

• 四川大学建校 130 周年特刊约稿 •

DOI:10.12454/j.jsuese.202600625



本刊网刊

攀西稀土、钕钽资源高值化利用进展

陈云贵¹, 黄婉霞², 毛 健², 金 娜², 刘 颖^{2*}

(1. 四川大学 新能源与低碳技术研究院, 四川 成都 610207; 2. 四川大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘 要:攀西地区是中国重要的稀土、钕钽资源富集区,兼具储量、元素组合和产业基础等优势,是保障战略性矿产安全、支撑高端制造与新能源产业发展的关键区域。面向绿色低碳、高端化和自主可控的发展需求,攀西稀土、钕钽资源利用亟需从传统采选冶及初级加工模式,进一步转向新材料、器件制造与多领域应用的深度开发。基于此背景,本文围绕攀西稀土、钕钽资源功能材料化利用的新进展,系统梳理稀土永磁材料、稀土储氢合金、稀土磁制冷材料、稀土发光与电磁功能材料、钕钽基储能材料、钕钽 MXene 纳米材料、钕钽基氧化物、钕钽基碳氮化物粉体与硬质材料、钕钽基自润滑材料等的最新研究进展及成果。结果发现:稀土元素在磁性调控、晶界优化、发光与催化功能构筑中具有关键作用;钕、钽元素在固溶强化、碳氮化物构筑、储氢合金设计和高温耐磨润滑中表现出显著优势。通过稀土与钕钽元素的协同设计,可推动攀西资源由原料供给向高性能功能材料和高端装备关键部件转化。最后,展望了攀西战略资源高值化、绿色化和产业化应用的发展方向。

关键词:攀西地区;稀土资源;钕钽资源;功能材料;高值化利用;战略矿产;先进材料

中图分类号:TD98;TF845

文献标志码:A

文章编号:2096-3246(2026)05-0262-18

稀土、钕和钽是支撑高端制造、新能源及绿色低碳发展的战略资源。稀土元素因其独特的 4f 电子结构,在磁性、光学、电学、催化和储氢等方面具有显著优势,是稀土永磁、储氢、磁制冷等功能材料的关键元素。尤其在稀土功能材料领域,对 PrNd-Fe-B 纳米晶磁体和 NdFeB 黏结磁体的研究推动了稀土资源在高性能永磁材料中的应用^[1]。同时,稀土元素在磁热效应优化及储氢合金性能提升中也具有重要作用。

钕在储能材料、功能氧化物和合金强化中具有重要潜力,是新能源和功能材料体系中的核心元素。钕基氧化物因其可变价态和丰富的晶体结构,在电化学储能、智能调控和光电功能领域具有广阔的应用前景^[2-3]。钕基储氢合金因其高储氢容量和良好的吸放氢性能,在氢能储存与转化领域具有重要研究价值^[4]。钽及其合金因低密度、高比强度、高储氢量、耐腐蚀性和良好服役可靠性,在航空航天、交通装备及生物医用等领域占据重要地位^[5]。同时,围绕钕基功能材料的研

究已在 MXene 材料、TiO₂ 等钽氧化物及 TiC/TiN 等钽基碳化物和氮化物方向取得进展,使其在耐磨防护、光催化、光电转换和等离激元功能材料等领域展现出广泛应用潜力^[6-7]。

随着新一轮科技革命和产业变革深入推进,稀土、钕钽等战略资源的开发利用正加快由传统原料供给向功能材料制备和高端产业应用转变。国家“十五五”规划进一步强调发展新材料、新能源和高端装备等战略性新兴产业,推进先进材料等重点领域关键核心技术攻关,提升重要战略性矿产资源的高质高效综合利用水平。这一战略部署为攀西稀土、钕钽资源突破关键材料制备技术,延伸高附加值产业链,以及实现功能材料化和规模化应用提供了重要政策导向。

自 20 世纪 80 年代以来,中国在稀土、钕钽材料的研究与产业化方面取得了一定进展,但仍面临技术薄弱、高端产品依赖进口、资源附加值低等问题。四川攀西地区的稀土、钕钽优势资源亟须由储量优势向材料

收稿日期:2026-07-09 修回日期:2026-08-02 网络出版日期:2026-08-28

基金项目:四川省科技计划项目(软科学项目)(2025NSFSCR0017)

作者简介:陈云贵(1960—),男,教授,博士。研究方向:稀土功能材料、储氢材料及攀西稀土、钕钽资源高值化利用。E-mail:chenyungui@scu.edu.cn

* 通信作者:刘 颖,教授, E-mail:liuying5536@scu.edu.cn

优势和产业优势转化。

近年来,国内外围绕稀土、钕钽资源的高值化利用开展了广泛研究。在稀土功能材料领域,研究重点逐步由传统稀土合金制备拓展至永磁材料的晶界调控、关键稀土减量、储氢合金宽温域性能优化、磁制冷材料相变调控及发光与电磁功能构筑。国内研究者重点围绕塑料粘结NdFeB永磁体、低钕纳米晶NdFeB永磁合金和纳米晶快淬NdFeB磁粉等开展了成分、组织和制备工艺研究^[8-10]。在钕钽功能材料领域,研究方向也由传统冶金原料和合金添加剂逐步延伸至储氢储能材料、智能氧化物、MXene、复合碳氮化物、硬质耐磨材料及高温自润滑材料,为攀西资源向新能源材料、功能器件和高端装备关键部件转化提供了多样化技术路径。

基于此,本文立足国内外稀土功能材料和钕钽基功能材料的研究进展,结合攀西地区的资源特征和产业基础,系统梳理稀土永磁、储氢、磁制冷、发光与电磁功能材料,以及钕钽基储氢储能材料、MXene、氧化物、碳氮化物硬质材料和钕钽基自润滑材料的发展现状,分析资源高值化利用过程中面临的关键技术问题,并探讨未来研发方向,为攀西稀土、钕钽资源的深度开发和高值化利用提供参考。

1 攀西稀土、钕钽资源高值化利用面临的关键技术问题

钕钽磁铁矿是一类以铁、钕、钽为主要有用组分,并伴生铬、钴、镍、镓和铈等多种有价元素的复杂共生铁矿资源。其中:铁主要赋存于钕磁铁矿、磁铁矿和钕铁矿中;钕主要赋存于钕磁铁矿和钕铁矿等含钕矿物中,矿石中的钕含量通常以 TiO_2 当量表征;钕一般不形成具有工业利用价值的独立矿物,而主要以类质同象形式进入钕磁铁矿晶格;钕钽磁铁矿中伴生的铈等稀散元素通常不形成可供直接分选的独立矿物,而主要以类质同象或分散状态赋存于单斜辉石、钕铁矿等矿物中^[11]。由于不同元素的载体矿物和分配行为存在差异,传统以铁、钕和钽回收为主的选冶流程容易使部分伴生元素进入尾矿或中间产品,增加了其富集和回收难度。因此,攀西钕钽磁铁矿开发不仅需要提高铁、钕和钽的综合利用效率,还应加强铈、镓、铬等伴生有价元素的预富集和梯级回收。相关资料表明,全球钕钽磁铁矿资源量超过400亿t,中国已探明资源储量约100亿t,远景资源量超过300亿t^[12]。四川攀西地区是中国最重要的钕钽磁铁矿资源富集区之一,在资源规模、开发利用程度和产业基础等方面均居国内前列。攀西稀土资源主要分布于冕宁—德昌稀土成矿

带,其矿床类型和元素赋存方式与钕钽磁铁矿存在明显差异。该成矿带以氟碳铈矿为主要工业稀土矿物,常与重晶石、萤石和方解石等矿物共生^[13]。矿物嵌布关系、粒度组成及脉石矿物性质会直接影响磨矿解离和浮选分离过程。该区域稀土元素总体呈现Ce、La和Nd等轻稀土富集特征,其中,La和Ce占据大部分,中重稀土含量相对较低^[14]。因此,攀西稀土资源开发既需要提高氟碳铈矿与含钙、钼脉石矿物之间的选择性分离效率,也需拓展La、Ce等高丰度轻稀土元素的高值化应用。

攀西稀土、钕钽资源虽然在矿床类型、载体矿物和选冶流程方面存在明显差异,但均面临矿物嵌布关系复杂、伴生元素综合回收不足、选冶产品与高性能材料需求衔接不充分及高附加值产品占比较低等问题。钕钽磁铁矿开发的重点在于提高铁、钕、钽,以及铈、镓、铬等伴生元素的梯级回收效率;稀土矿开发则需要提高氟碳铈矿与萤石、重晶石、方解石等共伴生矿物的选择性分离效率,并推动La、Ce等高丰度轻稀土的均衡利用。在此基础上,还应加强资源端、原料端与材料端的协同设计,推动攀西资源由单一元素提取和初级产品生产向高性能功能材料及关键零部件制备转变^[11-16]。

稀土功能材料是攀西资源高值化利用的关键方向,其技术难题主要集中在资源均衡利用、性能提升和工程应用之间的协同优化。攀西稀土资源以轻稀土为主,但高性能稀土功能材料(如Nd-Fe-B永磁材料)对Nd、Pr等关键稀土元素依赖较强,使得La、Ce等轻稀土利用不足,导致资源开发与应用之间存在结构性矛盾。将La、Ce等元素引入稀土永磁材料虽可降低成本,缓解稀土消耗,但其进入主相后会削弱磁晶各向异性,导致剩磁、矫顽力和热稳定性下降,并增加晶界调控难度^[17]。而室温磁制冷材料的发展受到磁热效应、相变温度和加工性能的矛盾制约。尽管Gd基和La-Fe-Si基材料具有较好的磁热性能,但仍存在Gd原料成本高、居里温度调控窗口有限、La-Fe-Si材料脆性大和成形加工困难等问题,可通过元素替代、氢含量调节等手段解决^[18-30]。稀土储氢合金,尤其是La、Ce等轻稀土合金,虽具有资源和成本优势,但其宽温区电化学性能、低温吸放氢动力学、抗粉化能力等方面仍需改进^[31]。

目前,钕钽基功能材料的研究主要围绕钕元素的多价态转变、可逆储能/储氢和结构调控展开^[16]。钕元素能与O、H、C、N等轻元素形成多种氧化物、氢化物和碳/氮化物,使其在电化学储能、智能温控、固态储氢和高性能复合材料等领域具有重要应用潜力^[32-34]。钕基

氧化物,如 SrVO_3 、 CaVO_3 ,在锂电池负极中的应用,需解决电子/离子传输性能、结构稳定性和长循环寿命之间的平衡问题^[32,34-36]。 VO_2 智能温控薄膜在红外调控方面有潜力,但实际应用受相变温度、滞回宽度等问题限制,需要通过掺杂和优化工艺提升性能^[37-38]。钒基储氢合金虽具有较高的储氢容量,但成本高且工程化应用受限,通过Ti、Cr、Fe等元素的调控可改善其性能,但仍需解决循环粉化、表面失活、杂质敏感和低温动力学不足等问题^[39-40]。

钛基功能材料,如 TiO_2 、 Ti_4O_7 等钛氧化物,在光催化、电化学氧化、环境治理和储能等领域具有潜力,但受限于宽禁带、可见光响应差及结构调控难度高,需通过稀土掺杂、氧空位调节等手段提升其功能性^[41-42]。钛基碳/氮化物(如 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 、 Ti_3AlC_2)具有高硬度、耐磨性和高温稳定性,是钛资源工程化应用的重要材料,但在规模化制备中面临成分均匀性、C/N比例精准控制、烧结致密化等挑战^[43-44]。 AB_2 型钛基储氢合金储氢量较高,是兼具成本与性能优势的常温固态储氢材料,但仍需解决低成本成分优化、吸放氢平台压力与滞后调控、平台斜率和宽度优化,以及低成本高效熔铸与抗粉化储氢床设计加工等问题。

此外,稀土、钒、钛元素间存在协同效应,如:稀土元素可调控钛氧化物的缺陷和光电性能;钒元素可通过固溶进入 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 晶格,改善材料性能^[41,43,45-48]。因此,稀土功能材料和钒钛功能材料的未来发展需结合成分设计、缺陷调控与服役性能的综合优化,推动其在高端领域的应用。

综上,攀西稀土、钒钛资源高值化利用面临的问题并非单一性能指标不足,而是资源组成、材料设计、制备工艺和服役性能之间缺乏有效衔接。

2 攀西稀土、钒钛资源利用研究进展

针对资源均衡利用不足、材料成本与性能难以兼顾、制备过程难以精准控制,以及极端环境服役稳定性不足等问题,国内外研究者从成分替代、晶界与缺陷调控、结构设计、制备工艺优化和器件化应用等方面开展了系统研究。在稀土功能材料领域,相关研究重点解决轻稀土高值利用难、低温储氢动力学受限、磁制冷材料成本偏高与加工性能不足、发光材料低温制备困难及界面光损耗严重等问题;在钒钛基功能材料领域,研究主要围绕低成本储氢合金设计、MXene可控制备、钒氧化物价态与输运调控、钛基碳氮化物成分均匀化及高温承载和润滑性能协同展开。以下按照材料类别,分析不同技术路线对上述问题的解决作用及不足。

2.1 稀土功能材料

2.1.1 稀土永磁材料

稀土永磁材料是稀土资源高值化利用最具代表性的研究方向之一。钕铁硼(NdFeB)永磁材料因其高剩磁、高矫顽力和高磁能积等特点,被广泛应用于微特电机、汽车电子、航空航天、精密仪器、医疗器械和新能源装备等领域。攀西地区伴生轻稀土资源丰富,推动轻稀土资源向高性能永磁材料转化,对提升资源附加值、缓解稀土元素利用失衡问题、保障关键磁性材料自主供应具有重要战略意义。针对关键稀土依赖与轻稀土均衡利用之间的矛盾,国内外学者主要通过降低Nd、Pr等关键稀土用量,引入高丰度轻稀土,细化主相晶粒,以及优化晶界富稀土相分布等途径,在控制材料成本和稀土用量的同时使材料维持较高的矫顽力、磁能积和热稳定性。

粘结 NdFeB 永磁体具有形状复杂度高、尺寸精度高、易于批量生产等优点,能够满足微特电机小型化、高精度和高可靠性的发展需求。因此,Li等^[8]围绕磁粉制备、粘结剂体系、成型工艺和产业化制备等核心环节,优化快淬工艺、晶化处理和复合成型技术,实现了磁粉晶粒尺寸、晶界富稀土相分布和磁体致密度的有效调控,显著提升了粘结磁体的磁性能、热稳定性和尺寸精度。

进一步地,该团队提出了“纳米晶交换耦合强化”理念,通过成分优化、微合金化和制备工艺调控,在减少钕等中重稀土用量的同时保持了材料的高磁性能^[9]。其中:低钕纳米晶 NdFeB 永磁合金中钕用量较传统产品降低30%以上,大幅缩减了材料成本,同时缓解了稀土元素利用不均衡的相关问题;纳米晶快淬 NdFeB 磁粉通过精准控制晶粒尺寸和优化晶界结构,使磁能积达 $160\sim 180\text{ kJ/m}^3$,矫顽力达 $1\,400\sim 1\,600\text{ kA/m}$,性能较传统磁粉提升30%以上,同时显著提高了磁粉抗氧化性能和磁性能稳定性,进一步推动了粘结磁体向高性能化和高端应用方向发展^[8-10]。

上述研究通过低钕成分设计、纳米晶交换耦合和晶界结构优化,一定程度上缓解了关键稀土用量、材料成本与磁性能间的矛盾,对攀西轻稀土资源高值利用具有借鉴意义。但现有成果主要集中于减少Nd用量和提升磁粉性能,如何保持La、Ce在高比例替代后矫顽力、热稳定性和长期服役的可靠性,是后续需要解决的问题。

2.1.2 稀土储氢合金

在“双碳”目标和氢能产业快速发展的背景下,稀土系储氢合金因具有良好的吸放氢性能和电化学性能,成为攀西轻稀土资源向新能源材料转化的重要路径。针对轻稀土储氢合金低温反应动力学不足、宽温

域放电性能下降及循环粉化等问题,相关研究主要从无钕低成本成分设计、合金相组成调节、电极导电网络构筑及储氢床结构优化等方面改善吸放氢动力学和循环稳定性。

中国早期率先开发无钕稀土系储氢合金,为镧、铈等攀西伴生轻稀土资源的高值化利用提供了新途径。该类合金在-40℃至+55℃宽温区范围内具有优异的吸放氢和放电性能,在-40℃低温环境下仍能释放出常温容量的60%~70%。目前,无钕储氢合金和宽温区镍氢电池均实现了产业化,制造出的宽温区镍氢电池在高寒地区装备、军用电源和动力电池等领域具有显著应用优势。通过无钕化设计,不仅大幅降低了材料成本,还有效提高了轻稀土元素的利用效率,缓解了稀土资源“轻重失衡”的行业痛点。此外,针对离子电池存在的短路安全风险及全钒液流电池成本高

的问题,四川大学稀土钒钛材料研究团队率先开发出低压氢镍电池^[49]。

针对轻稀土储氢合金低温放电性能不足的问题,通过优化电极导电网络和调节镍粉粒径可有效改善低温条件下的电化学反应动力学。如图1(图1中,纵轴为相对于Hg/HgO参比电极的放电电位)所示,不同尺寸镍粉添加后的MmNi_{0.38}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.2}储氢合金电极在不同温度和放电条件下表现出明显差异,说明微观导电结构调控是提升宽温域储氢合金电化学性能的重要途径^[50]。无钕化成分设计提高了La、Ce等高丰度轻稀土的利用比例,不同粒径镍粉构建的导电和催化网络则改善了低温条件下的电极反应动力学,两者共同改善了资源均衡利用和低温性能问题。但合金长期循环过程中的粉化、腐蚀、容量衰减及储氢床传热传质问题仍需进一步研究。

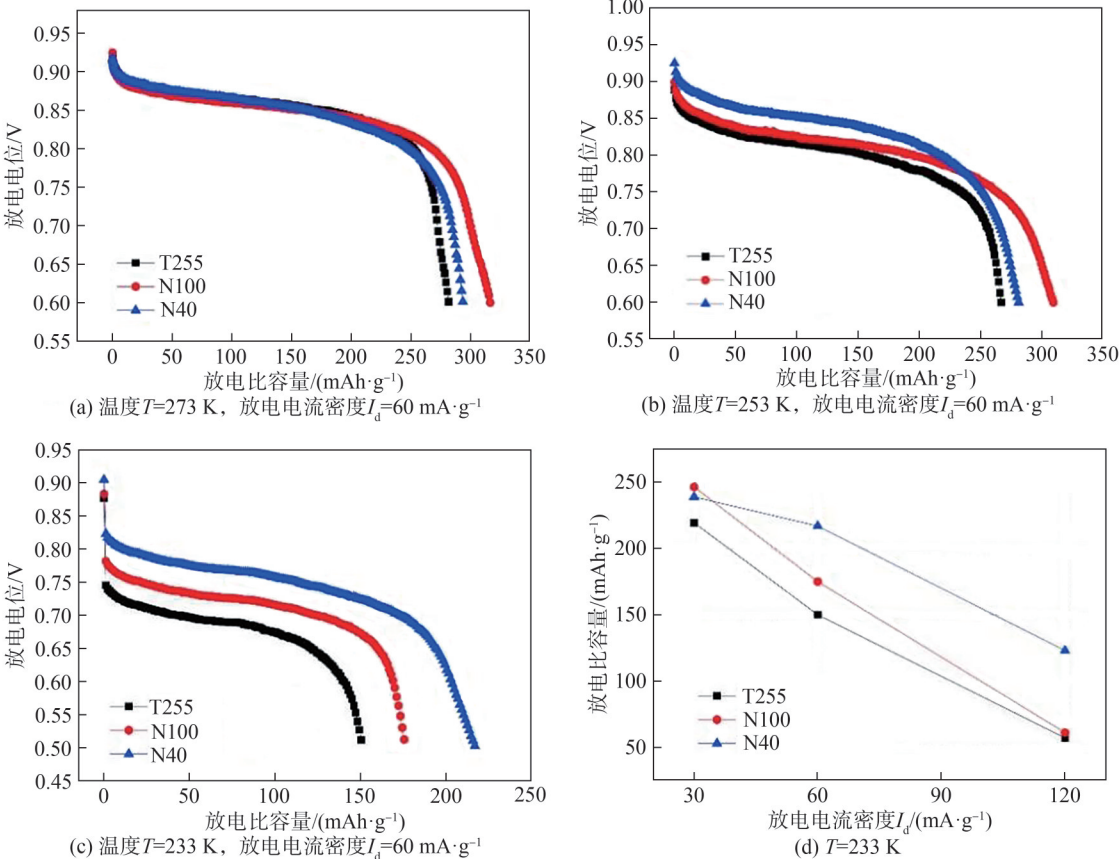


图1 不同尺寸镍粉添加 MmNi_{0.38}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.2} 储氢合金 T255、N100 和 N40 电极的放电曲线和放电性能^[50]

Fig. 1 Discharge curves and discharge performance of T255, N100, and N40 electrodes of MmNi_{0.38}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.2} hydrogen storage alloys with different sizes of nickel powder^[50]

2.1.3 稀土磁制冷材料

磁制冷技术是一种基于磁热效应的新型绿色制冷技术,具有节能、环保、不使用传统温室气体制冷剂等核心优势,是替代传统蒸汽压缩制冷的重要技术方向。稀土元素因其特殊的4f电子结构和磁性行为,在磁制冷材料中具有不可替代的核心作用。近年来,针

对稀土磁制冷材料的研究已从单纯关注磁热效应,逐步扩展到低成本制备、居里温度调控、加工成形和器件应用等全链条综合问题,为稀土资源在绿色制冷和节能装备中的利用提供了新方向^[18-19]。针对上述原料成本偏高、相变温度调控困难、制备周期长和脆性材料成形困难等问题,相关研究分别从低纯原料适配、

元素替代、氢含量调节、短时热处理、复合成形及器件结构设计等方面提出了相应解决路径。

Gd-Si-Ge 系材料具有显著的巨磁热效应,但原料成本较高、加工困难,限制了其实际应用。针对上述问题,Zhang^[20]及 Fu^[21]等通过低成本 3N 金属 Gd 原料适配元素替代调控方法,在保持优异磁热性能的同时,大幅降低了材料成本并精准调节其相变温度;并且,Zhang 等^[23]采用 Sn 元素部分替代 Ge,开发出近室温且磁热性能媲美 Gd₅Si₂Ge₂ 合金的 Gd-Si-Ge-Sn 四元合金。de Oliveira^[24]和 Teng^[25]等基于 Landau-Devonshire 理论,建立了该合金场诱导一级晶磁相变的理论物理

模型,为材料的成分设计与性能调控提供了理论支撑。

La-Fe-Si 系合金是当前最具产业化潜力的室温磁制冷工质。该体系通常需要长时间均匀化退火以消除杂相,制备周期长达数周,严重制约了其规模化应用。Liu 等^[26]开发了高温短时退火、深过凝固两种快速制备技术。通过在 1 350 °C 下保温 0.5 h 的高温短时退火工艺,实现了 1:13 相的快速转变。此外,Wang^[28]和 Zheng^[29]等通过升温或降压精准调控合金氢含量,实现了居里温度的宽范围调控,使材料能够满足不同温区的制冷需求,如图 2 所示。

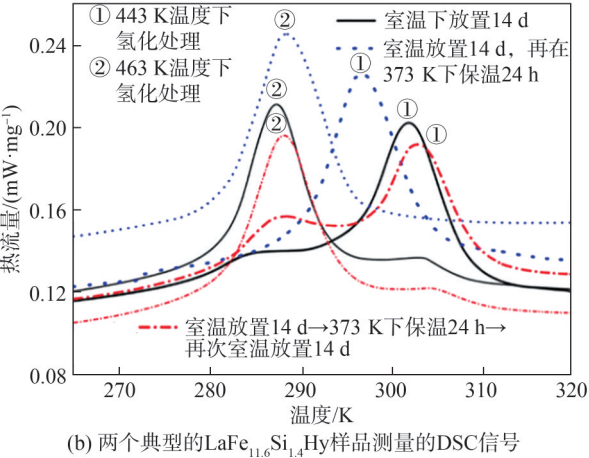
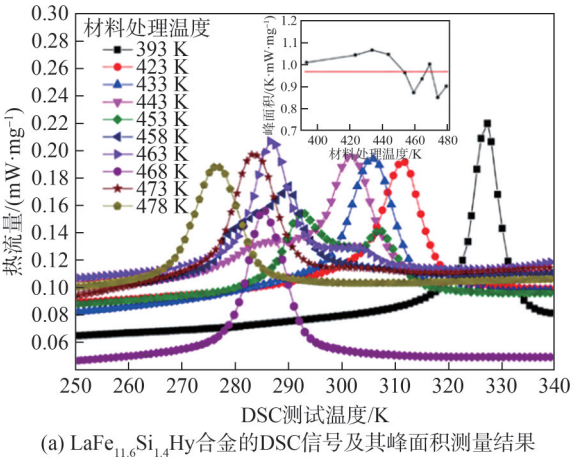


图 2 LaFe_{11.6}Si_{1.4}Hy 合金的高温氢化行为^[29]

Fig. 2 High-temperature hydrogenation behavior of LaFe_{11.6}Si_{1.4}Hy alloy^[29]

为解决磁制冷材料普遍存在的硬度高、脆性大、成形加工困难等问题,陈云贵等^[30]率先提出激光熔覆成形技术,将脆性磁制冷材料粉末熔覆在韧性优良的金属 Gd 基板上,利用两者相变温度的差异拉大制冷温跨,为磁制冷材料的器件化应用提供了关键技术支撑;同时,利用多孔金属基材和低熔点金属黏结剂,开发出了耐腐蚀、高热导的 La-Fe-Si 复合工质片材。

由此可见,低纯 Gd 原料适配和 Sn 替代可有效解决原料成本与相变温度调控问题,高温短时退火缩短了 La-Fe-Si 材料制备周期,激光熔覆和复合片材改善了脆性磁制冷材料的成形及换热性能。相关样机进一步验证了材料-工质-器件协同设计的可行性,但低成本工质的长期循环稳定性、批量成形一致性和系统制冷效率仍需提高。

2.1.4 稀土发光与电磁功能材料

针对稀土发光材料合成温度高、颗粒形貌不均、界面光损失及稳定性不足等问题,通过湿化学低温合成、颗粒形貌控制和表面包覆等方法改善发光效率与服役性能;在电磁功能材料方面,通过多组分复合和纳米结构设计调节损耗机制及阻抗匹配。针对 YAG:Ce 白光

LED 用黄色荧光粉,Wu 等^[51]提出在粉体表面包覆 SiO₂ 保护层的改性方法,有效增大发光临界角,减少界面反射损失,并建立了公斤级中试生产线,相关产品已被应用于实际照明场景。此外,该团队开发的纳米复合电磁波吸收材料,通过将过渡金属元素与纳米结构设计相结合,显著提升了材料对电磁波的损耗能力(图 3,λ_{ex} 为激发波长),拓展了攀西钒钛资源在电磁防护和吸波材料中的应用场景。

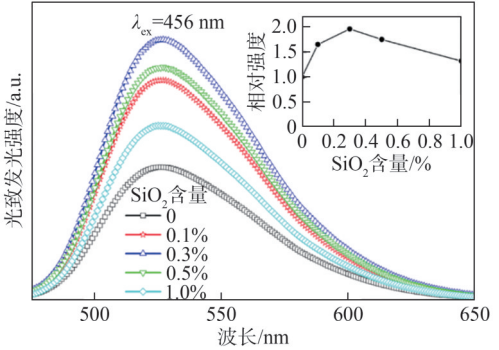


图 3 添加 SiO₂ 增强的 YAG 发光材料中不同 SiO₂ 含量下 YAG:Ce³⁺ 的发射光谱^[51]

Fig. 3 Emission spectra of YAG : Ce³⁺ with different SiO₂ contents in YAG luminescent materials enhanced with SiO₂^[51]

2.2 钒钛基功能材料

与稀土元素主要依赖 4f 电子结构实现磁、光、电功能调控不同,钒、钛元素的高值化利用更多体现在多价态转变、轻元素化合物构筑和高温服役性能提升等方面。钒元素可通过多价态变化参与电化学储能、智能温控和储氢过程,钛元素则可通过氧化物、碳化物、氮化物及 MAX 相等结构构筑高稳定性功能材料。因此,本节围绕钒钛基储氢合金、钒钛 MXene 纳米材料、钒钛基氧化物、钒钛基碳氮化物粉体及钛碳基自润滑材料展开综述,介绍攀西钒钛资源由传统冶金原料向新能源材料和高端装备关键材料转化的研究进展。针对原料成本高、制备过程难以精准控制、输运性能与结构稳定性难以协同及高温服役性能不足等钒钛材料技术瓶颈,分别从低成本合金化、前驱体与制备路径创新、价态和缺陷调控、多元固溶及异质结构构筑等方面,分析钒钛基材料的性能改善机制。

2.2.1 钒钛基储氢合金与氢能材料

针对钒基储氢合金原料成本高、吸放氢平台和循环稳定性难以兼顾的问题,相关研究通过以冶金级钒铁或钒钛中间合金替代高纯钒,并利用 Ti、Cr、Fe、Mn 等元素调节体心立方结构(BCC)相稳定性、氢化物形成能和晶格畸变,以降低成本并改善吸放氢性能。

钒基 BCC 结构储氢合金是具有高理论储氢容量的典型代表^[39],但纯钒价格昂贵,限制了其大规模应用。Yan 等^[52]利用攀枝花等地的冶金用钒钛中间合金,于早期报道了低成本 V-Ti-Cr-Fe 四元储氢合金,创新采用低成本钒铁中间合金替代纯钒,并通过 Ti、Cr、Fe 等元素协同调控,在降低成本的同时显著改善了合金的吸放氢性能,在固态储氢和车用氢源载体等方面具有较大应用潜力。该类 V-Ti-Cr-Fe 多元储氢合金的典型吸放氢性能及循环保持行为如图 4^[53]所示,S0.6、S0.9、S1.2、S1.5 表示 Ti/Cr 比分别为 0.6、0.9、1.2、1.5 的 V₇₅TiCrFe₂ 合金样品编号。

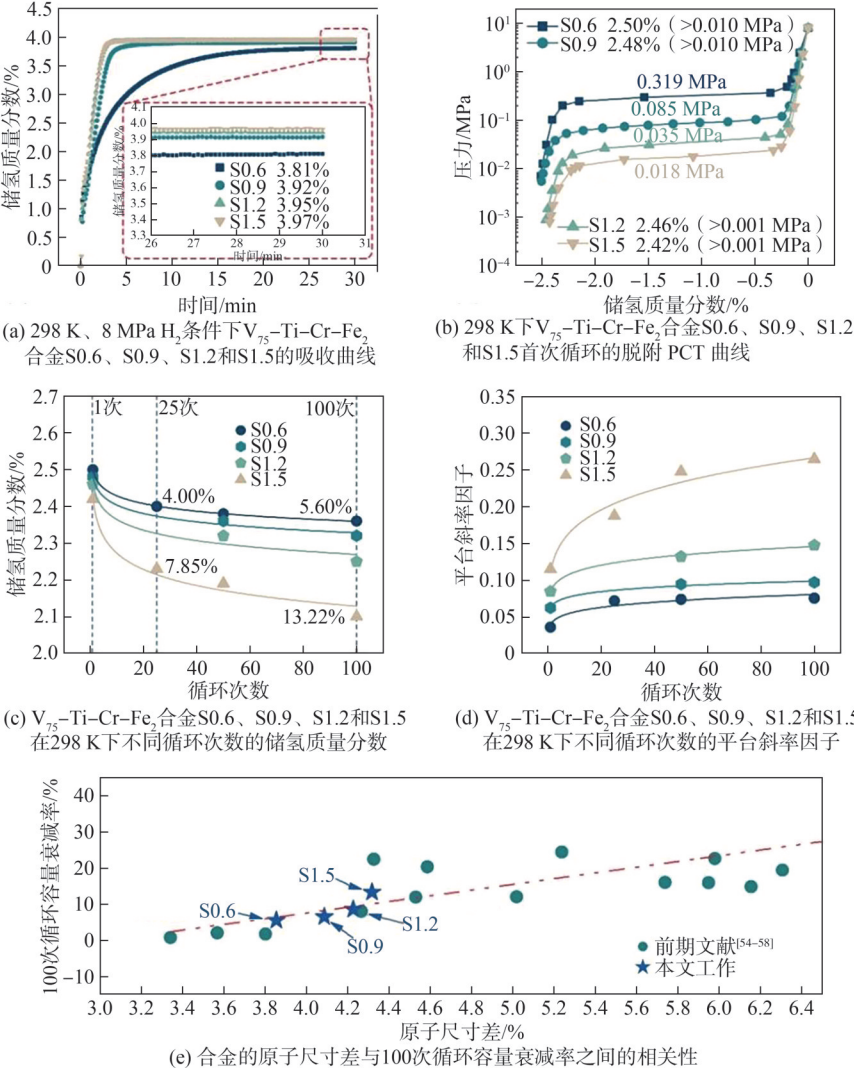


图4 氢气储存与循环性质图^[53]

Fig. 4 Hydrogen storage and recycling properties diagram^[53]

AB₂型Ti-Mn系储氢合金是目前具有较低成本与较高性能综合优势的室温固态储氢合金。Zeng等^[59]通过Ti占B位及第一性原理计算,开发出无钨无钼的低成本Ti系储氢合金。低成本钒铁原料和Ti-Cr-Fe多元协同设计主要解决了纯钒成本过高及储氢性能调节问题,无钨无钼Ti-Mn系合金则进一步降低了对关键元素的依赖。但现有研究对循环粉化、表面氧化与杂质中毒、低温动力学及储氢床长期运行可靠性低等问题的解决仍不充分,应作为后续工程化研究的重点。

2.2.2 钒钛基MXene纳米材料

针对传统MXene制备依赖高成本MAX相、含氟刻蚀剂腐蚀性强、后处理复杂及片层易氧化等问题,国内外研究逐步发展了以单质或低成本前驱体直接合成、熔盐反应、气相组装和连续化装备为代表的新型制备路线。

二维过渡金属碳(氮)化物MXene具有高导电性、大比表面积和可调控表面端基,可作为锂离子电池、

超级电容器等储能器件的电极材料。此外,MXene优异的电磁屏蔽与吸收特性,使其在屏蔽材料、核材料、智能制造等未来科技领域具有较为广阔的应用前景。然而,当前高品质钒钛碳(氮)化物MXene严重依赖进口。究其原因,是碳-氧-氮元素高温配位及其精准设计机制尚不清晰,难以实现高熵钒钛碳氮化物结构-性能调控及稳定制备。

为此,Ma等^[60]针对二维过渡碳化物MXene的制备技术进行了系统研究。在前人基础上,发展出了低温共晶熔融盐一步制备方法,以Ti、Al、C等单质粉末替代高成本MAX相陶瓷粉体作为原料,利用低温共晶盐对反应体系的隔绝作用,在无需额外惰性气体保护的普通气氛中实现了二维碳化钛MXene材料的快速制备。该方法将制备周期缩短至数小时,显著降低了工艺复杂度和生产成本,所制备的二维碳化钛MXene材料作为高功率储锂负极,表现出优异的电化学性能,如图5所示。

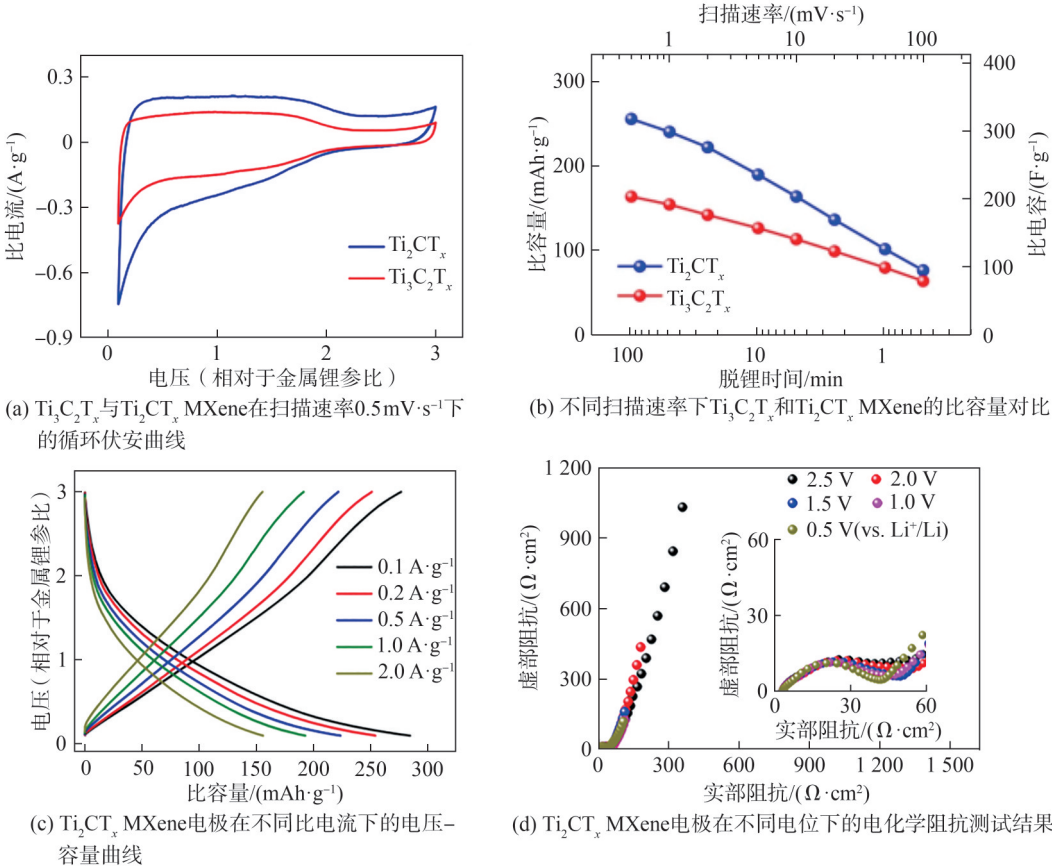


图5 二维碳化钛MXene储锂性能^[60]

Fig. 5 Lithium storage performance of two-dimensional titanium carbide MXene^[60]

此外,Xiang^[61]、Yue^[62]等针对高纯度纳米钒钛碳氮化物MXene的制备难题,开发了低温低压气相组装新路径和流化床装备集成技术。通过还原产物甲烷化或氯化反应获得高纯度钒钛碳氮化物MXene,突破了制约MXene宏量制备的空气稳定性、大尺寸制备和原

子配位精准调控等关键技术难题,并拓展至Ti₂NCl₂、Ti₃CNCl₂、V₄C₃Cl₂等MXene,以助力开展新功效应用开发,在为能源材料、屏蔽材料、核材料、智能制造等未来科技领域提供高品质单相钒钛碳氮化物等基础材料的同时,为钒钛资源由传统冶金和硬质材料应用

向高性能电化学功能材料拓展提供了新的技术路径。

低温共晶熔盐法减少了对高成本MAX相和额外惰性气氛的依赖,气相组装与流化床技术则为高纯单相MXene的宏量制备提供了新路径。但对表面端基组成的精准控制、片层抗氧化稳定性、批次一致性及环境友好后处理仍有待进一步完善。

2.2.3 钒钛基氧化物

针对钒钛氧化物中电子/离子输运、晶体结构稳定性和功能响应难以协同的问题,国内外学者主要通过异价元素掺杂、A位组成调节、氧空位控制和取向生长等手段,调节钒或钛的价态、局域配位和电子结构。

M相VO₂具有热致、电致和光致半导体-金属相变特性,可用于智能温控、红外调控、节能建筑及电子器件的开关和调制,是攀西钒资源功能化利用的重要方向^[2,37-38]。Zhang^[37]和Yan^[38]等采用天然白云母(001)晶面作为衬底,实现了VO₂薄膜较高择优取向生长,使相变前后中红外透过率变化超过70%,改善了传统VO₂薄膜取向可控性和红外调控幅度不足的问题。为进一步降低相变温度,研究者采用Mo掺杂来调控VO₂的电子结构和局域晶格。用高价Mo⁶⁺取代部分V⁴⁺后引入额外电子,改变V的3d电子轨道占据状态,并削弱单斜相中V-V配对及其结构稳定性,从而促进单斜绝缘相向金红石金属相转变。Mo掺杂量每增加1 at.%(原子百分比),薄膜相变温度约下降7.82 °C,同时滞回温宽减小,并保持超过70%的中红外透过率调制幅度。这表明通过异价元素掺杂调节钒价态、载流子浓度和V-V局域结构,是协同控制VO₂相变温度与红外光学性能的有效路径。

此外,钒基氧化物在电化学储能领域也展现出重要应用潜力。针对传统石墨负极快充过程中Li⁺扩散较慢及Li₄Ti₅O₁₂电导率和能量密度偏低的问题,研究者发展了CaVO₃、SrVO₃及AVO₃型钙钛矿氧化物负极材料。该类材料具有稳定的三维钙钛矿骨架,V元素的多价态氧化还原可提供可逆电荷补偿,而A位阳离子的价态和种类则可进一步调控V的价态、VO₆八面体结构及电子输运性质^[32-36]。

以图6^[63]所示的AVO₃(A为Ca、La、Ce、Pr、Nd、Y)体系为例,前驱体中的VO₄四面体经氢还原转变为钙钛矿结构中的VO₆八面体,并形成正交Pnma结构。由于电荷平衡关系不同,Ca²⁺占据A位时,CaVO₃晶格中的V主要为V⁴⁺;当La³⁺等3价稀土离子占据A位时,LaVO₃等材料中的V则主要接近V³⁺。图6(g)表明,CaVO₃表面同时存在V⁴⁺和少量V⁵⁺,其中,V⁴⁺对应钙钛矿晶格中的主体钒价态,V⁵⁺主要来源于表面轻微氧化;图6(h)进一步验证了CaVO₃和LaVO₃体相钒价态

分别接近V⁴⁺和V³⁺。因此,X射线光电子能谱(XPS)中出现的V⁵⁺不能简单理解为CaVO₃体相中的主要导电价态,而应结合体相X射线吸收近边结构(XANES)结果进行判断。

A位组成引起的钒价态和电子结构差异进一步决定了材料的电子输运性能。图6(i)显示,CaVO₃的粉末电导率达到91.6 S·cm⁻¹,比LaVO₃、CeVO₃、PrVO₃、NdVO₃和YVO₃高约5~7个数量级。理论计算同样表明,CaVO₃具有金属性,而稀土AVO₃在初始状态下主要表现为半导体特征。较高的本征电导率有利于降低快充过程中的电子传输阻力和电极极化,这也是微米级CaVO₃仍能获得优异倍率性能的重要原因。与此同时,CaVO₃中,Li⁺可在钙钛矿晶格4c位点可逆嵌入和脱出,迁移势垒为1.24 eV,低于LaVO₃的2.01 eV且充放电过程中未出现新的晶相;CaVO₃晶胞体积变化仅约1.5%,这说明稳定的VO₆骨架能够兼顾Li⁺输运和循环结构稳定性。

在上述电子和晶体结构协同作用下,CaVO₃在0.05 A·g⁻¹下可获得207.3 mAh·g⁻¹的比容量和约0.95 V的平均工作电位,在5 A·g⁻¹的高电流密度下仍保持约50.0 mAh·g⁻¹的容量,并在1 A·g⁻¹下循环2 000次后保持稳定。由此可见,AVO₃快充性能并非单纯来源于V的多价态反应,而是由A位元素调控形成的“钒价态-电子结构-VO₆骨架-电子/离子输运”协同机制所决定。该结果为利用异价A位元素或复合A位设计调控钒基钙钛矿的电导率、Li⁺迁移势垒和结构稳定性提供了指导^[35]。值得注意的是,CaVO₃表面的少量V⁵⁺可通过额外的V⁵⁺/V⁴⁺氧化还原反应贡献一定容量,但CaVO₃的高倍率性能仍主要来源于以V⁴⁺为主体的金属型钙钛矿骨架和较高的本征电导率。因此,材料设计的重点不是简单提高V⁵⁺含量,而是在保持体相高导电性的同时,对表面高价钒物种进行适度调控。

除了钒基氧化物外,冯修军^[64]、张玉波^[65]、黄婉霞^[65]等还针对稀土掺杂TiO₂纳米材料开展了系统研究,采用溶胶-凝胶法制备了Ce、Nd、Sm等稀土离子掺杂的纳米TiO₂,并结合X射线衍射、X射线光电子能谱、傅里叶变换红外光谱及太赫兹时域光谱研究稀土离子掺杂对材料结构和光谱响应的影响。结果表明:Ce、Nd和Sm离子能够均匀进入TiO₂晶格,并显著增强材料的红外活性;在0.20~1.70 THz频率范围内,TiO₂折射率随频率升高而降低,并表现出反常色散特征。其中,Ce掺杂在1.35和1.58 THz处产生新的特征吸收峰,同时使TiO₂太赫兹吸收边发生明显红移;Nd和Sm掺杂使吸收边发生不同程度的蓝移,且Sm掺杂TiO₂在该频段表现出较低的介电损耗,平均值约为

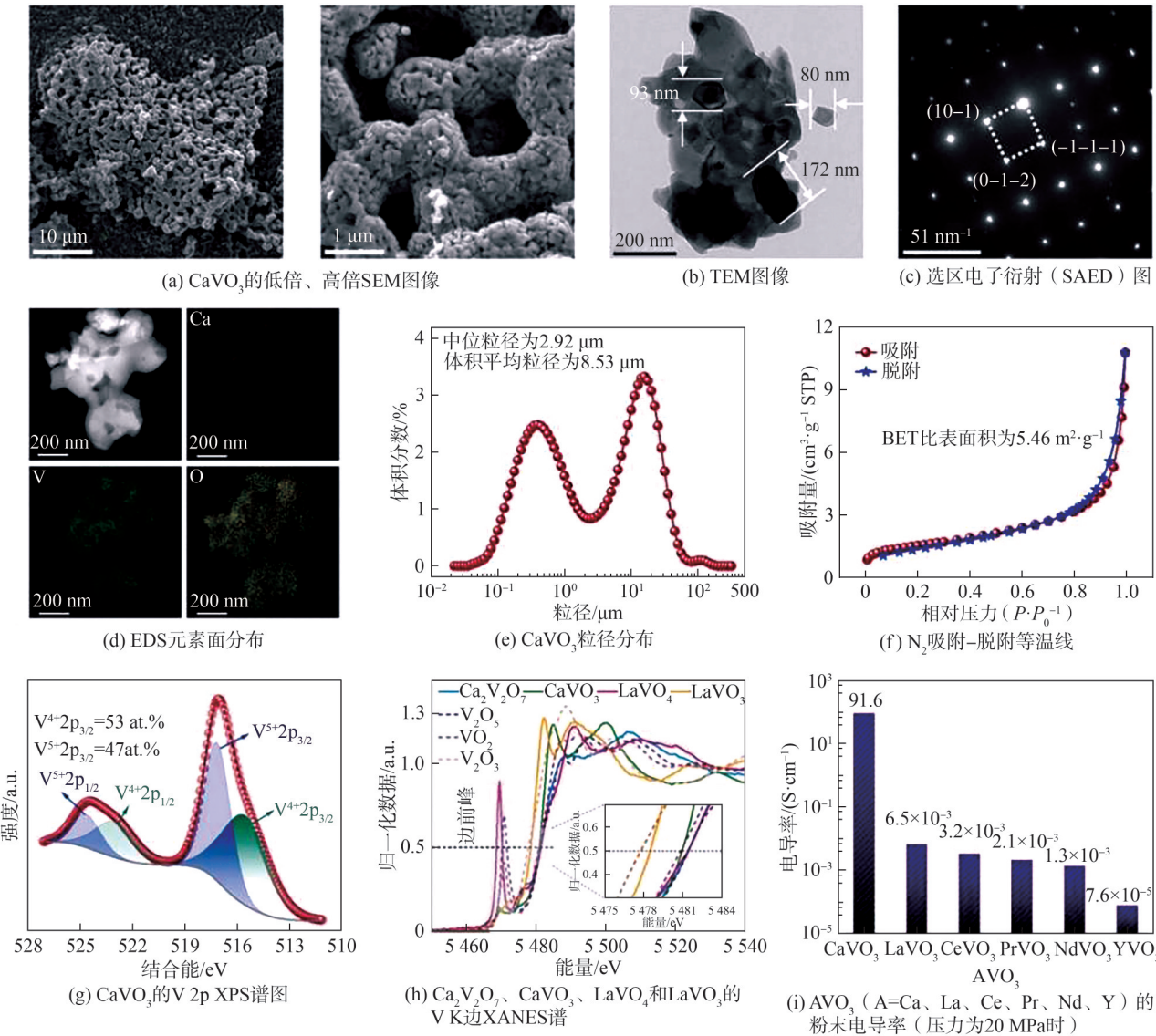


图6 AVO_3 钙钛矿负极材料的形貌、钒价态和电子输运特征^[63]

Fig. 6 Morphology, vanadium valence states, and electronic transport characteristics of AVO_3 perovskite anodes^[63]

0.05。此外,该团队还进一步采用 TiO_2 中间层调控 VO_2 基复合薄膜的结构与热致变色性能,发现 TiO_2 中间层能够促进 VO_2 薄膜致密化并降低相变温度,使W掺杂 VO_2/TiO_2 复合薄膜的热滞后温宽降至约4℃。在功能应用方面,将V、Fe、Ce、W等金属掺杂纳米 TiO_2 应用于光催化空气净化材料,通过元素掺杂拓展 TiO_2 基材料的环境功能应用。上述研究表明,通过稀土及其他金属元素掺杂和复合界面设计,可有效调控 TiO_2 基材料的晶格结构、宽频光电响应及界面功能,为钛基氧化物在光电调控、智能薄膜和环境功能材料等领域的高值化应用提供新的材料设计路径。

综合来看,元素调控对钒钛氧化物性能的影响遵循相似的构效逻辑:在 AVO_3 中,A位阳离子通过电荷平衡和八面体结构调节钒价态、电子电导率及 Li^+ 输运,从而控制快充和循环性能;在 VO_2 中,Mo等异价

元素通过调节载流子浓度和V-V局域结构控制半导体-金属相变及红外响应;在 TiO_2 中,稀土元素通过晶格畸变、缺陷和相稳定性调控改变光吸收及光生载流子分离行为。因此,“元素组成-价态与缺陷-晶体/电子结构-电化学或光电性能”构成了攀西钒钛氧化物功能化设计的共同主线。

2.2.4 钒钛基碳氮化物粉体及高端硬质材料

针对钛基碳氮化物成分分布不均、C/N比例难以精准控制、粉体氧含量偏高及烧结过程中硬度与韧性难以兼顾等问题,研究者从多元固溶体粉末设计、碳热还原氮化过程控制、粉体细化和金属陶瓷界面结构调节等方面开展研究。

国内研究者针对攀西钒钛资源高值化利用需求,开展了钒钛基复合碳氮化物粉体的成分设计、制备调控和性能优化研究,发明了 $(\text{V},\text{M})(\text{C},\text{N})$ 及 $(\text{Ti},\text{M})(\text{C},$

N)等复合碳氮化物固溶体粉末及其制备技术^[67-74]。通过引入 W、Mo、Cr 等过渡金属元素形成多元固溶体,有效改善了粉体的成分均匀性、烧结活性和界面结合特性,在杂质控制、粒度调控和批量稳定制备等方面取得了重要突破,实现了亚微米级钒钛基复合碳氮化物粉末的可控制备。所制备粉体具有较低的游离碳含量和氧含量,在纯度、稳定性和批次一致性方面达到较高水平,为高端硬质材料提供了高品质原料保障^[67-68,70,74-77]。

与传统硬质材料添加剂相比,钒钛基碳氮化物粉体能够通过固溶强化、晶粒细化和相界面调控等方式改善材料组织结构。钒元素在硬质合金中通常具有显著抑制晶粒长大的作用,将 VC、V(C,N)及复合碳氮化物作为晶粒细化剂或强化相,引入 WC 基硬质合金后能够改善硬质相分布、优化晶界结构并提高材料的硬度、强度、耐磨

性和服役可靠性^[45,48,75-76,78-80]。而引入钛基碳氮化物硬质相,可改善传统 WC 基硬质合金中硬度、强度和韧性难以协同提升的问题,促进硬质相、粘结相和界面结构的协同优化。目前,基于钒钛基碳氮化物粉体研发的高性能含氮硬质合金抗弯强度、硬度、断裂韧性 K_{IC} 分别高达 4 546 MPa、91.9 HRA、14 MPa·m^{1/2}。基于该材料研制的汽轮机转子加工专用复杂型线整体铣刀,切削寿命达到国际先进同类产品的 3 倍^[45,75]。通过调控 Co 含量和 WC 粒度,制备了一系列具有连续可调 TRS 和硬度的高性能超细/纳米含氮硬质合金,其抗弯强度高达 5 500.0 MPa,硬度高达 2 007 HV30 (94.1 HRA),断裂韧性为 10.332 MPa·m^{1/2}^[77]。上述组织调控策略对(Ti,W,Mo,Cr)(C,N)基金属陶瓷烧结致密化行为和综合力学性能提升具有明显促进作用,相关性能变化如图 7 所示。

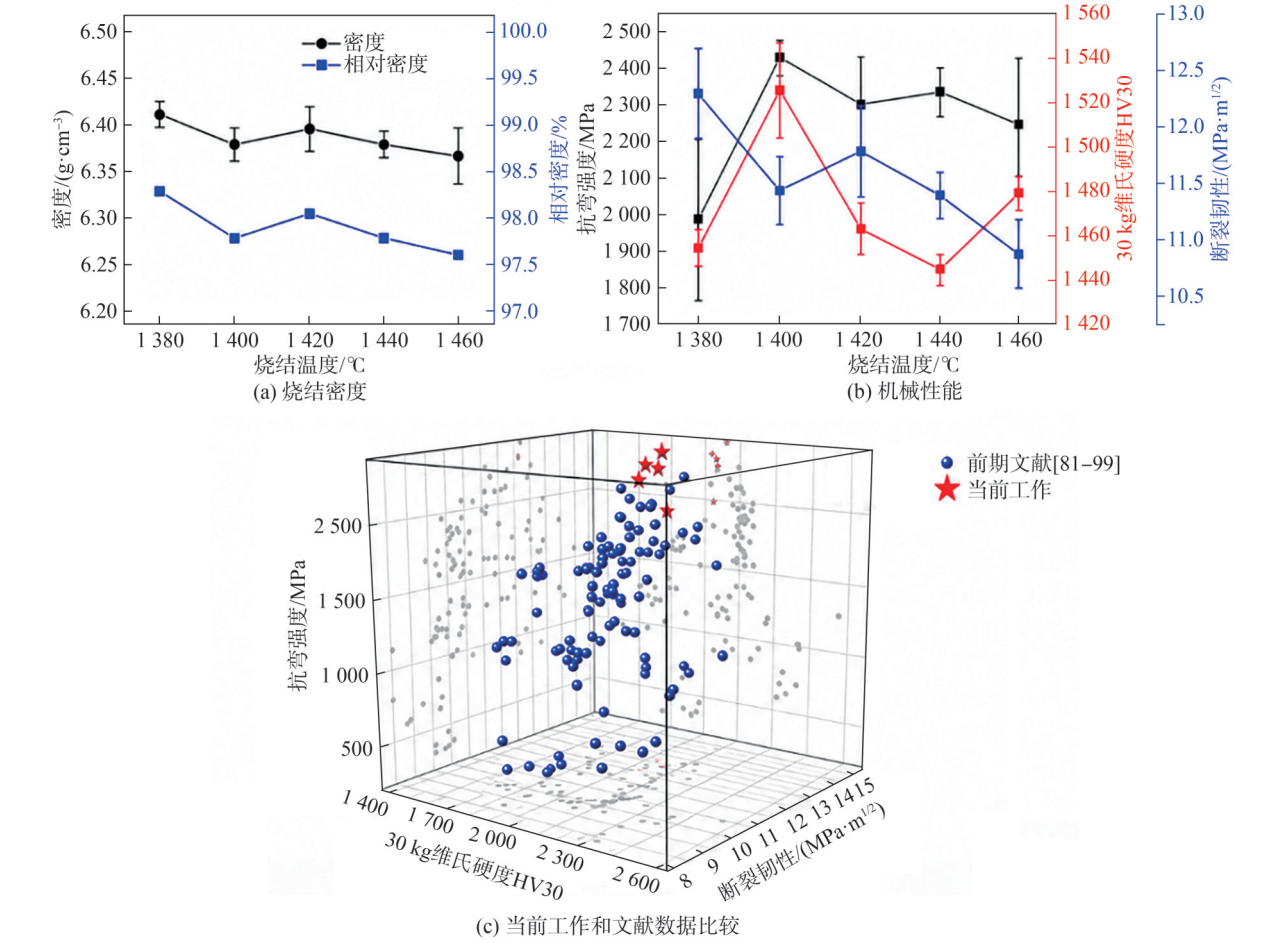


图 7 (Ti,W,Mo,Cr)(C,N)基金属陶瓷性能^[45]
Fig. 7 Properties of (Ti,W,Mo,Cr)(C,N)-based cermets^[45]

进一步地,国内研究者还通过构建弱芯环结构和双硬质相结构等组织设计方法,显著提升了Ti(C,N)基金属陶瓷的综合力学性能。批量制备的Ti(C,N)基金属陶瓷产品抗弯强度超过 2 300 MPa,硬度>91 HRA,断裂韧性 K_{IC} 超过 10 MPa·m^{1/2},改善了传统 Ti(C,N)基金属陶

瓷强度与韧性难以协同提升的问题,可满足切削刀具、机械密封件和耐磨零部件等高端应用需求^[45,78,100-102]。

上述研究推动了攀西钛资源由传统钛白粉、普通钛合金等初级利用向高性能硬质材料和高端装备关键部件方向拓展。通过钒钛基复合碳氮化物粉体设

计、组织结构调控和陶瓷化利用,钒钛资源在切削加工、机械密封、耐磨零部件和高端装备制造等领域实现了更高附加值的应用。

2.2.5 钛碳基自润滑材料

针对 Ti_3AlC_2 高温承载能力不足、原生摩擦氧化膜易剥落及强度与润滑性能难以兼顾的问题,相关研究通过原位构筑纳米 TiB_2 异质结构,在提高基体强度和承载能力的同时,诱导高温润滑相的形成。随着航空

航天、能源化工和先进制造领域对高温耐磨材料需求的持续提升,钛资源在高温摩擦磨损和固体自润滑材料中的应用备受关注^[103–104]。

图 8 为 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料磨损性能随温度的演变过程。图 8 中, TAB0.2、TAB0.4、TAB0.6、TAB0.8 表示不同 TiB_2 含量的 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料样品,分别对应 Ti_3AlC_2 与 TiB_2 摩尔比为 1.0:0.2、1.0:0.4、1.0:0.6 和 1.0:0.8。

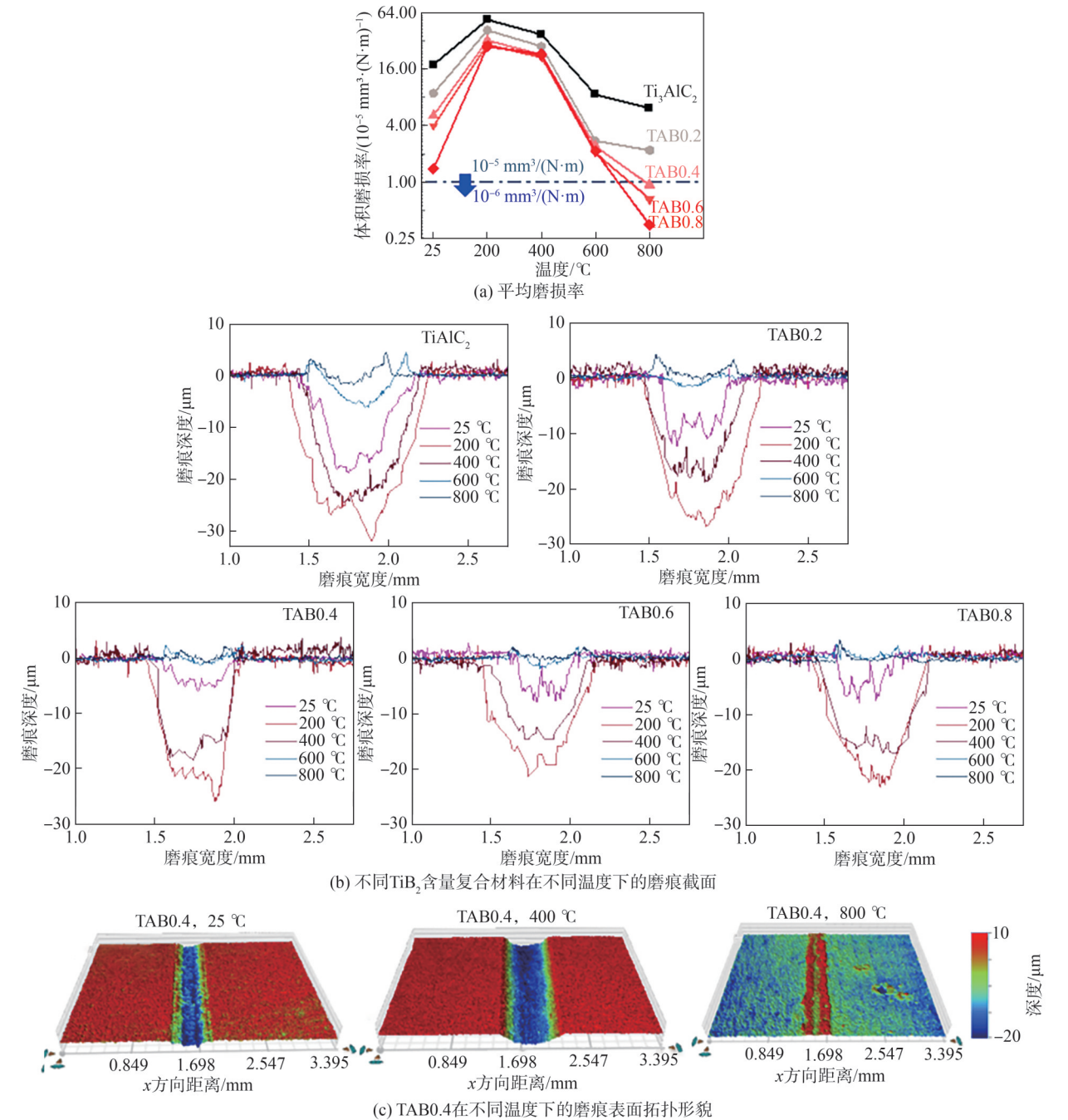


图 8 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{TiB}_2$ 复合材料在不同温度下的磨损性能^[104]

Fig. 8 Wear behavior of $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{TiB}_2$ composites at different temperatures^[104]

由图 8 可知,在室温条件下,磨痕底部可观察到磨屑、犁沟和局部断裂。此时, TiB_2 主要依靠较高的硬度

和承载能力,抑制 Ti_3AlC_2 基体的大尺度变形、片层剥落和微裂纹扩展。温度升高至 200~400 °C 后,摩擦热和环

境氧化促进 Ti_3O_5 、 TiO_2 、 Al_2O_3 及 SiO_x 等氧化产物生成,但该温度区间形成的摩擦膜较为粗糙、脆性较大,其生成速度不足以补偿剪切磨损造成的消耗,氧化膜反复破裂和剥落后形成第三体磨粒,导致磨痕加深、表面起伏增大,摩擦系数和磨损率相对升高。此时材料主要表现为磨粒磨损、氧化磨损和黏着磨损的共同作用^[104]。

当温度进一步升高至600~800℃时, TiB_2 在高温摩擦过程中发生氧化并生成 B_2O_3 ,磨损表面形成由 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_x 和 B_2O_3 组成的混合氧化物摩擦膜。 B_2O_3 的熔点约为450℃,在600~800℃条件下具有较好的塑性流动和润湿能力,可填充磨痕沟槽和表面缺陷;同时, SiC 摩擦副中的 Si 向磨损表面转移,并可能与 Al 形成较软的铝硅酸盐,有利于提高摩擦膜的连续性和润滑性。由图8可见,800℃下,磨痕截面更平滑,磨损表面形成连续氧化膜,表明此时摩擦膜的生成与修复速度能够补偿其磨损消耗。 TiB_2 颗粒的承载效应与含 B_2O_3 熔融氧化物的半固态润滑作用相协同,使复合材料在800℃下表现出较低的摩擦系数和磨损率^[104]。

与传统自润滑材料相比,该类材料在室温至800℃宽温域内实现了强度、耐磨性和润滑性能的协同,适用于航空发动机调节机构、高温衬套、切削刀具和拉拔模具等关键部件^[104]。目前,相关结构复合高温衬套已开展小规模制备和装机热试车验证,显示出较好的工程应用潜力。该策略以纳米 TiB_2 的承载、弥散和细晶强化作用解决高温强度与耐磨性不足;同时,利用 TiB_2 高温氧化形成的 B_2O_3 与 TiO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_x 构成连续润滑摩擦膜,实现了承载强化与半固态润滑的协同。但摩擦膜在复杂气氛、循环热冲击和长期高载条件下的稳定性仍需进一步验证。

3 结论与展望

攀西稀土、钕钛资源高值化利用对保障中国战略性矿产资源安全、推动高端制造和绿色低碳产业发展至关重要。随着高附加值材料和自主可控技术需求不断增长,攀西资源开发正由传统采选冶和初级加工,逐步向功能材料设计、关键器件制造和工程化应用转型。近年来,稀土、钕、钛功能材料研究持续推动攀西资源向高端应用领域延伸,尤其在稀土永磁、稀土储氢与磁制冷、钕钛基储氢合金、钕钛基储能材料、MXene、钛基硬质材料 and 高温耐磨材料等方向取得了重要进展。然而,资源高值化利用仍面临轻稀土均衡利用不足、钕钛磁铁矿中主伴生元素梯级回收不充分、氟碳铈矿与脉石矿物绿色分离困难、钕基材料循环稳定性不足、钛基材料高温服役可靠性不足及多元素协同设计机制不清等关键技术瓶颈。未来,攀西稀土、钕钛

资源开发应围绕“高效、绿色、高值、协同”推进。第一,构建资源—材料一体化设计方法,揭示元素赋存、分离提纯与材料性能之间的关系,实现资源组分与功能材料的合理匹配。第二,加强稀土—钕钛协同材料研究,通过晶界、缺陷和界面调控开发具有资源特色的新型功能材料。第三,面向新能源汽车、高端装备、先进制造和建筑节能等领域,推动稀土永磁、钕钛硬质耐磨、储氢储能及光电功能材料的高值化应用。第四,发展低碳冶金、清洁分离、废旧材料再生和工业副产物资源化技术,完善原生资源与再生资源协同利用体系。

随着邛海实验室和天府金江实验室等创新平台建设,相关研究有望围绕稀土资源勘查与绿色选冶、先进稀土合金与功能材料构筑、高端钕钛原材料绿色制造、先进钕钛功能材料与合金材料创制、钕钛新材料数字化设计等方向,进一步贯通基础研究、技术攻关、中试放大和产业化应用链条,推动攀西稀土、钕钛资源由资源优势向材料优势、技术优势和产业优势转化,为战略矿产资源高质高效利用和关键材料自主可控提供持续支撑。

参考文献:

- [1] Xiao Yao, Li Jun, Wang Renquan, et al. Effects of grain boundary phases on recoil loops by *in situ* observation of magnetization behavior in nanocrystalline PrNd-Fe-B magnets[J]. *Applied Physics Letters*, 2024, 125(25): 252404.
- [2] Jiang Cancheng, He Lanyue, Xuan Qingdong, et al. Phase-change VO_2 -based thermochromic smart windows[J]. *Light: Science & Applications*, 2024, 13: 255.
- [3] Lourenssen K, Williams J, Ahmadpour F, et al. Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 25: 100844.
- [4] Kong Hanyang, Xie Qingfeng, Wu Chaoling, et al. Vanadium-based alloy for hydrogen storage: A review[J]. *Rare Metals*, 2024, 43(12): 6201–6232.
- [5] Najafizadeh M, Yazdi S, Bozorg M, et al. Classification and applications of titanium and its alloys: A review[J]. *Journal of Alloys and Compounds Communications*, 2024, 3: 100019.
- [6] Tsang C H A, Li Kai, Zeng Yuxuan, et al. Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast[J]. *Environment International*, 2019, 125: 200–228.
- [7] Mahajan U, Dhonde M, Sahu K, et al. Titanium nitride (TiN) as a promising alternative to plasmonic metals: A comprehensive review of synthesis and applications[J]. *Materials Advances*, 2024, 5(3): 846–895.
- [8] Li J, Liu Y, Gao S J, et al. Effect of process on the magnetic properties of bonded NdFeB magnet[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 299(1): 195–204.
- [9] Zhang R, Liu Y, Ma Y, et al. Influence of dynamic crystallization on exchange-coupled NdFeB nanocrystalline permanent magnets[J]. *Rare Metals*, 2006, 25(6): 596–601.

- [10] Wang Renquan, Liu Ying, Li Jun, et al. Effect of crushing methods on morphology and magnetic properties of anisotropic NdFeB powders[J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(8): 800–804.
- [11] Wang Lufeng, Dai Changfu. Research progress on recovery of scandium from vanadium titanomagnetite in Panzhihua[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022, 43(4): 21–26. [王录锋, 代长富. 从攀枝花钒钛磁铁矿中回收钪研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2022, 43(4): 21–26.]
- [12] Yang Yaohui, Hui Bo, Yan Shiqiang, et al. Overview of global vanadium–titanium magnetite resources and research progress in comprehensive utilization[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023, 44(4): 1–11. [杨耀辉, 惠博, 颜世强, 等. 全球钒钛磁铁矿资源概况与综合利用研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2023, 44(4): 1–11.]
- [13] Zhu Zhimin, Luo Liping, Zeng Lingxi. The process mineralogy of the dalucao REE deposit in the Sichuan Province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2016, 37(5): 76–79. [朱志敏, 罗丽萍, 曾令熙. 四川德昌大陆槽稀土矿工艺矿物学[J]. *矿产综合利用*, 2016, 37(5): 76–79.]
- [14] Jiao Yu, Zhang Peicong, Zhu Fuxin, et al. Occurrence state of Ce and La in bastnaesite at dalucao area, Dechang county, Sichuan Province[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2022, 42(2): 94–100. [焦钰, 张佩聪, 朱福新, 等. 四川德昌大陆槽氟碳铈矿中 Ce、La 赋存状态研究[J]. *矿物岩石*, 2022, 42(2): 94–100.]
- [15] Wang Yinhui, Wang Yifan, Li Yuting, et al. A review on vanadium extraction techniques from major vanadium-containing resources[J]. *Rare Metals*, 2024, 43(9): 4115–4131.
- [16] Jiang Tao, Guo Yufeng, Li Guanghui, et al. Reflections on the transformation and developments of the comprehensive utilization of vanadium–titanium resources in Panxi[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2025, 46(6): 1–19. [姜涛, 郭宇峰, 李光辉, 等. 我国攀西铁钒钛共生资源综合利用转型升级思考[J]. *钢铁钒钛*, 2025, 46(6): 1–19.]
- [17] Hu Yucheng, Jin Na, Li Jun, et al. How La substitute doping affects the magnetic properties of the 2–14–1 magnets ($\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x$)₂Fe₁₄B: Standard DFT and DFT+U studies[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2024, 303: 117270.
- [18] Pecharsky V K, Gschneider K A. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(23): 4494–4497.
- [19] Nehan P Z Z, Vitayaya O, Munazat D R, et al. The magnetocaloric effect properties for potential applications of magnetic refrigerator technology: A review[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26(20): 14476–14504.
- [20] Zhang Tiebang. The giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ with low purity gadolinium[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(16): 1811.
- [21] Fu Hao, Chen Yungui, Tu Mingjing, et al. Phase analysis of $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ alloys prepared from different purity Gd with $x=0.475$ and 0.43 [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(8): 2377–2383.
- [22] Fu Hao, Chen Yungui, Xiao Sufen, et al. Effect of hydrogen on the magnetic properties and magnetic entropy change of the $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.72}\text{Ge}_{2.28}$ alloy under low magnetic field[J]. *Journal of Sichuan University(Engineering Science Edition)*, 2004, 36(4): 71–73. [付浩, 陈云贵, 肖素芬, 等. H 原子对 $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.72}\text{Ge}_{2.28}$ 合金低场磁性能和磁熵变的影响[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2004, 36(4): 71–73.]
- [23] Zhang Tiebang, Chen Yungui, Tang Yongbai, et al. Structural and magnetic characterization of $\text{Gd}_5\text{Si}_{3.5-x}\text{Ge}_x\text{Sn}_{0.5}$ alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 422(1/2): 25–27.
- [24] de Oliveira N A, von Ranke P J. Theoretical aspects of the magnetocaloric effect[J]. *Physics Reports*, 2010, 489(4/5): 89–159.
- [25] Teng Baohua, Tu Mingjing, Chen Yuanfu, et al. A phenomenological description of the first-order transition in the $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ ($0.24 \leq x \leq 0.5$) alloys[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(25): 6501–6507.
- [26] Liu Tao, Chen Yungui, Tang Yongbai, et al. Structure and magnetic properties of shortly high temperature annealing $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ compound[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 475(1/2): 672–675.
- [27] Vinod A, Babu D A, Wuppuluri M. A short review on the evolution of magnetocaloric $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ and its fabrication through melt spinning[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(10): 11110–11128.
- [28] Wang Jinwei, Chen Yungui, Tang Yongbai, et al. The hydrogenation behavior of $\text{LaFe}_{11.44}\text{Si}_{1.56}$ magnetic refrigerating alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 485(1/2): 313–315.
- [29] Zheng Hongyan, Tang Yongbai, Chen Yungui, et al. The high-temperature hydrogenation behavior of $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ and splitting of $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{H}_y$ magnetocaloric transition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 646: 124–128.
- [30] 陈云贵, 唐永柏, 庞文凯. 一种镧铁硅基室温磁致冷成型材料及其制备方法: CN105469916A[P]. 2016–04–06.
- [31] Liu Xiankun, Liu Ying, Chen Bo, et al. Study on the microstructure of LaNi_5D_x ($x=0, 0.3$) [J]. *Nuclear Electronics & Detection Technology*, 2006, 26(5): 649–651. [刘显坤, 刘颖, 陈波, 等. LaNi_5D_x ($x=0, 0.3$) 型贮氢材料的微观结构研究[J]. *核电子学与探测技术*, 2006, 26(5): 649–651.]
- [32] Sun Lei, Lin Zifeng, Hu Yucheng, et al. Perovskite-type CaVO_3 nanocomposite as high-performance anode material for lithium-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2024, 24(49): 15525–15532.
- [33] Li Xiaolei, Lin Zifeng, Jin Na, et al. Electrochemically induced crystalline-to-amorphous transition of dinuclear polyoxovanadate for high-rate lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(20): 2214667.
- [34] Li Xiaolei, Lin Zifeng, Jin Na, et al. Perovskite-type SrVO_3 as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(46): 2107262.
- [35] Hu Yucheng, Jin Na, Sun Lei, et al. Theoretical study of Li-

- ion migration in perovskitetype AVO_3 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{La}, \text{Ce}$, and $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}$) with DFT+U methods[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 35: 106029.
- [36] Tan Lin, Sun Lei, Dai Chunlong, et al. Dual regulation of particle size and surface structure of SrVO_3 for high volumetric capacity[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(14): 26279–26284.
- [37] Zhang Yue, Yan Jiazhen, Huang Wanxia, et al. Study on thermochromic properties of the Mo-doped VO_2 thin films on muscovite substrate[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2008, 29(2): 5–8. [张月, 颜家振, 黄婉霞, 等. 云母衬底掺钼二氧化钒薄膜热致相变性能研究[J]. *钢铁钒钛*, 2008, 29(2): 5–8.]
- [38] Yan Jiazhen, Zhang Yue, Huang Wanxia, et al. Effect of Mo-W co-doping on semiconductor-metal phase transition temperature of vanadium dioxide film[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(23): 8554–8558.
- [39] Yan Yigang, Chen Yungui, Liang Hao, et al. Hydrogen storage properties of V30–Ti–Cr–Fe alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 427(1/2): 110–114.
- [40] Yan Yigang, Chen Yungui, Liang Hao, et al. Hydrogen storage properties of V–Ti–Cr–Fe alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 454(1/2): 427–431.
- [41] Yang Xiaojiao, Wu Xuelian, Li Jun, et al. TiO_2 –Au composite nanofibers for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(50): 29097–29104.
- [42] Yang Xiaojiao, Salles V, Maillard M, et al. Fabrication of Au functionalized TiO_2 nanofibers for photocatalytic application[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2019, 21(7): 160.
- [43] Ma Shiqing, Liu Ying, Ye Jinwen, et al. Mechanical properties and electronic structure of N and Ta doped TiC: A first-principles study[J]. *Communications in Theoretical Physics*, 2014, 62(6): 895–902.
- [44] Wang Bin, Liu Ying, Liu Yan, et al. Mechanical properties and electronic structure of TiC, $\text{Ti}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}$, $\text{Ti}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{C}_{0.75}\text{N}_{0.25}$, $\text{TiC}_{0.75}\text{N}_{0.25}$ and TiN[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2012, 407(13): 2542–2548.
- [45] Wang Lu, Cao Zhinan, Jin Na, et al. Achieving hardness–strength–toughness synergy in (Ti, W, Mo, Cr)(C, N)-based cermets[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, 107(9): 5939–5953.
- [46] Zhu Gang, Liu Ying, Ye Jinwen. Early high-temperature oxidation behavior of Ti(C, N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloy binder[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 44: 35–41.
- [47] Zhu Gang, Liu Ying, Ye Jinwen. Influence of Ce–Co pre-alloyed powder addition on the microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 37: 134–141.
- [48] Yu Haijun, Liu Ying, Jin Yongzhong, et al. Effect of secondary carbides addition on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W, Mo, V)(C, N)-based cermets[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, 29(5): 586–590.
- [49] 陈云贵, 邹科, 朱丁. 一种电解液非接触式贮氢合金负极及镍氢电池: CN110085808A[P]. 2019–08–02.
- [50] Ma Zhewen, Zhou Wanhai, Wu Chaoling, et al. Effects of size of nickel powder additive on the low-temperature electrochemical performances and kinetics parameters of AB_5 -type hydrogen storage alloy for negative electrode in Ni/MH battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 660: 289–296.
- [51] Wu Huajun, Lu Tiecheng, Wei Nian, et al. Photoluminescence enhancement of YAG:Ce nanophosphors with SiO_2 additions[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(4): 2451–2456.
- [52] Yan Yigang, Chen Yungui, Liang Hao, et al. Effect of Al on hydrogen storage properties of $\text{V}_{30}\text{Ti}_{35}\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{10}$ alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 426(1/2): 253–255.
- [53] Kong Hanyang, Huang Qiuwei, Wu Chaoling, et al. Unraveling the intrinsic origins of defect formation in V-based alloys during hydrogen sorption cycles: Nano-scale hierarchical structures induced by lattice distortion[J]. *Nano Research*, 2025, 18(8): 94907566.
- [54] Kim H, Sakaki K, Saita I, et al. Reduction and unusual recovery in the reversible hydrogen storage capacity of $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x$ during hydrogen cycling[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(20): 10546–10551.
- [55] Goshome K, Endo N, Maeda T. Evaluation of the pressure dependence of the cycle durability and thermodynamics of a metal hydride compressor composed of ternary V_{40} and V_{70}TiCr [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(14): 9479–9487.
- [56] Selvaraj S, Jain A, Kumar S, et al. Study of cyclic performance of V–Ti–Cr alloys employed for hydrogen compressor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(5): 2881–2889.
- [57] Kuriwa T, Maruyama T, Kamegawa A, et al. Effects of V content on hydrogen storage properties of V–Ti–Cr alloys with high desorption pressure[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(17): 9082–9087.
- [58] Aoki M, Noritake T, Ito A, et al. Improvement of cyclic durability of Ti–Cr–V alloy by Fe substitution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(19): 12329–12332.
- [59] Zeng Liang, He Jian, Li Jinchi, et al. Enhancing the hydrogen storage properties of Ti–Mn alloys by Ti occupying Mn sites: An experimental and theoretical study[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(15): 5819–5830.
- [60] Ma Guoliang, Shao Hui, Xu Jin, et al. Li-ion storage properties of two-dimensional titanium–carbide synthesized *via* fast one-pot method in air atmosphere[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 5085.
- [61] Xiang Maoqiao, Shen Zihan, Zheng Jie, et al. Gas-phase synthesis of Ti_2CCl_2 enables an efficient catalyst for lithium–sulfur batteries[J]. *The Innovation*, 2024, 5(1): 100540.

- [62] Yue Fen, Xiang Maoqiao, Zheng Jie, et al. One-step gas-phase syntheses of few-layered single-phase Ti_2NCl_2 and Ti_2CCl_2 MXenes with high stabilities[J]. Nature Communications, 2024, 15: 10334.
- [63] Sun Lei, Lin Zifeng, Hu Yucheng, et al. Synthesis and characterization of perovskite-type oxides AVO_3 anodes for fast-charging lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1021: 179531.
- [64] Feng Xiujun, Huang Wanxia, Shi Qiwei, et al. Terahertz spectroscopic investigation of lanthanide-doped nano- TiO_2 [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(10): 2624–2628. [冯修军, 黄婉霞, 施奇武, 等. 稀土离子掺杂纳米 TiO_2 的太赫兹光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(10): 2624–2628.]
- [65] Zhang Yubo, Huang Wanxia, Song Linwei, et al. Effect of TiO_2 interlayer on the optical properties of VO_2 thin films prepared by sol-gel method[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(2): 229–234. [张玉波, 黄婉霞, 宋林伟, 等. TiO_2 中间层对基于溶胶-凝胶法制备的 VO_2 薄膜光学特性的影响[J]. 无机材料学报, 2013, 28(2): 229–234.]
- [66] 黄婉霞, 宋庆功, 张玉波, 等. 金属掺杂纳米 TiO_2 粉体改性的光催化空气净化乳胶漆及其制备方法: CN101134858 A[P]. 2008–03–05.
- [67] Wang Lu, Cao Zhinan, Jin Na, et al. Investigation on the synthesis mechanism and size control of (Ti, W, Mo, Cr)(C, N) solid solution powder[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2024, 120: 106580.
- [68] Ma Shiqing, Ye Jinwen, Liu Anrui, et al. Synthesis of (V, Cr)(C, N) nanopowders *via* carbothermal reduction nitridation method: Influence factors and morphology evolution[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 58: 51–56.
- [69] He X, Ye J W, Liu Y, et al. Phase transition and microstructure evolution during the carbothermal preparation of Ti (C, N) powders in an open system[J]. Advanced Powder Technology, 2010, 21(4): 448–451.
- [70] Yu Haijun, Ye Jinwen, Dai Ya, et al. Synthesis of (Ti, W, Mo, V)(C, N) powders by carbothermal reduction-nitridation with NH_4HCO_3 addition[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 44: 84–87.
- [71] Ye Jinwen, Liu Ying, Deng Li, et al. Synthesis of bimetallic carbonitrides ($\text{V}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}$)(C, N) and its application as a grain refiner[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43(6): 1692–1696.
- [72] Jin Yongzhong, Liu Ying, Ye Jinwen, et al. Effect of carbon source on the carbothermal reduction nitridation for synthesis of (Ti, W, Mo, V)(C, N) nanocrystalline powders[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(2): 268–272.
- [73] Jin Yongzhong, Liu Ying, Wang Yankun, et al. Synthesis of (Ti, W, Mo, V)(C, N) nanocomposite powder from novel precursors[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010, 28(4): 541–543.
- [74] Cao H, Liu Y, Zhao Z W, et al. Synthesis of vanadium carbonitride nanopowders from solution derived precursor *via* carbothermal reduction[J]. Powder Metallurgy, 2008, 51(3): 245–249.
- [75] Fan Hanjie, Liu Ying, Ye Jinwen, et al. Microstructure and mechanical properties of WC-(Ti, M)(C, N)-Co cemented carbides with different nitrogen contents[J]. Rare Metals, 2022, 41(10): 3530–3538.
- [76] Liu Ying, Jin Yongzhong, Yu Haijun, et al. Ultrafine (Ti, M)(C, N)-based cermets with optimal mechanical properties[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(1): 104–107.
- [77] Jin Yongzhong, Liu Ying, Wang Yankun, et al. Synthesis of ultrafine (Ti, W, Mo, V)(C, N)-Ni composite powders by low-energy milling and subsequent carbothermal reduction-nitridation reaction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486(1/2): L34–L36.
- [78] Pang Jia, Liu Ying, Ye Jinwen, et al. Microwave sintering of TiCN-based cermets prepared from electroless co-coated (Ti, W, Mo, V)CN powders[J]. Rare Metals, 2022, 41(12): 4209–4216.
- [79] Yu Haijun, Liu Ying, Ye Jinwen, et al. Effect of (Ti, W, Mo, V)(C, N) powder size on microstructure and properties of (Ti, W, Mo, V)(C, N)-based cermets[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 34: 57–60.
- [80] Wang Jun, Liu Ying, Zhang Ping, et al. Effect of VC and nano-TiC addition on the microstructure and properties of micrometer grade Ti(CN)-based cermets[J]. Materials & Design, 2009, 30(6): 2222–2226.
- [81] Gao J, Song J, Liang G, et al. Effects of HfC addition on microstructures and mechanical properties of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ -based and $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ -based ceramic tool materials[J]. Ceramics International, 2017, 43(17): 14945–14950.
- [82] Gao J, Song J, Lv M, et al. Microstructure and mechanical properties of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ -HfC cermet tool materials[J]. Ceramics International, 2018, 44(15): 17895–17904.
- [83] Yu H, Liu Y, Jin Y, et al. Effect of secondary carbides addition on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W, Mo, V)(C, N)-based cermets[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(5): 586–590.
- [84] Liu Y, Jin Y, Yu H, et al. Ultrafine (Ti, M)(C, N)-based cermets with optimal mechanical properties[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(1): 104–107.
- [85] Wang J, Liu Y, Ye J, et al. The fabrication of multicore structure cermets based on (Ti, W, Ta)CN and TiCN solid-solution powders[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017, 64: 294–300.
- [86] Xu Q, Zhao J, Ai X, et al. Effect of $\text{Mo}_2\text{C}/(\text{Mo}_2\text{C}+\text{WC})$ weight ratio on the microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermet tool materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 649: 885–890.

- [87] Yu H, Liu Y, Ye J, et al. Effect of (Ti, W, Mo, V)(C, N) powder size on microstructure and properties of (Ti, W, Mo, V)(C, N)-based cermets[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 34: 57–60.
- [88] Dong D, Yang W, Xiong H, et al. Ti(C, N)-based cermets with fine grains and uniformly dispersed binders: Effect of the Ni–Co based binders[J]. Ceramics International, 2020, 46(5): 6300–6310.
- [89] Xiong H, Chu S, Lei P, et al. Ti(C, N)-based cermets containing uniformly dispersed ultrafine rimless grains: Effect of VC additions on the microstructure and mechanical properties[J]. Ceramics International, 2020, 46(12): 19904–19911.
- [90] Xiong H, Wu Y, Gan X, et al. Strengthened Ti(C, N)-based cermets using high-energy ball-milled NiTiC binders: Microstructure and mechanical properties[J]. Ceramics International, 2018, 44(16): 19113–19122.
- [91] Xiong H W, Wu Y X, Li Z Y, et al. Comparison of Ti(C, N)-based cermets by vacuum and gas-pressure sintering: Microstructure and mechanical properties[J]. Ceramics International, 2018, 44(1): 805–813.
- [92] Li Y, Liu N, Zhang X, et al. Effect of Mo addition on the microstructure and mechanical properties of ultrafine grade TiC–TiN–WC–Mo₂C–Co cermets[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008, 26(3): 190–196.
- [93] Chen X, Xiong W, Yao Z, et al. Characterization of Ti-based solid solution cermets prepared by mechanically induced self-sustained reaction and subsequent pressureless sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 583: 523–529.
- [94] Xu Q, Ai X, Zhao J, et al. Comparison of Ti(C, N)-based cermets processed by hot-pressing sintering and conventional pressureless sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 619: 538–543.
- [95] Sun W, Zhang P, Li P, et al. Phase evolution, microstructure and properties of Y₂O₃-doped TiCN-based cermets[J]. Journal of Rare Earths, 2015, 33(8): 867–873.
- [96] Xiong H, Xie D, Chen J, et al. Ti(C, N)-based cermets with strengthened interfaces: Roles of secondary cubic carbides[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(3): 1582–1592.
- [97] Liu N, Chao S, Huang X. Effects of TiC/TiN addition on the microstructure and mechanical properties of ultrafine grade Ti(C, N)–Ni cermets[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(16): 3861–3870.
- [98] Xu Q, Ai X, Zhao J, et al. Effect of heating rate on the mechanical properties and microstructure of Ti(C, N)-based cermets[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 628: 281–287.
- [99] Rong P, Liu Y, Ye J, et al. Synthesis of (Ti, W, Mo, Ta, Cr)(C, N) solid solution powders by carbothermal reduction-nitridation in an open system[J]. Journal of Alloys and

Compounds, 2017, 718: 425–432.

- [100] Wang Jie, Liu Ying, Ye Jinwen, et al. The fabrication of multi-core structure cermets based on (Ti, W, Ta)CN and TiCN solid-solution powders[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017, 64: 294–300.
- [101] Chen Daoying, Liu Ying, Wang Renquan, et al. Sliding wear behaviour of Fe/316L/430–Ti(C, N) composites prepared via spark plasma sintering and subsequent heat treatment[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2021, 28(7): 1215–1223.
- [102] Li Xuejun, Liu Ying, Ye Jinwen, et al. Effect of carbon content on microstructure and wear resistance of Fe–Cr–C/TiCN composites by spark plasma sintering[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021(7): 2273–2280. [李学军, 刘颖, 叶金文, 等. 碳黑含量对放电等离子烧结 Fe–Cr–C/TiCN 复合材料组织和耐磨性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2021(7): 2273–2280.]
- [103] Li Dongting, Liu Ying, Liu Chang, et al. Interfacial strengthened strategy showing exceptional high strength and wear resistance in Ti₃AlC₂ solid lubricant[J]. Ceramics International, 2025, 51(3): 3432–3441.
- [104] Li Dongting, Liu Chang, Liu Ying, et al. Enhanced wear resistance and strength synergy in Ti₃AlC₂ MAX through *in-situ* synthesis of nano TiB₂ heterostructure[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2024, 125: 106904.

【校友简介】



刘颖, 四川大学二级教授, 博士生导师。担任天府邛海实验室(筹)主任、先进火工品技术国家级创新中心副主任、先进特种材料及制备加工新技术教育部重点实验室副主任, 兼任国务院学位委员会材料学科评议组成员、中国材料研究学会第八届理事会理事、中国机械工程学会第八届材料分会委员, 获国务院政府特殊津贴、“四川省天府青城计划”天府杰出科学家、四川省学术与技术带头人、宝钢优秀教师等荣誉。主要研究方向为稀有金属特种功能材料, 特别是专注稀土及钨钛等硼/碳化物功能材料研究及人才培养, 发展了高功效构型化热控成形理论与技术, 研发了纳米晶钕铁硼磁体、钨铁硼核屏蔽合金、钨/钛基硬质/宽温域自润滑材料, 并实现工程应用。主持完成国家重点研发计划、863计划、国家自然科学基金(区域联合重点项目等)等项目课题80余项; 发表SCI收录论文300余篇, 授权发明专利90余件。获行业、省部级及以上奖励12项, 其中, 以第一完成人获国家技术发明奖二等奖1项、国家科技进步奖二等奖1项和国家级教学成果奖一等奖1项。

Advances in the High-value Utilization of Rare-earth and Vanadium–Titanium Resources in the Panxi Region

CHEN Yungui¹, HUANG Wanxia², MAO Jian², JIN Na², LIU Ying^{2*}

(1. Institute of New Energy and Low-carbon Technology, Sichuan University, Chengdu 610207, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract:

Significance The Panxi region is one of China's most important strategic mineral resource bases, with abundant rare-earth resources and vanadium–titanium magnetite. These two resource systems are concentrated in the same region but differ in deposit types, mineral hosts, beneficiation routes, and downstream utilization. In vanadium–titanium magnetite, vanadium is mainly incorporated into titanomagnetite through isomorphic substitution, whereas titanium is primarily hosted in titanomagnetite and ilmenite; scandium and other dispersed elements occur in minerals such as clinopyroxene and ilmenite. By contrast, rare-earth resources in the Mianning–Dechang metallogenic belt are mainly hosted in bastnaesite and enriched in light rare-earth elements, particularly cerium, lanthanum, and neodymium. Bastnaesite commonly coexists with barite, fluorite, and calcite, complicating mineral liberation and separation. Therefore, the high-value utilization of Panxi resources requires differentiated mineral-processing routes, efficient recovery of associated elements, and close integration of resource characteristics with the composition, structure, and performance requirements of advanced materials.

Progress Recent research on rare-earth functional materials has focused on permanent magnets, hydrogen storage alloys, magnetocaloric materials, luminescent materials, and electromagnetic functional materials. In Nd–Fe–B permanent magnets, rapid solidification, nanocrystalline exchange coupling, grain refinement, and grain boundary regulation have been used to reduce the consumption of critical rare-earth elements while maintaining magnetic performance. However, increasing the substitution level of La and Ce generally decreases magnetocrystalline anisotropy, coercivity, remanence, and thermal stability. Future designs must therefore coordinate the substitution of abundant rare-earth elements with grain boundary phase control and long-term reliability.

Rare-earth hydrogen storage alloys provide another route for utilizing La- and Ce-rich resources. Neodymium-free alloy designs improve the utilization of abundant light rare-earth elements, while electrode engineering and conductive network construction enhance low-temperature electrochemical kinetics. Nickel powders with different particle sizes can improve charge transfer and low-temperature discharge performance. Remaining challenges include pulverization, corrosion, capacity decay, and deterioration of heat and mass transfer during repeated hydrogen absorption and desorption.

For magnetocaloric materials, Gd–Si–Ge and La–Fe–Si systems have been studied to balance magnetocaloric performance, transition temperature, raw material cost, processing time, brittleness, and device integration. Lower-purity gadolinium, elemental substitution, short-time high-temperature annealing, and controlled hydrogenation have been used to regulate phase transitions and Curie temperature. Composite forming, porous metallic substrates, and low-melting-point metallic binders have also improved machinability, thermal conductivity, and corrosion resistance. These studies show that magnetocaloric research is shifting from intrinsic property optimization toward integrated material–heat transfer–device design.

In rare-earth luminescent materials, wet chemical synthesis, particle size control, and surface coating have been used to reduce synthesis temperature, improve particle uniformity, and decrease interfacial optical losses. Silica modification of YAG:Ce phosphors can also enhance photoluminescence.

The high-value utilization of vanadium–titanium resources has expanded from conventional metallurgy to hydrogen storage alloys, electrochemical energy storage materials, smart oxides, MXenes, carbonitrides, hard materials, and high-temperature self-lubricating composites. Vanadium-based body-centered-cubic alloys possess high theoretical hydrogen storage capacities, but their applications are limited by the high cost of pure vanadium, surface oxidation, impurity sensitivity, pulverization, and insufficient low-temperature kinetics. Metallurgical vanadium-bearing feedstocks and multicomponent alloying with Ti, Cr, Fe, Mn, and Al provide effective routes for regulating lattice distortion, hydride stability, plateau pressure, and cycling behavior.

MXenes are promising for batteries, supercapacitors, electromagnetic shielding, and catalysis because of their high conductivity, layered structure, and tunable surface terminations. Conventional preparation techniques usually depend on costly MAX-phase precursors and corrosive fluorine-containing etchants, followed by complicated washing, intercalation, and delamination. One-step molten-salt and gas-phase synthesis routes have therefore been developed to shorten preparation cycles, reduce dependence on conventional etching, and improve phase purity. Remaining challenges include precise control of surface terminations, oxidation resistance, batch consistency, environmental safety, and continuous large-scale manufacturing.

Vanadium oxides exhibit tunable valence states and diverse crystal structures. In VO₂, aliovalent doping modifies carrier concentration, local V–V bonding, structural stability, and the semiconductor-to-metal transition, thereby lowering the phase transition temperature while retaining infrared modulation. In perovskite AVO₃ oxides, the A-site cation regulates vanadium valence, VO₆ octahedral configuration, electronic structure, and transport behavior. CaVO₃ demonstrates much higher electrical conductivity than rare-earth AVO₃ compounds, while its stable framework supports reversible lithium insertion with limited volume change. Fast-charging performance is therefore governed by the coupled effects of vanadium valence, electronic conductivity, lithium ion migration, and structural stability.

Titanium oxides can be modified through rare-earth doping, defect regulation, heterostructure construction, and surface functionalization to improve

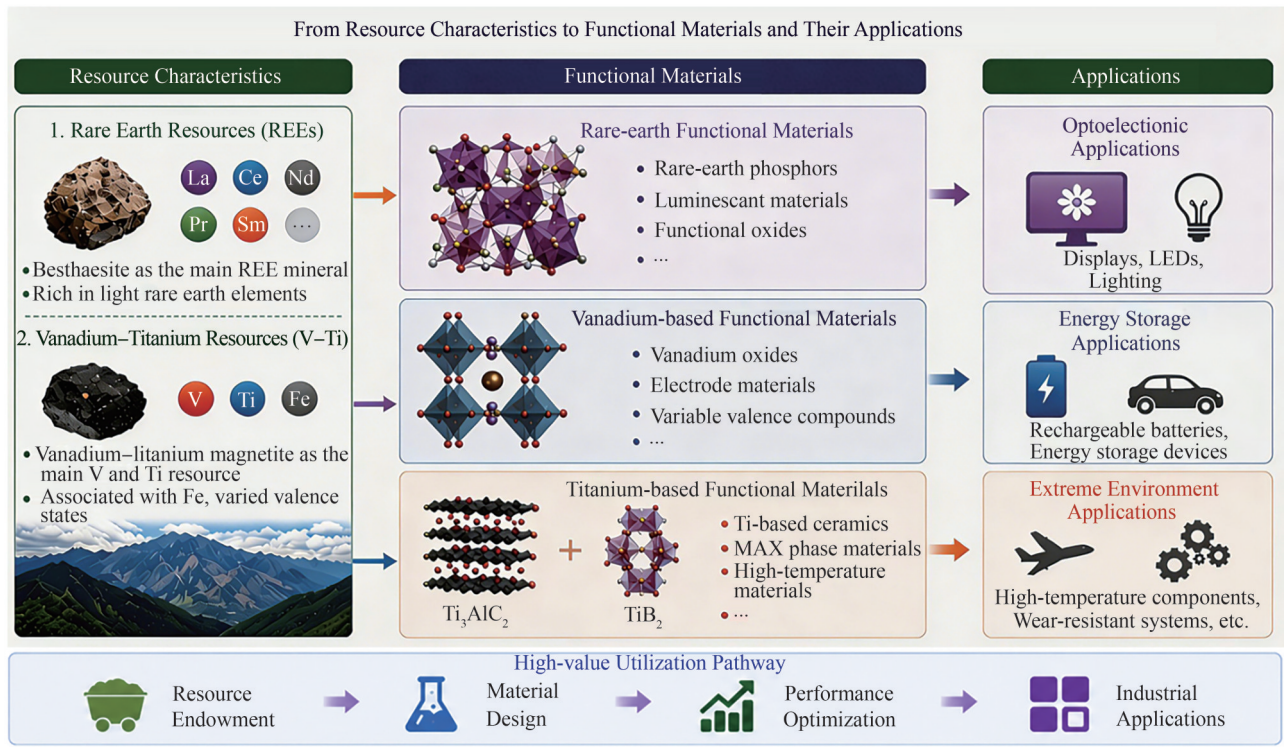
phase stability, light absorption, charge separation, and catalytic performance. Vanadium-titanium carbonitride powders and cermets have been developed through multicomponent solid-solution design and controlled carbothermal reduction-nitridation. The introduction of W, Mo, Cr, and V can regulate powder size, compositional uniformity, sinterability, grain growth, and interface structure. Core-rim regulation, secondary carbide addition, grain refinement, and multiphase hard-phase design have been used to improve the balance among hardness, transverse rupture strength, fracture toughness, and wear resistance.

For high-temperature tribological applications, nano-TiB₂ heterostructures have been incorporated into Ti₃AlC₂ matrices. TiB₂ particles increase density, refine grains, improve load-bearing capability, and suppress deformation and crack propagation. At intermediate temperatures, brittle oxide films may repeatedly form and spall, leading to abrasive, oxidative, and adhesive wear. At higher temperatures, TiB₂ oxidation produces B₂O₃, which combines with TiO₂, Al₂O₃, and SiO_x to form a relatively continuous tribofilm. The flow and wetting behavior of B₂O₃ help fill surface grooves and reduce direct contact, creating synergy between particle strengthening and semisolid oxide lubrication.

Conclusions and Prospects The utilization of Panxi rare-earth and vanadium-titanium resources is evolving from primary extraction and conventional alloy production toward compositionally controlled functional materials, key components, and engineering applications. Performance improvement increasingly depends on multiscale regulation spanning mineral occurrence and elemental separation to electronic structure, defects, grain boundaries, interfaces, phase transitions, and service-induced surface films. Future work should emphasize integrated resource-material design, efficient recovery of associated elements, reduced dependence on critical raw materials, environmentally friendly MXene synthesis, stable fast-charging oxide frameworks, low-oxygen carbonitride powders, and reliable performance under high-temperature, corrosive, cyclic, and thermally shock-intensive conditions. Advanced characterization, first-principles calculations, data-driven composition screening, process modeling, lifecycle evaluation, recycling, and industrial validation should be integrated to accelerate the transformation of Panxi resources into sustainable materials, technologies, and industrial advantages.

Key words: Panxi region; rare-earth resources; vanadium-titanium resources; functional materials; high-value utilization; strategic minerals; advanced materials

Graphical abstract:



(编辑 李轶楠)

引用格式: Chen Yungui,Huang Wanxia,Mao Jian,et al.Advances in the high-value utilization of rare-earth and vanadium-titanium resources in the Panxi region[J].Advanced Engineering Sciences,2026,58(5):262-279.[陈云贵,黄婉霞,毛健,等.攀西稀土、钒钛资源高值化利用进展[J].工程科学与技术,2026,58(5):262-279.]