

改进的固相法制备电解质锂盐 LiBOB 及其纯度测定

张丽娟^{1,3}, 孙菁², 李法强¹, 任齐都^{1,3}, 王连亮^{1,3}

1. 中国科学院 青海盐湖研究所, 青海 西宁, 810008;
2. 中国科学院 西北高原生物研究所, 青海 西宁, 810001;
3. 中国科学院 研究生院, 北京, 100039)

摘要: 用改进的固相法合成一种新型电解质锂盐——双乙二酸硼酸锂(LiBOB): 首先将脱去结晶水的 $H_2C_2O_4$ 与 $LiOH \cdot H_2O$ 研磨混匀, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 预热 2 h 后分批加入 H_3BO_3 , 然后, 于真空条件下在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 分别保温 6 h 和 3 h, 得到 LiBOB 粗产品。对 LiBOB 粗产品用重蒸乙腈进行 2 次纯化, 分别对 2 次提纯后的 LiBOB 样品纯度进行测定。用经 2 次提纯后的 LiBOB 配制成 0.7 mol/L LiBOB-PC/EMC/DMC ($V(\text{LiBOB}):V(\text{EMC}):V(\text{DMC})=1:1:1$) 电解液, 并在 $-40.0\sim 60.0\text{ }^\circ\text{C}$ 对其电导率进行测定。用该电解液体系组装电池, 进一步测定电池的循环性能。研究结果表明: 1 次纯化后的样品纯度 $\geq 98.1\%$, 2 次纯化后的样品纯度 $\geq 99.6\%$; LiBOB 所配制的电解液在较宽温度范围内的电导率较高, 说明所制 LiBOB 已达到用作电池电解质锂盐的标准。

关键词: 锂离子电池; 电解质; 双乙二酸硼酸锂(LiBOB); 固相法; 纯度测定

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2010)01-0067-06

Preparation by improved solid-state method and purity determination of LiBOB

ZHANG Li-juan^{1,3}, SUN Jing², LI Fa-qiang¹, REN Qi-du^{1,3}, WANG Lian-liang^{1,3}

1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
2. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China;
3. Graduate University, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: LiBOB was synthesized by an improved solid-state method. $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ was dehydrated to get anhydrous $H_2C_2O_4$, and $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ was mortared with $LiOH \cdot H_2O$. The mixture of $H_2C_2O_4$ and $LiOH \cdot H_2O$ was preheated at $60\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h before adding H_3BO_3 in several times to be mortared. In vacuum dryer, the mixture of the three starting materials was preheated in two steps: at $70\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h and then at $100\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h. The product was purified twice. The content of purified LiBOB was determined. Conductivities of LiBOB dissolved in various ternary solvent blends were menstruated with the change of temperature from -40.0 to $60.0\text{ }^\circ\text{C}$. The cycle performance of cells based on LiBOB was tested. The results show that the purity of the obtained sample is larger than 98.1% in the first time and larger than 99.6% in the second time. 0.7 mol/L LiBOB-PC/EMC/DMC ($V(\text{LiBOB}):V(\text{EMC}):V(\text{DMC})=1:1:1$) has higher conductivities in a wide temperature range, and the LiBOB sample meets the requirement of Li-ion battery.

Key words: Li-ion battery; electrolyte; LiBOB; solid-state method; purity determination

收稿日期: 2009-03-20; 修回日期: 2009-06-25

基金项目: 青海省科技攻关项目(2006-G-168)

通信作者: 李法强(1975-), 男, 山东临沂人, 博士, 副研究员, 从事盐湖资源综合利用、无机材料化学研究; 电话: 0971-6302401; E-mail: lithii@jisl.ac.cn

锂离子电池自 20 世纪 90 年代问世以来, 以其高能量密度、长循环寿命等优点备受关注, 并在各个领域发挥了重要作用^[1-3]。电解质锂盐是锂离子二次电池的重要组成部分, 其中, LiPF_6 已被应用于锂电池中且实现了商业化, 但 LiPF_6 仍然存在一些缺点, 如: 热稳定性较差, 易于分解成 LiF 和 PF_5 , 而 PF_5 易于水解形成 HF 和 PF_3O , 对电池的性能产生有害的影响^[4]。因此, 研究新型电解质锂盐非常重要。在众多的新型锂盐中, LiBOB 显示了其独特的优越性, 已引起了广泛关注, 并有望代替 LiPF_6 ^[5]。与 LiPF_6 相比较, LiBOB 具有以下优点: 不含 F 元素, 不会产生 HF 腐蚀电极; 分解温度高达 $302\text{ }^\circ\text{C}$, 其电解液体系具有更强的热稳定性, 能提高锂离子电池的安全性; 能够在负极表面形成稳定的固态电解质(SEI)膜, 甚至能够在纯聚碳酸酯(PC)中稳定石墨负极, 从而使得在锂离子电池电解液体系中以 PC 替换碳酸乙烯酯(EC)成为可能, 为解决电池低温使用问题提供了一种很好的选择; 是一种合成原料廉价易得、制备工艺简单、环境友好的产品。1999 年公布的德国专利中报道了 LiBOB 的合成方法^[6]。这种制备方法简单易行, 但在反应过程中伴随有大量的水产生。Xu 等^[7-8]用 $\text{Li}[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCCSi}(\text{CH}_3)_3$ 在乙腈溶剂中合成了 LiBOB 。该方法合成的产品纯度虽然较高, 但其合成路线复杂, 成本太高。Yu 等^[9]提出了以固相法合成 LiBOB 的方法。在此, 本文作者在原有合成方法基础上进行了改进, 以改进的固相法为基础合成 LiBOB , 并对合成样品纯度进行测定。

1 实验

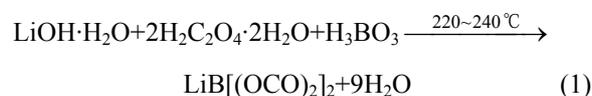
1.1 试剂及仪器

试剂为: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99.5\%$, 成都金山化学试剂有限公司生产); H_3BO_3 (纯度 $\geq 99.5\%$, 沈阳化学试剂厂生产); $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99.0\%$, 国药集团化学试剂有限公司生产); 乙腈(分析纯, 天津基准化学试剂有限公司生产), KMnO_4 (分析纯, 北京化学试剂公司生产); H_3BO_3 基准试剂(优级纯, 成都金山化学试剂有限公司生产); 甲亚胺-H 酸(自制), 0.7 mol/L LiBOB-PC/EMC/DMC ($V(\text{LiBOB}):V(\text{EMC}):V(\text{DMC})=1:1:1$)溶液体系(自制); 金属锂片(天津化学试剂厂生产); LiFePO_4 (自制); 乙炔黑(电池级, 杭州君一化工有限公司生产); 聚偏氟乙烯(PVDF)(上海国药集团化学试剂有限公司生产); 1-甲基-2-吡咯烷酮(化学纯, 上海国药集团化学试剂有限公司生产)。

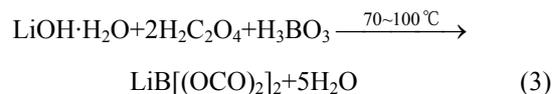
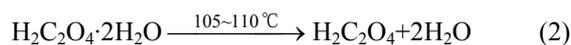
仪器为: 101-2 型电热鼓风箱(上海一恒科技有限公司制造), 2XZ-1 型旋片式真空泵(上海沪一泵业制造有限公司制造); RZ-52 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂制造); DLSB 型低温冷却液循环泵(江苏金坛市华欧实验仪器厂制造); 501 型超级恒温槽(上海岩华仪器公司制造); 7320G 型可见分光光度计(上海第三分析仪器厂制造); GBC-932 plus 型火焰原子吸收光谱仪(澳大利亚 GBC 公司制造); UNIlab 手套箱; CT2001A 型 LAND 电池测试系统(武汉金诺电子有限公司制造); 145A 型电导率仪(美国 Thermo 公司制造); 电池壳自制。

1.2 LiBOB 的合成及纯化

传统的固相合成采用如下反应:



本实验采用分步合成法制备了 LiBOB 粗产品, 其合成路线如下:



首先, 将 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 于 $105\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干除去结晶水, 得到无水的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 再按反应式(3)的化学计量比分别称取一定量 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 研磨, 混合均匀。将混合物于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 预加热 2 h, 然后, 分批加入化学计量比的 H_3BO_3 。继续混合研磨, 至原料彻底研细并混合均匀为止。将得到的混合物在真空干燥箱中于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 6 h 后加入自制的干燥剂 SYZ-01, 再将温度升至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 后继续真空干燥 3 h, 即得 LiBOB 粗产品。

将粗产品溶于新鲜的无水乙腈中, 稍微加热后滤去不溶物。滤液进行蒸发浓缩后, 在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 冷冻结晶 4~5 h, 过滤进行固液分离, 得到白色固体。然后, 将得到的固体在 $70\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 18 h, 所得白色粉末即为 LiBOB 样品^[10]。

1.3 提纯后样品纯度的测定

LiBOB 的主要成分为 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Li^+ 和 $\text{B}(\text{III})$, 通过测定这 3 种成分的含量, 就可以较好地评价 LiBOB 的品质^[11]。本文所指 LiBOB 的纯度为这 3 种成分质量分数之和。

1.3.1 LiBOB 溶液的配制

分别准确称取 0.1966 g 和 0.1901 g LiBOB 1 次提纯(1 号)和 2 次提纯(2 号)后的样品, 配制成 100 mL 溶液, 进行化学分析。

1.3.2 $C_2O_4^{2-}$ 的含量测定

采用高锰酸钾滴定法测量 $C_2O_4^{2-}$ 的含量。按国家标准 GB 601—88^[12]对高锰酸钾进行配制和标定, 得到 $KMnO_4$ 溶液浓度为 0.113 0 mol/L。

分别准确量取 20 mL 1 号和 2 号溶液于 250 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL 硫酸溶液, 用高锰酸钾溶液对 $C_2O_4^{2-}$ 进行滴定, 平行测定 3 次。

1.3.3 B(III)的含量测定

采用分光光度法—甲亚胺-H 法测硼^[13], 以试剂作空白, 用 1 cm 的比色池在波长 410 nm 处测定 B^{3+} 标准溶液(B^{3+} 标准系列为 25 mL 溶液中分别含有 0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 $\mu g B^{3+}$) 的吸光值, 绘制标准曲线(要求线性相关系数 ≥ 0.995)。

分别准确量取 1 号和 2 号溶液 10 mL 并稀释 10 倍, 然后, 分别量取 2 mL 稀释液于 25 mL 容量瓶中, 按上述测定 B^{3+} 标准溶液的方法进行测定, 平行测定 3 次。

1.3.4 Li^+ 的含量测定

以火焰原子吸收光谱法^[14]测定 Li^+ 标准溶液(Li^+ 浓度分别 0, 1.000, 2.000, 3.000, 4.000, 5.000 mg/L), 绘制标准曲线(要求线性相关系数 $r \geq 0.999$)。

分别准确量取 1 号和 2 号溶液 4 mL 于 100 mL 容量瓶中定容。以火焰原子吸收光谱仪测定溶液中 Li^+ 浓度, 平行测定 3 次。

1.4 LiBOB 在三元混合溶剂中的电导率

根据文献[15], LiBOB 在三元混合溶剂体系中具有较高的电导率, 在此, 选取 0.7 mol/L LiBOB 在体积比为 1:1:1 的 PC/EMC/DMC 三元混合溶剂体系中测定电导率。

准确称取一定量经 2 次提纯后的 LiBOB, 溶于体积比为 1:1:1 的 PC/EMC/DMC 三元混合溶剂中, 配制成 0.7 mol/L LiBOB-PC/EMC/DMC 的电解液, 并用电导率仪测定温度分别为 -40, -30, -20, -10, 0, 10, 20, 30, 40, 50 和 60 $^{\circ}C$ 时的电导率。实验中有关碳酸酯溶液的配制均在手套箱内进行。实验温度分别由超级恒温槽(实验温度高于室温部分)及低温冷却液循环泵(实验温度低于室温部分)控制。

1.5 电池的组装及循环性能测试

以 1-甲基-2-吡咯烷酮将 $LiFePO_4$ 、乙炔黑、PVdF(质量比为 75:15:10)混合均匀后, 涂在不锈钢钉状电极上, 在 120 $^{\circ}C$ 真空干燥 4 h, 制得 $LiFePO_4$ 电极。以 $LiFePO_4$ 为正极, 锂片为负极, 0.7 mol/L LiBOB-PC/EMC/DMC 电解液体系组装 $LiFePO_4/Li$ 实验电池^[16], 用电池测试系统测试电池的电化学性能。电压为 4.2~2.7 V。

2 结果与讨论

2.1 合成方法的改进

与文献[9]中的固相制备方法相比, 本文制备方法有效提高了原料利用率和 LiBOB 样品的纯度, 其原因在于:

(1) 对原料进行了预处理, 以制得的无水 $H_2C_2O_4$ 为起始反应物: 将 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 进行预处理, 脱掉结晶水。

(2) 增加了预加热步骤。将 $H_2C_2O_4$ 与 $LiOH \cdot H_2O$ 研磨混合后预热, 将产生的水除去, 进一步降低了反应体系中水的含量。

(3) 改变了原料混合方式。3 种原料一起搅拌研磨时, 由于酸碱中和反应而生成水, 致使混合物变得潮湿而不利于混合均匀。通过先混合研磨 $H_2C_2O_4$ 及 $LiOH \cdot H_2O$, 并预加热至混合物干燥后再分批加入 H_3BO_3 进行混合研磨的方法, 有效提高了原料的混合程度。

(4) 在样品干燥过程中使用干燥剂进行保护, 克服了制备过程中对气氛保护条件要求比较苛刻的不足。

2.2 各组分含量测定结果

2.2.1 $C_2O_4^{2-}$ 的含量分析结果

表 1 所示为滴定草酸根消耗高锰酸钾标准溶液的体积及计算结果。

表 1 滴定 $C_2O_4^{2-}$ 过程消耗 $KMnO_4$ 溶液体积及计算结果
Table 1 Volume consumption of $KMnO_4$ solution during determine $C_2O_4^{2-}$ and calculated results

样品	$V(KMnO_4)/mL$			$w(C_2O_4^{2-})/\%$	$R/\%$
	1	2	3		
1 号	7.05	7.10	7.07	89.46	0.36
2 号	6.95	6.90	6.98	90.82	0.48

注: R 为相对标准偏差。

LiBOB 样品中的 $C_2O_4^{2-}$ 含量可按式(4)和(5)进行计算:

$$n(C_2O_4^{2-}) = \frac{c(KMnO_4) \times V(KMnO_4)}{2V(C_2O_4^{2-})} \times 0.1 \quad (4)$$

$$w(C_2O_4^{2-}) = \frac{n(C_2O_4^{2-}) \times M(C_2O_4^{2-})}{m(LiBOB)} \times 100\% \quad (5)$$

式中: $n(C_2O_4^{2-})$ 为 $C_2O_4^{2-}$ 的物质的量, mol; $c(KMnO_4)$

为 KMnO_4 的浓度, mol/L; V 为体积, mL; $M(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 为 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的摩尔质量, g/mol; $m(\text{LiBOB})$ 为 LiBOB 的质量, g; $w(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 为 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的质量分数, %。

计算结果表明: 1 号样品中, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的平均含量为 89.46%, 略低于理论值(90.84%), 说明样品纯度不够高; 2 号样品中, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的平均含量为 90.82%, 与理论值非常接近, 说明经过二次纯化得到较纯的样品。3 次实验结果的相对标准偏差分别为 0.36% 和 0.48%, 说明该方法具有较高的准确度和较好的重现性, 可用于测定 LiBOB 中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量。

2.2.2 B(III)的含量分析结果

LiBOB 纯化样品中 B(III)的含量如表 2 所示。由表 2 可得: 1 号样品 B(III)的平均含量为 5.55%, 2 号样品 B(III)的平均含量为 5.56%, 均非常接近理论值 5.58%, 说明样品纯度较高。3 次实验结果的相对标准偏差分别为 0.43% 和 0.59%, 说明该法能较准确地测定样品中 B(III)的含量, 可用于 LiBOB 中 B(III)的测定。

表 2 LiBOB 纯化样品中 B(III)的含量

Table 2 Concentrations of B(III) in purified LiBOB

样品	A	$m/\mu\text{g}$	$w(\text{B(III)})/\%$	$R/\%$
S ₁	0.099	5.00		
S ₂	0.180	10.00		
S ₃	0.339	20.00		
S ₄	0.511	30.00		
S ₅	0.652	40.00		
Y ₁	0.366	21.93	5.58	
Y ₂	0.363	21.75	5.53	0.43
Y ₃	0.364	21.81	5.55	
Y ₄	0.351	21.00	5.53	
Y ₅	0.354	21.21	5.58	0.59
Y ₆	0.353	21.15	5.56	

注: S₁~S₅ 为 5 个标准 B³⁺ 溶液; Y₁, Y₂ 和 Y₃ 为 3 个 1 号样品溶液; Y₄, Y₅ 和 Y₆ 为 3 个 2 号样品溶液; A 为吸光值。

2.2.3 Li⁺含量分析结果

LiBOB 纯化样品中 Li⁺含量如表 3 所示。由表 3 可知: 1 号样品(即 Y₁, Y₂ 和 Y₃)Li⁺含量的平均值为 3.15%, 低于理论值(3.58%), 2 号样品(即 Y₄, Y₅ 和 Y₆)Li⁺含量的平均值为 3.26%, 也低于理论值。但由测定的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 B(III)的含量可知, 经 2 次提纯后的样

品中两者测定结果均十分接近理论值, 说明经 2 次提纯后的样品纯度较高。用原子吸收光谱法测定的 Li⁺含量偏低, 可能是测定过程中原子吸收光谱仪灯电流衰减, 造成测定值比实际值偏低。

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Li⁺和 B(III)各有不同的测定方法, 对纯化后的 LiBOB 中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Li⁺和 B(III)三者含量的测定可知: 经 2 次提纯后的样品满足用作锂离子二次电池电解质的标准(一般要求锂盐纯度 $\geq 99.5\%$)。一次纯化后主含量($c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})+c(\text{Li}^+)+c(\text{B(III)})$)为 98.16%。这虽然较提纯前的 LiBOB 主含量高, 但仍然难以达到用作锂离子二次电池电解质锂盐的标准。而 2 次提纯后主含量($c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})+c(\text{Li}^+)+c(\text{B(III)})$)为 99.64%, 满足用作锂离子二次电池电解质的标准。

表 3 LiBOB 纯化样品中 Li⁺的含量

Table 3 Concentrations of Li⁺ in purified LiBOB

样品	A	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$w(\text{Li}^+)/\%$	$R/\%$
S ₁	0.117	1.000		
S ₂	0.223	2.000		
S ₃	0.320	3.000		
S ₄	0.415	4.000		
S ₅	0.511	5.000		
Y ₁	0.260	2.488	3.16	
Y ₂	0.256	2.456	3.12	0.71
Y ₃	0.259	2.485	3.16	
Y ₄	0.262	2.514	3.31	
Y ₅	0.258	2.477	3.26	1.33
Y ₆	0.255	2.448	3.22	

注: S₁~S₅ 为 5 个 Li⁺标准溶液。

2.3 不同温度下的电导率

不同温度下, 0.7 mol/L LiBOB 在三元等体积混合溶剂体系 PC/EMC/DMC 中的电导率如图 1 所示。

判断一种有机碳酸酯溶液能否用作锂离子二次电池电解液, 最主要也是最容易检测的方法就是室温离子电导率是否大于 1 mS/cm^[17]。故在此测定了 LiBOB 在三元混合溶剂 PC/EMC/DMC 中的电导率。

由图 1 可知: 当温度由 -40.0 升高至 60.0 °C 时, 0.7 mol/L LiBOB-PC/EMC/DMC (体积比为 1:1:1)溶液的电导率由 0.672 mS/cm 增加到 9.210 mS/cm, 室温(20 °C)下的电导率为 5.400 mS/cm, 该溶液体系电导率较高。

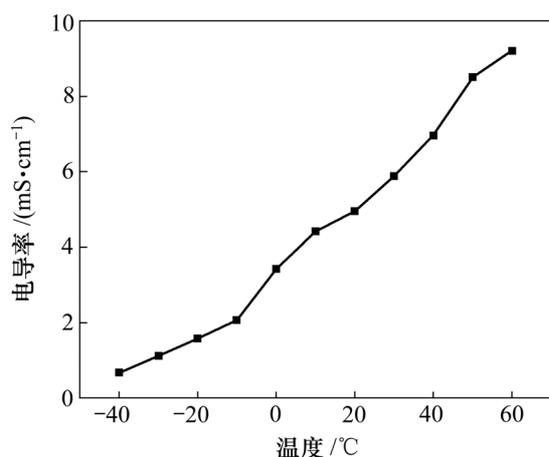


图1 不同温度下 LiBOB 在三元等体积混合溶剂体系中的电导率

Fig.1 Change of conductivity at various ternary solvents and different temperatures

2.4 电池循环性能测试

LiFePO₄/Li 电池在室温时 0.5C(1C=150 mA/g)下的放电性能如图 2 所示。

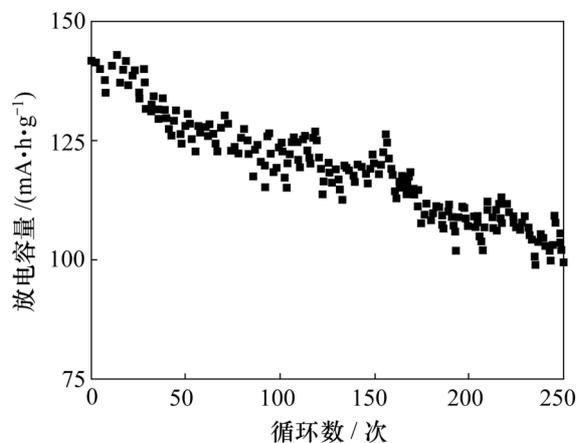


图2 LiFePO₄/Li 电池在室温、0.5C 时循环的放电性能

Fig.2 Discharge performance of LiFePO₄/Li batteries at 0.5C cycle and room temperature

由图 2 可知: 基于 LiBOB 的电池可平稳放电, 250 次循环后容量略有衰减。所制备的 LiBOB 组装的电池具有较强的循环稳定性, 其纯度达到了用作电池电解质锂盐的标准。

图 3 所示为 LiFePO₄/Li 电池首次循环的电压-容量曲线。

由图 3 可知: 电池的充放电平台明显, 且 2 个平台间电势差较小, 电池的首次放电比容量为 141.9 mA·h/g, 循环效率接近 100%。

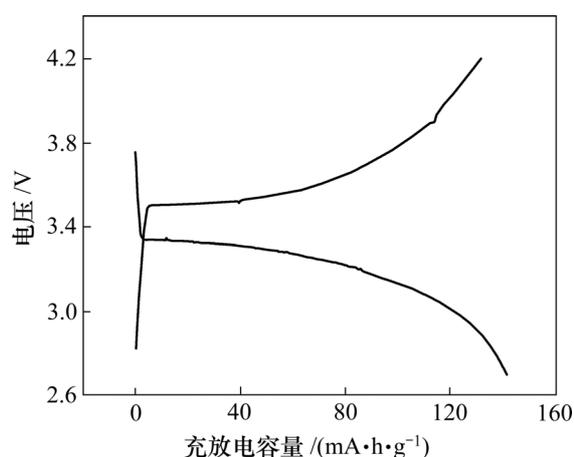


图3 在室温、0.5C 下 LiFePO₄/Li 电池首次循环的电压-容量曲线

Fig.3 Capacity density-voltage curves of LiFePO₄/Li cells in initial cycle at 0.5C cycle and room temperature

3 结论

(1) 用改进的固相法合成了 LiBOB 并提高了原料的利用率和样品的纯度。改进的固相法对原料进行了预处理, 增加了预加热步骤, 改变了原料混合顺序和混合方式; 在样品干燥过程中使用干燥剂进行保护, 克服了制备过程中对气氛保护条件要求比较苛刻的不足。

(2) 对合成的 LiBOB 粗产品进行了 2 次纯化。1 次纯化后主含量为 98.16%, 2 次提纯后主含量为 99.64%, 经过 2 次提纯后, LiBOB 已达到了二次电池用电解质的标准。

(3) 用所制备的 LiBOB 配制成 0.7 mol/L LiBOB-PC/EMC/DMC 的等体积三元混合电解液, 该体系在较宽温度范围内(-40.0~60.0 °C)的电导率较高, 室温下的电导率为 5.400 mS/cm, 符合用作二次电池电解液的要求。

(4) 用制备的电解液组装的电池, 循环性能较好, 所制 LiBOB 达到用作电池电解质锂盐的标准。

参考文献:

- [1] 张宝, 张明, 李新海, 等. 锂离子电池正极材料 LiNi_{0.45}Co_{0.10}Mn_{0.45}O₂ 的合成及电化学性能[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(1): 75-79.
ZHANG Bao, ZHANG Ming, LI Xin-hai, et al. Synthesis and electrochemical properties of LiNi_{0.45}Co_{0.10}Mn_{0.45}O₂ cathode

- material for lithium ion batteries[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2008, 39(1): 75-79.
- [2] HU Guo-rong, DENG Xin-rong, PENG Zhong-dong, et al. Preparation of spherical and dense $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ lithium-ion battery particles by spray pyrolysis[J]. Journal of Central South University of Technology, 2008, 15(1): 29-33.
- [3] 胡传跃, 李新海, 王志兴, 等. 锂离子电池电解液过充添加剂的行为[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(12): 2125-2130.
HU Chuan-yue, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, et al. Behavior of overcharging additions for electrolyte used in Li-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(12): 2125-2130.
- [4] 蒲薇华, 何向明, 王莉, 等. 新型锂离子电池锂盐 LiBOB 研究进展[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2005, 27(5A): 479-483.
PU Wei-hua, HE Xiang-ming, WANG Li, et al. The development of lithium salts LiBOB for Li-ion battery electrolytes[J]. Journal of Yunnan University: Science and Technology, 2005, 27(5A): 479-483.
- [5] 王赛, 仇卫华, 余碧涛, 等. 锂离子电池电解质盐双草酸硼酸锂的研究进展[J]. 电池, 2006, 36(3): 231-233.
WANG Sai, QIU Wei-hua, YU Bi-tao, et al. Research progress in lithium bis(oxalato) borate for Li-ion battery electrolytes[J]. Battery Bimonthly, 2006, 36(3): 231-233.
- [6] Lischka U, Wietelmann U, Wegner M. Lithium bisoxalatoborate, the production thereof and its use as a conducting salt: Germany, DE 19 829 030[P]. 1999-10-07.
- [7] Xu W, Angell C A. LiBOB and its derivatives weakly coordinating anions, and the exceptional conductivity of their nonaqueous solutions[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2001, 4(1): E1-E4.
- [8] Angell C A, Xu W. Non-aqueous electrolytic solution: USA, US 0 034 235 A1[P]. 2001-07-12.
- [9] Yu B T, Qiu W H, Li F S, et al. The electrochemical characterization of lithium bis(oxalate) borate synthesized by a novel method[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2006, 9(1): A1-A4.
- [10] 李世友, 马培华, 邓小川, 等. 一种双乙二酸硼酸锂的提纯方法: 中国, CN 100999529A[P]. 2006.
LI Shi-you, MA Pei-hua, DENG Xiao-chuan, et al. A method of purifying lithium bis(oxalato) borate: China, CN 100999529A[P]. 2006.
- [11] 韩周祥, 魏剑英, 蔺常辉, 等. 导电锂盐 LiBOB 各组分含量的测定[J]. 电池, 2006, 36(2): 159-161.
HAN Zhou-xiang, WEI Jian-ying, LIN Chang-hui, et al. Determination of the component content of conductive lithium salt LiBOB[J]. Battery Bimonthly, 2006, 36(2): 159-161.
- [12] GB 601-88, 化学试剂-滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备[S].
GB 601 — 88, Chemical reagent-Preparation of standard solution of titration (capacity analysis)[S].
- [13] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 97-101.
Lab of Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences. The analytical methods of salt brine and salt[M]. Beijing: Science Press, 1988: 97-101.
- [14] 李雯. 电解质六氟磷酸锂的表征与研究[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 2004: 58-63.
LI Wen. Study and application on the analysis of lithium hexafluorophosphate[D]. Xining: Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, 2004: 58-63.
- [15] 李世友. 锂离子二次电池新型电解质锂盐 LiBOB 的制备及性能研究[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 2008: 57-82.
LI Shi-you. Synthesis and performance studies on the novel Li-ion battery electrolyte LiBOB[D]. Xining: Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, 2008: 57-82.
- [16] 卜源, 马晓华, 杨清河, 等. 一种用于锂离子电池的阻燃添加剂[J]. 电池, 2006, 36(1): 8-9.
BU Yuan, MA Xiao-hua, YANG Qing-he, et al. A flame retardant additive for Li-ion battery[J]. Battery Bimonthly, 2006, 36(1): 8-9.
- [17] 郭炳琨, 徐徽, 王先友, 等. 锂离子电池[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 188-189.
GUO Bing-kun, XU Hui, WANG Xian-you, et al. Li-ion battery[M]. Changsha: Central South University Press, 2002: 188-189.

(编辑 赵俊)