

钒钛分离与提取

核壳型钒碳包裹前驱体法制备氮化钒研究

薄文彬, 张一敏*, 薛楠楠, 刘 红

(武汉科技大学资源与环境工程学院; 国家环境保护矿冶资源利用与污染控制重点实验室; 战略钒资源利用省部共建协同创新中心; 湖北省页岩钒资源高效清洁利用工程技术研究中心, 湖北, 武汉 430081)

摘 要: 采用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 优化核壳型钒碳包裹前驱体结构, 热处理前驱体获得满足国标 VN16 牌号的氮化钒 (VN)。PVP 的引入促进了碳粉在富钒溶液中的均匀分散, 有利于多聚钒酸铵 (APV) 离子的氢键化, 使其吸附于碳粉表面成核和生长, 制备的前驱体有包覆完整稳定且厚度均匀适中的 APV 外壳、碳粉内核及小且均匀的粒径分布。在还原氮化过程中, 前驱体到 VN 的相变过程为: $APV \rightarrow V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13} \rightarrow V_7O_{13} \rightarrow VO_2 \rightarrow V_3O_5 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow (VC) \rightarrow VN$ 。优化后的前驱体因其细密的核壳包裹结构和均匀的粒度分布, 形成了更稳定的相反界面和更多的反应活性位点, 降低了各阶段的反应活化能 (E_a), 使还原氮化效率更高, 更易向低价 VO_x 和 VN 转变。与现行碳热还原工艺相比, 反应时间缩短 75%, N_2 流量由 300 mL/min 降低至 200 mL/min, 耗量约降低 40%, 显著降低生产成本。

关键词: VN; PVP; 核壳型前驱体; 相反界面

中图分类号: TF841.3, TQ135.1 文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)05-0001-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.05.001

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Preparation of VN via core-shell precursor method under the intervention of dispersants

Bo Wenbin, Zhang Yimin*, Xue Nannan, Liu Hong

(School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology; State Environmental Protection Key Laboratory of Mineral Metallurgical Resources Utilization and Pollution Control; Collaborative Innovation Center of Strategic Vanadium Resources Utilization; Hubei Provincial Engineering Technology Research Center of High Efficient Cleaning Utilization for Shale Vanadium Resource, Wuhan 430081, Hubei, China)

Abstract: In this study, polyvinyl pyrrolidone (PVP) is used to optimize the core-shell V@C precursor structure, and the precursor is heat-treated to obtain vanadium nitride (VN) up to the National Standard VN16 grade of China. The addition of PVP promotes both the uniform dispersion of the carbon powders in the vanadium rich solution and facilitates the hydrogen bonding of ammonium polyvanadate (APV) ions, which are adsorbed on the surface of carbon powders for nucleation and growth. The as-prepared precursor by adding PVP has better encapsulated and stable carbon powder core and APV shell with uniform and moderate thickness, as well as small and homogeneous particle size distribution. In the nitridation and reduction process, the phase transition from precursor to VN is as follows: $APV \rightarrow V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13} \rightarrow V_7O_{13} \rightarrow VO_2 \rightarrow V_3O_5 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow (VC) \rightarrow VN$. Due to its more stable core-shell coating structure and more uniform particle size distribution, the optimized precursor forms a more stable phase

收稿日期: 2024-06-24

基金项目: 湖北省科技创新人才及服务专项战略科学家培养计划(2022EJD002)。

作者简介: 薄文彬, 1998 年出生, 男, 山东济南人, 博士研究生, 主要研究方向: 高品质 VN 及其衍生物制备, E-mail: wbb1998@163.com; * 通讯作者: 张一敏, 1954 年出生, 男, 河南许昌人, 博士生导师, 教授, 主要研究方向: 洁净矿物加工、分离化学冶金、钒基材料, E-mail: zym126135@126.com。

reaction interface and more active reaction sites, which reduces the reaction activation energy (E_a) at each stage, and makes it more efficient in reducing and nitriding and easier to transition to low-valent VO_x and VN. In comparison with current carbothermal reduction process, the reaction time is shortened by 75%, and the flow rate of N_2 is reduced from 300 mL/min to 200 mL/min, the usage of N_2 is reduced by 40%, significantly reducing production costs.

Key words: vanadium nitride, PVP, core-shell precursor, phase reaction interface

0 引言

钒因其独特的物化性质广泛应用于航空航天、国防工业和清洁能源^[1-2]等先进技术领域,被誉为“现代工业味精”。近年来,钒资源的消耗量逐年递增,其中,氮化钒(VN)等钒合金产品占钒资源消耗量的92.65%^[3]。VN是过渡金属氮化物^[4]的重要一员,在微合金钢生产制造过程中有良好的沉淀强化和晶粒细化作用,能显著提升钢材的强度、韧性和延展性等机械性能^[5]。高纯VN具有高硬度、高电导率^[6-7]、高导热率^[8]和化学稳定性好^[9]等特点,能显著提升导弹的耐磨性、抗腐蚀性以及电容器的能量密度和充放电性能,在武器装备和能源行业中具有重要的战略地位。因此,高品质VN生产制备技术在各国已成为研究热点。

迄今为止,国内外用于工业生产VN的工艺仍是碳热还原法^[10]。美国AMG Vanadium公司以废催化剂和含钒废渣为钒原料,碳粉为还原剂,在 N_2 气氛下焙烧制得VN。攀钢和承钢以 V_2O_5 和碳粉为原料,还原氮化4 h实现VN的批量生产,该方法技术成熟、易操作,VN产率稳定,但实际生产周期长^[11]、反应温度高,成本居高不下。针对上述问题,研究者们开始探寻低温短程制备VN技术。武汉科技大学以页岩富钒液和碳粉为原料,通过沉钒制得多钒酸铵为壳-碳粉为核的核壳型前驱体,随后将前驱体在1 150 °C下还原氮化60 min制得氮含量为16.38%的VN产品^[12]。该方法创造性地改良传统工艺,显著降低了反应温度,缩短了反应时间,但也存在前驱体形成过程控制难,钒碳界面结合不充分等问题,影响最终VN产品质量。针对该问题,在沉钒过程引入微波控制前驱体合成^[13],并将前驱体在相同还原氮化条件下合成氮含量更高的VN,然而该技术相对复杂、投资成本高,难以规模化生产。

由于核壳型钒碳包裹前驱体的形成是后续氮化还原过程中降低反应温度、缩短反应时间并提升VN产品氮含量的关键,所以如何在沉钒过程中可控有效地合成核壳型钒碳包裹前驱体是核心。研究

发现,碳粉在富钒液中的分散状态对前驱体中钒碳包裹结构的均匀形成影响显著,提高碳粉在富钒液中的分散性可有效优化前驱体的形成。分散剂是两亲性物质,能均匀分散不溶性微小颗粒并防止其团聚沉淀。有学者使用聚乙二醇(PEG)作为分散剂,制备了结构均匀的聚甲基丙烯酸甲酯微球^[14];另有学者指出,当多壁碳纳米管(MWCNTs)与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的比例达到约1:4时,MWCNTs能很好地分散在溶液中^[15]。此外,柠檬酸阴离子(CA)也可以有效保护金属纳米颗粒新形成的金属成核位点,防止晶体生长、聚集和沉淀,使其均匀分散在盐溶液中^[16]。上述研究表明,引入分散剂来提高碳粉在富钒液中的分散性是可行的。

课题组引入分散剂以改善碳粉在富钒液中的分散状态,优化前驱体结构进而制备高品质VN。以VN产品中氮含量为评价指标,明晰核壳型钒碳包裹前驱体热处理制备VN的最佳工艺条件,对未添加PVP优化的核壳型钒碳包裹前驱体(以下简称 $V@C_{or}$)和添加PVP优化的核壳型钒碳包裹前驱体(以下简称 $V@C_{op}$)进行微观表征与分析,揭示分散剂优化前驱体结构及其对氮化还原进程的影响机理,为低温短程制备高品质VN提供有力支撑。

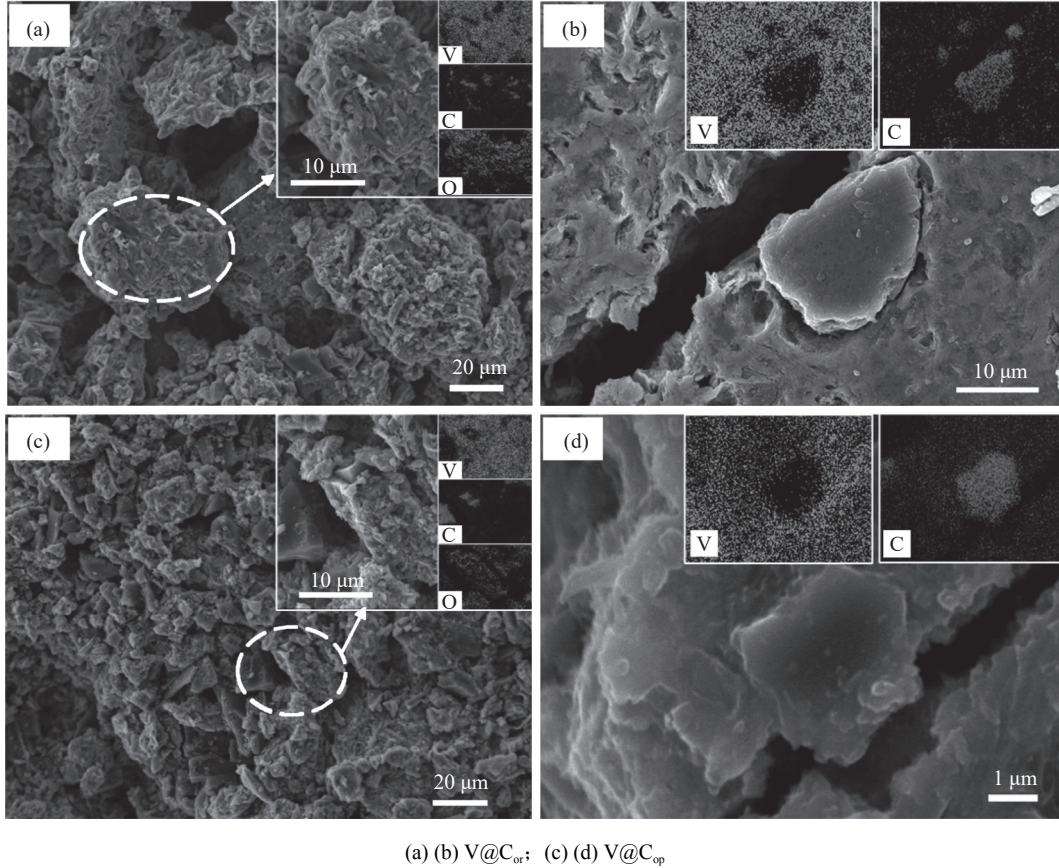
1 页岩富钒液制备核壳型钒碳包裹前驱体

现行碳热还原法制备VN通过共磨、造球以及压块等一系列手段实现原料的混合,混合后的原料先经过一定时间的预还原,再经长时间的高温氮化制得VN产品。该技术工艺流程长、反应温度高、生产成本居高不下。课题组以页岩富钒液为钒源,沉钒后获得核壳型钒碳包裹前驱体,沉钒率高达98.82%,前驱体经直接热处理后获得VN产品。该工艺将页岩提钒主流程和VN制备中的原料磨细混匀流程相结合,省去了原料混合过程及预还原阶段。同时,通过PVP的引入显著优化前驱体结构,提升前驱体性能,进一步稳定还原氮化效果和降低生产成本。

1.1 PVP 优化后核壳型钒碳包裹前驱体结构

由图 1(a) 可知, $V@C_{or}$ 微观形貌呈明显的大颗粒状, 而 $V@C_{op}$ 微观形貌多以小颗粒状分布 (图 1(c)), 说明 PVP 的引入促使前驱体的粒径分布

小且均匀。图 1(b) 和图 1(d) 为 $V@C_{or}$ 和 $V@C_{op}$ 的 EDS 面扫图, 结果显示前驱体主要元素 V 和 C 在其表面存在明显的互补关系, 直观地反映了前驱体是以 APV 为壳-碳粉为核的核壳型结构。



(a) (b) $V@C_{or}$; (c) (d) $V@C_{op}$

图 1 不同条件下前驱体的 SEM-EDS 图

Fig. 1 SEM-EDS images of precursors under different conditions

前驱体的粒径分布如图 2 所示。 $V@C_{op}$ 的粒径集中在 $0.55 \sim 94.45 \mu\text{m}$, 而 $V@C_{or}$ 的粒径集中分布在 $2.24 \sim 279.5 \mu\text{m}$, 表明 $V@C_{op}$ 的粒度分布更加均匀。值得注意的是, 二者的前驱体产物偶尔会出现 $>300 \mu\text{m}$ 的较大晶体颗粒, 但 $V@C_{op}$ 的大晶体颗粒占比更少, 也表明其粒度分布更加均匀。此外, 通过 Sauter 平均直径 $[D(3,2)]$ 和体积平均直径 $[D(4,3)]$ 可以判断粒度的均匀性。由表 1 可知, $V@C_{op}$ 的 $D(3,2)$ 和 $D(4,3)$ 分别为 $4.92 \mu\text{m}$ 和 $29.07 \mu\text{m}$, $V@C_{or}$ 的 $D(3,2)$ 和 $D(4,3)$ 分别为 $18.38 \mu\text{m}$ 和 $76.33 \mu\text{m}$ 。相比之下, $V@C_{op}$ 的 $D(3,2)$ 和 $D(4,3)$ 值更接近, 说明颗粒分布更均匀, 形状更规则^[17]。此外, $V@C_{op}$ 的中位粒径 $[Dv(50)]$ 和 $Dv(90)]$ 均明显小于 $V@C_{or}$ 的中位粒径, 这也说明 PVP 的引入使前驱体更加均匀分散, 更有利于后续氮化还原反应的进行。

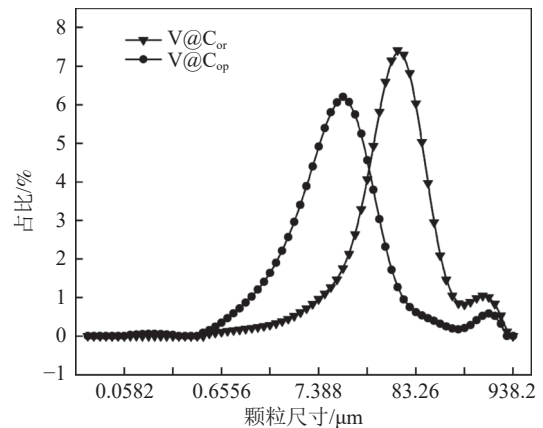


图 2 不同前驱体的粒度分布

Fig. 2 Particle size distribution of different precursors

1.2 PVP 影响下核壳型钒碳包裹前驱体结构形成过程

由图 3 可知, 当溶液中的 PVP 与碳粉接触时,

会在范德华力作用下吸附在碳粉表面并形成一层保护膜,有效阻止碳粉颗粒之间的直接接触,极大地降低碳粉颗粒间的吸附力。同时,由于 PVP 长链结构的位阻效应,阻碍了碳粉颗粒之间的相互聚集,使其均匀稳定分散于富钒液。分散均匀的碳粉具有更大的比表面积,为 APV 离子提供更多的表面活性位点,使其多而稳定地吸附在碳粉表面上,有利于 APV 离子在碳粉表面结晶成核^[18]。此外, PVP 中极性较强的内酯基团与沉淀在碳粉表面的 APV 晶体的含氧官能团氢键化并吸附在 APV 表面,有效地抑制 APV 晶核在碳粉颗粒表面的过度生长,实现对 APV 外壳厚度的有效控制,防止其过薄或过厚而影响后续还原氮化过程。因此, $V@C_{op}$ 的粒径分布均匀且集中, APV 外壳与碳粉内核包覆性完整稳定,且 APV 外壳厚度均匀适中。未添加分散剂的碳粉在富钒溶液中明显团聚,减少了 APV 离子的成核位点,制备的前驱体粒径大且形状不规则,结果如图 3(a) 所示。

表 1 前驱体的激光粒度分布参数

Table 1 Laser particle size distribution parameters of different precursors

前驱体	比表面积 $/(m^2 \cdot kg^{-1})$	$D(3, 2)$ $/\mu m$	$D(4, 3)$ $/\mu m$	$Dv(50)$ $/\mu m$	$Dv(90)$ $/\mu m$
$V@C_{or}$	326.523	18.38	76.33	46.54	147.03
$V@C_{op}$	1 272.47	4.92	29.07	10.92	40.53

2 热处理核壳型钒碳包裹前驱体制备 VN

采用热处理核壳型钒碳包裹前驱体法,在 250 mL/min 的 N_2 流量和 1 150 $^{\circ}C$ 的反应温度下,对前驱体 $V@C_{or}$ 和 $V@C_{op}$ 还原氮化 60 min,制得的 VN 产品化学组成和含量如表 2 所示。热处理 $V@C_{or}$ 和 $V@C_{op}$ 制备的 VN 产品均符合国标 GB/T 20 567-2020 中 VN16 牌号标准,其中两种 VN 产品 V 含量基本相同,但 $V@C_{op}$ 制备的 VN 产品中氮含量比 $V@C_{or}$ 高出 1.17 个百分点、碳含量低 1.16 个百分点。此外, $V@C_{op}$ 制备的 VN 产品中微量杂质 S 和 P 也均少于 $V@C_{or}$ 制备的 VN 产品。

2.1 前驱体热处理过程钒物相变化与反应温度的关系

图 4 为不同温度下对前驱体热处理 60 min 所得产物的 XRD 谱。由图 4 可知,前驱体主要由多聚钒酸铵 (APV) 组成。当反应温度升高到 550 $^{\circ}C$ 时,与 $V@C_{or}$ 相比, $V@C_{op}$ 的原位 XRD 图谱中除

了 V_2O_5 和 V_7O_{13} 峰外,还出现了 V 价态更低的 VO_2 和 V_3O_5 产物峰。反应温度升高至 650 $^{\circ}C$, $V@C_{op}$ 检测出的物相为 V_2O_3 、 V_3O_5 以及少量 VO_2 , 而 $V@C_{or}$ 中还含有部分未被还原的 V_7O_{13} 。950 $^{\circ}C$ 下 $V@C_{op}$ 产物中只有 V_2O_3 和少量 VN, 而 $V@C_{or}$ 产物还含有 V_3O_5 。当反应温度升高到 1 150 $^{\circ}C$ 时, $V@C_{op}$ 的产物只有 VN, 而 $V@C_{or}$ 的产物还含有少量的 V_2O_3 。表明在相同还原氮化温度下, $V@C_{op}$ 产物总是含有价态更低的 VO_x 峰, PVP 的引入更有利于前驱体还原氮化过程中向低价态 VO_x 和 VN 转变。

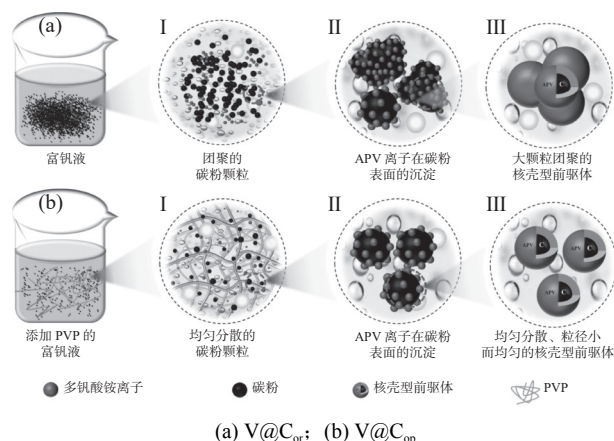


图 3 核壳型钒碳包裹前驱体的合成机理

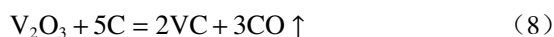
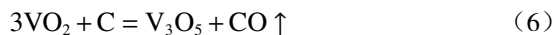
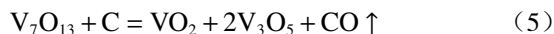
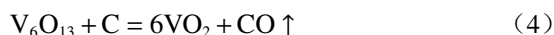
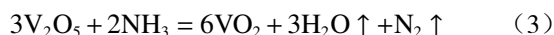
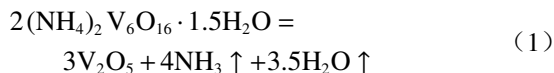
Fig. 3 Synthesis mechanism of core-shell precursors

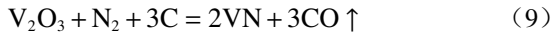
表 2 VN 的化学成分

Table 2 Chemical composition of vanadium nitride %

VN 产品	V	N	C	S	P
$V@C_{or}$	79.68	16.74	3.46	0.08	0.04
$V@C_{op}$	78.93	17.91	2.3	0.07	0.02
国标 VN16	77.0 ~ 81.0	14.0 ~ 18.0	≤ 6.0	≤ 0.1	≤ 0.06

前驱体还原氮化过程中,随着反应温度的升高, APV 首先热分解为高价 VO_x , 然后被逐渐还原为低价 VO_x , 最后 VO_x 被氮化生成 VN。当使用碳粉作为还原剂时,还原和氮化过程中的所有反应如下:





对上述反应进行热力学计算, 结果见图 5。综合原位 XRD 图谱 (图 4) 和热力学计算, 分析前驱体演变为 VN 的过程可能是 $\text{APV} \rightarrow \text{V}_6\text{O}_{13} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{V}_7\text{O}_{13} \rightarrow \text{VO}_2 \rightarrow \text{V}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{VN}$ 。分析方程 (1) ~ (7) 及 ΔG 可知, 当反应温度大于 300 °C 时, APV 自分解和 VO_x 逐级还原的 ΔG 均小于 0, 表明在该实验条件下反应均能自发进行。由方程 (8) ~ (10) 可知, V_2O_3 生成 VN 途径有两种: (1) V_2O_3 与 N_2 和碳粉直接氮化生成 VN (方程 (9)), 该反应的理论反应

温度为 1 000 °C, 但在 950 °C 时 $\text{V}@\text{C}_{\text{or}}$ 和 $\text{V}@\text{C}_{\text{op}}$ 产物中均检测出 VN 峰, 这是因为在还原氮化阶段持续通入 N_2 , N_2 分压增加, 反应能在低于理论反应温度条件下进行。(2) V_2O_3 被碳粉还原为 VC, VC 再与 N_2 反应生成 VN (方程 (8) 和 (10))。由图 5 可知, 方程 (10) 的 ΔG 在整个反应过程中始终小于 0, 说明 VC 会与 N_2 迅速反应生成 VN, 因此 XRD 图谱只能检测到 VN 峰而无法检测到 VC 峰。结合热力学分析, 前驱体到 VN 的相变过程如下:

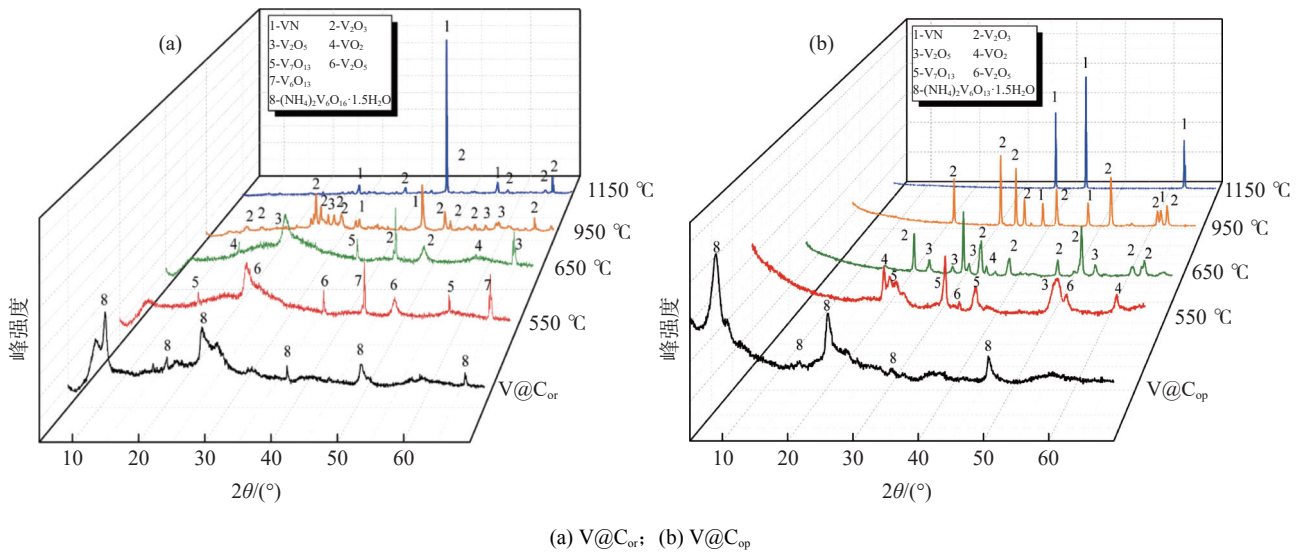
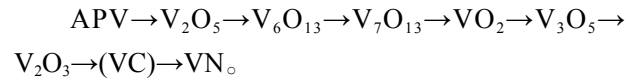


图 4 不同温度下前驱体热处理过程中原位 XRD 图谱

Fig. 4 In-situ XRD patterns during precursor heat treatment process under different temperatures

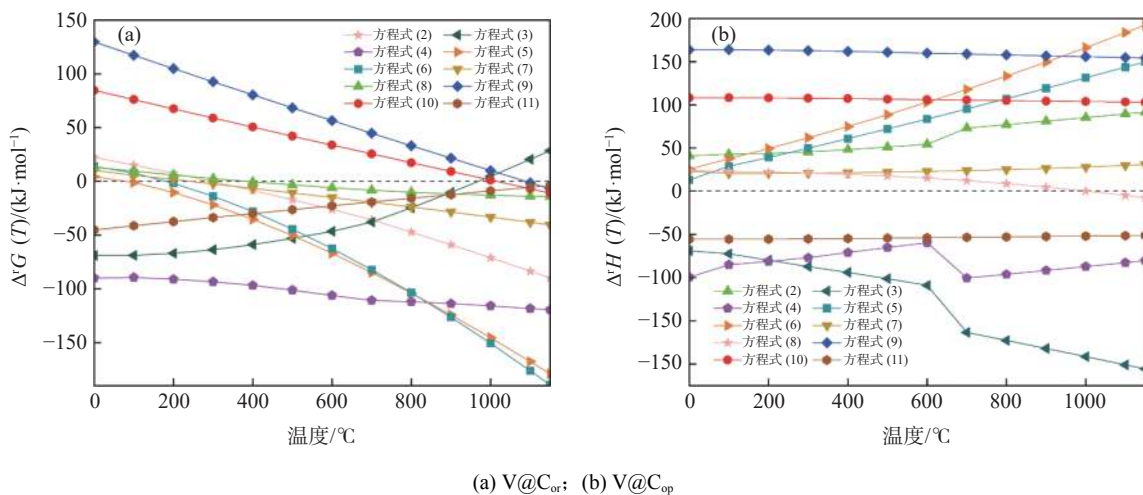


图 5 前驱体到 VN 的吉布斯自由能和反应热

Fig. 5 Images of Gibbs free energy and reaction heat of precursor to VN

在 N_2 气氛下对 $\text{V}@\text{C}_{\text{or}}$ 和 $\text{V}@\text{C}_{\text{op}}$ 进行 TG-DTG 分析 (见图 6)。结果显示, 当反应温度小于 144 °C 时, 两种前驱体的 DTG 曲线有两个相同的

失重峰, 分别表示 APV 中的物理水和结晶水的蒸发。当反应温度大于 144 °C, $\text{V}@\text{C}_{\text{op}}$ 的失重峰所对应的反应温度更低, 失重峰所对应的物相在更低的温度

下开始转变,表明 PVP 的引入更有利于前驱体向低价态 VO_x 和 VN 转变。当反应温度超过 600°C , V@C_{op} 产物的失重峰不再明显,说明 VO_x 正在匀速稳定地反应生成 VN。

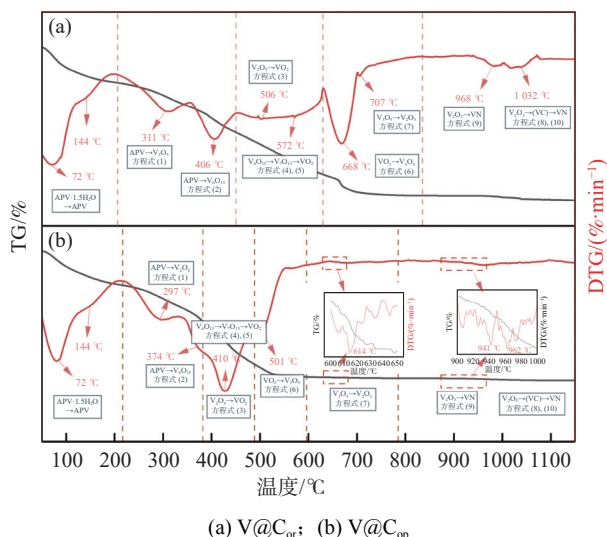


图 6 N_2 气氛下不同前驱体 50°C 到 1400°C 的 TG-DTG 曲线
Fig. 6 TG-DTG curves of different precursors from 50 to 1400°C under N_2 atmosphere

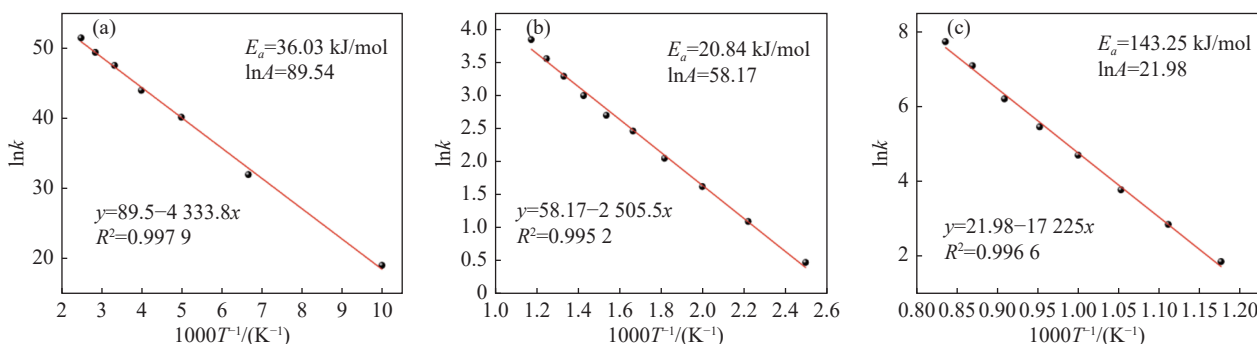
2.2 前驱体还原氮化反应速率

焙烧动力学可以反映整个氮化还原过程中的反应速率,结合热重试验数据对 V@C_{or} 和 V@C_{op} 的焙烧动力学进行分析。反应速率和焙烧过程之间的关系如下^[19-20]:

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (11)$$

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha d\alpha / f(\alpha) = \int_0^t k(t)dt = k(T)t \quad (12)$$

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (13)$$



(a) 第一阶段($0 \sim 400^\circ\text{C}$); (b) 第二阶段($400 \sim 850^\circ\text{C}$); (c) 第三阶段($850 \sim 1150^\circ\text{C}$)

图 7 V@C_{or} 的 $\ln k$ 和 T^{-1} 线性拟合结果

Fig. 7 Linear fitting results of $\ln k$ and T^{-1} of V@C_{or}

2.3 核壳型钒碳包裹前驱体结构强化还原氮化机制

前驱体还原氮化过程如图 9 所示,在 $0 \sim 400^\circ\text{C}$,

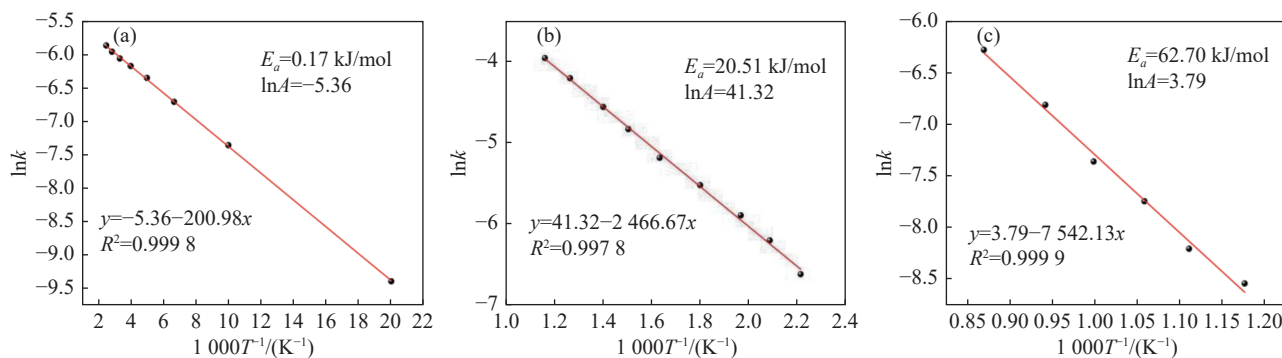
式中, $k(T)$ 为反应温度下的反应速率常数; $f(\alpha)$ 为反应机理函数; $G(\alpha)$ 为 $f(\alpha)$ 的微分; A 为指前因子, s^{-1} ; T 为反应温度, K ; E_a 为反应活化能, kJ/mol ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

前驱体还原氮化过程为: APV 分解 ($0 \sim 400^\circ\text{C}$)、高价 VO_x 还原 ($400 \sim 850^\circ\text{C}$) 和低价 VO_x 氮化 ($850 \sim 1150^\circ\text{C}$), 涉及扩散、化学成核和成核后生长、相界面反应及化学反应等反应机制。选取 15 个反应动力学机理函数, 根据方程 (11) 和 (12) 对热重实验数据进行线性拟合并计算 R^2 值, 根据 R^2 值确定机理函数^[21-22]。由动力学计算可知, V@C_{or} 和 V@C_{op} 还原氮化三个阶段的机理函数相同。APV 分解过程的动力学机理函数为 $f(\alpha) = (1-\alpha)$, 受一级化学反应控制; VO_x 化物还原过程中的动力学机理函数为 $f(\alpha) = (3/2)(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$, 受三维球形扩散控制; 低价 VO_x 氮化过程中的动力学机理函数为 $f(\alpha) = (1-\alpha)^3$, 受三级化学反应控制。进一步对三个反应过程的 $\ln k$ 和 T^{-1} 进行线性回归拟合, 并根据方程 (13) 计算 E_a 和 A 值。拟合结果如图 7 和图 8 所示。在还原和氮化的三个阶段中, V@C_{op} 的线性回归系数分别为 0.9998、0.9978 和 0.9999, 更接近 1, 表明 V@C_{op} 更符合阿伦尼乌斯拟合结果。表观活化能 (E_a) 是指化学反应所需的最小能量, 与反应速率呈负相关^[23]。 V@C_{op} 在三个阶段的 E_a 分别为 0.17、20.51 kJ/mol 和 62.70 kJ/mol , 比 V@C_{or} 的 E_a (36.03、20.84 kJ/mol 和 143.25 kJ/mol) 更低, 说明 PVP 引入下制备的前驱体还原氮化速率更快, 更容易还原氮化生成 VN。

APV 外壳脱水脱氨并进行自还原反应, V@C_{op} 颗粒因其粒径小且均匀, 能最大限度地暴露在环境中, 受

热均匀稳定,使其反应速率加快,反应能在较低温度下进行。在 VO_x 还原阶段, V@C_{op} 的 APV 外壳能够更均匀、稳定地覆盖在碳粉表面。此时 VO_x 与碳粉之间的接触面积增大,反应活性位点增加,相反界面得到强化,使得反应速率更快, VO_x 在较低温度

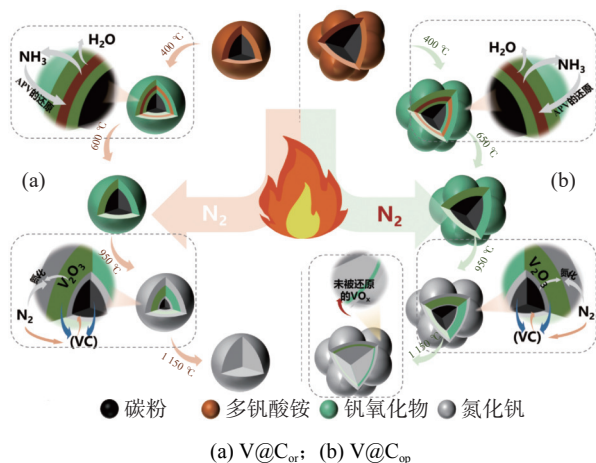
下更容易被还原为 V_2O_3 。 V_2O_3 的氮化主要发生在 $850 \sim 1150\text{ }^\circ\text{C}$, V@C_{op} 因其 APV 外壳厚度均匀适中, N_2 能更好地渗入产物内部并进行氮化反应,极大促进了其氮化反应效率。



(a) 第一阶段($0 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$); (b) 第二阶段($400 \sim 850\text{ }^\circ\text{C}$); (c) 第三阶段($850 \sim 1150\text{ }^\circ\text{C}$)

图8 V@C_{op} 的 $\ln k$ 和 T^{-1} 线性拟合结果

Fig. 8 Linear fitting results of $\ln k$ and T^{-1} of V@C_{op}



(a) V@C_{or} ; (b) V@C_{op}

图9 前驱体还原氮化制备VN的机理

Fig. 9 Preparation mechanism of VN by nitrogen reduction of precursor

3 结论

1) 核壳型钒碳包裹前驱体法具有还原氮化温度低、反应时间短及VN产品氮含量高等技术优势,但由于碳粉在页岩富钒液中团聚,易造成前驱体合

成的稳定性与重复性差。PVP的引入有效解决了这一问题,所制备的核壳型钒碳包裹前驱体APV外壳和碳粉包覆完整,APV包覆厚度均匀适中,前驱体颗粒粒度更细。

2) 在后续热处理阶段,核壳型钒碳包裹前驱体到VN的相变过程为 $\text{APV} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{V}_6\text{O}_{13} \rightarrow \text{V}_7\text{O}_{13} \rightarrow \text{VO}_2 \rightarrow \text{V}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{VC}) \rightarrow \text{VN}$; V@C_{op} 在还原氮化各阶段的 E_a 更低,相同温度下更易脱氧、氮化,能够快速由高价 VO_x 向低价 VO_x 、VN转化。

3) 课题组提出的优化核壳型钒碳包裹前驱体工艺能够稳定生产具有包裹结构的前驱体。经该方法制备的前驱体颗粒均匀,物相间由点接触变为面接触,接触面积显著增大,为氮化过程提供了更均匀的反应组分,有效缩短了原子扩散路径,显著促进渗氮和物质转化效率。与现行工艺相比,氮化反应温度由 $1400 \sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$ 降低至 $1150 \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间由 $4 \sim 5\text{ h}$ 缩短至 60 min ,缩短 75% ,相应的 N_2 流量由 300 mL/min 降低至 200 mL/min ,耗量约降低 40% 。

参考文献

- [1] Li Hongyi, Wang Chengjie, Lin Minmin, *et al.* Green one-step roasting method for efficient extraction of vanadium and chromium from vanadium-chromium slag[J]. Powder Technology, 2020, 360: 503-508.
- [2] Li Hongyi, Yang Yang, Zhang Meng, *et al.* A novel anion exchange method based on in situ selectively reductive desorption of Cr(VI) for its separation from V(V) : Toward the comprehensive use of hazardous wastewater[J]. J. Hazard. Mater., 2019, 368: 670-679.

- [3] Luo Daibing, Ma Wangjing, Wu Liangzhuang, *et al.* Flexible PET substrate coated with V_2O_5 film with porous network prepared by EPLSD method[J]. Appl. Surf. Sci., 2021, 538: 148053.
- [4] Amina Shafique, Muhammad Ashar Naveed, Sumbel Ijaz, *et al.* Highly efficient vanadium nitride based metasurface absorber/emitter for solar-thermophotovoltaic system[J]. Mater. Today Common., 2023, 34: 105416.
- [5] Shang Guangmin, Liu Hongyu, Deng Weijie, *et al.* The addition of anadium and nitride alloy on the solidification structure and hardness of M2 high-speed steel[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2024, 45(2): 182-189.
(商光敏, 刘宏玉, 邓玮杰, 等. 添加钒氮合金对 M₂ 高速钢凝固组织与硬度的影响 [J]. 钢铁钒钛, 2024, 45(2): 182-189.)
- [6] Li Runkang, Lu Jiaqi, Li Chaojie, *et al.* Mesoporous vanadium nitride nanofiber@N-doped carbon with excellent microwave absorption and anti-corrosion[J]. Colloids Surf. A, 2024, 686: 133420.
- [7] Zhang Dongbin, Chang Zhi, Teng Aijun, *et al.* Regulation on electronic structure of VN-based materials for enhanced supercapacitor performances[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(5): 45-51.
(张东彬, 常智, 滕艾均, 等. VN 基材料的电子结构调控和超电容性能研究 [J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(5): 45-51.)
- [8] Holz L I V, Loureiro F J A, Graca V C D, *et al.* Vanadium (oxy)nitride as a new category of anode for direct ammonia solid oxide fuel cells cells[J]. Renewable Energy, 2022, 201: 124-130.
- [9] Wu Ziqiang, Chen Qian, Li Changdian, *et al.* Hydrogel-derived nitrogen-doped porous carbon framework with vanadium nitride decoration for supercapacitors with superior cycling performance[J]. J. Mater. Sci. Technol., 2023, 155: 167-174.
- [10] Ye Miaoting, Bu Naijing, Chen Lai, *et al.* Study on reaction mechanism for the synthesis of vanadium nitride by carbothermic reduction nitridation method[J]. Ceram. Int., 2024, 50(5): 7458-7468.
- [11] Chen Zhichao, Xue Zhengliang, Wang Wei, *et al.* One-step method of carbon thermal reduction and nitride to produce vanadium nitrogen alloy[J]. Adv. Mat. Res., 2012, 476-478: 194-198.
- [12] Han Jinglei, Zhang Yimin, Liu Tao, *et al.* Preparation of vanadium nitride using a thermally processed precursor with coating structure[J]. Metals, 2017, 7: 360.
- [13] Wen Ailian, Cai Zhenlei, Zhang Yimin, *et al.* A novel method of preparing vanadium-based precursors and their enhancement mechanism in vanadium nitride preparation[J]. RSC Adv., 2022, 12: 13093-13102.
- [14] Sun Chunyu, Su Haitang, Han Xuelian, *et al.* Influence of polymer dispersants on dispersion effect of polymethyl methacrylate microspheres by dispersion polymerization[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(7): 1-7.
(孙春雨, 苏海棠, 韩雪莲, 等. 高分子分散剂对分散聚合制备聚甲基丙烯酸甲酯微球分散效果的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(7): 1-7.)
- [15] Shang Xu, Jing Xiwei, Xu Jian, *et al.* Influence of polyvinylpyrrolidone with different molecular weights on the dispersion of multiwalled carbon nanotubes[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2019, 45(6): 883-890.
(尚旭, 景希玮, 徐健, 等. 不同分子量聚乙烯吡咯烷酮对多壁碳纳米管分散性能的影响 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2019, 45(6): 883-890.)
- [16] Franco-Ulloa S, Tatulli G, Bore S L, *et al.* Dispersion state phase diagram of citrate-coated metallic nanoparticles in saline solutions[J]. Nat Commun, 2020, 11: 5422.
- [17] Rezvani R, Nabizadeh A, Amin Tutunchian M. The effect of particle size distribution on shearing response and particle breakage of two different calcareous soils[J]. Eur. Phys. J. Plus, 2021, 136: 1008.
- [18] Koczur K M, Mourdikoudis S, Polavarapu L, *et al.* Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis[J]. Dalton Trans. 2015, 44: 17883-17905.
- [19] Kang Liwu, Zeng Jun, Huang Yonggang. The oxidation dynamics of ilmenite[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(6): 23-26.
(康立武, 曾俊, 黄永刚. 钛铁矿氧化动力学研究 [J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(6): 23-26.)
- [20] Li Wenbo, Chen Jijia, Cheng Shaokai, *et al.* Thermal decomposition mechanism and kinetics of bastnaesite in suspension roasting process: A comparative study in N_2 and air atmospheres[J]. J. of Rare Earth, 2023, 42(9): 1809-1816.
- [21] Zhang Qi, Sun Yongsheng, Han Yuexin, *et al.* Pyrolysis behavior of a green and clean reductant for suspension magnetization roasting[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 268: 122173.
- [22] Zhang Qi, Sun Yongsheng, Qin Yonghong, *et al.* Siderite pyrolysis in suspension roasting: An in-situ study on kinetics, phase transformation, and product properties[J]. J. Ind. Eng. Chem., 2022, 50: 7458-7468.
- [23] Mao Zhongtian, Campbell Charles T. Apparent activation energies in complex reaction mechanisms: a simple relationship via degrees of rate control[J]. ACS Catal, 2019, 9: 9465-9473.