

氮化钒制备工艺研究进展

张 蕾*, 王 宁, 伍金树, 朱宁芳, 梁光芬, 余 彬, 叶明峰

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源高质化利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 氮化钒是一种性能优异的微合金化添加剂, 同时, 也在超级电容器、硬质涂层、工业催化等领域有着重要应用价值, 其制备工艺的优化与创新一直是冶金及材料领域的研究热点。对现有氮化钒制备工艺进行分类介绍, 包括碳热还原氮化法、氨气还原氮化法、含碳气体还原氮化法、前驱体法、金属钒直接氮化法、镁热还原氮化法以及化学气相沉积法, 其中碳热还原氮化法按两步法和一步法进行探讨, 对比总结了各种制备方法在原料和工艺参数选择以及产物元素含量上的差异, 分析了各种方法的优势、不足以及应用场景, 提出氮化钒的制备工艺, 呈现出以碳热还原氮化法为核心, 氨气还原氮化法、含碳气体还原氮化法及前驱体法稳步发展, 其他研究方法处于小规模探索阶段的特点, 并结合成本、环保、产品性能等要素, 为氮化钒制备工艺的发展提供了参考方向。

关键词: 氮化钒; 碳热还原氮化; 氨气还原氮化; 含碳气体; 前驱体

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2026)03-0073-11

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2026.03.008

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Research progress on vanadium nitride preparation technology

ZHANG Lei*, WANG Ning, WU Jinshu, ZHU Ningfang, LIANG Guangfen, YU Bin, YE Mingfeng

(Sichuan Provincial Key Laboratory for High-Value Utilization of Vanadium and Titanium Resources, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Vanadium nitride is a kind of microalloying additive with excellent performance, and it also possesses significant practical value in other fields such as supercapacitors, hard coatings, and industrial catalysis. The optimization and innovation of its preparation technology have attracted continuous research attention in the fields of metallurgy and materials science. In this paper, a classified introduction to the existing vanadium nitride preparation methods was provided, including carbothermal reduction-nitridation, ammonia reduction-nitridation, carbonaceous gas reduction-nitridation, precursor method, direct nitridation of metallic vanadium, magnesiothermic reduction-nitridation, and chemical vapor deposition (CVD). Among these, the carbothermal reduction-nitridation method was discussed in terms of the two-step method and one-step method. A comparative analysis of raw material selection, process parameter configuration, and product element content was additionally presented, with a systematic evaluation of the advantages, disadvantages as well as application scale and scenarios of each process. It was proposed that the preparation processes of vanadium nitride were characterized by taking the carbothermal reduction-nitridation method as the core, with the ammonia reduction-nitridation method, carbonaceous gas reduction-nitridation method and precursor method developing steadily, while other research methods were still in the stage of small-scale exploration. In addition, considering factors such as cost, environmental protection and product performance, this paper presented the possible directions for the future development of vanadium nitride preparation technology.

Key words: vanadium nitride; carbothermal reduction-nitridation; ammonia reduction-nitridation; carbonaceous gas; precursor

收稿日期: 2025-12-19; 修回日期: 2026-01-12; 接受日期: 2026-01-22

作者简介: 张蕾, 1992 年出生, 女, 辽宁丹东人, 博士, 工程师, 主要从事钒钛资源提取及钒钛产品开发研究工作, E-mail: zhangleiwood@163.com。

0 引言

氮化钒(VN)是冶金领域中一种优异的微合金化添加剂,可通过细晶强化与沉淀强化协同作用^[1-2],有效提升钢的强度、韧性、耐磨性及耐腐蚀性等,被广泛应用于各类钢材的生产中,可充分满足航空航天、轨道交通、海洋工程等高端装备制造领域对高性能钢材的需求。此外,由于氮化钒本身具有诸多优异性能,也逐渐在非冶金领域得到青睐,例如,氮化钒具备优异的化学稳定性和良好的导电性,以及比贵金属氧化物更高的理论比电容,可用于超级电容器领域^[3-4];氮化钒具有良好的耐磨损和耐腐蚀性能,可应用在硬质材料领域,作为刀具、磨具等工具的涂层,延长工具的使用寿命并提升加工精度^[5];此外,氮化钒还具有高催化活性、高选择性、良好的稳定性和抗中毒性能,也在工业催化领域得到了应用^[6-7]。

鉴于氮化钒在传统冶金及新兴领域应用的持续深化,笔者认为有必要对氮化钒的制备工艺进行梳理,追溯其发展脉络,分析其研究现状,对比不同工艺的差异,进而为现有工艺的优化升级及新工艺的开发提供理论启示。目前已有综述对氮化钒制备工艺做了总结,但其关注点主要在于传统的碳热还原氮化法^[8-10],较少涉及近年来的研究热点,例如,氨气还原氮化法、含碳气体还原氮化法、前驱体法等,本综述将在碳热还原氮化法的基础上,补充近年热点工艺的分类及介绍;另一方面,现有综述常按反应条件来对氮化钒制备工艺进行分类^[8],例如,高温真空法、高温非真空法、微波加热法、机械合成法等,而笔者将更加关注反应过程,按两步法和一步法对碳热还原氮化法进行探讨,进而与氨气还原氮化法、含碳气体还原氮化法、前驱体法等形成更直观的对比,以期帮助读者更全面地了解氮化钒的制备工艺,为该领域工作者选择生产方案、对现有工艺进行优化升级或探寻新的工艺路线提供科学依据与前瞻视角。

1 碳热还原氮化法

碳热还原氮化法是目前工业生产氮化钒的主流工艺,其原理是利用碳(炭黑、石墨、活性炭等)作还原剂, N₂等氮源气体作氮化剂,在高温条件下对钒源(钒氧化物、钒酸铵盐等)进行还原与氮化,最终生成氮化钒,按反应过程又分为碳热还原氮化两步法和碳热还原氮化一步法。

1.1 碳热还原氮化两步法

碳热还原氮化两步法是指先将钒源与碳粉通过

还原反应制备成碳化钒(VC、V₃C等),再对所得碳化钒进行渗氮处理,最终转化为氮化钒产物的方法。将V₂O₃、V₂O₅碳化成VC的反应过程如式(1)(2)所示,VC的渗氮过程如式(3)所示,碳化还原过程中有气体CO生成,通过持续移除反应生成的CO以降低其分压,可推动反应向正向进行,因而还原过程通常需要在真空环境中实施。



在早期的两步法制备氮化钒的研究中,多以V₂O₃作为钒源。在1967年的美国专利US3334922^[11]中,DOWNING等将V₂O₃、碳粉、铁粉、粘结剂混合压块后置于真空炉,将炉温升至1385℃,真空下保温60h得到碳化钒;随后将炉温降至1100℃,通入N₂正压渗氮2h,再在1000℃渗氮6h,得到V含量78.7%、N含量7.3%、C含量10.5%、O含量0.80%的氮化钒产物。MERKERT等^[12]在专利US4040814中公开,将V₂O₃和炭黑混合均匀并压制成型后置于真空炉,在温度为1400℃的真空条件下进行还原反应;还原反应完成后向炉内通入N₂,在温度1400℃下进行氮化处理;重复真空还原、渗氮,得到N含量10.9%、C含量0.95%、O含量0.64%的氮化钒产物。卢志玉等^[13]将V₂O₃、石墨粉、铁粉压制成型,将物料在真空下高温反应18~60h,再通入N₂,在1400℃下反应4h得到氮化钒产物,其N含量最高约为12%。

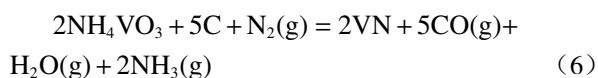
随着氮化钒制备技术的成熟,V₂O₅也得以作为两步法制备氮化钒的钒源。王功厚等^[14]将V₂O₅、活性炭、粘结剂混合压块后,在真空钼丝炉内于1400℃和1.333Pa的条件下对物料进行碳热还原得到碳化钒;随后向炉内通入N₂,在1400℃、101.3kPa的条件下渗氮1.5h,得到氮化钒产物,其中V含量72.99%、N含量9.577%、C含量4.54%、O含量1.956%。杨勇^[15]开展了两步法制备氮化钒的放大试验,将V₂O₅、碳粉、粘结剂混合压球,在竖式感应加热炉内预还原6h,得到V含量≥60%、C含量14%~15%的预还原料球;将预还原料球粉碎,配入质量分数2%的Fe₂O₃,再次加入粘结剂并压球,在感应加热炉内通入N₂渗氮6h,得到V含量76%、N含量12%~13%、C含量4%~5%的氮化钒产品。

碳热还原氮化两步法将还原与氮化过程分离,可分别调控各阶段的工艺参数,以根据需要制备相

应成分的氮化钒产品,例如在还原阶段,在保证原料充分还原的基础上降低配碳量,可有效降低最终产品的碳含量^[13]。但两步法的整体流程较长,第一步碳化还原的反应条件要求苛刻,需要在真空下进行反应,对反应设备要求较高,反应规模有限,难以实现连续化生产。

1.2 碳热还原氮化一步法

碳热还原氮化一步法是指将钒源与碳粉混合后在氮源气体氛围下反应生成氮化钒的方法。以 V_2O_3 、 V_2O_5 、 NH_4VO_3 为钒源的反应过程分别见式(4)~(6),碳热还原氮化一步法的反应通常可以在常压下进行,因而可不对反应设备进行抽真空操作。



碳热还原氮化一步法制备氮化钒的研究在国内较为流行,在国外起步更早但研究较少。1994年,TRIPATHY等^[16]将 V_2O_5 与石墨粉按 $n(V_2O_5):n(C) = 1:4$ 混合后压制成直径 10~20 mm 的料球,在 N_2 气氛下升温进行反应,在 1500 °C 反应 3 h 得到 N 含量 20.98%、C 含量 3.0%、O 含量 2.25% 的氮化钒产品。

国内关于碳热还原氮化一步法制备氮化钒的研究在 2000 年左右由东北大学的隋智通团队^[17-20]率先开始,并由攀枝花钢铁(集团)公司^[21-22]实现了连续化生产。隋智通等^[17]在专利 CN1212416C 中公开,以 NH_4VO_3 、多聚钒酸铵(APV)、 V_2O_5 、 VO_2 或 V_2O_3 为钒源,以石墨、活性炭、炭黑、石墨电极粉、木碳粉为含碳还原剂,可经由碳热还原氮化一步法制备氮化钒,反应持续通入 N_2 ,炉温控制在 1300~1500 °C,还原渗氮时间控制在 0.5~8 h,样品在反应炉内总停留 3~15 h,可制备出 V 含量 77%~82%、N 含量 11%~16%、C 含量 2%~7% 的氮化钒产品。以 V_2O_3 为例,将 V_2O_3 与活性炭按 $n(V_2O_3):n(C) = 1:4$ 混合,添加密度强化剂、粘结剂,随后将原料压制成型后于 1400~1450 °C 的 N_2 气氛下充分反应,冷却后得到氮化钒产品,其中 V 含量 77.45%~78.80%、N 含量 10.85%~14.51%、C 含量 1.123%~3.411%、O 含量 $\leq 0.5\%$ ^[17]。该团队的于三三等^[18-19]探究了不同工艺参数对一步法制备氮化钒产物 N 含量的影响,将 V_2O_3 、炭黑、粘结剂制成固体反应物颗粒,通入 N_2 进行反应,当碳添加量 $m(C)/m(V_2O_3) = 0.276$ (按式(4)配比过量 15%)、

反应温度为 1400 °C、反应时间为 2 h 时,产物 N 含量最高($>10\%$),此外,添加 Fe 或 NH_4Cl 能有效提升产物中 N 含量。

攀枝花钢铁(集团)公司的孙朝晖等^[21]在专利 CN1194888C 中公开,将钒氧化物、碳粉、粘结剂混合均匀后压块,将成型物料连续送入制备炉(推板窑或隧道窑)内,向炉内分别通入 NH_3 、 N_2 ,或 NH_3 与 N_2 的混合气,将制备炉加热到 1000~1800 °C 的温度区域,物料在此温度区域反应 2~6 h,随后在保护气氛下冷却,出炉得到 V 含量 77%~81%、N 含量 10.19%~14.65%、O 含量 0.1%~0.5% 的氮化钒产品。

迄今为止,研究人员已围绕碳热还原氮化一步法制备氮化钒开展了大量研究,对各项工艺参数对产物成分及性能的影响进行了详细探究,所制备的氮化钒产品质量也在逐渐提升。薛正良等^[23]将 V_2O_5 与炭黑混合压块后,将物料置于卧式高温气氛炉,向炉内持续通入 N_2 ,将温度升至 650 °C 保温 4 h,再升温至 1200 °C 保温 4 h,得到 N 含量 13.76%、C 含量 5.77% 的氮化钒产品。储志强等^[24]将 V_2O_5 、炭黑、粘结剂混合压球(配碳量 21%),将料球在真空炉内烘干后持续通入 N_2 ,以 40 °C/min 速率升温至 1400~1420 °C,保持炉压 260 kPa 左右,保温约 4~6 h,得到 N 含量 14.76% 的氮化钒产品。朱军等^[25]将 NH_4VO_3 与碳粉混合研磨后压制成型,将成型物料置于氮化炉并持续通入 N_2 ,以 10 °C/min 的速率从室温升至 650 °C 保温 4 h,然后升至 1400 °C 保温 4 h 生成氮化钒,当配碳量 $n(C):n(NH_4VO_3) = 0.256$ 时,氮化钒中 N 含量最高,达到 16.37%。叶妙婷^[26]将攀钢钒制品厂提供的料球(由 V_2O_3 、碳粉、 Fe_2O_3 、粘结剂混合压制得到)破碎成无规则物料,在 N_2 流量 160 mL/min、反应温度 1450~1500 °C、保温时间 0.5~1 h 的条件下制备出氮化钒产品,其 N 含量为 18.86%~19.36%,达到 GB/T 20567-2020 中 VN19 的水平。

碳热还原氮化一步法制备氮化钒的反应条件不局限于上述传热式加热,也可以是微波加热^[27-31]或电流辅助加热^[32-33]。HUANG等^[29]以 V_2O_5 和炭黑为原料,采用微波加热的碳热还原氮化法成功制备了 N 含量 12%~16% 的氮化钒,在初始碳添加量 21.6%、 N_2 流量为 120 L/h、加热温度为 1460 °C、保温时间为 30 min 的条件下,所得氮化钒中 N 含量达到 14% 以上。王雄等^[30]以 V_2O_5 和炭黑为原料(配碳比 $m(C):m(V_2O_5) = 0.35$), N_2 气氛下利用微波加热升温至 660 °C 并保温 1 h,随后升温至 1450 °C

并持续通入氮气渗氮,在 N_2 流量为 2 L/min、氮化时间 2 h 的条件下,制备出 V 含量 79.2%、N 含量 12.6%、C 含量 4.6% 的氮化钒。相比于传热式加热,微波加热可以缩短反应时间,达到节省能耗、降低成本的目的。电流辅助加热是将电流流经导体物料产生的热量作为反应所需热量的补充。ZHU 等^[34]以 V_2O_5 和炭黑为原料,利用电场—温度场耦合在电流密度 35.37 A/cm^2 及温度 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下氮化 4 h,制备出 N 含量 17.99% 的氮化钒。

需要注意的是,一步法制备氮化钒的反应式(4)~(6)描述的是总反应过程,不同反应阶段的具体反应过程有所差异,可以认为一步法是多个反应共同作用的综合结果。YE 等^[26,35]对 V_2O_5 参与的碳热还原氮化法制备氮化钒的机理进行了分析,证明了在反应初期温度较低时 V_2O_5 可直接氮化生成 VN; 随反应温度增加, V_2O_5 先被还原成 VO 或 VC, VO 或 VC 再发生氮化反应生成 VN, 过程中 VO、VC 无法长时间稳定存在,生成就会被消耗,起到反应桥梁的作用。

碳热还原氮化一步法将还原与氮化两个步骤整合在同一反应器,反应在常压条件下即可进行,与两步法相比,操作更容易,流程更简短,更适用于大规模及连续化生产。但一步法制备氮化钒的反应温度通常较高,能耗较大,同时为获得高质量氮化钒产品,对各项工艺参数的调控要求更高,尤其以低熔点 V_2O_5 为原料时,需在其转变为液相前还原至低价钒氧化物,因而需要对升温速率及各保温阶段的温度和时间进行精准调控。

2 氨气还原氮化法

氨气还原氮化法是钒源与 NH_3 直接反应生成氮化钒的方法,其中钒源主要为钒氧化物,反应过程中 NH_3 兼具还原剂与氮化剂的功能。以 V_2O_3 、 V_2O_5 为例,反应过程见式(7)(8)。



氨气还原氮化法制备的氮化钒最初主要用于催化领域,由于钒源可与 NH_3 直接反应,不需要添加碳粉压制成型,钒源可以粉末的状态参与反应,进而得到氮化钒粉体,通过工艺参数的调控使氮化钒粉体具有较大的比表面积,可作为氨气合成^[36]和丁烷脱氢^[37]等反应的催化剂。KAPOOR 等^[38]、CHOI 等^[36]以及 KWON 等^[37]均以 V_2O_5 和 NH_3 为原料,通过程序升温反应制备了氮化钒粉体。在 CHOI 等^[36]的研究中,首先将反应温度升至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$,随后以

$0.042 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 的升温速率升温至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$,再以 $0.042 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 或 $0.082 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速率升温至 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 1 h,急速冷却后可得到氮化钒粉体,比表面积为 6.5 g/m^2 或 11 g/m^2 。

赵世强^[39]在 $500 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下通过 NH_3 还原 V_2O_5 成功地制备出氮化钒粉体,其研究结果表明,随反应温度升高,物相的转变速率加快,在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 140 min 后, V_2O_5 与 NH_3 已接近完全反应; NH_3 与 V_2O_5 反应后期 O 原子逸出困难,最终产物中有一定 O 残留,提升反应温度可在一定程度上降低产物中 O 含量,当反应温度由 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 提升至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,产物中 N 含量由 16.4% 增加至 17.4%。

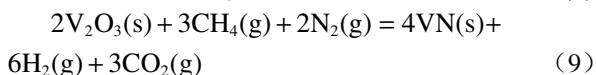
近年来,研究人员对钒氧化物与 NH_3 反应的机理和动力学进行了深入研究^[40-42]。LIU 等^[41]通过试验与计算结合的方法研究了 V_2O_3 与 NH_3 发生还原与氮化反应的机理,结果表明,在 $500 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围, V_2O_3 容易在 NH_3 的作用下转化为 VN,其转变路径为 $V_2O_3 \rightarrow VN_xO_{1-x} \rightarrow VN$, 提高反应温度有助于提升 VN_xO_{1-x} 中 N 含量;反应过程中随 NH_3 分子逐步脱氢,剩余中间体 NH_x 更容易吸附在 V_2O_3 (0001) 表面;整个反应过程分为 NH_3 在 V_2O_3 表面的分解和 $H_2O(g)$ 的生成两个环节,二者均为吸热反应,且后者需要更高的反应温度,同时,V-N 键合有利于 O 原子的解吸并生成 $H_2O(g)$ 。HE 等^[40]的等温动力学研究结果表明, V_2O_3 与 NH_3 的反应共分为两个阶段,第一阶段主要为脱氧,即 V_2O_3 向 VN_xO_y 的转变,第二阶段为 VN_xO_y 的深度脱氧和氮化,是反应的限性环节; VN_xO_y 在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始形成,提高反应温度可有效提升 VN_xO_y 中的 N 含量,在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2 h,制备出 N 含量 15.83% 的氮化钒产品。

与碳热还原氮化法相比,氨气还原氮化法的反应温度更低、时间更短,且整个反应过程无含碳物质的参与,避免了碳排放及产物中碳残留的问题。但 NH_3 与 N_2 相比,价格更贵,因而生产成本更高, NH_3 和其分解产物对金属有一定腐蚀性,会缩短设备使用寿命,也造成生产成本增加,此外, NH_3 毒性较大,若有泄露会对环境造成污染及对人体健康带来伤害,反应中需严格避免泄露并做好对过量 NH_3 的后处理,操作难度更大。

3 含碳气体还原氮化法

含碳气体还原氮化法是钒源与含碳还原性气体、氮源气体进行还原氮化反应生成氮化钒的方法,现阶段用于制备氮化钒的含碳还原性气体主要为甲

烷(CH_4),其与 V_2O_3 发生的还原氮化反应见式(9)。



早期有研究证明了 CH_4 可与钒氧化物发生还原碳化反应得到碳化钒^[36],但并未与氮化反应结合制备氮化钒,利用 CH_4 制备氮化钒的探索性工作于近年才正式开展。LIU等^[43]开展了 V_2O_3 与 CH_4 和 N_2 混合气制备氮化钒的研究,探究了多种试验参数对产物成分的影响,当气体体积比 $V(\text{CH}_4):V(\text{N}_2) = 1:2$ 、反应温度 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 1.5 h 、气流量 0.9 L/min 时,效果最佳,此时产物中 N 含量为 16.2% 、 C 含量为 4.87% ;分子动力学模拟结果表明,反应过程中 N_2 除了与 V_2O_3 结合形成 V-N 键,还起到将 CH_4 吸附到 V_2O_3 的介质作用,进而促进还原反应的进行。夏三元等^[44]在高温下向 V_2O_3 通入 CH_4 和 N_2 的混合气,成功制备出了氮化钒产物,在气体体积比 $V(\text{CH}_4):V(\text{N}_2) = 3:2$ 、 CH_4 流量 0.1 L/min 、 $1\text{ }150\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 并继续渗氮 2 h 的条件下,氮化钒产物中的 N 、 C 含量分别达到 14.2% 、 3.35% ;反应过程中物相变化为 $\text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{V}_8\text{C}_7 \rightarrow \text{VN}$, CH_4 除直接参与反应外,也会有一定程度的分解,但分解产生的 C 和 H_2 均有利于碳化还原过程的进行。

含碳气体不局限于 CH_4 ,焦炉煤气、转炉煤气、高炉煤气等工业副产气也具有类似于 CH_4 的还原性, CH_4 制备氮化钒的成功为工业副产气应用于氮化钒制备领域提供了可能,若能实现则有望降低氮化钒生产的原料成本,对减少化石能源消耗、降低碳排放也具有重要意义;与碳热还原法相比,含碳气体还原氮化法的反应温度更低,条件更温和,设备兼容性也更强,含碳气体可通过管路连续输送至反应体系,省去了碳热还原氮化法中添加固体碳及料球压制步骤,流程更加简短。但含碳气体对工艺控制要求较高,例如, CH_4 在反应中会分解产生游离碳,若配碳比过低会导致反应不充分、产品中 N 含量偏低,而配碳比过高则可能导致最终产品中残炭含量偏高。

4 前驱体法

前驱体法制备氮化钒是指先对常规钒源进行处理,得到一种特定的含钒中间产物即前驱体,再利用该前驱体进行反应生成氮化钒,目前制备氮化钒的前驱体主要有含钒化合物(或复合物)和碳粉与钒源共混所得混合物两类。

4.1 含钒化合物(或复合物)前驱体

张新民等^[45]合成了氧钒碱式碳酸铵 $((\text{NH}_4)_5$

$[(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)前驱体,向该前驱体通入 NH_3 ,在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 12 h ,得到氮化率为 95.33% 、粒度为 30 nm 的纳米氮化钒粉体。GAJB-HIYE等^[46]以 NH_4VO_3 和甘氨酸(Gly)为原料合成了 $[\text{VO}(\text{NH}_2\text{O})_2\text{Gly}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 前驱体,该前驱体在 $450 \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下与 NH_3 发生氨解反应生成氮化钒粉体,粒度为 $26 \sim 100\text{ nm}$ 。MOSAVATI等^[47]以 NH_4VO_3 和草酸二水合物($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为原料合成了含钒前驱体,向前驱体通入 NH_3 , $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 1 h ,得到粒径为 47 nm 、长度为 85 nm 的氮化钒纳米粒。QIN等^[48]以 NH_4VO_3 、 NH_4NO_3 和 Gly 为原料,利用超快速溶液燃烧法合成了多孔、泡沫状前驱体 VO_2 ;向前驱体通入 NH_3 ,于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h ,得到粒度为 $30 \sim 40\text{ nm}$ 的纳米氮化钒粉体。

根据现有研究成果,此类前驱体的合成体系展现出原料选择多元、制备方法丰富的特征,所制备的前驱体通常与 NH_3 在高温条件下发生氨解反应,进而得到纳米级氮化钒粉体,该类氮化钒具有一定的结构与性能优势,适用于电极材料^[47-48]、超级电容器^[3]等领域。

4.2 碳粉/钒源混合物前驱体

ZHAO等^[49]将 NH_4VO_3 和纳米炭黑于热的去离子水中混合均匀, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 2 h 得到前驱体,将该前驱体与 N_2 在 $1\text{ }100\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 1 h ,得到粒度约 50 nm 的氮化钒纳米粒。将钒源与碳源在热水中混合,可以使二者均匀分散, NH_4VO_3 与炭黑充分接触,有利于后续还原氮化反应的进行。

HAN等^[50]向富钒液中按 $m(\text{C}):m(\text{V}_2\text{O}_5) = 0.3$ 加入炭黑并搅拌分散,加入氨水调节 pH 为 1.8 后在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下沉钒,得到APV包裹碳的前驱体,其中钒以 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 形式存在;将前驱体压块后进行预脱氨与预还原处理,再在 $1\text{ }150\text{ }^\circ\text{C}$ 的 N_2 气氛下反应 1 h ,得到 V 含量 79.25% 、 N 含量 16.38% 的氮化钒产品。前驱体的形成过程如图1所示,炭黑颗粒作为异相成核位点,APV的晶核在炭黑颗粒表面形成并逐渐将炭黑完全包裹,同时,未被包裹的炭黑颗粒分散在APV的周围,前驱体的钒包裹碳结构将物料之间的点接触变为面接触,为氮化钒的制备提供了大的反应界面及均匀的化学成分,有利于还原氮化过程进行,但碳粉在富钒液中容易团聚,会影响前驱体合成的稳定性和可控性^[50]。

为解决碳粉团聚问题,薄文彬^[51]采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作分散剂,改善碳粉在富钒液中的分散状态,制备出结构优化的核壳型钒碳包裹前驱体,与未添加PVP的前驱体相比,优化的前驱体粒径更

小、粒径分布更加均匀,对该前驱体在 1 150 ℃ 温度下通入 N₂ 渗氮 1 h,得到 V 含量 78.93%、N 含量 17.91% 的氮化钒产物。结构优化的核壳型钒碳包裹前驱体具有更稳定的相反应界面和更多的反应活性位点,更利于渗氮反应的进行、N₂ 用量的节约以及氮化钒产物中 N 含量的提升^[51]。

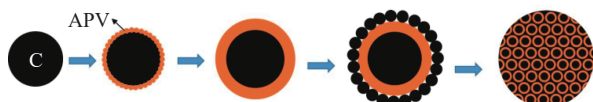


图 1 前驱体形成过程示意(APV:多聚钒酸铵)^[50]

Fig. 1 Formation process sketch of the precursor (APV: Ammonium polyvanadate)^[50]

WEN 等^[52]在碳粉沉钒制备前驱体过程中引入了微波辅助,对所得前驱体在 1 150 ℃ 下进行渗氮处理,得到 V 含量 79.32%、N 含量 17.67% 的氮化钒产物。微波辅助前驱体形成及氮化钒生成过程如图 2 所示,微波辅助沉钒可以减小所得前驱体的粒径,缩短 N₂ 的渗透路径,进而促进渗氮反应的进行^[52]。

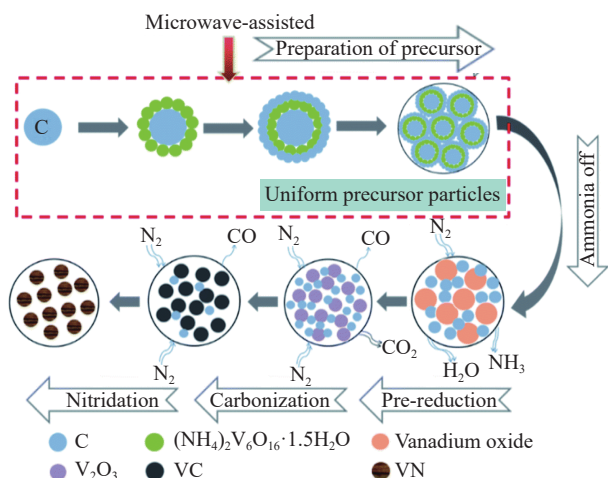


图 2 微波辅助前驱体形成及氮化钒生成过程示意^[52]

Fig. 2 Mechanism diagram of microwave-assisted formation of precursor and generation of VN^[52]

实际上,以碳粉/钒源混合物为前驱体制备氮化钒的方法与传统的碳热还原氮化一步法在原理上相类似,均为钒源、碳粉、氮源气体共同参与的反应,且反应中碳粉均起到还原作用,二者的核心区别在与,碳热还原氮化一步法主要通过机械搅拌等方式将钒源与碳粉于宏观层面混合,而前驱体法通过溶液分散或溶液沉钒等方式将钒源与碳粉于纳米甚至分子层面充分混合,增大了反应界面,缩短了 N₂ 渗透路径,更有利于还原氮化反应的进行,因而相较于传统碳热还原氮化法,可以降低反应温度并缩短反应时间。

5 其他方法

除上述主流制备方法外,另有部分研究规模较小的氮化钒制备工艺,选取其中具有代表性的金属钒直接氮化法、镁热还原氮化法、化学气相沉积法进行集中介绍,而一些特定领域应用的氮化钒,例如超级电容器,已有综述系统性总结了相应研究方法^[3],笔者将不再展开讨论。

5.1 金属钒直接氮化法

金属钒直接氮化法是金属钒(V)与氮源气体(主要为 N₂)直接反应生成氮化钒的方法,其反应过程见式(10)。



金属钒与 N₂ 的反应条件主要为高温,早在 1950 年,DUWEZ 等^[53]通过在 1 650 ℃ 的 N₂ 气氛下持续加热金属钒粉,成功制备出了氮化钒。除高温反应外,也可通过机械化学法利用金属钒与 N₂ 合成氮化钒,ROLDAN 等^[54]在常温及加压 N₂ 气氛下研磨金属钒粉,实现了氮化钒的制备,当 N₂ 压力为 1.1 MPa、研磨时间为 8 h 时,反应接近完全,氮化钒纯度达到 96%。

金属钒直接氮化法反应原理清晰、工艺流程简单,且原料中不含 C 元素,从根源上规避了产物中碳残留的问题,然而,直接氮化法的反应条件苛刻,需严格隔绝氧气,否则易导致产物氧化,此外,金属钒本身制取复杂、成本高昂,限制了该方法在工业领域的大规模应用。

5.2 镁热还原氮化法

镁热还原法是指钒氧化物与金属镁(Mg)在氮源气体(主要为 N₂)氛围下直接反应生成氮化钒的方法,以 V₂O₃、V₂O₅ 为例,反应过程见式(11)(12)。



WU 等^[55]在 675 ~ 800 ℃ 的 N₂ 气氛中以及 MgCl₂ 的辅助下,利用 V₂O₃ 与 Mg 进行镁热还原氮化反应,酸洗去除副产物 MgO 后得到多孔氮化钒颗粒,随反应温度升高,产物中 O 含量下降,当反应温度为 800 ℃ 时,O 含量为 1.36%。LIU 等^[56]将原料 V₂O₅、Mg 置于 KCl-KF 熔盐环境中,在 700 ~ 900 ℃ 下通入 N₂ 反应 3 h,对产物酸洗后得到氮化钒粉末,该方法制备的氮化粉末具有较高的比表面积,反应温度为 700 ℃ 时比表面积为 8.428 m²/g,将反应温度提升至 900 ℃,氮化钒粉末的比表面积增加至 14.216 m²/g。

镁热还原氮化法的原料不含 C 元素,因而无需

考虑产物的碳残留问题,且相比于碳热还原氮化法,反应温度也更低,但镁热还原氮化法需要在熔盐环境下进行,且需要对副产物 MgO 进行酸洗,操作比碳热还原氮化法更加复杂。

5.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法制备氮化钒的核心是将气态或易挥发钒源(如 VCl_4)与氮源气体(如 N_2 、 NH_3)在高温下通入反应室,使其在基片表面或空间发生气相化学反应,生成固态的氮化钒并沉积下来。

PARKIN 等^[57]以 VCl_4 和 NH_3 为原料,在 350 ~ 650 °C 条件下,通过气相沉积法于玻璃基材表面成功制备了氮化钒涂层。 V_2O_5 在 700 °C 以上有明显的挥发性,也可作为气相沉积法制备氮化钒的钒源,李辉^[58]以 V_2O_5 、 H_2 、 N_2 为原材料,利用化学气相沉积技术,在 900 ~ 1 300 °C 温度下于 T12 钢锯表面制备了氮化钒涂层,研究证明了沉积速率受温度影

响,900 ~ 1 000 °C 区间随温度升高沉积速率迅速增加,而在 1 000 ~ 1 300 °C 范围内随温度升高沉积速率增加缓慢。

气相沉积法制备的氮化钒具有高硬度和高稳定性,可在复杂形状的基底沉积,适用于各类工具的涂层,但气相沉积法的工艺复杂,成本较高,难以实现大规模生产。

6 氮化钒制备工艺对比

氮化钒的制备工艺呈现出多样化的特点,表 1 总结了上述碳热还原氮化两步法和一步法、氨气还原氮化法、含碳气体还原氮化法、前驱体法、金属钒直接氮化法、镁热还原氮化法、化学气相沉积法所需的原料(钒源、碳源和氮源)、反应条件以及产物元素含量,同时总结了各项工艺的优势和不足,以及应用场景。

表 1 氮化钒制备工艺对比
Table 1 Comparison of VN preparation technologies

VN preparation technology	Main V/C/N sources	Reaction temperature/°C	Element content /%	Advantages	Disadvantages	Application scale and scenario	References
Two-step carbothermal reduction-nitridation	V_2O_3 , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{C}$ powder/ N_2	~ 1 400*	V: 72.99 ~ 78.7 N: 7.3 ~ 13 C: 0.95 ~ 10.5	Controllable process parameters and product quality	Long reaction process, strict reaction conditions (vacuum)	Small-scale industrial application	[11-15]
One-step carbothermal reduction-nitridation	V_2O_3 , V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{C}$ powder/ N_2	~ 1 450	V: 77 ~ 82 N: 10.19 ~ 20.98 C: 1.123 ~ 7	Short reaction process, simple operation, continuous production feasibility	High temperature, precise parameter regulation required for high quality products High cost,	Industrial-scale high-volume production	[16-35]
Ammonia reduction-nitridation	V_2O_3 , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{without C/NH}_3$	600 ~ 850	N: 15.83 ~ 17.4	Low temperature, short time, no residual C	corrosiveness to equipment, environmental pollution	Lab scale	[39-42]
Carbonaceous gas reduction-nitridation	$\text{V}_2\text{O}_3/\text{CH}_4/\text{N}_2$	900 ~ 1 150	N: 14.2 ~ 16.2 C: 3.35 ~ 4.87	Low temperature, short reaction process, low cost	Precise parameter regulation required for avoiding residual C	Lab scale	[43-44]
Precursor of V-containing compounds or composites	V-precursors and NH_3	700 ~ 850		Low temperature, nanoscale product particle size	Complicated process in precursor preparation	Lab scale production for specific fields	[45-48]
Precursor of mixture of V source and C	V, C-precursors and N_2	1 100 ~ 1 150	V: 78.93 ~ 79.32 N: 16.38 ~ 17.91	Sufficient contact between V source and C, low temperature, short time	Complicated operation required for avoiding C agglomeration	Lab scale	[49-52]
Direct nitridation V metal	V metal/without C/ N_2	1 650**		Simple reaction routes, no impurity elements	High cost, strict reaction conditions	Lab scale	[53-54]
Magnesiothermic reduction-nitridation	V_2O_3 , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{without C/N}_2$	675 ~ 900 (in molten salt)		No residual C, low temperature	High cost, complicated process in post-treatment	Lab scale	[55-56]
Chemical vapor deposition	VCl_4 , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{without C/ N}_2$, NH_3	350 ~ 650 (VCl_4) or 900 ~ 1 300 (V_2O_5)		High hardness and high stability of VN products	High cost, complicated process	Lab scale production for specific fields	[57-58]

* The first step was mainly conducted under vacuum; ** Mechanical grinding in room temperature was also possible.

7 总结与展望

氮化钒的制备工艺呈现出以碳热还原氮化法为核心,氨气还原氮化法、含碳气体还原氮化法及前驱体法稳步发展,其他研究方法(金属钒直接氮化法、镁热还原氮化法、化学气相沉积法等)处于小规模探索阶段的特点。

碳热还原氮化法可以分为热还原氮化两步法和一步法,尽管碳热还原氮化两步法可以通过分段调节工艺参数来更有效地控制最终氮化钒产品成分,但因为反应条件苛刻(第一步需要在真空下进行)、工艺流程较长限制了其在工业上的大规模应用,而碳热还原氮化一步法以其更简短的工艺流程及可以连续化生产的特点得到了研究人员的关注及工业界的广泛应用,同时微波加热、电流辅助加热方法与碳热还原氮化一步法的结合为未来进一步降低生产成本提供了可能。

氨气还原氮化法、含碳气体还原氮化法将还原过程由碳热还原氮化中的固-固反应转化为气-固反

应,反应温度大幅降低,反应条件更加温和,但 NH_3 相比于碳热还原氮化中的 N_2 成本更高,且带来一定的环保问题,而含碳气体还原氮化法中的 CH_4 在制备氮化钒上的成功应用,为同样具有还原性的含碳工业副产气应用于氮化钒制备提供了可能,若能实现则有望降低原料成本及环境治理成本。

用于制备氮化钒的前驱体主要分为含钒化合物(或复合物)和碳粉与钒源共混所得混合物两类,前者可以经高温氨解获得纳米氮化钒粉体,其种类及合成方法多样,氮化钒的结构与性能也有所差异,未来有望依据不同应用场景对纳米氮化钒粉体的结构需求来设计合成相应的前驱体,进而经氨解得到预期品质纳米氮化钒;后者于沉钒过程中将钒源与碳粉充分混合,更利于还原氮化过程的进行,另一方面,直接对沉钒产物进行氮化制备氮化钒,相比于传统的沉钒—煅烧制备氧化钒—配碳制备氮化钒的路线,流程大幅简化,未来开发更高效的、流程更短的氮化钒制备工艺时可以此作为参考。

参考文献

- [1] CONG X Y. The function and the development foreground of the chemical element of VN in the microalloyed steels[J]. Hunan Metallurgy, 2004, 32(3): 3-5.
(丛晓艳. VN元素在微合金化钢中的作用和开发前景[J]. 湖南冶金, 2004, 32(3): 3-5.)
- [2] LIU J, WANG H K, SONG L Q, *et al.* Research and application of VN microalloying high strength steels[J]. Sichuan Metallurgy, 2006, 28(1): 24-27.
(刘建, 王华昆, 宋立秋, 等. 钒氮微合金化高强度钢的研究及应用[J]. 四川冶金, 2006, 28(1): 24-27.)
- [3] YANG B Z, ZHAO Z W, CHEN F X, *et al.* Application progress of vanadium nitride in supercapacitors[J]. Electronic Components and Materials, 2017, 36(8): 25-32.
(杨宝震, 赵志伟, 陈飞晓, 等. 氮化钒在超级电容器中的应用进展[J]. 电子元件与材料, 2017, 36(8): 25-32.)
- [4] LIU Y, WU Q H, LIU L Y, *et al.* Vanadium nitride for aqueous supercapacitors: a topic review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(17): 8218-8233.
- [5] XU Z Y, ZHANG T F, WANG J B. Research progress of preparation and corrosion properties of vanadium nitride coating[J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(24): 94-96.
(徐照英, 张腾飞, 王锦标. 氮化钒涂层的制备及耐腐蚀性能研究进展[J]. 广东化工, 2022, 49(24): 94-96.)
- [6] FURIMSKY E. Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 240(1-2): 1-28.
- [7] ZHANG X B, ZHANG Y J. Research progress in catalytic transition metal nitrides[J]. Industrial Catalysis, 2011, 19(1): 11-15.
(张新波, 张雅娟. 过渡金属氮化物催化性能研究进展[J]. 工业催化, 2011, 19(1): 11-15.)
- [8] HUANG Z S, CHEN W L, WU H D, *et al.* Development on researching vanadium nitride[J]. Ferro-Alloys, 2008(200): 20-24,31.
(黄中省, 陈为亮, 伍贺东, 等. 氮化钒的研究进展[J]. 铁合金, 2008(200): 20-24,31.)
- [9] SUN T, PENG P, XIE J, *et al.* A review on the preparation and application of vanadium nitride[J]. Southern Metals, 2008(163): 8-10,53.
(孙涛, 彭澎, 谢杰, 等. 氮化钒制备技术发展历程及其应用[J]. 南方金属, 2008(163): 8-10,53.)

- [10] WEI C H, ZHU J, TANG Y Y, *et al.* Preparation technology status of vanadium nitride[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2015, 38(1): 121-125.
(卫琛浩, 朱军, 唐洋洋, 等. 氮化钒制备技术现状[J]. 兵器材料科学与工程, 2015, 38(1): 121-125.)
- [11] DOWNING J H, MERKERT R F. Vanadium containing addition agent and process for producing same: US, 3324992[P]. 1967-08-08.
- [12] MERKERT R F. Method of producing a composition containing a large amount of vanadium and nitrogen: US, 4040814[P]. 1977-08-09.
- [13] LU Z Y, LUO D M, DU X H, *et al.* Preparation of VC_xN_y from V_2O_5 [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(1): 193-195.
(卢志玉, 罗冬梅, 都兴红, 等. 由三氧化二钒制备碳氮化钒的研究[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 193-195.)
- [14] WANG G H, CHEN Y M, ZHU Y K. Laboratory study on the production process conditions of vanadium carbide and vanadium carbonitride[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1988(2): 19-24, 78.
(王功厚, 陈延民, 朱元凯. 碳化钒、碳氮化钒生产工艺条件的实验室研究[J]. 钢铁钒钛, 1988(2): 19-24, 78.)
- [15] YANG Y. Study on key technology of high efficiency and low cost vanadium nitrogen alloy preparation[D]. Beijing: Central Iron & Steel Research Institute, 2018.)
(杨勇. 高效低成本钒氮合金制备关键工艺技术研究[D]. 北京: 钢铁研究总院, 2018.)
- [16] TRIPATHY P, ARYA A, BOSE D. Preparation of vanadium nitride and its subsequent metallization by thermal decomposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1994, 209(1-2): 175-180.
- [17] SUI Z T, CHEN H S, LU Z Y, *et al.* A VN microalloy additive and its preparation method: China, CN1212416C[P]. 2005-07-27.
(隋智通, 陈厚生, 卢志玉, 等. 一种钒氮微合金添加剂及制备方法: 中国, CN1212416C[P]. 2005-07-27.)
- [18] YU S S, FU N X, GAO F, *et al.* Effect of technical parameters on synthesized vanadium carbon nitride by one step method[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2007(4): 1-5.
(于三三, 付念新, 高峰, 等. 一步法合成碳氮化钒的研究[J]. 钢铁钒钛, 2007(4): 1-5.)
- [19] YU S S. Study on synthesis of vanadium carbonitride by a one-step method[D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.
(于三三. 一步法合成碳氮化钒的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.)
- [20] YU S S, FU N X, GAO F, *et al.* Synthesis of vanadium nitride by a one step method[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2007, 23(1): 43-46.
- [21] SUN Z H, ZHOU J C, XIE T L, *et al.* Production method of vanadium nitride: China, CN1194888C[P]. 2005-03-30.
(孙朝晖, 周家琮, 谢屯良, 等. 氮化钒的生产方法: 中国, CN1194888C[P]. 2005-03-30.)
- [22] ZHOU J C, XIE T L, SUN Z H, *et al.* Furnace chamber structure of the pusher kiln for continuous production of VN: China, CN100389060C[P]. 2008-05-21.
(周家琮, 谢屯良, 孙朝晖, 等. 连续制取钒氮合金的煅烧设备推板窑的炉膛结构: 中国, CN100389060C[P]. 2008-05-21.)
- [23] XUE Z L, CHEN Z C, WANG W, *et al.* One-step carbothermal reduction and nitridation for vanadium nitrogen alloy preparation[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology, 2012, 35(3): 161-163, 173.
(薛正良, 陈志超, 王伟, 等. 碳热还原氮化一步法制备钒氮合金工艺研究[J]. 武汉科技大学学报, 2012, 35(3): 161-163, 173.)
- [24] CHU Z Q, GUO X Y, TIAN Q H, *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.)
- [25] ZHU J, CHENG G P, WANG H, *et al.* Experimental study of preparing VN from ammonium metavanadate by one step method[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2017, 38(4): 6-11.
(朱军, 程国鹏, 王欢, 等. 偏钒酸铵一步法制备氮化钒研究[J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(4): 6-11.)
- [26] YE M T. Study on the synthesis of vanadium nitride by carbon thermal reduction nitridation method and its reaction mechanism[D]. Shanghai: Shanghai University, 2024.
(叶妙婷. 碳热还原氮化法合成氮化钒及其反应机理的研究[D]. 上海: 上海大学, 2024.)
- [27] VAIDHYANATHAN B, RAO K. Synthesis of Ti, Ga, and V nitrides: microwave-assisted carbothermal reduction and

- nitridation[J]. Chemistry of Materials, 1997, 9(5): 1196-1200.
- [28] LI J, LUO L J, PENG H. Study and practice of synthesis of vanadium nitride by microwave carbothermal reduction[J]. Ferro-Alloys, 2005(3): 23-25.
(李俊, 罗柳娟, 彭虎. 微波碳热还原法制备氮化钒的研究和实践[J]. 铁合金, 2005(3): 23-25.)
- [29] HUANG J W, PENG H, XIA G B. Microwave synthesis of vanadium nitride for industrial applications[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2009, 36(2): 110-114.
- [30] WANG X, CHEN B Z, XIAO W D, *et al.* Preparation technology of vanadium nitride by microwave heating[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(5): 924-927.
(王雄, 陈白珍, 肖文丁, 等. 微波加热制备氮化钒工艺[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(5): 924-927.)
- [31] PAN H J, ZHANG Z B, PENG J H, *et al.* Preparation of high density vanadium nitride in microwave field[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2011(10): 40-42, 46.
(潘惠娟, 张泽彪, 彭金辉, 等. 微波辅助碳热还原法制备氮化钒[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(10): 40-42, 46.)
- [32] ZHU J M. A study on preparation of vanadium nitrogen alloy by a coupled electric and thermal field[D]. Xi'an: Chang'an University, 2022.
(朱建明. 电场—温度场耦合制备钒氮合金的研究[D]. 西安: 长安大学, 2022.)
- [33] TANG W, XIE L J. Production of vanadium nitrogen alloy by direct heating rotary kiln method research on the proportion of returned materials added[J]. Sichuan Metallurgy, 2024, 46(3): 23-26.
(唐文, 谢丽娟. 直热式回转窑法生产钒氮合金返回料添加比例研究[J]. 四川冶金, 2024, 46(3): 23-26.)
- [34] ZHU J M, ZHAO P, JING M H, *et al.* Preparation of vanadium-nitrogen alloy at low temperature by a coupled electric and thermal field[J]. Vacuum, 2022, 195: 110644.
- [35] YE M T, BU N J, CHEN L, *et al.* Study on reaction mechanism for the synthesis of vanadium nitride by carbothermic reduction nitridation method[J]. Ceramics International, 2024, 50(5): 7458-7468.
- [36] CHOI J G, HA J, HONG J W. Synthesis and catalytic properties of vanadium interstitial compounds[J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 168(1): 47-56.
- [37] KWON H, CHOI S, THOMPSON L. Vanadium nitride catalysts: synthesis and evaluation for *n*-butane dehydrogenation[J]. Journal of Catalysis, 1999, 184(1): 236-246.
- [38] KAPOOR R, OYAMA S T. Synthesis of high surface area vanadium nitride[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1992(99): 303-312.
- [39] ZHAO S Q. 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.)
- [40] HE F P, ZHAO J B, HU Q Q, *et al.* Gas-based reduction and nitridation for synthesis of vanadium nitride: kinetics and mechanism[J]. Powder Technology, 2023, 427: 118757.
- [41] LIU Y J, HE F P, HU Q Q, *et al.* Phase, microstructure evolution, and periodic density functional theory study of reduction and nitridation of V₂O₅ with clean ammonia gas[J]. Advanced Powder Technology, 2022, 33(6): 103597.
- [42] LIU Y J, HU Q Q, MA D H, *et al.* Periodic DFT study on the adsorption and deoxygenation process of NH₃ on V₂O₅ (001) surface[J]. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 2022, 74(5): 1870-1877.
- [43] LIU L, YIN Q, CHEN X M, *et al.* Synthesis of ultrafine VN particles by vanadium trioxide reduction-nitridation in a CH₄-N₂ atmosphere: mechanistic and experimental study[J]. Ceramics International, 2023, 49(22): 36609-36618.
- [44] XIA S Y, JIANG T, CHEN B J, *et al.* Preparation of VN by reduction nitriding V₂O₅ with CH₄[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2024, 45(5): 17-25.
(夏三元, 姜涛, 陈泊键, 等. CH₄ 还原氮化 V₂O₅ 制备 VN[J]. 钢铁钒钛, 2024, 45(5): 17-25.)
- [45] ZHANG X M, LIN C, FU Q, *et al.* Synthesis of vanadium nitride nanopowder[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2002, 41(6): 114-116.
(张新民, 林晨, 傅群, 等. 纳米氮化钒粉体的合成[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2002, 41(6): 114-116.)
- [46] GAJBHIYE N, NINGTHOUJAM R. Low temperature synthesis, crystal structure and thermal stability studies of nanocrystalline VN particles[J]. Materials Research Bulletin, 2006, 41(9): 1612-1621.

- [47] MOSAVATI N, SALLEY S O, NG K Y S. Characterization and electrochemical activities of nanostructured transition metal nitrides as cathode materials for lithium sulfur batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017, 340: 210-216.
- [48] QIN M L, WU H Y, CAO Z Q, *et al.* A novel method to synthesize vanadium nitride nanopowders by ammonia reduction from combustion precursors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 772: 808-813.
- [49] ZHAO Z, LIU Y, CAO H, *et al.* Synthesis of VN nanopowders by thermal nitridation of the precursor and their characterization[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464(1-2): 75-80.
- [50] HAN J L, ZHANG Y M, LIU T, *et al.* Preparation of vanadium nitride using a thermally processed precursor with coating structure[J]. Metals, 2017, 7(9): 360.
- [51] BO W B, ZHANG Y M, XUE N N, *et al.* Preparation of VN via core-shell precursor method under the intervention of dispersants [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2024, 45(5): 1-8.
(薄文彬, 张一敏, 薛楠楠, 等. 核壳型钒碳包裹前驱体法制备氮化钒研究[J]. 钢铁钒钛, 2024, 45(5): 1-8.)
- [52] WEN A, CAI Z, ZHANG Y, *et al.* A novel method of preparing vanadium-based precursors and their enhancement mechanism in vanadium nitride preparation[J]. RSC Advances, 2022, 12(21): 13093-13102.
- [53] DUWEZ P, ODELL F. Phase relationships in the binary systems of nitrides and carbides of zirconium, columbium, titanium, and vanadium[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1950, 97(10): 299-304.
- [54] ROLDAN M A, LÓPEZ-FLORES V, ALCALA M D, *et al.* Mechanochemical synthesis of vanadium nitride[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(10): 2099-2107.
- [55] WU Y D, ZHANG G H, CHOU K C. Preparation of vanadium nitride by magnesiothermic reduction of V_2O_5 in nitrogen atmosphere[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(6): 3570-3579.
- [56] LIU H X, DENG C J, WANG X, *et al.* Low-temperature synthesis and properties of VN nanopowder via a combined molten salt nitridation and magnesium thermal reduction[J]. Ceramics International, 2019, 45(13): 16638-16644.
- [57] PARKIN I P, ELWIN G S. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium nitride and oxynitride films on glass from reaction of VCl_4 with NH_3 [J]. Journal of Materials Chemistry, 2001, 11(12): 3120-3124.
- [58] LI H. The basic research of vanadium nitride coatings by chemical vapor deposition[D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2015.
(李辉. 化学气相沉积氮化钒涂层的基础研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2015.)

编辑 徐飞翔

(上接第 38 页)

- [19] WEN W G. Study on mathematical modelling of fluidized-bed without perforated plate and industrial application[J]. Journal of Guangdong Non-Ferrous Metals, 1999, 9(1): 18-24.
(温旺光. 无筛板流化床数学模型研究及其工业应用[J]. 广东有色金属学报, 1999, 9(1): 18-24.)
- [20] ZHANG G S, DONG L, ZHOU E H, *et al.* Multi-scale pressure analysis and fluidization quality characterization of dry dense medium fluidized bed[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(4): 215-223.
(张赣苏, 董良, 周恩会, 等. 干法重介质流化床压力多尺度分析与流化质量表征[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(4): 215-223.)
- [21] BHOWMICK S, BAVEJA N A, SHRINGI C P, *et al.* Pressure fluctuations in a liquid-sprayed gas fluidized bed[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(32): 12631-12638.
- [22] LI Y J, QIU Y P, XU Y, *et al.* Approximate analytical formula and numerical evaluation of static liquid bridge force between two wet balls of different radii[J]. Chinese Journal of Computational Mechanics, 2023, 40(1): 86-92.
(李艳洁, 邱洋平, 徐泳, 等. 两异径湿球颗粒间静态液桥力的近似解析公式及数值评测[J]. 计算力学学报, 2023, 40(1): 86-92.)
- [23] WANG T, TANG T, GAO Q, *et al.* Experimental and numerical investigations on the particle behaviours in a bubbling fluidized bed with binary solids[J]. Powder Technology, 2020, 362: 436-449.

编辑 邓淑惠