

高纯钼粉制备中的形貌调控路径与发展趋势

邵志猛^{1,2,3,4,5}, 江洪林^{1,3,4,5}, 高博文^{1,3,4,5}, 张其东^{1,3,4,5}, 胡志方^{1,3,4,5}, 豆志河², 尹延西^{1,3,4,5}

(1. 中国有研科技集团有限公司 高品质有色金属绿色特种冶金国家工程研究中心,北京 100088)

(2. 东北大学,辽宁 沈阳 110167)

(3. 有研资源环境技术研究院(北京)有限公司,北京 100088)

(4. 北京有色金属研究总院,北京 100088)

(5. 战略性有色金属绿色制造技术北京市工程研究中心,北京 100088)

摘要: 高纯钼粉因其优异的高温力学性能、导电导热特性及耐腐蚀性,在航空航天、电子器件、核能及粉末冶金领域具有广泛应用。本文系统综述了高纯钼粉的制备方法,包括氢气还原、碳热还原、喷雾热解、低温熔盐辅助还原等工艺,并分析了不同制备方法对钼粉纯度、粒度分布、形貌演变及烧结性能的影响。已有研究显示,氢气还原法仍是目前最广泛应用的技术,优化还原温度、气氛及预处理工艺可有效降低杂质含量,改善粉体的均匀性。此外,喷雾热解及低温熔盐辅助还原等新兴技术在粒度可控性、球形化及纳米化方面展现出良好前景,可提高钼粉的流动性和烧结致密度。另外还展望了未来高纯钼粉制备的发展方向。未来研究应进一步优化前驱体选择与工艺参数,提高钼粉的纯度、粒度均匀性及形貌可控性,以满足高端制造业对高性能钼材料的需求。

关键词: 高纯钼粉; 氢气还原; 碳热还原; 形貌调控; 烧结性能

中图分类号: TG146.4¹2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)06-1612-13

1 引言

高纯钼(Mo)因其优异的高温稳定性、机械性能、导电导热特性及抗氧化能力,在航空航天、电子器件、核能和粉末冶金等领域得到广泛应用^[1-5]。特别是在高温结构材料、半导体、涂层及增材制造等先进制造技术中,对钼粉的纯度、粒度、形貌及分散性提出了更高的要求^[6-7]。近年来,随着高端制造业的快速发展,高纯钼粉(纯度 $\geq 99.999\%$)的需求量大幅增长,其制备技术也取得了显著进展。

目前,高纯钼粉的制备方法主要包括氢气还原、碳热还原、自蔓延高温合成(self-propagating high-temperature synthesis, SHS)及氢等离子体还原等工艺,其中氢气还原法仍然是工业生产的主流技术^[8-10]。然而,传统氢气还原法虽能保证高纯度,但仍然存在粒径分布宽、颗粒形貌不均匀及团聚现象严重等问题^[11-12]。此外,钼粉中的氧、碳等杂质对其物理化学性能具有显著影响,因此在高端应用领域,对钼粉的纯化工艺及形貌控制提出了更严格的要求。

针对上述挑战,近年来研究人员探索了多种改进方法,如低温熔盐-氢气还原技术、射频氢等离子体技术、喷

雾热解-氢气还原法及自蔓延高温合成等新型工艺。这些方法在提升纯度、优化颗粒形貌及改善粉体分散性方面展现出良好的应用前景。尤其在纳米化、球形化方向,高纯钼粉在电子器件、催化剂和储能材料等领域表现出优异性能。据报道,纳米球形钼粉可显著提高烧结致密度($>98\%$),提升力学性能(硬度提升约20%),并在电子元件中降低电阻率约15%^[13-16],进一步拓展其工业应用价值。值得一提的是,除制备参数本身的调控外,部分研究也探索了通过后处理手段优化粉末形貌的可能性。例如,Liu等人^[17]采用放电等离子体对球形钛粉进行处理,成功消除了空心结构等不利因素,显著提升了粉体的烧结致密性和表面质量。虽然此类方法目前尚未广泛应用于高纯钼体系,但其理念为形貌调控路径提供了有益补充。

尽管部分新兴技术尚难直接实现5N($\geq 99.999\%$)的目标纯度,但在杂质控制路径、形貌演化机制与可持续放大方面已展现出显著发展潜力。因此,本文所述“高纯钼粉”主要指以5N为目标导向的高纯度制备体系,涵盖当前已实现及具备提纯潜力的多种工艺路径。在此背景下,本文系统综述了高纯钼粉的制备技术,包括氢气还原、碳热还原、熔盐辅助还原、射频氢等离子体及自蔓延

收稿日期: 2025-06-12

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFC2907905)

作者简介: 邵志猛,男,1998年生,博士生,北京有色金属研究总院,北京 100088, E-mail: szm_better@163.com

高温合成等方法,重点探讨了各工艺对粉末形貌的调控机制,并展望未来高效、绿色、可规模化的高纯钼粉制备技术发展趋势。

2 高纯钼应用

高纯钼在高温稳定性、导电性、导热性及耐腐蚀性能方面表现出显著优势,由于杂质含量极低,熔点更接近理论值,熔化过程均匀性更好,避免了局部熔化。其密度为 10.22 g/cm^3 ,结构致密,在高温高压下仍具稳定性。高纯钼的电阻率为 $5.4\times 10^{-8}\ \Omega\cdot\text{m}$ ($20\text{ }^\circ\text{C}$),适合于高性能电子器件^[18]。此外,高纯钼在酸、碱及熔融盐中耐蚀性强,特别适用于浓硝酸和氢氟酸环境^[19-20],在惰性气氛中反应活性极低,适用于半导体和真空器件等长期稳定应用场景。

在高温条件下,其抗蠕变性能优异, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 仍能保持良好强度,广泛应用于核反应堆、航空发动机及高温炉等关键部件^[21]。其晶粒均匀、延展性良好,加工性能优越,适合制造高精密度的结构件与电子元件,理化性质总结在表1。

高纯钼粉因其优异的高温稳定性、低热膨胀系数、良好的导电导热性和耐腐蚀性,在航空航天、半导体、核能及粉末冶金等领域广泛应用(见图1)。不同场景对粉末的形貌、粒径与纯度提出更高要求,推动制备技术不断升级。

在高温结构材料中,高纯度(>99.99%)、球形化形貌及窄粒径分布有助于提升致密化与烧结均匀性^[22-24]。在半导体与电子领域,钼常用于溅射靶材与微电子器件,对粒径(亚微米/纳米)和杂质控制(O、C、N)要求极高^[25]。氢等离子体还原和低温还原逐步成为主流技术。核能与

高温应用中,钼粉用于包壳及耐辐照部件,需控制气体杂质(O、H含量< $10\ \mu\text{g/g}$)以降低脆化风险。超细粉、低温烧结与弥散强化技术(如 Y_2O_3 、 La_2O_3)有助提升致密度与抗蠕变性能^[26]。

在粉末冶金及3D打印技术中,金属粉末注射成型(metal injection molding, MIM)、激光粉末床融合(laser powder bed fusion, L-PBF)、电子束熔化(electron-beam melting, EBM),所需钼粉需具备高球形度、良好流动性与窄粒径分布,以保障成型与致密化效果^[27-30]。当前制备方法正由传统氢还原向氢等离子体、喷雾干燥等技术演进,以提升形貌一致性与加工适应性。高端应用要求粒径分布窄(D_{50} : $10\sim 45\ \mu\text{m}$),球形颗粒因其优异的填充性与低粗糙度,已成为高性能钼制品的理想形貌选择^[31-32]。

尽管氢还原工艺可规模化生产高纯钼粉,但形貌调控仍存局限。未来,优化前驱体工程、精准调控粉末微观形貌,并结合先进烧结技术,将是高纯钼粉制备的核心发展方向。

3 高纯钼粉制备方法及其形貌调控

高纯钼粉的传统制备方法主要基于钼前驱体(钼酸铵、氧化钼)氢还原工艺,该工艺是当前工业生产高纯钼粉的主流技术。其基本流程包括钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 的制备、煅烧得到三氧化钼(MoO_3)、氢气还原形成二氧化钼(MoO_2),最终在更高温度下进一步还原获得金属钼粉(Mo)。其流程如图2所示,该方法通过提纯钼粉前驱体(钼酸铵和氧化钼)能够制备纯度(>99.9%)的钼粉,并广泛应用于高温结构材料、电子元件及粉末冶金行业^[33-34]。然而,由于该工艺主要关注钼粉的化学纯度。

表1 高纯钼理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of high-purity molybdenum

Performance	Key parameter	Application field	Targeted demand
Purity	$\geq 99.999\%$ (5 N)	Nuclear, aerospace, electronics, and high-end alloys	Ultra-low impurity and high-performance material
Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	10.22	Nuclear, aerospace	High structural stability and strength
Resistivity/ $\times 10^{-8}\ \Omega\cdot\text{m}$	5.4 ($20\text{ }^\circ\text{C}$)	Electronics, semiconductors	High conductivity, enhanced device efficiency
High-temperature stability	Melting near theoretical point, stable at $1200\text{ }^\circ\text{C}$	Aerospace, nuclear, high-temperature components	Creep resistance, thermal stability in extreme conditions
Corrosion resistance	Excellent acid/alkali/molten salt resistance (notably in HNO_3 & HF)	Nuclear, chemical	Long-term durability in corrosive environments
Processability	Uniform grains, good ductility	Precision component forming	Improved machinability, reduced defects and breakage
Oxidation	Low oxidation rate, stable oxide layer	Aerospace, electronics	Extended lifespan in oxidizing environments
Specific use	Neutron shielding, thermal conductivity	Reactors, heat sinks	Materials for extreme thermal and nuclear stress

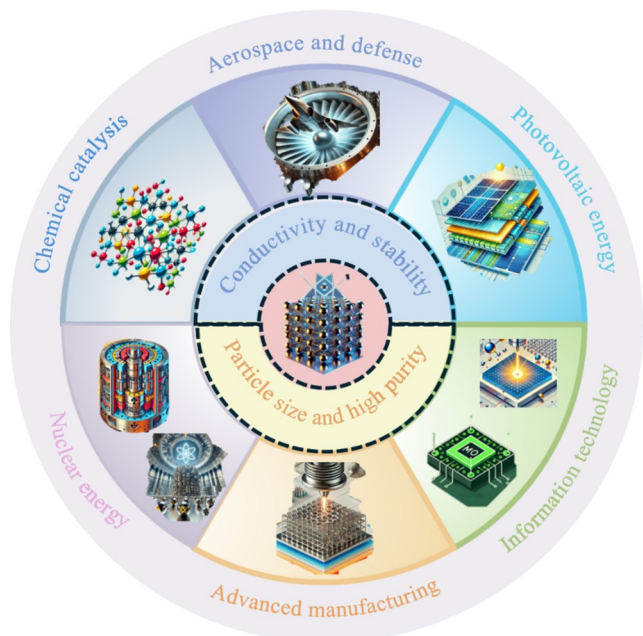


图1 高纯钼的应用领域

Fig.1 Application fields of high-purity molybdenum

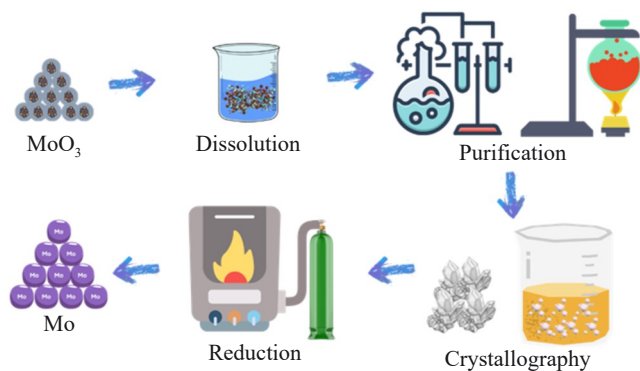


图2 高纯钼的传统生产流程示意图

Fig.2 Schematic diagram of a conventional production process for high-purity molybdenum

往往忽略了粒径分布、颗粒形状和团聚程度等形貌特征对粉末的流动性、烧结行为和最终性能具有重要影响。相关研究普遍将粒度与形貌调控统称为形貌演化调控，强调通过调节制备参数实现微观结构的优化。为统一术语，本文将粒度调控视为形貌调控的重要组成部分，并系统分析各类工艺对高纯钼粉形貌特征的影响机制。值得说明的是，尽管形貌调控多嵌套于具体的制备过程之中，但其对粉末性能的影响具有独立的重要性与研究价值。因此，本文也将“制备”与“形貌调控”作为两个相互关联的核心维度进行归纳与探讨。

传统氢还原过程中，钼粉的颗粒形态往往不均，粒径较大且易出现团聚，导致粉末的流动性、烧结活性及成形性能受限，这在高性能钼材料的制造中带来了挑战。因此，如何在保持高纯度的前提下，实现对钼粉形貌和粒度

的有效调控，成为近年来研究的重点问题。

3.1 氢还原

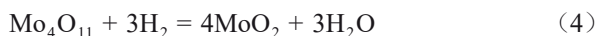
氢还原法是一种经典的高纯钼粉制备工艺，其核心在于通过化学还原反应将钼氧化物（如三氧化钼 MoO_3 或二氧化钼 MoO_2 ）转化为金属钼。这一工艺因操作简便、反应条件可控、产品纯度高而被广泛应用于工业生产中。通常，氢还原工艺分为两个阶段：在 $400\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的初步还原阶段， MoO_3 被还原为 MoO_2 ，同时去除氧和硫等非金属杂质；在 $800\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 的深度还原阶段， MoO_2 进一步还原为金属钼，杂质含量显著降低，反应效率和产品性能均得到提升。

反应式如下：



在钼粉制备的还原过程中，反应机理主要包括气-固界面反应和化学气相传输 (chemical vapor transport, CVT) 机制。气-固界面反应通过氢气与钼氧化物表面直接反应完成还原，而 CVT 机制则涉及氧化物的气化、中间物种的迁移及沉积，这一过程对颗粒形貌具有重要影响^[35]。

Yang 等人^[36]建立了结合气体扩散与界面化学反应的动力学模型，研究了超细钼酸铵在 $275\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的单步分解过程。实验表明，分解时间随温度升高显著缩短 ($350\text{ }^\circ\text{C}$ 时为 160 min, $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时缩短至 40 min)，所得 MoO_3 粉末呈均匀层状结构。模型进一步揭示了气体扩散速率与界面化学反应的耦合作用。在随后的还原中，Dang 等人^[37]进一步揭示了 MoO_3 还原为 MoO_2 的动力学特性，表明在 $797\sim 829\text{ K}$ 的第 1 阶段由界面化学反应控制，而 $735\sim 773\text{ K}$ 的第 2 阶段以成核与颗粒生长为主。多孔结构的 Mo_4O_{11} 和 MoO_2 促进了氢气的扩散，高温条件下颗粒逐渐致密化，反应前后形貌如图 3b、3c 所示。这种颗粒致密化趋势在 Wang 等人^[38]的研究中得到了验证，他们指出 MoO_3 在较低温度下通过 CVT 机制生成片状或骨架状 MoO_2 ，随着温度升高，最终还原产物的形貌发生显著变化，反应式如 (3)、(4) 所示。



在 MoO_3 的还原过程中，晶体结构对反应行为具有重要影响。Wooster^[39]通过 X 射线衍射技术解析了 MoO_3 的晶体结构，确定了晶格参数。这一结构特性直接决定了 MoO_3 在界面化学反应中的氧迁移能力和 CVT 机制的活性，为理解还原反应中氧的去除和颗粒形貌的变化提供了理论依据。

Martins 等人^[40]进一步指出，在深度还原阶段 ($\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$) 中，去氧化过程成为限制速率的关键因素。在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温条件下，颗粒趋于致密化和球形化，氧含

量从 1000 $\mu\text{g/g}$ 降至 200~300 $\mu\text{g/g}$ 。高温促进了颗粒形貌的优化,并通过粒径的增大显著降低氧含量,类似的机理 Charlton 等人^[41]在钨粉的研究中也得到了佐证。Murugappan 等人^[42]的研究指出,MoO₃通过显著的氧化还原循环(Mo⁵⁺↔Mo⁶⁺)实现高效还原。

综合来看,钼氧化物的晶体结构、氧空位行为和氢扩散特性在 CVT 机制和气-固反应中协同作用,共同影响了还原效率和颗粒形貌的优化。这些研究为高效钼粉制备提供了理论支持,并指明了未来通过条件调控实现形貌与粒度精准控制的方向。

3.1.1 前驱体形貌调控

前驱体形貌的调控对于高纯钼粉的最终形貌、粒径分布及烧结性能起着至关重要的作用。当前,喷雾热解和溶胶-凝胶等方法被广泛应用于钼粉的前驱体合成,以优化颗粒的均匀性、分散性和微观结构,从而提升后续还原及烧结过程的可控性。

喷雾热解法结合了喷雾雾化与高温热分解的特点,是一种高效可控的形貌调控方法,图3展示了喷雾热解工艺流程示意图。该工艺通过超声波雾化器或喷嘴将钼酸铵、钼酸钠等钼化合物溶液雾化为细小液滴,并在高温环境下蒸发、分解形成钼氧化物(MoO₃、MoO₂)颗粒。随后,氢气还原进一步去除氧含量并优化颗粒粒度,最终获得高纯钼粉,该方法可生成分散性良好的纳米级或亚微米级颗粒^[43]。Lee 等人^[44]通过喷雾热解制备的 Mo 粉原生颗粒粒径为 52 nm,二次颗粒平均粒径为 2.09 μm ,还原钼粉表现出优异的致密化能力。Cao 等人^[45]调整喷雾干燥工艺参数(如溶液浓度、进料速率和干燥温度),有效控制粉末粒径和形貌。Zhao 等人^[46]进一步指出,升温速率对粉末的形貌和粒度也有显著作用。较低升温速率能得到小粒度和大比表面积,但可能导致团聚;较高升温速

率有助于保持球形度并减少团聚现象,升温速率为 1020 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,制得的钼粉粒度均匀、表面光滑。Wan 等人^[47]的研究也得到了同样的结论,并且氢气-氩气混合气体还原处理后,钼粉呈方形或近球形,而纯氢气还原处理则得到球形钼粉,还原前后形貌如图3所示。此外,Yeap 等人^[48]指出,干燥过程中的硬团聚是影响钼粉性能的关键因素,优化干燥工艺(如喷雾干燥)可显著提高钼粉的分散性,降低烧结过程中孔隙率,提高最终材料的力学性能。

溶胶-凝胶法依靠前驱体水解、缩合形成均匀溶胶,再经过凝胶化、干燥和热处理获得粉体。该方法可在低温条件下实现均匀的成分分布,并有效避免颗粒团聚,提高钼粉的烧结活性及微观结构均匀性。Zhu 等人^[49]研究发现,通过溶胶-凝胶结合氢气还原,可实现片状纳米 Mo 粉的可控合成,其中 pH 值对粉末形貌起决定性作用。在 pH=5 时,Mo 粉呈现均匀片状结构,而较低 pH 值条件下则易形成 MoO₂副相。这表明,溶胶-凝胶体系的化学环境直接影响钼粉的晶相与微观结构。

喷雾热解法结合雾化与热分解-氢还原,能精确调控粒径与形貌,制备分散性良好的纳米级钼粉;溶胶-凝胶法通过溶胶形成与 pH 值调控,实现成分均匀分布并提升烧结活性。总体而言,这些方法有助于优化钼粉微观结构,增强工艺可控性与材料性能。

3.1.2 还原条件对粉末特性的影响

还原工艺对钼粉形貌有很大的影响,特别是水蒸气分压和温度,对钼粉的粒径和形貌具有显著调控作用。在高水蒸气分压条件下, CVT 机制加速颗粒生长,生成较大的片状颗粒;而在低水蒸气分压条件下,假晶转变机制占主导,产物粒径更均匀。Fei 等人^[50]通过实验验证了这一规律,发现第 1 阶段(580 $^{\circ}\text{C}$, MoO₃→MoO₂)在高水

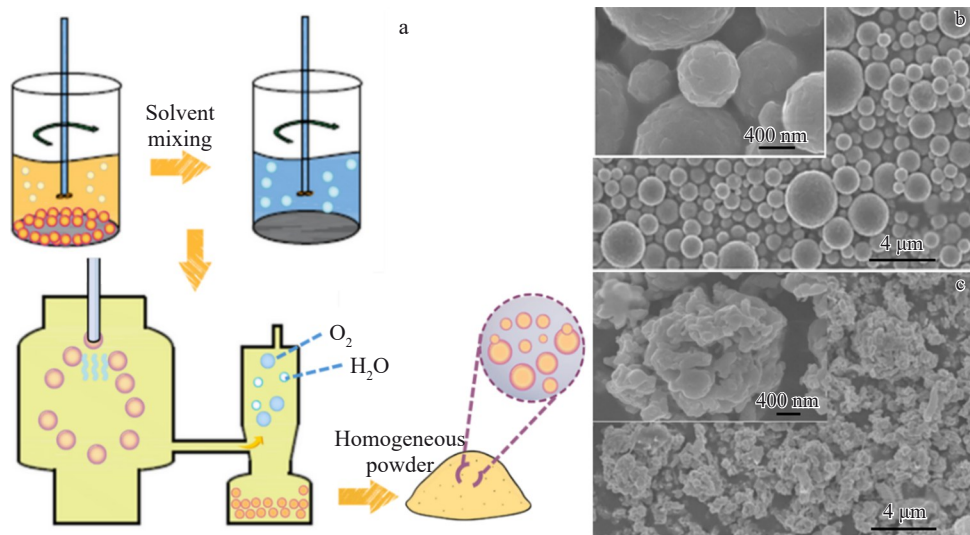


图3 喷雾热解示意图及氢气还原前后钼粉形貌

Fig.3 Schematic diagram of spray pyrolysis (a) and SEM images of molybdenum powder before (b) and after (c) the hydrogen reduction^[44]

蒸气分压下形成片状 MoO_2 ，粒径范围为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ ；第 2 阶段 ($950\ \text{°C}$, $\text{MoO}_2\rightarrow\text{Mo}$) 中, CVT 机制主导颗粒长大, 而低水蒸气分压则通过假晶转变机制生成更均匀的粒径, 图 4a 展示了这一反应机理。研究还表明, 颗粒尺寸越大, 氧含量越低, 氧含量与粒径呈显著负相关。此外, Millner^[51]对钼和钨氧化物的挥发性研究进一步支持了水蒸气分压对还原过程的影响。

温度是另一个显著影响还原过程的关键因素。在钼粉还原的相关研究中, Jiang 等人^[52]发现, 水蒸气的增加显著促进了中间相 $\text{WO}_{2.72}$ 的生长, 并在高水蒸气分压下形成堆积结构, 而低水蒸气分压则有助于保持均匀颗粒形貌。同时, Estupinan-Donoso 等人^[53]也揭示了湿氢环境下温度和水蒸气浓度对晶粒形貌演变的影响: 在高温和高水蒸气浓度下, 晶粒从球形逐渐转变为松散颗粒结构。类似的, Liu 等人^[54]研究了湿氢气中露点和温度的交互作用, 发现适度提高露点可增加水蒸气含量, 促进小颗粒生长; 但过高的露点可能抑制还原速率并导致粒度分布不均。Bolitschek 等人^[55]的研究指出低露点条件下生成的颗粒比表面积较高, 适合应用于高孔隙率材料, 而高露点条件下生成的颗粒形貌致密, 适用于高强度材料。Li 等人^[56]通过 H_2 还原 MoO_2 制备超细钼粉, 揭示了气-固协同机制对还原速率和粒径均匀性的显著影响。 H_2 通过外部扩散到颗粒表面后进入未反应区域, 完成界面化

学反应生成 Mo 和 H_2O 。同时, H_2O 从内部扩散至外部, 在较低水蒸气分压下促进了颗粒的均匀生长, 最终获得粒径均匀、纯度较高的钼粉。此外, Wang 等人^[57]研究底吹氢气还原钼粉工艺, 显著改善了工业化生产中的均匀性, 保持较低氧含量。

在其他研究中, Mai 等人^[58]也采用逆氢气工艺还原钼粉, 还原前后形貌如图 4b、4c 所示, 逆氢还原还避免了 MoO_2 的烧结问题, 粒度变得均匀, 且呈类球状, 减少了后续破碎和筛选环节, 产品氧含量降至 $1050\ \mu\text{g/g}$ 。Rakova 等人^[59]进一步通过 $750\sim 850\ \text{°C}$ 下使用氢气-氮气混合介质调节水蒸气浓度, 成功抑制颗粒粗化, 制备出粒径为 $0.5\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 的高纯钼粉, 杂质含量低于 0.005% 。此外, Wang 等人^[60]以氢气和氩气混合作为载气, 在 $1323\ \text{K}$ 下还原工业级 MoO_3 , 制备出以立方晶 Mo 为主相的高纯钼粉, 杂质如 Mn 、 Cu 、 Fe 均显著降低至 0.002% 左右, 而 Zhang 等人^[61]通过在 MoO_2 中引入 40% 的超细钼核 ($170\ \text{nm}$), 在 $900\ \text{°C}$ 条件下制备出平均粒径为 $0.28\ \mu\text{m}$ 、分散性优异的钼粉, 且纯度高达 99.9% 以上。研究还表明, 在低温低水蒸气分压下, 伪形态转变机制主导反应, Mo 粉保留了 MoO_2 前驱体的形貌, 而在高温高水蒸气分压条件下, 化学气相传输机制促进颗粒快速生长。高温氢还原法 (high-temperature hydrogen reduction, HTHR) 方面, Ku 等人^[62]通过 $1000\sim 1500\ \text{°C}$ 的高温处理将传统氢

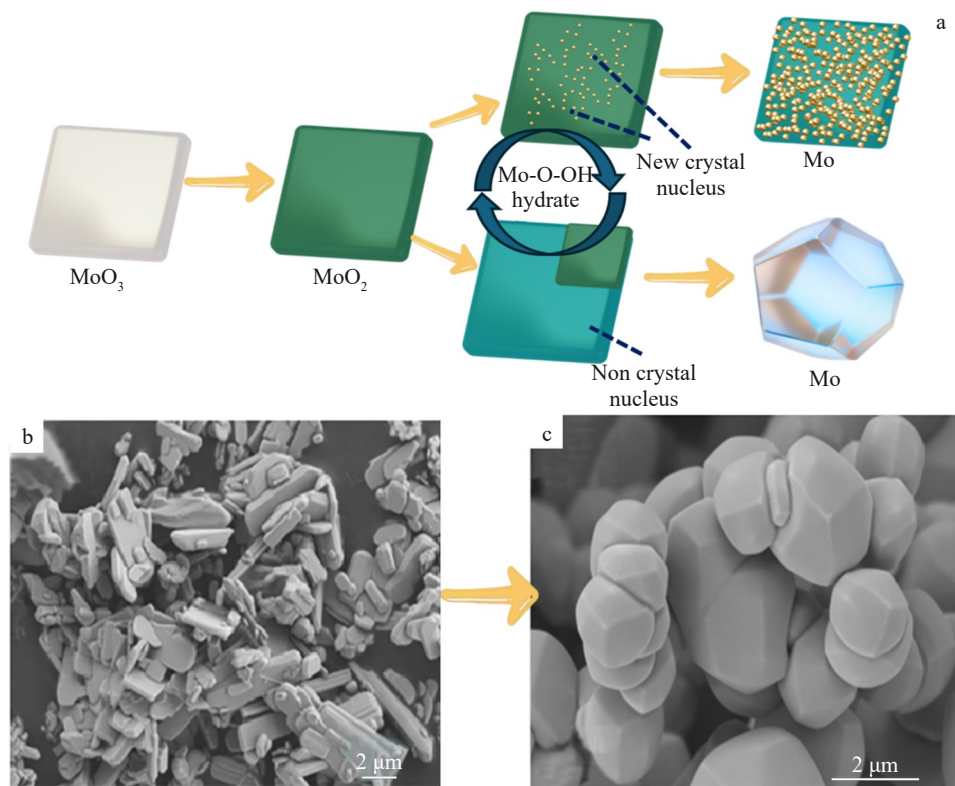


图 4 氢还原法制备钼粉的工艺流程及氢气还原前后钼粉形貌

Fig.4 Schematic diagram of the preparation process of molybdenum powder by hydrogen reduction^[50] (a) and SEM images of molybdenum powder before (b) and after (c) the hydrogen reduction^[58]

还原的氧含量从 6200 $\mu\text{g/g}$ 降低至 1580 $\mu\text{g/g}$, 显著提升了钼粉的抗氧化性能, 为高纯钼粉的制备提供了新思路。

氢还原法制备钼粉时, 水蒸气分压与温度是关键调控因素。高水蒸气分压强化 CVT 机制, 形成片状颗粒; 低水蒸气分压依赖假晶转变, 实现粒径均匀化。温度越高, 还原加速, 颗粒长大且更致密; 低温有利于细小均匀颗粒形成。氢气浓度与扩散速率同样影响还原过程, 适当调控可加速颗粒生长。合理优化反应条件, 可精准控制钼粉的粒度与形貌。

3.1.3 低温熔盐辅助氢还原

熔盐辅助技术在粒度和形貌控制方面表现出显著优势。Sun 等^[63]研究了不同熔盐对钼粉形貌和粒径的影响, 发现 NaCl 或 KCl 可促使钼颗粒形成近球形, 粒径范围缩小至 150~500 nm。而随盐添加量增加, 颗粒逐渐呈现多面体形貌, 粒径增大至 1500 nm。此外, Sun 等人^[64]通过熔盐喷涂技术实现了钼粉的均匀分布和粒径控制, 在 750 $^{\circ}\text{C}$ 下成功制备出平均粒径为 70 nm 的钼纳米颗粒, 并显著提高了分散性。Sun 等人^[65]还发现, NaCl 的引入不仅提高了 MoO_2 的还原效率, 还显著改善了钼粉的分散性, 形貌如图 5 所示, 粒径范围缩小至 100~800 nm, 残余 Na 量在高温下大幅减少。

低温熔盐氢还原法在钼粉粒径与形貌调控方面具有显著优势。该方法通过熔盐的溶解-沉淀与 CVT 机制优化成核与晶体生长, 显著降低还原温度, 同时提升还原效率与粉体分散性, 所得钼粉粒径均匀, 为 100~800 nm。

综合调控熔盐种类、反应温度、气氛与机械活化, 可实现高效、节能的钼粉制备路径。

3.2 其他还原工艺

3.2.1 碳热还原法

碳热还原法是一种传统且成本较低金属粉末制备技术, 广泛应用于钼粉的生产中。该方法以碳作为还原剂, 通过高温下的化学反应将三氧化钼或二氧化钼还原为金属钼, 反应原理如图 6 所示, 其典型反应如下:



这种方法受反应温度、碳氧化物比、气氛和扩散过程的显著影响。高温条件下的固-固界面反应不仅驱动氧化物还原, 也决定了颗粒的最终形貌和纯度。

在钼粉制备中, Chen 等人^[66]通过将 MoO_2 与碳分开避免直接接触, 有效抑制碳化物生成。在 1000~1050 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 反应主要生成 Mo_2C , 而 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下可完全转化为单相金属钼, 纯度达 99% 以上。活性炭作为还原剂表现出更高的还原效率和形貌控制能力, 还原形貌如图 6c、6d 所示, 还原后钼粉粒度显著变小。Chang 等人^[67]通过 CaO 与炭黑的协同作用在惰性气氛下将 MoS_2 转化为高纯钼粉。最终钼粉的碳含量仅为 0.18wt%, 硫含量为 0.46wt%, 且颗粒呈椭球形, 粒径均匀。Sun 等人^[68-70]进一步提出了两步碳热还原与氢气深度还原结合的方法, 将 MoO_3 依次转化为 MoO_2 和 Mo_2C , 并最终在氢气环境中完全还原为金属钼, 反应机理如图 6b 所示。据文献报道, 炭黑提供了分散成核点, 有效抑制了 CVT 机制下气

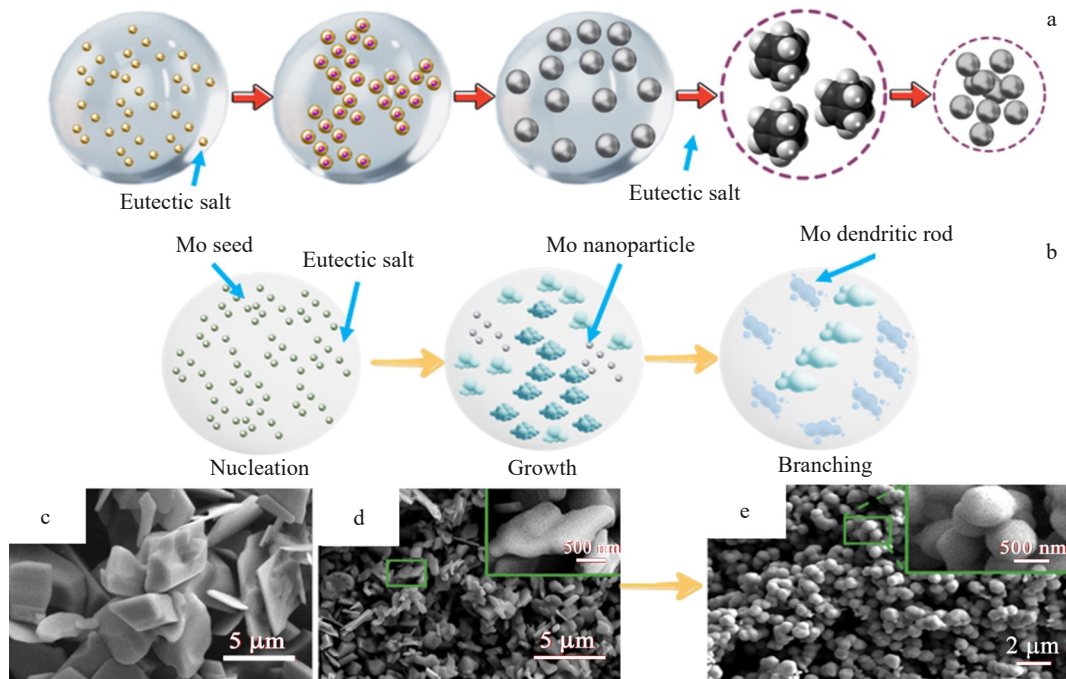


图5 熔盐辅助还原制备钼粉, 纳米晶种长大示意图及反应前后钼粉形貌 SEM 照片

Fig.5 Schematic diagram of preparation process of molybdenum powder by molten salt-assisted reduction (a), Schematic diagram of the growth of nanocrystalline species^[63] (b), and SEM images of Mo powder before and after the reaction (c-e)^[65]

相中间物(如 $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$)的生成,从而避免颗粒长大。制备出高纯钼粉平均粒径为 70~100 nm,其碳含量低于 0.02%,氧含量为 4.5%。Zhang 等人^[71]采用低温碳热还原与氢气深度还原的组合工艺,通过在 800~1000 °C 氢气环境下完成还原,获得了平均粒径约 200 nm 的超细钼粉,残碳含量仅为 0.04wt%。

对于气氛对还原路径的影响,Venables 和 Brown^[72-74]详细研究了钨氧化物与碳的还原过程。他们提出了两阶段还原机制,即 $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$,进一步分析还指出,高温条件下的中间相(如 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 和 W_2O_5)对反应路径具有重要影响。这些研究为碳热还原工艺的优化提供了理论支持。Samsuri 等人^[75]对 MoO_3 在氢气和一氧化碳环境中的还原行为进行了比较研究。据文献结果表明,氢气更易将 MoO_3 还原为金属钼,而 CO 更倾向于生成 Mo_2C 。还原路径包括 $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}_4^{+} \rightarrow \text{Mo}^0$,其中中间相为 Mo_4O_{11} 和 MoO_2 。

碳热还原法制备钼粉面临碳化物生成、颗粒团聚及纯度受限等挑战。优化温度、气氛及碳氧化物比可有效调控粒度与形貌。高温加速还原但易导致颗粒过度生长,需精准控制。气氛调控至关重要,氢气促进金属钼生成,而高 CO 浓度易形成碳化钼。创新方法(如非混合碳扩散、真空碳热还原及氢-碳复合工艺)通过优化参数,抑制碳化物生成,提升纯度与粒度均匀性。这些进展为碳

热还原法的工业应用提供了优化策略,助力高性能金属粉末制备。

3.2.2 自蔓延高温合成技术

SHS 因无需持续加热即可完成强放热反应,成为钼粉制备的高效路径。通过 MoO_3 与还原剂(如 Mg、Zn、Al)反应,SHS 可快速制得高纯钼粉,且可通过调控压强、温度和配比优化粒径与纯度(见图 7a)。相比传统方法,SHS 具有能耗低、效率高、设备简便等优势,为钼粉绿色制备提供了新方案。Kim 等^[76]提出表面改性策略,通过镍涂层提升钼颗粒的能量释放效率,为 SHS 工艺优化提供新思路。Manukyan 等^[77]发现,Zn-Mg 组合还原剂可稳定燃烧温度(1400~1500 °C),制备氧含量低(0.15wt%)、粒径均匀(0.1~1 μm)的钼粉,调控放热强度和燃烧波传播速率有效抑制颗粒长大。Hoseinpur 等^[78]报道表明,微波辅助 SHS 可提高反应均匀性,抑制 $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 等中间相,并优化微波加热参数,实现纯度 99.9% 以上、粒径均匀的钼粉制备。

熔盐体系为粒径与形貌调控提供了新思路。Huang 等^[79]通过 $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Al}$ 与 NaCl-KCl-NaF 熔盐体系实现均匀传热,抑制颗粒长大,并促进均匀成核生长。Davtyan 等^[80]的热力学建模表明,在 1.5~2 MPa 下可抑制锌蒸发,提升粒度一致性,XRD 分析也验证了锌在燃烧波中的均匀分布。尽管 SHS 已在形貌调控方面取得进

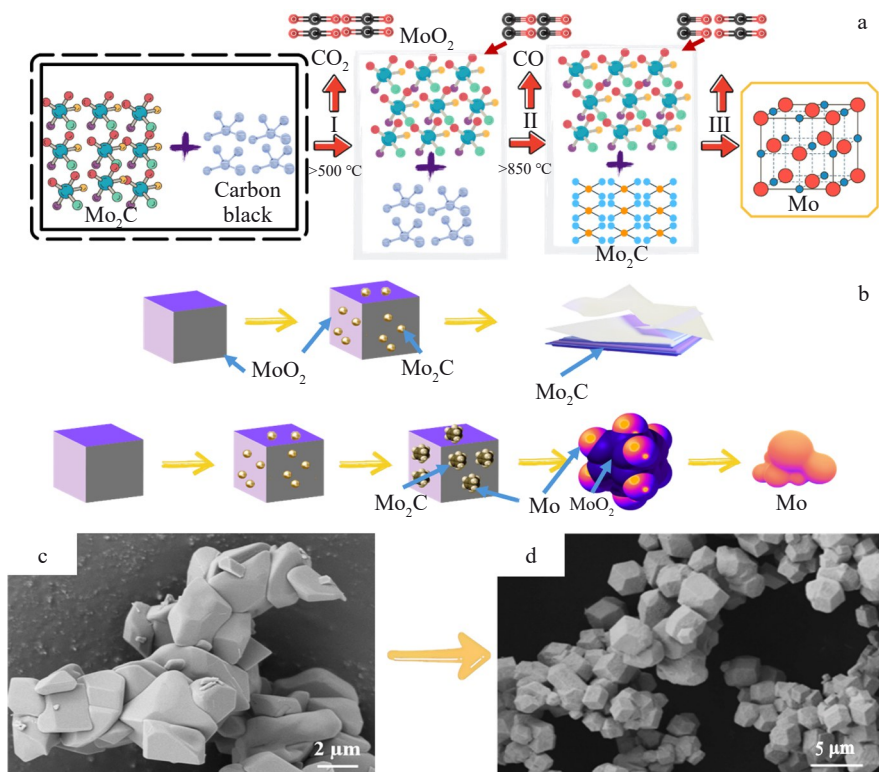


图 6 碳热还原机理及流程示意图,反应前后钼粉形貌 SEM 照片

Fig.6 Mechanism (a)^[68] and flow diagram^[66] (b) of carbon thermal reduction; SEM images of molybdenum powder before (c) and after (d) reaction^[66]

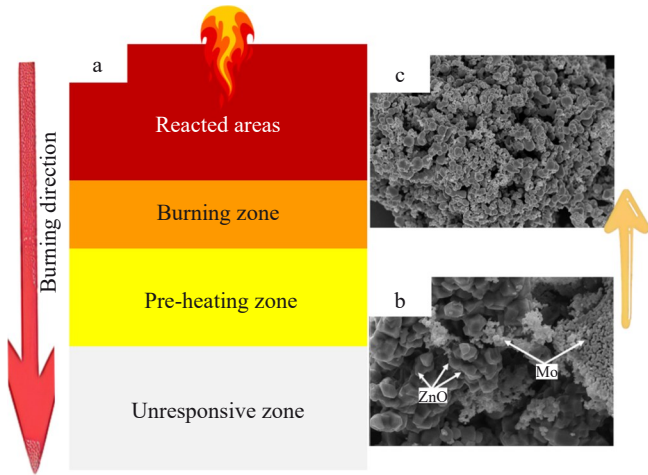


图7 SHS技术机理图及钼粉形貌

Fig.7 Mechanistic diagram of SHS technique (a), SEM images of molybdenum powder before (b) and after (c) the reaction^[77]

展,仍需优化杂质控制与反应均匀性。结合微波辅助、熔盐体系与热力学模拟,有望进一步稳定粒径分布;引入新型还原剂或表面活性剂亦可改善颗粒形貌。

3.2.3 射频氢等离子体技术

射频氢等离子体技术是一种高效的钼粉制备方法,通过射频电源激发氢气形成高能等离子体,以高度活化的氢原子或离子还原钼氧化物,反应机理如图8所示。

该技术具有还原效率高和杂质去除能力强的优势,可显著提高钼粉纯度($\geq 99.999\%$),并通过调节射频功率、气体流量和基材温度实现钼粉粒径和形貌的精准控制。

Liu等^[81]利用射频氢等离子体一步还原铵钼酸盐(ammonium paramolybdate, APM),制备出粒径均匀(20~90 nm,均值约30 nm)的球形钼纳米粉。高温等离子体(达8000 °C)促进APM快速蒸发与还原,优化氢气浓度有助于进一步细化粒径。Chen等^[82]数值模拟表明,降低粉料输送速率可提升能量耦合,增强球化效果。

氢等离子体在微观结构调控中的应用日益深入。Shah等^[83]指出,低能量氢等离子体虽对钨再结晶影响有限,但长时处理会降低表面硬度,为钼粉表面结构演化提供参考。Xie等^[84]通过氢弧等离子体制备高纯(99.99%)、粒径均一(44.1 nm)的钨纳米粉,调控氢气浓度与弧电流可促进蒸发-氢化,加速颗粒生长,该机制亦适用于钼氧化物还原。Zhu等^[85]通过优化腔压与氩气保护实现钨粉球化(28.79 μm ,球化率95%),Chen等^[82]进一步揭示液滴聚并与吸附冷却主导颗粒成型,提升粉末流动性与致密性。Sreenivasan等^[86]通过高温蒸发与快速冷却,优化材料飞行时间与冷却速率,进一步改善粉末粒径分布和加工性能,展现射频氢等离子体技术的工业应用潜力。此外,McTaggart等^[87]文献报道,氢等离子体可高效还原 SiO_2 ,活性氢种打破Si-O键,生成 SiO 气体和单质

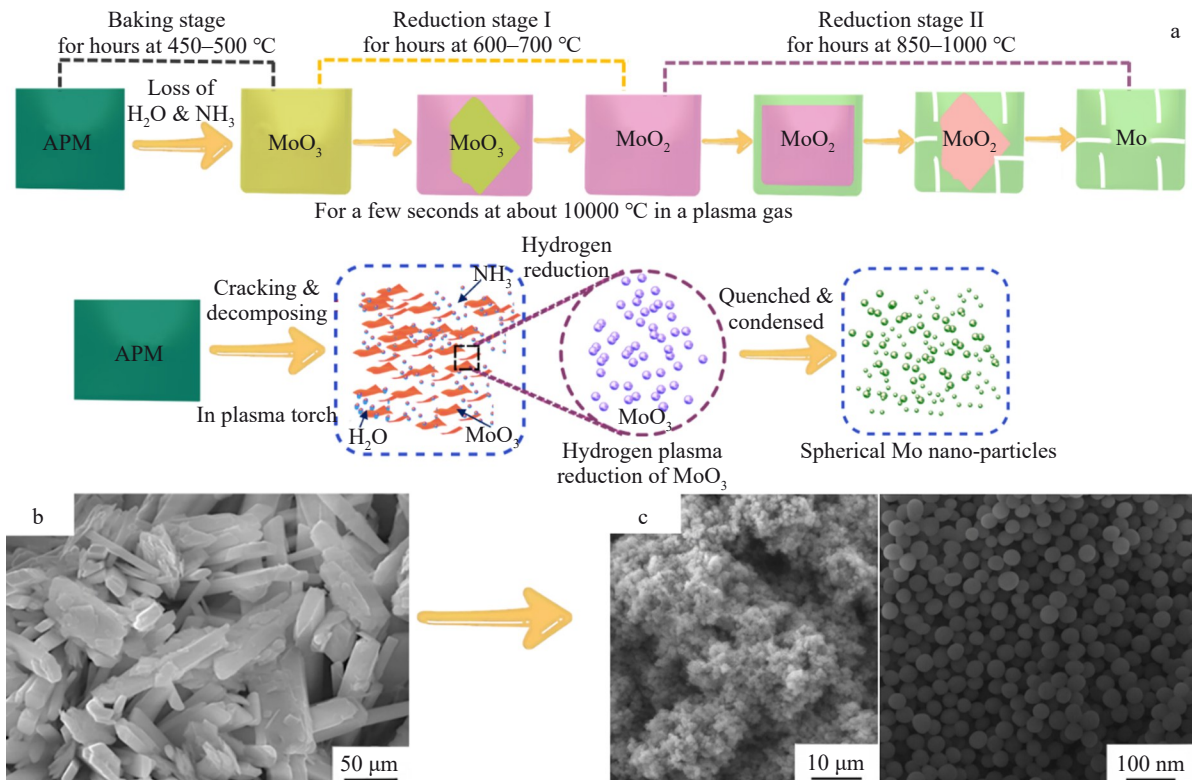


图8 传统的两阶段还原法与氢等离子体一步还原法及钼粉还原前后形貌

Fig.8 Schematic diagrams of conventional two-stage reduction vs. hydrogen plasma one-step reduction (a), SEM images of molybdenum powder before (b) and after (c) reduction^[80]

硅,验证了该技术在非金属氧化物中的适用性。

氢等离子体还原技术在钼粉制备中的粒径与形貌调控表现出显著优势。高温等离子体的高能活化作用确保反应快速进行,并可通过调节功率与气体流量精确控制粒径(20~90 nm)和形貌(球形)。优化氢气浓度、等离子体功率与反应温度,可同时提升粒度控制、形貌均匀性及还原效率,实现高质量钼粉的制备。

3.3 技术对比与总结

高纯钼粉制备技术各具优势与局限,图9展示了不同工艺还原钼粉形貌。SHS法高效节能,适用于大规模生产,制备粒度均匀、形貌规整的钼粉。氢还原法纯度高且稳定,但粉末粒度较大、形貌不规则,适用于常规应用。反向氢还原法可获得形貌规整、粒度均匀的钼粉,纯度控制更优,适合高形貌要求应用。熔盐氢还原法降低能耗,提高粒度均匀性,适合大规模生产。

碳热还原法成本低但粒度和形貌控制有限,易生成碳化物,适用于低纯度应用。碳氢化合物还原法有助于粒度与形貌优化,适合形貌均匀性要求较高的应用。喷雾热解-氢还原法可精确调控粒度,制备超细均匀钼粉,但设备成本高。射频氢等离子体还原法粒度可控(30~90 nm)、氧含量低、纯度高,适用于电子材料及特殊涂层,

表2总结了不同工艺特点。

总的来说,对于超细钼粉和高端应用,喷雾热解法、射频氢等离子体还原法以及低温熔盐氢还原法具有显著优势;而对于大规模生产和低成本要求,氢还原法和碳热还原法仍然是主流技术;高纯度要求下,调控前驱体是较为理想的选择。

4 高纯钼粉制备的挑战与展望

4.1 技术挑战

高纯钼粉在现代工业中应用广泛,但面临纯度控制、形貌调控、烧结优化及成本控制等挑战。传统氢还原法虽能制备高纯钼粉,但粉体形貌、粒度均匀性及分散性难以满足增材制造、高性能合金及电子器件的需求。因此,在确保高纯度的前提下,实现精确的形貌控制、均匀粒度调节及优化烧结性能成为关键研究方向。

杂质控制是影响高纯钼粉性能的核心,微量氧、碳、硅、铁等元素可能降低其导电性、导热性及力学性能。提高前驱体纯度、优化还原工艺及开发高效杂质去除技术对提升质量至关重要。超高纯钼粉(>99.9999%)需求增长,但现有工业提纯方法在杂质去除效率和成本控制方面仍需优化。

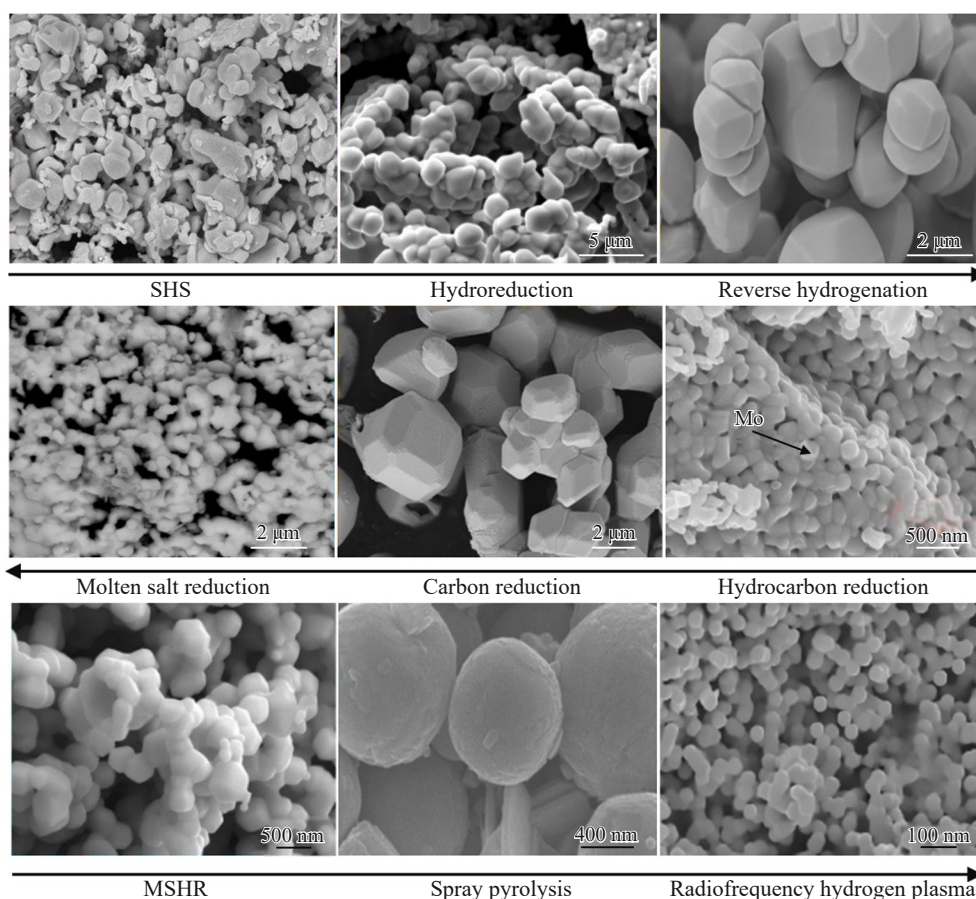


图9 不同工艺还原钼粉形貌

Fig.9 Morphologies of molybdenum powder reduced by different processes^[44,55,58,65-66,68,79-81]

表2 不同工艺制备钼粉对比
Table 2 Comparison of molybdenum powder prepared by different processes

Process	Technical feature	Conditions	Purity	Particle size	Impurity leve
Hydrogen reduction	Mature & scalable; stepwise reduction under water vapor partial pressure to suppress agglomeration	400–1200 °C, low H ₂ , and partial pressure	≥99.9%	0.28–1 μm	O: about 1050 μg/g
Spray drying + reduction	Controllable size; uniform morphology; suitable for 3D printing and fine alloy powders	Oxide precursor +H ₂ reduction	≥99.9%	0.052–2.09 μm	Low
Low-temperature molten salt	Fine and uniform particles; suitable for ultrafine powders	650–750 °C, molten salt (NaCl–KCl)	≥99.9%	46–500 nm	O≤0.15wt%
Carbide reduction	Low cost; residual carbide (Mo ₂ C); suitable for coarse powders	800–1100 °C, reductive atmosphere	≥99.5%	70–200 nm	C≤0.20wt%, O: about 4.5wt%
H ₂ plasma reduction	Fast kinetics; ultrafine spherical Mo powders; suitable for high-end applications	6000–8000 °C, H ₂ /Ar plasma	≥99.999%	20–90 nm	O≤0.05wt%
SHS	Rapid reaction; suitable for alloying Mo powders	1400–1500 °C, Mg/Zn reduction	≥99.9%	0.1–1 μm	O: about 0.15wt%

形貌与粒度精确控制对先进制造至关重要。传统氢还原法制备的钼粉存在团聚、粒径分布宽泛及形貌不可控等问题,影响加工与致密化。优化前驱体、还原条件及形貌调控策略可提升颗粒均匀性。氢等离子体还原技术展现良好形貌控制能力,但工业化应用受限于设备成本及工艺稳定性。

烧结行为优化是提升应用性能的关键。纳米钼粉具有高烧结活性,可在低温实现高致密化,但高表面能易导致颗粒长大和氧化,影响最终性能。优化烧结气氛与探索新型致密化技术有助于提高烧结质量。

生产效率与成本控制方面,传统氢还原法高温长时

间反应能耗较高,低温高效制备方法在降低能耗、提高收率方面具有优势。此外,增材制造对球形钼粉需求增长,球形化技术成为研究重点,如何降低工艺成本、提高批量生产稳定性仍待解决。

4.2 发展趋势

高纯钼粉在高端制造、航空航天、电子及高温结构材料中的需求持续增长,研究应聚焦纯度提升、形貌精准调控、工艺优化及计算模拟(如图10所示)。

纯度提升仍是核心,需结合前驱体提纯与高效后处理技术实现超高纯钼粉制备。形貌调控方面,溶胶-凝胶、喷雾热解等方法可优化前驱体工程,提升粉体均匀性

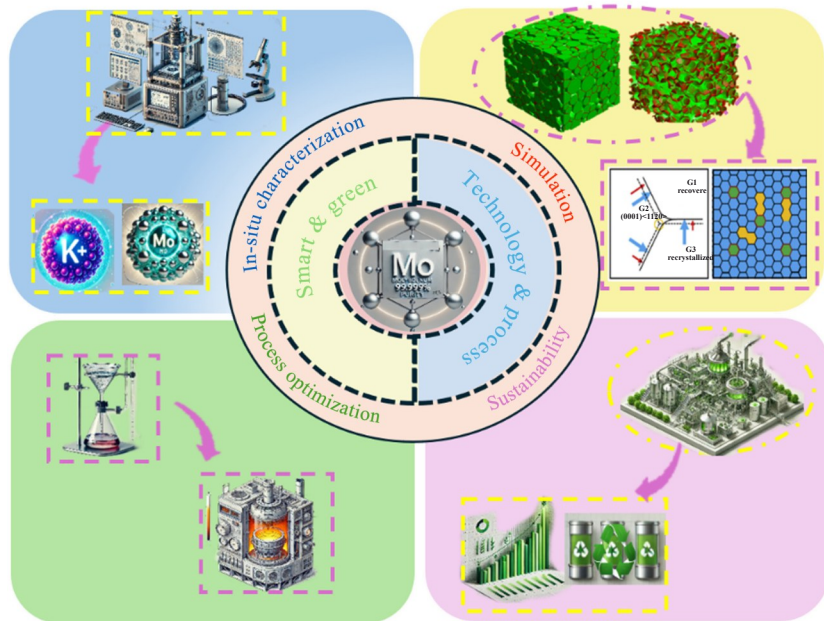


图10 高纯钼粉制备工艺及发展趋势示意图

Fig.10 Schematic diagram of the preparation process and development trend of high-purity molybdenum powder

与流动性。增材制造对球形粉末的需求增长,未来可结合超声雾化、氢等离子体还原等技术,提高粉体流动性和致密度。

烧结优化方面,低温高效烧结技术(如自蔓延高温合成、高能电子束烧结、放电等离子烧结)及优化助剂引入可提升致密化与力学性能。此外,低能耗、高效率粉末制备技术(如等离子体合成、低温氢等离子体还原)可在提升质量的同时降低生产成本。结合人工智能(AI)与计算模拟,可优化工艺参数,提高生产稳定性与可控性。未来研究将围绕高纯度、高形貌可控性、优化烧结及新型工艺展开,以推动钨粉在高端制造领域的应用。

5 结论

本综述总结了高纯钨粉的制备技术、形貌调控策略及未来发展方向,得出以下主要结论:

1) 氢还原仍是主流工艺,但形貌及粒度控制有限。低温熔盐-氢还原、喷雾热解-氢还原、自蔓延高温合成及射频氢等离子体等方法在均匀化、球形化及杂质去除方面展现优异性能,为高端应用提供新途径。

2) 高均匀度、球形钨粉在 3D 打印、电子器件及高温结构材料领域表现优越。未来需优化前驱体工程,并结合精准形貌调控策略,以提高粉体分散性及可加工性。

3) 产业化与绿色制造:当前制备技术在大规模生产、能耗控制及杂质去除方面仍存挑战。智能制造结合传感与机器学习可优化工艺,提高产品一致性;绿色低碳技术(如等离子体辅助还原、电化学还原)有助于降低能耗与碳排放。

4) 超高纯钨粉发展:半导体与光电子行业对超高纯钨粉(>99.9999%)需求增长,需优化提纯技术,实现低成本、高纯度的规模化生产。

5) 未来研究方向:结合计算模拟与实验验证,探索高效、环保制备工艺,并推动钨粉在高端制造、新兴科技领域的应用,为先进材料开发提供技术支撑。

参考文献 References

- [1] Pasqualini E E. *Progress in Nuclear Energy*[J], 2014, 75: 92
- [2] Gupta S P, Sanap P P, Deore M K et al. *Journal of Energy Storage*[J], 2023, 73: 109065
- [3] Wang X, Yang H T, Yu X H et al. *Materials Science and Engineering B*[J], 2022, 280: 115708
- [4] Bentley J, Rowe C E D. *Corrosion*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1994: 1, 10, 23
- [5] Li Y, Chen W S, Zhou Z L et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(4): 1426
- [6] Huang Jinchang(黄金昌). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1975, 4(1): 1
- [7] Ye Jun(叶军). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1983, 12(6): 1
- [8] Wu Z W, Yang H T, Wu L R et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(71): 35102
- [9] Fradet Q, Kurnatowska M, Riedel U. *Thermochimica Acta*[J], 2023, 726: 179552
- [10] Tuominen S M, Carpenter K H, Lai Gaohui(赖高惠). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1981, 10(1): 1
- [11] Enneti R K, Wolfe T A. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 31: 47
- [12] Yang Bin(杨斌), Song Liye(宋丽叶). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1987, 16(6): 1
- [13] Tkachenko S, Oliver-Urrutia C, Ksenzova O et al. *Advanced Powder Technology*[J], 2024, 35: 104313
- [14] Chen M H, Wang Z, Wang Y Q et al. *Applied Materials Today*[J], 2021, 23: 100985
- [15] Zhang Y T, Yang J, Yang Z L et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(2): 465
- [16] Du Shengmin(杜胜敏), Wang Qingxiang(王庆相), Zhang Shiming(张石明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(1): 270
- [17] Liu Z, Yang C, Chen T et al. *Powder Technology*[J], 2021, 389: 138
- [18] Snead L L, Hoelzer D T, Rieth M et al. *Structural Alloys for Nuclear Energy Applications*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2019: 585
- [19] Gulbransen E A, Andrew K F, Brassart F A. *Nature*[J], 1963, 19A: 82
- [20] Zhang X Y, Hu P, Xing H R et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(2): 603
- [21] Xia Y, Hu P, Wang K S et al. *Materials Characterization*[J], 2020, 159: 110010
- [22] Yang J Z, Wang S C, Wang X J et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(5): 1343
- [23] Zhang D H, Dong D, Xiong N et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(5): 1458
- [24] Xing H R, Hu P, He C J et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 160: 161
- [25] Wang D Z, Yu C F, Ma J et al. *Materials & Design*[J], 2017, 129: 44
- [26] Yasuda Xingzao(安田兴造), Liu Fengying(刘凤英). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1982, 11(1): 1
- [27] Guo L H, Lu L Y, Wang G Q et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2024, 125: 106863
- [28] Funch C V, Proust G. *Additive Manufacturing*[J], 2024, 94: 104464
- [29] Rebesan P, Ballan M, Bonesso M et al. *Additive Manufacturing*[J], 2021, 47: 102277
- [30] Guo S X, Zhou W W, Zhou Z X et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 16: 1508
- [31] Primig S, Leitner H, Clemens H et al. *International Journal of*

- Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28(6): 703
- [32] Babinsky K, Weidow J, Knabl W *et al. Materials Characterization*[J], 2014, 87: 95
- [33] Braithwaite E R. *Studies in Inorganic Chemistry*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1994, 19: 1
- [34] Chong K K, Pang Y L, Kong S G *et al. Accelerating the Transition to a Hydrogen Economy*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2025: 405
- [35] Su Z J, Hou W, Wang J *et al. Waste Management*[J], 2023, 157: 330
- [36] Yang X H, Zuo Y F, Feng P F *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2023, 302: 127760
- [37] Dang J, Zhang G H, Chou K C *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 41: 216
- [38] Wang L, Zhang G H, Chou K C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 54: 342
- [39] Wooster N. *Nature*[J], 1931, 93: 654
- [40] Martins G P, Kangsadan T, Scott G *et al. Materials Science Forum*[J], 2007, 561–565: 447
- [41] Charlton M G. *Nature*[J], 1954, 173(4432): 703
- [42] Murugappan K, Anderson E M, Teschner D *et al. Journal of Catalysis*[J], 2021, 1(1): 123
- [43] Saha J K, Bukke R N, Mude N N *et al. Scientific Reports*[J], 2020, 10: 8999
- [44] Lee Y S, Shim H J, Kim J H *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2024, 118: 106492
- [45] Cao Q G, Zhao P C, Rong W *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(10): 3627
- [46] Zhao P C, Yi W, Chen J L. *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2017, 46(10): 3123
- [47] Wan R, Cao Q G, Dang R *et al. Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2020, 49(11): 3962
- [48] Yeap S P. *Powder Technology*[J], 2018, 323: 51
- [49] Zhu X Y, Hu P, Xing H R *et al. Materials Characterization*[J], 2022, 187: 111879
- [50] Fei J, Li T C, Wang R F *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2024, 124: 106836
- [51] Millner T, Neugebauer J. *Nature*[J], 1949, 163(4146): 601
- [52] Jiang P G, Lu X G, Peng W J *et al. Vacuum*[J], 2025, 233: 113901
- [53] Estupinan-Donoso A A, Gravier P, Ichikawa R U *et al. Powder Technology*[J], 2024, 438: 119672
- [54] Liu B X, Wei M G, Zhao W M *et al. Materials Letters*[J], 2024, 377: 137343
- [55] Bolitschek J, Luidold S, O'Sullivan M. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 71: 325
- [56] Li M C, Wang L, Xue Z L. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2023, 116: 106358
- [57] Wang R F, Zhan X, Chen Y Q *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2024, 118: 106495
- [58] Mai G P, Zhang C, Song J X *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 100: 105644
- [59] Rakova N N, Edrennikova E E, Vorob'eva M V *et al. Russian Journal of Non-Ferrous Metals*[J], 2011, 52(6): 532
- [60] Wang L, Zhang G H, Chou K C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 59: 100
- [61] Zhang Y, Jiao S Q, Chou K C *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45: 1435
- [62] Ku J G, Oh J M, Kwon H *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(4): 2139
- [63] Sun G D, Zhang G H, Jiao S Q *et al. Journal of Physical Chemistry C*[J], 2018, 122: 10231
- [64] Sun G D, Zhang G H, Chou K C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 78: 68
- [65] Sun G D, Wang K F, Ji X P *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 80: 243
- [66] Chen Y H, Zhang R H, Hao Z H *et al. Materials Today Communications*[J], 2023, 35: 105643
- [67] Chang H Q, Zhang G H, Chou K C. *JOM*[J], 2021, 73(8): 2540
- [68] Sun G D, Zhang G H, Ji X P *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 80: 11
- [69] Sun G D, Zhang G H, Chou K C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 105039
- [70] Sun G D, Zhang G H. *JOM*[J], 2020, 72(1): 347
- [71] Zhang H, Li Z B, Zhang G H *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 96: 105491
- [72] Venables D S, Brown M E. *Thermochimica Acta*[J], 1996, 282/283: 251
- [73] Venables D S, Brown M E. *Thermochimica Acta*[J], 1997, 291: 131
- [74] Venables D S, Brown M E. *Thermochimica Acta*[J], 1996, 282/283: 265
- [75] Samsuri A, Latif M N, Shamsuddin M R *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(24): 24831
- [76] Kim D W, Kim K T, Kwon G H *et al. Scientific Reports*[J], 2019, 9: 1033
- [77] Manukyan K, Davtyan D, Bossert J *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2011, 168(3): 925
- [78] Hoseinpour A, Bafghi M S, Khaki J V *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 50: 191
- [79] Huang Z, Liu J H, Deng X G *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 54: 315
- [80] Davtyan D, Manukyan K, Mnatsakanyan R *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28: 601
- [81] Liu X P, Wang K S, Chen Q *et al. Materials*[J], 2022, 15: 2019
- [82] Chen W B, Chen L J, Liu C D *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(3): 859
- [83] Shah V, Beune J T S, Li Y *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 545: 152748
- [84] Xie Z P, Tang Z G, Zhang D *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 105: 105815

- [85] Zhu H L, Tong H H, Cheng C M *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2017, 66: 76
- [86] Sreenivasan M, Krishna R, Skulskyi M *et al. Materials Today: Proceedings*[J], 2020, 33: 1021
- [87] McTaggart F K. *Nature*[J], 1964, 201: 1320

Morphology Regulation Path and Development Trend in Preparation Techniques of High-Purity Molybdenum Powder

Shao Zhimeng^{1,2,3,4,5}, Jiang Honglin^{1,3,4,5}, Gao Bowen^{1,3,4,5}, Zhang Qidong^{1,3,4,5}, Hu Zhifang^{1,3,4,5}, Dou Zhihe², Yin Yanxi^{1,3,4,5}

(1. National Engineering Research Center for Environment-Friendly Metallurgy in Producing Premium Non-Ferrous Metals, China GRINM Group Co., Ltd, Beijing 100088, China)

(2. Northeastern University, Shenyang 110167, China)

(3. GRINM Resources and Environment Tech. Co., Ltd, Beijing 100088, China)

(4. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

(5. Beijing Engineering Research Center of Strategic Nonferrous Metals Green Manufacturing Technology, Beijing 100088, China)

Abstract: High-purity molybdenum powder, owing to its excellent high-temperature mechanical properties, electrical and thermal conductivity, and corrosion resistance, has been widely applied in aerospace, electronic devices, nuclear energy, and powder metallurgy. This paper systematically reviewed the preparation methods of high-purity molybdenum powder, including hydrogen reduction, carbothermal reduction, spray pyrolysis, and low-temperature molten salt-assisted reduction. The effects of different preparation techniques on the purity, particle size distribution, morphological evolution, and sintering performance of molybdenum powder were analyzed. Among existing methods, hydrogen reduction is extensively applied, and research suggests that tuning reduction conditions can significantly influence impurity removal and morphological consistency. Additionally, emerging techniques, such as spray pyrolysis and low-temperature molten salt-assisted reduction, exhibit promising potential in particle size control, spheroidization, and nanostructuring, thereby enhancing powder flowability and sintering densification. Future research should further optimize precursor selection and process parameters to enhance the purity, particle size uniformity, and morphological control of molybdenum powder, meeting the growing demand for high-performance molybdenum materials in advanced manufacturing.

Key words: high-purity molybdenum powder; hydrogen reduction; carbothermal reduction; morphology control; sintering properties

Corresponding author: Yin Yanxi, Ph. D., Professor, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China, E-mail: yinyanxi@grinm.com