

引文格式:臧国风. 稀土复合镍基锂电池正极材料制备及其电化学性能研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(3): 125-134.

ZANG Guofeng. Preparation and electrochemical performance research of rare earth composite nickel-based lithium battery cathode materials[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(3): 125-134.

稀土复合镍基锂电池正极材料制备及其电化学性能研究

臧国风

(广州工程技术职业学院 石油化工学院, 广东 广州 510900)

[摘 要] 为解决传统镍基正极材料在高能量密度应用中面临的结构稳定性差、循环性能衰减等问题, 本研究通过稀土元素复合改性提升其综合电化学性能。采用高氧压助熔反应法制备稀土复合镍基薄膜材料, 结合磁控溅射技术构建 Pt 电极, 并通过 X 射线衍射、电化学工作站等手段表征材料结构与性能。系统调控稀土元素(Nd、Sm、Eu)、衬底取向及氢化工艺参数, 重点研究材料的物相结构、电阻特性及电化学响应规律。结果表明, (110)取向的 NdNiO₃/LaAlO₃ 薄膜经氢化处理后, 室温基础电阻变化比达 15, 且在低温区间电阻显著降低; Pt 电极与 NdNiO₃/LaAlO₃ 形成低接触电阻率($2.081 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$), 有效保障电化学性能测试准确性。研究证实, 稀土元素可通过调控材料晶格完整性、优化锂离子传输通道、改善离子扩散动力学性能, 显著增强镍基正极材料的结构稳定性与电化学循环稳定性。研究成果明晰了稀土改性镍基正极材料的工艺优化逻辑与性能提升机理, 为高性能、长寿命锂电池正极材料的研发与工业化应用提供了重要的实验支撑与技术参考。

[关键词] 锂电池; 镍基正极材料; 稀土复合改性; 电化学性能; 稀土元素(Nd、Sm、Eu); 衬底取向; 氢化工艺

[中图分类号] TM912 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6103(2026)03-0125-10

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.03.013

0 引言

随着新能源汽车、储能电站等领域的快速发展, 高能量密度、长循环寿命的锂离子电池成为研究热点^[1]。正极材料作为锂电池的核心组成部分, 其性能直接决定电池的综合表现。镍基正极材料因具有高比容量和低成本优势, 被视为下一代动力电池的优选材料之一^[2]。但是, 在高镍化进程中, 材料面临严重的结构稳定性问题^[3]。充放电过程中晶格畸变导致体积膨胀, 表面副反应加剧使循环性能衰减, 且高镍材料的电子导电性与离子扩散系数较低, 限制了倍率性能提升^[4]。针对这些问题, 研究者

们通过元素掺杂、表面包覆、形貌调控等手段对镍基材料进行改性^[5]。其中, 稀土元素因其独特的 4f 电子构型和强氧键合能力, 在稳定材料结构方面展现出潜力^[6]。已有研究表明, La、Nd 等稀土元素掺杂可抑制镍基材料的相变, 减少过渡金属离子溶出, 但目前研究多集中于单一稀土元素的低剂量掺杂, 对稀土元素种类、掺杂量与材料结构-性能关系的系统研究不足, 且稀土掺杂对离子扩散路径与电子传导网络的调控机制尚未明确^[7]。因此, 深入探究稀土复合改性对镍基材料电化学性能的影响规律, 成为突破其性能瓶颈的关键。

在此背景下, 本研究以高镍镍基材料为基体, 选取多种稀土元素进行复合掺杂改性, 拟采用高温煅烧工艺制备稀土复合镍基正极材料, 旨在揭示稀土元素对镍基材料结构稳定性与离子/电子传输性能的调控机制, 优化制备工艺以获得高性能正极材

[收稿日期] 2025-11-28 [修订日期] 2026-01-04

[录用日期] 2026-01-05 [出版日期] 2026-06-01

[第一作者] 臧国风(1987—), 女, 广东广州人, 硕士研究生, 讲师, 主要研究方向为稀土材料、石油化工。

料。预期成果将为高镍镍基材料的改性设计提供理论依据与技术支撑,推动其在高能量密度锂电池中的实际应用。本研究的创新之处在于打破了单一衬底选择的局限,综合考虑 RENiO_3 (RE代表稀土元素Nd、Sm、Eu,下同)薄膜外延生长对晶格匹配度、化学稳定性及热兼容性的需求,保障了薄膜-衬底界面的结构稳定性,为高质量薄膜生长提供基础支撑。在 RENiO_3 薄膜改性方向,首次系统研究Nd、Sm、Eu三种稀土元素在高氧压助熔法下的掺杂改

性效应,突破了单一稀土元素低浓度掺杂,为研究多种稀土协同调控 RENiO_3 薄膜性能提供了新思路。

1 实验介绍

1.1 材料、试剂及设备

实验所用原材料、试剂均为分析纯及以上级别,无进一步提纯处理,具体材料名称、化学式、纯度及生产来源见表1。

表1 实验主要材料与试剂参数

Table 1 Main materials and reagent parameters for the experiment

材料/试剂名称	化学式	纯度	生产厂家
氧化钕	Nd_2O_3	99.99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氧化钐	Sm_2O_3	99.99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氧化铕	Eu_2O_3	99.99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氧化镍	NiO	99.95%	国药集团化学试剂有限公司
碳酸钠(助熔剂)	Na_2CO_3	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
铝酸镧单晶衬底	LaAlO_3	单晶级	合肥科晶材料技术有限公司
铂靶材	Pt	99.99%	北京中金研新材料科技有限公司
无水乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
丙酮	CH_3COCH_3	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化钠	NaCl	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
高纯氧气	O_2	99.999%	南京特种气体有限公司
高纯氩气	Ar	99.999%	南京特种气体有限公司
氮氢混合气体	N_2+H_2	99.999%	南京特种气体有限公司

实验所用去离子水为实验室自制,电阻率 $\geq 18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,满足薄膜制备与电化学测试的高纯实验要求。实验所用仪器设备型号、厂商及实验用途见表2。

所有设备实验前均完成校准调试,确保实验数据精准可靠。

1.2 实验方法

1.2.1 高氧压助熔反应法制备稀土改性镍基钙钛矿薄膜

RENiO_3 薄膜作为一类典型的稀土过渡金属氧化物功能材料,其电学、磁学性能与晶体结构、化学计量比密切相关^[8]。高氧压助熔反应法凭借对反应氛围与界面扩散的精准调控,成为制备高质量 RENiO_3 薄膜的有效手段^[9,10]。研究采用高氧压助熔反应法制备Nd、Sm、Eu三种稀土改性 RENiO_3 钙钛矿薄膜,所有薄膜样品制备工艺体系统一,通过精准调控氧压、温度、保温时间及衬底取向,具体制备

流程如下。

根据 RENiO_3 薄膜的外延生长需求,研究选用晶格匹配度较高的单晶衬底,尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$,表面经单抛处理以保证平整度。衬底预处理采用三步清洗法,依次在去离子水、无水乙醇、丙酮中超声清洗 $15 \sim 20 \text{ min}$,去除表面油污与杂质,随后在氮气氛围中吹干,备用。

实验以对应稀土氧化物与氧化镍为核心反应前驱体,实现稀土元素定向掺杂改性,精准合成目标稀土镍酸盐薄膜。其中,制备 NdNiO_3 薄膜选用 Nd_2O_3 与 NiO 为前驱体,制备 SmNiO_3 薄膜选用 Sm_2O_3 与 NiO 为前驱体,制备 EuNiO_3 薄膜选用 Eu_2O_3 与 NiO 为前驱体;所有原料均严格按照稀土元素与镍元素摩尔比 $\text{RE}:\text{Ni}=1:1$ 的钙钛矿化学计量比精准称量,保障产物成分均匀、化学配比准确。实验选用 Na_2CO_3 作为高温助熔剂,固定助熔剂与前驱体粉体的质量比为 $1:2$,该助熔剂熔点为 851°C ,高温条件

表2 实验主要仪器设备参数及用途

Table 2 Main parameters and functions of the experimental instruments and equipment

设备名称	设备型号	生产厂商	主要实验用途
高温高压管式炉	GSL-1100X-HP	合肥科晶材料技术有限公司	提供高温高压反应氛围,用于稀土复合镍基RENiO ₃ 薄膜的高温合成制备
超声波清洗机	SB-5200DTD	宁波新芝生物科技股份有限公司	清洗衬底表面油污、杂质及薄膜表面残留助熔剂,保障样品洁净度
精密电子天平	FA2004	上海良平仪器仪表有限公司	精准称量实验前驱体粉体、助熔剂等试剂,保证化学计量比准确
恒温干燥箱	DHG-9070A	上海一恒科学仪器有限公司	干燥清洗后的薄膜样品,去除表面残留水分与有机溶剂
台式匀胶机	KW-4A	中国科学院微电子研究所	实现前驱体溶液在衬底表面均匀旋涂,制备均匀前驱体湿膜
磁控溅射镀膜仪	JGP-450	沈阳科友真空技术有限公司	在RENiO ₃ 薄膜表面沉积制备均匀、高结合力Pt电极
X射线衍射仪	D8 Advance	德国布鲁克公司	表征薄膜样品物相结构、晶体取向及晶格完整性,完成XRD测试与精修
电子束曝光系统	EBPG5000	德国海德堡仪器公司	实现薄膜器件微纳结构精准加工,完成电极图案化制备
四探针测试仪	TS8	苏州同创电子有限公司	测试薄膜样品室温电阻率、接触电阻等电学参数
高温电阻率测定仪	CTA-2000	北京恒久实验设备有限公司	精准调控高温环境,测试薄膜高温电阻及阻温特性
半导体特性分析仪	Keithley 4200	美国吉时利仪器公司	测试氢化处理前后薄膜电阻变化及电学输运特性
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司	开展电化学阻抗、恒电位测试,评估材料电化学性能

下可形成均匀稳定的离子熔体,有效降低固相反应活化能,加速前驱体颗粒界面扩散,促进稀土离子与镍离子的充分键合反应。将配比完成的混合粉体置于玛瑙研钵中持续研磨 30 min,直至粉体质地细腻、色泽均匀、无颗粒团聚现象,确保前驱体原料混合均匀。

将盛放混合粉体的坩埚平稳放置于高温高压管式炉的炉管内部,密封反应腔体后,通入高纯度氧气彻底置换炉内空气,规避空气组分对薄膜合成的干扰。采用电阻丝程序升温方式,统一设置升降温速率为 5~10℃/min,升温至 900℃以上(高于助熔剂熔点),恒温保温 2~6 h,保证固相反应充分进行;结合钙钛矿薄膜合成需求调控初始氧压,炉管内实际氧压随温度动态调控,压力稳定在 1~10 MPa 区间,高氧压环境可有效抑制薄膜生长过程中氧空位的生成,保障RENiO₃钙钛矿结构的完整性。

高温高压固相反应完成后,以 5℃/min 的匀速降温速率冷却至室温,取出衬底样品。将冷却后的样品置于去离子水中超声清洗 30 min,充分溶解并脱离样品表面残留的 Na₂CO₃助熔剂及未反应的粉体杂质,随后用无水乙醇冲洗 2 次,彻底清除表面残留水分与水溶性杂质,最后将样品置于 80℃恒温烘箱中干燥 2 h,完全去除残余溶剂,最终获得结晶质量高、杂质含量低、界面附着性良好的NdNiO₃、SmNiO₃、EuNiO₃稀土改性镍基钙钛矿薄膜。

1.2.2 RENiO₃薄膜衬底选择

RENiO₃薄膜外延生长质量、晶体结构完整性及电学性能均与衬底的选择密切相关。因此,衬底的合理选择是制备高质量RENiO₃薄膜的前提。综合考量晶格匹配度、化学稳定性及热兼容性,实验最终选用铝酸镧晶体(LaAlO₃, LAO)作为主要衬底材料。LAO的晶格常数与NdNiO₃等轻稀土镍酸盐的晶格参数接近,晶格失配度可控制在 1% 以内;同时,LAO具有良好的化学惰性,在高温高压等薄膜制备条件下不易与RENiO₃发生互扩散反应,可保证界面的化学稳定性。为进一步探究晶体取向对RENiO₃薄膜生长特性的调控作用,实验采用了不同取向的LAO衬底。衬底材料参数见表3。

表3 衬底材料参数

Table 3 Substrate material parameters

衬底材料	尺寸	晶体取向
LaAlO ₃	10 mm×10 mm×0.5 mm 单抛	(001)/(001)
LaAlO ₃	10 mm×10 mm×0.5 mm 单抛	(111)/(110)
LaAlO ₃	10 mm×10 mm×0.5 mm 单抛	(110)/(100)

本研究利用匀胶机进行前驱体溶液的旋涂操作,将预处理后的LAO衬底分别固定在匀胶机的吸盘上,按照设定的程序依次滴加LaAlO₃前驱体溶液。通过优化旋涂参数,使前驱体溶液在LAO(001)、LAO(111)和LAO(110)衬底表面均匀铺展并形成湿膜。旋涂过程中,通过控制转速梯度实现溶

液的均匀分布,避免边缘效应导致的薄膜厚度不均。旋涂完成后,得到分别生长在三种不同取向 LAO 衬底上的 LaAlO_3 湿膜。

1.3 磁控溅射制备电极

研究采用磁控溅射技术在 RENiO_3 薄膜表面制备 Pt 电极,该技术凭借沉积速率精确可控、薄膜厚度均匀性高及界面结合力强等优势,可有效保障电极与薄膜间的欧姆接触性能^[11]。以 NdNiO_3 薄膜为例,其 Pt 电极的磁控溅射制备原理如图 1 所示。

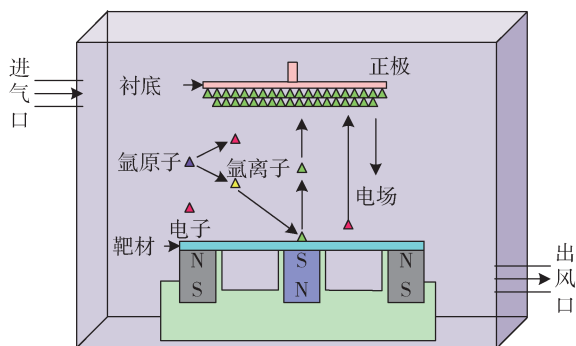


图1 磁控溅射示意图

Fig. 1 Schematic diagram of magnetron sputtering

由图 1 可知,将 NdNiO_3 薄膜固定于基底并放入真空室,先经机械泵抽至气压低于 5 Pa,再用分子泵抽至低于 1×10^{-4} Pa 以保纯度;通入氩气调气压至 0.4 Pa,施加高压使氩气电离形成等离子体,通过控制溅射时间和功率调控 Pt 膜厚度与速率;完成后关电源、气源,充氮气至常压,取出 NdNiO_3 薄膜样品。

1.4 RENiO_3 薄膜材料的表征方法

1.4.1 X 射线衍射技术

X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 技术是表征晶体材料结构的核心手段,当入射 X 射线照射到晶体表面时,晶体内部规则排列的原子会对 X 射线产生相干散射,散射波在特定方向上因相位叠加形成加强信号线^[12]。这一现象的发生需满足布拉格定律,其数学表达式见式(1)。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

式中: d 表示为晶体的晶面间距, nm; θ 表示为 X 射线的入射角,°,且衍射角与入射角数值相等; λ 表示为入射 X 射线的波长, nm; n 为衍射级数(无量纲,正整数)^[13]。

本研究采用型号为 D8 Advance 的 X 射线衍射仪,扫描范围为 $10 \sim 80^\circ$,扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$,管压

40 kV,管流 40 mA;测试前对 RENiO_3 薄膜样品进行表面清洁,确保无杂质干扰衍射信号。

1.4.2 电子束曝光技术

为实现 RENiO_3 薄膜器件的微纳结构精准加工,研究采用电子束曝光 (Electron Beam Lithography, EBL) 技术。EBL 主要工艺流程如图 2 所示。

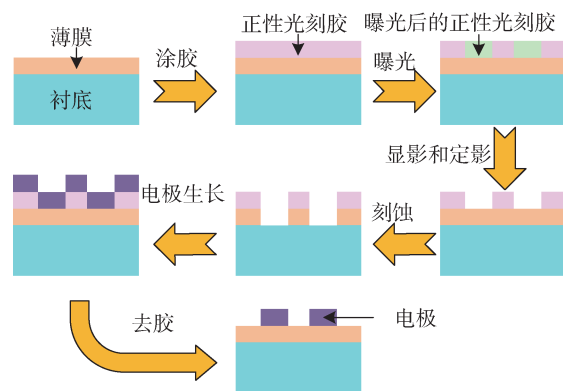


图2 EBL 工艺流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of EBL process flow

由图 2 可知,在流程开始前,需要先对衬底进行预处理,随后在洁净的衬底表面均匀涂覆一层光刻胶;然后,在涂胶后的衬底上,利用聚焦的电子束按照预设的图案设计对光刻胶进行选择性的曝光。电子束与光刻胶发生相互作用,通过能量传递引发光刻胶分子的化学变化,从而在胶层内部形成不可见的潜像图案。采用特定的显影液对曝光后的衬底进行处理,通过溶解未曝光区域(正胶)或已曝光区域(负胶)的光刻胶,将潜像图案转化为可见的三维胶层结构。以显影后的光刻胶图案作为掩模,利用干法刻蚀或湿法刻蚀技术对衬底材料进行选择性的腐蚀^[14]。在刻蚀形成的微纳结构表面,通过蒸镀、溅射、电镀或化学气相沉积等方法生长电极材料。采用高温氧化等方式去除剩余的光刻胶掩模,最终得到完整的器件结构。

1.5 RENiO_3 薄膜性能测试方法

1.5.1 RENiO_3 薄膜电阻测量

在 RENiO_3 薄膜的性能研究中,电阻特性是反映其电学行为的关键参数。针对 RENiO_3 薄膜电阻的测量,目前常用的探针技术主要有两探针法和四探针法等。由于温度对 RENiO_3 薄膜的电学性能存在显著影响,为全面探究其电阻特性,本研究依据测试环境温度的差异,采用了两种测量方案。一是

室温电阻测量,该测量在室温环境下进行,选用TS8型四探针测试仪作为测量仪器。二是高温电阻测量,此测量借助高温电阻率测定仪(Constant Temperature Anemometry, CTA)完成。CTA具备精确控制高温环境的能力,可在设定的高温区间内对 RENiO_3 薄膜进行电阻测试^[15]。CTA腔体内部测试结构如图3所示。

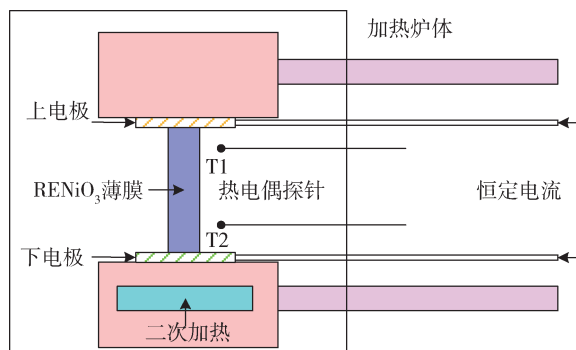


图3 CTA腔体内部测试结构

Fig. 3 Internal test structure diagram of the CTA cavity

由图3可知,加热炉体是整个测试系统的加热部分,用于控制测试环境的温度。上下电极组成电流施加单元,用于向 RENiO_3 薄膜两端施加恒定电流。当恒定电流通过样品时, RENiO_3 薄膜内部产生均匀的焦耳热,通过监测其在热传导过程中的温度分布及变化规律,可实现导热系数等热学参数的计算。热电偶探头是温度测量的关键元件,用于实时监测样品在电流加载过程中的温度变化。两个温度测量点(T_1 、 T_2)分别对应样品不同位置的温度,通过采集两点间的温差及由此产生的热电势差,为导热性能计算提供直接的温度梯度数据。恒定电流源通过上、下电极向样品输出稳定电流,其电流大小可根据 RENiO_3 薄膜电阻及测试需求调节。二级加热为辅助温控单元,用于在主加热炉体的基础上进一步调控样品局部区域的温度梯度,或补偿环境热损失对温差测量的影响。

1.5.2 电化学性能测试

为系统评估目标材料的电化学行为,本研究采用标准三电极体系开展测试,以保障实验数据的准确性、可重复性及科学性。电化学测试示意图如图4所示。

由图4可知,电化学测试采用三电极体系,工作

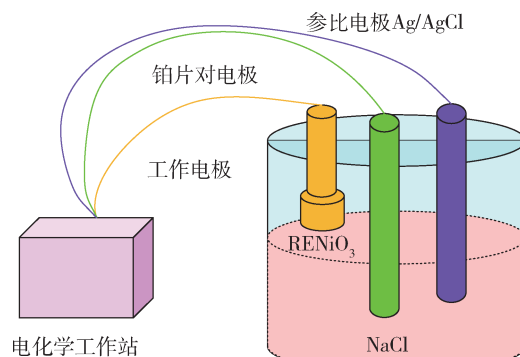


图4 电化学测试示意图

Fig. 4 Schematic diagram of electrochemical testing

电极为 RENiO_3 薄膜,对电极为惰性Pt片,参比电极为 Ag/AgCl 电极,均浸入浓度为 0.6 mol/L 的 NaCl 电解质中。工作电极通过银浆与T型导线连接,非活性区域以环氧树脂密封,仅暴露有效测试区以避免干扰^[16]。测试前电解质经氮气脱气 30 min ,实验在室温($25 \pm 1^\circ\text{C}$)、避光条件下进行。采用CHI660E工作站,恒电位模式施加 $+0.5 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)偏压,单次持续 30 s ,循环3次;同步测试电化学阻抗谱。数据经 iR 补偿后用Origin 2021分析,每组重复3次以确保可靠性。

2 结果与讨论

2.1 RENiO_3 材料的性能分析

为探究稀土元素种类对 RENiO_3 材料电化学性能的调控规律,研究测试了其电阻率与温度敏感参数 B 值的关联特性,并对比分析了 PrNiO_3 、 NdNiO_3 、 SmNiO_3 三种块体样品的室温电阻率,结果如图5所示。

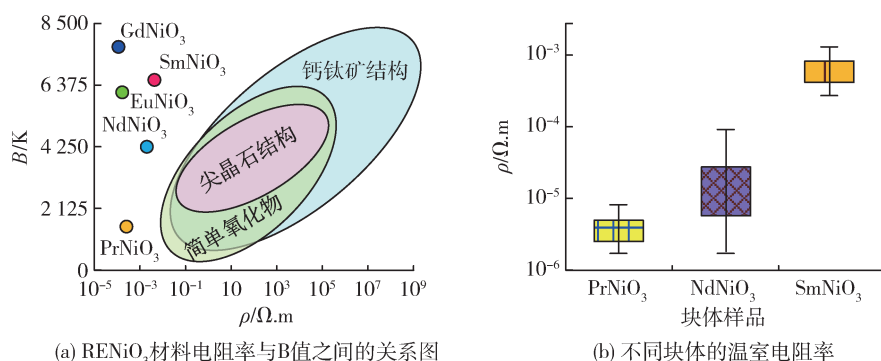
图5(a)为 RENiO_3 材料电阻率与 B 值之间的关系图,由图5(a)可知, RENiO_3 系列材料的 B 值显著高于传统NTC热敏电阻,其中 SmNiO_3 的 B 值可达约 6500 K ,表明其具有更优异的温度敏感特性。这源于 Sm^{3+} 的电子构型更易通过温度变化引发载流子浓度波动,增强温度敏感特性。不同稀土组分,室温电阻率与 B 值同向变化,如图5(b)不同块体的温室电阻率所示。 PrNiO_3 的室温电阻率处于 $10^{-6} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ 范围; NdNiO_3 的室温电阻率分布范围较宽,为 $10^{-6} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$;而 SmNiO_3 的室温电阻率则集中在 $10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ 附近。造成这一差异的关键原因在于 Nd^{3+} 的离子半径介于 Pr^{3+} 与 Sm^{3+} 之间,晶格畸

变、轨道杂化程度介于两者之间,其与 Ni^{3+} 的电荷平衡体系更易受制备过程中应力、氧分压、晶向等因素的影响,使其室温跨金属/半导体两种输运态,因此室温电阻率跨度较大。

综合分析图5可知, ReNiO_3 材料的电阻率与 B 值呈现明显的正相关规律, SmNiO_3 高电阻率匹配高 B 值的性能特征,充分说明其在具备合适阻温特性的同时,拥有优异的温度检测灵敏度。而 NdNiO_3 特殊的电学性能离散特征,源于 Nd^{3+} 特殊的离子结构特性: Nd^{3+} 离子半径介于 Pr^{3+} 与 Sm^{3+} 之间,

与 Ni^{3+} 构筑的晶格电荷平衡体系稳定性较弱,极易受多种因素影响,造成其室温电阻率分布范围宽泛,这一结构特性也使其 B 值稳定性弱于 PrNiO_3 与 SmNiO_3 两种材料。

为进一步明确不同金属电极与 NdNiO_3 薄膜间的接触特性对电荷传输性能的影响,研究采用传输线模型两端法测试Co、Ru、Pt、Cu四种金属电极与 NdNiO_3 薄膜的界面电学特性,记录不同电极间距 d 下总电阻 R_T 变化,通过线性拟合提取比接触电阻 ρ_c ,结果如图6所示。

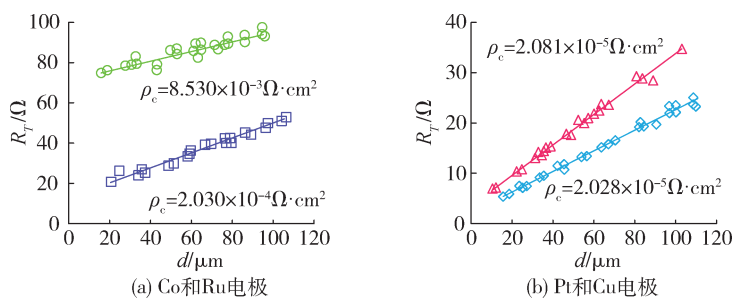


(a) RENiO_3 材料电阻率与 B 值之间的关系图

(b) 不同块体的温室电阻率

图5 电阻率与 B 值之间的关系图和不同块体的温室电阻率

Fig. 5 The relationship graph between resistivity and B value and the greenhouse resistivity of different blocks



(a) Co和Ru电极

(b) Pt和Cu电极

图6 传输线器件两端法测量电阻 R_T 随不同电极间距 d 的变化关系

Fig. 6 The variation relationship of resistance R_T with different electrode spacings d measured by the two-terminal method of transmission line devices

图6(a)为Co/ NdNiO_3 和Ru/ NdNiO_3 材料不同电极间距 d 下的接触电阻 R_T 变化关系图。由图6(a)可知,Co、Ru电极体系的 R_T 均随电极间距 d 线性增大;经拟合计算,Co/ NdNiO_3 的 ρ_c 值为 $8.530 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$,Ru/ NdNiO_3 的 ρ_c 值低至 $2.030 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这一差异源于Ru的功函数与 NdNiO_3 的费米能级匹配度更高,可有效降低金属-薄膜界面的电荷注入势垒,最终形成更优的欧姆接触,减少电荷传输过程中的界面损耗。图6(b)为Pt/ NdNiO_3 和Cu/ NdNiO_3 材料不同电极间距 d 下的接触电阻 R_T 变化关系图,由图6

(b)可知,Pt、Cu电极同样表现出 R_T 随 d 线性上升的规律,拟合得到Pt/ NdNiO_3 和Cu/ NdNiO_3 的 ρ_c 值分别为 $2.081 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $2.028 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$,两者处于同一数量级,且均低于Co、Ru电极与 NdNiO_3 形成的接触电阻率,说明Pt和Cu更适合作为 NdNiO_3 器件的低阻电极材料。其核心原因在于Pt、Cu的电子逸出功与 NdNiO_3 的电子亲和能匹配性更优,且两种金属在薄膜表面沉积后不易形成氧化层,可最大程度减少界面电荷散射,进一步降低接触电阻。综合分析可知,不同金属电极与 NdNiO_3 之间的接触电阻

率存在明显差异,这一结果为NdNiO₃薄膜器件的电极材料选型提供了关键实验依据。

2.2 RENiO₃薄膜的物相结构表征

研究采用高压助熔反应法在衬底上制备RENiO₃薄膜,并通过XRD及Rietveld精修对其物相结构进行系统分析,结果如图7所示。

图7(a)为NdNiO₃薄膜的XRD图谱及精修结果,所有衍射峰均与钙钛矿结构的特征峰精确匹配,未发现前驱体残留或其他杂质相的衍射信号,表明高压助熔反应法可成功制备纯相NdNiO₃薄膜,且轻稀土元素Nd形成的镍酸盐薄膜具有典型的钙钛矿晶体结构。图7(b)为SmNiO₃薄膜的XRD图谱及精修结果,其衍射峰同样呈现钙钛矿结构特征,但Rietveld精修的拟合误差显著大于NdNiO₃薄膜,这一现象与Sm³⁺离子半径小于Nd³⁺导致的晶格畸变程度增加相关,晶格应力的积累使衍射峰位偏移与峰形展宽更明显。图7(c)为EuNiO₃薄膜的XRD图谱及精修结果,在 $2\theta=33.5^\circ$ 附近出现微弱的宽化峰,结合Rietveld精修的残余峰分析,推测为Eu³⁺与衬底La³⁺发生轻微互扩散形成的La_{1-x}Eu_xAlO₃固溶体,这一互扩散现象进一步加剧了EuNiO₃薄膜的结构不完整性。总体而言,中稀土元素(Sm、Eu)

形成的镍酸盐薄膜均以钙钛矿结构为主相,但其物相纯度与晶格完整性随稀土离子半径减小呈现一定程度的下降趋势。

2.3 RENiO₃薄膜电化学性能测试

为探究NdNiO₃/LaAlO₃薄膜在氢化过程中的电化学性能演变规律,研究重点监测了不同条件下制备的样品在氢化实验循环前后的室温基础电阻变化。将NdNiO₃/LaAlO₃薄膜件置于90% N₂+10% H₂混合气氛中,气体纯度均为99.999%,流量控制为50 sccm,以10°C/min的速率加热至100°C,保温30 min后,再以10°C/min的速率降至室温。随后,在室温条件下,采用Keithley 4200半导体特性分析仪,通过两探针法测量NdNiO₃/LaAlO₃薄膜的电阻变化(R_H/R_0), R_H 为器件在上述氢气氛围处理后的室温电阻, R_0 为在氢化处理前室温空气氛围下的初始电阻。(001)、(111)、(110)三组取向样品经过标准氢化循环处理后的室温基础电阻对比结果如图8所示。

图8(a)为NdNiO₃/LaAlO₃薄膜室温基础电阻对比图,在(110)取向中,NdNiO₃/LaAlO₃薄膜在氢化后的室温基础电阻变化 R_H/R_0 最大,约为15。图8(b)为SmNiO₃/LaAlO₃薄膜室温基础电阻对比图,在(110)取向中,SmNiO₃/LaAlO₃薄膜在氢化后的室温

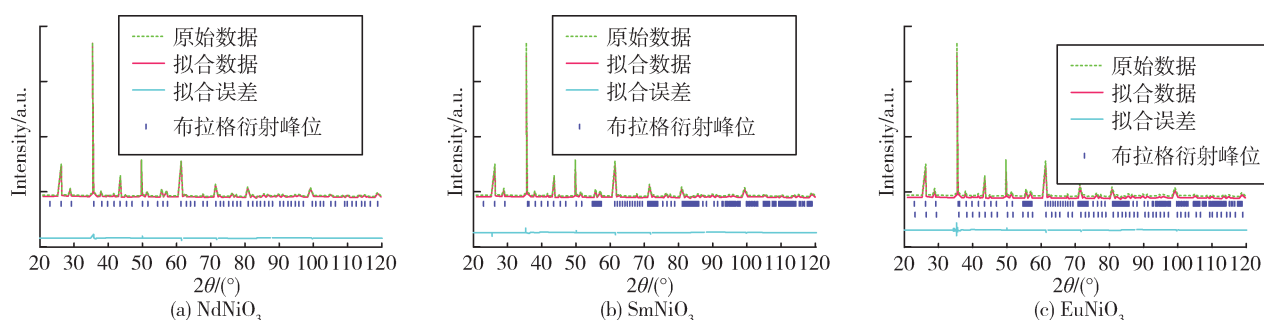


图7 XRD和Rietveld精修对其物相结构

Fig. 7 The phase structure was refined by XRD and Rietveld

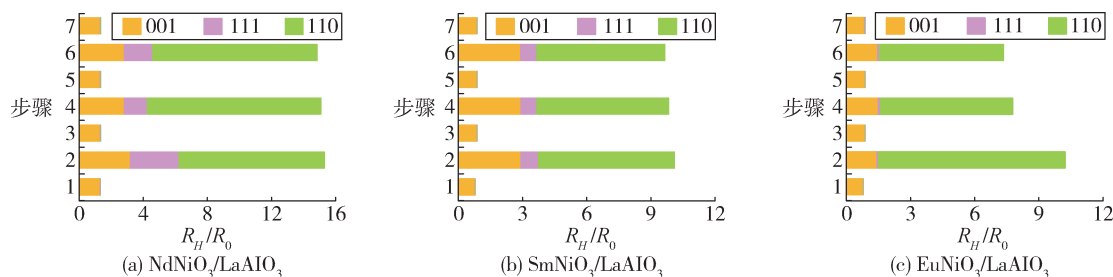


图8 室温基础电阻对比结果

Fig. 8 Comparison results of the basic resistance at room temperature

基础电阻变化峰值约为 10。图 8(c) 为 $\text{EuNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 薄膜室温基础电阻对比图, (111) 取向仅存在极窄的电阻增幅区间, 氢化敏感性小幅提升; (001) 取向几乎无氢化电阻变化, 而 (110) 取向依旧为该体系中氢化响应最强的晶向, R_{H}/R_0 峰值约为 10。由此可知, 在相同测试条件下, $\text{RENiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 薄膜的氢化感应电阻变化呈现显著的稀土元素依赖性与取向各向异性, 对于 Nd^{3+} 和 Sm^{3+} 掺杂体系, (110) 取向薄膜的氢化敏感性显著高于其他取向; 而 EuNiO_3 体系中, 虽同样以 (110) 取向响应最强, 但 (001) 晶向几乎无氢化电阻变化, (111) 取向仅呈现微弱中间响应, 这一差异可归因于稀土离子半径差异引发的薄膜晶格畸变、氧空位浓度与表面氢吸附活性位点分布不同导致。

图 9(a) 为室温基础电阻变化比, 由图 9(a) 可知, (110) 取向的 $\text{NdNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 薄膜表现出最大的电阻变化比, 其值约为 15; 而相同取向的 $\text{SmNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 与 $\text{EuNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 薄膜的电阻变化比相近, 分

别为 10.03 和 10.38, 显著低于 Nd 基样品。由于 $\text{EuNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 的室温基础电阻变化比在两个晶体取向氢化相对较弱, 因此选取了 $\text{NdNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 薄膜和 $\text{SmNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 两体系进行对比。图 9(b) 为 $\text{NdNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 薄膜和 $\text{SmNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 薄膜的热激活能, 由图 9(b) 可知, $\text{NdNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 薄膜的热激活能呈现取向依赖性, (001) 取向时最小 (0.015 eV), (110) 取向时最大 (0.029 eV); $\text{SmNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 薄膜表现出不同的变化规律, 其热激活能在 (111) 取向时最低 (0.142 eV), (110) 取向时最高 (0.178 eV)。图 9(c) 为不同取向的薄膜电阻变化与热激活能关系图, 由图 9(c) 可知, 在外加电场诱导的氢化过程中, 较高的热激活能增强了电子填充至特定轨道后的稳定性, 从而有利于提升薄膜氢化后的电阻变化幅度。为探究氢化实验历史对 $\text{NdNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 薄膜阻温特性的影响, 实验测试了 (001)、(111)、(110) 三种取向样品在 10 次氢化循环前后的电阻-温度 ($R-T$) 曲线, 结果如图 10 所示。

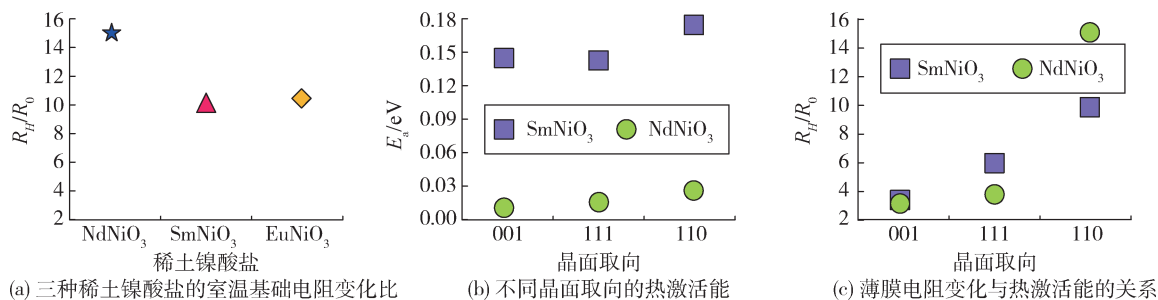


图 9 室温基础电阻变化比与热激活能

Fig. 9 The ratio of basic resistance change at room temperature to thermal activation energy

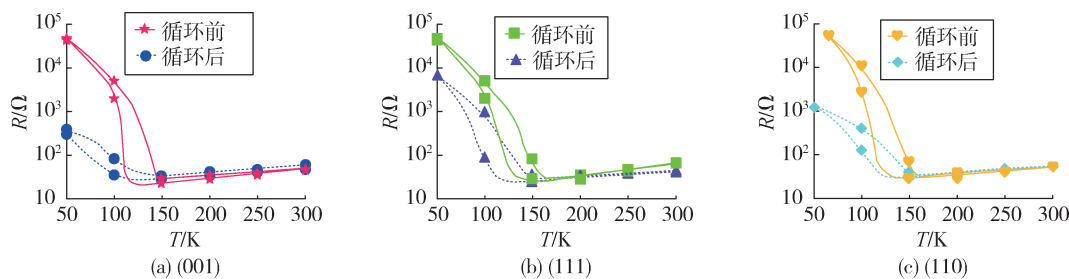


图 10 薄膜在 10 次氢化循环前后的 $R-T$ 曲线

Fig. 10 The $R-T$ curves of the thin film before and after 10 hydrogenation cycles

图 10(a) 为 (001) 取向 $\text{NdNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 薄膜的 $R-T$ 曲线, 在低温区间 ($50 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$), 经过氢化循环后的薄膜电阻显著低于循环前。图 10(b) 为 (111) 取向 $\text{NdNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 薄膜的 $R-T$ 曲线, (111) 取向 $\text{NdNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 薄膜的电阻在温度约 150 K

时出现最小值, 呈现典型的金属-绝缘体转变特征。图 10(c) 为 (110) 取向 $\text{NdNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ 薄膜的 $R-T$ 曲线, (110) 取向薄膜在低温区间的电阻经氢化循环后明显降低, 电阻随温度的变化趋势未发生显著改变。综合三种取向的实验结果可知, $\text{NdNiO}_3/\text{LaAlO}_3$

LaAlO₃薄膜在经历氢化循环后,其低温区电阻均显著低于循环前,且这种规律不受晶体取向的影响。此现象表明,氢化处理通过引入氢原子掺杂或调控晶格结构等方式,有效降低了薄膜的低温电阻,从而对其电输运特性产生了可调控的影响。

3 结论

为解决传统镍基锂电池正极材料在高能量密度应用中面临的结构稳定性差、循环性能衰减等核心问题,研究采用高氧压助熔反应法制备RENiO₃镍基薄膜材料,结合磁控溅射技术构建Pt电极,并利用XRD、电化学工作站等手段,系统分析稀土种类、衬底取向、氢化工艺对材料物相结构、电阻特性及电化学性能的影响,得到以下主要结论。

1)采用高氧压助熔反应法可成功制备具有钙钛矿主相结构的稀土复合镍基薄膜材料,其中NdNiO₃薄膜的物相纯度与晶格完整性最优。

2)稀土元素种类与衬底取向对材料电化学性能存在显著调控作用,(110)取向的NdNiO₃/LaAlO₃薄膜表现出最优的氢化感应电阻变化特性。

3)磁控溅射制备的Pt电极与稀土复合镍基薄膜形成低接触电阻界面($\rho_c \approx 2.08 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$),为电化学性能测试提供可靠电极体系。

4)稀土元素通过抑制晶格畸变、优化离子扩散路径及提升结构稳定性,显著改善镍基材料的电化学响应规律与温度敏感特性。其中Nd改性样品热激活能调控范围可达0.015~0.029 eV,相较Sm、Eu改性体系有效降低界面电荷传输势垒,大幅优化离子扩散动力学性能;其(110)取向薄膜氢化电阻变化比可达15,远高于SmNiO₃(10.03)与EuNiO₃(10.38),低温区间电阻显著降低,温敏响应精度与电化学可逆性大幅提升。

本研究主要在模型化水溶液电解质体系中对RENiO₃薄膜进行了电化学性能评估,虽有助于理解其本征界面行为,但与实际锂离子电池中常用的非水有机电解质在传输机制与界面反应方面存在差异,因此在直接推断其实际电池性能方面存在一定局限。未来工作将重点考察RENiO₃材料在不同电解质体系中的电化学性能与界面演化行为,并进一步探索其在全电池配置中的长周期循环稳定性与容量保持机制,以推动其向实用化方向发展。

[参考文献]

- [1] 张琦,张乾,师晓梦,等. 稀土溴化物固态电解质材料在全固态电池中的应用研究进展[J]. 应用化学, 2022, 39(4): 585-598. ZHANG Qi, ZHANG Qian, SHI Xiaomeng, et al. Research progress of rare earth bromides based solid electrolytes for all-solid-state batteries[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2022, 39(4): 585-598.
- [2] YE H, HUA E D, XU F, et al. Sr-doping-modulated metal-insulator transition in NdNiO₃ epitaxial films [J]. Chinese Physics Letters, 2024, 41(11): 87-94.
- [3] 何晶晶,李勇,段建国,等. 单晶高镍三元正极材料研究进展[J]. 有色设备, 2023, 37(1): 124-131. HE Jingjing, LI Yong, DUAN Jianguo, et al. Research progress of single crystal Ni-rich ternary cathode material [J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2023, 37(1): 124-131.
- [4] YIN Y, WU M, DING X, et al. Electron microscopy and spectroscopy investigation of atomic, electronic, and phonon structures of NdNiO₂/SrTiO₃ Interface [J]. Chinese Physics Letters, 2025, 42(4): 87-92.
- [5] 张忠科,纪宝成,陈荣耀,等. 稀土元素钇对Inconel 625高温合金等离子弧焊接接头组织与性能影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2025, 54(5): 1283-1290. ZHANG Zhongke, JI Baocheng, CHEN Rongyao, et al. Effect of rare earth element yttrium on microstructure and properties of plasma arc welding joints of Inconel 625 superalloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2025, 54(5): 1283-1290.
- [6] 唐钱,刘纪德,张辉,等. 含稀土元素镍基高温合金熔体与Al₂O₃陶瓷坩埚界面反应研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2025, 54(5): 1317-1327. TANG Qian, LIU Jide, ZHANG Hui, et al. Study on interface reaction between nickel-based superalloy melt containing rare earth elements and Al₂O₃ ceramic crucible [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2025, 54(5): 1317-1327.
- [7] RYKKJE L, NILSEN O, SØNSTEBY H H. Growth characteristics and electronic properties of epitaxial NdNiO₃ thin films by atomic layer deposition [J]. ACS Applied Electronic Materials, 2025, 7(6): 2466-2475.
- [8] 周轩弛,焦勇杰. 亚稳相钙钛矿稀土镍酸盐薄膜材料的可控生长与电子相变性质[J]. 物理学报, 2024, 73(19): 274-283. ZHOU Xuanchi, JIAO Yongjie. Controllable growth and electronic phase transitions for metastable perovskite rare-earth nickelate films [J]. Acta Physica Sinica, 2024, 73(19): 274-283.
- [9] 邱永松,李丽. 锂离子电池双层四元无钴镍基单晶正极材料的制备及其性能[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(4): 135-141. QIU Yongsong, LI Li. Preparation and properties of double-layer quaternary nickel-based single crystal cathode materials for lithium ion batteries [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(4): 135-141.

- [10] LI Y Y, CAI X B, SUN W J, et al. Synthesis of chemically sharp interface in NdNiO₃/SrTiO₃ heterostructures [J]. Chinese Physics Letters, 2023, 40(7): 52–58.
- [11] 范朝, 胡家齐, 张志强, 等. Y₂O₃含量对黄铜-镍基金属异质激光增材修复组织和性能的影响[J]. 粉末冶金工业, 2025, 35(3): 100–106.
- FAN Chao, HU Jiaqi, ZHANG Zhiqiang, et al. Effect of Y₂O₃ content on microstructure and properties of brass-nickel base alloy by laser additive repairing [J]. Powder Metallurgy Industry, 2025, 35(3): 100–106.
- [12] 屈华阳, 张馨元, 胡净宇, 等. 高流速离子源辉光放电质谱校正灵敏度因子法定量分析镍基高温合金中痕量稀土及贵金属元素[J]. 分析测试学报, 2024, 43(9): 1317–1323.
- QU Huayang, ZHANG Xinyuan, HU Jingyu, et al. Calibrated relative sensitivity factors for elemental quantitative analysis of trace rare earth & precious metal elements in nickel base superalloy by glow discharge mass spectrometry with fast-flow ion source [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2024, 43(9): 1317–1323.
- [13] 陈吉堃. 亚稳相稀土镍基氧化物电子相变材料[J]. 科学通报, 2023, 68(1): 100–111.
- CHEN Jikun. Rare-earth nickelates: the metastable oxides exhibiting multifold electronic phase transition functionalities [J]. Chinese Science Bulletin, 2023, 68(1): 100–111.
- [14] 申亚斌, 程勇, 孙巍, 等. 稀土在锂离子电池正极材料中的应用研究进展[J]. 稀土, 2023, 44(4): 29–39.
- SHEN Yabin, CHENG Yong, SUN Wei, et al. Application research progress of rare earth in cathode materials for lithium ion batteries [J]. Chinese Rare Earths, 2023, 44(4): 29–39.
- [15] 张家庆, 张达, 陈昆峰, 等. 稀土改性锂基氧化物固态电解质研究现状与展望[J]. 材料导报, 2023, 37(3): 78–86.
- ZHANG Jiaqing, ZHANG Da, CHEN Kunfeng, et al. Recent advances and perspective on rare earth element modified lithium-based oxide solid electrolytes [J]. Materials Reports, 2023, 37(3): 78–86.
- [16] 耿孟资, 杨航启, 彭创. 阴离子型配体镍基正极材料在水系碱性电池中的储OH⁻性能[J]. 武汉大学学报(理学版), 2023, 69(4): 463–468.
- GENG Mengzi, YANG Hangqi, PENG Chuang. OH⁻storage properties of anion-ligand nickel-based cathode materials in aqueous alkaline batteries [J]. Journal of Wuhan University (Natural Science Edition), 2023, 69(4): 463–468.

Preparation and electrochemical performance research of rare earth composite nickel-based lithium battery cathode materials

ZANG Guofeng

(School of Petrochemical Engineering, Guangzhou Institute of Technology, Guangzhou 510900, China)

Abstract: To solve the problems of poor structural stability and cycling performance degradation faced by traditional nickel-based cathode materials in high-energy-density applications, this research has been conducted on improving their comprehensive electrochemical performance through rare earth element composite modification. Rare earth composite nickel-based thin film materials were prepared using high oxygen pressure assisted melting reaction method, and Pt electrodes were constructed using magnetron sputtering technology. The material structure and properties were characterized by X-ray diffraction, electrochemical workstation, and other methods. System regulation of rare earth species (Nd, Sm, Eu), substrate orientation, and hydrogenation process parameters, with a focus on studying the material's phase structure, resistance characteristics, and electrochemical response laws. The results showed that after hydrogenation treatment, the basic resistance change ratio of NdNiO₃/LaAlO₃ thin films with (110) orientation at room temperature reached 15, and the resistance significantly decreased in the low temperature range; The Pt electrode forms a low contact resistivity ($2.081 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$) with NdNiO₃/LaAlO₃, effectively ensuring the accuracy of electrical performance testing. Research has confirmed that rare earth elements can significantly enhance the structural stability and electrochemical cycling stability of nickel-based positive electrode materials by regulating the integrity of the material's crystal lattice, optimizing lithium ion transmission channels, and improving the ion diffusion kinetics performance. The research results have clarified the logical process of process optimization and the mechanism of performance improvement for rare earth-modified nickel-based positive electrode materials, providing important experimental support and technical references for the research and industrial application of high-performance and long-life lithium battery positive electrode materials.

Key words: lithium battery; nickel-based cathode materials; rare earth composite modification; electrochemical performance; rare earth element(Nd, Sm, Eu); substrate orientation; hydrogenation process