CH4还原氮化V2O3制备VN

夏三元,姜涛*,陈泊键,温婧,杨广东,刘孟霞

(东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

关键词:氮化钒;三氧化二钒;甲烷;还原氮化;物相转变

中图分类号:TF841.3

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.05.003

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2024)05-0017-09

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音 聊科研

Preparation of VN by reduction nitriding V₂O₃ with CH₄

Xia Sanyuan, Jiang Tao*, Chen Bojian, Wen Jing, Yang Guangdong, Liu Mengxia

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: In this paper, the process conditions and reaction process of using CH_4 instead of traditional carbon thermal reduction to prepare VN is explored by combining thermodynamic calculation and experimental process exploration. The results showed that the VN products with nitrogen and carbon contents of 14.2% and 3.35% were successfully synthesized under the conditions of CH_4 flow rate of 0.1 L/min, heating at 1 150 °C for 2 h and continuous nitriding for 2 h, which met the national standard of VN16 (GB/T 20567-2020) for vanadium nitride product. The phase transition process during the reaction is $V_2O_3 \rightarrow V_8C_7 \rightarrow VN$, and the high activated carbon and hydrogen produced by methane decomposition at high temperature are beneficial to the carbonization reaction and effectively improve the reaction rate.

Key words: VN, V₂O₃, CH₄, reduction nitridation, phase transitions

0 引言

钒具有"现代工业味精"之称[□],其多变的价态 以及各类钒合金的优异性能使其在钢铁行业具有广 泛应用。钒作为添加剂加入炼钢流程中可有效提高 钢材强度、韧性、耐热性、耐腐蚀性、抗蠕变性、可焊性等性能^[2-4]。除此之外,在钢液中加入碳、氮元素可以强化 VN 的析出,改变钒的相间分布,从而降低钒添加量^[5-6],并且 VN 也在硬质合金、电子和催化剂等领域得到广泛应用^[7-9]。

收稿日期:2024-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(52174277, 52374300, 52204309)。

作者简介:夏三元,1999年出生,男,河北邢台人,硕士研究生,主要从事 VN 制备工艺研究, E-mail: 554804131@qq.com; *通讯作者:姜涛,1973年出生,男,辽宁本溪人,教授,博士生导师,主要从事冶金资源综合利用研究, E-mail: jiangt@smm.neu.edu.cn。

目前工业上生产 VN 以碳热还原-氮化法为 主[10-11], 这一流程在 1 400 ~ 1 600 ℃ 的温度下保温 4~16h制备获得氮含量为16%的氮化钒产物,但 其由于冶炼温度高、周期长、能耗高以及炉衬腐蚀 严重的缺点,限制了大规模应用。除此之外,其他制 备氮化钒的方式,包括一步法真空碳热还原以及氨 还原氮化法[12-13] 等也都具有很多局限性。其中尹 奇等[12] 在 1 200 ℃ 真空条件下通过碳热法制得 VN, 这一流程虽可以获得高氮含量产物,但其真空低压 的试验条件对设备要求较高,难以应用于工业生产; 赵世强^[13] 通过 V₂O₅ 与氨气于 450~550 ℃ 还原氮 化获得氮含量达 16.4% 的 VN。氨气与 V_2O_5 间的 气-固还原反应为气相制备 VN 提供了一条新思路, 但氨气在高温条件下的不稳定性使反应过程难以完 全进行,使得较多氧元素掺杂于 VN 产物中,另外氨 气的腐蚀性也使得 VN 制备过程对设备有较高的要 求,难以广泛应用。

CH₄作为天然气的重要组成部分,因其易于获取和高热值等特点在工业生产中有着广泛的应用。近年来, CH₄作为一种富氢还原介质在铁矿冶炼领域表现出了优秀的潜力^[14]。有研究表明 CH₄在 VN 制备过程中能够起到还原碳化作用^[15-16],但目前对于 CH₄气氛下制备 VN 的工艺尚无系统性的探究。为此,笔者以 CH₄作为还原剂,以 V₂O₃ 为原料制备 VN,探究了还原气氛、还原温度、还原时间和氮化条件等因素对氮化钒生成的影响,获得了 CH₄还原条件下的最优试验参数。同时,对还原过程中的物相转变及副产物影响进行了分析,以期为 VN 低成本和清洁化生产提供新方法。

1 试验过程

1.1 体系热力学分析

本节通过热力学软件计算得出,标准状态下, CH₄作为还原气制备氮化钒可能发生如下反应:

$$V_2O_3 + 5CH_4 = 2VC + 3CO + 10H_2$$

$$\Delta G_1^{\theta} = 264\ 676 - 246.02T, \text{ J/mol}$$
 (1)

 $V_2O_3 + CH_4 = 2VO + 2H_2 + CO$

$$\Delta G_2^{\theta} = 80 \, 487 - 67.33T, \, \text{J/mol}$$
 (2)

 $V_2O_3 + 3CH_4 = 2V + 6H_2 + 3CO$

$$\Delta G_3^{\theta} = 268\,950 - 197.883T, \text{ J/mol}$$
 (3)

$$2VC + N_2 = 2VN + 2C$$

$$\Delta G_4^{\theta} = -214\,470 + 139.43T, \text{ J/mol}$$
 (4)

 $V_2O_3 + 3H_2 + N_2 = 2VN + 3H_2O$

$$\Delta G_5^{\theta} = 25 \, 443 + 93.77T, \, \text{J/mol} \tag{5}$$

 $V_2O_3 + 3CO + N_2 = 2VN + 3CO_2$

$$\Delta G_6^{\theta} = -67\ 194 + 179.83T, \text{ J/mol}$$
 (6)

 $CH_4 = C + 2H_2$

$$\Delta G_7^{\theta} = 20.755 - 25.294T, \text{ J/mol}$$
 (7)

 $V_2O_3 + N_2 + 3CH_4 = 2VN + 3CO + 6H_2$

$$\Delta G_{\rm s}^{\theta} = 701\,975 - 663.05T, \,\text{J/mol}$$
 (8)

 CH_4 还原氮化制备 VN 的 ΔG^6 -T 曲线如图 1 所示。 V_2O_3 在 CH_4 气氛下生成 VC、VO、V 的起始温度分别为 803、923、1 086 $\,^{\circ}$ C,反应过程中 V_2O_3 更易被 CH_4 直接碳化生成 VC,而非被 CH_4 还原至更低价态。因此,在热力学尺度下, CH_4 应先与 V_2O_3 碳化产生 VC,随后氮化至 VN。

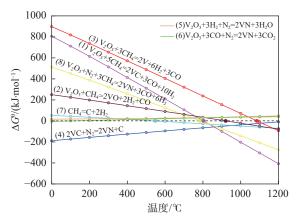
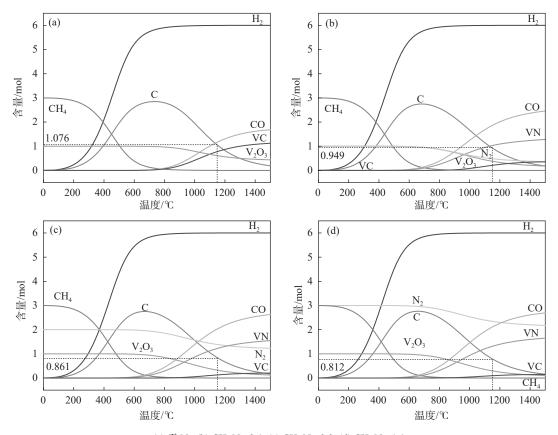


图 1 钒氧化物在 CH_4 气氛下还原氮化过程中涉及的反应 ΔG^0 -T 曲线

Fig. 1 Reaction ΔG^{θ} -T curve involved in reductive nitridation of vanadium oxide in methane atmosphere

由上述 ΔG^0 -T 曲线可以看出,标准状态下 CH_4 在 550 °C 左右开始分解产生 C 和 H_2 。 CH_4 分解产生的 C 一方面会覆盖在反应物表面,阻塞孔隙降低 VN 产品纯度,另一方面堵塞了气体出口,因此为了降低反应过程中所产生的 C,通过热力学软件 HSC6.0 对不同还原气配比下的产物进行计算,结果如图 2 所示。由图 2 可知,随着还原气氛中 N_2 比例的增加,反应过程中产生的碳含量明显下降。考虑到过高的 N_2 含量有可能阻碍还原气与反应物的反应进程,最终选取 CH_4 和 N_2 的比例为 3:2。



(a) 无 N_2 ; (b) CH_4 : N_2 =3:1; (c) CH_4 : N_2 =3:2; (d) CH_4 : N_2 =1:1

图 2 不同气体比例下碳含量变化 Fig. 2 Change of carbon content under different gas ratios

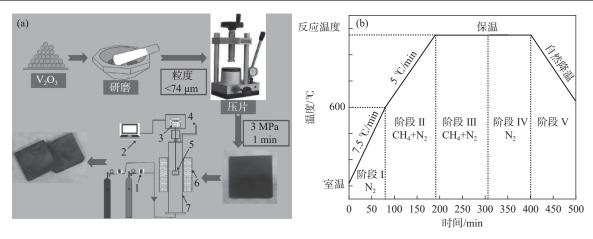
1.2 试验原料与方法

本试验以 V_2O_3 粉末 (上海麦克林生物有限公司) 作为主要原料, N_2 (99.9%) 作为氮化剂, CH_4 作为还原剂(99.99%), 所用气体均来自沈阳顺泰特种气体有限公司。本试验拟定如表 1 所示的 VN 制备方案与分步试验。

在每次试验中,取 $1.5 \,\mathrm{g}\,\mathrm{V}_2\mathrm{O}_3$ 粉末用模压机 $(3\,\mathrm{MPa},1\,\mathrm{min})$ 压制成 $2\,\mathrm{cm}\times2\,\mathrm{cm}$ 的 $\mathrm{V}_2\mathrm{O}_3$ 片,后将 $\mathrm{V}_2\mathrm{O}_3$ 片置于竖式还原炉的钨丝吊篮中,封闭炉膛并 通入 N_2 清扫炉内空气,待炉膛升温至 $600\,\mathrm{C}$ 后向炉膛内通入 CH_4 ,并调整 CH_4 、 N_2 比例至 3:2,然后 再将炉膛升温至反应温度并保温。待还原氮化完成后,试样随炉降温至室温后取出并研磨成粉末进行 表征分析。上述过程中 N_2 气氛升温为阶段 II 、还原气氛保温为阶段 III ,后续氮化过程为阶段 IV ,随炉降温为阶段 V 。具体试验步骤以及还原氮化过程中升温制度如图 $3\,\mathrm{Mpc}$ 。

表 1 试验方案 Table 1 Experimental scheme

方案	反应物	气氛组成	甲烷流量 /(L·min ⁻¹)	温度/℃	保温时间/h	渗氮时间/h
1	V_2O_3	CH ₄ +N ₂	0.1	950	2	0
2	V_2O_3	CH_4+N_2	0.1	1 000	2	0
3	V_2O_3	CH_4+N_2	0.1	1 050	2	0
4	V_2O_3	CH_4+N_2	0.1	1 100	2	0
5	V_2O_3	CH_4+N_2	0.1	1 150	2	0
6	V_2O_3	CH_4+N_2	0.15	1 150	2	0
7	V_2O_3	CH_4+N_2	0.2	1 150	2	0
8	V_2O_3	CH ₄ +N ₂	0.25	1 150	2	0
9	V_2O_3	CH_4+N_2	0.05	1 150	2	0
10	V_2O_3	CH ₄ +N ₂	0.1	1 150	2	1
11	V_2O_3	CH ₄ +N ₂	0.1	1 150	2	2
12	V_2O_3	CH_4+N_2	0.1	1 150	2	3
13	V_2O_3	CH ₄ +N ₂	0.1	1 150	2	4
14	V_2O_3	CH_4	0.1	1 150	2	0
15	VC	N_2		1 150	2	0
16	$V_2O_3\!\!+\!\!C$	H_2		1 150	2	
17	V_2O_3+C			1 150	2	
18	V_2O_3	H_2		1 150	2	
19	VC	N_2		1 150	2	
20	VC	$N_2 + H_2$		1 150	2	



1-质量流量计; 2-计算机; 3-分析天平; 4-尾气排放管路; 5-钨丝篮; 6-炉膛保温段; 7-电炉管壁

图 3 (a) 试验流程; (b) 还原氮化过程升温制度

Fig. 3 (a) Experimental flow chart, (b) temperature rising system in reduction nitriding process

1.3 表征分析方法

采用 XRD (X'PERT PRO MPD / PW3040 (PANalytical b.v.Corp.) 对反应产物物相组成进行分析。测试条件为: 电压 40 kV, 铜靶, Kα 射线, 衍射角 10°~90°, 步长 10°/min。利用扫描电镜 (SEM, TESCAN VEGA III) 和 EDS 能谱仪 (INCA Energy 350) 对产物 VN 中的元素分布与形貌进行观察和分析。利用氧氮氢分析仪 (ONH836, America)、红外碳硫仪 (CS-2 800G) 对产物 VN 中的碳、氮元素含量进行测定。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对还原氮化过程的影响

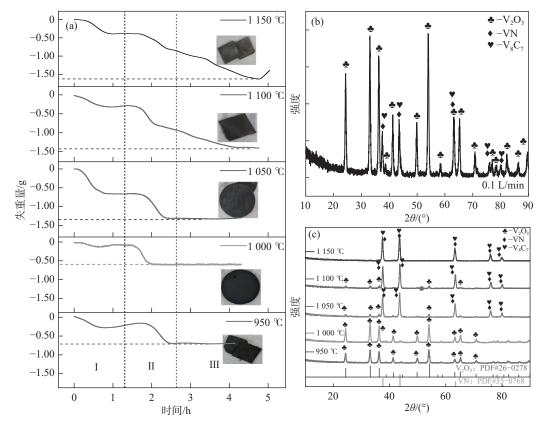
根据热力学计算可得, CH_4 与 V_2O_3 在 900 $^{\circ}$ C 以上开始反应生成 VO与 VC。因此,本节选取甲烷流量为 0.1 L/min,保温时间 2 h,保温温度从 950 $^{\circ}$ C 开始,以 50 $^{\circ}$ C 的梯度递增来探究温度对还原氮化程度的影响。不同温度下反应过程失重曲线及产物物相图谱如图 4 所示。可见,第 I 部分中仅向炉膛通入 N_2 ,随着温度升高,反应物中水分逐渐蒸发并随 N_2 排出炉膛;第 II 部分结束后所得产物物相结果如图 4(b) 所示,所得产物以 V_2O_3 为主,有少量 VN 生成;第 II 部分中可以看出当温度低于 1 100 $^{\circ}$ C 时,对应反应失重量无明显变化,而当温度升至 1 100 $^{\circ}$ C 时,对应反应失重量明显增加,这说明此时碳氮化反应已经发生。图 4(c) 为不同温度下对应的产物物相图谱,可见,当温度升高至 1 050 $^{\circ}$ C 时可以观察到少量 VN 衍射峰,并且随着温度逐渐升高,VN 所对

应的衍射峰逐渐增强。由此可得, CH_4 碳氮化反应 起始于 $1\,050\,$ ℃,并且碳氮化反应速率随温度升高 而加快。综上,在相同条件下,当温度低于 $1\,150\,$ ℃ 时产物物相中仍存在 V_2O_3 衍射峰,因此本试验将选 取 $1\,150\,$ ℃ 温度条件继续探究。

图 5 展示了 0.1 L/min CH_4 气氛下于 1150 C 保温 2 h 所得产物微观形貌, 其形貌呈多颗粒堆积晶体结构, 并且其中除了钒、氮元素还有相当一部分碳、氧元素。这些碳的来源分为两部分, 其中一部分来源于 CH_4 分解产生的碳, 另一部分则来源于未完全氮化的 V_8C_7 中的碳。而产物中的氧是由于氮化钒颗粒在空气中易氧化形成氧化层, 导致其均匀分布于产物中。此时通过氦氢氧分析仪测得反应产物中氮元素质量分数为 10.9%。由上述试验可得当前条件下所得产物中仍含有部分 V_8C_7 以及 O元素, 因此后续尝试通过改变气体流量来提高产品中氮含量。

2.2 甲烷流量对还原氮化过程的影响

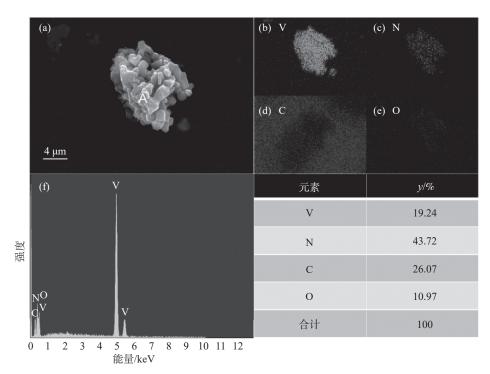
由上一节可知, 当 CH_4 流量为 0.1 L/min 时, 产物中已经有相当一部分 VN 存在, 但其中仍有少量 V_8C_7 以及 O。因此, 通过改变气体流量来探究不同流量条件下能否获得更高品质的 VN。图 6(a) 展示了 1150 $^{\circ}$ 下不同 CH_4 流量所对应的反应物失重曲线。由图 6 可知, 在图中对应第 $^{\circ}$ 部分, 随着甲烷流量逐渐增加, 高于 0.15 L/min 时, 反应物重量变化逐渐由失重变为增重。除此之外, 由图 6(a) 左侧产物图片可以看出, 随着甲烷流量逐渐增加, 产物出现越来越严重的积碳现象。



(a) 失重曲线; (b)1050 ℃ 条件下阶段 II 产物图谱; (c) 产物物相图谱

图 4 不同反应温度条件下反应物的失重曲线以及物相图谱

Fig. 4 Weight loss curves and phase diagrams of reactants at different reaction temperatures



(a) 微观形貌; (b)~(e)V、N、C、O 元素分布; (f) 能谱分析

图 5 0.1 L/min CH₄ 条件下 V₂O₃ 于 1 150 ℃ 保温 2 h 反应产物微观形貌与元素含量

Fig. 5 Morphology and element content distribution of V_2O_3 reaction products at 1 150 $^{\circ}$ C for 2 h in 0.1 L/min methane

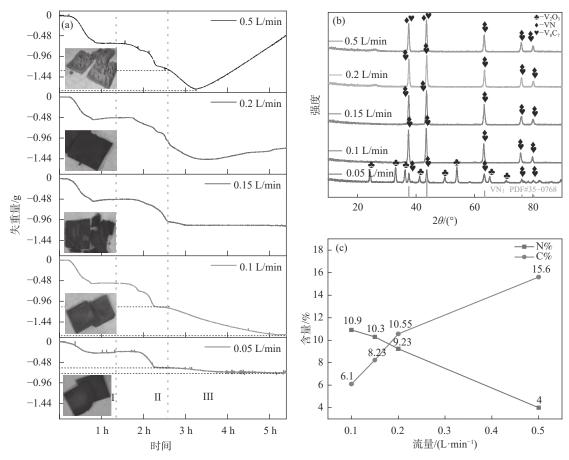


图 6 (a) 失重曲线; (b) 不同 CH₄ 流量下试验产物物相图谱; (c) 不同 CH₄ 流量对应 VN 产物的 C、N 含量 Fig. 6 (a) Weight loss curve, (b) phase diagram of experimental products under different CH₄ flow rates, (c) C and N contents of vanadium carbonitride products under different CH₄ flow rates

图 6(b) 为不同流量下所得产物物相图谱,当 CH₄ 流量处于 0.05 L/min 时,物相中存在明显 V₂O₃ 衍射峰,而当流量高于 0.1 L/min 时, V₂O₃ 衍射峰消失,图谱的所有衍射峰指向 VN。图 6(c) 表示当 CH₄ 流量高于 0.1 L/min 时不同流量条件下所得试验产物对应碳、氮元素质量分数变化曲线。由图可见,随着 CH₄ 流量增加,氮含量逐渐降低,碳含量增高。综合上述研究表明,当 CH₄ 流量高于 0.1 L/min 时会产生过量的碳沉积,降低产物氮含量;当 CH₄ 流量低于 0.1 L/min 时,气流开始波动,难以控制,并且所得反应产物物相中明显存在 V₂O₃ 衍射峰。因此最佳 CH₄ 流量选取 0.1 L/min。然而从产物 C、N含量中可以看出 C 元素质量分数较高,这说明所得产物纯度仍有较大提升空间,因此后续将尝试增加渗氮时间来进一步提高产物品质。

2.3 渗氮时间对还原氮化过程的影响

由上述试验可得,在不增加渗氮时间的前提下最高可得产物氮含量为 10.9%,此时产物中 C元素含量仍含有 6.1%。因此,在 1150 $^{\circ}$ C、0.1 L/min

CH₄流量条件下,继续探究不同渗氮时间对产物氮含量影响。不同渗氮时间下对应氮含量如图 7 所示,由图 7 可得适当增加渗氮时间可以明显提高 VN 中氮元素含量。而随着氮化时间的延长,反应产物的氮含量呈先上升后下降的趋势,当氮化时间达到 2 h 时,氮含量达到最大值,此时测得产物中 V、N、C元素质量分数分别为 78.52%、14.2%、3.35%。由此可得渗氮 2 h 所得产物符合国家 VN16(GB/T 20567-2020)标准。而后氮含量随渗氮时间增加而降低,其原因一方面是由于在此条件下体系中氮化反应已达到动态平衡,另一方面是由于生成的 VN 被 N₂ 中含有的少量氧气氧化^[17],最终导致产物氮含量下降。

2.4 物相转化规律分析

根据上述试验内容可见 V₂O₃ 向 VN 的转化不是一步完成的,为明确这一反应过程,本节设计了单一 CH₄ 还原试验和单一渗氮试验对还原机制进行分析,具体参数见表 1 方案 14、15。两组试验方案所得产物物相如图 8 所示,由图 8 可以看出,在相同的温度条件下,单通 CH₄ 时所得试验产物为 V₈C₇。

而从图 8(b)中可以看出,方案 15 所得产物对应的 衍射峰略微偏移到较高的 VN 对应的衍射角且强度 更高,另外,通过碳硫分析仪与氮氢氧分析仪测得两种方案所得产物 C、N 元素质量分数分别为 17.9%, 0 和 12.9%, 6.11%。由此可得方案 15 中有 VN 产生, (所得产物物相中出现 V_2O_3 是因为先前制备的 V_8C_7 取出后被氧化导致的)。

图 9 为方案 15 所得产物的微观形貌, 由能谱分析可得产物中存在 V、N、C、O 四种元素, 并且先碳化后渗氮所得产物形貌与同步碳、氮化所得产物形貌相同, 均为多颗粒堆积的晶体结构。由此可得 CH_4 气氛下制备氮化钒主要经历 $V_2O_3 \rightarrow V_8C_7 \rightarrow VN$ 这一流程。

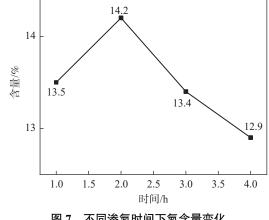
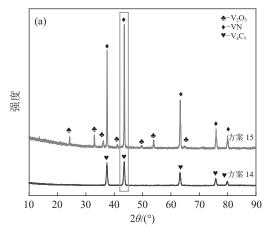


图 7 不同渗氮时间下氮含量变化

Fig. 7 Changes of nitrogen content with different nitriding time



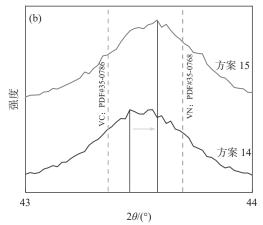


图 8 分步碳、氮化试验产物物相图谱(a)及局部对比 (b)

Fig. 8 Phase diagram and local enlargement of products of step-by-step carbonitriding experiment(a) phase diagram, (b) comparison diagram

	元素	y/%
	С	39.96
	N	27.17
	V	14.34
4 μm	O	18.54
	总量	100

图 9 氮化试验产物微观形貌及元素含量 Fig. 9 Morphology and element content of nitriding ex-

2.5 CH₄分解产生的各组分对反应的影响

perimental product

根据热力学分析可得反应过程中 CH_4 会分解产生 C 和 H_2 ,图 10 为单一 CH_4 、单一 C 分别与 V_2O_3 在 1 150 $^{\circ}$ 下保温 2 h 所得反应所得产物物相图谱。由图 10 可以看出,相同反应条件下, CH_4 还原所得产物均为 V_8C_7 ,而 C 还原所得产物中仍含有部分 V_2O_3 相。因此, CH_4 分解产生的 C 可以使 V_2O_3 碳

化,但 CH_4 还原 V_2O_3 并非完全是 C 发挥的作用。 因此本节继续设立方案 17~20 探究 CH_4 分解产生的另一种产物 H_2 分别在碳化、氮化两阶段中起何种作用。

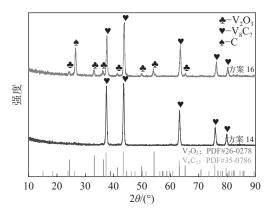


图 10 单一 CH₄、C 参与 V₂O₃ 碳化反应产物物相图谱 Fig. 10 Phase diagram of single CH₄ and C participating in V₂O₃ carbonization reaction product

通过方案 16(H, 配 C 还原 V₂O₃)、方案 17(单 一 C 还原 V₂O₃)、方案 18(单一 H₂ 还原 V₂O₃)来探 究氢气对碳化速率的影响,具体参数见表 1。图 11 为三种方案在 1 150 ℃ 下反应 2 h 对应反应失重曲 线以及对应反应产物物相图谱,可以看出,在反应第 Ⅲ阶段中,氢气配碳还原失重速率明显要快于单一 配碳还原失重速率,而单一 H2条件下对应失重曲线

在阶段Ⅲ并无明显重量变化。在相同的保温时间、 温度条件下,有 H。和 C 参与的反应产物已完全转 化为 V₈C₇相,单一配 C 还原所得产物中还存在有 明显 V₂O₃ 相, 而单一 H₂ 条件下 V₂O₃ 并无反应发 生(物相图谱中 C 元素来自于原料中配入的过量石 墨)。由此可得, H, 的加入并不会直接参与 V,O, 的 还原,但会加快碳化反应速率。

方案 16

方案 17

80

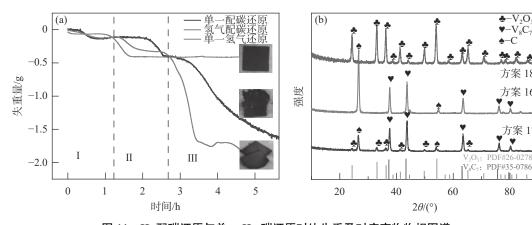


图 11 H₂ 配碳还原与单一 H₂、碳还原对比失重及对应产物物相图谱

Fig. 11 Comparative weight loss of single H₂, carbon and H₂/C blending and the phase diagram of corresponding products

图 12 为方案 19(单一 N, 渗氮)、方案 20(H,+ N,渗氮),在1150 ℃条件下渗氮2h对应的反应 失重曲线以及产物所得氮含量。由图 12 可得,两种 试验条件所得失重曲线在反应初期并无较大差距, 在一段时间以后加氢渗氮对应的增重曲线先趋于平 缓。由此可得,在渗氮过程中,H2的加入并不会影 响渗氮速率,综上所述, CH4分解产生的 C和 Ho对 V_2O_3 向 V_8C_7 的转变有明显促进作用, 而对于氮化 过程并无明显影响。

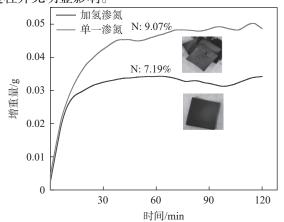


图 12 H₂+N₂、N₂ 氮化增重曲线对比及其对应产物形貌 Fig. 12 Nitriding versus weight gain curve and its corresponding product picture

结论

1)CH4 制备 VN 试验方案优化结果为: CH4流 量 0.1 L/min, CH₄:N₂流量比 3:2,碳氮化反应温度 1 150 ℃, 碳氮化反应时间 120 min, 渗氮时间 120 min。试验最终获得氮含量为 14.2%, 符合国家 VN16(GB/T 20 567-2020) 氮含量标准要求的氮化 钒产品。

2)碳氮化反应始于 1 050 ℃ 左右,并且升高温 度会加快碳氮化反应速率; 过高的 CH4 流量并不会 增快反应速率,提高碳氮化程度,而会使反应产物中 掺杂大量碳元素,阻碍 CH4 扩散过程,降低碳氮化 反应速率;增加后续渗氮时间能够有效提高所得反 应产物氮含量,但渗氮时间过长会造成产物的二次 氧化,减低氮含量。

3) 反应过程中物相变化主要经过 V₂O₃→ $V_sC_t \rightarrow VN$ 这一流程。本试验涉及多种气相条件, 影响因素较多,可知的是,在一定 CH。流量下, CH。 分解产生的 C 和 H, 均有利于碳化过程, 可有效降 低反应温度,缩短反应周期。

参考文献

- [1] Zhou Zhenyu. Study on the basis and application of deep vanadium extraction and carbon preservation in vanadium-bearing molten iron combined blowing converter [D]. Chongqing: Chongqing University, 2019.

 (周振宇. 含钒铁水复吹转炉深提钒和保碳的基础及应用研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2019.)
- [2] Tan Ruobin. Development and application of vanadium, vanadium compounds and vanadium alloys[J]. Vanadium and Titanium, 1995(1): 1-10.
 (谭若斌. 钒、钒化合物、钒合金的开发应用 [J]. 钒钛, 1995(1): 1-10.)
- [3] Duan Xinhui, Srinivasakannan C, Zhang H, et al. Process optimization of the preparation of vanadium nitride from vanadium pentoxide[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2015, 40(8): 2133-2139.
- [4] Xu Rui, Wu Yuedong, Zhang Guohua. Preparation of high purity vanadium nitride by magnesiothermic reduction of V₂O₃ followed by nitriding in N₂ atmosphere[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(8): 1776-1783. (徐瑞, 吴跃东, 张国华. 用镁热还原法制备高纯氮化钒 [J]. 中国有色金属学会学报, 2019, 29(8): 1776-1783.)
- [5] Mechnik V A, Bondarenko N A, Kuzin N O. Influence of the addition of vanadium nitride on the structure and specifications of a diamond–(Fe–Cu–Ni–Sn) composite system[J]. Frict. Wear, 2018, 39 (2): 108-113.
- [6] Wu Yuedong, Zhang Guohua, Zhou Guozhi. A novel process to synthesize high-quality ferrovanadium nitride[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2016, 47(6): 3405-3412. (吴跃东, 张国华, 周国治. 合成高质量氮化钒铁的新工艺 [J]. 冶金材料学报, 2016, 47(6): 3405-3412.)
- [7] Zhong Yu, Chao Dongliang, Deng Shengjue, *et al.* Confining sulfur in integrated composite scaffold with highly porous carbon fibers/vanadium nitride arrays for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(38): 1706391. (钟宇, 晁栋梁, 邓胜珏, 等. 高性能锂硫电池用多孔碳纤维/氮化钒阵列集成复合支架中的硫限制 [J]. 先进功能材料, 2018, 28(38): 1706391.)
- [8] Tao Jun, Tao Ran, Yan Baijun. Experimental measurements of activity coefficients of vanadium in liquid iron[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(1): 11-14. (陶俊, 陶然, 闫柏军. 钒在铁液中活度系数的实验研究 [J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(1): 11-14.)
- [9] Bondarchuk O, Morel A, Bélanger D, *et al.* Thin films of pure vanadium nitride: Evidence for anomalous non–faradaic capacitance[J]. Journal of Power Sources, 2016, 324(5): 439-446.
- [10] Wang Baohua, Wu Chunliang, Lu Yongjie, *et al.* Study on industrial production of high-nitrogen content VN-alloy[J]. Nonferrous Metals, 2019(7): 64-67. (王宝华, 吴春亮, 卢永杰, 等. 工业生产高氮氮化钒合金的研究 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2019(7): 64-67.)
- [11] Chu Zhiqiang, Guo Xueyi, Tian Qinghua, *et al.* Preparation of vanadium nitride by carbothermic reduction and nitrogenization[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2015, 20(6): 965-970. (储志强, 郭学益, 田庆华, 等. 碳热还原氮化法制备氮化钒 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20(6): 965-970.)
- [12] Yin Qi. Mechanism study on preparation of vanadium nitride by carbothermal reduction nitridation method[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023. (尹奇. 碳热还原氮化法制备氮化钒的机理研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023.)
- [13] Zhao Shiqiang. Study on the preparation of V(N, O) powder by reduction of V₂O₅ with ammonia at low temperatures[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2019, 10(5): 28-34. (赵世强. 氨气还原氮化五氧化二钒制备 V(N, O) 粉体与机理研究 [J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(5): 28-34.)
- [14] Fu Mingkai, Jin Jiahui, Ma Haitao, *et al.* Thermodynamic analysis of novel vanadium redox materials for solar thermochemical ammonia synthesis from N₂ and CH₄[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(4): 2569-2577.
- [15] Rodríguez P, Brito J L, Albornoz A, *et al.* Comparison of vanadium carbide and nitride catalysts for hydrotreating[J]. Catalysis Communications, 2004, 5(2): 79-82.
- [16] Choi Jeong Gil, Ha Joseph, Hong Jin Who. Synthesis and catalytic properties of vanadium interstitial compounds[J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 168(1): 47-56.
- [17] Gao Feng. Fundamental study on preparing vanadium nitride and carbide by carbothermal reduction and nitridation of V₂O₃[D]. Shenyang: Northeastern University, 2006.
 (高锋. 三氧化二钒碳热还原氮化制备碳氮化钒的基础研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2006.)