

硫化物固态电解质 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 的固相合成及性能研究^①

陶博文, 鞠博伟, 涂飞跃

(长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012)

摘要: 通过高能球磨结合热处理的方法固相合成了硫银锗矿型硫化物固态电解质 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSC)。研究发现, 延长球磨时间有利于原料粉末颗粒的破碎、混合、晶粒细化以及非晶化反应的进行; 升高烧结温度有利于生成单一纯相, 但烧结温度过高会使电解质熔化分解, 破坏晶体结构。球磨时间 10 h, 550 °C 下烧结 8 h 所制备的硫化物固态电解质材料具有较高的离子电导率, 可达 3.57×10^{-3} S/cm。

关键词: 全固态电池; 硫化物固态电解质; $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$; 离子电导率; 硫银锗矿型; 高能球磨; 固相合成

中图分类号: TM912

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.014

文章编号: 0253-6099(2024)04-0075-06

Solid-Phase Synthesis and Properties of Sulfide Solid Electrolyte $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

TAO Bowen, JU Bowei, TU Feiyue

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: An argyrodite-type sulfide solid electrolyte $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSC) was solid-phase synthesized by adopting high energy ball milling in combination with heat treatment. It is found that prolonging ball milling time is conducive to crushing, mixing, grain refinement and amorphization reaction process of raw material powder; increasing sintering temperature is beneficial to the formation of a single pure phase, but too high temperature for sintering can make electrolyte melted and decomposed, leading to destroyed crystal structure. It is found that after 10 hours of ball milling and 8 hours of sintering at 550 °C, the synthesized sulfide solid electrolyte exhibits higher ionic conductivity, reaching 3.57×10^{-3} S/cm.

Key words: all-solid state battery; sulfide solid electrolyte; $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$; ionic conductivity; argyrodite type; high energy ball milling; solid-phase synthesis

随着能源存储需求的增加和对环境友好型能源技术的追求, 提高对风能和太阳能等可再生能源的存储与利用已成为人类面临的关键问题。作为高效的电能/化学能转化装置, 锂离子电池的普及使用为上述问题提供了有效解决策略^[1-3]。然而, 液态电解液存在的蒸发、燃烧和化学不稳定性等问题限制了其在安全性和能量密度方面的进一步提升^[4]。近年来, 固态电解质作为一种潜在的解决方案, 受到广泛关注^[5-7]。相较于传统的液态电解液, 固态电解质具有更高的化学稳定性、较低的燃烧风险、更广泛的操作温度范围等优点。其中硫化物是一种典型的固态电解质材料, 由于其良好的离子传输性能、优异的化学稳定性和机械性能, 为固态电池的应用提供了广阔空间, 硫银锗矿型硫化物固态电解质具有

良好的对锂稳定性、高室温离子电导率、合成简单、重复性高等优点, 成为当下的研究热点^[8]。

本文以 Li_2S 、 P_2S_5 、 LiCl 为原料, 通过高能球磨和热处理相结合的方式固相合成硫银锗矿型硫化物固态电解质 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSC), 并结合 X 射线衍射、扫描电子显微镜、拉曼光谱及相关电化学测试手段探究球磨时间、烧结温度对 LPSC 电解质材料形貌、结构、电化学性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料及设备

主要原料有: 硫化锂 (Li_2S , 99.9%, 泰坦科技股份有限公司); 五硫化二磷 (P_2S_5 , 99%, 泰坦科技股份有限公司);

① 收稿日期: 2024-04-07

作者简介: 陶博文(1999—), 男, 安徽铜陵人, 硕士, 主要研究方向为硫化物固态电解质的合成与改性。E-mail: 18890015486@163.com

通信作者: 涂飞跃(1983—), 男, 湖南邵阳人, 博士, 高级工程师, 硕士研究生导师, 主要研究方向为新能源材料与器件。E-mail: tufy@minmetals.com

司);氯化锂(LiCl,99%,泰坦科技股份有限公司);导电炭黑(SP,电池级,特密高石墨有限公司);金属锂片(99.9%,天津中能锂业有限公司);钢片(99.995%,琪睿金属材料有限公司)。

主要设备有:威格手套箱(威格科技股份有限公司);立式行星磨(XQM-0.4,长沙天创粉末技术有限公司);电子天平(AUW-120D,岛津有限公司);分体炉(KSL-1200X-J-F,合肥科晶材料技术有限公司);电化学工作站(Zennium Pro 德国札纳电化学公司);电化学工作站(CHI660E 上海辰华仪器有限公司)。

1.2 材料合成

按照LPSC中Li、P、S、Cl元素物质的量比6:1:5:1称取原料,置于球磨罐中进行高能球磨。磨球氧化锆珠与原料质量比为40:1,锆珠直径8 mm,球磨机转速650 r/min。正转时间29 min,反转时间29 min,间隔休息60 s,球磨总时间设置为4 h、6 h、8 h、10 h、12 h。由于硫化物质地较“软”^[9],期间每隔2 h打开球磨罐进行刮料,防止原料沾壁,影响球磨效果。球磨完成后将其转移到研钵中手动研磨15 min,得到LPSC电解质材料前驱体(LPSC-Pre)。

称取一定量LPSC-Pre于不锈钢模具中,在375 MPa下用粉末压机压成具有一定厚度的圆形片体,放于石英管中密封好后进行热处理。烧结温度设置为350 ℃、450 ℃、550 ℃、650 ℃,升温速率2 ℃/min,保温时间8 h,烧结片体随炉体自然冷却到室温,而后在研钵中手动研磨15 min,得到LPSC电解质材料粉末。

以上高能球磨、热处理等实验步骤均在氩气气氛保护下的手套箱中进行,水、氧值均小于 0.01×10^{-6} 。

1.3 物化性能测试

采用日本JSM-7900F型场发射扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)分析硫化物固态电解质材料的微观形貌和元素分布。制样、测试过程在手套箱中进行,以免样品受空气中水、氧的影响。

采用德国D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)表征硫化物固态电解质材料的物相组成及结构。采用聚酰亚胺薄膜覆盖样品,以免在制样、转移测试过程中受空气中水、氧的影响。

采用拉曼光谱(Raman spectra)分析硫化物固态电解质材料的特征基团。将电解质粉末压入毛细管中,而后用真空脂对毛细管两端进行密封处理,防止测试过程中样品受空气中水、氧的影响。

1.4 电化学性能测试

称取100~300 mg LPSC 固态电解质粉末置于内衬为聚醚醚酮(PEEK)的专用固态锂离子电池测试模

具中,两边采用不锈钢片作为阻塞电极,外加不锈钢夹具,在375 MPa下压制,保压3 min。采用Zennium Pro德国札纳电化学工作站测试离子电导率,测试频率范围0.1 mHz~8 MHz,电压偏扰5 mV;采用电化学工作站测试电子电导率,所加直流电压为1 V,测试时间30 min。通过CHI660E 电化学工作站对电解质样品进行室温下的循环伏安(CV)测试。

2 结果与讨论

2.1 球磨时间对LPSC-Pre物相和微观形貌的影响

图1为不同球磨时间下LPSC-Pre样品XRD图谱。由图1可知,不同球磨时间下样品衍射图谱中均能观察到Li₂S、LiCl和聚酰亚胺薄膜(PI)所对应的衍射峰,在 $2\theta=18^\circ$ 附近出现的非晶峰来自于覆盖样品的聚酰亚胺薄膜。球磨时间4~12 h条件下,Li₂S和LiCl衍射峰强度逐渐降低,说明在此过程中原料晶粒尺寸逐渐减小,逐渐发生非晶化反应。

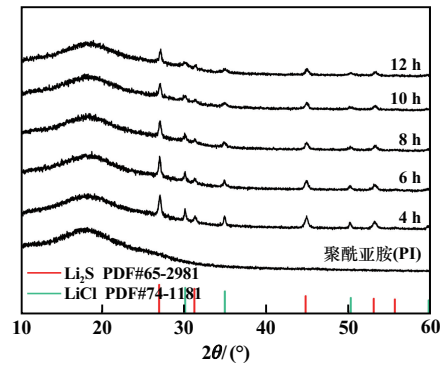


图1 不同球磨时间下LPSC-Pre样品XRD图谱

对XRD图谱拟合计算获得了不同球磨时间下所得LPSC-Pre样品的晶粒尺寸,如表1所示。Li₂S较“软”的性能^[9]使其具有较低的硬度和较高的柔韧性,即材料抵抗表面穿透或断裂变形的能力更强,在球磨过程中更易发生塑性变形,其晶粒尺寸变化没有LiCl晶粒尺寸变化那么明显。球磨时间达到10 h后,再延长球磨时间,Li₂S、LiCl晶粒尺寸变化不明显,说明此时原料中各粉末的破碎、细化、混合反应过程已经较为充分。

表1 不同球磨时间下LPSC-Pre样品晶粒尺寸

球磨时间/h	Li ₂ S 晶粒尺寸/nm	LiCl 晶粒尺寸/nm
4	26.01	35.66
6	25.13	34.21
8	22.24	21.87
10	22.13	13.34
12	22.02	12.41

球磨时间 10 h 所得 LPSC-Pre 样品 SEM 微观形貌如图 2 所示。经过高能球磨后,前驱体粉末颗粒尺寸为 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 。

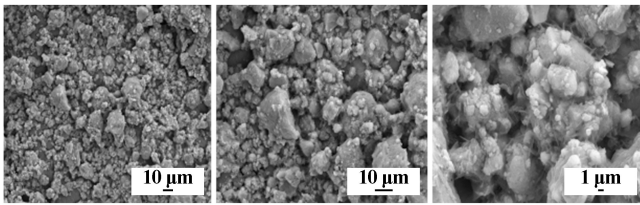


图 2 球磨 10 h 所得 LPSC-Pre 样品 SEM 微观形貌

图 3 为球磨时间 10 h 所得 LPSC-Pre 样品的 EDS 元素分布图。从 P、S、Cl 元素的分布可以看出,原料中各组分均匀分布,可满足后续烧结实验要求。

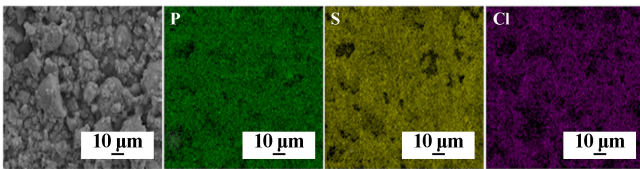
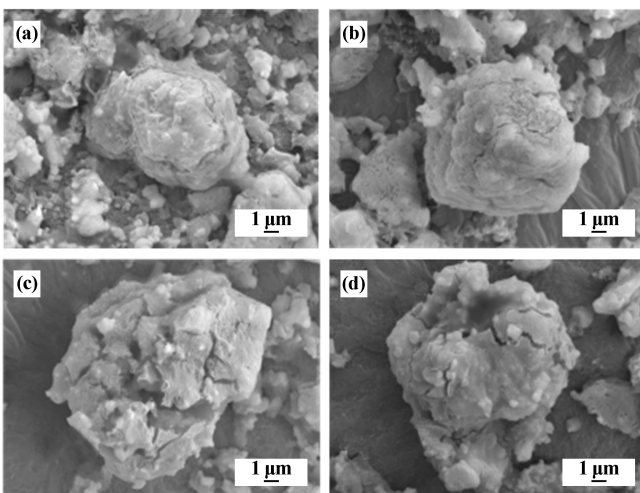


图 3 球磨 10 h 所得 LPSC-Pre 样品 EDS 元素分布图

2.2 烧结温度对 LPSC 形貌的影响

不同烧结温度下所得 LPSC 电解质粉末微观形貌如图 4 所示。随着烧结温度升高,小颗粒发生聚集并通过固相反应熔化形成尺寸较大的颗粒;温度达到 $650\ \text{°C}$ 时,由于烧结温度高于原料主要组分熔点,电解质材料发生熔化,冷却过程中应力的释放导致粉末颗粒表面产生裂痕,同时高温下电解质材料发生分解,原有结构被破坏,电化学性能下降^[10]。

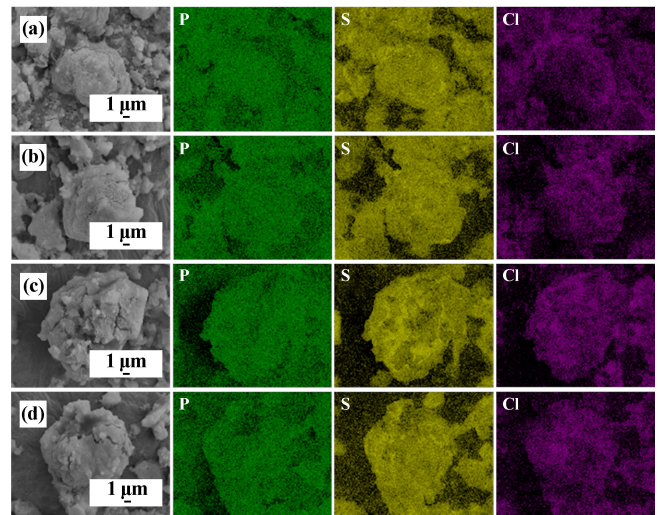


(a) $350\ \text{°C}$; (b) $450\ \text{°C}$; (c) $550\ \text{°C}$; (d) $650\ \text{°C}$

图 4 不同烧结温度下所得 LPSC 电解质粉末微观形貌

不同烧结温度下所得 LPSC 电解质粉末 EDS 面扫

结果如图 5 所示。P、S、Cl 等元素在所有样品中的分布都较为均匀,说明所得 LPSC 电解质成分均匀性较好,能满足实验要求。



(a) $350\ \text{°C}$; (b) $450\ \text{°C}$; (c) $550\ \text{°C}$; (d) $650\ \text{°C}$

图 5 不同烧结温度下所得 LPSC 电解质粉末 EDS 面扫结果

2.3 烧结温度对 LPSC 物相的影响

不同烧结温度下所得 LPSC 电解质粉末 XRD 图谱如图 6 所示。 $350\ \text{°C}$ 下烧结所得样品中除了 LPSC 衍射峰外仍可观察到 Li_2S 、 LiCl 的衍射峰;烧结温度提高到 $450\ \text{°C}$ 时, Li_2S 和 LiCl 的衍射峰强度明显降低,LPSC 衍射峰的半高宽随着温度升高逐渐减小;烧结温度 $550\ \text{°C}$ 时,样品为较纯的单一相 LPSC。说明烧结过程中原料发生固相反应生成了 LPSC,且提高烧结温度,固相反应更充分,LPSC 结晶性更好。但温度继续升高到 $650\ \text{°C}$ 时,LPSC 衍射峰强度急剧减弱,推测是 LPSC 熔化分解、结构被破坏所致。

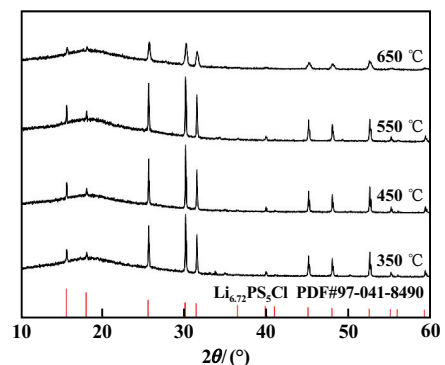


图 6 不同烧结温度下所得 LPSC 电解质粉末 XRD 图谱

2.4 烧结温度对 LPSC 拉曼基团的影响

图 7 为不同烧结温度下所得 LPSC 电解质粉末拉曼光谱。所有烧结样品均能在 $425\ \text{cm}^{-1}$ 处观察到最强

的散射峰,且在 200 cm^{-1} 和 580 cm^{-1} 有两处弱峰,这些峰都来自 LPSC 电解质的 PS_4^{3-} 基团。结合 XRD 表征结果,进一步表明各反应物之间已充分反应,生成了 LPSC 单一相,同时, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结所得 LPSC 样品 PS_4^{3-} 基团对应的峰强度最高。此外,现有实验结果表明,与其他 P—S 基团相比, PS_4^{3-} 基团在空气中更不易水解,电解质中 PS_4^{3-} 质量浓度越高,电解质材料稳定性越好^[11]。

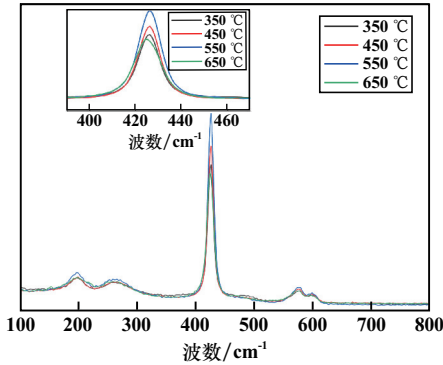


图7 不同烧结温度下所得 LPSC 电解质粉末拉曼光谱

2.5 烧结温度对 LPSC 离子电导率和电子电导率的影响

图 8 为不同烧结温度下所得 LPSC 电解质粉末电化学阻抗(EIS)曲线。由图 8 可知,LPSC 的 EIS 曲线由一条长尾直线和两个半圆构成,两个半圆分别代表材料本体阻抗和晶界阻抗^[12]。实际测试过程中受限于设备最高测试频率,或因电解质样品离子电导率较高、晶界阻抗值较小,其中一个半圆消失,通常只能观察到一个半圆或仅仅只有一条直线。此时,半圆与直线的交点或直线与 X 轴的交点横坐标即为电解质材料的阻抗值。

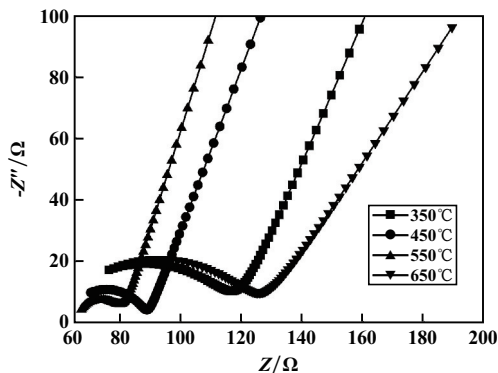


图8 各烧结温度下所得 LPSC 电解质粉末 EIS 曲线

LPSC 阻抗拟合电路图见图 9。通过电路拟合可计算得到 LPSC 电解质的本体电阻 R_b 和晶界电阻 R_{gb} ,结果如表 2 所示。随着烧结温度升高,电解质本

体电阻 R_b 变化不大;晶界电阻 R_{gb} 逐渐减小,但在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时又突然增大,说明适宜的烧结温度可以减小材料的整体电阻。

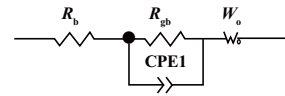


图9 LPSC 阻抗拟合电路图

表2 各烧结温度下 LPSC 电解质 R_b 和 R_{gb} 值

烧结温度/ $^\circ\text{C}$	R_b/Ω	R_{gb}/Ω
350	56.94	58.88
450	61.61	25.06
550	64.53	9.42
650	57.27	68.88

图 10 为不同烧结温度下所得 LPSC 电解质室温下的直流极化曲线。LPSC 的极化电流开始时为离子和电子电流混合的高瞬态电流;离子电流很快下降,经过长时间达到稳态后,得到基本不变电子电流^[12]。值得注意的是,达到稳态所需时间一般超过 60 min ,而测试时间为 30 min ,尚未达到稳态。此外,稳态电流仅 $1 \times 10^{-9}\text{ A}$ 甚至更低,超过电化学工作站的检测极限。考虑以上两点因素,实际测量得到的稳态电流应大于电解质本身电子贡献的电流,即实际测量的电子电导率一般高于电解质实际的电子电导率。

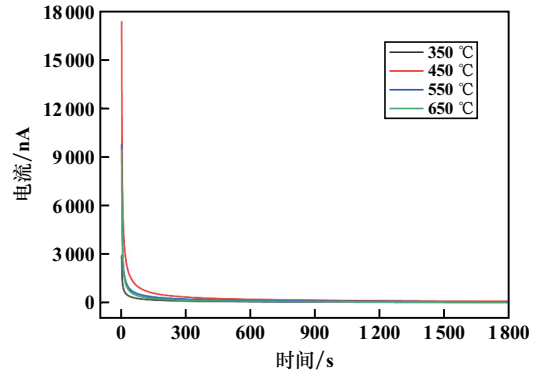


图10 不同烧结温度下 LPSC 电解质室温下的直流极化曲线

不同烧结温度下所得 LPSC 电解质离子电导率和电子电导率如图 11 所示。由图 11 可知,LPSC 室温离子电导率随着烧结温度升高而上升,在烧结温度 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时最大,为 $3.57 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$;温度继续升高导致电解质材料分解破坏,离子电导率下降。LPSC 室温电子电导率均小于 $2 \times 10^{-8}\text{ S/cm}$,能满足硫化物固态电解质的理想电子绝缘条件^[13]。结合材料 XRD 和拉曼光谱分析结果,适宜的烧结温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 。

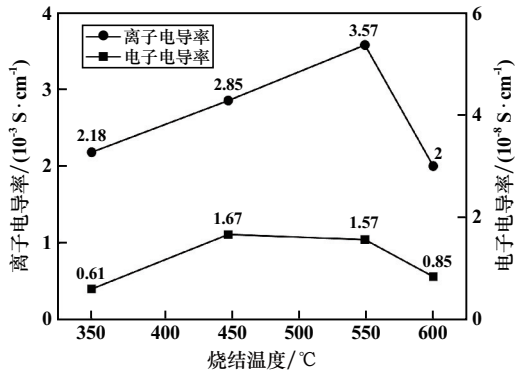


图 11 不同烧结温度下所得 LPSC 电解质离子电导率和电子电导率

2.6 LPSC 固态电解质的循环伏安测试

固态电解质与不锈钢金属阻塞电极接触面积有限,导致分解反应动力学缓慢。采用锂/电解质/不锈钢阻塞电极的传统实验方法可能高估了固态电解质的电化学稳定窗口。因此,有研究^[14]建立了一类利用锂/电解质/电解质-碳导电剂体系测量固态电解质电化学稳定窗口的实验方法。将碳导电剂和固体电解质混合在一起,形成复合电极。由于固态电解质与电子导电添加剂之间的接触面积显著增加,复合电极中固体电解质的还原或氧化动力学显著加快,更能准确评估固态电解质的电化学稳定窗口^[15]。

为了进一步探究 LPSC 电解质的电化学性能,选用 550 °C 下烧结 8 h 所得 LPSC 电解质组装成 LPSC-C/LPSC/Li-In 夹层电池,对 LPSC 固态电解质电化学稳定性进行表征。负极采用锂钢合金是由于循环过程中锂钢合金与硫化物固态电解质的副反应较少,且能保持一个稳定的对电位(对锂电位+0.6 V)。LPSC 固态电解质 CV 曲线如图 12 所示。

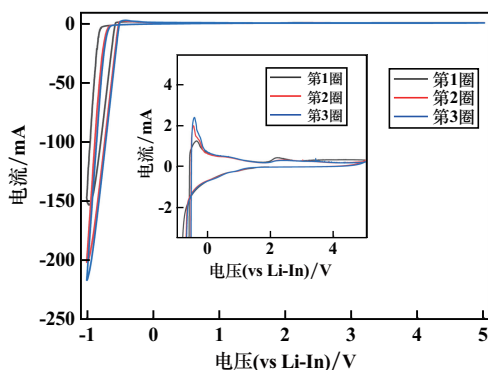


图 12 550 °C/8 h 下烧结所得 LPSC 电解质 CV 曲线

首圈从开路电压扫描至-1 V,该过程中锂负极中的锂溶出(即 $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$),锂离子经过固态电解质穿梭到阻塞电极侧,获得电子(即 $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$),生

成金属锂,沉积到阻塞电极与电解质的界面处。锂溶出-沉积电流的大小与施加的电压成正比,在电压-1 V 时达到最大。LPSC 氧化、还原时的分解电流远低于锂的溶出-沉积电流,故在-1~5 V 范围内观察不到明显的电解质氧化、还原峰,但放大循环伏安曲线可以发现,在 2.2 V 左右出现一个氧化峰,对应电解质的氧化分解^[12],且没有对应的还原峰,说明电解质材料分解是不可逆的。

上述结果表明,LPSC 固态电解质的电化学稳定窗口约 0~2.2 V(vs Li-In),但过程中发生的不可逆分解所产生的副反应产物会存留在电解质与正负极的界面处并逐渐累积,使电池阻抗增大,因此 LPSC 固态电解质电化学稳定性仍有一定提升空间。

3 结 论

1) 延长高能球磨时间,有利于 LPSC 固态电解质原料粉末细化、混合以及非晶化反应的进行。球磨机转速 650 r/min,球磨时间 10 h 时,所得 LPSC-Pre 能满足后续烧结实验要求。

2) 升高烧结温度,LPSC 电解质结晶度变好、杂相减少、物相变纯。但烧结温度过高会导致电解质分解,破坏原有结构。550 °C 下烧结制备的 LPSC 电解质室温离子电导率为 $3.57 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,满足电子绝缘条件。适宜的烧结参数为:烧结温度 550 °C,升温速率 2 °C/min,烧结时间 8 h。

3) 550 °C 下烧结所得 LPSC 电解质离子电导率性能优异,但循环伏安测试结果表明 LPSC 电解质的电化学稳定窗口为 0~2.2 V(vs Li-In),电化学稳定性仍有提升空间。该实验结果为 LPSC 固态电解质的改性奠定了基础,具有一定参考意义。

参考文献:

- [1] ARMAND M, TARASCON J-M. Building better batteries [J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.
- [2] ETACHERI V, MAROM R, ELAZARI R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3243-3262.
- [3] GOODENOUGH J B. Evolution of strategies for modern rechargeable batteries [J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(5): 1053-1061.
- [4] 李泓,许晓雄. 固态锂电池研发愿景和策略 [J]. 储能科学与技术, 2016(5): 607-614.
- [5] 刘丽露,吴凡,李泓,等. 硫化物固态电解质电化学稳定性研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2019(10): 1367-1385.
- [6] 吴敬华,杨菁,刘高瞻,等. 固态锂电池十年(2011—2021)回顾与展望 [J]. 储能科学与技术, 2022, 11(9): 2713-2745.

- [7] 朱永明,任雪峰,李宁. 无机固态锂离子电解质的研究进展[J]. 化学通报, 2010(12):1073-1079.
- [8] DEISEROTH H J, KONG S T, ECKERT H, et al. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li^+ mobility[J]. *Angewandte Chemie*, 2008,120(4):767-770.
- [9] 韩啸,张成锴,吴华龙,等. 锂离子电池的工作原理与关键材料[J]. 金属功能材料, 2021,28(2):37-58.
- [10] 吴力平. $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$ 及 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 硫化物电解质的制备及应用研究[D]. 宁波:中国科学院大学(中国科学院宁波材料技术与工程研究所), 2023.
- [11] 吕璐,周雷,杨乐,等. 高离子电导率硫化物固态电解质的空气稳定性研究进展[J]. 中国科学:化学, 2020,50(9):1031-1044.
- [12] 黄晓,吴林斌,黄祯,等. 锂离子固体电解质研究中的电化学测试方法[J]. 储能科学与技术, 2020,9(2):479.
- [13] CHENG B, ZHENG Z J, YIN X. Recent progress on the air-stable battery materials for solid-state lithium metal batteries[J]. *Advanced Science*, 2024,11(6):2307726.
- [14] TAN D H, WU E A, NGUYEN H, et al. Elucidating reversible electrochemical redox of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ solid electrolyte[J]. *ACS Energy Letters*, 2019,4(10):2418-2427.
- [15] HAN F, ZHU Y, HE X, et al. Electrochemical stability of $\text{Li}_{10}\text{-GeP}_2\text{S}_{12}$ and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016,6(8):1501590.

引用本文: 陶博文,鞠博伟,涂飞跃. 硫化物固态电解质 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 的固相合成及性能研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):75-80.

(上接第71页)

- [8] SUN S, HE D, LI P, et al. Improved adhesion of cross-linked binder and SiO_2 -coating enhances structural and cyclic stability of silicon electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020,454:227907.
- [9] HE D L, LI P, WANG W, et al. Collaborative design of hollow nanocubes, in situ cross-linked binder, and amorphous void@ SiO_x @C as a three-pronged strategy for ultrastable lithium storage[J]. *Small*, 2019,16(5):1905736.
- [10] CAO X, CUAN X, Massé R C, et al. A three layer design with mesoporous silica encapsulated by a carbon core and shell for high energy lithium ion battery anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015,3(45):22739-22749.
- [11] LI M, YU Y, LI J, et al. Fabrication of graphene nanoplatelets-supported SiO_x -disordered carbon composite and its application in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015,293:976-982.
- [12] LIU Z, ZHAO Y, HE R, et al. Yolk@Shell SiO/C microspheres with semi-graphitic carbon coating on the exterior and interior surfaces for durable lithium storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2019,19:299-305.
- [13] MENG X F, XU Y L, SUN X F, et al. Graphene oxide sheets-induced growth of nanostructured Fe_3O_4 for a high-performance anode material of lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015,3(24):12938-12946.
- [14] TANG C, LIU Y, XU C, et al. Ultrafine nickel-nanoparticle-enabled SiO_2 hierarchical hollow spheres for high-performance lithium storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018,28(3):1704561.
- [15] HOVINGTON P, DONTIGNY M, GUERFI A, et al. In situ scanning electron microscope study and microstructural evolution of nano silicon anode for high energy Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014,248:457-464.
- [16] ZHONG H, ZHAN H, ZHOU Y H. Synthesis of nanosized mesoporous silicon by magnesium-thermal method used as anode material for lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2014,262:10-14.

引用本文: 何冬林,孙森,李平,等. 碳包覆空心硅氧化物负极材料的制备及性能研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):67-71.

(上接第74页)

参考文献:

- [1] 余科森. 低分子蛋白对超薄锂电铜箔性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2022,41(23):1676-1679.
- [2] 蔡元兴,孙齐磊. 电镀电化学原理[M]. 北京:化学工业出版社, 2014.
- [3] 程庆,李宁,潘钦敏,等. 电解铜箔添加剂的研究进展及应用现状[J]. 电镀与精饰, 2022,44(12):69-79.
- [4] 孙玥,刘玲玲,李鑫泉,等. 添加剂对电解铜箔作用机理及作用效果的研究进展[J]. 化工进展, 2021,40(11):5861-5874.
- [5] 袁智斌. 锂电池用8微米超薄双面光电解铜箔工艺研究[D]. 南昌:南昌大学, 2014.
- [6] WANG Fuliang, ZHOU Kang, ZHANG Qinglong, et al. Effect of molecular weight and concentration of polyethylene glycol on through silicon via filling by copper[J]. *Microelectronic Engineering*, 2019, 215:111003.
- [7] 方军. 铜箔及电解铜板直接轧制铜带的研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2018.

引用本文: 姬琳,樊斌锋,王庆福,等. 聚醚类添加剂在 $5\ \mu\text{m}$ 极薄电解铜箔制备中的影响[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):72-74.