

锂离子电池电解质用含硼锂盐研究进展

崔孝玲¹ 李世友^{1*} 毛丽萍¹ 李法强²

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050; 2. 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 电解质材料是锂离子电池的关键材料之一。LiBF₄、双草酸硼酸锂(LiBOB)及草酸二氟硼酸锂(LiODFB)是极具应用前景的 3 种含硼锂盐。介绍了 3 种锂盐各自的优缺点及研究近况,重点综述了它们的离子传导特性及与电极材料的相容性能。

关键词 LiBF₄, 双乙二酸硼酸锂, 草酸二氟硼酸锂, 电解液

Research progress of boron-based lithium salts for lithium ion batteries

Cui Xiaoling¹ Li Shiyu¹ Mao Liping¹ Li Faqiang²

(1. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050;
2. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008)

Abstract Electrolyte is considered as one of the key materials to decide the performance of lithium ion batteries. LiBF₄, lithium bis(oxalato) borate(LiBOB) and lithium oxalyldifluoroborate(LiODFB) were promising boron-based lithium salts for lithium ion batteries. Advantages, disadvantages and recent developments of each lithium salt were introduced respectively. In addition, ionic conductivities and compatibilities with electrode materials were emphatically reviewed.

Key words LiBF₄, lithium bis(oxalate) borate(LiBOB), lithium oxalyldifluoroborate(LiDFOB), electrolyte

相对于正极材料和负极材料, 电解液材料长期一直未得到广大科研工作者的重视, 已成为限制锂离子电池进一步发展的瓶颈^[1-2]。目前所应用的电解, 溶剂为按一定比例混合的链状及环状碳酸酯, 溶质则主要为 LiPF₆。但 LiPF₆ 的热稳定性较差且易潮解, 热分解及潮解产物均会破坏电池性能并对环境造成污染。此外, 其必须与碳酸乙烯酯(EC)合用才能在碳负极表面形成稳定的固体电解质界面膜(SEI膜), 而 EC 的熔点为 37℃, 严重限制了电池的低温性能。含硼锂盐因具有较好的热稳定性, 在常见溶剂体系中具有较高的电导率, 而受到科研工作者的广泛关注。研究过的含硼锂盐已有数十种^[2-5], 但有应用前景的则主要为 LiBF₄、LiB(C₂O₄)₂ (简称 LiBOB) 及 LiBC₂O₄F₂ (简称 LiODFB)。

1 LiBF₄ 的研究进展

LiBF₄ 电解液具有较低的电荷转移阻抗(低温时电池内阻的主要部分), 所组装电池具有相对 LiPF₆ 更优越的低温性能, 是除 LiPF₆ 外工业应用最为广泛的电解质锂盐^[6-8]。

1.1 LiBF₄ 电解液的离子传导特性

通常情况下 LiBF₄ 电解液电导率低于 LiPF₆ 电解液。但当锂盐浓度较高时, 溶液黏度将对电导率起决定作用。例如, 当锂盐浓度大于 2.5 mol L⁻¹ 时, 由于 LiBF₄-PC(碳酸丙烯酯)体系的黏度低于 LiPF₆-PC, 使前者电导率明显高于后者^[6,9]。

在电解液体系中, BF₄⁻ 与溶剂分子的相互作用可以忽略, 但 Li⁺ 与羰基氧原子或其他吸电子基团发生强烈相互作用, 形

成溶剂化锂离子。研究发现, 在 PC 或 EC 中加入空间阻碍效应较小的 AN(乙腈)、DMF(二甲基甲酰胺)、THF(四氢呋喃)或具有两个活性配位中心的 DME(二甲氧基乙烷, 此体系下锂离子溶剂化数为 2, 而上述其他溶剂体系的锂离子溶剂化数均为 4) 等共溶剂, 均可不同程度地降低了锂盐的标准偏摩尔体积, 有利于锂离子的迁移, 从而可增大体系电导率^[10-12]。另外, 向溶液体系中添加强的 Lewis 碱(如磷酸三甲酯), 以取代 BF₄⁻ 而与 Li⁺ 结合, 可有效促进 LiBF₄ 的解离, 进而提高体系的电导率^[13]。

1.2 LiBF₄ 电解液在石墨负极表面的成膜性能

Leroy 等研究了 LiCoO₂/石墨全电池首次充电过程中石墨负极表面的 SEI 膜形成过程, 发现电解质锂盐的种类极大影响 SEI 膜的形成过程^[14]。对 LiBF₄ 电池而言, 当电压约为 3V 时, SEI 膜即已开始形成, 但所形成的膜较薄且未能完全覆盖石墨负极表面; 当电压为 3.8V 时, 膜的主要组成为 Li₂CO₃ 及 LiF(F 的原子百分率约 6.5%), 且随电压逐渐增大, LiF 含量逐渐降低; 当电压达到 4.2V 时, 膜的主要组成为 Li₂CO₃ 及少量 LiF(F 的原子百分率约 2.7%)。对 LiPF₆ 电池而言, 当电压为 3.8V 时, 膜的主要组成为 Li₂CO₃、ROCO₂Li 及少部分 LiF(F 的原子百分率约 1%), 且随电压增大, Li₂CO₃ 逐渐转变为 LiF; 当电压达到 4.2V 时, 膜的主要组成变为 LiF(F 的原子百分率约 17%), 同时含有 Li₂CO₃、ROCO₂Li 及由溶剂 EC 断链聚合而成的 PEO(聚氧化乙烯)。上述过程可用图 1 进行描述。由于 LiF 导电能力较差, 因此含 LiF 较少的 SEI

基金项目: 甘肃省科技计划(1107RJYA056), 国家自然科学基金(20961004, 21001111)

作者简介: 崔孝玲(1980—), 女, 工程师, 主要从事锂离子电池电解液研究。

联系人: 李世友(1980—), 男, 副教授, 主要从事锂离子电池电解液研究。

膜的阻抗较小。同时,研究发现, LiBF_4 体系所形成 SEI 膜的厚度较均匀,动力学活性较好,因此 LiBF_4 电池的电荷转移阻抗较小。由于阻抗对电池低温性能的影响十分明显,因此就低温性能而言,阻抗值较低的 LiBF_4 电池要明显优于阻抗值较高的 LiPF_6 电池^[15]。另外,由于 LiBF_4 体系所形成 SEI 膜不含易于受热分解的 ROCO_2Li ,使其高温性能更为稳定^[16],甚至可在 90°C 时正常使用^[17]。

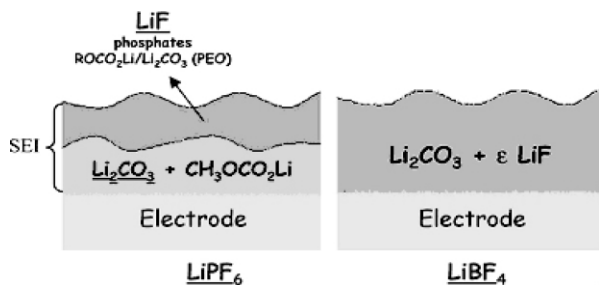


图 1 不同锂盐所形成 SEI 膜示意图^[14]

但 LiBF_4 所对应 SEI 膜,富含稳定性弱于 LiF 的 Li_2CO_3 ,且不含使 SEI 膜更加致密的 PEO,致使膜的稳定性与有效性较弱,表现在 LiBF_4 电池的循环稳定性较 LiPF_6 电池要差^[14,18]。研究发现,在 LiBF_4 电解液中添加少量碳酸亚乙烯酯或在碳基负极材料表面预涂部分丙二酸锂均可明显改善电池的循环性能^[19-20],当然也可通过在 LiBF_4 电解液中混入少量成膜性能优良的 LiBOB 盐来改善 SEI 膜性能^[21]。

2 LiBOB 的研究进展

LiBOB 作为近年来研究相对较为深入的一种新型电解质锂盐,对电极材料极为稳定^[22],在负极表面具有优异的成膜性能^[23],对正极集流体铝箔具有较 LiPF_6 及 LiBF_4 更强的钝化性能^[24]。

2.1 LiBOB 电解液的离子传导特性

LiBOB 电解液中的溶剂,一般仍参照 LiPF_6 体系而选碳酸酯的混合溶剂体系。但由于 LiBOB 在碳酸酯溶剂体系中的溶解度偏低,而溶液黏度偏高,致使 LiBOB 电解液的电导率一般要低于 LiPF_6 体系^[25],低温时甚至低于 LiBF_4 体系^[26]。因此,要想充分发挥 LiBOB 的优点,必须寻找并建立适合 LiBOB 的新型溶剂体系^[27]。Zhang 等^[28]尝试以熔点较低的 PC (-49°C)取代熔点较高的 EC,以提高电解液的低温电导率,降低电池阻抗,并提高电池的低温性能及倍率性能,但研究发现,由于 PC 黏度($2.530\text{mPa}\cdot\text{s}$, 25°C ,下同)仍偏高且对 LiBOB 的溶解能力要弱于 EC,致使基于 LiBOB-PC 电解液的低温电导率并不理想^[25]。最新的研究发现, LiBOB 在内酯类溶剂的溶解度及电导率均优于 PC^[29-31]。如在 γ -丁内酯 (GBL) 中,室温下 LiBOB 的溶解度可达 $2.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,室温下 $1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiBOB-GBL 体系的电导率高于 $5\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, 0°C 时仍高于 $3\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[32]。其原因在于,一方面,由于 GBL 的构向可调性,在 GBL 中 Li^+ 易于与 GBL 分子紧密结合而形成溶剂分离离子对,而在 PC 中 Li^+ 易于与 BOB^- 相结合而形成紧密离子对。溶剂分离离子对的形成提高了溶剂化锂离子的数量,进而有利于提高 LiBOB 的溶解度。同时,溶剂分离离子对的形成,增

加了溶液中自由移动的 Li^+ 数量,进而有利于提高溶液的电导率。另一方面,由于 GBL 分子的体积小于 BOB^- ,且 GBL 的黏度($1.751\text{mPa}\cdot\text{s}$)低于 PC,致使 Li^+ 在 GBL 中的迁移阻力较低,进而使溶液显现出较高的电导率。但 GBL 的黏度仍高于一般链状溶剂,需进一步降低 LiBOB 溶液黏度以提高其低温电导率。一个可行的方法是混入链状共溶剂。效果比较理想的共溶剂为乙酸乙酯 (EA)。如,即使温度降低到 0°C , $1.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiBOB-GBL/EA (1:1,质量比)体系的电导率仍高于 $5.5\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[32]。原因为:EA 的室温黏度为 $0.426\text{mPa}\cdot\text{s}$,低于常用链状碳酸酯(一般高于 $0.6\text{mPa}\cdot\text{s}$),有利于减小 Li^+ 的迁移阻力;相对介电常数为 6.0,高于常用链状碳酸酯(一般低于 3.0),有利于增大 LiBOB 的溶解度^[33]。

2.2 LiBOB 电解液与电极材料的相容性

虽然即使在纯的 PC 溶液中, LiBOB 也能在碳基负极材料表面形成有效的 SEI 膜,但膜的阻抗较大(一般可达 LiPF_6 电池的 2 倍以上^[34-35]),严重影响了电池的低温性能及倍率性能^[36]。其主要原因在于, BOB^- 本身易被还原而参与成膜过程,致使膜的组成中含有大量导电性能较差的烷基硼酸锂。Yang 等^[37]的研究发现,将适量 1,3-二氧环戊烷加入电解液,可有效地降低 LiBOB 电池中 SEI 膜的阻抗,可使 LiBOB 电池的阻抗接近于 LiPF_6 电池。但 1,3-二氧环戊烷的引入,极大降低了电池的热稳定性; 80°C 下 LiBOB 及有机溶剂会发生复杂的化学反应,进而使电池性能急剧下降并引起安全问题。GBL、EA 等溶剂的使用,可使 LiBOB 电池的阻抗接近甚至低于 LiPF_6 电池,但它们会增大电池首次循环的不可逆容量损失,并破坏电池的循环性能^[32,38]。Ping 等^[38]的研究结果表明,向电解液中加入亚硫酸酯(如亚硫酸乙烯酯 (ES)、亚硫酸丙烯酯 (PS)、亚硫酸二甲酯 (DMS)、亚硫酸二乙酯 (DES) 等)后,由于它们的还原电位较高,电池首次循环时会优先在碳基负极材料表面被还原,而生成导电性能优良的 Li_2SO_3 、 $(\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{Li})_2$ 等含硫化合物,进而有效地降低 SEI 膜的阻抗并提高电池的首次循环效率和容量保持率。但这些亚硫酸酯的抗氧化电位均偏低(如 ES 与 DES 氧化电位均低于 3.5V , vs. Li/Li^+),大规模应用时,可能会因溶剂的氧化反应而产生大量气体,引起安全问题^[39]。也正因此,制备工艺略显复杂但分解电压接近 5V 的乙烯基亚硫酸乙烯酯 (VES) 得到了较多重视^[40]。我们最近的研究结果表明,同上述亚硫酸酯类似,环丁砜也具有高于 1.5V 的还原电位,易于被还原而生成大量的 SO_2 、 Li_2SO_3 、 $((\text{CH}_2)_4\text{SO}_2\text{Li})_2$ 等含硫化合物^[41]。同时,环丁砜的抗氧化电位高达 6.5V ,作为共溶剂使用时不会引起安全问题。进一步的研究表明,环丁砜电解液所形成 SEI 膜的热稳定性、化学稳定性均十分优异。也就是说,基于 LiBOB-环丁砜的电解液,不但可改善碳基负极材料的电化学性能,降低电池的阻抗,提高电池的循环稳定性,且不会引起安全问题,是一种值得期待的新型电解液。

LiBOB 不但可很好的钝化正极集流体铝箔,还与新型正极材料 LiFePO_4 表现出了非常优异的相容性^[22,25,41]。由于 LiBOB 电解液不易产生酸性物质,其与 LiMn_2O_4 几乎不会发生化学反应,即使在 60°C 循环,电池容量也无明显衰减^[42-43]。

3 LiODFB 的研究进展

由于分子结构中包含一半的 LiBF_4 与一半的 LiBOB , 其性质也很好的结合了 LiBF_4 与 LiBOB 两种锂盐的优点。

LiODFB 属于正交晶系的 Cmcm 空间群。与 LiBOB 类似, LiODFB 中的 Li^+ 为不稳定的五重配位结构: Li^+ 与 ODFB^- 中的 2 个 F 原子配位, 并与分属于 3 个 ODFB^- 的 3 个氧原子相互作用, 形成层状晶体结构^[44]。其电化学窗口高于 4.2V, 热分解温度高于 240℃^[45-46]。

LiODFB 在常见碳酸酯溶剂中溶解度大于 LiBOB , 但小于 LiBF_4 。LiODFB 电解液可在较宽温度范围内保持较高电导率: 高温时, LiODFB 电解液电导率接近 LiBOB 体系, 而高于 LiBF_4 体系; 低温时接近 LiBF_4 体系, 而高于 LiBOB 体系^[46-47]。

LiODFB 所形成的 SEI 膜, 不但具有良好的化学稳定性, 还具有良好的热稳定性^[48]。但由于 LiODFB 结构中只有一个草酸根, 其所形成 SEI 膜的阻抗值较 LiBOB 要低的多, 表现在 Li/石墨电池首次充电曲线中, 1.5V 处电压平台较 LiBOB 要短^[49]。

与 LiBOB 、 LiBF_4 相似, LiODFB 对电极集流体材料 Cu 箔和 Al 箔都具有很好的电化学稳定性^[47]。但比 LiBOB 、 LiBF_4 更优异的性能是, LiODFB 几乎可与任何常见正极材料实现完美相容: 与 LiBOB 对 LiCoO_2 存在严重的溶解侵蚀作用不同, LiODFB 可与 LiCoO_2 较好匹配^[50]; 与 LiBF_4 对 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 存在较强的溶解侵蚀作用不同, LiODFB 可与三者很好匹配, 60℃ 下电池仍可实现无明显衰减的稳定循环^[51-55]。

4 结论与展望

LiBF_4 、 LiBOB 及 LiODFB 是最具有实际应用前景的 3 种含硼锂盐。3 种锂盐各有优缺点。要充分发挥它们的优点, 仍有诸多工作需要, 如增大溶液电导率, 探寻电解液/电极表面化学反应机理及作用机制等。

参考文献

- [1] Armand M, Tarascon J M. [J]. Nature, 2008, 451: 652-657.
- [2] Aravindan V, Gnanaraj J, Madhavi S, et al. [J]. Chem-Eur J, 2011, 17(51): 14326-14346.
- [3] Xie B, Lee H S, Li H, et al. [J]. Electrochem Comm, 2008, 10(8): 1195-1197.
- [4] Araia J, Matsuo A, Fujisakib T, et al. [J]. J Power Sources, 2009, 193(2): 851-854.
- [5] Xue Z M, Ding J, Chen C H, et al. [J]. J Power Sources, 2010, 195(3): 853-856.
- [6] Zhang S S. [J]. J Power Sources, 2008, 180(1): 586-590.
- [7] 刘建文, 李新海, 王志兴, 等. [J]. 无机化学学报, 2009, 25(1): 31-36.
- [8] Zhang S S, Foster D, Read J. [J]. J Power Sources, 2009, 188(2): 532-537.
- [9] Takeuchi M, Kameda Y, Umabayashi Y, et al. [J]. J Mol Liq, 2009, 148(2-3): 99-108.
- [10] Qiao H W, Luan H L, Fang X P, et al. [J]. J Mol Struct, 2008, 878(1-3): 185-191.
- [11] Qiao H W, Luan H L, Zhou Z M, et al. [J]. J Mol Struct, 2008, 885(1-3): 89-96.
- [12] Egashira M, Sawada N, Ueda K, et al. [J]. J Power Sources, 2010, 195(6): 1761-1764.
- [13] Zhao Y, Wang J J, Tang J M, et al. [J]. J Mol Liq, 2006, 128(1-3): 65-70.
- [14] Leroy S, Martinez H, Dedryvère R, et al. [J]. Appl Surf Sci, 2007, 253(11): 4895-4905.
- [15] 许梦清, 邢丽丹, 李伟善. [J]. 化学进展, 2009, 21(10): 2017-2027.
- [16] Li L F, Xie B, Lee H S, et al. [J]. J Power Sources, 2009, 189(1): 539-542.
- [17] Jung C. [J]. Solid State Ion, 2008, 179(27-32): 1717-1720.
- [18] Ismail I, Noda A, Nishimoto A, et al. [J]. Electrochim Acta, 2001, 46(10-11): 1595-1603.
- [19] Herstedt M, Rensmo H, Siegbahn H, et al. [J]. Electrochim Acta, 2004, 49(14): 2351-2359.
- [20] Sun X G, Dai S. [J]. J Power Sources, 2010, 195(13): 4266-4271.
- [21] Zhang S S, Xu K, Jow T R. [J]. J Power Sources, 2006, 156(2): 629-633.
- [22] 仇卫华, 阎坤, 连芳, 等. 硼基锂盐电解质在锂离子电池中的应用[J]. 化学进展, 2011, 23(2/3): 257-365.
- [23] Xu W, Shusterman A J, Marzke R. [J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(4): A632-A638.
- [24] Zhang S S. [J]. Electrochem Commun, 2006, 8(9): 1423-1428.
- [25] Li S Y, Ma P H, Song S T, et al. [J]. Russ J Electrochem, 2008, 44(10): 1144-1148.
- [26] Zhang S S. [J]. Electrochem Commun, 2006, 8(9): 1423-1428.
- [27] 连芳, 闫坤, 邢桃峰, 等. LiBOB 基电解液在锂离子动力电池中的应用[J]. 电池, 2011, 41(1): 43-46.
- [28] Zhang S S, Xu K, Jow T R. [J]. J Power Sources, 2005, 143(1-2): 197-202.
- [29] Xu K. [J]. J. Electrochem Soc, 2008, 155(10): A733-A738.
- [30] Yu Z X, Xu T T, Xing T F, et al. [J]. J Power Sources, 2010, 195(13): 4285-4289.
- [31] Fadhel A, Peter S F. [J]. J Power Sources, 2010, 195(22): 7627-7633.
- [32] Huang J Y, Liu X J, Kang X L, et al. [J]. J Power Sources, 2009, 189(1): 458-461.
- [33] Watanabe Y, Kinoshita S I, Wada S. [J]. J Power Sources, 2008, 179(2): 770-779.
- [34] Abraham D P, Furczon M M, Kang S H, et al. [J]. J Power Sources, 2008, 180(1): 612-620.
- [35] Li M Q, Qu M Z, He X Y, et al. [J]. Electrochim Acta, 2009, 54(19): 4506-4513.
- [36] Li L F, Xie B, Lee H S, et al. [J]. J Power Sources, 2009, 189(1): 539-542.
- [37] Yang L, Smith C, Patrissi C, et al. [J]. J Power Sources, 2008, 185(2): 1359-1366.
- [38] Ping P, Wang Q S, Sun J H, et al. [J]. J Power Sources, 2011, 196(2): 778-783.

- [39] Yu B T, Qiu W H, Li F S, et al. [J]. *J Power Sources*, 2006, 158(2): 1373-1378.
- [40] Yao W H, Zhang Z R, Gao J, et al. [J]. *Energ Environ Sci*, 2009, 2(10): 1102-1108.
- [41] Li S Y, Zhao Y Y, Shi X M, et al. [J]. *Electrochim Acta*, 2012, 65: 221-227.
- [42] Yu B T, Qiu W H, Li F S, et al. [J]. *J Power Sources*, 2007, 166(2): 499-502.
- [43] Guo Y X, Yin Z G, Tao Z Y, et al. [J]. *J Power Sources*, 2008, 184(2): 513-516.
- [44] Allen J L, Han S D, Boyle P D, et al. [J]. *J Power Sources*, 2011, 196(22): 9737-9742.
- [45] Aravindan V, Vickraman P, Krishnaraj V. [J]. *Polym Int*, 2008, 57(7): 932-938.
- [46] Huang J Y, Fan L Z, Yu B T, et al. [J]. *Ionics*, 2010, 16(6): 509-513.
- [47] Zhang S S. [J]. *Electrochem Commun*, 2006, 8(9): 1423-1428.
- [48] Chen Z H, Qin Y, Liu J, et al. [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2009, 12(4): A69-A72.
- [49] Zhang S S. [J]. *J Power Sources*, 2007, 163(2): 713-718.
- [50] Tsujioka S, Takase H, Takahashi M. *Electrolyte for electrochemical device: Japan*, [P]. EP1195834A2, 2002-02-07.
- [51] Fu M H, Huang K L, Liu S Q, et al. [J]. *J Power Sources*, 2010, 195(3): 862-866.
- [52] Li J, Xie K Y, Lai Y Q, et al. [J]. *J Power Sources*, 2010, 195(16): 5344-5350.
- [53] Zhang Z A, Chen X J, Li F Q, et al. [J]. *J Power Sources*, 2010, 195(21): 7397-7402.
- [54] Xu M Q, Zhou L, Hao L S, et al. [J]. *J Power Sources*, 2011, 196(16): 6794-6801.
- [55] Gao H Q, Zhang Z A, Lai Y Q, et al. [J]. *J Cent South Univ T*, 2008, 15(6): 830-834.

收稿日期: 2012-02-21

(上接第 129 页)

纳米材料和有机电致发光器件等方面的潜在应用价值, 正吸引越来越多的科研工作者的关注。近 10 年来, 科学家们已经在三嗪型树枝状化合物的合成和应用方面做出了大量的研究工作, 取得了长足的进步, 已成功制备出多种结构的三嗪型树枝状化合物, 并有几种树枝状化合物有望实现商业化生产和应用。

但现有的困难是: 缺乏高效快捷的合成方法、纯化手段还有待进一步发展, 反应的收率还相对较低, 如何通过简便的途径来合成这类树枝状化合物仍有待解决; 树枝状结构和化合物性能间的关系研究还需进一步加强。

可以预见, 随着科学家们研究的进一步深入, 通过对三嗪型树枝状化合物的结构、合成工艺及新型功能进行设计, 其种类将会更加繁多, 结构亦会更加新颖, 对其性能与应用的研究将会拓展到其它领域, 其用途也必将更加深入和广泛, 将在高新技术领域得到迅速发展和应用

参考文献

- [1] Venditto V J, Allred K, Allred C D, et al. [J]. *Chemical Communications*, 2009, 5541-5542.
- [2] Zhang W, Simanek E E. [J]. *Organic Letters*, 2000, 2(6): 843-845.
- [3] Lim J, Chouai A, Lo S T, et al. [J]. *Bioconjugate chemistry*, 2009, 20(11): 2154-2161.
- [4] Merkel O M, Mintzer M A, Librizzi D, et al. [J]. *Molecular Pharmaceutics*, 2010, 7(4): 969-983.
- [5] 马茶, 李龙, 申亮, 等. 三嗪树枝状大分子合成与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27: 20-22.
- [6] Wu P, Feldman A K, Nugent A K, et al. [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43: 3928-3932.
- [7] Sülüm M, Alindal A, Bekaroglu Ö. [J]. *Synthetic Metals*, 2005, 155: 211-221.
- [8] Maes W, Verstappen B, Dehaen W. [J]. *Tetrahedron*, 2006, 62: 2677-2683.
- [9] Singh M, Yadav D, Yadav R K. [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110: 2601-2614.
- [10] Steffensen M B, Simanek E E. [J]. *Organic Letters*, 2003, 5(13): 2359-2361.
- [11] Zhang W, Tichy S E, Pérez L M, et al. [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125: 5086-5094.
- [12] Namazi H, Adeli M. [J]. *Polymer*, 2005, 46: 10788-10799.
- [13] Lim J, Simanek E E. [J]. *Molecular Pharmaceutics*, 2005, 2(4): 273-277.
- [14] Lu C F, Xie C, Chen Z X, et al. [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2006, 66: 952-956.
- [15] 李龙, 马茶, 申亮, 等. [J]. *中国皮革*, 2007, 8, 36(15): 23-25.
- [16] Lai L L, Lee C H, Wang L Y, et al. [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2008, 73: 485-490.
- [17] Venditto V J, Allred K, Allred C D, et al. [J]. *Chemical Communications*, 2009, 5541-5542.
- [18] Park J H, Kim C, Kim Y C. [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42: 1-6.
- [19] 马茶, 李龙, 程传杰, 等. [J]. *化学学报*, 2010, 68(20): 2135-2140.
- [20] 马茶, 李龙, 申亮, 等. 树枝状 1,8-萘酰亚胺化合物的合成和荧光性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27: 36-39.
- [21] Takagi K, Hattori T, Kunisada H, et al. [J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38: 4385-4395.
- [22] De Hoog P, Gamez P, Driessen W L, et al. [J]. *Tetrahedron Letters*, 2002, 43(38): 6783-6786.
- [23] Lai L L, Wang L Y, Lee C H, et al. [J]. *Organic Letters*, 2006, 8(8): 1541-1544.
- [24] Chouai A, Simanek E E. [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2008, 73: 2357-2366.
- [25] Kostas I D, Andreadaki F J, Medlycott E A, et al. [J]. *Tetrahedron Letters*, 2009, 50: 1851-1854.

收稿日期: 2012-02-19

修改日期: 2012-10-22