

# 高温溅射 Sn-Ni 复合薄膜材料及其电化学性能研究

王春花, 赵 杰, 刘 娜, 卫 巍, 董彦杰, 白国梁

(安庆师范大学 化学化工学院, 安徽 安庆 246011)

**摘要:** Sn 基负极材料由于具有高的比容量而受到研究者的青睐。本文采用磁控溅射法制备了 Sn-Ni 复合薄膜材料, 并研究了溅射温度对 Sn-Ni 复合薄膜材料的物理及电化学性能的影响。采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)、EDS 等手段对材料进行了物理表征, 并采用恒流充放电性能测试、循环伏安测试(CV)等手段研究了溅射温度对 Sn-Ni 复合薄膜材料电化学性能的影响。研究表明, 当溅射温度为 100 ℃ 时, Sn-Ni 复合薄膜材料的首周放电比容量为 734 mAh · g<sup>-1</sup>, 充电比容量为 591 mAh · g<sup>-1</sup>。充放电循环 100 圈后容量保持率为 54%, 而纯锡的容量保持率仅为 28%。此外, Sn-Ni 复合薄膜材料还具有优异的倍率性能。

**关键词:** 磁控溅射; 负极材料; 温度条件; Sn-Ni 复合薄膜

**中图分类号:** G0643.36   **文献标志码:** A   **文章编号:** 1673-8020(2021)02-0162-06

锂离子二次电池具有容量大, 安全无危害, 绿色环保可回收, 循环周期长等优势。为适应现代化新时代发展需求, 新能源技术愈发成熟, 锂离子电池在电动汽车等新能源领域具有很好的发展前景<sup>[1-2]</sup>。很早便用于商业化的石墨负极材料由于其本身的特点(质量比容量 372 mAh · g<sup>-1</sup> 和体积比能量小), 难以满足电子设备的需求, 因此需要寻找高能量密度的负极材料, 以适应时代发展及商业化现实需求。于是, 研究者们将目光放在具有高能量密度的金属负极材料上。金属锡(Sn)的理论比容量高达 990 mAh · g<sup>-1</sup>, 体积比容量 7200 mAh · cm<sup>-3</sup>, 是石墨材料容量的三倍多, 很好的满足了新时代发展的需求, 因此成为锂离子电池负极研究的热点<sup>[3]</sup>。而且其储备丰富, 价格低廉, 绿色环保, 具有很好的商业化前景<sup>[4]</sup>。然而, Sn 基材料作为锂离子电池负极材料仍然存在一些的问题。比如, 在电池充放电过程中, 金属锡的体积膨胀效应大<sup>[5]</sup>, 材料的性质又不足以支撑充放电过程中的体积变化, 进而造成了电极材料粉化, 最终结构遭到破坏<sup>[6]</sup>。此外, 在充放电过程中, 由于活性物质 Sn 发生粉化或者从集流体上发生脱离, 会导致电池内阻增大, 进而阻碍了电荷

运输。

为了解决这些问题, 研究者们通过引进惰性或活性元素与金属 Sn 进行复合, 通过添加其它元素充当缓冲剂, 来缓解充放电过程中材料的体积膨胀, 能够有效提高材料的循环稳定性<sup>[7-15]</sup>, 如 Sn-Cu, Sn-Ni 和 Sn-Ag 等负极材料。通过添加其它元素充当缓冲剂, 来缓解充放电过程中材料的体积膨胀, 能够有效提高材料的循环稳定性。制备 Sn 基薄膜材料的方法分为化学法和物理法。其中, 物理法中常用的是磁控溅射法<sup>[16-18]</sup>、电子束蒸发法<sup>[19]</sup>、静电喷雾沉积法<sup>[20]</sup>等。

Ortiz 等<sup>[21]</sup>采用共还原法制备了 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 纳米合金, 电池充放电 80 圈循环后容量仍保持在 200 mAh · g<sup>-1</sup> 左右; Zhang 等<sup>[22]</sup>采用还原法制备了 Sn-Ag 薄膜材料, 实验结果显示, 循环 40 圈后, 该合金薄膜材料的容量保持率为 66.7%; 穆道斌等<sup>[23]</sup>通过电沉积方法制备 Sn-Ni 负极材料, 该材料循环 50 圈后容量保持在 340 mAh · g<sup>-1</sup>, 前 20 圈充放电效率大约保持在 92% 以上; 袁庆丰等<sup>[24]</sup>通过湿化学还原法制备双相 Sn/Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 合金, 通过电化学测试表明, 该材料首周充电比容量为 400 mAh · g<sup>-1</sup> 左右, 循环

收稿日期: 2021-01-02; 修回日期: 2021-01-29

基金项目: 安徽省自然科学基金项目(1908085QB61); 安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2019A0546); 安徽省“六卓越、一拔尖”卓越人才培养创新项目(2019zyc075)

第一作者简介: 王春花(1986—), 女, 山东菏泽人, 副教授, 硕士研究生导师, 博士, 研究方向为储能电化学。E-mail: springflowerwang@sina.com

通信作者简介: 白国梁(1985—), 男, 山东泰安人, 副教授, 硕士研究生导师, 博士, 研究方向为储能电化学。E-mail: glbai\_aqnu@163.com

25 圈后容量保持在  $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  左右,通过还原法引入 Ni 元素提高了材料循环性能,减小了容量;舒杰等<sup>[25]</sup>通过机械合金法制备了 Sn-Ni 合金薄膜,经过 50 次循环后,容量保持在  $295 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,容量保持率约为 51%。通过文献查询可知,Sn-Ni 合金对比其它 Sn 基合金,容量更大,但 Sn-Ni 合金的问题就是循环性能不佳,循环 20 圈左右,容量就会衰减 40%左右,因此科研工作者尝试不同制备方法制备 Sn-Ni 薄膜以提高循环性能。本文采用磁控溅射法制备 Sn-Ni 合金薄膜,采用磁控溅射法制备 Sn 基复合材料,不仅厚度和致密性可以控制,而且不需要导电剂和粘结剂,内部电阻小。罗明<sup>[26]</sup>在本实验室通过磁控溅射法制备 Sn-Ni 负极薄膜,首周充电比容量  $490 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,循环 100 圈后容量保持率在 48%左右,确定了磁控溅射的最佳功率为 80 W。可以看出,磁控溅射的薄膜和上述文献中制备的 Sn-Ni 薄膜比较,容量大小和循环性都得到了很大的提高。查阅文献,溅射温度也可能提高薄膜材料的性能。故本实验在已有的基础上,经过系统研究探索磁控溅射温度对 Sn-Ni 负极薄膜的影响,证实溅射温度的提高可以优化薄膜材料的性能。

## 1 实验部分

本文通过磁控共溅射法来制备 Sn-Ni 复合薄膜材料。首先,采用无水乙醇对 Cu 箔进行清洗;其次,将清洁后的铜箔裁成直径为 14 mm 的圆片,并将裁好的铜箔固定在样品托盘上。为了对 Sn-Ni 复合薄膜材料进行 XRD 测试方便,将抛光后的单晶硅片一同固定在样品托盘上,放入 TRP-450 型超高真空磁控溅射系统内(沈阳科仪制造)。将本底真空度抽至  $2.8 \sim 3.2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  后,通入溅射气体氩气至舱内气压稳定。待舱内气压稳定后,打开靶材挡板,并分别打开直流、射频磁控溅射电源进行预溅射。待预溅射完成后,打开磁控溅射控温系统,将溅射温度分别设定为  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ,等待温度稳定后,打开样品挡板,制备不同溅射温度下的 Sn-Ni 复合薄膜。

采用 X 射线衍射仪(SHIMADZU 公司, XRD-600 型)对材料进行物相分析, X 射线源为  $\text{CuK}\alpha$ , 扫描范围为  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速度为  $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用扫描电子显微镜(SEM)对 Sn-Ni 复合薄膜材料进行表面形貌分析;并通过能谱仪(EDS)对

Sn-Ni 复合薄膜材料进行元素分析。

将制备好的 Sn-Ni 复合薄膜放入手套箱内,并组装成 CR2016 型纽扣电池。其中,锂片作为对电极,电解液为  $1 \text{ M LiPF}_6(\text{EC}:\text{DC}:\text{DMC} = 1:1:1)$ 。在深圳新威电池测试系统上进行恒流充放电测试,测试电势范围为  $0.01 \sim 2 \text{ V}$ 。采用 CHI-660E 型电化学工作站(上海辰华仪器)进行循环伏安测试,扫描速率为  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,扫描电势的范围为  $0.01 \sim 2 \text{ V}$ 。

## 2 实验结果和讨论

图 1 是 Sn、Sn-Ni 和高温溅射的 Sn-Ni 材料的 XRD 图。由图 1 可知,Sn、Sn-Ni 和高温溅射的 Sn-Ni 材料都出现了 Sn 的衍射峰。与 Sn-Ni 和高温溅射的 Sn-Ni 材料相比,Sn 的衍射峰钝化严重,结晶性能差;Sn-Ni 复合薄膜相对尖锐,结晶性得到了提高。随着溅射温度的升高,Sn-Ni 材料的衍射峰峰强增加,结晶性能变好。也就是说,Ni 的加入和高温溅射都可以提高 Sn 的结晶性能。

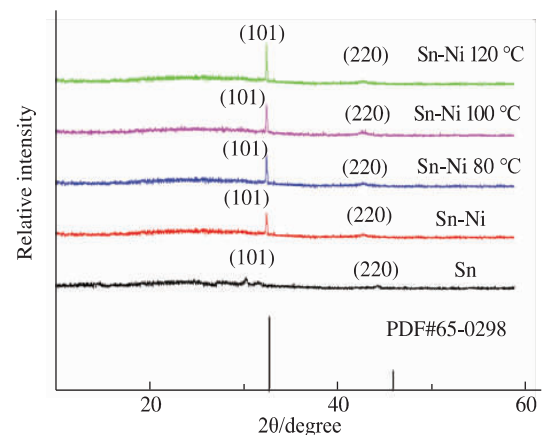
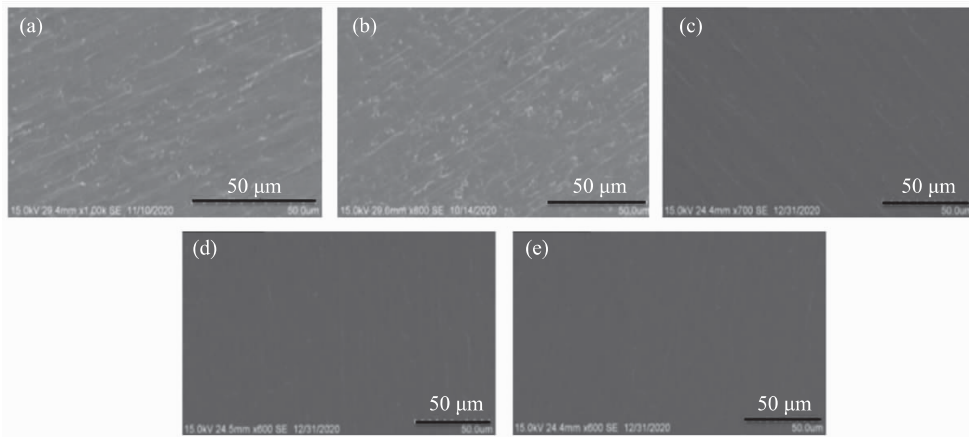


图 1 Sn、Sn-Ni 和高温溅射的 Sn-Ni 材料的 XRD 图  
Fig.1 XRD patterns of Sn, Sn-Ni and Sn-Ni sputtered at high temperature

图 2 是 Sn、Sn-Ni 和高温溅射的 Sn-Ni 材料的 SEM 图。由图 2 可以看出,无论是纯 Sn 还是不同温度溅射的 Sn-Ni 材料薄膜表面均没有出现裂痕和针孔,非常致密。此外,我们还测试了 Sn-Ni 材料的 EDS 图,如图 3 所示。由图 3 可以看出,Sn-Ni 材料中 Sn 和 Ni 的元素分布均匀,说明了 Ni 元素是均匀的掺杂于 Sn 元素中间的,突出了磁控溅射的优点。复合薄膜紧密,没有缝隙,说

明引入 Ni 元素不会破坏薄膜的完整性。由图 2 可以看到,常温溅射的 Sn-Ni 薄膜表面的颗粒比纯锡的增多,这说明引入 Ni 粒子会导致材料颗粒

团聚现象加剧。而高温溅射的 Sn-Ni 薄膜材料表面没有出现颗粒团聚,说明高温能避免颗粒团聚现象的发生,进而提高了材料的结晶性能。



(a) Sn; (b) Sn-Ni; (c) Sn-Ni 80 °C; (d) Sn-Ni 100 °C; (e) Sn-Ni 120 °C

图 2 薄膜材料的 SEM 图

Fig.2 SEM images of thin film materials

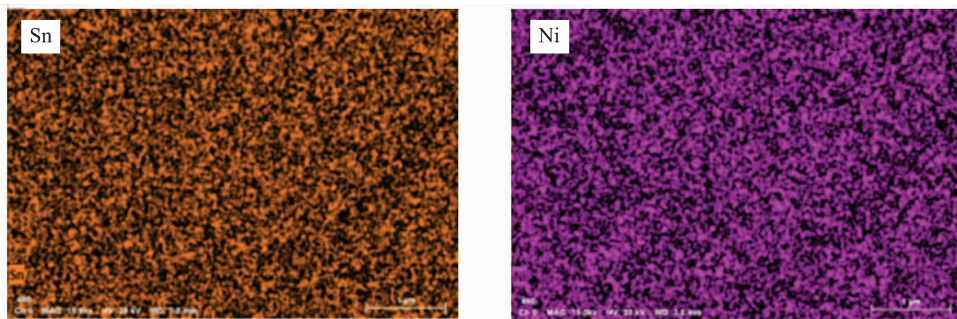


图 3 Sn-Ni 的 EDS 图

Fig.3 EDS image of Sn-Ni

图 4 是 Sn、Sn-Ni 和高温溅射的 Sn-Ni 薄膜材料的首周充放电曲线图。如图 4 所示,纯 Sn 的充电最高,这是由于 Ni 对锂是非活性的,即 Ni 的引入会降低材料的可逆比容量。对 Sn-Ni 薄膜材料而言,高温溅射的 Sn-Ni 薄膜材料的首周充电比容量均低于室温溅射的 Sn-Ni 薄膜材料,推测其原因为:高温下粒子运动速度快使得薄膜的致密性好,进而使得锂离子的穿梭阻力大,故而充电比容量降低<sup>[27-28]</sup>。80 °C、100 °C 和 120 °C 的 Sn-Ni 复合薄膜的首周充电比容量分别为 290、591、337 mAh · g<sup>-1</sup>,这说明了溅射温度对薄膜材料的首周充放电比容量有着较大的影响。随着温度的上升,首周放电比容量呈先上升后下降的趋势,这是由于当温度提升,有助于提高薄膜的致密性和结晶性,进而有利于锂离子的嵌入脱出。但当温

度过高时,反而阻碍了锂离子的嵌入脱出,影响了材料的电化学性能。

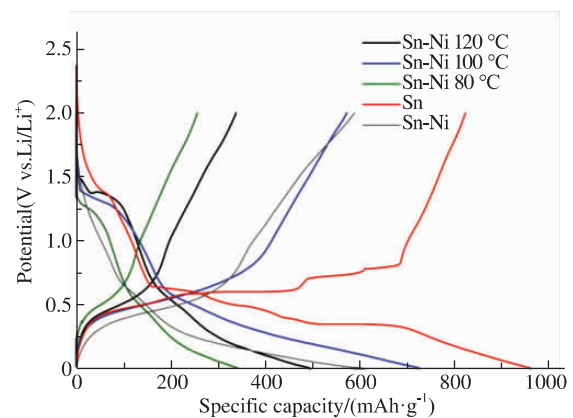


图 4 Sn 和 Sn-Ni 复合薄膜首周充放电曲线  
Fig.4 First cycle charge-discharge curves of Sn and Sn-Ni composite films

图 5 是 Sn、Sn-Ni 和高温溅射的 Sn-Ni 薄膜材料在 0.2 C 电流密度下的循环性能曲线图。测试结果表明,充放电循环 100 圈后,80 °C、100 °C 和 120 °C 溅射的 Sn-Ni 复合薄膜的容量保持率分别为 47%、54%、44%,均高于纯锡负极薄膜的容量保持率(仅 28%左右)和室温溅射的 Sn-Ni 复合材料的容量保持率(43%)。100 °C 溅射温度下的 Sn-Ni 复合薄膜不仅具有较好的循环稳定性,而且 100 圈循环后其充电比容量也最高。

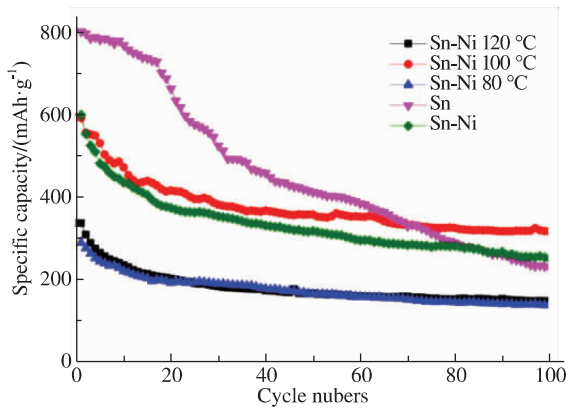


图 5 Sn 和 Sn-Ni 复合薄膜的循环性能曲线  
Fig.5 Cyclic performances of Sn and Sn-Ni composite thin films

图 6 是 Sn、Sn-Ni 和高温溅射的 Sn-Ni 薄膜材料的倍率性能循环图。由图 6 可知,随着充放电电流密度的增加,纯锡负极薄膜的充电量迅速降低至 10 mAh · g<sup>-1</sup> 左右。当电流密度再次减小到 0.2 C 时,纯锡负极材料的容量无法恢复。这表明了纯锡负极材料倍率性能非常差,大电流密度对纯锡材料造成了不可逆的损害。相比较而言,Sn-Ni 和高温溅射的 Sn-Ni 薄膜材料的倍率性能都得到了很大的提高。并且,0.2 C 电流密度下,120 °C、100 °C、80 °C 和室温时 Sn-Ni 薄膜材料的初始容量分别为 312、597、232 mAh · g<sup>-1</sup> 和 505 mAh · g<sup>-1</sup>; 当充放电电流密度由 0.2 C 增加至 1.5 C 时,容量保持在 178、247、104 和 196 mAh · g<sup>-1</sup>。由此分析,高温溅射下 Sn-Ni 薄膜组分结晶性得到提高,虽因温度导致容量减少,但材料循环性能得到加强。当电流密度增大时,电极极化增大,可逆充电比容量降低。大电流密度下,100 °C 溅射的 Sn-Ni 薄膜材料充电比容量最高。当电流密度恢复到小电流密度时,100 °C 溅射的 Sn-Ni 薄膜材料充电比容量仍然最高。综上所述,100 °C 溅射的 Sn-Ni 复合薄膜材料的倍率性能最佳。

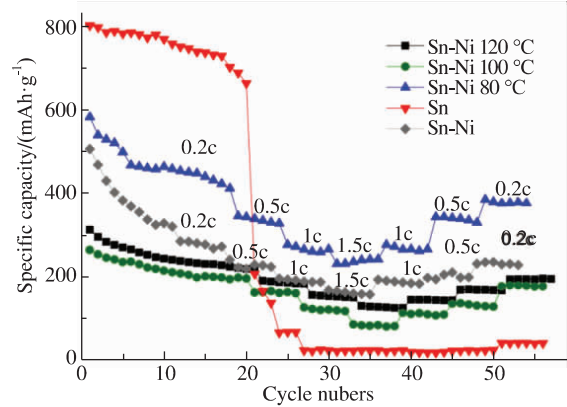


图 6 Sn 和 Sn-Ni 复合薄膜的倍率性能曲线  
Fig.6 Rate performances of Sn and Sn-Ni composite thin films

图 7 是 100 °C 溅射的 Sn-Ni 复合薄膜材料的循环伏安曲线图。由图 7 可以看出,在首周循环伏安曲线上,1.30 V 附近出现了一个不可逆还原峰,这是负极材料与电解液发生反应形成 SEI 膜导致的。此外,在该复合薄膜的循环伏安曲线上还出现另一对还原/氧化峰,对应位置大致在 0.2 V/0.51 V,对应的是锂离子脱嵌的过程。第 2 圈和第 3 圈的曲线基本重合,说明 Sn-Ni 复合薄膜材料的循环稳定性好。

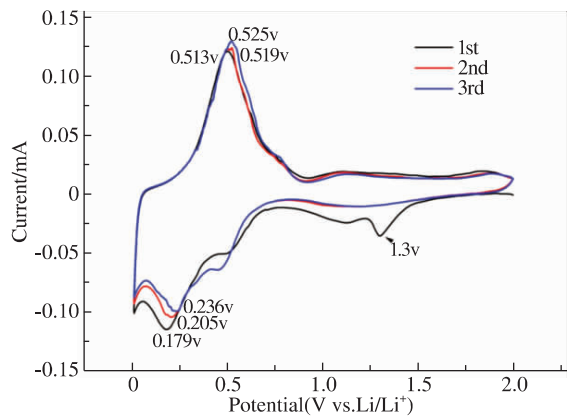


图 7 Sn-Ni100 °C 复合薄膜的循环伏安曲线  
Fig.7 The cyclic voltammetry curves of Sn-Ni 100 °C composite film

### 3 结论

本文采用磁控溅射法制备了 Sn-Ni 复合薄膜材料,并探索了不同溅射温度对负极薄膜材料的物理和电化学性能的影响。研究表明,当溅射温度为 100 °C 时,Sn-Ni 负极薄膜材料不仅具有较好的致密性,同时也表现出了更好的电化学性能。通

过对比研究发现,0.2 C 电流密度下,Sn-Ni 复合薄膜材料的首周充电比容量为  $591 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,100 周循环后容量保持率为 54%,表现出了较好的循环稳定性。此外,该复合薄膜也表现出了良好的倍率性能。通过比较证实提高溅射温度可以提升 Sn-Ni 薄膜性能。

#### 参考文献:

- [1] 刘震,吴锋,王芳,等.全固态薄膜锂电池及薄膜电极材料研究进展 [J]. 功能材料, 2006( 8): 1191-1193.
- [2] WU H, CUI Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries [J]. Nano Today, 2012, 7( 5): 414-429.
- [3] 林克芝,王晓琳,徐艳辉.锂离子电池锡基负极材料的改性研究进展 [J]. 电源技术, 2005( 1): 62-65.
- [4] 徐高鑫.锂离子电池锡基负极材料制备及性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [5] MARIO W, JÜRGEN O B, MARTIN W. Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium-ion cells [J]. Journal of Power Sources, 2001, 94( 2): 189-193
- [6] LI Z, YIN Q, HU W, et al. Tin/tin antimonide alloy nanoparticles embedded in electrospun porous carbon fibers as anode materials for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Science, 2019: 465-551.
- [7] ZHANG X, KUMAR P S, ARAVINDAN V, et al. Electrospun  $\text{TiO}_2$  - graphene composite nanofibers as a highly durable insertion anode for lithium ion batteries [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116( 28): 2945-3374.
- [8] KIM S, LEE H, PARK C M, et al. Synthesis of tin oxide nanoparticle film by cathodic electrodeposition [J]. Nano Nanotechnol, 2012, 12( 2): 1616-1619.
- [9] HAN Y, WU X, MA Y, et al. Porous  $\text{SnO}_2$  nanowire bundles for photocatalyst and Li ion battery applications [J]. CrystEngComm, 2011, 13( 10): 3506-3510.
- [10] WANG H E. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of porous  $\text{SnO}_2$  nanotubes and their lithium ion storage properties [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2012: 112-175.
- [11] 候志前,龙剑平,舒朝著.锂离子电池锡基负极材料研究进展 [J]. 电子元件与材料, 2018, ( 1): 7-12.
- [12] LI H, WANG Q, SHI L, et al. Nanosized SnSb alloy pinning on hard non-graphitic carbon spherules as anode materials for a Li ion battery [J]. Cheminform, 2002, 33( 13): 103-108.
- [13] BOSE A C, KALPANA D, THANGADURAI P, et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  and fabrication of lithium cell using nano- $\text{SnO}_2$  [J]. Journal of Power Sources, 2002, 107( 1): 138-141.
- [14] VEERARAGHAVAN B, DURAIRAJAN A, HARAN B, et al. Study of Sn-coated graphite as anode material for secondary lithium-ion batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149( 6): 377-387.
- [15] GAO S, HUANG H, WU A, et al. Formation of Sn-M ( M = Fe, Al, Ni) alloy nanoparticles by DC arc-discharge and their electrochemical properties as anodes for Li-ion batteries [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2016: 127-135.
- [16] 王旭.  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  堆栈栅介质 MOS 电容特性研究 [D]. 西安: 西安电子科技大学, 2017.
- [17] KIM J, JUN B, LEE S. Improvement of capacity and cyclability of Fe/Si multilayer thin film anodes for lithium rechargeable batteries [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50: 3390-3394.
- [18] 王春花,罗启波,陈亚岚,等.基于射频磁控溅射技术大容量硅负极薄膜材料可控制备研究 [J]. 鲁东大学学报(自然科学版), 2020, 36( 1): 55-59+97.
- [19] WU J, QIN X, ZHANG H, et al. Multilayered silicon embedded porous carbon/graphene hybrid film as a high performance anode [J]. Carbon, 2015, 84: 434-443.
- [20] BABOUKANI A R, KHAKPOUR I, ADELOWO E, et al. High-performance red phosphorus-sulfurized polyacrylonitrile composite by electrostatic spray deposition for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2020, 345: 136227.
- [21] ORTIZ G F, LOPEZ M C, ALCANTARA R, et al. Electrodeposition of copper-Tin nanowires on Ti foils for rechargeable lithium microbatteries with high energy density [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 585: 331-336.
- [22] ZHANG J J, XIA Y Y. Co-Sn alloys as negative electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153( 8): A1466-A1471.
- [23] 穆道斌,陈实,郭延平,等.电沉积 Sn-Ni 合金锂离子电池负极材料的研制 [J]. 稀有金属, 2007( 6): 778-783.
- [24] 袁庆丰,卜冬蕾,王文璐,等.锂离子电池负极 Sn/Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> 合金的制备和表征 [J]. 过程工程学报, 2006( 6): 983-986.
- [25] 舒杰,程新群,史鹏飞.锂离子电池用 Sn-Ni 合金负极的研究 [J]. 电池, 2004( 4): 235-237.

- [26] 罗明.基于磁控溅射技术 Sn 基薄膜负极材料可控制备及电化学性能研究 [D]. 安庆: 安庆师范大学, 2019.
- [27] 戴俊.电化学沉积合成锡基合金薄膜及其作为锂离子电池负极材料的研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009.
- [28] 陈涛.大功率全固态薄膜锂离子电池的制备及性能研究 [D]. 重庆: 重庆师范大学, 2014.

## Electrochemical Properties of Sn-Ni Composite Films by Sputtering at High Temperature

WANG Chunhua, ZHAO Jie, LIU Na, WEI Wei, DONG Yanjie, BAI Guoliang

( College of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, Anqing 246011, China)

**Abstract:** Due to the high specific capacity, the Sn-based anode materials have attracted very much attention. In this paper, Sn-Ni composite thin films were prepared by magnetron sputtering method, and the influence of sputtering temperature on the physical and electrochemical properties of Sn-Ni composite thin films was studied. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and EDS, and the influence of sputtering temperature on the electrochemical performance of Sn-Ni composite films was studied by means of the constant current charge-discharge performance test and cyclic voltammetry test (CV). The results show that the initial specific discharge-charging capacity of Sn-Ni composite film are  $734 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  and  $591 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  at the sputtering temperature of  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . And the capacity retention rate of Sn-Ni composite film is 54%. However, the capacity retention rate of pure tin is only 28% after 100 cycles. In addition, Sn-Ni composite films also have excellent rate performance.

**Keywords:** magnetron sputtering; Sn-Ni anode material; high temperature sputtering; lithium ion battery

(责任编辑 刘军深)

### 版权声明

根据《中华人民共和国著作权法》《信息网络传播权保护条例》等法律法规的规定,本刊作如下声明:

1. 作者向本刊投稿,即意味着将作品的发表权、删改权、信息网络传播权、数字化汇编权、数字化复制权、数字化制品形式(包括光盘、互联网出版物)出版发行权等权利授予本刊,并视同许可本刊官方新媒体免费转载以及与有关数据库的合作(本刊不再另行支付费用)。如不同意以上授权,请在投稿时说明。

2. 本刊载刊的全部编辑内容归《鲁东大学学报(自然科学版)》编辑部所有,非经书面同意,任何单位和个人不得转载、摘编、刊印或以其他方式使用在本刊发表的文章等。如有违反,本刊保留一切法律追究的权利。

3. 本刊版面、栏目等受著作权保护,对复制、仿制、假冒者将追究法律责任。

4. 已在本刊发表的作品,本刊有免费结集出版精华本、合订本,以及相关电子产品的权利,有特别声明者除外。

《鲁东大学学报(自然科学版)》编辑部