

论坛十三：磁材与稀土论坛**分论坛主席：沈宝根 李卫 严密****13-01****The Interplay of Magnetism and Thermoelectricity**

付晨光

浙江大学

热电材料是一类能够实现热能与电能直接相互转换的能量转换材料。基于热电材料的热电器件具有全固态、结构紧凑、无噪声、响应快等突出优势，可实现温差发电、固态制冷、精准控温等功能，在余热废热利用、航空航天、医疗设备、5G 通信、激光雷达等领域有着重要的应用价值。磁性作为一种调节热电材料性能的有效手段，近年来逐渐受到热电研究领域的关注和重视。本报告将简要介绍热电效应的发现、热电研究的发展历史以及热电技术的实际应用领域；随后将介绍我们最近有关磁性增强反常热电效应研究、高性能可拉伸热电器件和无源热电器件的设计与实现工作。

13-02**稀土镍氧化物的制备及性能研究**

姜 勇 陈吉堃

北京科技大学材料科学与工程学院

近年来，我们完成了具有强关联电子相变、磁结构转变等功能特性的亚稳相稀土镍基钙钛矿氧化物的有效制备。利用核反应共振探测、卢瑟福背散射、正电子湮灭、同步辐射等大型科学装置表征手段，系统研究了稀土镍基钙钛矿氧化物及其氢致相变产物中的质子深度分布，以及质子掺杂对电子轨道结构与缺陷结构的影响关系。结合实验表征与理论模拟，研究了氢化稀土镍基钙钛矿氧化物中金属强局域态电子轨道结构的形成机理。进一步制备了基于氢化稀土镍基钙钛矿氧化物的异质结结构，通过氢离子的栅极调控实现了多种强关联半导体原型器件的构筑。

13-03**高性能软磁复合材料设计制备**

吴琛，浙江大学

软磁复合材料主要用于信息与能源的转换和传输，是支撑现代电子电力技术的关键基础材料之一。随着 5G 通讯、电子信息、能源交通等领域快速发展，对软磁复合材料性能要求日益提高，向高频化、小型化和多应用场景方向发展。软磁复合材料的高频化受制于以涡流损耗为主的功率损耗。本文从磁粉基体成分及关键反应参数两方面分析不同条件下包覆层相组成和微结构演变，及其对涡流损耗的抑制作用。在此基础上，提出利用氮化/氧化实现多软磁相核壳结构的新方法，在最大限度保持磁性能的同时降低涡流损耗。软磁复合材料的小型化受制于合金基体的磁转化效率。本文从软磁合金成分设计和显微组织调控出发，讨论 Co、Ti 等合金化对关键磁性能的影响及相关提升机制，为设计兼具高饱和磁化强度和低矫顽力的 FeSi 基软磁合金奠定基础。此外，软磁复合材料的发展还受制于不同应用场合对机械强度、耐高温特性等要求。本文亦将从有机无机复合粘结技术的角度探讨面向复杂环境的软磁复合材料设计和应用。

13-04

稀土发光纳米晶功能复合材料的能量调控及生物医学应用

邓人仁

浙江大学

发展具有特定功能的有机分子-无机稀土纳米粒子复合材料是开发具备实用前景的稀土光功能材料的重要研究方向之一,对稀土光功能纳米材料在新一代信息技术以及高端医疗器械等新兴领域的应用十分重要。报告人将介绍本课题组在有机分子-稀土纳米晶复合材料体系中的最新研究成果,包括如何通过纳米晶材料的稀土掺杂和核壳结构的精确设计,实现有机光敏分子于无机纳米晶颗粒之间更有效的相互能量转移;以及如何通过稀土纳米晶与有机分子的杂化作用实现有机半导体分子的暗三线态激发态的能量调控,并进一步通过这一调控过程实现高效的活性氧物质从而调控生物体内的活性氧关联的疾病及代谢过程等相关内容。

13-05**稀土储氢材料的开发与应用研究**

张旭

包头稀土研究院

稀土储氢材料具有吸放氢动力学性能优良,抗毒化性能好等优点,在电化学储氢和固态储氢领域具有重要的应用。2014 年包头稀土研究院开发了作为镍氢电池负极材料的高容量超晶格 La-Y-Ni 系稀土储氢合金,电化学放电容量> 380 mAh/g,具有完全的自主知识产权,并实现了产业化应用。同时在固态储氢领域开发高能量密度的稀土储氢合金,储氢量最大为 1.69 wt%,实现了在固态储氢罐,氢能观光车,氢化物压缩机,热电联供示范系统等移动式 and 固定式场景的应用。

13-06**稀土红外蓄热功能面料的研发及应用**

时文婧

天津包钢稀土研究院有限责任公司

稀土材料具有优异的光学性质及特殊的电子性质,不仅可以高效吸收太阳光中的近红外线,充分利用环境中的热量;还可以吸收人体辐射出的远红外线,减小人体的热流失。我们将稀土材料和纺织产品结合在一起,开发出了具有蓄热保暖功能的稀土面料。稀土涂层面料的远红外发射率大于 0.93,远红外辐射升温值可达 4.4 °C,是国家标准(1.4 °C)的 3 倍以上;稀土纤维面料光蓄热最大升温值可达 9.4 °C,远超国家标准(6.0 °C)。通过将镧铈等高丰度稀土元素加入面料中,获得了多功能、高功效面料的同时,也促进了我国稀土资源的平衡发展,具有很高的社会经济价值。

13-07**稀土磁工质研发及磁制冷效果研究**

张英德, 裴昊, 黄焦宏

包头稀土研究院

基于磁热效应的磁制冷技术是一种新型的绿色制冷技术,由于其节能环保等优势,有望取代传统气体压缩技术。自 1976 年美国 Brown 利用稀土金属 Gd 作为磁工质搭建了第一台室温磁制冷样机以来^[1],人们一方面研究各种运行方式的磁制冷机,另一方面探索具有大磁热效应的磁制冷工质^[2]。目前,稀土金属 Gd 作为基准材料广泛应用于磁制冷机的研发当中。但受限于金属 Gd 居里温度(293 K)的限制,Gd 系磁工质的相变温区无法调控到更高的温度范围,限制了其在磁制冷机当中的应用。在 $T \geq 25^\circ\text{C}$ 温度区间,La/Ce 系 $(\text{La}(\text{FeMnSi})_{13}\text{H}_x)$

磁制冷材料有着相变温度连续可调、并具有良好的磁热效应的优点。包头稀土研究院磁制冷团队批量制备了 Gd 系和 La/Ce 系磁工质，在室温附近不同的环境温度下，在自行研发的复合式室温磁制冷机中。分别测试了 Gd 系和 La/Ce 系磁工质的最大制冷温差和最低制冷温度等相关制冷效果。

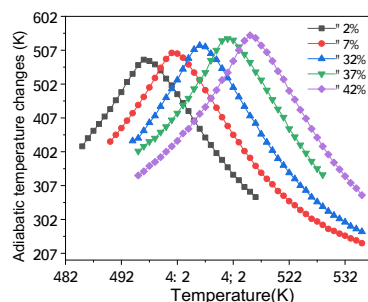


Fig. 1 Direct measurement of metal Gd and Gd-Er alloy adiabatic temperature ΔT_{ad}

关键词：磁热效应；相变温度；磁工质

参考文献：

[1] G.V. Brown, Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics*. **1976**, **47(8)**: 3673.

[2] E. Warburg Magnetische Untersuchungen. *Annalen der Physik*. **1881**, **13**: 141

13-08

稀土功能助剂在聚合物材料中的应用研究

曹鸿璋

包头稀土研究院

稀土高分子功能助剂具有绿色环保、相容性好、成本低、高效等优势，是实现高分子材料高性能化、精细化、功能化、专用化和系列化有力材料。该技术开发的稀土紫外屏蔽剂、稀土耐热助剂、稀土复合阻燃剂、稀土热稳定剂、稀土增韧剂、稀土成核剂、稀土抗菌剂等稀土功能助剂广泛的应用于石油基/生物基高分子材料中。稀土高分子功能助剂以拓展镧钕轻稀土应用为出发点，响应我国新材料产业发展高要求，正逐步形成集原材料催化合成、高分子改性、产品制造于一体的新型产业。

13-09

钕铁硼永磁材料研究与开发

赵明静 任少卿 王轩 蔡明光 吕科 康佳 田聪奇 杨洋

包头稀土研究院

钕铁硼的发现使得钕铁磁体的研究一度停滞不前，虽然钕铁材料与上世纪七十年代被发现，但是对其物相演变及磁性能的研究十分匮乏。近年来，随着制备钕铁硼磁体的稀土价格的飞速上涨，以及高温等应用领域的快速拓展，钕铁永磁材料再次受到人们的关注。钢铁研究总院、中科院宁波材料研究所等单位从热处理、元素添加等方面对钕铁磁体中物相与磁性能进行了影响，但是仍有许多问题没有解决，对钕铁永磁材料的认识仍然不够系统全面。我们研究了不同热处理工艺下得到的样品中富钕相的形貌与分布特征，发现拥有厚度均匀且较薄富钕相的钕铁磁体更晚开始发生磁翻转，而且翻转更加集中，即其退磁曲线的方形度明显高于富钕相厚度不均匀的钕铁磁体。有限差分模拟计算发现合理的富钕相与富铜相的分布是决定磁翻转的主要因素。我们研究了球磨、流化床式气流磨、螺旋式气流磨三种不同制粉方式得到的磁粉及磁体磁性能的区别，发现传统使用的流化床式气流磨得到的粉末粒径分布明

显窄于球磨得到的磁粉，而螺旋式气流磨所研磨的磁粉的粒径分布呈现双峰形态。通过 1 小时螺旋气流磨整形处理得到的钕钴磁粉，边角相较流化床式气流磨与球磨粉末明显变得圆润，几乎没有了锋利的边缘。可见螺旋式气流磨对钕钴磁体粉末有显著的整形作用，可能会有益于磁粉在磁场中的取向，从而一定程度上提高钕钴磁体的剩磁。

13-10

二氧化铈负载的金属单原子催化剂的理性设计

谢鹏飞

浙江大学

二氧化铈 (Ceria, CeO_2) 是一种重要的稀土材料，其中 Ce 元素有稳定的 +3 价和 +4 价，因此二氧化铈具有高储氧能力和氧化还原活性，可作为优秀的氧化反应催化剂的载体或添加剂[1]。二氧化铈在工业催化领域被广泛应用于三元催化、水处理、以及乙苯催化脱氢等过程[2,3]。

新兴的二氧化铈负载的单原子催化剂具有原子利用率高、热稳定性好等优点[4,5]。然而此类催化剂的构效关系尚缺乏基本共识，其合理设计仍然具有挑战性。这项工作中，我们使用水热合成法，以纳米二氧化铈为载体，首次合成了负载量相当的五种贵金属单原子催化剂 (Precious metal single atom catalyst, PM SAC)，即 Pd_1/CeO_2 、 Rh_1/CeO_2 、 Ir_1/CeO_2 、 Ru_1/CeO_2 和 Pt_1/CeO_2 。通过 HAADF-STEM 图像证明合成了具有大量 CeO_2 (111) 表面暴露的催化剂；EDS 元素分布、EXAFS、XANES、以及 CO DRIFTS 实验证实了贵金属原子以单原子分散在二氧化铈的表面。针对甲烷催化氧化的性能和动力学研究表明，催化剂活性依次为 $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Ru} > \text{Pt}$ 。我们通过理论计算和相对应的表面温度程序分析提取出了两个影响反应活性的描述符：PM1 的 d 带中心(ϵ_d)和其相邻的二氧化铈上的氧空位形成能 (E_{Vo})。提取出的描述符很好得解释了上述活性的趋势，并进一步预测并合成了具有更高活性的双单原子金属中心催化剂 ($\text{Pd}_1\text{Rh}_1/\text{CeO}_2$)，通过相邻 Pd 和 Rh 之间的协同作用增强了催化剂的活性。

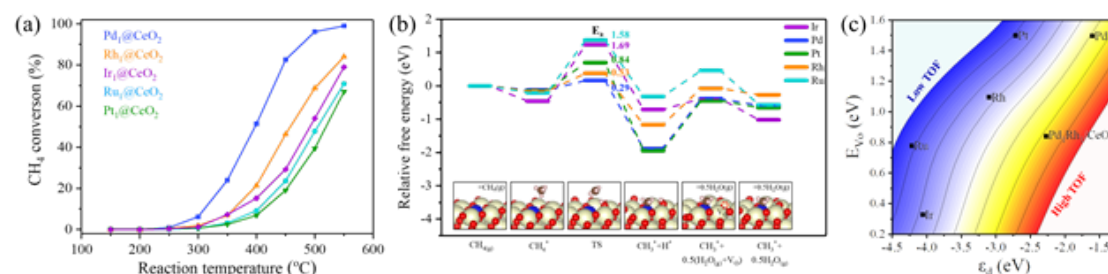


Fig. 1 (a) Catalytic evaluation of PM_1/CeO_2 catalysts in methane combustion (steady state methane combustion at $15 \text{ L} \cdot \text{gcat}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$). (b) DFT calculated relative free energy pathways for CH_4 oxidation over five PM_1/CeO_2 models at 300K and atmospheric pressure. (c) Contour plot of TOF vs. oxygen vacancy formation energy and PM1 d-band center.

参考文献:

- [1] S. L. Swartz, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 12923–12924.
- [2] J. Beckers, G. Rothenberg, Green Chem. 2010, 12, 939.
- [3] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, Catal. Today 1999, 50, 353–367.
- [4] H. Xiong, A. K. Datye, Y. Wang, Adv. Mater. 2021, 33, 2004319.
- [5] J. Liu, B. R. Bunes, L. Zang, C. Wang, Environ. Chem. Lett. 2018, 16, 477–505.