



铜钼化合物氢还原制备铜钼复合粉研究

李在元, 翟玉春, 田彦文, 王天然

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 通过对铜钼化合物氢还原过程进行热力学分析, 找到了制备均匀细颗粒铜钼复合粉的热力学途径。设计了封闭还原系统, 用此系统进行氢气热还原, 不仅使氢气得到充分利用, 而且容易判断反应终点。通过系统内的特殊装置除水, 降低了还原温度, 在 650 °C 下还原得到了混合均匀的铜钼复合粉。系统能彻底快速除去反应生成的水分, 使反应物的湿度大大降低, 确保能得到细颗粒的铜钼复合粉, 其平均粒径小于 70 nm。

关键词: 铜; 钼; 铜钼复合粉; 氢还原热; 力学

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-4776 (2003) 04-0023-0

Research on preparation of Cu/Mo compound powder by hydrogen reducing Cu/Mo compound

LI Zai-yuan, ZHAI Yu-chun, TIAN Yan-wen, WANG Tian-ran

(School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The process of hydrogen reduction on Cu/Mo compound was analyzed through thermodynamics. The thermodynamics way for the preparation of even and fine Cu/Mo compound powder was found. The seal reduction system was designed, through which the hydrogen utilization ratio was high and the destination of the reaction was easy to judge. By the special device in the system for removing the water the reduction temperature is lowered. The even Cu/Mo compound powder was prepared by hydrogen reducing Cu/Mo compound at 650 °C. The reduction system can remove the moisture content in outcome of reaction of reduction thoroughly and quickly, the humidity of reactant was greatly reduced, which guaranteed the fine Cu/Mo compound powder, the particle size was less than 70 nm.

Key words: copper; molybdenum; Cu/Mo compound powder; hydrogen restores; thermodynamics

1 引言

铜钼复合粉是制备铜钼复合材料的原料, 其粒度大小、洁净程度、混合均匀程度等直接影响铜钼复合材料的性能^[1, 2]。铜钼材料具有如下特点: 高电导、热导性; 热膨胀系数低并可调节;

特殊的高温性能; 无磁性; 低气体含量和良好的真空性能; 良好的机加工性。铜钼材料具有广泛的应用前景: 真空开关电触头; 电真空器散热元件; 仪器仪表元件材料; 航天及武器用材。铜钼复合材料也可用作固体动密封、滑动摩擦的加强肋、高温炉的水冷电极头以及电加工电极等, 其应用还可进一

收稿日期: 2002-11-17

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目 (002054)



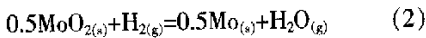
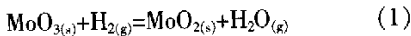
步开发。用本方法(化学共沉淀-氢还原法)制得的铜钼复合粉与机械混合法制得的铜钼复合粉相比具有粒度小、机械杂质少、铜钼混合均匀等优点,其应用前景更加广阔。

采用化学共沉淀法制取的含铜钼化合物的前驱体粉经过热分解在氢气气氛下还原时,氧化铜在 400 °C 就可还原完全,并且由于前驱体粉粒度小,致使还原出来的小颗粒铜粉在 800 °C 就熔融粘结成大颗粒,而此时氧化钼尚未被还原完全。

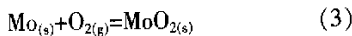
本文通过对三氧化钼氢还原过程进行热力学分析,寻找得到均匀铜钼复合粉的热力学途径。

2 氢气还原 MoO₃ 的热力学分析

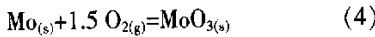
依逐级转化原则,氢气还原 MoO₃ 生成钼粉按如下两个阶段进行^[3, 4]



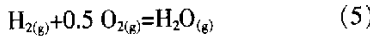
查热力学手册^[5]知



$$\Delta G_3^0 = -578200 + 166.5T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$



$$\Delta G_4^0 = -740150 + 246.73T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$



$$\Delta G_5^0 = -247500 + 55.86T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta G_1^0 = \Delta G_3^0 + \Delta G_5^0 - \Delta G_4^0 = 4800 - 17.73T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

最终能否得到钼粉,就在于反应(2)能否自发进行

$$\Delta G_2^0 = \Delta G_5^0 - 0.5\Delta G_3^0 = 41600 - 27.39T \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

反应(2)正向自动进行,须

$$\Delta G_2 = \Delta G_2^0 + RT \ln(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) < 0$$

依上式可计算出不同还原温度下体系最大 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 值,作成 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 与温度关系图,如图 1 所示。作成 $\ln(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})$ 与 $1/(T/\text{K})$ 关系图,如图 2 所示。

从图 1 中可看出,要降低还原温度,必须彻底除去还原系统中的水分。要在小颗粒铜粉未熔融粘温下使氧化钼完全被还原, $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 必须小于 0.25。

以上各式中 $\Delta G_1^0 \sim \Delta G_5^0$, 下脚数字表示所对应反

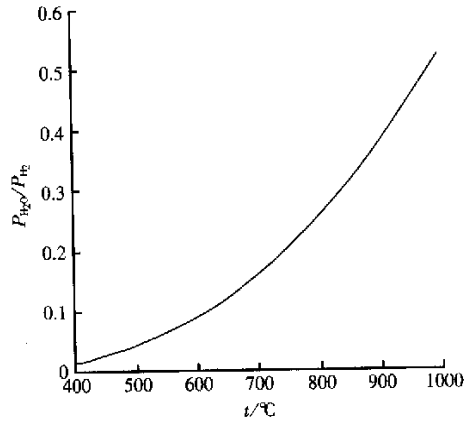


图 1 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 与温度关系图

Fig.1 Diagram of $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ vs temperature

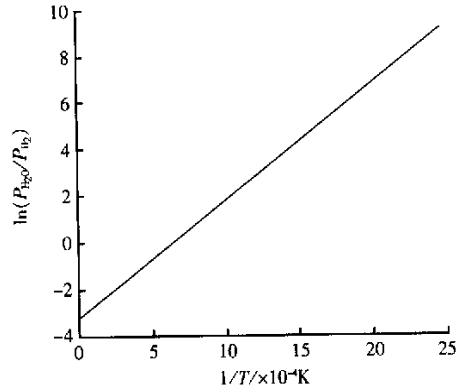


图 2 $\ln(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})$ 与 $1/(T/\text{K})$ 关系图

Fig.2 Diagram of $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ vs temperature

应的标准吉布斯自由能; ΔG_2 表示反应(2)的吉布斯自由能; $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 表示反应(2)的平衡常数,即反应体系中水分压与氢气分压之间的比值; $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 表示绝对温度(K)。

3 实验部分

3.1 原料及设备

实验原料:化学共沉淀法制得的铜钼质量比为 30:70 前驱体粉末。

实验设备:瓷舟、研钵、天平、WZK-可控硅温度控制仪和封闭还原炉系统。

3.2 实验方法

将化学共沉淀法制得的铜钼化合物超细粉放入



瓷舟中, 推入炉内恒温区, 排除系统内的空气后, 封闭系统通氢气, 当气体压力达到一定值时, 停止通氢气, 使氢气在系统内循环。将还原炉升温至所需的温度进行还原, 记录系统内压力变化, 压力不变即为反应终点。冷却至室温, 取出试样进行 X 射线和电镜分析。

4 结果与讨论

铜钼前驱体在 600 °C, 650 °C 下氢气恒温还原所得的样品的 XRD 检测结果如图 3, 4 所示, 由图知, 600 °C 未还原完全, 有氧化钼相存在。温度在 650 °C 以上时还原完全。由还原样品外观看, 800 °C 还原得到的铜钼复合粉已熔融粘结成大颗粒。

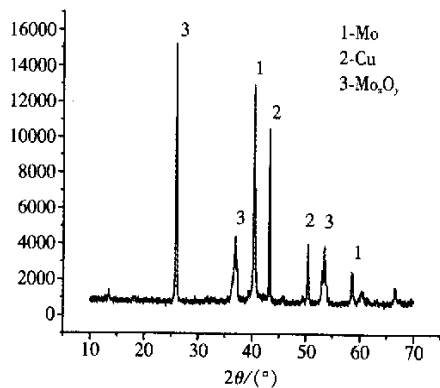


图3 600 °C 恒温后样品的 XRD 图谱分析
Fig.3 XRD patterns at 600 °C

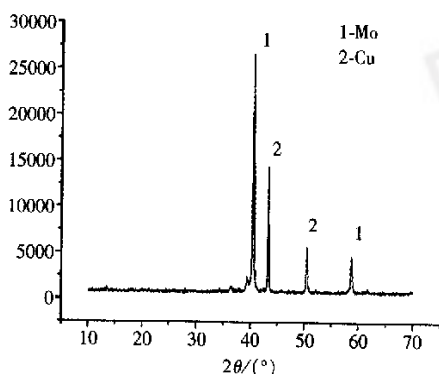


图4 650 °C 恒温后样品的 XRD 图谱分析
Fig.4 XRD patterns at 650 °C

用扫描电子显微镜观察铜钼复合粉的形貌如

图 5 所示。由图 5 可见, 由于颗粒细小难以分散, 有颗粒聚集现象, 但从图可看出粉体的形状基本为球形。经粒度检测仪检测其平均粒度小于 70 nm。

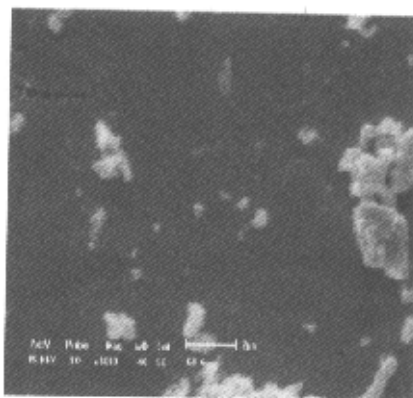
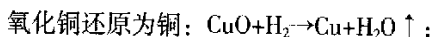
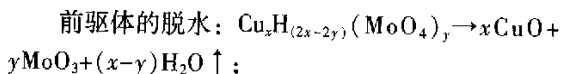


图5 铜钼复合粉电子显微镜分析
Fig.5 SEM of Cu/Mo ultra-fine

5 结论

1. 铜钼复合粉前驱体在氢气气氛下的还原过程包含反应为:



三氧化钼依下列顺序被还原为金属钼:
 $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$ 。

2. 改进铜钼复合粉的制备工艺, 用封闭还原系统进行氢气热还原易于判断反应终点, 不仅使氢气得到充分利用, 而且在循环过程中, 体系中水分压保持很低的值, 从而降低了还原温度, 小颗粒铜粉尚未熔融粘结成大颗粒之前使氧化钼在 650 °C 下被还原完全。

3. 封闭还原系统能彻底快速除去反应生成的水分, 使反应物的湿度大大降低, 确保能得到细颗粒的铜钼复合粉, 其平均粒径小于 70 nm。

参考文献:

- [1] 吕大铭. 粉末冶金钨钼材料发展的国内外近况 [J]. 粉末冶金工业, 1997, 3.
- [2] 吕大铭. 钨铜材料的开发和应用 [J]. 粉末冶金工业, 2000, 6.



- [3] 刘成品. 钨钼冶炼工艺及设备 [M]. 北京: 中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室, 1986, 164.
- [4] 李洪桂. 稀有金属冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990, 98.
- [5] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学, 1993.

作者简介:

- 李在元 (1964-), 男, 东北大学冶金工程系讲师, 博士生;
翟玉春 (1946-), 男, 东北大学冶金工程系教授, 博士生导师, 国务院学科评议组成员;
田彦文 (1946-), 女, 东北大学冶金工程系教授, 博士生导师。

(上接第 22 页)

of temperature dropping^[9]. So first, blockshaped PTC ceramics were made; then crushed into nano ceramic powders and made into thick-film material according to a set of process (As related in 2.1~2.4 of the article).

(2) Large formula weight PEG is a high property dispersant and surface active agent as well. Besides, it is not poisonous, so it is worth applying widely.

References:

- [1] WANG D R. Dissolvent and Chemicals Production Composition and Synthetic Process [M]. Beijing: Scientific and Technical Documents Publishing House, 2001, 52.
- [2] XU T X. Electronic Ceramic Material [M]. Tianjin: Tianjin University Publishing House, 1993, 302.
- [3] WANG M K. A new way of preparing BaSrTiO₃-based PTC ceramics [J]. J Mater Sci Technol, 2000, 16 (2): 209-210.
- [4] WANG M K. The effect of micro-dopant on the properties of PTC ceramics [J]. Journal of Functional Materials, 1998, 29

(supplement): 633.

- [5] CAO M S. A Guided Theory of Nanometer Materials [M]. Harbin: Harbin Industry University Publishing House, 2001, 160.
- [6] JIU J T. Preparation and application of agglomeration-free and nanoparticles zirconia [J]. Journal of Inorganic Materials, 2001, 16 (5): 868.
- [7] JIN X J. Preparation of ultrafine barium titanate powder by coprecipitation [J]. Journal of Inorganic Materials, 2001, 16 (5): 859.
- [8] ZHANG L D. Nanometer Materials and Nanometer Structure [M]. Beijing: Science Publishing House, 2001, 175.
- [9] ZHOU D X. PTC Materials and Application [M]. Wuhan: Central China Science and Engineering University Publishing House, 1989, 120.

Biography:

WANG Meng-kui (1941-), male, graduated from Science and Technology University of China in 1966, as a professor and tutor of postgraduate, he mainly engaged in teaching and scientific research on the subject of condensed physics and semi-conducting sensitive ceramics.



——纳电子学

任何一门科学技术都有一个逐渐的成长过程, 并且与它的前一代的同门科学技术既有继承, 又有其本质上与之区别的特点。微电子学对于其前一代的传统电子学是如此, 纳电子学与微电子学也是如此。

纳电子器件是指尺寸为纳米级, 但其工作机理有异于 MOSFET, 且其性能有可能大幅度提高的新型电子器件。

当器件的结构和特征尺寸进入纳米范围后的电子器件, 简单地可称为纳电子器件。因此, 从现在开始, 人们也可叫微电子芯片中的微小 MOSFET 是一种纳电子器件, 人们也有因此而称微电子进入了纳电子时代。但是由微电子到纳电子其意义不应该只是器件结构尺寸上单纯的缩小, 还必须对传统电子器件的工作机理有某些根本性的突破。

但无论如何, 纳电子学时代的到来已经初见端倪。从今日推测, 纳电子学将带来的革命性改变可能包括: 1. 基础电子器件为纳电子器件, 器件很可能多样化, 包括电子器件与光子器件相结合; 2. 以集成电路为主导改为以集成系统为主导, 特别是基于新工作机理的纳系统, 纳系统的基本形式也可能不如今日单一; 3. 芯片的性能价格比、处理能力/功耗优值比比之微电子芯片有数个量级的提升; 4. 智能信息处理和人类知识处理将轻而易举。