

引用格式:裴贵尚. H<sub>2</sub>气基还原 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 制备 VO[J]. 有色设备, 2024, 38(2): 6-11.

PEI Guishang. Preparation of VO via H<sub>2</sub>-based V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduction[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(2): 6-11.

# H<sub>2</sub>气基还原V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>制备VO

裴贵尚

(首尔国立大学材料科学与工程系, 韩国 首尔 08826)

**[摘要]** VO 由于其独特的物理化学性质, 是一种极具潜力的锂离子电池材料。本文研究了在 H<sub>2</sub> 条件下通过还原 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 制备 VO 的工艺。首先通过热力学计算确定还原条件; 然后在 1 623 K、1 648 K 和 1 673 K 下进行等温还原试验和动力学分析。热力学计算结果表明, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的还原主要受温度和  $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$  影响, 反应温度随  $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$  升高而降低。V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原过程符合未反应收缩核模型, 反应过程可分为 2 个步骤: 第一步由化学反应控制, 反应动力学方程为  $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ , 表观活化能为 107.3 kJ·mol<sup>-1</sup>; 第二步由气体扩散控制, 反应动力学方程为  $G(\alpha) = [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$ , 表观活化能为 45.5 kJ·mol<sup>-1</sup>; 还原过程未发现其他中间化合物。显微分析表明, 所制备的 VO 粉末结晶良好, 表面致密。

**[关键词]** VO; 热力学计算; 反应次序; 表观活化能; 还原; 锂离子电池正极材料

**[中图分类号]** TF8 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2024)02-0006-06

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.02.002

## 0 引言

自 1991 年索尼公司首次将锂离子电池商业化以来<sup>[1]</sup>, 锂离子电池已广泛应用于现代便携式电子产品中。为了满足现代信息社会对便携式能源器件日益增长的使用需求, 研发新一代可控高能密度电池材料的产业需求愈加迫切。钒氧化物(V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)作为新型的单电子转移电极材料, 相较于传统的电极材料, 如 LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 LiFePO<sub>4</sub> 等<sup>[2]</sup>, 表现出优异的可逆嵌锂能力和循环稳定性, 可以适应复杂环境多电子转移过程。尽管 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的理论容量(1 070 mAh/g)比 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 VO<sub>2</sub> 高<sup>[3]</sup>, 但作为阳极材料可循环使用的 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米结构的容量值却相对较小。在前期研究中, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或其复合材料很难表现出理想的可逆容量, 大规模商业化应用举步维艰。因此, 探索新一代高效稳定的锂离子电池料迫在眉睫。一氧化钒(VO)理论容量与 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相当, 是最具应用前景的锂离子电池材料之一。1952 年, Frandsen

等<sup>[4]</sup>首次合成了 VO, 随后将制备的 VO 作为锂基储能材料, 试验表明 VO 具有良好的可逆嵌锂能力和循环稳定性。

VO 的高效清洁制备是其大规模工业化生产的前提和基础。文献中报道制备 VO 的方法主要有 2 种: 固相反应法<sup>[5]</sup> 和金属钒单次碰撞氧化法<sup>[6]</sup>。Todd 等<sup>[5]</sup>通过在氢气气氛中长时间加热金属钒和 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合物制备 VO 粉体, 但是由于固相反应在深脱氧阶段进行缓慢, 不但很难得到高纯度的产品, 而且生产成本较高。Bauschlicher 等<sup>[6]</sup>研究了用“单碰撞条件”法制备 VO 粉体的方法, 即通过反应(式(1))制备 VO 粉体。这种方法在稳态条件下难以实现, 进一步研发受到阻碍。



鉴于 VO 作为新型锂离子电池正极材料有大规模商业化应用的前景, 开发低成本、高效率 and 可持续发展的 VO 清洁制备方法十分迫切。氢气(H<sub>2</sub>)作为一种清洁的还原剂, 通常用于生产低价金属氧化物或者金属产品<sup>[7-9]</sup>, 且在高温下 H<sub>2</sub> 相较于 CO 具有更高的还原能力; 此外, 由于 H<sub>2</sub> 具有较小的原子半径, 参与反应时扩散速率更快, 反应动力学优势明显。广泛文献调研表明, 目前未发现还原法制备 VO 的相关报道。因此, 本文提出了一种在氢气气

**[收稿日期]** 2024-01-10

**[作者简介]** 裴贵尚(1993—), 男, 甘肃会宁人, 博士后研究员, 主要研究方向为提取冶金过程物理化学及热力学数据库构建。

**[基金项目]** 21 世纪智慧韩国工程(Brain Korea 21)项目。

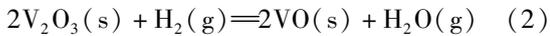
氛下,通过热还原法制备 VO 粉体的方法。

## 1 试验

试验采用浙江联硕生物科技有限公司提供的高纯 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末作为试验原料。试验前把原料置于马弗炉中,在 573 K 高纯氩气气氛下煅烧 10 h,去除残留的水分。然后采用综合热分析仪 (Setsys TG - DTA 1750, 法国塞塔拉姆) 研究 VO 气基制备过程及反应机理。具体操作如下:每次试验称量约 20 mg 的试验样品置于氧化铝坩埚中,以 10 K/min 的速率将温度升到指定温度并保温 10 min,然后将气体切换为氢气并保温一段时间,待失重曲线平稳后,在氢气气氛中随炉冷却,以防止制备的 VO 粉末在降温过程中再次氧化。借助 X 射线衍射仪 (XRD, Cu K $\alpha$  radiation, PANalytical X'Pert Powder, Panalytical B. V.) 进行物相检测,采用 SEM - EDS (TESCAN VEGA 3 LMH, 捷克共和国) 进行微观形貌分析。

## 2 热分析动力学

氢气气氛下还原 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 制备 VO 粉体的化学反应式如式(2)所示。



热重分析 (TGA) 可用于连续监测等温或者非等温条件下化学反应的质量变化,广泛应用于研究气固还原反应<sup>[8-9]</sup>。本文采用了常用的 ln - ln 法探索 H<sub>2</sub> 气氛下还原 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 制备 VO 粉体的反应机理。采用基于 Avrami - Erofeev 模型的动力学方式判定反应机理,反应速率以对数型曲线表示为式(3)。

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \ln t + \ln k \quad (3)$$

式中:ln[-ln(1- $\alpha$ )]与 ln t 呈线性关系。

式(3)通常用于评估测试数据。拟合得到直线的斜率和截距分别对应为  $n$  和  $\ln k$ ,其中  $n$  是拟合函数的判据。

除了明确 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体气基还原的反应机理分析,表观活化能是另一个关键的动力学参数,其代表原子形成活化团簇所需的额外能量。本文采用等转化率法计算还原反应的表观活化能。等转化率方法包括在不同温度下进行一系列试验。为求得还原反应的表观活化能,本文采用 Arrhenius 方程(式(4)),由 ln k 与 1/T 的线性拟合得到表观活化能。

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (4)$$

式中: $k$  为速率常数; $A$  为指前因子; $E_a$  为表观活化能; $R$  为气体常数; $T$  为绝对温度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 热力学分析

V - O 二元相图中包含大量的钒氧化物,本文考虑了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 VO<sup>[10-12]</sup>。与大多数金属氧化物还原过程一样,钒氧化物也遵循逐级还原的一般规律。因此,钒氧化物的还原过程物相转变可以简单地表述为:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> → VO<sub>2</sub> → V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → VO → V。对于每一步反应,温度( $T$ )和  $p(H_2)/p(H_2O)$  是调控 H<sub>2</sub> 气氛下还原反应的关键因素。图 1 为钒氧化物氧势图。由图 1 可见:当氢气分压等于水的分压时, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以被还原为 VO<sub>2</sub>, 而 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 VO 无法得到。因此,可以通过调控  $p(H_2)/p(H_2O)$  降低反应开始进行的温度。当  $p(H_2)/p(H_2O)$  为 1/10<sup>-2</sup> 时,温度超过 1 700 K (图 1 中的  $a$  点), V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 才能够被还原为 VO;进一步降低  $p(H_2)/p(H_2O)$ , 当  $p(H_2)/p(H_2O)$  等于 1/10<sup>-3</sup> 时,温度超过 1 300 K (图 1 中的  $b$  点), V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 才能够被还原为 VO。

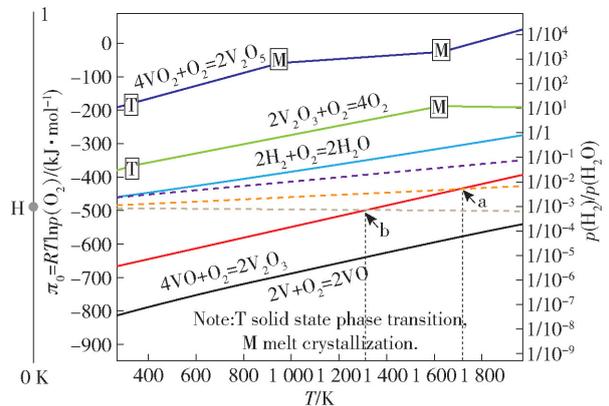


图 1 钒氧化物氧势图

Fig. 1 Oxygen potential diagram of vanadium oxides

### 3.2 热重分析

在 1 623 K、1 648 K 和 1 673 K 下等温还原 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末的失重 (TG) 和微分失重 (dTG) 随时间的变化如图 2(a) 所示。图 2 中 TG 曲线存在 2 个明显的阶段:还原时间 0 ~ 11 min 内,样品重量急剧减少;在还原时间 11 ~ 105 min 内,样品重量缓慢降低。不同温度下的第一阶段 TG 曲线几乎重合,而最终质量损失 (10.3%、10.6%、11.3%) 随还原温度升高稍有增加<sup>[11-12]</sup>。还原的失重速率 (dTG) 结果如图

2(b)所示。由图 2(b)可知,从  $V_2O_3$  到 VO 还原过程中出现了 1 个明显凹峰和 1 个较小的凹峰,表明反应可能由 2 个阶段组成。随着还原时间的增加,失重速率在 8 min 左右达到最小值,在 20 min 以后约为 0,并几乎保持不变;在还原时间为 12 ~ 15 min

时存在一个小的凹峰,由制备的 VO 粉体的 SEM(图 7)分析可以看到在颗粒处表面有一些明显的裂纹。这可能是由晶格畸变引起的应力造成的,进而加速了还原反应的进行。

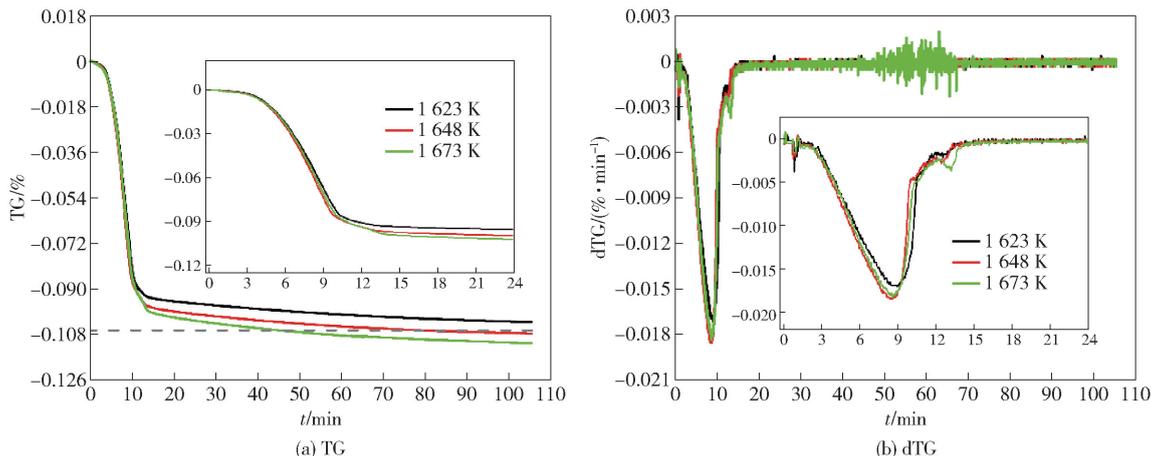


图 2 等温还原  $V_2O_3$  粉末的 TG 和 dTG 图

Fig. 2 TG and dTG curves for isothermal reduction  $V_2O_3$  powder

还原过程还原度( $\alpha$ )和微分还原度( $d\alpha/dt$ )如图 3 所示。与 TG 曲线非常相似,第一阶段 0 ~

11 min 内,反应转化率达 80% ~ 82%,第二阶段 11 ~ 105 min 内,反应转化率为 18% ~ 20%。

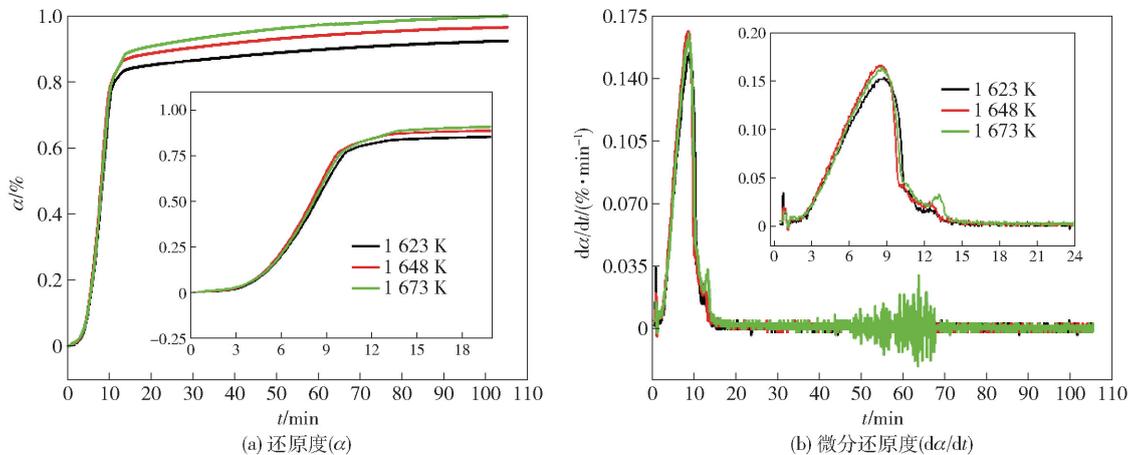


图 3 等温还原  $V_2O_3$  粉末的  $\alpha$  和  $d\alpha/dt$  图

Fig. 3  $\alpha$  and  $d\alpha/dt$  curves for isothermal reduction  $V_2O_3$  powder

通过  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$  对  $\ln(t)$  线性拟合或者模型参数,即可判定并分析反应机理和求解动力学方程<sup>[13]</sup>。如图 4 所示,拟合结果表明, $V_2O_3$  等温还原制备 VO 过程中存在 2 个明显不同的反应阶段,即反应阶段 1 和反应阶段 2。拟合得到的模型参数斜率( $n$ )、截距( $\ln k$ )、相关系数( $R^2$ ) 汇总见表 1。在

反应阶段 1,  $V_2O_3$  还原反应的模型参数斜率  $n$  位于 3.21 ~ 3.29 区间,且不同温度下的模型参数斜率均在 3.0 左右,表明第一阶段的还原反应可能由化学反应控制。由此得到还原反应第一阶段的动力学方程见式(5)。

$$G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3} \quad (5)$$

在反应的第二阶段,线性拟合得到的还原过程的斜率( $n$ )在 0.17 ~ 0.28,且不同温度下的斜率均低于 0.54,表明 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的还原第二阶段可能由三维扩散模型控制。由此得到第二阶段的动力学方程可表示为式(6)。

$$G(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{1/2} \quad (6)$$

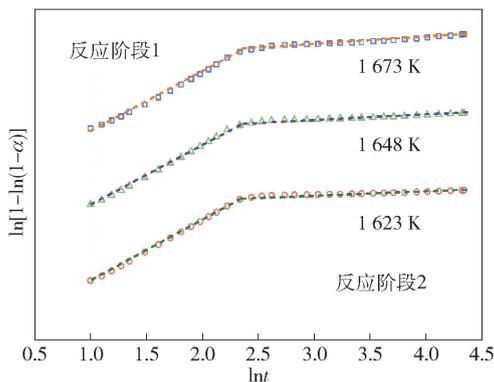


图 4 反应两个不同阶段  $\ln[1 - \ln(1 - \alpha)]$  对  $\ln t$  线性拟合图

Fig.4 Plots of  $\ln[1 - \ln(1 - \alpha)]$  vs  $\ln t$  during two stages

表 1 模式函数拟合结果

Table 1 Model fitting results

类型	第一阶段			第二阶段		
温度 $T/K$	1 623	1 648	1 673	1 623	1 648	1 673
$n$	3.29	3.25	3.21	0.17	0.24	0.28
$\ln k$	-7.38	-7.19	-7.14	-0.13	-0.06	-0.03
$R^2$	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98

注:  $R^2$  为线性拟合的优度。

将  $\ln k$  与  $1/T$  作图可以得到还原反应过程不同阶段的表观活化能,如图 5 所示。图 5 表明,反应第一阶段和第二阶段的表现活化能分别为  $107.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $45.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由此表明, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体还原反应第一阶段的进行比第二阶段更困难,可能是还原反应进行的限制性环节。

### 3.3 X 射线衍射分析

通过 X 射线衍射仪检测不同反应阶段的物相成分。试验选取在 1 673 K 等温还原 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为例,在反应进行到不同阶段时中断试验,在氢气气氛下随炉冷却到室温,然后通过 XRD 进行物相检测,试验结果如图 6 所示。由图 6 可知,随着反应的进行, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰逐渐降低,与此同时伴随着 VO 衍射峰

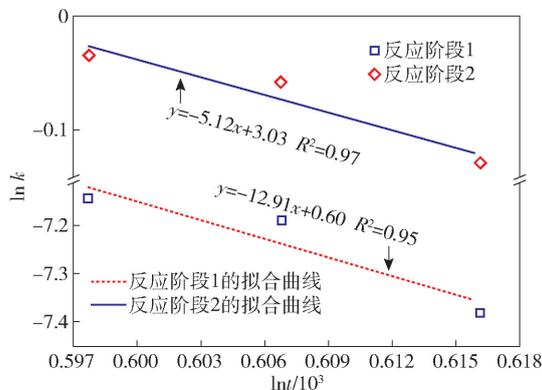


图 5 反应 2 个不同阶段  $\ln k$  对  $1/T$  线性拟合图

Fig.5 The fitting curves of  $\ln k$  against  $1/T$  of two stages

的逐渐增加;当反应转化率约为 100% 时,试验衍射谱图和 VO 衍射峰完全一致。由此证明了整个 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-VO 还原过程中没有其他中间相产生, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 直接连续脱氧转变为 VO。

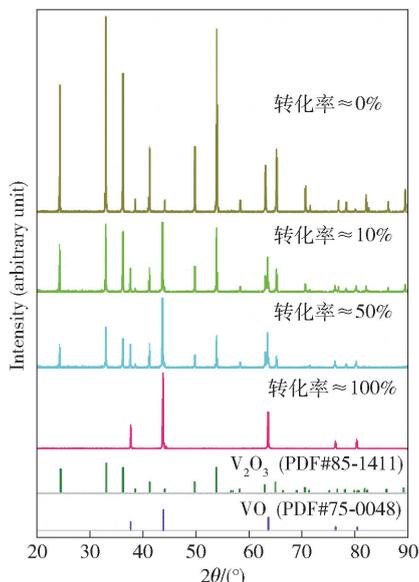


图 6 1 673 K 等温还原 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末不同反应阶段的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the isothermal reduction V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder during the different reaction stage at 1 673 K

### 3.4 产物表征

通过 X 射线衍射表征了制备的 VO 粉末,如图 7 所示。由图 7 可知,通过气基还原制备的 VO 粉末衍射图谱和标准衍射卡片完全匹配,较高的衍射峰强和较窄的衍射缝宽表明了制备的 VO 具有很好的结晶度<sup>[14-15]</sup>。通过扫描电子显微镜分析了制备 VO

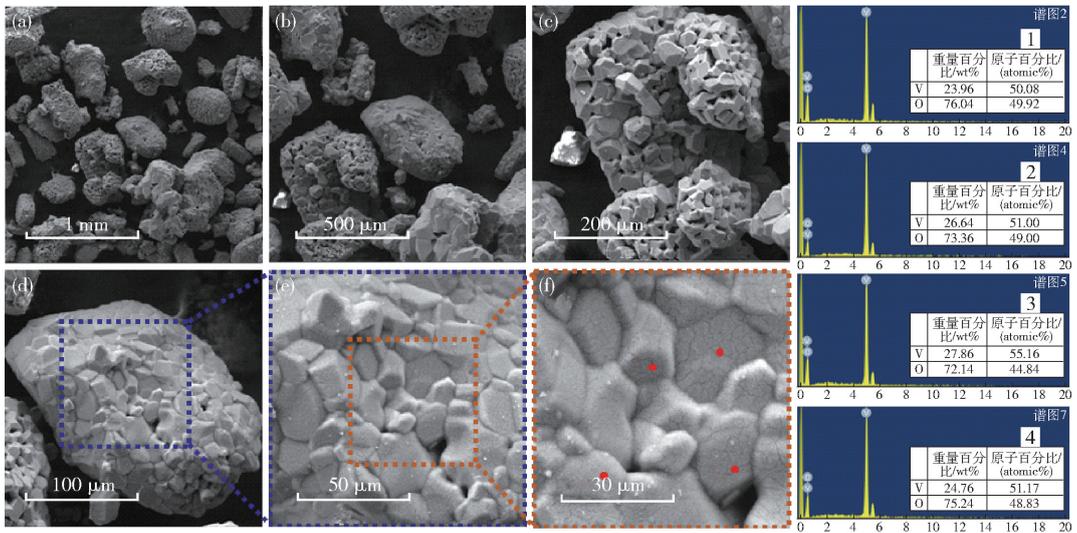


图7 不同放大倍数下VO的SEM-EDS分析:(a) 100倍, (b) 200倍, (c) 400倍, (d) 500倍, (e) 1000倍, (f) 2000倍

Fig.7 SEM-EDS analysis recorded for the VO powder at different magnifications (a) 100 times, (b) 200 times, (c) 400 times, (d) 500 times, (e) 1 000 times, and (f) 2 000 times

粉末的微观形貌和粒度分布。结果表明:通过还原方法制备的VO粉末呈现规则的微观形貌,并且在VO表面有轻微的裂纹,可能是在还原过程中由于应力产生的晶格畸变引起的。SEM-EDS表明,4个典型区域的VO原子百分比近似于1:1。

## 4 结论

1)热力学计算表明, $H_2$ 还原 $V_2O_3$ 制备VO的反应主要依赖于温度和 $p(H_2)/p(H_2O)$ ,随着 $p(H_2)/p(H_2O)$ 的降低,还原温度也相应降低。

2)通过等温还原反应制备VO存在2个明显的阶段:第一阶段为化学反应控制阶段,反应动力学为 $G(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$ ,表观活化能为 $107.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;第二阶段由气体扩散控制,其动力学可描述为 $G(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{1/2}$ ,表观活化能为 $45.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

3)通过气基还原制备的VO,衍射图谱和标准图谱非常吻合,结晶良好。微观分析表明VO颗粒大多数为规则的多边形形状,表面平整。V和O的原子百分比大致符合VO的化学计量比。

### [参考文献]

- [1] NITTA N, WU F, LEE J T, et al. Li-ion battery materials; present and future [J]. *Materials Today*, 2015, 18 (5):252 - 264.
- [2] HOSONO E, KUDO T, HONMA I, et al. Synthesis of sin-

gle crystalline spinel  $LiMn_2O_4$  nanowires for a lithium ion battery with high power density [J]. *Nano Letters*, 2009, 9 (3):1045 - 1051.

- [3] MCGRAW J M, PERKINS J D, ZHANG J G, et al. Next generation  $V_2O_5$  cathode materials for Li rechargeable batteries [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 113 - 115: 407 - 413.
- [4] FRANDSEN M. Preparation of vanadium monoxide [J]. *Journal of Investigative Dermatology*, 1952, 83:248 - 251.
- [5] TODD S S, BONNICHSON K R. Low temperature heat capacities and entropies at 298.16 K. of ferrous oxide, manganese oxide and vanadium monoxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 73:3894 - 3895.
- [6] BAUSCHLICHER C W, LANGHOFF S R. Theoretical studies of the low-lying states of ScO, ScS, VO, and VS [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1986, 85:5936 - 5942.
- [7] PEI Guishang, XIANG Junyi, ZHONG Dapeng, et al. Isothermal reduction of  $V_2O_3$  powder using  $H_2$  as oxygen carrier: thermodynamic evaluation, reaction sequence, and kinetic analysis [J]. *Powder Technology*, 2021, 378:785 - 794.
- [8] PEI Guishang, XIANG Junyi, ZHONG Dapeng, et al. A clean process of preparing VO as LIBs anode materials via the reduction of  $V_2O_3$  powder in a  $H_2$  atmosphere: Thermodynamic assessment, isothermal kinetic analysis, and electrochemistry performance evaluation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020 (845) 156305: 1 - 9.

- [9] PEI Guishang, XIANG Junyi, LV Xuwei, et al. High-temperature heat capacity and phase transformation kinetics of NaVO<sub>3</sub> [J], Journal of Alloys and Compounds, 2019, 794: 465 – 472.
- [10] PREDEL F, Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys [M]. Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [11] YANG Yang, MAO Huahai, SELLEBY M. Thermodynamic assessment of the V – O system [J]. Calphad, 2015, 51: 144 – 160.
- [12] CAO Zhanmin, LI Shuai, XIE Wei, et al. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the V–O system [J]. Calphad, 2015, 51: 241 – 251.
- [13] FLYNN J H. Thermal analysis kinetics –past, present and future[J]. Thermochemica Acta, 1992, 203: 519 – 526.
- [14] PEI Guishang, JIN Xin, JIAO Mengjiao, et al. Phase transitions, lattice dynamics, thermal transport, and thermodynamic properties of Mg<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> from experiments and first-principle calculations[J/OL]. Journal of Magnesium and Alloys (2024). DOI: 10.1016/j.jma.2023.11.013.
- [15] PEI Guishang, PAN Cheng, ZHONG Dapeng, et al. Crystal structure, phase transitions, and thermodynamic properties of magnesium metavanadate (MgV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) [J/OL]. Journal of Magnesium and Alloys (2022). DOI: 10.1016/j.jma.2022.05.011.

## Preparation of VO *via* H<sub>2</sub>-based V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduction

PEI Guishang

(Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, South Korea)

**Abstract:** VO is one of the most promising energy materials due to its specific physical and chemical properties. Herein, preparation VO *via* the reduction of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in an H<sub>2</sub> atmosphere was presented. The thermodynamic calculation was first performed to ensure the reduction conditions and isothermal reduction experiments were then carried out at 1 623 K, 1 648 K, and 1 673 K under a H<sub>2</sub> gas flow. Thermodynamic calculations results indicated that the reduction of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mainly affected by temperature and  $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ , and the reaction temperature can be typically decreased with increasing  $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O})$ . The results show that the V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduction process conforms to the unreacted shrinkage core model, and the reaction process can be divided into two steps. The first step is controlled by a chemical reaction, the kinetic equation of the reaction is  $G(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$ , and the apparent activation energy is 107.3 kJ·mol<sup>-1</sup>. The second stage is controlled by gas diffusion. The kinetic equation of the reaction is  $G(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{1/2}$ , and the apparent activation energy is 45.5 kJ·mol<sup>-1</sup>. No other intermediate compounds were found in this study. The microanalysis indicated that the as-prepared VO powder is well-crystallized and the surface is compact.

**Key words:** vanadium monoxide; thermodynamic calculation; reaction sequence; apparent activation energy; reduction; lithium ion battery cathode material

