

DOI: 10.13208/j.electrochem.130110

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(1): 66-72

Artical ID:1006-3471(2014)01-0066-07

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 含 $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$ 电解液 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极高温电化学性能

王力臻<sup>1,2\*</sup>, 孙新科<sup>1</sup>, 杨许召<sup>1</sup>, 张林森<sup>1</sup>, 张 勇<sup>1,2</sup>, 张文静<sup>1</sup>

(1. 郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 河南 郑州 450000; 2. 河南省表面科学重点实验室, 河南 郑州 450000)

**摘要:** 利用差示扫描量热仪(DSC)、电化学工作站、BTS 电池测试系统、X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能量色散谱(EDS)等方法,研究了含离子液体 N-甲基丁基吡咯烷二(三氟甲基磺酰)亚胺盐( $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$ )电解液性能以及  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极高温电化学性能。结果表明,随着  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6\text{ EC/EMC/DMC}(1:1:1, \text{ by volume})$  中  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  添加量的增大,电解液的电导率逐渐增大,添加量为 2.5%(by mass)时,电解液 DSC 曲线由 89.3 °C、201 °C、224 °C 三个强吸热峰变为 116.6 °C 和 244.3 °C 两个强吸热峰;50 °C 下,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  倍率性能显著提高,2C 放电比容量提高  $16\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,100 循环周期后容量保持率为 88.3%(提高 2.2%)。  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  添加有利于电极结构的稳定。

**关键词:** 离子液体; 尖晶石型锰酸锂; N-甲基丁基吡咯烷二(三氟甲基磺酰)亚胺盐; 安全性

**中图分类号:** TM911

**文献标识码:** A

离子液体(Ionic Liquids, IL)作为新型的电解液溶剂,电化学窗口宽、无蒸汽压、电化学稳定性好、液程宽<sup>[1]</sup>,可作为电解质溶剂<sup>[2-3]</sup>、与传统碳酸酯类复配<sup>[4-5]</sup>以及作为添加剂<sup>[6-7]</sup>。对商业化生产,添加剂可在几乎不增加生产成本的前提下,提高锂离子电池的性能,但离子液体作为添加剂添加于常规电解液的研究仍较少。

离子液体 N-甲基丁基吡咯烷二(三氟甲基磺酰)亚胺盐( $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$ )室温下为液体(熔点 251.5 K),电导率高(大于  $1\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),电化学窗口宽(大于 5.5 V),稳定电位远低于锂负极的溶解/沉积电位<sup>[8]</sup>。本文利用  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  作传统碳酸酯类电解液添加剂,研究含  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液电导率和热稳定性以及  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极电化学性能,以期改善其高温性能,减少锂离子电池安全隐患。

## 1 实验

### 1.1 电解液的配制

将  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6\text{ EC/EMC/DMC}(1:1:1, \text{ by volume}, \text{ 下同})$  电解液在充满氩气的手套箱中添加 2.5%、5%(by mass, 下同)  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}(99\%)$ 。

### 1.2 电池的组装

将粘接剂聚偏二氟乙烯(PVDF)溶于 N-甲基吡咯烷酮(NMP),配成 10%(by mass)的溶液。按电极活性物质  $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{:SP:PVDf} = 8:1:1(\text{by mass})$ ,先将  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和 SP 充分混合研磨,再倒入称量好的 PVDF 溶液中,加入适量 NMP 调整粘度。将其均匀地涂布于铝箔(0.02 mm)上,真空干燥箱 100 °C 烘干 10 h,10 MPa 压制成型,与金属锂片(99%)、Celgard2400 隔膜,在充满氩气的手套箱中组装成 CR2016 电池。

### 1.3 电化学性能测试

使用 BTS 电池测试系统(新威)测试电池倍率和循环性能。使用电化学工作站(CHI660C,上海辰华)测试  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极循环伏安曲线(锂片为辅助电极和参比电极),扫描电位区间 3.0 ~ 4.3 V,扫描速率  $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

### 1.4 表征测试

使用电导率仪(DDS-307)测量电解液电导率,电导电极 DJS-1C 型。使用差示扫描量热仪(Q100,美国 TA)测试电解液的 DSC 曲线,温度范围 25 °C

~300 °C, 升温速率 5 °C·min<sup>-1</sup>.

在充满氩气的手套箱中拆解循环过后的电池, 极片经碳酸二甲酯(DMC)溶剂冲洗, 洗去极片表面残留电解液, 80 °C 真空烘干.

使用 X 射线衍射仪 (D8ADVANCE, 德国 Bruker) 分析极片表面物质物相, Cu(K<sub>α</sub>) 靶辐射源, 管电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速率 4°·min<sup>-1</sup>, 扫描范围 10°~90°.

使用扫描电子显微镜 (JSM-6490LV, 日本电子株式会社) 观察循环后极片形貌和 EDS 分析样品.

## 2 结果与讨论

### 2.1 含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液的性质

#### 1) 电解液电导率

电解液的导电率影响着电池欧姆内阻. 常温下大多数离子液体粘度较高, 降低了导电离子的迁移速率. 含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液的电导率列于表 1.

表 1 25 °C 下电解液的电导率

Tab. 1 Ionic conductivity of the PyR<sub>14</sub>TFSI containing electrolytes at 25 °C

PyR <sub>14</sub> TFSI/%	0	2.5	5
Ionic conductivity/(mS·cm <sup>-1</sup> )	10.3	10.38	10.39

从表 1 中可以看出, 随着 PyR<sub>14</sub>TFSI 添加量的增大, 电解液电导率逐渐增大. 电解液的电导率  $\sigma(T)$  与锂盐含量和离子的迁移有关<sup>[9]</sup>:

$$\sigma(T) = \sum n_i q_i u_i \quad (1)$$

式中,  $n_i$  为载流子数目,  $q_i$  为载流子电荷,  $u_i$  为载流子迁移速率. 在确定载流子电荷 (Li<sup>+</sup>) 和 25 °C 下, 电导率主要由载流子数目和迁移速率决定. 添加 PyR<sub>14</sub>TFSI 后, 电解液粘度增大 (PyR<sub>14</sub>TFSI 动力粘度为 85 cp)<sup>[10]</sup>, 离子迁移速率降低, 即  $u_i$  减小; 同时, PyR<sub>14</sub>TFSI 与电解液溶剂可发生溶剂化作用<sup>[11]</sup>, 增加了溶液中载流子数目, 即  $n_i$  增大; 添加少量离子液体时,  $n_i$  的增大起主导作用, 导致电导率有所增大.

#### 2) 电解液的 DSC 曲线

图 1 给出含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液的 DSC 曲线, EC 沸点为 238 °C, DMC 沸点为 90 °C, EMC 沸点为 108 °C<sup>[12]</sup>. 图 1 中, 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC/EMC/DMC 电解液 DSC 曲线上 89.3 °C 处较宽的吸热峰对应于 DMC 和 EMC 相变, 225.8 °C 吸热峰对应于 EC

相变, 201 °C 吸热峰对应于 LiPF<sub>6</sub> 的晶型转变<sup>[12]</sup>. 而添加 2.5% PyR<sub>14</sub>TFSI 后, DSC 曲线上仅有 116.6 °C 和 244.3 °C 两个强吸热峰, 这可归因于 PyR<sub>14</sub>TFSI 的憎水亲油性质, 其与溶剂相容性强并发生溶剂化作用, 这将有效改善 116.6 °C 以下由温度升高电解液气化而导致的电池内压升高问题. 60 °C 吸热峰可能是由于离子液体难于纯化, 含有微量的水分, 造成电解液中小分子杂质如有机酸、醇等<sup>[13]</sup>浓度升高.

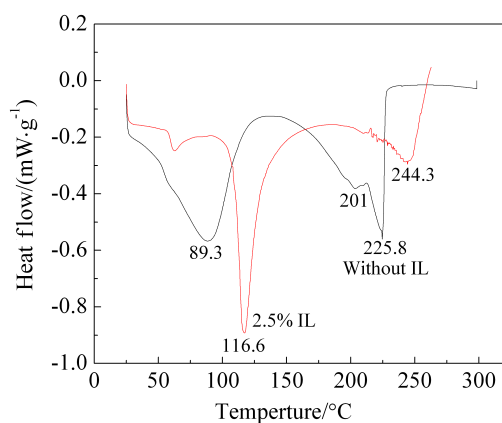


图 1 含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC analysis of the PyR<sub>14</sub>TFSI containing electrolytes

### 2.2 含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极电化学性能

#### 1) 室温循环稳定性

图 2 是不同 PyR<sub>14</sub>TFSI 含量电解液 Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电池室温下 2C 循环寿命曲线. 从图 2 中可以看出, 无 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液电池、含 2.5% 和 5%

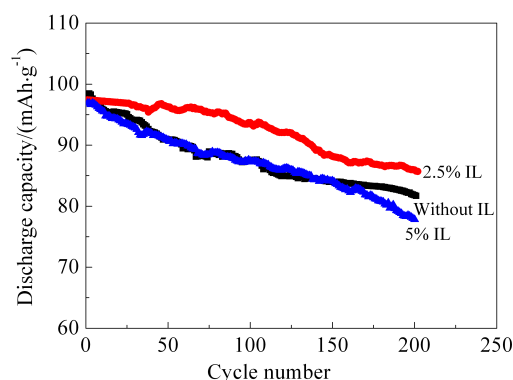


图 2 含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液 Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电池 2C 室温下的循环寿命曲线

Fig. 2 Cycling performances at 2C for Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cells using PyR<sub>14</sub>TFSI containing electrolytes at room temperature

PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液电池初始放电比容量分别为 98.3 mAh·g<sup>-1</sup>、97.4 mAh·g<sup>-1</sup> 和 96.9 mAh·g<sup>-1</sup>。随着循环的进行, 含 2.5% PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液电池容量逐渐高于无 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液电池, 80 循环周期时高出 6.8 mAh·g<sup>-1</sup>。200 循环周期后, 三种电池的容量保持率分别为 83.12%、88.00% 和 80.33%。可见, 添加 2.5% PyR<sub>14</sub>TFSI 显著改善了尖晶石型锰酸锂室温下的循环稳定性, 当添加量继续增大, 循环稳定性变差。

## 2) 室温充放电曲线

图 3 为室温下不同 PyR<sub>14</sub>TFSI 含量电解液 Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电池的第 1 (A)、第 100 (B) 和第 200 (C) 循环周期充放电曲线。从图 3A 可以看到, 无 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液、含 2.5% 和 5% PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液电池放电比容量分别为 98.30、97.43 和 96.3 mAh·g<sup>-1</sup>。随着 PyR<sub>14</sub>TFSI 添加量的增大, 放电比容量逐渐降低, 且放电平台逐渐降低, 这是因为 PyR<sub>14</sub>TFSI 添加后电解液对电极材料表面的润湿更

加困难<sup>[14]</sup>。由图 3B 看到, 无 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液、含 2.5% 和 5% PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液电池的放电比容量分别为 86.71 mAh·g<sup>-1</sup>、93.68 mAh·g<sup>-1</sup> 和 87.6 mAh·g<sup>-1</sup>, PyR<sub>14</sub>TFSI 添加后充电平台下降, 放电平台提高。从图 3C 看出, 无 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液、含 2.5% 和 5% PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液电池的放电比容量分别为 81.65 mAh·g<sup>-1</sup>、85.92 mAh·g<sup>-1</sup> 和 78.01 mAh·g<sup>-1</sup>, 此时充放电平台无显著差异, 所以高温实验选择 PyR<sub>14</sub>TFSI 的添加量为 2.5%。

## 3) 50 °C 循环伏安与充放电曲线

图 4 为含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液 Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电池 50 °C 下的循环伏安曲线。从图 4 中可以看出, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极正负向扫描均出现 2 个峰, 分别对应于 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 2 个充放电过程<sup>[15]</sup>。

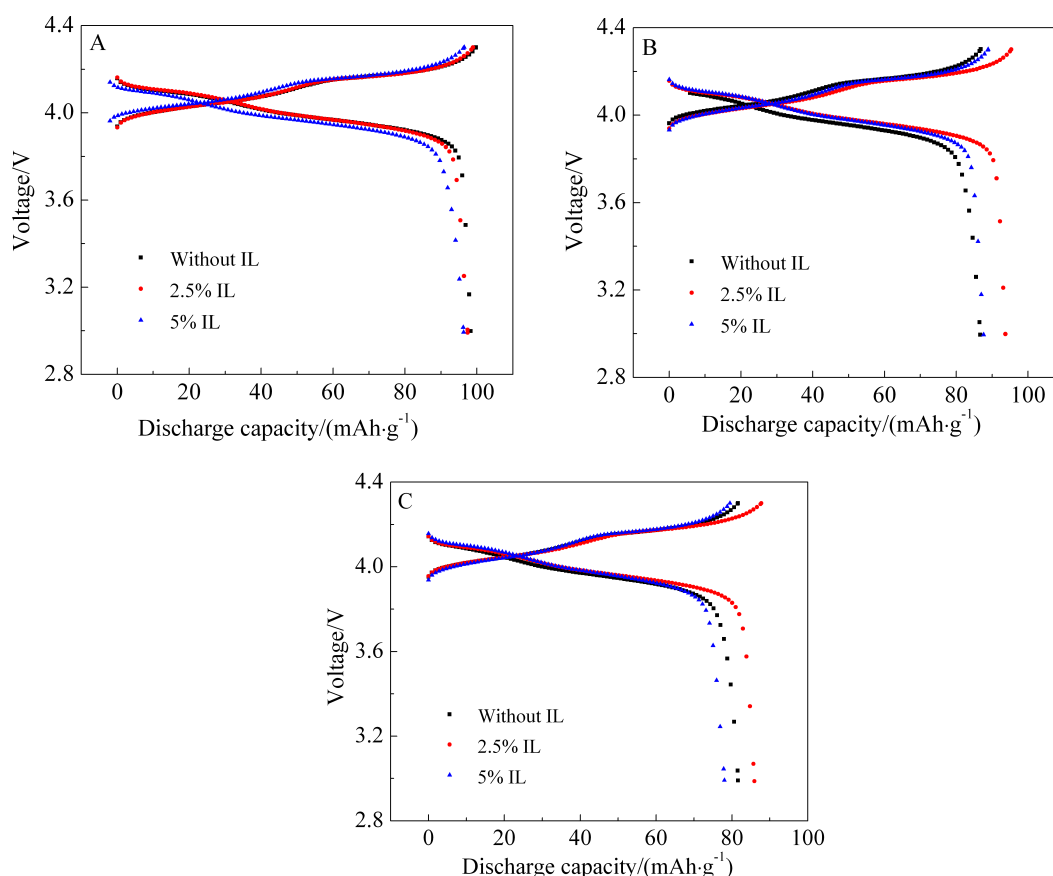
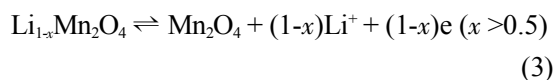
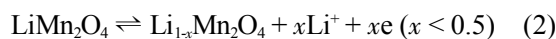


图 3 含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液 Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电池的室温充放电曲线

A. 第 1 周期; B. 第 100 周期; C. 第 200 周期

Fig. 3 Charge/discharge profiles at 2C for Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cells using PyR<sub>14</sub>TFSI containing electrolytes at room temperature

A. 1st cycle; B. 100th cycles; C. 200th cycles

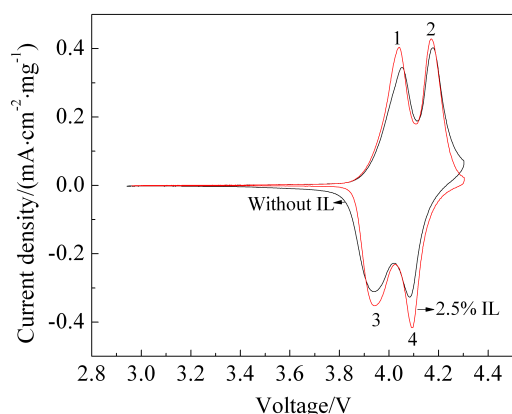


图4 含  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电池  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms for  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cells using  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  containing electrolytes at  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

循环伏安曲线 1、3 峰对应于反应(2)的正逆过程, 2、4 峰对应于反应(3)的正逆过程. 含  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液其峰面积增大, 即提高了充放电容量.  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  主要影响 1、3 峰电位, 即反应(2)的脱嵌锂过程.

图 5 为含  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电池  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  下 2C 充放电曲线. 从图 5 中可以看到,  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  使充电平台下降, 尤其是高电位区的充电平台下降更明显. 充电容量增加, 其高电位区放电平台无明显变化, 低电位区放电平台略有升高且延长, 从而使总体的放电平台更加平稳、放电比容量显著增加.

#### 4) $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 倍率性能

图 6 是含和不含  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$

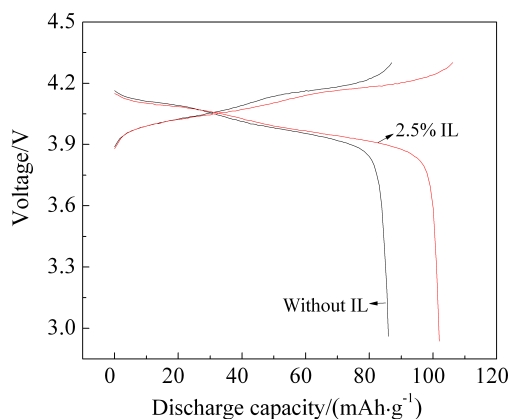


图5 含  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电池 2C 充放电曲线 ( $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Fig. 5 Charge/discharge curves at 2C for  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cells using  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  containing electrolytes at  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

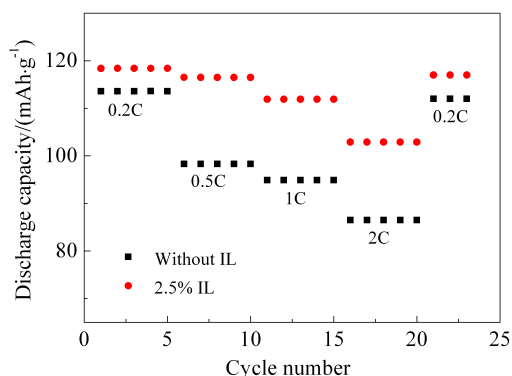


图6 含  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电池  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  倍率性能曲线

Fig. 6 Rate performances for  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cells using  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  containing electrolytes at  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

电池  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  下分别经 0.2C、0.5C、1C、2C 和 0.2C 充放电循环后的放电比容量. 由图 6 可知, 含  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液电池各倍率放电比容量显著提高, 2C 比容量提高  $16\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 无  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液电池其 2C 放电容量只有  $86.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 相应于 0.2C 放电比容量 76.14%; 而含  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液电池 2C 放电比容量相应于 0.2C 下 86.92%. 从 2C 调回 0.2C, 其放电比容量与初始相当.

#### 5) 循环稳定性 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

图 7 为含  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电池  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  下 2C 充放电循环寿命曲线. 从图 7 中可以看到, 含  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液第 10 循环周期放电比容量为  $100.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 100 循环周期后, 含  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液电池容量保持率为 88.3%, 高于无  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液电池的 86.1%, 提高了  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  下的循环稳定性.

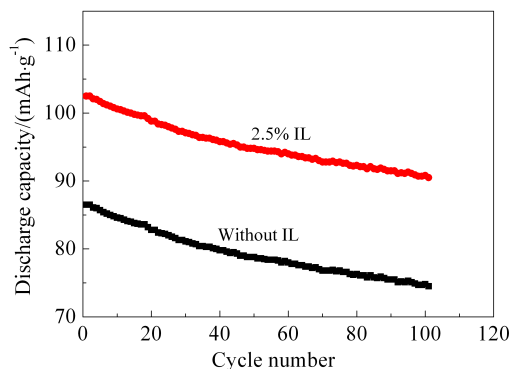


图7 含  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电池 2C 下  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  循环寿命曲线

Fig. 7 Cycling performances at 2C for  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cells using  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  containing electrolytes at  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

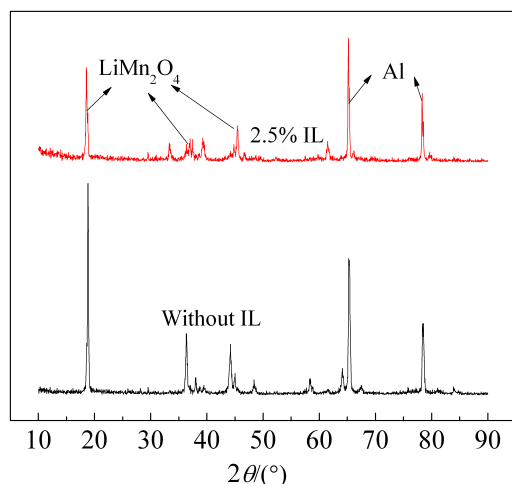


图 8 50 °C 下 2C 充放电循环 100 周期后  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极 XRD 谱图

Fig. 8 XRD patterns of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode after 100 charge/discharge cycles at 50 °C

## 2.3 物性表征

### 1) $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 晶型结构

图 8 为 50 °C 下  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  极片在含 2.5%  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液中循环后的 XRD 谱图. 从图 8 中可以看出, 添加  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  对  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的特征峰位置无明显影响, 仅强度有所减弱, 这说明未产生新产物, 仅活性材料的结晶度下降.

### 2) $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电极表面形貌及元素分析

图 9 为 50 °C 下  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极 (A) 及其在无 (B)、有 (C) 2.5%  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液中 2C 充放电循环 100 周期后的 SEM 照片. 从图 9 中可以看出,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极表面有明显的颗粒物, 无裂纹 (A); 电极在无  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液中循环后, 电极表面颗粒粉化, 出现明显的裂纹 (B); 而电极在含 2.5%  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液中循环后, 观察不到颗粒物, 其表面趋于均一化 (C).

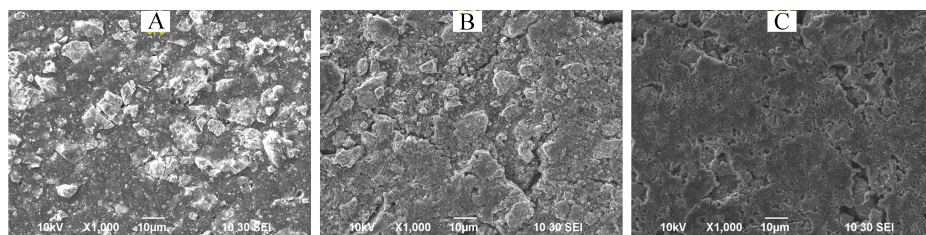


图 9  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极 (A) 及其在无 (B)、有 (C) 2.5%  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液中 50 °C 下 2C 循环 100 周期后  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极表面形貌  
Fig. 9 SEM images of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode (A), without (B) and with (C) 2.5%  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  containing electrolytes after cycled for 100 times at 2C and 50 °C

图 10 是 50 °C 下含 2.5%  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极 2C 充放电循环 100 周期后的 EDS 谱图. 从图 10 中可以看出, 电极上含有 C、O、Mn、F、P、S 等元素. 其中 C、O、Mn、F 和 P 元素来源于电极活性物质、导电剂以及电解液, S 元素来源于离子液体  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$ , 这是  $\text{PyR}_{14}^+$  和  $\text{TFSI}^-$  由于静电作用较易被吸附在电极表面, 阻止电极和电解液之间的副反应<sup>[8]</sup>, 从而增强了电极结构的稳定性.

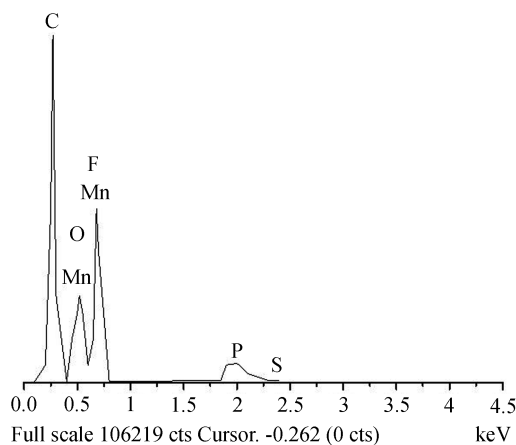


图 10 含 2.5%  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  电解液中 50 °C 下 2C 循环 100 周期后  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电极表面元素分析

Fig. 10 EDS analysis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode after cycled for 100 times at 50 °C in 2.5%  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  containing electrolytes

## 3 结 论

在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$  EC/EMC/DMC 添加 2.5% 的  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$ , 提高了电解液的电导率, 电解液由 89.3 °C、201 °C、224 °C 三个强吸热峰转变为 116.6 °C 和 244.3 °C 两个强吸热峰, 这将有效改善 116.6 °C 以下由温度升高电解液气化而导致的电池内压升高的问题.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在 50 °C 下倍率性能得到提高,

2C 放电比容量提高 16 mAh·g<sup>-1</sup>, 100 循环周期, 容量保持率为 88.3% (提高了 2.2%)。PyR<sub>4</sub>TFSI 可作为常规碳酸酯类电解液添加剂, 显著提高尖晶石型锰酸锂的电化学性能, 减少锂离子电池的安全隐患。

### 参考文献(References):

- [1] Ohno H Y. Electrochemical aspects of ionic liquids[M]. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc. 2005: 1-2.
- [2] Fang S H, Tang Y F, Tai X Y, et al. One ether-functionalized guanidinium ionic liquid as new electrolyte for lithium battery[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196 (3): 1433-1441.
- [3] Lewandowski A P, Hollenkamp A F, Donne S W, et al. Cycling and rate performance of Li-LiFePO<sub>4</sub> cells in mixed FSI-TFSI room temperature ionic liquids[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(7): 2029-2035.
- [4] Boor S L, Nobuko Y M, Minato E S, et al. A mixture of triethylphosphate and ethylene carbonate as a safe additive for ionic liquid-based electrolytes of lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(21): 7426-7431.
- [5] Kühnel R S, Böckenfeld N, Passerini S, et al. Mixtures of ionic liquid and organic carbonate as electrolyte with improved safety and performance for rechargeable lithium batteries [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(11): 4092-4099.
- [6] Lee J S, Quan N D, Hwang J M, et al. Ionic liquids containing an ester group as potential electrolytes[J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(3): 460-464.
- [7] Zhang Z X, Zhou H, Yang L, et al. Both imidazolium and aliphatic ammonium-based asymmetrical dicationic ionic liquids as potential electrolytes additives applied to lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(14): 4833-4838.
- [8] Zheng J M, Zhu D R, Yang Y, et al. The effects of N-methyl-N-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-based electrolyte on the electrochemical performance of high capacity cathode material Li [Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> [J]. Electrochimica Acta. 2012, 59(1): 14-22.
- [9] Wu Y P (吴宇平), Zhang H P (张汉平), Wu F (吴锋), et al. Polymer lithium ion battery[M]. Beijing, Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2007: 13.
- [10] Zhang S J, Lu X M, Qing Z, et al. Ionic liquids physico-chemical properties[M]. Amsterdam, Elsevier B V. 2009: 231.
- [11] Perry R, Jones K, Scott W, et al. Densities, Viscosities, and conductivities of mixture of selected organic cosolvents with lewis basic aluminum chloride + 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride molten salt[J]. Journal of Chemical & Engineer Data, 1995, 40(3): 615-619.
- [12] Zheng H H (郑洪河). Lithium ion battery electrolyte[M]. Beijing, Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2007, 23-25.
- [13] Zhuang Q C (庄全超), Wu S (武山), Liu W Y (刘文元). Influence of impurities in the electrolyte solutions for Li-ion batteries and the removing methods[J]. Chinese Battery Industry (电池工业), 2006, 11(1): 48-52.
- [14] Yide J, Fang S H, Li Y, et al. Functionalized ionic liquids based on guanidinium cations with two ether groups as new electrolytes for lithium battery[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(24): 10658-10666.
- [15] Huang S T (黄松涛), Kan S R (阚素荣), Chu M Y (储茂友), et al. Cyclic voltammetry and electrochemical properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> modified LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. Chinese Journal of Rare Metals (稀有金属), 2006, 30(4): 448-452.



## Electrochemical Performance of $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ in $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$ Containing Electrolyte at 50 °C

WANG Li-zhen<sup>1,2\*</sup>, SUN Xin-ke<sup>1</sup>, YANG Xu-zhao<sup>1</sup>, ZHANG Lin-sen<sup>1</sup>, ZHANG Yong<sup>1,2</sup>,  
ZHANG Wen-jing<sup>1</sup>

(1. *Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China*; 2. *Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou 450001, China*)

**Abstract:** In this work, with an aim to improve the performance of spinel lithium manganese and to reduce the safety concern of Li-ion battery system, the effects of N-methyl-N-butylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ( $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$ ) on performance of electrolyte and spinel lithium manganese are studied by using differential scanning calorimetry (DSC), BTS battery test system, electrochemical work station, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results indicate that the ionic conductivity of electrolyte is increased with the increase of  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  concentration. When the concentration of  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  is 2.5% (by mass), the DSC curves of the  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  containing electrolyte are changed from three strong endothermic peaks (89.3 °C, 201 °C, 224 °C) to two strong endothermic peaks (116.6 °C, 244.3 °C). At 50 °C, the rate capability is enhanced, the discharge capacity is increased by 16  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , and the capacity retention is 88.3% (increased by 2.2%) after cycled for 100 times.  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$  is beneficial to the stability of the electrode structure.

**Key words:** ionic liquids; spinel lithium manganese;  $\text{PyR}_{14}\text{TFSI}$ ; safety