$ 以下,该工艺通常采用添加钼核、调整还原工艺的方法达到阻止晶粒继续长大的目的,粉体纯度高、分散性好,适合用于大规模工业化生产。

2) 金属还原法通过控制反应物前驱体配比以及反应条件得到粒度分布均匀的超细钼粉。但是还原主要依靠反应体系自身释放的化学反应热进行,难以实现对反应过程的精细调控;碳热还原法得到的粉体粒度小,反应条件可控,但是产物碳含量高,不适合用来生产高纯度钼粉。将金属还原法与碳热还原法相结合能够达到较为理想的还原效果,得到的粉体粒度小,颗粒分散均匀,纯度高。

3) 机械还原法通过物理破碎的方法制备超细钼粉,该方法工艺简单,但容易引入杂质,影响粉体品质;蒸气还原法工艺较为复杂,通过将原料气化,利用气相合成的方式制备超细钼粉,得到的钼粉粒径通常在10~100 nm之间。但是,反应过程中粉体容易粘结长大,分散性差,且收集率低。

4) 采用熔盐辅助还原法与液相还原法制备的钼粉颗粒分散,性能均一,粒径通常在100 nm以下。该工艺的关键是利用混合溶液中的第二相粒子(如 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 等金属氧化物或氯盐)抑制晶粒的生长与堆积,从而达到分散、细化晶粒的目的。

### 4 展 望

钼作为非常具有应用前景的难熔金属材料之一,是

用于高科技领域以及军事工业中的重要的不可再生资源,属于我国的关键金属,而在有限的资源基础上实现钼资源利用率的最大化与高端化有重要的战略意义。面对复杂多变的国际形势,对资源与科技的竞争已上升至国家战略层面,对关键矿产资源的博弈成为未来大国间相互制衡的核心。针对超细钼粉制备工艺存在的问题与研究现状,本文提出以下问题及研究思路:

1) 大部分超细钼粉制备工艺是在氢还原法的基础上改良而来的,射频氢等离子体还原法在一定程度上对传统等离子体法做了补充,但是未能改变传统射频等离子体法一直存在的设备复杂、成本高、产率低等问题,难以实现大规模生产,这类问题也是制约射频等离子体法工业化的关键所在;而熔盐辅助法、溶胶-凝胶法对设备要求低,但流程复杂难以实现连续化生产;短流程氢还原法因工艺简单、对设备要求低等特点,有望实现工业化,但需着重考虑均匀布气与料层间的协调反应问题。

2) 碳热还原法因成本低、安全系数高等优势在超细钼粉制备中崭露头角,在控制粉体粒度与均匀性的前提下,防止副产品生成、降低残余碳含量、提高产物纯度是碳热还原法需要解决的难题。目前将碳热还原法与其他还原工艺相结合达到了较为理想的效果,在保证粉体粒径均匀可控的基础上,简化工艺、实现连续化工业生产是当前所面临的重要问题。

3) 相较于常规的固相反应,气态还原法其产物在气相中形核、长大,是制备超细钼粉的理想方法。但气相反应速度极快,气相中生成的纳米粒子活性极高,如何在极短的时间内对产物状态进行调控避免颗粒聚集长大,并深度探索还原过程中的反应机理是当前有待攻克的难题。目前,气态还原法尚处于初步探索阶段,对上述问题的解决有望为未来气态还原法制备超细钼粉的发展奠定理论基础。

4) 超细粉体粒径小、比表面积大,具有很高的表面活性,容易发生团聚、吸氧等一系列物理化学反应,如何在收集、储存的过程中防止粉体与外界气体反应、保持颗粒之间的分散性是研究者们需要关注的重点。

### 参考文献 References

- [1] Liu Guoxi(刘国玺), Gu Mingjun(顾明俊), Han Jianfeng(韩剑锋) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2011, 25(S2): 143
- [2] Wu Xian(吴 贤), Zhang Jian(张 健), Kang Xinting(康新婷) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S3): 562
- [3] Shi Jun(石 俊), Liu Ning(刘 宁), Liu Aijun(刘爱军) et al.

- Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2014, 29(5): 19
- [4] Chen Cheng(陈程), Yin Haiqing(尹海清), Qu Xuanhui(曲选辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1237
- [5] Wang Siqing(王思清), Ni Dezhong(倪德忠), Zhang Nan(张楠). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1998(4): 46
- [6] Li Ping(李萍), Lin Quan(林泉), Nie Aiqin(聂爱琴) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(2): 673
- [7] Wu Zhou(武洲), Sun Yuanjun(孙院军). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2010, 34(2): 1
- [8] Xiang Tiegeng(向铁根). *Molybdenum Metallurgy*(钼冶金)[M]. Changsha: Central South University Press, 2009: 2
- [9] Jiang Lijuan(蒋丽娟), Li Laiping(李来平), Yao Yunfang(姚云芳) *et al. China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2019, 43(2): 1
- [10] Wang Peili(王沛丽), Zhao Xinrui(赵新瑞), Lei Yiongqiang(雷永强). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2017, 41(2): 56
- [11] Bai Zhangjun(白掌军), Yang Bo(杨波), Xie Weiping(颜维平) *et al. Chinese Patent*, CN201410087428.4[P], 2014
- [12] Lin Yulin(林宇霖), Chen Tongyun(陈同云), Huang Xianfa(黄宪法) *et al. China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2012, 36(2): 43
- [13] Duan Bohua, Zhang Zhao, Wang Dezhi *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2019, 29(8): 1705
- [14] Li Xiankuan(黎宪宽), Chen Li(陈力), Cai Hongzhong(蔡宏中) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 438
- [15] Ma Jie(马捷), Bi Anyuan(毕安园), Wang Congzeng(王从曾) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(12): 1965
- [16] Aston F W. *Nature (London)*[J], 1930, 126(3175): 348
- [17] Wang Binggen(王炳根). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 1994(3): 7
- [18] Shin S M, Draper C W, Mochel M E *et al. Materials Letters*[J], 1985, 3(7): 265
- [19] Cheng Qilin(程起林), Zhao Bin(赵斌), Liu Binghai(刘兵海) *et al. Journal of East China University of Science and Technology*(华东理工大学学报)[J], 1998, 24(6): 113
- [20] Zhang Wenpu(张文朴). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2008(2): 49
- [21] Zhao Hongyan(赵鸿雁), Feng Jianzhong(冯建中), Huang Wei(黄伟) *et al. Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2013, 36(1): 99
- [22] Ye Kai(叶凯), Liang Feng(梁凤), Yao Yaochun(姚耀春) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2020, 30(9): 2011
- [23] Liu Xiaoping(刘晓平). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2012, 41(14): 117
- [24] Chen Yanfang(陈艳芳), Xie Jingpei(谢敬佩), Chang Qinghua(蔡清华) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2020, 41(7): 14
- [25] Mai G P, Zhang C, Song J X *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 100: 105 644
- [26] Li Guangzong(李光宗), Wei Xiuyu(魏修宇), Fu Chongwei(傅崇伟). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2017, 41(3): 52
- [27] Zhang Y, Jiao S Q, Chou K C *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(3): 1435
- [28] Liu X P, Wang K S, Chen Q *et al. Materials*[J], 2022, 15(6): 2019
- [29] Zou Minming(邹敏明), Yan Mi(严密), Shang Fujun(尚福军) *et al. Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2011, 34(1): 98
- [30] Chen Wenbo(陈文波), Chen Lunjiang(陈伦江), Liu Chuandong(刘川东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(3): 859
- [31] Zhu Jun(朱骏), Ma Chunhong(马春红), Guo Xiaofei(郭晓菲) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2007(1): 53
- [32] Morooka S, Kobata A, Yasutake T *et al. Kagaku Kōgaku Ronbunshū*[J], 1987, 13(4): 481
- [33] Lamprey H, Ripley R L. *Measurement of Epitaxial Films*[J], 1962, 109(8): 713
- [34] Koji S, Kiyoshi T, Akio K. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1990, 157(1): 5
- [35] Wu Zhou(武洲), Li Jing(李晶). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2010, 34(6): 40
- [36] Zhou Shenggang(周生刚), Zhu Peixian(竺培显), Huang Ziliang(黄子良) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2008, 22(S2): 100
- [37] Yang Qinli(杨秦莉), Zhuang Fei(庄飞), Xi Sha(席莎) *et al. China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2019, 43(3): 54
- [38] Cheng Shiping(程仕平), Wang Dezhi(王德志), Wang Yi(汪昇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(3): 459
- [39] Zhao Xinrui(赵新瑞), Bu Chunyang(卜春阳), Chen Xiangyang(陈向阳). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J],

- 2004, 28(3): 34
- [40] Wang L, Zhang G H, Sun Y J *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2016, 120(35): 19821
- [41] Wang L, Zhang G H, Chou K C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 59: 100
- [42] Cheng Jin(程 进). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2016, 40(6): 50
- [43] Enneti R K, Wolfe T A. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 31: 47
- [44] Wang Z B, Chen J, Liu R T *et al.* *Advanced Powder Technology*[J], 2020, 31(8): 3433
- [45] Huang Z, Liu J H, Deng X G *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 54: 1
- [46] Sun G D, Zhang G H, Jiao S Q *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2018, 122(18): 10231
- [47] Sun G D, Zhang G H, Chou K C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 78: 68
- [48] Sun G D, Wang K F, Ji X P *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 80: 243
- [49] Chen Min(陈 敏), Hao Junjie(郝俊杰), Qin Huimin(覃慧敏). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2009, 19(2): 1
- [50] Murata K, Ikeda S. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*[J], 1983, 39(9): 787
- [51] Zhang H, Zhuang S X, Wu H J *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 41: 370
- [52] Zhu X Y, Hu P, Xing H R *et al.* *Materials Characterization*[J], 2022, 187: 111879
- [53] Cui C P, Gao Y M, Wei S Z *et al.* *High Temperature Materials and Processes*[J], 2017, 36(2): 163
- [54] Xing Hairui(邢海瑞), Zhang Xiangyang(张向阳), Yang Fan(杨 帆) *et al.* *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2022, 46(2): 8
- [55] Cui C P, Gao Y M, Wei S Z *et al.* *Applied Physics A*[J], 2016, 122(3): 214
- [56] Cui C P, Zhu X W. *JOM*[J], 2021, 73(6): 1646
- [57] Sun T L, Xu L J, Wei S Z *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2020, 86: 105085
- [58] Orlov V M, Kolosov V N. *Doklady Chemistry*[J], 2016, 468(1): 162
- [59] Gostishchev V V, Ri K, Khimukhin S N *et al.* *Russian Journal of Non-ferrous Metals*[J], 2011, 51(6): 490
- [60] Ko S K, Won C W, Cho S S *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1996, 27(2): 315
- [61] Davtyan D, Manukyan K, Mnatsakanyan R *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28(5): 601
- [62] Manukyan K, Davtyan D, Bossert J *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2011, 168(2): 925
- [63] Hoseinpour A, Sh Bafghi M, Vahdati Khaki J *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 50: 191
- [64] Oh J M, Kim W, Lee B K *et al.* *Powder Metallurgy*[J], 2014, 57(4): 291
- [65] Aydinyan S V, Gumruyan Z, Manukyan K V *et al.* *Materials Science and Engineering B*[J], 2010, 172(3): 267
- [66] Wang D H, Zhang G H, Chou K C. *JOM*[J], 2018, 70(11): 2561
- [67] Wang D H, Jiao S Q, Zhang G H *et al.* *Journal of the Australian Ceramic Society*[J], 2019, 55(2): 297
- [68] Sun G D, Zhang G H. *JOM*[J], 2020, 72(1): 347
- [69] Du Fengjiao(杜凤娇), Wang Lu(王 璐), Yu Yue(余 岳). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2020, 44(11): 1201
- [70] Song C M, Cao W C, Bu C Y *et al.* *Journal of the Australian Ceramic Society*[J], 2020, 56(4): 1333
- [71] Zhang Yong(张 勇), Zhang Guohua(张国华), Zhou Guozhi(周国治). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2021, 39(4): 339
- [72] Zhang H, Li Z B, Zhang G H *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 96: 105491
- [73] Zhang H, Zhang G H. *Metals and Materials International*[J], 2021, 27(6): 1649
- [74] Chang H, Zhang G H, Chou K C. *JOM*[J], 2021, 73(8): 2540
- [75] Lee H C, Moon K Shin P K *et al.* *Journal of the Korean Physical Society*[J], 2018, 73(9): 1340
- [76] Saghaei M, Heshmati-Manesh S, Ataie A *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 30(1): 128
- [77] Zhao Panchao(赵盘巢), Wei Yi(伟 易), Cheng Jialin(陈家林). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(10): 3123
- [78] Rong Wan(戎 万), Cao Qigao(操齐高), Rui Dang(蕊 党) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3962
- [79] Jiang W H, Yatsui K. *IEEE Transactions on Plasma Science*[J], 1998, 26(5): 1498
- [80] Wang Han(王 晗), Zhu Liang(朱 亮), Chen Jianhong(陈剑虹). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2016, 45(16): 1



## Research Status and Progress of Preparation Technology of Ultrafine Molybdenum Powder

Du Shengmin<sup>1,2</sup>, Wang Qingxiang<sup>3</sup>, Zhang Shiming<sup>1</sup>, Wang Ruifang<sup>2</sup>, Che Yusi<sup>1,2</sup>, He Jilin<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

(2. Central Plains Critical Metal Laboratory, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

(3. Sino-Euro Materials Technologies of Xi'an Co., Ltd, Xi'an 710018, China)

**Abstract:** Due to its low coefficient of thermal expansion, high temperature strength, high elastic modulus and other characteristics, molybdenum metal is widely used in aerospace, military, petrochemical and nuclear industries and other cutting-edge industries, which is an indispensable material to promote the development of high-tech fields. Molybdenum powder is the basic material of molybdenum products, and its physicochemical properties are closely related to the properties of molybdenum products. Compared with ordinary molybdenum powder, ultrafine molybdenum powder has larger specific surface area, higher activity and lower sintering temperature. At present, the main methods for preparing ultrafine molybdenum powder are thermal reduction method and thermal decomposition method. Thermal reduction method can prevent grain growth by adjusting the reduction process. The development of thermal decomposition method mainly involves the upgrading of equipment and the optimization of process. In this paper, focusing on the preparation process, reaction mechanism and product state of ultrafine molybdenum powder, the development process and technical characteristics of the typical process were analyzed, the research status and progress of the preparation technology of ultrafine molybdenum powder were summarized, and the issues in the current technology and the future research direction were put forward, in order to provide ideas for the development and industrial application of the preparation technology of ultrafine molybdenum powder.

**Key words:** ultrafine molybdenum powder; molybdenum products; thermal reduction; thermal decomposition

---

Corresponding author: Che Yusi, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, P. R. China, E-mail: cheys@zzu.edu.cn