# Journal of Electrochemistry

Volume 20 | Issue 1

2014-02-25

# Electrochemical Performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in PyR<sub>14</sub>TFSI

# Containing Electrolyte at 50 °C

Li-zhen WANG

Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;Henan Provincial Key Laboratory of Surface Interface Science, Zhengzhou 450001, China;, wlz@zzuli.edu.cn

Xin-ke SUN

Xu-zhao YANG

Lin-sen ZHANG

Yong ZHANG

Wen-jing ZHANG

#### **Recommended Citation**

Li-zhen WANG, Xin-ke SUN, Xu-zhao YANG, Lin-sen ZHANG, Yong ZHANG, Wen-jing ZHANG. Electrochemical Performance of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in PyR<sub>14</sub>TFSI Containing Electrolyte at 50 <sup>o</sup>C[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2014, 20(1): 66-72. DOI: 10.13208/j.electrochem.130110 Available at: https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol20/iss1/12

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

**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 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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. 河南省表界面科学重点实验室, 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(PyR<sub>14</sub>TFSI)电解液性能以及 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极高温电化学性能.结果表明,随着 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC/EMC/DMC(1:1:1, by volume)中 PyR<sub>14</sub>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 ℃、201 ℃、224 ℃ 三个强吸热峰变为 116.6 ℃ 和 244.3 ℃ 两个强吸热峰;50 ℃ 下,LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 倍率性能显著提高,2C 放电比容量提高 16 mAh·g<sup>-1</sup>,100 循环周期后容量保持率为 88.3%(提高 2.2%). PyR<sub>14</sub>TFSI 添加有利于电极结构的稳定.

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>[23]</sup>、与传统碳酸酯 类复配<sup>[45]</sup>以及作为添加剂<sup>[67]</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(PyR<sub>14</sub>TFSI)室温下为液体(熔点 251.5 K),电导率高(大于 1 mS·cm<sup>-1</sup>),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 PyR<sub>14</sub>TFSI 作传统碳酸酯类电解液 添加剂,研究含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液电导率和热稳定 性以及 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>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 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC/EMC/DMC (1:1:1, by volume, 下同)电解液在充满氩气的手套箱中添加 2.5%、5%(by mass, 下同)PyR<sub>14</sub>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 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:SP:PVDF = 8:1:1(by mass),先 将 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>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 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 mV·s<sup>-1</sup>.

#### 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 ℃

收稿日期: 2013-01-10, 修订日期: 2013-03-25 \* 通讯作者, Tel: (86-371)86609672, E-mail: wlz@zzuli.edu.cn 国家自然科学基金(No. 21001097)及河南省基础与前沿研究项目(No. 112300413216)资助

#### ~300 ℃,升温速率 5 ℃·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℃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>a</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12	25℃下电解液的电导率
-----	-------------

Tab. 1 Ionic conductivity of the  $PyR_{14}TFSI$  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 σ(T) 与锂盐含量和离子的迁移有关<sup>[9]</sup>:

$\sigma(\mathbf{T}) = \sum n_i q_i u_i$	(1)
---	-----

式中,*n*<sub>i</sub> 为载流子数目,*q*<sub>i</sub> 为载流子电荷,*u*<sub>i</sub> 为 载流子迁移速率.在确定载流子电荷(Li<sup>+</sup>)和 25 ℃ 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>100</sup>,离子迁移速率降低,即*u*<sub>i</sub> 减小;同 时,PyR<sub>14</sub>TFSI 与电解液溶剂可发生溶剂化作用<sup>111</sup>, 增加了溶液中载流子数目,即*n*<sub>i</sub> 增大;添加少量离 子液体时,*n*<sub>i</sub> 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 ℃, DMC 沸点为 90 ℃, EMC 沸点 为 108 ℃<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 ℃ 处较宽的吸热峰对应 于 DMC 和 EMC 相变, 225.8 ℃ 吸热峰对应于 EC 相变,201 ℃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 ℃ 和 244.3 ℃ 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 ℃ 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 ℃ 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 PyR14TFSI 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>TF-SI 的添加量为 2.5%.

3)50℃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 ℃ 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>.

 $LiMn_{2}O_{4} \rightleftharpoons Li_{1,x}Mn_{2}O_{4} + xLi^{+} + xe (x < 0.5)$ (2)  $Li_{1,x}Mn_{2}O_{4} \rightleftharpoons Mn_{2}O_{4} + (1-x)Li^{+} + (1-x)e (x > 0.5)$ (3)



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 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液 Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电池 50 ℃ 循环 伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms for Li/LiMn $_2O_4$  cells using PyR $_{14}$ TFSI containing electrolytes at 50 °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 PyR<sub>14</sub>TFSI电 解液其峰面积增大,即提高了充放电容量. PyR<sub>14</sub>TFSI 主要影响 1、3 峰电位,即反应(2)的脱嵌锂过程.

图 5 为含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液 Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电池 50 ℃ 下 2C 充放电曲线. 从图 5 中可以看到, PyR<sub>14</sub>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℃倍率性能

图 6 是含和不含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液 Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



图 5 含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液 Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电池 2C 充放电 曲线(50℃)

Fig. 5 Charge/discharge curves at 2C for Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cells using PyR<sub>14</sub>TFSI containing electrolytes at 50 °C



图 6 含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液 Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电池 50 ℃ 倍率 性能曲线

Fig. 6 Rate performances for Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cells using PyR<sub>14</sub>TFSI containing electrolytes at 50 °C

电池 50 ℃ 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 PyR<sub>14</sub>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 mAh·g<sup>-1</sup>; 无 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解 液电池其 2C 放电容量只有 86.5 mAh·g<sup>-1</sup>,相应于 0.2C 放电比容量 76.14%;而含 PyR<sub>14</sub>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 ℃

图 7 为含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液 Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电池 50 ℃ 下 2C 充放电循环寿命曲线. 从图 7 中可以 看到, 含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液第 10 循环周期放电比 容量为 100.6 mAh·g<sup>-1</sup>,100 循环周期后,含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液电池容量保持率为 88.3%,高于无 PyR<sub>14</sub>TF-SI 电解液电池的 86.1%,提高了 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极 50 ℃ 下的循环稳定性.



- 图 7 含 PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液 Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电池 2C 下 50 ℃ 循环寿命曲线
- Fig. 7 Cycling performances at 2 C for Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cells using PyR<sub>14</sub>TFSI containing electrolytes at 50 °C



- 图 8 50 ℃ 下 2C 充放电循环 100 周期后 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极 XRD 谱图
- Fig. 8 XRD patterns of  $LiMn_2O_4$  electrode after 100 charge/ discharge cycles at 50 °C

#### 2.3 物性表征

1)LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶型结构

图 8 为 50 ℃ 下 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 极 片 在 含 2.5% PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液中循环后的 XRD 谱图. 从图 8 中可以看出,添加 PyR<sub>14</sub>TFSI 对 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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)LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>电极表面形貌及元素分析

图 9 为 50 ℃ 下 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极 (A) 及其在无 (B)、有(C)2.5%PyR<sub>14</sub>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, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极表面有明显的颗粒物,无裂纹(A);电 极在无 PyR<sub>14</sub>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% PyR<sub>14</sub>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 10 是 50 ℃ 下含 2.5% PyR<sub>14</sub>TFSI 的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 PyR<sub>14</sub>TFSI,这是 PyR<sub>14</sub><sup>+</sup>和 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% PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液中 50 ℃ 下 2C 循环 100 周期后 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 电极表面元素分析
- Fig. 10 EDS analysis of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrode after cycled for 100 times at 50 °C in 2.5% PyR<sub>14</sub>TFSI containing electrolytes

## 3 结 论

在 1 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> EC/EMC/DMC 添加 2.5% 的 PyR<sub>14</sub>TFSI,提高了电解液的电导率,电解液由 89.3 ℃、201 ℃、224 ℃ 三个强吸热峰转变为 116.6 ℃ 和 244.3 ℃ 两个强吸热峰,这将有效改善 116.6 ℃ 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. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 50 ℃ 下倍率性能得到提高,



图 9 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>电极(A)及其在无(B)、有(C)2.5% PyR<sub>14</sub>TFSI 电解液中 50 ℃ 下 2C 循环 100 周期后 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>电极表面形貌 Fig. 9 SEM images of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrode (A), without (B) and with (C) 2.5% PyR<sub>14</sub>TFSI containing electrolytes after cycled for 100 times at 2C and 50 ℃

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>14</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):

- 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 physicochemical 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 alumium chloride + 1-methyl-3ethylimidazolium 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 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in PyR<sub>14</sub>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 (PyR<sub>14</sub>TFSI) on performance of electrolyte and spinel lithium manganes 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 PyR<sub>14</sub>TFSI concentration. When the concentration of PyR<sub>14</sub>TFSI is 2.5% (by mass), the DSC curves of the PyR<sub>14</sub>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 mAh  $\cdot$ g<sup>-1</sup>, and the capacity retention is 88.3% (increased by 2.2%) after cycled for 100 times. PyR<sub>14</sub>TFSI is beneficial to the stability of the electrode structure.

Key words: ionic liquids; spinel lithium manganese; PyR<sub>14</sub>TFSI; safety