

Research Paper

Application of imidazolium based ionic liquid as an effective additive in improving the cyclability of nickel-rich cathode (NMC811)

Morteza Azimi^{1*}, Rasool Amini²

1. Ph.D. student of Materials Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

2. Assistant professor, Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

Received: 2023/05/04

Revised: 2023/08/19

Accepted: 2023/08/20

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31857.1995](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31857.1995)

Keywords:

Nickel-Rich Cathode, Li-ion battery, Ionic Liquid, Electrolyte additive.

Abstract

Introduction: Ionic liquids, as a new class of materials with unique properties, have attracted the attention of many researchers in energy storage applications such as lithium-ion batteries over the past few years.

Methods: the new synthesized ionic liquid (1-ethyl-3-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)imidazolium)tetrafluoroborate) was investigated as an electrolyte additive for lithium-ion batteries to improve the performance of NMC811 cathode. A galvanic charge-discharge test, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Scanning electron microscopy of the cathode samples was performed.

Findings: The ionic liquid additive provides the best performance and after 9 formation cycles, at the beginning of 100 cycles, it shows a capacity of 191 mAh/g. At the end of 100 cycles, specific capacities of 161, 147 and 133 mAh/g were obtained for the IL, VC and base electrolytes, respectively. Then, by increasing the rate to 2C, capacities of 136, 122 and 100 mAh/g were observed for the IL, VC and base electrolytes, respectively. Other characterizations were performed using SEM images and EIS, EIS results showed that the CEI and charge transfer resistance were lower in the presence of additional IL and VC compared to the ground state.

Conclusion: IL and VC additives prevent cracking of the cathode layer and powder during the charging and discharging process by forming a stable solid electrolyte interface (CEI) layer. Also, the performance of this layer was observed to be much better when using IL additives than VC additives.

Citation: Mohammad Razazi Boroujeni, Zahraa Salah Hadi Aljassar, Farhad Azimifar, Evaluation of tribological behavior of PEO composite coating containing SiO₂ particles on 7075 aluminum alloy, Quarterly Journal of New Materials. 2022; 13 (49): 72-85

***Corresponding author:** Morteza Azimi

Address: Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

Tell: +989157210200

Email: 200.azimi@gmail.com

Extended Abstract

Introduction

Lithium-ion batteries, play an undeniable role in today's industry. Although researchers are looking to replace these batteries with post-lithium-ion battery generations, these batteries are still considered a reliable technology by the industry. Much research is being done in the field of lithium-ion batteries to increase energy density, power density, geometric design, safety, etc.

One of the most important components of any lithium-ion battery is the electrolyte and its accompanying additives. The electrolyte is an important component in a lithium-ion battery that includes various solvents, main salt, auxiliary salts, cathode additive, anode additive, etc. The main role of additives is to form the cathode electrolyte interface (CEI) and anode electrolyte interface (SEI) layers on the cathode and anode surfaces, respectively. These layers play a significant role in the stability of lithium-ion batteries, which is important for increasing battery life. In order to form a suitable layer in combination with conventional electrolytes, the additive must have the ability to reduced and oxidized easier than conventional electrolytes used in lithium-ion batteries. Of course, reducing and oxidizing faster than conventional electrolytes does not guarantee the formation of a suitable layer, but rather is a necessary condition for the presence of the additive in the layer formation process. Ionic liquids, as a new class of materials, have attracted the attention of many researchers in the field of lithium-ion batteries over the past few years. Compared to conventional solvents, these materials have low volatility, high viscosity, high conductivity, wide electrochemical stability range, long-term thermal stability, etc. These unique properties of ionic liquids have led to extensive research in the field of their application over the past years.

In this article,

- based on the author's information; The ionic liquid used has been synthesized for the first time and has been used in lithium-ion batteries to improve the cyclability of the NMC811 cathode electrode as one of the main representatives of industrial cathodes.

- The proposed ionic liquid is based on the imidazolium cation as a common and available cation, which reduces production costs.

- The effect of the proposed additive was investigated in comparison with VC as a reference additive in lithium-ion batteries for the ability to be used in industrial applications.

Findings and Discussion

Density functional theory (DFT) calculation was performed using Gaussian 09 package. These theoretical calculations were performed at B3LYP level using 6-311 + G (d,p) basis set. based on the calculations, the ionic liquid 1-ethyl-3-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-imidazolium tetrafluoroborate (IL) has highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies values of -5.9819 eV and -1.4629 eV, respectively. The HOMO and LUMO energy levels of the IL respectively are higher and lower than of conventional electrolytes, so the IL is easily oxidized and reduced at charge and discharge cycles. Therefore, when the IL is used as the electrolyte additive, the IL is decomposed prior electrolyte, which may form a protective layer on the cathode surface. As DFT calculation, the ionic liquid was synthesized using the required raw materials. The accuracy of the synthesis process was studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). The results of these tests confirmed the authenticity of the synthesized ionic liquid.

The SEM images of the cathode powder and its coating on the aluminum substrate surface before the cyclability test shows suitable slurry preparation, coating method, and drying.

The cyclic performance of cathode half-cells with electrolyte without additive and electrolyte with different additives including IL and VC showed that the sample without additive, although it provided a suitable capacity during the initial charge and discharge cycles (209 mAh/g), the capacity loss rate was much higher than the samples with additives, the final capacity was 100 mAh/g for this electrolyte. In contrast, the sample containing ionic liquid showed the highest specific capacity in the initial and the last cycle (220 and 136 mAh/g respectively) and the most stable cyclic behavior. The capacity changes for the sample with VC additive ranged from 218 mAh/g in the

initial cycle to 122 mAh/g in the final cycle. Investigation at different C-rates of charge and discharge also showed that the ionic liquid additive provided the best performance, such that the performance of this ionic liquid in the charge and discharge process was also superior to the VC sample.

The post-mortem technique was used to investigate the reason for this capacity difference. SEM images of cathode coatings after cycling showed that in the samples containing IL and VC, dense CEI layer with slight cracking was formation in the electrode surface. In contrast, CEI layer in the sample without additives has severe cracks. These images can indicate the reason for the capacity difference observed in the cyclability test of the samples.

According to the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) test, it was determined that the resistance of the samples without additive was significantly higher than the other two samples, which can be attributed to the formation of an inappropriate CEI layer and cracks in the structure of the coating and cathode powder. On the other hand, the total resistance of the CEI and charge transfer of the ionic liquid sample is lower than that of the VC sample.

Conclusion

After synthesis ionic liquid and assemble of different coin cell battery the important results were briefly reported as follows:

1. The sample without additives significantly decreased capacity in the cyclability test, which can be attributed to the presence of cracks in the structure of the powder and coating.

2. The presence of appropriate additives, namely VC and IL, effectively prevents cracking of the coating layer and cathode powder.

3. The electrochemical impedance test showed that the presence of appropriate additives caused the formation of a better and uniform intermediate layer between the electrolyte and the cathode, which shows a lower value of the layer formation resistance and charge transfer.

4. The synthesized ionic liquid showed superior performance in maintaining the cathode capacity compared to VC.

5. As the charge and discharge rates increase, the capacity of the samples decreases as expected.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

The cost of this research was funded by the authors of the article.

Authors' contributions

Design experiments and perform: M. Azimi;
Data and results analysis: M. Azimi,
Final Writing: R. Amini and M. Azimi.

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

کاربرد مایع یونی بر پایه ایمیدازولیوم به عنوان افزودنی موثر در بهبود چرخه پذیری کاتد غنی از نیکل (NMC811)

مرتضی عظیمی^{۱*}، رسول امینی^۲^۱. دانشجوی دکتری رشته مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران^۲. دانشیار مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

چکیده

مقدمه: مایعات یونی به عنوان دسته جدیدی از مواد با ویژگی‌های منحصر به فرد در طول سال‌های گذشته در کاربردهای ذخیره سازی انرژی همانند باتری‌های لیتیوم یون مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته‌اند.

روش: مایع یونی جدید **هم‌نهاد** شده (۱-اتیل-۳-(۲-متوکسی اتوکسی) اتیل-ایمیدازولیوم تترافلوئوربورات^۱ به عنوان افزودنی الکترولیت باتری‌های لیتیوم یون جهت بهبود عملکرد کاتد NMC811 مورد بررسی قرار گرفت. آزمون شارژ-دشارژ گالوانیکی، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و بررسی میکروسکوپ الکترونی (SEM) از سطح نمونه‌های کاتد صورت گرفت.

یافته‌ها: الکترولیت حاوی افزودنی مایع یونی بهترین عملکرد را ارائه می‌دهد و پس از ۹ چرخه تشکیل، در ابتدای ۱۰۰ چرخه با نرخ 1C، ظرفیت ۱۹۱ mAh/g را نشان می‌دهد. در پایان ۱۰۰ چرخه، ظرفیت‌های ویژه ۱۶۱، ۱۴۷ و ۱۳۳ mAh/g به ترتیب برای الکترولیت‌های حاوی VC، IL و الکترولیت پایه به دست آمد. با افزایش نرخ به 2C، ظرفیت‌های ۱۳۶، ۱۲۲ و ۱۰۰ mAh/g به ترتیب برای الکترولیت‌های VC، IL و پایه در ۲۰ چرخه پایانی مشاهده شد. سایر مشخصه‌یابی‌ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام شد، نتایج EIS نشان داد که CEI و مقاومت انتقال بار در حضور افزودنی VC و IL در مقایسه با حالت پایه کمتر بودند.

نتیجه‌گیری: برتری افزودنی VC و IL ناشی از تشکیل لایه الکترولیت فصل مشترک جامد (CEI) پایدار بود که از ترک خوردگی لایه و پودر کاتد در طی فرآیند شارژ و دشارژ جلوگیری می‌کند. همچنین عملکرد این لایه در هنگام بهره‌گیری از افزودنی IL به مراتب مناسب‌تر از افزودنی VC مشاهده شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۱۴

تاریخ داوری: ۱۴۰۲/۰۵/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۲۹

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2023.31857.1995](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.31857.1995)

واژه‌های کلیدی:

کاتد غنی از نیکل، باتری لیتیوم-یون، مایع یونی، افزودنی الکترولیت.

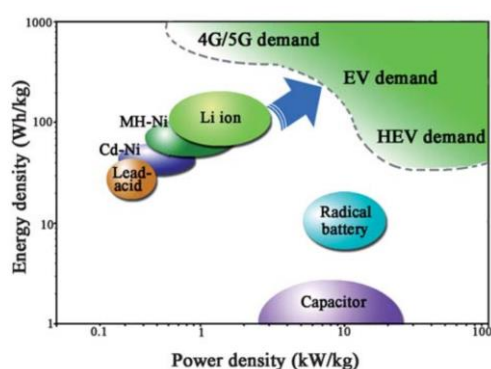
* نویسنده مسئول: مرتضی عظیمی

نشانی: دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران.

تلفن: ۰۹۱۵۷۲۱۰۲۰۰

پست الکترونیکی: 200.azimi@gmail.com

... می‌تواند با تغییر آنیون و کاتیون کنترل و تنظیم گردد. در مقایسه با حلال‌های متداول، مایعات یونی دارای خواص منحصر به فردی همانند فراریت پایین، گرانیروی بالا، رسانایی بالا، گستره پایداری الکتروشیمیایی وسیع، پایداری حرارتی طولانی مدت و ... می‌باشند (۱۱،۱۲). خواص منحصر به فرد مایعات یونی به همراه کشف مایعات یونی مقاوم به رطوبت بر پایه پرفلوئور آنیون^{۱۳} باعث شده است در طول سالیان گذشته تحقیقات گسترده‌ای در زمینه کاربرد آن‌ها انجام پذیرد (۴،۱۳،۱۴). با توجه به مشخصات بیان شده، مایعات یونی جایگزین‌های مناسبی برای حلال‌های آلی فرار و خطرناک تشکیل دهنده الکترولیت‌های سدیم یون (۱۵-۱۷) و باتری‌های لیتیوم یون (۱۵،۱۸-۲۰) به شمار می‌روند و سبب بهبود مشخصات الکتروشیمیایی و ایمنی باتری‌ها می‌گردند (۱۰).



شکل ۱- شمایی از چگالی انرژی و توان باتری‌های ثانویه (۵).

کاتدهای با نیکل بالا علی‌رغم مزایایی مانند ظرفیت بالا (چگالی انرژی بالا) دارای معایبی از جمله واکنش‌های پارازیک در فصل مشترک کاتد و الکترولیت می‌باشند. این دسته از واکنش‌ها می‌توانند منجر به تولید گازهایی نظیر CO_2 و CO ، تجزیه الکترولیت، انحلال فلزات واسطه و تغییر فاز کاتد شوند. حضور لایه فصل مشترک همگن تا حد زیادی از این واکنش‌های ناخواسته و مضر جلوگیری می‌کند و در عمر و ایمنی باتری تأثیر دارد (۸،۹،۲۰). به منظور تشکیل لایه مناسب توسط افزودنی، افزودنی بایستی توانایی احیاء و اکسیداسیون زودتر از الکترولیت را دارا باشد. البته بایستی ذکر گردد احیاء و اکسیداسیون زودتر از الکترولیت‌های متداول ضمانت تشکیل لایه مناسب را ارائه نمی‌دهد. از طرف دیگر انرژی پیوند کمتر با یون لیتیوم نیز می‌تواند در حضور موثرتر افزودنی در تشکیل لایه تأثیرگذار باشد. حضور گروه‌های عاملی متفاوت در ساختار مایع یونی تأثیر بسزایی بر انرژی پیوند با یون لیتیوم و انرژی بالاترین اوربیتال الکترونی اشغال شده^{۱۴} و انرژی پایین‌ترین

203 مقدمه

204 باتری‌های لیتیوم یون به عنوان مهمترین منبع ذخیره‌سازی انرژی
205 الکتریکی نقش مهمی در فناوری‌های قابل حمل مانند لپ تاپ، تلفن-
206 های هوشمند، خودروهای برقی، سامانه‌های ذخیره‌سازی دارند. از این
207 رو باعث کاهش وابستگی به سوخت‌های فسیلی و کاستن آسیب‌های
208 زیست محیطی می‌گردند. محققان اگر چه به دنبال جایگزینی این
209 باتری‌ها با باتری‌هایی همانند لیتیوم سولفور، سدیم یون و ... هستند،
210 اما باتری‌های لیتیوم یون همچنان به عنوان تکنولوژی مورد اعتماد
211 شرکت‌های نظیر پاناسونیک^۲، تسلا^۳، بی‌وای‌دی^۴ و لیتن^۵ و غیره
212 می‌باشند که سبب توسعه روز افزون کاربرد این باتری‌ها گردیده است
213 (۱،۲). با وجود دستیابی به حداکثر چگالی انرژی^۶ 150 Wh/kg و
214 چگالی توان^۷ بالای 1000 W/kg (۱۰۰۰-۳۰۰۰) توسط باتری‌های
215 لیتیوم یون (شکل ۱)، همچنان تحقیقات گسترده‌ای در جهت افزایش
216 چگالی انرژی، چگالی توان، طراحی هندسی، ایمنی و ... این باتری‌ها
217 در حال انجام است. تحقیقات از جنبه مهندسی مواد/شیمی به طور عمده
218 در زمینه آند، کاتد و الکترولیت به عنوان سه جزء اصلی باتری متمرکز
219 است. به عنوان مثال در آند، جایگزینی آند گرافیتی با کربن‌های سخت
220 و ترکیبات سیلیکونی مطرح است، و در کاتد، استفاده از عناصری همانند
221 منگنز جهت بهبود پایداری و یا عناصر دیگر مانند نیکل در مقادیر بالاتر
222 از ۹۰ درصد به منظور افزایش ظرفیت دنبال می‌شود. با این حال هرگونه
223 تغییری در آند یا کاتد وابسته به الکترولیت و افزودنی مناسب است
224 (۱،۳-۶).

225 الکترولیت در باتری لیتیوم یون شامل حلال‌ها، نمک‌ها، افزودنی‌ها و
226 ... است. الکترولیت‌های متداول مورد استفاده در باتری‌های لیتیوم یون
227 عموماً شامل ۲ یا ۳ حلال آلی می‌باشند. بهره‌گیری از افزودنی‌ها به
228 منظور تغییر در عملکرد باتری‌ها، تشکیل لایه‌های CEI ^۸ و SEI ^۹ به
229 ترتیب بر سطح کاتد و آند و ... مطرح است. افزودنی‌هایی نظیر FEC
230 و وینیل کربنات^{۱۱} (VC) و PES ^{۱۲} به ترتیب به منظور تشکیل لایه
231 CEI و SEI مطرح هستند (۷،۸). افزودنی‌های مورد استفاده در
232 کاتدها^{۱۰} به دو دسته اصلی (۱) ترکیبات حاوی گوگرد با نقش
233 مسموم‌سازی جایگاه‌های فعال و (۲) ترکیبات آروماتیک جهت کمک به
234 تشکیل غشای رسانای الکتریکی (ECM) تقسیم می‌شوند. ذکر این
235 نکته ضروری است با تغییر آند و کاتد، افزودنی مورد نظر نیز تغییر
236 می‌کند (۴،۹،۱۰).

237 علاوه بر افزودنی‌ها و الکترولیت‌های یاد شده، مایعات یونی به عنوان
238 نمک‌های مذاب با نقطه ذوب معمولاً کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز
239 در سیستم‌های ذخیره انرژی مورد توجه قرار گرفته‌اند. خواص مایعات
240 یونی همانند چگالی، گرانیوی، پایداری الکتروشیمیایی، میکروساختار، و

⁹ Anode electrolyte interface

¹⁰ Fluoroethylene carbonate

¹¹ Vinylene carbonate

¹² Propene sultone

¹³ Perfluoroanions

¹⁴ Highest occupied molecular orbital (HOMO)

² Panasonic

³ Tesla

⁴ BYD

⁵ Lyten

⁶ Energy density

⁷ Power density

⁸ Cathode electrolyte interface

- 269 اوربیتال الکترونی اشغال نشده^{۱۵} به عنوان نماینده‌ای از پتانسیل احیاء و
270 اکسیداسیون دارند (۲۱-۲۵). نمونه‌ای از اثر سطوح انرژی اوربیتال‌های
271 مولکولی بر تشکیل لایه فصل مشترک بر سطوح الکتروکاتد را می-
272 توان در پژوهش‌های (۲۱) و (۲۲) مشاهده نمود. بر اساس این دو
273 پژوهش با تغییر ساختار مایع یونی و در پی آن میزان انرژی HOMO،
274 افزودنی توانایی تشکیل لایه محافظ بر سطح الکتروکاتد [NMC111](#) را
275 بدست می‌آورد. مایعات یونی مورد استفاده در این پژوهش‌ها سبب بهبود
276 حدود ۲۰ درصدی در ظرفیت [دشارژ](#) سلول‌ها بعد از ۱۰۰ چرخه می‌شود.
277 این بهبود به تشکیل لایه فصل مشترک مناسب با مقاومت کمتر نسبت
278 داده شده است. بر اساس نتایج آزمون XPS کاهش میزان تجزیه نمک
279 الکترولیت در حضور مایع یونی [دلیل تشکیل لایه فصل مشترک مناسب](#)
280 [می‌باشد](#). در پژوهش (۲۹) [ضمن هم‌نهاد^{۱۶} مایع یونی PP1-CNFSI^{۱۷}](#)
281 [از آن به عنوان افزودنی الکترولیت باطری لیتیوم یون به منظور بهبود](#)
282 [عملکرد کاتد LNMO استفاده گردید](#). نشان داده شد مایع یونی مورد
283 بررسی علاوه بر کنترل پدیده شارژ بیش از حد، ظرفیت [دشارژ](#) را نیز
284 بهبود می‌بخشد. افزودن ۱۵ درصد وزنی مایع یونی به الکترولیت، بهبود
285 قابل ملاحظه ظرفیت را از طریق تشکیل فصل مشترک الکترولیت-
286 جامد، جلوگیری از تجزیه بیشتر الکترولیت و حفظ ساختار ماده کاتد
287 سبب می‌شود. در پژوهش (۳۰)، ۱ درصد وزنی مایع یونی
288 [\[PIVM\]\[TFSA\]^{۱۸}](#) با کمک به تشکیل لایه محافظ مناسب بر
289 سطح کاتد [NMC622](#) و کاهش مقاومت سطحی الکتروکاتد از طریق
290 تجزیه مایع یونی، سبب بهبود ظرفیت برگشت پذیر سلول نسبت به
291 الکترولیت بدون افزودنی می‌گردد. در ادامه، پژوهش (۳۱) [از مایع یونی](#)
292 [Pip12DFOB^{۱۹} به عنوان افزودنی جهت بهبود عملکرد کاتد](#)
293 [LNMO در باطری‌های لیتیوم یون استفاده نمود](#). در این بررسی
294 الکترولیت حاوی افزودنی مایع یونی عملکرد چرخه‌پذیری با بازدهی ۹۳
295 درصد پس از ۲۰۰ چرخه را از خود نشان داد در صورتی که بازدهی
296 کمتر از ۸۰ درصد تنها پس از ۸۰ چرخه شارژ و دشارژ از الکترولیت
297 بدون افزودنی بدست آمد. ذکر این نکته ضروری می‌باشد که عموماً
298 داده‌های عملکرد افزودنی‌های مورد استفاده در باطری‌های لیتیوم یون
299 بر اساس شرایط آزمایش و مواد مورد استفاده در باطری متفاوت است،
300 بنابراین جمع‌آوری، مقایسه و ارزیابی داده‌های عملکرد بر اساس مواد و
301 شرایط خاص الکتروکاتد منصفانه نیست (۴). از این رو عدم مقایسه میان
302 اثر افزودنی مایعات یونی هم‌نهاد شده با افزودنی‌های متداول، یکی از
303 نقاط ضعف پژوهش‌های گذشته به شمار می‌رود.
- 304 در این مقاله؛
- بر اساس اطلاعات نویسنده مایع یونی مورد استفاده برای اولین بار هم‌نهاد و در کاربرد باطری‌های لیتیوم یون جهت بهبود چرخه-پذیری الکتروکاتد NMC811 به عنوان یکی از نمایندگان اصلی کاتدهای صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است.
- مایع یونی پیشنهادی بر پایه کاتیون ایمیدازولیوم به عنوان کاتیون متداول و در دسترس می‌باشد که سبب کاهش هزینه‌های تولید می‌گردد.
- مایع یونی ضمن برآورده نمودن شرط اولیه افزودنی جهت تشکیل لایه فصل مشترک الکترولیت-الکتروکاتد، بدون هیچگونه رویه خالص‌سازی در الکترولیت مورد استفاده قرار گرفته است.
- میزان تاثیر افزودنی پیشنهادی در مقایسه با VC به عنوان افزودنی مرجع در باطری‌های لیتیوم یون جهت بررسی توانایی بهره‌گیری در کاربردهای صنعتی بررسی گردید.

مواد و روش‌ها

شیبه سازی مولکولی

محاسبات نظری الکتروشیمیایی مورد استفاده جهت تعیین انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده و انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده توسط نظریه تابعی چگالی^{۲۰} (DFT) با استفاده از نرم افزار گوسین^{۲۱} به همراه مجموعه تابعی/پایه B3LYP/6-311+G(d,p) انجام پذیرفت. محاسبات پیرامون تمامی اجزای الکترولیت مورد استفاده در باطری شامل الکترولیت پایه، افزودنی VC و مایع یونی پیشنهادی در این پژوهش که ساختار آن در شکل ۲، نشان داده شده است انجام پذیرفت.

مواد اولیه

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده برای هم‌نهاد مایعات یونی از شرکت سیگما آلدريج^{۲۲} تهیه شدند. این مواد دارای خلوص و کیفیت بالا بوده و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. مواد لازم برای ساخت نیم سل^{۲۳} نوع سکه‌ای (coin cell) شامل چیپ لیتیوم، پوسته یا کیس سل سکه‌ای^{۲۴}، کاتد با ظرفیت کاربردی NMC811 ۲۰۰ mAh/g، فویل آلومینیوم با درجه باطری، چسب PVDF^{۲۵}، جداکننده پلی پروپیلین (PP)، VC و الکترولیت M LiPF₆ ۱ با حلال‌های EC/EMC/DMC^{۲۶} در نسبت حجمی مشخص همگی از شرکت [کلون^{۲۷}](#) خریداری شدند.

²¹ Gaussian

²² Sigma-Aldrich

²³ Half-Cell

²⁴ Coin case 2032

²⁵ polyvinylidene fluoride

²⁶ Ethylene Carbonate (EC)/Dimethyl Carbonate (DMC)/Ethyl methyl carbonate (EMC)

²⁷ Gelon

¹⁵ Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)

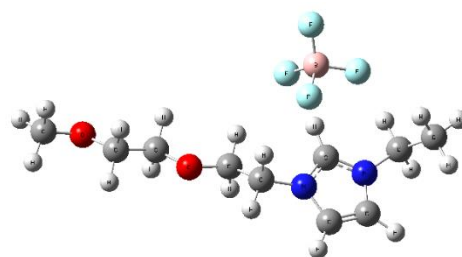
¹⁶ Synthesis

¹⁷ N-butynitrile-N-methylpiperidinium bis(fluorosulfonyl)imide

¹⁸ 1-(3-amino-3-oxopropyl)-3-vinylimidazolium bis(trifluoro methylsulfonyl) amide

¹⁹ N-methyl-N-propylpiperidinium difluoro(oxalato)borate

²⁰ Density Functional Theory



- 366 انحلال ناپذیر در آب یعنی ۱-اتیل-۳-(۲-متوکسی اتوکسی) اتیل)
367 ایمیدازولیوم تترافلوئوروبورات، طبق سازوکار^{۳۶} ارائه شده در شکل ۳،
368 واکنش معاوضه یونی انجام گرفت. بدین منظور مقدار مولی برابر از
369 پتاسیم تترافلوئوروبورات^{۳۵} و ۱-اتیل-۳-(۲-متوکسی اتوکسی)
370 اتیل) ایمیدازولیوم بروماید مورد استفاده قرار گرفت. واکنش در مدت
371 زمان ۲ ساعت و در دمای اتاق انجام پذیرفت.
- 372 **مونتاژ یا اسمبل سلول**
- 373 دوغاب حاوی ماده فعال از پودر کاتد تجاری تهیه گردید. این دوغاب
374 متشکل از ۹۰٪ ماده فعال، ۵٪ کربن بلک (C65) و ۵٪ PVDF³⁶
375 بود. ابتدا PVDF مورد نظر در حلال NMP³⁷ حل شده و سپس پودر
376 کاتد به همراه کربن بلک به آن اضافه شد. پس از همزدن به مدت ۲
377 ساعت، دوغاب با استفاده از روش دکتر بلید^{۳۸} به صورت تیغه‌ای با
378 ضخامت ۱۰۰ میکرومتر بر سطح فویل آلومینیوم پوشش داده شد. فویل
379 پوشش داده شده در آن خلأ به مدت ۲۴ ساعت خشک و پس از فرآیند
380 نورد^{۳۹} گرم مجدداً به آن دستکش خلأ منتقل گردید. مونتاژ سلول طی
381 دو ساعت تکمیل شد.
- 382 جهت تهیه الکترولیت‌های شامل افزودنی، افزودنی مایع یونی IL و
383 VC در دو مرحله (مرحله اول تر کردن سپراتور و مرحله دوم تر کردن
384 کاتد) به سلول‌ها تزریق شدند. مونتاژ نهایی با دستگاه کریمپر^{۴۰} و تحت
385 فشار 1000 psi انجام گرفت. سلول‌ها پس از استراحت به مدت ۲
386 ساعت، در دستگاه گالوانواستات تحت آزمون تست شارژ-دشارژ قرار
387 داده شدند. به منظور اطمینان از صحت نتایج بدست آمده، هر ۳ نمونه
388 الکترولیت در سه نوبت مورد بررسی قرار گرفتند و بهترین نتیجه حاصل
389 در مقاله ارائه گردید. جهت تهیه نمونه SEM، نیم‌سل‌ها در گلاوباکس
390 جداسازی شدند و الکتروکاتد با حلال DMC⁴¹ شستشو داده شده و
391 بعد از آن در همان اتمسفر خشک شد.
- 392 **مشخصه‌یابی**
- 393 جهت بررسی صحت فرآیند **هم‌نهاد** مایع یونی مورد استفاده در این
394 پژوهش، در هر مرحله از فرآیند **هم‌نهاد** آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه
395 مادون قرمز با استفاده از دستگاه FTIR مدل Bruker Tensor II
396 انجام پذیرفت. همچنین از دستگاه طیف‌سنج رزونانس مغناطیس
397 هسته^{۴۲} (NMR) مدل Bruker Avance III با توان ۴۰۰ MHz
398 در حلال دی متیل سولفوکساید دوتره^{۴۳} نیز استفاده شد.
- 338
339 شکل ۲- ساختار شیمیایی مایع یونی ۱-اتیل-۳-(۲-متوکسی
340 اتوکسی) اتیل)-ایمیدازولیوم تترافلوئوروبورات
- 341 **هم‌نهاد مایع یونی ۱-اتیل-۳-(۲-متوکسی اتوکسی)**
342 **اتیل)-ایمیدازولیوم تترافلوئوروبورات**
- 343 مایع یونی مد نظر در این پژوهش مطابق ساختار شیمیایی ارائه شده در
344 شکل ۲ بر اساس روش‌های گزارش شده در تحقیقات پیشین (۳۲)
345 **هم‌نهاد** شد. **هم‌نهاد** مایع یونی یاد شده در سه گام ذیل مطابق شکل
346 ۳ انجام پذیرفت.
- 347 **مرحله اول:** ابتدا درون بالن تک دهانه مقدار ۱۰۰ میلی مول
348 ایمیدازول^{۳۸} و سپس ۱۰۰/۸ میلی مول اتیل بروماید^{۳۹} اضافه می‌شود.
349 در ادامه، به منظور اختلاط مناسب دو جزء، مقدار ۲۰ میلی‌لیتر حلال
350 استونیتریل^{۴۰} افزوده و بالن به منظور انجام واکنش درون حمام روغن
351 در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه حرارت داده شد. سپس
352 ۳۰ گرم از کربنات پتاسیم^{۴۱} به مخلوط داخل بالن اضافه شده و دمای
353 بالن به ۹۰ درجه افزایش می‌یابد تا تحت شرایط رفلاکس به مدت ۲۴
354 ساعت قرار گیرد. بعد از گذشت این زمان با تکمیل واکنش، مخلوط ۱-
355 اتیل ایمیدازول^{۳۲} به همراه کربنات پتاسیم و حلال استونیتریل در ظرف
356 واکنش قرار خواهند داشت. کربنات پتاسیم به کمک کاغذ صافی طی
357 دو مرحله متوالی از ۱-اتیل ایمیدازول جدا شد.
- 358 **مرحله دوم:** مقدار مولی برابر از ۱-اتیل ایمیدازول (محصول واکنش
359 در مرحله اول) با ۱-برومو-۲-(۲-متوکسی اتوکسی) اتان^{۳۳} درون بالن
360 تک دهانه مخلوط و در دمای اتاق واکنش داده شدند. بعد از گذشت
361 مدت زمان ۴۸ ساعت، مایع یونی ۱-اتیل-۳-(۲-متوکسی
362 اتوکسی) اتیل) ایمیدازولیوم بروماید^{۳۴} طبق سازوکار^{۳۴} ارائه شده در مرحله
363 ۲ شکل ۳ حاصل شد.
- 364 **مرحله سوم:** به منظور تبدیل مایع یونی انحلال پذیر در آب ۱-اتیل-
365 ۳-(۲-متوکسی اتوکسی) اتیل) ایمیدازولیوم بروماید به مایع یونی

36 Polyvinylidene fluoride

37 N-Methyl-2-pyrrolidone

38 Dr. Blade

39 Calendering

40 Crimper

41 Dimethyl carbonate

42 Nuclear magnetic resonance

43 Dimethyl Sulfoxide-D₆

28 Imidazole

29 Ethyl Bromide

30 Acetonitrile

31 Potassium carbonate

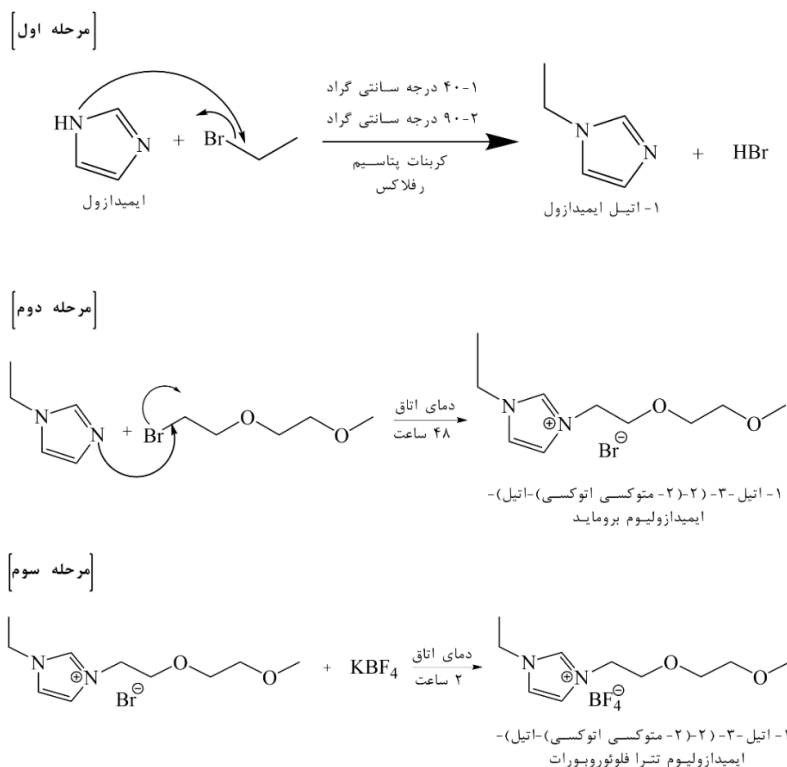
32 1-Ethyl imidazole

33 1-Bromo-2-(2-methoxyethoxy)ethane

34 1-Ethyl-3-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-imidazolium bromide

35 Potassium tetrafluoroborate

- 399 مورفولوژی پودر کاتد و سطح الکترود کاتد پوشش داده شده با استفاده
400 از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل KYKY-EM8000F بررسی
401 شد. آزمون شارژ-دشارژ گالوانیکی توسط دستگاه Netware
402 BTS4000 در محدوده پتانسیل $2/5-4/2$ V vs. Li/Li⁺ انجام
403 گرفت. همچنین طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با دامنه
- 404 10 mV AC و در بازه فرکانسی 100 kHz تا 10 mHz با دستگاه
405 پتانسیواستات و گالوانواستات^{۴۴} (BioLogic SP-50e) پس از دو
406 ساعت استراحت انجام شد.
407 شکل ۴ طرحواره‌ای از مراحل مختلف پژوهش را نشان می‌دهد.



شکل ۳- طرحواره واکنش‌های شیمیایی هم‌نهاد IL



شکل ۴- طرحواره مراحل مختلف پژوهش

نتایج

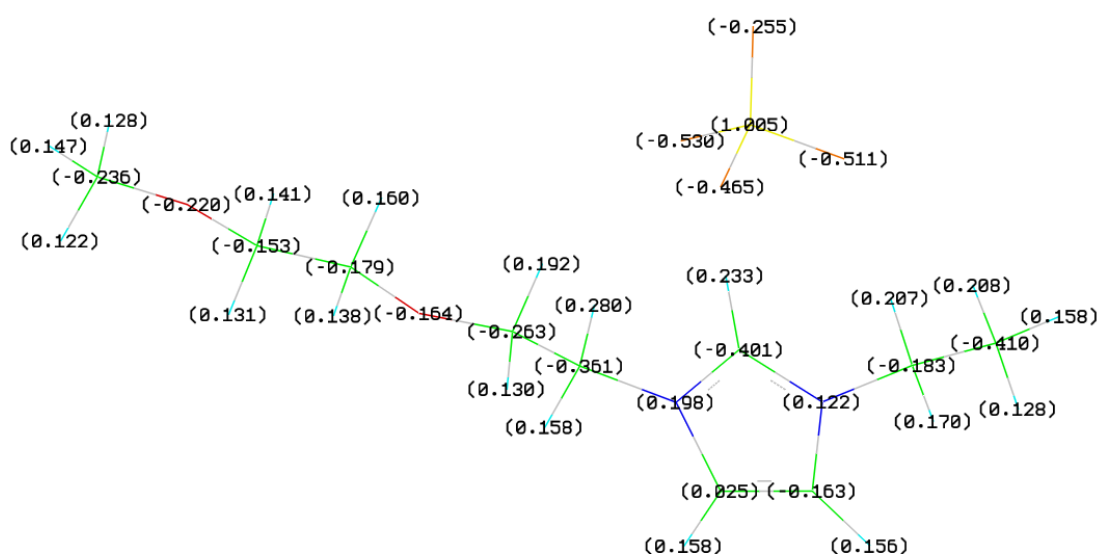
- 421 یونی همانند افزودنی VC، توانایی اکسیداسیون و احیای زودتر از اجزای
422 الکترولیت را دارا می‌باشد.
423 جدول ۱- انرژی اوربیتال‌های مولکولی مرزی حلال‌های آلی و
424 افزودنی‌های باتری‌های لیتیوم یون

الکترولیت	HOMO (eV)	LUMO (eV)
EC	-8.4666	-0.2838
DMC	-8.2138	0.0699
EMC	-8.1553	-0.4348
VC	-7.3884	-0.6120
IL	-5.9819	-1.4629

شبیه‌سازی مولکولی

- 413 شکل ۵ و جدول ۱ به ترتیب توزیع بارهای مولیکن^{۴۵} بر سطح اتم‌های
414 مایع یونی مورد استفاده در این پژوهش و نتایج حاصل از محاسبات
415 نظری الکتروشیمیایی مورد استفاده جهت تعیین انرژی HOMO و
416 LUMO توسط نظریه تابعی چگالی (DFT) را نشان می‌دهد.
417 همانگونه که در جدول ۱ نشان داده شده است، مایع یونی پیشنهادی
418 شرط اولیه جهت بهره‌گیری به عنوان افزودنی مناسب جهت تشکیل
419 لایه محافظ بر سطح الکتروود را دارا می‌باشد. به عبارت دیگر این مایع
420

425



شکل ۵- توزیع بارهای مولیکن بر سطح اتم‌های مایع یونی مورد استفاده در این پژوهش.

426
427

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

- 442 محدوده 1509 cm^{-1} تا 1563 cm^{-1} به همراه محدوده 2840 cm^{-1}
443 تا 3101 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی پیوند
444 C-H آلیفاتیک ($-\text{CH}_2$) اتیلی و ($-\text{CH}_3$) متیلی گروه اتیل می‌باشد.
445 و در نهایت، نوار جذبی تیز موجود در ناحیه 1664 cm^{-1} مربوط به
446 ارتعاشات کششی پیوند $\text{C}=\text{N}$ حلقه ایمیدازول می‌باشد.
447 الگوی جذبی (قله-دره) موجود در محدوده 629 cm^{-1} تا 957 cm^{-1}
448 شکل ۷ مربوط به ناحیه اثر انگشتی ۱-اتیل-۳- (۲-متوکسی
449 اتوکسی) اتیل ایمیدازولیم بروماید می‌باشد که از ارتعاشات پیوندهای
450 هیدروکربنی آلیفاتیک و آروماتیک موجود در ساختار مایع یونی ناشی
451 می‌شود. **قله** نسبتاً تیز مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-Br در
452 محدوده 629 cm^{-1} تا 658 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوار جذبی تیز
453 موجود در محدوده 1063 cm^{-1} تا 1294 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات
454 کششی پیوند C-N در محل اتصال زنجیره اتیل به اتم نیتروژن حلقه
455 ایمیدازول و همچنین پیوند C-O موجود در زنجیره ۱-برومو-۲- (۲-
428 **طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز**
429 شکل ۶ الی شکل ۸ به ترتیب طیف‌های FTIR مربوط به ۱-اتیل
430 ایمیدازول، ۱-اتیل-۳- (۲-متوکسی اتوکسی) اتیل ایمیدازولیم
431 بروماید و ۱-اتیل-۳- (۲-متوکسی اتوکسی) اتیل ایمیدازولیم
432 تترافلوئوربورات را نشان می‌دهد.
433 با توجه به شکل ۶ مشاهده می‌شود که الگوی جذبی (قله-دره) موجود
434 در محدوده 619 cm^{-1} الی 957 cm^{-1} مربوط به ناحیه اثر انگشتی^{۴۶}
435 ۱-اتیل ایمیدازول می‌باشد که از ارتعاشات پیوندهای هیدروکربنی
436 آلیفاتیک^{۴۷} و آروماتیک^{۴۸} موجود در ساختار آن ناشی می‌شود. نوار جذبی
437 تیز موجود در محدوده 1034 cm^{-1} تا 1228 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات
438 کششی پیوند C-N در محل اتصال زنجیره اتیل به اتم نیتروژن حلقه
439 ایمیدازول و نوار جذبی تیز موجود در محدوده 1407 cm^{-1} تا cm^{-1}
440 1441 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوند کربن-کربن آروماتیکی اتم‌های کربن
441 تشکیل دهنده حلقه ایمیدازول می‌باشد. نوار جذبی متوسط موجود در

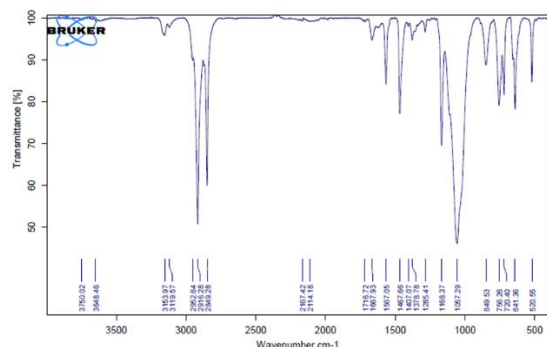
47 Aliphatic

48 Aromatic

45 Mulliken

46 Finger print area

مساحت قله در ناحیه طیفی 629 cm^{-1} تا 658 cm^{-1} تایید کننده حضور بوم در ساختار است.

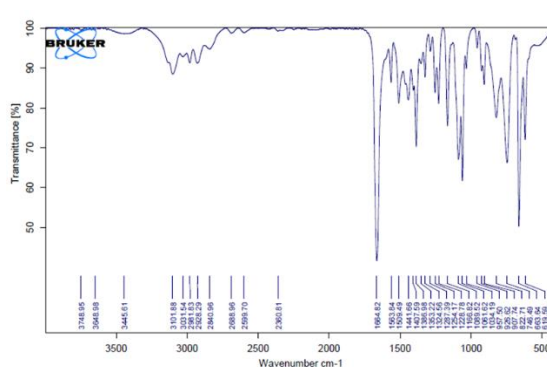


شکل ۸- طیف FTIR برای ۱-اتیل-۳-(۲-متوکسی اتوکسی) اتیل ایمیدازولیوم تترافلوئوربورات

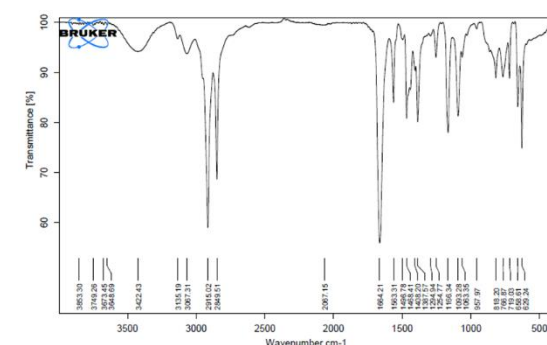
با توجه به شکل ۸ مشاهده می شود که الگوی جذبی (قله-دره) موجود در محدوده 520 cm^{-1} تا 849 cm^{-1} مربوط به ناحیه اثر انگشتی ۱- اتیل-۳-(۲-متوکسی اتوکسی) اتیل ایمیدازولیوم تترافلوئوربورات می باشد که از ارتعاشات پیوندهای هیدروکربنی آلیفاتیک و آروماتیک موجود در ساختار آن ناشی می شود. نوار جذبی بسیار تیز موجود در ناحیه 1057 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند B-F می باشد. قسمتی از مساحت قله مربوط به ناحیه 1057 cm^{-1} به همراه ناحیه 1168 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-N در محل اتصال زنجیره اتیل به اتم نیتروژن حلقه ایمیدازول و همچنین پیوند C-O موجود در زنجیره ۱-برمو-۲-(۲-متوکسی اتوکسی) اتان می باشد. نوار جذبی متوسط موجود در محدوده 1378 cm^{-1} تا 1467 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوند کربن-کربن آروماتیکی اتم های کربن تشکیل دهنده حلقه ایمیدازول می باشد. نوار جذبی متوسط موجود در ناحیه 1567 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی و نوار جذبی بسیار تیز موجود در محدوده 2849 cm^{-1} تا 2952 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی پیوند C-H آلیفاتیک (CH_2) اتیلی و همچنین پیوند C-H به فرم های CH_2 یا CH_3 موجود در زنجیره ۱-برمو-۲-(۲-متوکسی اتوکسی) اتان می باشد. نوار جذبی متوسط موجود در ناحیه 1667 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=N داخل حلقه ایمیدازول می باشد.

همانگونه که مشاهده می شود جایجایی آنیونی BF_4 به جای Br سبب افزایش میزان مساحت قله در ناحیه 1057 cm^{-1} می گردد که نشان دهنده حضور پیوندهای B-F و آنیون BF_4 می باشد. شکل ۹ به منظور مشاهده میزان تفاوت بین نواحی مختلف طیفی اعم از نوع پیوندهای متفاوت در ساختارها و همچنین میزان تفاوت در میزان مساحت برخی نواحی طیفی ارائه گردیده است.

متوکسی اتوکسی) اتان می باشد. ارتعاشات پیوند کربن-کربن آروماتیکی اتم های کربن تشکیل دهنده حلقه ایمیدازول به صورت نوار جذبی متوسط در محدوده 1387 cm^{-1} تا 1468 cm^{-1} مشاهده می گردند. نوار جذبی موجود در محدوده 1563 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی و نوار جذبی بسیار تیز موجود در محدوده 2849 cm^{-1} تا 2915 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی پیوند C-H آلیفاتیک (CH_2) اتیلی و همچنین پیوند C-H به فرم های CH_2 یا CH_3 موجود در زنجیره ۱-برمو-۲-(۲-متوکسی اتوکسی) اتان و شاخه اتیل متصل به حلقه ایمیدازول می باشد. نوار جذبی تیز موجود در ناحیه 1664 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=N داخل حلقه ایمیدازول می باشد.

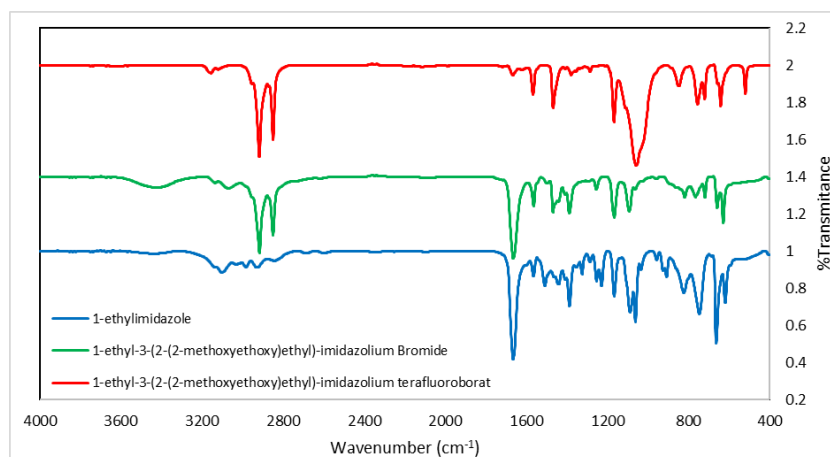


شکل ۶- طیف FTIR: ۱-اتیل ایمیدازول



شکل ۷- طیف FTIR: ۱-اتیل-۳-(۲-متوکسی اتوکسی) اتیل ایمیدازولیوم بروماید

به طور کلی می توان بیان نمود که افزوده شدن شاخه زنجیره ۱-برمو-۲-(۲-متوکسی اتوکسی) اتان به ۱-اتیل ایمیدازول سبب تغییر عمده در طیف شده است. تغییر عمده مد نظر میزان مساحت قله در ناحیه 2850 cm^{-1} تا 2954 cm^{-1} است. قله های ظاهر شده در این محدوده مربوط به گروه های CH_2 و CH_3 است که با توجه به ساختار مورد بررسی، بسیار افزایش یافته اند. همچنین بالا بودن میزان



شکل ۹- مقایسه نواحی طیفی طیف FTIR روند هم‌نهاد مایع یونی ۱-اتیل-۲-۳-(۲-متوکسی اتوکسی) اتیل) ایمیدازولیوم تترافلوئوربورات

مشاهده واضح علامت‌های معمول $\text{CH}_3\text{-O}$ و $\text{CH}_2\text{-O}$ در ناحیه مرسوم ۷۵ - ۵۸ ppm در طیف کربن مایع یونی می‌تواند به دلایلی اعم از هم‌پوشانی علامت‌ها با قله‌های دیگر (همانند $\text{CH}_2\text{-N}$ در محدوده ۴۹ - ۴۴ ppm) پهن شدگی قله‌ها به دلیل گرانی و برهمکنش‌های جفت یونی یا پارامترهای ناصحیح اندازه‌گیری باشد. همچنین امکان رخداد جابجایی شیمیایی غیرمعمول به دلیل جفت یون‌ها نیز محتمل می‌باشد. عموماً در حضور آنیون‌های قوی کرنش الکترونیکی می‌تواند جابجایی شیمیایی کربن اتری را تا ۵۰ ppm کاهش دهد. در نهایت می‌توان بیان نمود که زمان آسایش کوتاه یا تعداد اسکن کم نیز می‌تواند سبب تضعیف علامت‌های اتم‌های غیر حساس شود (۳۳-۳۶).

مشخصه‌یابی پودر و کاتد

در شکل ۱۲ تصاویر SEM پودر کاتد و پوشش آن بر سطح زیرلایه آلومینیومی نشان داده شده است. با توجه به شکل‌های مرتبط با پودر (تصاویر a تا c)، قطر ذرات کاتدی بین ۱۵-۵ میکرومتر می‌باشد که محدوده مناسبی برای تهیه الکترود کاتد است. پودر پوشش داده شده نیز نشان از پوشش‌دهی یکنواخت و با معدود ترک و حفره است که احتمالاً مرتبط با خشک شدن و خروج حلال NMP است (۳۷،۳۸). پوشش بی نقص نشان از ساخت دوغاب، روش پوشش‌دهی و خشک کردن مناسب دارد.

سیکل‌پذیری

عملکرد چرخه‌ای نیم‌سلول‌های کاتد با الکترولیت بدون افزودنی و الکترولیت‌های شامل افزودنی‌های مختلف IL و VC مورد بررسی قرار گرفت. میزان انحراف مشاهده شده در نتایج حاصل از الکترولیت فاقد افزودنی، دارای افزودنی VC و افزودنی IL به ترتیب ۳/۰۷ درصد، ۱/۶۹ درصد و ۱/۴۲ درصد مشخص گردید.

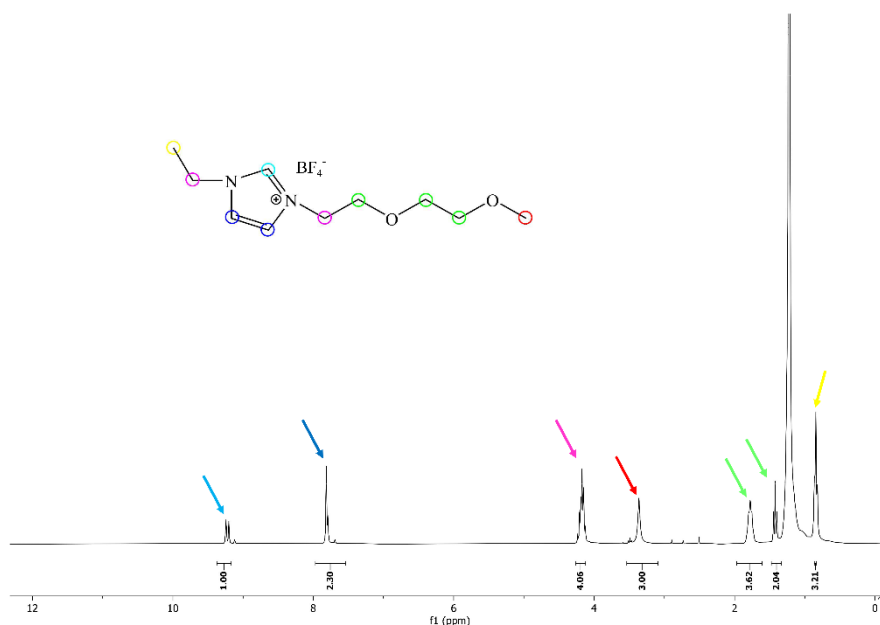
شکل ۱۴ عملکرد چرخه‌ای نیم‌سلول‌های کاتد را نشان می‌دهد. بر اساس انتظارات، نمونه حاوی VC به عنوان یکی از متداول‌ترین و

شکل ۱۰ طیف پروتون مایع یونی هم‌نهاد شده در حلال DMSO-d_6 را نشان می‌دهد. بر اساس این شکل تمامی علامت‌های متناظر با حلقه ایمیدازول و گروه‌های آلکیلی جانشین شده در طیف مربوطه مشاهده می‌گردد. پروتون قرار گرفته بین دو نیتروژن حلقه به صورت یک علامت در ناحیه ۹/۲۲ ppm مشاهده می‌گردد که نشان دهنده بار مثبت کاتیون ایمیدازولیوم است. دو پروتون دیگر حلقه آروماتیک در ناحیه ۷/۸۰ ppm به صورت دو تک خط یا چند شاخه خفیف ظاهر شدند. گروه اتیل متصل به نیتروژن دارای الگوی کوپلینگ مشخصی است، پروتون‌های انتهایی زنجیره به صورت یک سه شاخه در ناحیه ۰/۸۷ ppm ظاهر شده و پروتون‌های مجاور نیتروژن‌های حلقه ایمیدازول به صورت کوارتت یا چند شاخه مشخص در ناحیه ۴/۱۸ ppm مشاهده شدند. پایین افتادگی علامت ناشی از اثر الکترون کشنده بار مثبت در حلقه ایمیدازول است. در حلقه اتری متصل به نیتروژن دیگر، پروتون‌های متصل به $\text{CH}_2\text{-O}$ در ناحیه ۱/۷۵ - ۱/۴۲ ppm به صورت چند شاخه نمایان شدند. پروتون‌های گروه متوکسی انتهایی در این زنجیره نیز در ناحیه ۳/۳۶ ppm مشاهده گردیدند. این الگو کاملاً با حضور زنجیره اتوکسی متوکسی سازگار است.

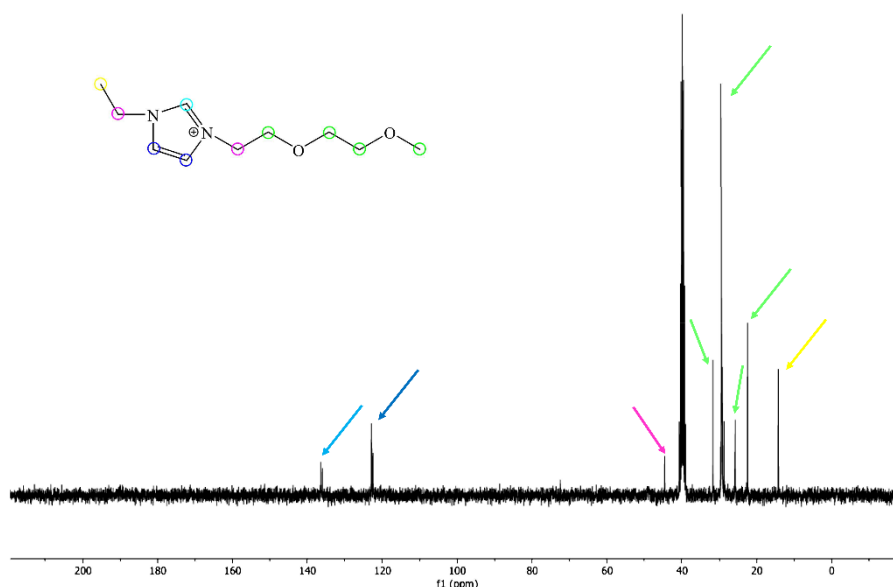
شکل ۱۱ طیف کربن مایع یونی هم‌نهاد شده در حلال DMSO-d_6 را نشان می‌دهد. همانگونه که در این شکل نشان داده شده است قله کربن قرار گرفته در بین نیتروژن‌های حلقه ایمیدازول در ناحیه ۱۳۸ و قله‌های مربوط به کربن‌های دیگر حلقه ایمیدازول در ناحیه ۱۲۲/۹ - ۱۲۲/۵ ppm ظاهر شدند. کربن‌های متصل به نیتروژن در هر دو زنجیره در ناحیه ۴۹ - ۴۴ ppm مشاهده شدند که با انتظارات در خصوص کربن‌های متصل به نیتروژن مثبت تطابق کامل دارد. کربن متیل در گروه اتیل نیز به صورت یک علامت در ناحیه ۱۴ ppm ظاهر گردید. این الگو تایید کننده ساختار دو استخلافی ایمیدازولیوم با زنجیره اتری و گروه اتیل است.

وجود پیوند C-O در طیف FTIR و علامت‌های مشخص پروتون‌های مربوط به گروه‌های $\text{CH}_2\text{-O}$ و $\text{CH}_3\text{-O}$ در طیف پروتون، شواهد مطمئنی هستند که زنجیره اتری-اتوکسی در نمونه حضور دارد. عدم

- 485 پرکاربردترین افزودنی‌ها تجاری در باتری‌های لیتیوم یون عملکرد
486 الکتروشیمیایی مناسبی را در مقایسه با الکترولیت فاقد افزودنی نشان
487 می‌دهد. این مورد در بسیاری از دیگر تحقیقات همانند نیز نشان داده شده است. این افزودنی در پتانسیل‌های پایین‌تر از حلال‌های کربناتی
488 اکسید شده و لایه نامحلول بر سطح کاتد تشکیل می‌دهد که نام CEI
490 به آن اطلاق می‌شود (۳۹،۴۰).



شکل ۱۰- طیف پروتون مایع یونی هم‌نهاد شده



شکل ۱۱- طیف کربن مایع یونی هم‌نهاد شده

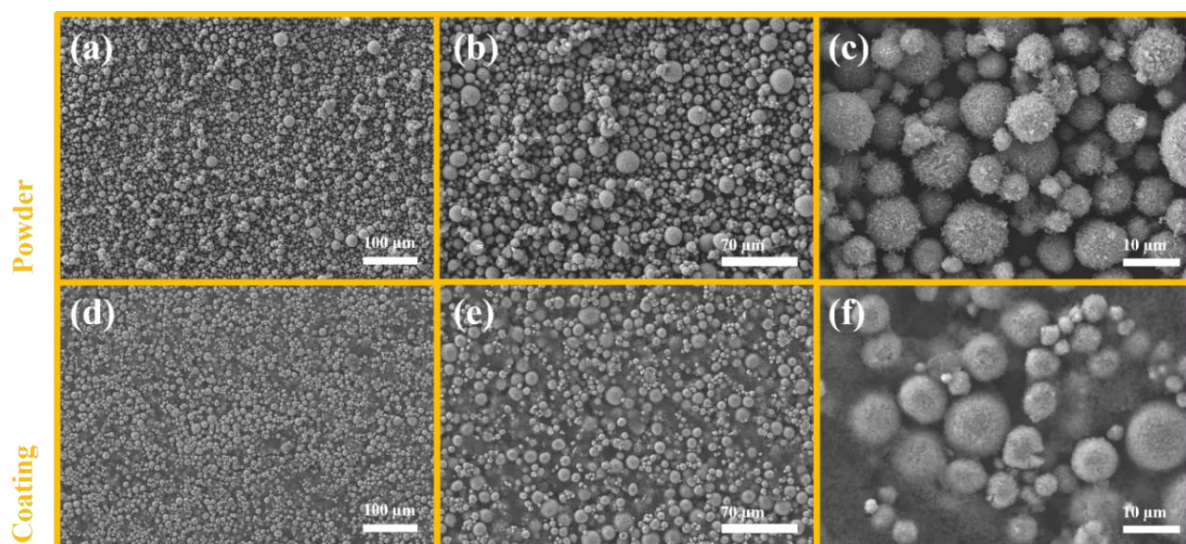
- 549 با توجه به کاربرد گسترده VC در باتری‌های لیتیوم یون، تحقیقات
550 گسترده‌ای در زمینه سازوکار عملکرد این افزودنی بر عملکرد باتری‌ها
551 انجام پذیرفته است که در این میان بررسی رفتار تشکیل لایه محافظ
552 محرکه اصلی بسیاری از تحقیقات انجام پذیرفته بوده است. در تمامی
553 پژوهش‌ها بیان شده است که این افزودنی عموماً در سیکل‌های اولیه
554 مصرف می‌شود و این افزودنی اثر چندانی بر خواص حجم الکترولیت
555 نمی‌گذارد. سازوکار عمومی مورد قبول جهت تشکیل لایه محافظ توسط
556 این افزودنی در شکل ۱۳ نشان داده شده است (۴۱). از طرف دیگر
557 همانگونه که در شکل ۱۴ نشان داده شده است، نمونه شامل مایع یونی
558 بالاترین ظرفیت ویژه و پایدارترین رفتار چرخه‌ای را نشان داد. در مقابل،
559 نمونه بدون افزودنی اگرچه در حین چرخه‌های اولیه شارژ و دشارژ
560 ظرفیت مناسبی را ارائه داده است، اما میزان افت ظرفیت در ادامه بسیار

شد. تصاویر SEM پوشش‌های کاتد پس از سیکل را می‌توان در شکل ۱۵ مشاهده نمود.

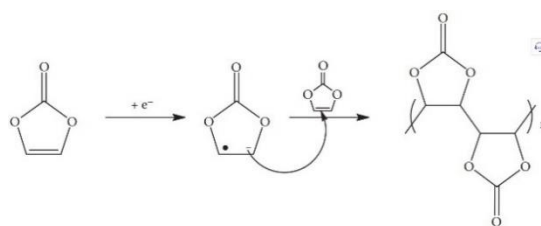
همانگونه که در تصاویر a، b و c شکل ۱۵ مشاهده می‌شود، سطح نمونه شاهد بدون افزودنی دارای ترک‌های شدیدی پس از پایان چرخه سیکل‌پذیری می‌باشد. حضور این ترک‌ها نشان‌دهنده تخریب ساختاری قابل توجه است. این ترک‌ها علاوه بر پوشش سطح کاتد درون ذرات پودر نیز مشاهده می‌شود. این موضوع با تغییرات حجمی مواد فعال طی فرآیند ورود و خروج^{۵۲} لیتیوم در ساختار همخوانی دارد؛ پودر کاتد در هنگام ورود لیتیوم تنش را تحمل می‌کند که منجر به تغییر حجم ذره می‌شود. تغییر حجم برای پودر کاتد NMC811 پلی کریستال ۵/۹۹ درصد می‌باشد که بیشتر از میزان تغییر حجم در پودر تک کریستال (۵/۸۸ درصد) گزارش شده است (۴۳). همچنین مشاهده شده است که افزایش نرخ شارژ-دشارژ نیز می‌تواند منجر به ایجاد ترک در سطح پوشش کاتد شود. ایجاد ترک در سطح کاتد می‌تواند منجر به تشکیل لایه CEI و در ادامه موجب ظرفیت غیر قابل بازگشت کاتد شود (۴۴).

بیشتر از نمونه‌های دارای افزودنی می‌باشد. بررسی در نرخ‌های متفاوت ۱C و ۲C نیز نشان داد که افزودنی مایع یونی بهترین عملکرد را ارائه کرده است به گونه‌ای که عملکرد این مایع یونی در فرآیند شارژ و دشارژ از نمونه VC نیز برتر می‌باشد. ظرفیت دشارژ اولیه سه نمونه بدون افزودنی، VC و IL به ترتیب ۲۰۹، ۲۱۸ و ۲۲۰ بود. بعد از ۹ سیکل فرمیشن^{۴۹} در شروع ۱۰۰ سیکل نرخ ۱C، ظرفیت دشارژ به ترتیب به مقادیر ۱۸۰، ۱۸۸ و ۱۹۱ افت پیدا می‌کند. در پایان ۱۰۰ سیکل به ترتیب ۱۲۱، ۱۴۶ و ۱۶۱ برای نمونه‌های بدون افزودنی و دارای افزودنی VC و IL بود. در پایان چرخه‌های شارژ و دشارژ، بعد از تحمل ۲۰ سیکل با نرخ ۲C ظرفیت نمونه‌ها به ترتیب به ۱۰۰، ۱۲۲ و ۱۳۶ رسید.

برای بررسی علت مشاهده این اختلاف ظرفیت از روش پست مرتم^{۵۰} (۴۲) استفاده شد. بدین ترتیب نمونه‌های سیکل خورده در گلاوباکس^{۵۱} باز و با محلول DMC پوشش و شستشو داده شد. پس از پایان دو مرحله‌ای شستشو با DMC، از تمامی نمونه‌ها تصاویر SEM تهیه



شکل ۱۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پودر کاتد و پوشش کاتد بر سطح زیرلایه به روش دکتر بلید در سه بزرگنمایی ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۵۰۰۰ برابر



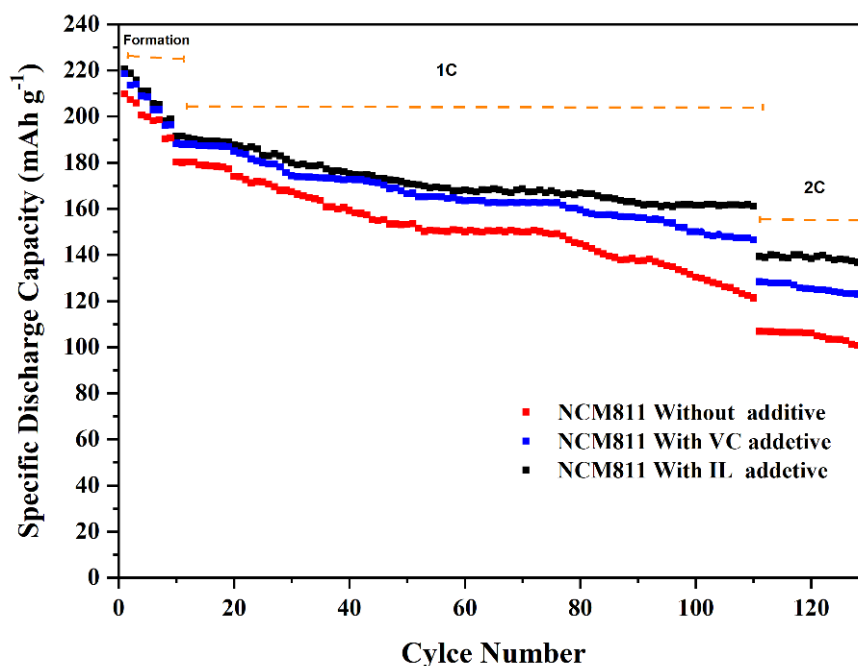
شکل ۱۳- سازوکار تشکیل لایه SEI به وسیله VC (۴۱)

⁵¹ Glove box

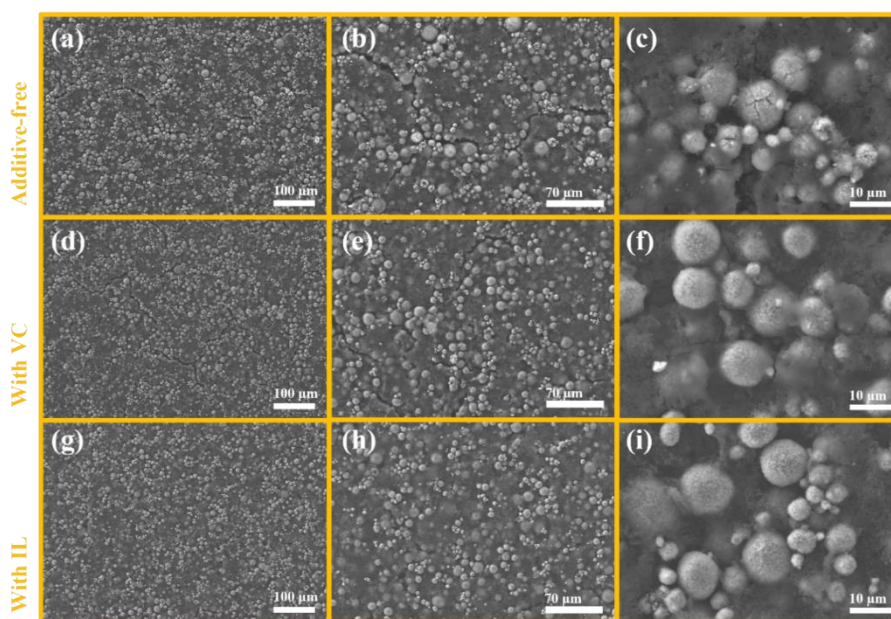
⁵² Lithiation and delithiation

⁴⁹ Formation

⁵⁰ Post Mortem



شکل ۱۴- منحنی نمودارهای سیکل-ظرفیت نمونه‌های کاتد بدون افزودنی، با VC و IL در نرخ‌های مختلف ۹ سیکل Formation، ۱۰۰ سیکل 1C و ۲۰ سیکل 2C



شکل ۱۵- تصاویر SEM مرتبط با نمونه‌های بدون افزودنی، همراه VC و IL بعد از آزمون سیکل‌پذیری

فازهای نامطلوب و انتقال فلزات انتقالی کاتد می‌گردد. همانگونه که در پژوهش‌های گذشته نشان داده شده است، حضور مایع یونی در الکترولیت باتری لیتیوم یون می‌تواند سبب کاهش میزان تجزیه آنیون PF_6^- درون الکترولیت در سطح کاتد و لذا بهبود کیفیت لایه تولیدی گردد. به عبارت دیگر مایع یونی در فرآیندهای تجزیه الکترولیت پیش از سایر اجزا مشارکت می‌نماید و کیفیت لایه محافظ را بهبود می‌بخشد. همچنین بیان گردیده است حضور آنیون BF_4^- در ترکیب شیمیایی الکترولیت نیز سبب کاهش واکنش‌های پارازیک در سطح کاتد و در

بر اساس گزارش‌ها، استفاده از افزودنی‌ها و چسب‌های مناسب می‌تواند از ترک‌خوردگی شدید الکترود جلوگیری کرده و پایداری چرخه‌ای را بهبود دهد (۶). تصاویر SEM نیز این موضوع را تأیید می‌کنند؛ به‌گونه‌ای که در نمونه‌های حاوی IL و VC ترک‌خوردگی مشاهده نشد یا در حداقل میزان بود. در مقابل، نمونه بدون افزودنی ترک‌های شدیدی دارد. تشکیل لایه CEI چسبنده، پایدار، همگن و یکنواخت با کاهش سطح تماس الکترولیت و ذرات کاتد تا حد زیادی از ایجاد ترک درون لایه جلوگیری می‌نماید و مانع از تجزیه بیشتر الکترولیت، تشکیل

- 625 نتیجه بهبود کیفیت لایه سطحی تشکیل شده بر سطح الکتروود می‌گردد
- 626 (۴۵-۳۹-۴۸). بر این اساس به طور کلی می‌توان بیان نمود بهبود
- 627 کیفیت لایه سطحی تشکیل شده بر سطح الکتروود کاتد به دلیل
- 628 مشارکت مایع یونی در واکنش‌های تشکیل دهنده لایه CEI می‌باشد.
- 629 شکل ۱۶ طرحواره‌ای از باتری لیتیوم یون، دلایل تخریب و عملکرد
- 630 افزودنی الکترولیت در بهبود عملکرد باتری را نشان می‌دهد.
- 636 جدول ۲: بررسی عملکرد برخی از مایعات یونی مورد استفاده در باتری‌های لیتیوم یون

ردیف	مایع یونی	نسبت ظرفیت	مرجع
۱	N-butyronitrile-N-methylpiperidinium bis(fluorosulfonyl)imide (PP1,cNFSI)	IL/BE= 23.1 %	(۲۹)
۲	1,1'-(5,14-dioxo-4,6,13,15-tetraazaoctadecane-1,18-diyl) bis(3-(sec-butyl)-1H-imidazol-3-ium) bis((trifluoromethyl)-sulfonyl) imide	IL/BE≈ 20.0 %	(۲۷)
۳	1-(3-amino-3-oxopropyl)-3-vinylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide	IL/BE= 10.6 %	(۳۰)
۴	1-ethyl-3-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-imidazolium tetrafluoroborate	IL/BE= 36.0 %	پژوهش
۵	1-ethyl-3-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-imidazolium tetrafluoroborate	IL/VC= 11.5 %	فعالی
BE: الکترولیت پایه			

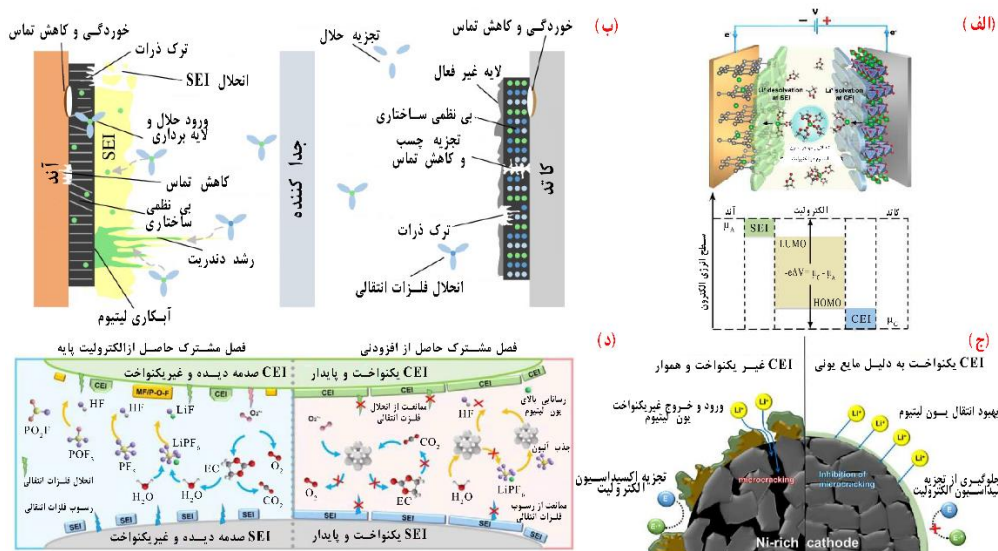
- 637 تحلیل مقاومتی به عنوان روشی مناسبی جهت بررسی نتایج آزمون
- 638 امپدانس الکتروشیمیایی در اکثر پژوهش‌ها به ویژه پژوهش‌های مرتبط
- 639 با باتری‌های لیتیوم یون به شمار می‌رود (۴۹،۵۰). بر اساس پژوهش-
- 640 های (۴۹) و (۵۰)، حلقه‌های موجود در فرکانس‌های بالا و میانی/پایین
- 641 نمودار EIS به ترتیب به مقاومت لایه فصل مشترک و مقاومت انتقال
- 642 بار مرتبط می‌باشند. لازم به ذکر است گاهی حلقه اول در نمودار چنان
- 643 کوچک است که به سهولت مشخص نمی‌گردد. علاوه بر این در برخی
- 644 موارد دو حلقه مذکور در یکدیگر ادغام شده و به عنوان مجموع مقاومت
- 645 لایه فصل مشترک و مقاومت انتقال بار در نظر گرفته می‌شود.
- 646
- 647 بر اساس مطالب بیان شده، هر سه نمودار حاصل از آزمون EIS در این
- 648 پژوهش دارای ۲ حلقه می‌باشند و نتایج با استفاده از مدار معادل ارائه
- 649 شده در پژوهش (۴۹) و نرم افزار Zsim بررسی گردیدند.
- 650 نتایج حاصل از آزمون امپدانس نمونه‌ها در شکل ۱۷ و جدول ۳ ارائه
- 651 شده است. با توجه به این نتایج مقاومت نمونه‌های بدون افزودنی به
- 652 طرز قابل توجهی بالاتر از دو نمونه دیگر است، که علت آن را می‌توان
- 653 به تشکیل لایه CEI نامناسب و ترک در ساختار پوشش و پودر کاتد
- 654 مرتبط دانست. از طرفی مجموع مقاومت CEI و انتقال بار نمونه مایع
- 655 یونی پایین‌تر از نمونه VC است. تشکیل CEI پایدار می‌تواند به کاتد
- 656 غنی از نیکل با ظرفیت و پایداری بالا کمک کند.

جدول ۳- مولفه‌های مقاومت نمودارهای EIS نمونه‌های کاتد بدون افزودنی، با VC و IL بعد از آزمون سیکل‌پذیری

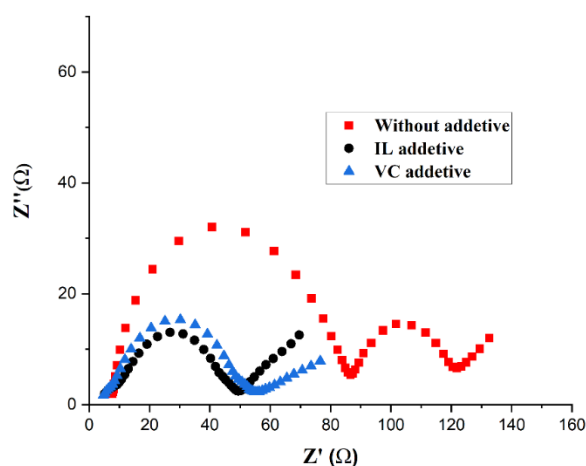
نمونه	$R_b (\Omega)$ (Error %)	$R_{CEI} (\Omega)$ (Error %)	$\tau_1 (S)$	$R_{CT} (\Omega)$ (Error %)	$\tau_2 (S)$
بدون افزودنی	8.21 (2.932%)	74.1 (2.022%)	0.1265	32.50 (10.29%)	0.1105
VC	4.83 (6.709%)	6.16 (10.95%)	0.0001	40.40 (3.3%)	0.0003
IL	5.20 (5.985)	6.94 (7.809%)	0.0001	33.67 (3.273%)	0.0006

- 658
- 659 نتیجه گیری
- 660 در این پژوهش، اثر افزودنی مایع یونی هم‌نهاد شده بر عملکرد سیکل-
- 661 پذیری کاتد غنی از نیکل NMC811، مورد بررسی قرار گرفت. با
- 662 توجه به نتایج به دست آمده می‌توان نتایج حاصله را به این نحو خلاصه
- 663 نمود.
- 664 ۱. نمونه بدون افزودنی به طور قابل توجهی در آزمون سیکل-
- 665 پذیری دچار کاهش ظرفیت شد که این کاهش ظرفیت را
- 666 می‌توان به حضور ترک در ساختار پودر و پوشش نسبت داد.
- 667 ۲. حضور افزودنی مناسب یعنی VC و IL به نحو مطلوبی از
- 668 ترک خوردن لایه پوشش و پودر کاتد جلوگیری می‌کند.
- 669 ۳. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که حضور افزودنی
- 670 مناسب باعث تشکیل لایه بهتر و یکنواخت میانی بین

- 671 الکترولیت و کاتد شده که مقدار کمتر از مقاومت تشکیل
672 لایه و انتقال بار را نشان می دهد.
673 ۴. حضور افزودنی مناسب مایع یونی هم نهاد شده عملکرد
674 برتری در حفظ ظرفیت کاتد نسب به VC از خود نشان
675 داد.
676 ۵. با افزایش نرخ شارژ و دشارژ، ظرفیت نمونه ها مطابق انتظار
677 کاهش می یابد که این امر عموماً به دلیل تخریب لایه
678 محافظ تشکیل شده بر سطح پوشش می باشد.
679 در پایان پیشنهاد می گردد در گام های بعدی نسبت به بررسی اثر
680 افزودنی مایع یونی بر عملکرد آند باطری های لیتیوم یون، بررسی
681 عملکرد اثر همزمان افزودنی مایع یونی و VC در باطری های لیتیوم
682 یون و استفاده از سلول های سکه ای کامل اقدام گردد.



شکل ۱۶- طرحواره ای از باطری لیتیوم یون (الف)، برخی از دلایل تخریب باطری لیتیوم یون (ب) و نقش افزودنی الکترولیت تشکیل دهنده باطری لیتیوم (ج و د) (۵۱-۵۳).



شکل ۱۷- نمودارهای EIS ظرفیت نمونه های کاتد بدون افزودنی، با VC و IL

- 688 ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش
689 همکاری مشارکت کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با
690 رضایت آنان بوده است.
691 حامی مالی
692 هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.
693 مشارکت نویسندگان
694 انجام آزمایش ها: مرتضی عطیمی؛
695 تحلیل داده ها و نتایج: مرتضی عطیمی،
696 نگارش نهایی: مرتضی عطیمی، رسول امینی.
697 تعارض منافع

References

1. Zolin L. PoliTO Springer Series Large-scale Production of Paper-based Li-ion Cells [Internet]. Available from: <http://www.springer.com/series/13890>. ISBN-13: 978-3319390161.
2. Warner John. Lithium-ion battery chemistries: A primer. Elsevier; 2019. Doi: 10.1016/B978-0-12-814778-8.00001-6
3. Asghari P, Boorboor Ajdari F, Abbasi F, Rostami S, Sadeghi Ghazvini AA, Molaei Aghdam A. Advanced strategies to boost sustainable high-rate Ni-rich cathodes toward durable LIBs. *Prog Mater Sci*. 2026 Feb 1;156:101574. Doi: 10.1016/J.PMATSCI.2025.101574
4. Jow TR, Xu K, Borodin O, Ue M, editors. Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries. Vol. 58. New York, NY: Springer New York; 2014. Doi: 10.1007/978-1-4939-0302-3
5. Gao XP, Yang HX. Multi-electron reaction materials for high energy density batteries. Vol. 3, Energy and Environmental Science. 2010. p. 174–89. Doi: 10.1039/b916098a
6. Pfrang A, Kersys A, Kriston A, Scurtu RG, Marinaro M, Wohlfahrt-Mehrens M. Deformation from Formation Until End of Life: Micro X-ray Computed Tomography of Silicon Alloy Containing 18650 Li-Ion Cells. *J Electrochem Soc*. 2023 Mar 1;170(3):030548. Doi: 10.1149/1945-7111/acc6f3
7. Das D, Manna S, Puravankara S. Electrolytes, Additives and Binders for NMC Cathodes in Li-Ion Batteries—A Review. Vol. 9, Batteries. MDPI; 2023. Doi: 10.3390/batteries9040193
8. Azam S, Aiken CP, Meisner Q, MacLennan H, Song W, Liu Q, et al. Impact of Electrolyte Additives on the Lifetime of High Voltage NMC Lithium-Ion Pouch Cells. *J Electrochem Soc*. 2024 Nov 1;171(11):110510. Doi: 10.1149/1945-7111/ad8d0c
9. Dose WM, Temprano I, Allen JP, Björklund E, O’Keefe CA, Li W, et al. Electrolyte Reactivity at the Charged Ni-Rich Cathode Interface and Degradation in Li-Ion Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2022 Mar 23;14(11):13206–22. Doi: 10.1021/acsami.1c22812
10. Wieczorek Władysław, Plocharski J. Designing electrolytes for lithium-ion and post-lithium batteries. Jenny Stanford Publishing; 2021. ISBN-13: 9789814877169
11. Ozokwelu D, Zhang S, Okafor OC, Cheng W, Litombe N. Properties of Ionic Liquids. Novel Catalytic and Separation Processes Based on Ionic Liquids. 2017;45–110. Doi: 10.1016/B978-0-12-802027-2.00003-0
12. Cabeza O, et al. Chapter 1 – Properties and Green Aspects of Ionic Liquids [Internet]. Ionic Liquids in Separation Technology. Elsevier; 2014. 1–93 p. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63257-9.00001-8>
13. Greer AJ, Jacquemin J, Hardacre C. Industrial Applications of Ionic Liquids. Vol. 25, Molecules (Basel, Switzerland). 2020. 1–31 p. Doi: 10.3390/molecules25215207
14. Panoth D, Brijesh K, Baiju K V., Nagaraja HS, Ponpandian N, Paravannoor A. An eco-friendly approach of designing arecanut husk ash into high performance Li ion battery anodes. *Mater Lett*. 2023 Oct 15;349:134878. Doi: 10.1016/j.matlet.2023.134878
15. Chen Y, Zhao G, Dong J, Wang J, Dong D, Li Z, et al. Green recovery of all-solid-state sodium-ion batteries/lithium-ion batteries by ionic liquids, deep eutectic solvents and low-melting mixture solvents. *Industrial Chemistry & Materials*. 2025;3(4):464–74. Doi: 10.1039/D4IM00149D



- 787 16. Yan Y, Xu JQ, Cao JM, Huang HW, Xue
788 SS, Li GL, et al. Fluorinated ionic liquid
789 mediated nanostructure with enhanced
790 conductivity and fluorine retention in
791 Na₃V₂(PO₄)₂F₃ cathode toward high-
792 performance sodium-ion batteries.
793 Chemical Engineering Journal. 2024
794 Oct;498:155640. Doi:
795 10.1016/j.cej.2024.155640
- 796 17. Miao J, Huang M, Sun W, Weng Z, Wu Q,
797 Gui T, et al. High-performance sodium-ion
798 batteries using Na₅PV₂Mo₁₀O₄₀ modified
799 reduced graphene oxide (rGO) composite
800 materials induced by imidazole ionic
801 liquids. J Colloid Interface Sci. 2025
802 Jun;688:562–71. Doi:
803 10.1016/j.jcis.2025.02.161
- 804 18. Macedo VM, Gonçalves BF, Barbosa JC,
805 Fidalgo-Marijuan A, Ruiz de Larramendi I,
806 López del Amo JM, et al. Solid polymer
807 electrolyte based on poly (vinylidene
808 fluoride) with metal-organic framework and
809 protonic ionic liquid for high-performance
810 solid-state lithium-ion batteries at room
811 temperature. J Power Sources. 2025
812 Nov;657:238138. Doi:
813 10.1016/j.jpowsour.2025.238138
- 814 19. Bu Y, Wang J, Xie T, Zhang Z, Wang Q,
815 Zhang L, et al. Fluorine-doped
816 Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃ enhances ionic
817 conductivity and suppresses cathode
818 cracking in hybrid solid-liquid li-ion
819 batteries. Electrochim Acta. 2025
820 Dec;544:147678. Doi:
821 10.1016/j.electacta.2025.147678
- 822 20. Yu H, Chen D, Wang X, Yang L, Wang G,
823 Hu P. MOF-encapsulated
824 phosphorus/nitrogen ionic liquid as a
825 multifunctional flame-retardant additive for
826 high-safety lithium-ion batteries. Acta
827 Physico-Chimica Sinica. 2025 Oct;100201.
828 Doi: 10.1016/j.actphy.2025.100201
- 829 21. Beltrop K, Klein S, Nölle R, Wilken A, Lee
830 JJ, Köster TKJ, et al. Triphenylphosphine
831 Oxide as Highly Effective Electrolyte
832 Additive for Graphite/NMC811 Lithium Ion
833 Cells. Chemistry of Materials. 2018 Apr
834 24;30(8):2726–41. Doi:
835 10.1021/acs.chemmater.8b00413
- 836 22. Haregewoin AM, Wotango AS, Hwang BJ.
837 Electrolyte additives for lithium ion battery
838 electrodes: Progress and perspectives.
839 Energy Environ Sci [Internet].
840 2016;9(6):1955–88. Available from:
841 http://dx.doi.org/10.1039/c6ee00123h
- 842 23. Zhang W, Zhao Y, Huo Y. Effect of FSI
843 Based ionic liquid on high voltage li-ion
844 batteries. Energies (Basel). 2020;13(11):1–
845 13. Doi: 10.3390/en13112879
- 846 24. Wu F, Zhu Q, Chen R, Chen N, Chen Y, Li
847 L. Ionic liquid electrolytes with protective
848 lithium difluoro(oxalate)borate for high
849 voltage lithium-ion batteries. Nano Energy.
850 2015;13:546–53. Doi:
851 10.1016/j.nanoen.2015.03.042
- 852 25. Thomas E, Vijayalakshmi KP, George BK.
853 Kinetic stability of imidazolium cations and
854 ionic liquids: A frontier molecular orbital
855 approach. J Mol Liq. 2019 Feb 15;276:721–
856 7. Doi: 10.1016/j.molliq.2018.12.034
- 857 26. Buijs W, Witkamp GJ, Kroon MC.
858 Correlation between Quantumchemically
859 Calculated LUMO Energies and the
860 Electrochemical Window of Ionic Liquids
861 with Reduction-Resistant Anions.
862 International Journal of Electrochemistry.
863 2012;2012:1–6. Doi: 10.1155/2012/589050
- 864 27. Chatterjee K, Pathak AD, Lakma A, Sharma
865 CS, Sahu KK, Singh AK. Synthesis,
866 characterization and application of a non-
867 flammable dicationic ionic liquid in lithium-
868 ion battery as electrolyte additive. Sci Rep.
869 2020;10(1):1–12. Doi: 10.1038/s41598-
870 020-66341-x
- 871 28. Chatterjee K, Pathak AD, Sahu KK, Singh
872 AK. New Thiourea-Based Ionic Liquid as
873 an Electrolyte Additive to Improve Cell
874 Safety and Enhance Electrochemical
875 Performance in Lithium-Ion Batteries. ACS
876 Omega. 2020;5(27):16681–9. Doi:
877 10.1021/acsomega.0c01565
- 878 29. Zhang W, Ma Q, Liu X, Yang S, Yu F.
879 Novel piperidinium-based ionic liquid as
880 electrolyte additive for high voltage lithium-
881 ion batteries. RSC Adv.

- 882 2021;11(25):15091–8. Doi: 929
883 10.1039/D1RA01454D 930 Magn Reson Spectrosc. 2022 Apr 1;129:1–
27. Doi: 10.1016/J.PNMRS.2021.12.001
- 884 30. Cai Y, Xu T, Meng X, von Solms N, Zhang 931 37. Dawson WJ, Morrison ART, Iacoviello F,
885 H, Thomsen K. Formation of robust CEI 932 Boyce AM, Giri G, Li J, et al. The Effect of
886 film on high voltage LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ 933 Mud Cracking on the Performance of Thick
887 cathode enabled by functional 934 Li-Ion Electrodes. Batter Supercaps. 2024
888 [PIVM][TFSA] ionic liquid additive. 935 Dec 30;7(12). Doi: 10.1002/batt.202400260
889 Electrochim Acta. 2022 Aug;424:140679.
890 Doi: 10.1016/j.electacta.2022.140679 936 38. Sahore R, Wood DL, Kukay A, Grady KM,
937 Li J, Belharouak I. Towards Understanding
938 of Cracking during Drying of Thick
939 Aqueous-Processed LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂
940 Cathodes. ACS Sustain Chem Eng. 2020
941 Mar 2;8(8):3162–9. Doi:
942 10.1021/acssuschemeng.9b06363
- 891 31. Di Donato G, Maresca G, Palluzzi M, 943 39. Dai H, Gomes L, Maxwell D, Zamani S,
892 Tsurumaki A, Navarra MA. Effects of 944 Yang K, Atienza D, et al. Exploring the Role
893 Difluoro(oxalato)borate-Based Ionic Liquid 945 of an Electrolyte Additive in Suppressing
894 as Electrolyte Additive for Li-Ion Batteries. 946 Surface Reconstruction of a Ni-Rich NMC
895 Materials. 2023 Feb 8;16(4):1411. Doi: 947 Cathode at Ultrahigh Voltage via Enhanced
896 10.3390/ma16041411 948 In Situ and Operando Characterization
949 Methods. ACS Appl Mater Interfaces. 2024
950 Feb 21;16(7):8639–54. Doi:
951 10.1021/acsaami.3c15670
- 897 32. Siyahjani S, Oner S, Diker H, Gultekin B, 952 40. Hekmatfar M, Hasa I, Eghbal R, Carvalho D
898 Varlikli C. Enhanced capacitive behaviour 953 V., Moretti A, Passerini S. Effect of
899 of graphene based electrochemical double 954 Electrolyte Additives on the
900 layer capacitors by etheric substitution on 955 LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ Surface Film
901 ionic liquids. J Power Sources. 2020 Aug 956 Formation with Lithium and Graphite
902 15;467. Doi: 957 Negative Electrodes. Adv Mater Interfaces.
903 10.1016/j.jpowsour.2020.228353 958 2020 Jan 1;7(1). Doi:
959 10.1002/admi.201901500
- 904 33. Lengvinaitė D, Kvedaraviciute S, Bielskutė 960 41. Yuan Xianxia, Liu Hansan, Zhang JiuJun.
905 S, Klimavicius V, Balevicius V, Mocci F, et 961 Lithium-Ion Batteries. CRC Press; 2016.
906 al. Structural Features of the [C₄mim][Cl] 962 428 p. ISBN-13: 9781439841280
907 Ionic Liquid and Its Mixtures with Water: 963 42. Waldmann T, Iturrondobeitia A, Kasper M,
908 Insight from a 1 H NMR Experimental and 964 Ghanbari N, Aguesse F, Bekaert E, et al.
909 QM/MD Study. J Phys Chem B. 2021 Dec 965 Review—Post-Mortem Analysis of Aged
910 9;125(48):13255–66. Doi: 966 Lithium-Ion Batteries: Disassembly
911 10.1021/acs.jpcc.1c0821 967 Methodology and Physico-Chemical
968 Analysis Techniques. J Electrochem Soc.
969 2016;163(10):A2149–64. Doi:
970 10.1149/2.1211609jes
- 912 34. Lengvinaitė D, Klimavičius V, Balevicius 971 43. Zhang Y, Hao S, Pei F, Xiao X, Lu C, Lin
913 V, Aidas K. Computational NMR Study of 972 X, et al. Operando chemo-mechanical
914 Ion Pairing of 1-Decyl-3-methyl- 973 evolution in LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂
915 imidazolium Chloride in Molecular 974 cathodes. Natl Sci Rev. 2024 Sep 1;11(9).
916 Solvents. J Phys Chem B. 2020 Nov 975 Doi: 10.1093/nsr/nwae254
917 25;124(47):10776–86. Doi:
918 10.1021/acs.jpcc.0c07450
- 919 35. Lengvinaitė D, Klimavičius V, Balevicius V, 976
920 Aidas K. Computational NMR Study of Ion 977
921 Pairing of 1-Decyl-3-methyl-imidazolium 978
922 Chloride in Molecular Solvents. J Phys 979
923 Chem [Internet]. 2020;2020:124–10776. 980
924 Available from:
925 https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c0745 981
926 0
- 927 36. Damodaran K. Recent advances in NMR 982
928 spectroscopy of ionic liquids. Prog Nucl 983

- 976 44. Qu J, Xie Z, Bicket IC, Yuan H, Zuin L, 1022 51. Frambach T, Liedtke R, Dechent P, Sauer
977 Andelic M, et al. Insights into Fast-Charge- 1023 DU, Figgemeier E. A Review on Aging-
978 Induced Cracking and Bulk Structural 1024 Aware System Simulation for Plug-In
979 Deterioration of Ni-Rich Layered Cathodes 1025 Hybrids. IEEE Transactions on
980 for Lithium-Ion Batteries. ACS Nano. 2025 1026 Transportation Electrification. 2022
981 Sep 23;19(37):33202–11. Doi: 1027 Jun;8(2):1524–40. Doi:
982 10.1021/acsnano.5c07347 1028 10.1109/TTE.2021.3104105
- 983 45. Ellis LD, Xia J, Louli AJ, Dahn JR. Effect 1029 52. Lim DA, Shin YK, Seok JH, Hong D, Ahn
984 of Substituting LiBF₄ for LiPF₆ in High 1030 KH, Lee CH, et al. Cathode Electrolyte
985 Voltage Lithium-Ion Cells Containing 1031 Interphase-Forming Additive for Improving
986 Electrolyte Additives. J Electrochem Soc. 1032 Cycling Performance and Thermal Stability
987 2016 Jun 8;163(8):A1686–92. Doi: 1033 of Ni-Rich LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂
988 10.1149/2.0851608jes 1034 Cathode Materials. ACS Appl Mater
1035 Interfaces. 2022 Dec 14;14(49):54688–97.
989 46. Llanos PS, Ahaliabadeh Z, Miikkulainen V, 1036 Doi: 10.1021/acscami.2c15685
- 990 Lahtinen J, Yao L, Jiang H, et al. High
991 Voltage Cycling Stability of LiF-Coated 1037 53. Dong J, Wu F, Zhao J, Shi Q, Lu Y, Li N, et
992 NMC811 Electrode. ACS Appl Mater 1038 al. Multifunctional self-reconstructive
993 Interfaces. 2024 Jan 17;16(2):2216–30. Doi: 1039 cathode/electrolyte interphase layer for
994 10.1021/acscami.3c14394 1040 cobalt-free Li-rich layered oxide cathode.
1041 Energy Storage Mater. 2023 Jun;60:102798.
995 47. Qu J, Xie Z, Bicket IC, Yuan H, Zuin L, 1042 Doi: 10.1016/j.ensm.2023.102798
- 996 Andelic M, et al. Insights into Fast-Charge-
997 Induced Cracking and Bulk Structural 1043
998 Deterioration of Ni-Rich Layered Cathodes
999 for Lithium-Ion Batteries. ACS Nano. 2025
1000 Sep 23;19(37):33202–11. Doi:
1001 10.1021/acsnano.5c07347
- 1002 48. Gallegos-Moncayo K, Jean J, Folastre N,
1003 Jamali A, Demortière A. Investigating
1004 Cathode Electrolyte Interphase Formation
1005 in NMC 811 Primary Particles through
1006 Advanced 4D-STEM ACOM Analysis.
1007 Symmetry (Basel). 2024 Mar 4;16(3):301.
1008 Doi: 10.3390/sym16030301
- 1009 49. Anconina I, Golodnitsky D.
1010 Electrophoretically deposited artificial
1011 cathode electrolyte interphase for improved
1012 performance of NMC622 at high voltage
1013 operation. RSC Applied Interfaces.
1014 2025;2(1):261–78. Doi:
1015 10.1039/D4LF00319E
- 1016 50. Poches C, Razzaq AA, Studer H, Ogilvie R,
1017 Lama B, Paudel TR, et al. Fluorinated High-
1018 Voltage Electrolytes To Stabilize Nickel-
1019 Rich Lithium Batteries. ACS Appl Mater
1020 Interfaces. 2023 Sep 20;15(37):43648–55.
1021 Doi: 10.1021/acscami.3c06586