

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015 年 4 月 2 日 (02.04.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/042845 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0525 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2013/084386

(22) 国际申请日: 2013 年 9 月 27 日 (27.09.2013)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 惠州亿纬锂能股份有限公司 (EVE ENERGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省惠州市仲恺高新区惠风七路 36 号, Guangdong 516006 (CN)。

(72) 发明人: 曹浪 (CAO, Lang); 中国广东省惠州市仲恺高新区惠风七路 36 号, Guangdong 516006 (CN)。袁中直 (YUAN, Zhongzhi); 中国广东省惠州市仲恺高新区惠风七路 36 号, Guangdong 516006 (CN)。刘金成 (LIU, Jincheng); 中国广东省惠州市仲恺高新区惠风七路 36 号, Guangdong 516006 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利代理有限公司 (GUANGZHOU SCIHEAD PATENT AGENT CO., LTD.); 中国广东省广州市越秀区先烈中路 80 号 1508, Guangdong 510075 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: ELECTROLYTE FOR LITHIUM BATTERY AND LITHIUM BATTERY USING SAME

(54) 发明名称: 一种锂电池用电解液及使用该电解液的锂电池

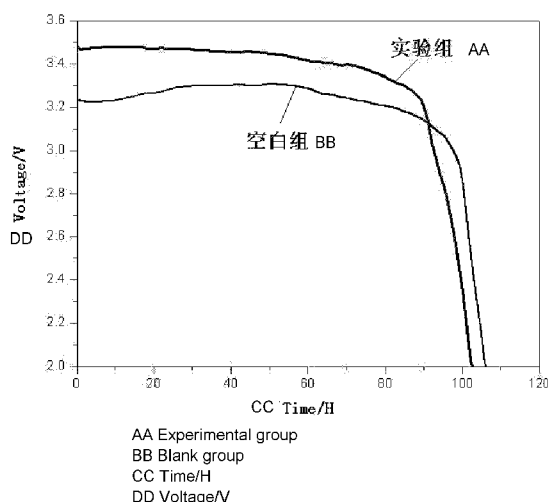


图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: Disclosed is an electrolyte for a lithium battery. The electrolyte contains an imidazolium ionic liquid, and the imidazolium ionic liquid contains cations and anions, wherein the cations are alkyl imidazoles; and the anions are one of halate ions, tetrafluoroborate anions, hexafluorophosphate anions, bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anions, lactate anions, p-toluene sulfonate anions, acetyl sulfonimide anions, saccharin anions, amino acid anions, sulphate anions, diisooctyl sulfosuccinate anions, 4,5-dinitroimidazole anions and 5-nitrotetrazole anions. The electrolyte of the present invention can change the reaction course of a battery, improve the reduction rate of cathode active substances, increase the conductivity of the electrolyte and improve the mass transfer rate of the electrolyte, thereby increasing the discharge voltage of a lithium battery. At the same time, also disclosed are a preparation method for the electrolyte and a lithium battery containing the electrolyte.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2015/042845 A1



本发明公开一种锂电池用电解液，所述电解液含有咪唑类离子液体，所述咪唑类离子液体包含阳离子和阴离子；所述阳离子为烷基咪唑；所述阴离子为卤酸根离子、四氟硼酸阴离子、六氟磷酸阴离子、二（三氟甲基磺酰）亚胺阴离子、乳酸根阴离子、对甲基苯磺酸根阴离子、乙酰磺酰亚胺阴离子、糖精阴离子、氨基酸类阴离子、硫酸酯类阴离子、丁二酸二异辛酯磺酸根阴离子、4,5-二硝基咪唑阴离子、5-硝基四唑阴离子中的一种。本发明所述电解液可改变电池的反应历程，提高阴极活性物质的还原速率，增大电解液的电导率，提高电解液的传质速率，从而提高锂电池的放电电压。同时，本发明还公开了所述电解液的制备方法以及含有所述电解液的锂电池。

一种锂电池用电解液及使用该电解液的锂电池

技术领域

本发明涉及一种锂电池用电解液及使用该电解液的锂电池，尤其是一种锂/亚硫酰氯电池或锂/二氧化锰电池或锂/氟化碳电池用电解液及使用该电解液的锂电池。

背景技术

锂电池以其高能、低自放电率、长储存寿命以及绿色环保等特性被广泛应用于仪器仪表、记忆电源以及军事、石油钻探等领域。

目前，市面上所见锂电池一般可分为容量型和功率型两种，前者具备较高的容量密度但其大电流放电能力较差，一般应用于以小电流长时间的工作模式。而后者则具备相对较大电流放电的能力，但其容量密度相对则较低。随着现代仪器仪表的不断发展，对电池的要求也越来越高，所以提高锂电池的高电流放电能力，就变得越来越重要。

常见的提高锂电池大电流放电能力的做法有：从改善电池反应角度，加入过渡金属大环化合物催化剂，改变电解液的还原反应机理，提高其还原反应速率，从而使整个电池反应加速，达到提高放电能力的目的。但是提高幅度有限，因为电池反应速率还受到电解液传质速率控制。还有从电池结构设计角度提高电极反应面积，采用更薄更长的极片来提高电池放电电压，但这会埋下严重的安全隐患。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的不足之处而提供一种在不改变电池结构设计的前提下，能够有效提高电池的负载电压的锂电池用电解液；同时，本发

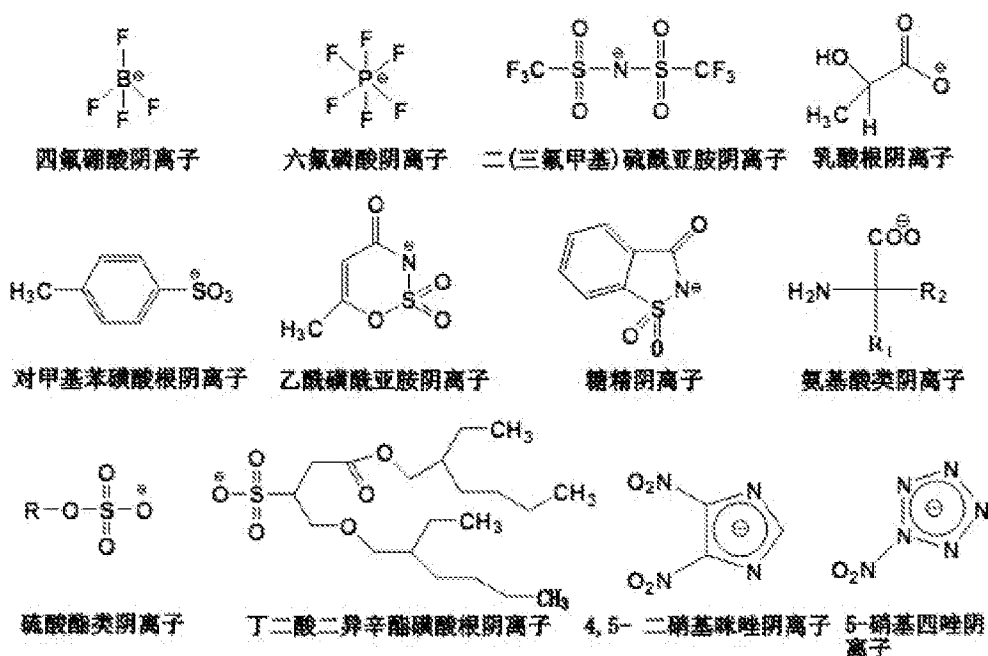
明还提供一种采用所述电解液的锂电池。

为实现上述目的，本发明采取的技术方案为：一种锂电池用电解液，所述电解液含有咪唑类离子液体，所述咪唑类离子液体包含阳离子和阴离子；

所述阳离子为烷基咪唑；

所述阴离子为卤酸根离子、四氟硼酸阴离子、六氟磷酸阴离子、二（三氟甲基磺酰）亚胺阴离子、乳酸根阴离子、对甲基苯磺酸根阴离子、乙酰磺酰亚胺阴离子、糖精阴离子、氨基酸类阴离子、硫酸酯类阴离子、丁二酸二异辛酯磺酸根阴离子、4,5-二硝基咪唑阴离子、5-硝基四唑阴离子中的一种。

本发明所述锂电池用电解液中添加咪唑类离子液体作为电解液添加剂，所述咪唑类离子液体包含阳离子和阴离子，所述阴离子中除卤酸根离子外其余阴离子的分子结构式如下：



咪唑类离子液体具有较宽的液体范围、较强的溶解能力、较低的蒸汽压、较合适的黏度、较高的导电性、较宽的电化学窗口等优点，这些优点使其具有广阔的应用前景。本发明所述锂电池用电解液，将咪唑类离子液体作为添加剂加入，所形成的电解液中，咪唑类离子液体可改变电池反应历程，提高阴极活性物质的还原速率，同时增大电解液的电导率，提高电解液的传质速率，两方面同时作用，所形成的电解液可有效提高锂电池的放电电压，同时还能显著提

高锂电池的高温放电性能。

作为本发明所述锂电池用电解液的优选实施方式，所述阳离子为 1-烷基-3-烷基咪唑。作为本发明所述锂电池用电解液的更优选实施方式，所述阳离子为 1-甲基-3-乙基咪唑。应用于锂/亚硫酰氯电池中，当所述阳离子选择 1-烷基-3-烷基咪唑时，能够更好提高阴极活性物质的还原速率、增大电解液的电导率，从而更有效提高锂亚硫酰氯电池的放电电压。当所述阳离子选择 1-甲基-3-乙基咪唑时，能够最有效提高阴极活性物质的还原速率、增大电解液的电导率，最有效地提高锂/亚硫酰氯电池的放电电压。当然，当所述电解液用于其他种类的锂电池时，例如锂/二氧化锰电池和锂/氟化碳电池时，所述阳离子也优选为 1-甲基-3-乙基咪唑；当所述阳离子选择 1-甲基-3-乙基咪唑时，能够显著提高锂/二氧化锰电池和锂/氟化碳电池的负载电压和容量。

作为本发明所述锂电池用电解液的优选实施方式，应用于锂/亚硫酰氯电池时，所述阴离子为卤酸根离子。作为本发明所述锂电池用电解液的更优选实施方式，所述阴离子为四氯化铝酸根离子 (AlCl_4^-)。所述阴离子选择卤酸根离子时，能够更好提高阴极活性物质的还原速率、增大电解液的电导率，从而更有效提高锂/亚硫酰氯电池的放电电压。所述阴离子选择四氯化铝酸根离子 (AlCl_4^-) 时，能够最有效提高阴极活性物质的还原速率、增大电解液的电导率，最有效地提高锂/亚硫酰氯电池的放电电压。当然，当所述电解液用于其他种类的锂电池时，例如锂/二氧化锰电池和锂/氟化碳电池时，所述阴离子优选二(三氟甲基磺酰)亚胺阴离子；当所述阴离子选择二(三氟甲基磺酰)亚胺阴离子时，能够显著提高锂/二氧化锰电池和锂/氟化碳电池的负载电压和容量。

作为本发明所述锂电池用电解液的优选实施方式，所述电解液中咪唑类离子液体的体积百分含量为 0.1~50%。作为本发明所述锂电池用电解液的更优选实施方式，所述电解液中咪唑类离子液体的体积百分含量为 1~15%。作为本发明所述锂电池用电解液的最优选实施方式，所述电解液中咪唑类离子液体的体积百分含量为 5%。所述咪唑类离子液体的体积百分含量为 1~15% 时，能够更好的增大电解液的电导率；所述咪唑类离子液体的体积百分含量为 5% 时，能够显著增大电解液的电导率。

本发明还提供一种如上所述锂电池用电解液的制备方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 预电解：在无水环境下正负极用高纯铝片，接通稳压电源，电压 1.08V，电解 24 小时，除去咪唑类离子液体中的水分；

(2) 将咪唑类离子液体加入到常规电解液中，混合均匀即可。

另外，本发明还提供一种含有如上所述锂电池用电解液的锂电池。本发明所提供的含有如上所述锂电池用电解液的锂电池，由于所述电解液中含有咪唑类离子液体，可以改变电池反应历程，增大电解液的电导率，提高电解液的传质速率，因此所述锂电池具有较好的负载电压和容量。

作为本发明所述锂电池的优选实施方式，所述锂电池为锂/亚硫酰氯电池，所述电解液中还含有亚硫酰氯和四氯铝酸锂。现有技术中锂/亚硫酰氯电池常用的电解液为 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 锂/亚硫酰氯电解液，其中 LiAlCl_4 浓度为 0.7M~2.5M 范围，简称为“常规电解液”。将上述所述咪唑类离子液体添加剂加入到该“常规电解液”中，混合均匀，即可作为本发明所述锂/亚硫酰氯电池的电解液。本发明所述锂/亚硫酰氯电池，由于其中的电解液含有咪唑类离子液体，咪唑类离子液体的加入可改变电池反应历程，提高阴极活性物质的还原速率，同时增大电解液的电导率，提高电解液的传质速率，两方面同时作用可提高锂/亚硫酰氯电池的放电电压。

作为本发明所述锂电池的优选实施方式，所述锂电池为锂/二氧化锰电池，所述电解液中还含有碳酸丙烯酯、1,3-二氧戊环、二甲醚和高氯酸锂。现有技术中锂/二氧化锰电池常用的电解液是将碳酸丙烯酯（PC）、二甲醚（DME）和碳 1,3-二氧戊环（DOL）以一定的比例混合作为溶剂，以高氯酸锂（ LiClO_4 ）为电解质盐，高氯酸锂（ LiClO_4 ）的浓度一般为 0.5~1.5mol/L，配制成常用电解液。将上述咪唑类离子液体作为添加剂加入到上述配制的常用电解液中，混合均匀，即可作为本发明所述锂/二氧化锰电池的电解液。尤其是当所述咪唑类离子液体的阳离子选择 1-甲基-3-乙基咪唑、阴离子选择二（三氟甲基磺酰）亚胺阴离子，且咪唑类离子在最终所得锂/二氧化锰电池电解液中的体积百分含量为 15% 时，能够最有效的提高锂/二氧化锰电池的负载电压和容量。

作为本发明所述锂电池的优选实施方式，所述锂电池为锂/氟化碳电池，所述电解液中还含有碳酸丙烯酯、二甲醚或 γ -丁丙酯、四氟硼酸锂。现有技术中，锂/氟化碳电池常用的电机也是将碳酸丙烯酯（PC）和二甲醚（DME）（或 γ 丁丙酯）混合作为溶剂，以四氟硼酸锂（LiBF₄）为电解质盐，四氟硼酸锂（LiBF₄）的浓度一般为 0.5~1.5mol/L，配制成常用电解液。将上述咪唑类离子液体作为添加剂加入到上述配制的常用电解液中，混合均匀，即可作为本发明所述锂/氟化碳电池的电解液。尤其是当所述咪唑类离子液体的阳离子选择 1-甲基-3-乙基咪唑、阴离子选择二（三氟甲基磺酰）亚胺阴离子，且咪唑类离子在最终所得锂/氟化碳电池电解液中的体积百分含量为 15%时，能够最有效的提高锂/氟化碳电池的负载电压和容量。

本发明所述锂电池用电解液，将咪唑类离子液体作为添加剂加入其中，咪唑类离子液体的加入可改变电池反应历程，提高阴极活性物质的还原速率，同时增大电解液的电导率，提高电解液的传质速率，两方面同时作用可提高锂电池的放电电压。本发明含有所述电解液的锂电池，在不改变电池结构的基础上，具有较高的负载电压，由于电池的结构不改变，从而避免了因改变电池设计带来的成本上升和安全隐患。

附图说明

图 1 为空白组电解液和本发明电解液制作的锂/亚硫酰氯电池在常温恒阻 330 Ω 放电曲线对比图。

图 2 为空白组电解液和本发明电解液制作的锂/二氧化锰电池在常温恒流 100mA 放电曲线对比图。

图 3 为空白组电解液和本发明电解液制作的锂/氟化碳电池在常温恒流 10mA 放电曲线对比图。

具体实施方式

为更好的说明本发明的目的、技术方案和优点，下面将结合附图和具体实

施例对本发明作进一步说明。

实施例 1

本发明锂电池用电解液的一种实施例，本实施例所述电解液用于锂/亚硫酰氯电池，所述电解液含有常规电解液和咪唑类离子液体，所述咪唑类离子液体包含阳离子和阴离子，所述阳离子为 1-甲基-3-乙基咪唑，所述阴离子为四氯化铝酸根离子 (AlCl_4^-)，常规电解液为浓度为 1.5M 的 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 锂/亚硫酰氯常规电解液。本实施例中的电解液中，咪唑类离子液体的体积百分含量为 5%。本实施例的电解液采用以下方法制备而成：

(1) 预电解：在无水环境下（水分含量 $< 0.1\%$ ）正负极用高纯铝片，接通稳压电源，电压为 1.08V，电解 24 小时，除去咪唑类离子液体中的水分；

(2) 将咪唑类离子液体加入常规电解液中，混合均匀即得本实施例的电解液。

实施例 2

本发明锂电池用电解液的一种实施例，本实施例所述电解液用于锂/亚硫酰氯电池，所述电解液含有常规电解液和咪唑类离子液体，所述咪唑类离子液体包含阳离子和阴离子，所述阳离子为 1-甲基-3-丙基咪唑，所述阴离子为四氟硼酸阴离子，常规电解液为浓度为 1.5M 的 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 锂/亚硫酰氯常规电解液。本实施例中的电解液中，咪唑类离子液体的体积百分含量为 1%。本实施例的电解液的制备方法同实施例 1。

实施例 3

本发明锂电池用电解液的一种实施例，本实施例所述电解液用于锂/亚硫酰氯电池，所述电解液含有常规电解液和咪唑类离子液体，所述咪唑类离子液体包含阳离子和阴离子，所述阳离子为 1-甲基-3-丁基咪唑，所述阴离子为六氟磷酸阴离子，常规电解液为浓度为 1.5M 的 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 锂/亚硫酰氯常规电解液。本实施例中的电解液中，咪唑类离子液体的体积百分含量为 10%。本实施例的电解液的制备方法同实施例 1。

实施例 4

本发明锂电池用电解液的一种实施例，本实施例所述电解液用于锂/亚硫酰氯电池，所述电解液含有常规电解液和咪唑类离子液体，所述咪唑类离子液体包含阳离子和阴离子，所述阳离子为 1-乙基-3-丙基咪唑，所述阴离子为二（三氟甲基磺酰）亚胺阴离子，常规电解液为浓度为 1.5M 的 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 锂/亚硫酰氯常规电解液。本实施例中的电解液中，咪唑类离子液体的体积百分含量为 15%。本实施例的电解液的制备方法同实施例 1。

实施例 5

本发明锂电池用电解液的一种实施例，本实施例所述电解液用于锂/亚硫酰氯电池，所述电解液含有常规电解液和咪唑类离子液体，所述咪唑类离子液体包含阳离子和阴离子，所述阳离子为 1-乙基-3-丁基咪唑，所述阴离子为乳酸根阴离子，常规电解液为浓度为 1.5M 的 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 锂/亚硫酰氯常规电解液。本实施例中的电解液中，咪唑类离子液体的体积百分含量为 20%。本实施例的电解液的制备方法同实施例 1。

实施例 6

本发明锂电池用电解液的一种实施例，本实施例所述电解液用于锂/亚硫酰氯电池，所述电解液含有常规电解液和咪唑类离子液体，所述咪唑类离子液体包含阳离子和阴离子，所述阳离子为 1-丙基-3-甲基咪唑，所述阴离子为对甲基苯磺酸根阴离子，常规电解液为浓度为 1.5M 的 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 锂/亚硫酰氯常规电解液。本实施例中的电解液中，咪唑类离子液体的体积百分含量为 25%。本实施例的电解液的制备方法同实施例 1。

实施例 7

本发明锂电池用电解液的一种实施例，本实施例所述电解液用于锂/亚硫酰氯电池，所述电解液含有常规电解液和咪唑类离子液体，所述咪唑类离子液体包含阳离子和阴离子，所述阳离子为 1-丙基-3-乙基咪唑，所述阴离子为乙酰磺酰亚胺阴离子，常规电解液为浓度为 1.5M 的 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 锂/亚硫酰氯常规电

解液。本实施例中的电解液中，咪唑类离子液体的体积百分含量为 30%。本实施例的电解液的制备方法同实施例 1。

实施例 8

本发明锂电池用电解液的一种实施例，本实施例所述电解液用于锂/亚硫酰氯电池，所述电解液含有常规电解液和咪唑类离子液体，所述咪唑类离子液体包含阳离子和阴离子，所述阳离子为 1-丙基-3-丁基咪唑，所述阴离子为糖精阴离子，常规电解液为浓度为 1.5M 的 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 锂/亚硫酰氯常规电解液。本实施例中的电解液中，咪唑类离子液体的体积百分含量为 35%。本实施例的电解液的制备方法同实施例 1。

实施例 9

本发明锂电池用电解液的一种实施例，本实施例所述电解液用于锂/亚硫酰氯电池，所述电解液含有常规电解液和咪唑类离子液体，所述咪唑类离子液体包含阳离子和阴离子，所述阳离子为 1, 3-二甲基咪唑，所述阴离子为氨基酸类阴离子，常规电解液为浓度为 1.5M 的 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 锂/亚硫酰氯常规电解液。本实施例中的电解液中，咪唑类离子液体的体积百分含量为 40%。本实施例的电解液的制备方法同实施例 1。

实施例 10

本发明锂电池用电解液的一种实施例，本实施例所述电解液用于锂/亚硫酰氯电池，所述电解液含有常规电解液和咪唑类离子液体，所述咪唑类离子液体包含阳离子和阴离子，所述阳离子为 1-丁基-3-乙基咪唑，所述阴离子为硫酸酯类阴离子，常规电解液为浓度为 1.5M 的 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 锂/亚硫酰氯常规电解液。本实施例中的电解液中，咪唑类离子液体的体积百分含量为 45%。本实施例的电解液的制备方法同实施例 1。

实施例 11

本发明锂电池用电解液的一种实施例，本实施例所述电解液用于锂/亚硫酰氯电池，所述电解液含有常规电解液和咪唑类离子液体，所述咪唑类离子液体

包含阳离子和阴离子，所述阳离子为 1-丁基-3-丙基咪唑，所述阴离子为丁二酸二异辛酯磺酸根阴离子，常规电解液为浓度为 1.5M 的 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 锂/亚硫酰氯常规电解液。本实施例中的电解液中，咪唑类离子液体的体积百分含量为 50%。本实施例的电解液的制备方法同实施例 1。

实施例 12

本发明锂电池用电解液的一种实施例，本实施例所述电解液用于锂/亚硫酰氯电池，所述电解液含有常规电解液和咪唑类离子液体，所述咪唑类离子液体包含阳离子和阴离子，所述阳离子为 1,3-二乙基咪唑，所述阴离子为 4,5-二硝基咪唑阴离子，常规电解液为浓度为 1.5M 的 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 锂/亚硫酰氯常规电解液。本实施例中的电解液中，咪唑类离子液体的体积百分含量为 6%。本实施例的电解液的制备方法同实施例 1。

实施例 13

本发明锂电池用电解液的一种实施例，本实施例所述电解液用于锂/亚硫酰氯电池，所述电解液含有常规电解液和咪唑类离子液体，所述咪唑类离子液体包含阳离子和阴离子，所述阳离子为 1-丁基-3-甲基咪唑，所述阴离子为 5-硝基四唑阴离子，常规电解液为浓度为 1.5M 的 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 锂/亚硫酰氯常规电解液。本实施例中的电解液中，咪唑类离子液体的体积百分含量为 12%。本实施例的电解液的制备方法同实施例 1。

实施例 14

电解液电导率试验

设置空白组和对照组，空白组的电解液采用浓度为 1.5M 的 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 锂/亚硫酰氯常规电解液，实验组 1-13 采用的电解液分别为实施例 1-13 制备得到的电解液。

分别检测空白组和实验组的电解液电导率，测试结果如下所示：

组别	电导率 (ms/cm)
----	-------------

空白组	16.0
实验组 1	19.8
实验组 2	16.6
实验组 3	16.4
实验组 4	16.3
实验组 5	18.0
实验组 6	18.2
实验组 7	18.4
实验组 8	18.7
实验组 9	18.5
实验组 10	18.9
实验组 11	18.1
实验组 12	18.0
实验组 13	18.5

由上表的检测结果对比可看出，实验组的电解液的电导率与空白组相比，有明显的提高，尤其是实验组 1 的电解液的电导率有显著提高。由此可证明，本发明的锂/亚硫酰氯电池用电解液中由于添加了咪唑类离子液体，可有效增大电解液的电导率，提高电解液的传质速率。

实施例 15

电解液对锂/亚硫酰氯电池放电能力的影响

设置空白组和实验组，空白组采用浓度为 1.5M 的 $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$ 锂/亚硫酰氯常规电解液制作成碳包式 ER14250 型电池，实验组包括实验组 1-13，实验组 1-13 分别采用实施例 1-13 的电解液制作成碳包式 ER14250 型电池。分别检测空白组和实验组的电池在常温恒阻 330Ω 的放电能力，其中所述实验组的电池放电能力取实验组 1-13 放电能力的平均值，将空白组和实验组的放电能力作曲线对比如附图 1 所示。

由附图 1 可看出，实验组与空白组的电池相比，实验组的放电能力有明显

的提高。由此证明,采用了本发明电解液的实验组,由于其中的电解液中含有咪唑类离子液体,所述电解液能够有效提高锂/亚硫酸氯电池的放电电压,提高电池的放电能力。

实施例 16

本发明用于锂/二氧化锰电池的电解液的实施例,所述电解液含有常规电解液和咪唑类离子液体;所述常规电解液为将碳酸丙烯酯(PC)、二甲醚(DME)和碳 1,3-二氧戊环(DOL)以一定的比例混合作为溶剂,以高氯酸锂(LiClO_4)为电解质盐,高氯酸锂(LiClO_4)的浓度为 0.5~1.5mol/L;所述咪唑类离子液体含有阳离子和阴离子。所述电解液的制备方法同实施例 1。

本发明用于锂/二氧化锰电池的电解液的各实施例中,所述咪唑类离子液体中阳离子和阴离子的具体选择以及所述电解液中咪唑类离子液体的体积百分含量见下表:

实施例 序号	阳离子	阴离子	季铵盐类离子液体的 体积百分含量
16	1-甲基-3-乙基 咪唑	四氯化铝酸根离子	5%
17	1-甲基-3-丙基 咪唑	四氟硼酸阴离子	1%
18	1-甲基-3-丁基 咪唑	六氟磷酸阴离子	10%
19	1-甲基-3-乙基 咪唑	二(三氟甲基磺酰)亚胺阴离子	15%
20	1-乙基-3-丁基 咪唑	乳酸根阴离子	20%
21	1-丙基-3-甲基	对甲基苯磺酸根阴离子	25%

	咪唑		
22	1-丙基-3-乙基咪唑	乙酰磺酰亚胺阴离子	30%
23	1-丙基-3-丁基咪唑	糖精阴离子	35%
24	1, 3-二甲基咪唑	氨基酸类阴离子	40%
25	1-丁基-3-乙基咪唑	硫酸酯类阴离子	45%
26	1-丁基-3-丙基咪唑	丁二酸二异辛酯磺酸根阴离子	50%
27	1,3-二乙基咪唑	4,5-二硝基咪唑阴离子	6%
28	1-丁基-3-甲基咪唑	5-硝基四唑阴离子	12%

上述实施例的锂/二氧化锰电池用电解液中，实施例 19 的电解液中，由于咪唑类离子液体在电解液中的体积百分含量为 15%，且选择所述特定的阳离子 1-甲基-3-乙基咪唑和阴离子二（三氟甲基磺酰）亚胺阴离子组合而成的咪唑类离子液体，本实施例的电解液制作成的锂/二氧化锰电池具有最高的负载电压和放电容量。

实施例 29

本发明电解液对锂/二氧化锰电池放电能力的影响

设置空白组和实验组，实验组包括实验组 1-13，实验组 1-13 分别采用实施例 16-28 制备得到的电解液，而空白组采用的电解液为锂/二氧化锰锂电池常用电解液，将碳酸丙烯酯（PC）、二甲醚（DME）和碳 1,3-二氧戊环（DOL）以一

定的比例混合作为溶剂，以高氯酸锂 (LiClO_4) 为电解质盐，高氯酸锂 (LiClO_4) 的浓度为 $0.5\sim 1.5\text{mol/L}$ ，即空白组的电解液不含实验组中的咪唑类离子液体。分别采用实验组和空白组的电解液制作成 CR15270 型号的锂/二氧化锰电池，然后分别检测空白组和实验组的电池在常温恒流 100mA 的放电能力。其中，所述实验组的电池放电能力取实验组 1-13 放电能力的平均值，将空白组和实验组的放电能力作曲线对比如附图 2 所示。

由附图 2 可看出，实验组与空白组的锂/二氧化锰电池相比，实验组的负载电压和放电容量有明显的提高。由此证明，采用了本发明电解液的实验组，由于其中的电解液含有咪唑类离子液体，所述含有咪唑类离子液体的电解液能够有效提高锂/二氧化锰电池的放电电压，提高电池的放电能力。

实施例 30

本发明用于锂/氟化碳电池的电解液的实施例，所述电解液含有常规电解液和咪唑类离子液体；所述常规电解液为将碳酸丙烯酯 (PC)、二甲醚 (DME) (或 γ -丁丙酯) 以一定的比例混合作为溶剂，以四氟硼酸锂 (LiBF_4) 为电解质盐，四氟硼酸锂 (LiBF_4) 的浓度为 $0.5\sim 1.5\text{mol/L}$ ；所述咪唑类离子液体含有阳离子和阴离子。所述电解液的制备方法同实施例 1。

本发明用于锂/氟化碳电池的电解液的各实施例中，所述咪唑类离子液体中阳离子和阴离子的具体选择以及所述电解液中咪唑类离子液体的体积百分含量见下表：

实施例 序号	阳离子	阴离子	季铵盐类离子液体 的体积百分含量
30	1-甲基-3-乙基 咪唑	四氯化铝酸根离子	5%
31	1-甲基-3-丙基 咪唑	四氟硼酸阴离子	1%
32	1-甲基-3-丁基	六氟磷酸阴离子	10%

	咪唑		
33	1-甲基-3-乙基咪唑	二(三氟甲基磺酰)亚胺阴离子	15%
34	1-乙基-3-丁基咪唑	乳酸根阴离子	20%
35	1-丙基-3-甲基咪唑	对甲基苯磺酸根阴离子	25%
36	1-丙基-3-乙基咪唑	乙酰磺酰亚胺阴离子	30%
37	1-丙基-3-丁基咪唑	糖精阴离子	35%
38	1, 3-二甲基咪唑	氨基酸类阴离子	40%
39	1-丁基-3-乙基咪唑	硫酸酯类阴离子	45%
40	1-丁基-3-丙基咪唑	丁二酸二异辛酯磺酸根阴离子	50%
41	1,3-二乙基咪唑	4,5-二硝基咪唑阴离子	6%
42	1-丁基-3-甲基咪唑	5-硝基四唑阴离子	12%

上述实施例的锂/氟化碳电池用电解液中，实施例 33 的电解液中，由于咪唑类离子液体在电解液中的体积百分含量为 15%，且选择所述特定的阳离子 1-甲基-3-乙基咪唑和阴离子二(三氟甲基磺酰)亚胺阴离子组合而成的咪唑类离子液体，本实施例的电解液制作成的锂/氟化碳电池具有最高的负载电压和放电容

量。

实施例 43

本发明电解液对锂/氟化碳电池放电能力的影响

设置空白组和实验组，实验组包括实验组 1-13，实验组 1-13 分别采用实施例 30-42 制备得到的电解液，而空白组采用的电解液为锂/氟化碳锂电池常用电解液，将碳酸丙烯酯（PC）、二甲醚（DME）（或 γ -丁丙酯）以一定的比例混合作为溶剂，以四氟硼酸锂（LiBF₄）为电解质盐，四氟硼酸锂（LiBF₄）的浓度为 0.5~1.5mol/L，即空白组的电解液不含实验组中的咪唑类离子液体。分别采用实验组和空白组的电解液制作成 BR17335 型号的锂/氟化碳电池，然后分别检测空白组和实验组的电池在常温恒流 10mA 的放电能力。其中，所述实验组的电池放电能力取实验组 1-13 放电能力的平均值，将空白组和实验组的放电能力作曲线对比如附图 3 所示。

由附图 3 可看出，实验组与空白组的锂/氟化碳电池相比，实验组的负载电压和放电容量有明显的提高。由此证明，采用了本发明电解液的实验组，由于其中的电解液含有咪唑类离子液体，所述含有咪唑类离子液体的电解液能够有效提高锂/氟化碳电池的放电电压，提高电池的放电能力。

最后所应当说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制，尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

权、、、、利、、、、要、、、、求、、、、书、

1、一种锂电池用电解液，其特征在于，所述电解液含有咪唑类离子液体，所述咪唑类离子液体包含阳离子和阴离子；

所述阳离子为烷基咪唑；

所述阴离子为卤酸根离子、四氟硼酸阴离子、六氟磷酸阴离子、二（三氟甲基磺酰）亚胺阴离子、乳酸根阴离子、对甲基苯磺酸根阴离子、乙酰磺酰亚胺阴离子、糖精阴离子、氨基酸类阴离子、硫酸酯类阴离子、丁二酸二异辛酯磺酸根阴离子、4,5-二硝基咪唑阴离子、5-硝基四唑阴离子中的一种。

2、如权利要求1所述的锂电池用电解液，其特征在于，所述阳离子为1-烷基-3-烷基咪唑。

3、如权利要求2所述的锂电池用电解液，其特征在于，所述阳离子为1-甲基-3-乙基咪唑。

4、如权利要求1所述的锂电池用电解液，其特征在于，所述阴离子为卤酸根离子。

5、如权利要求4所述的锂电池用电解液，其特征在于，所述阴离子为四氯化铝酸根离子。

6、如权利要求1-5任一所述的锂电池用电解液，其特征在于，所述电解液中咪唑类离子液体的体积百分含量为0.1~50%。

7、如权利要求6所述的锂电池用电解液，其特征在于，所述电解液中咪唑类离子液体的体积百分含量为1~15%。

8、如权利要求7所述的锂电池用电解液，其特征在于，所述电解液中咪唑类离子液体的体积百分含量为5%。

9、一种如权利要求1-8任一所述锂电池用电解液的制备方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

(1)预电解：在无水环境下正负极用高纯铝片，接通稳压电源，电压1.08V，

电解 24 小时，除去咪唑类离子液体中的水分；

(2) 将咪唑类离子液体直接加入到电解液中，混合均匀即可。

10、一种锂电池，其特征在于，所述锂电池含有如权利要求 1-8 任一所述的锂电池用电解液。

11、如权利要求 10 所述的锂电池，其特征在于，所述锂电池为锂/亚硫酰氯电池，所述电解液中还含有亚硫酰氯和四氯铝酸锂。

12、如权利要求 10 所述的锂电池，其特征在于，所述锂电池为锂/二氧化锰电池，所述电解液中还含有碳酸丙烯酯、二甲醚、1,3-二氧戊环和高氯酸锂。

13、如权利要求 10 所述的锂电池，其特征在于，所述锂电池为锂/氟化碳电池，所述电解液中还含有碳酸丙烯酯、二甲醚或 γ -丁丙酯、四氟硼酸锂。

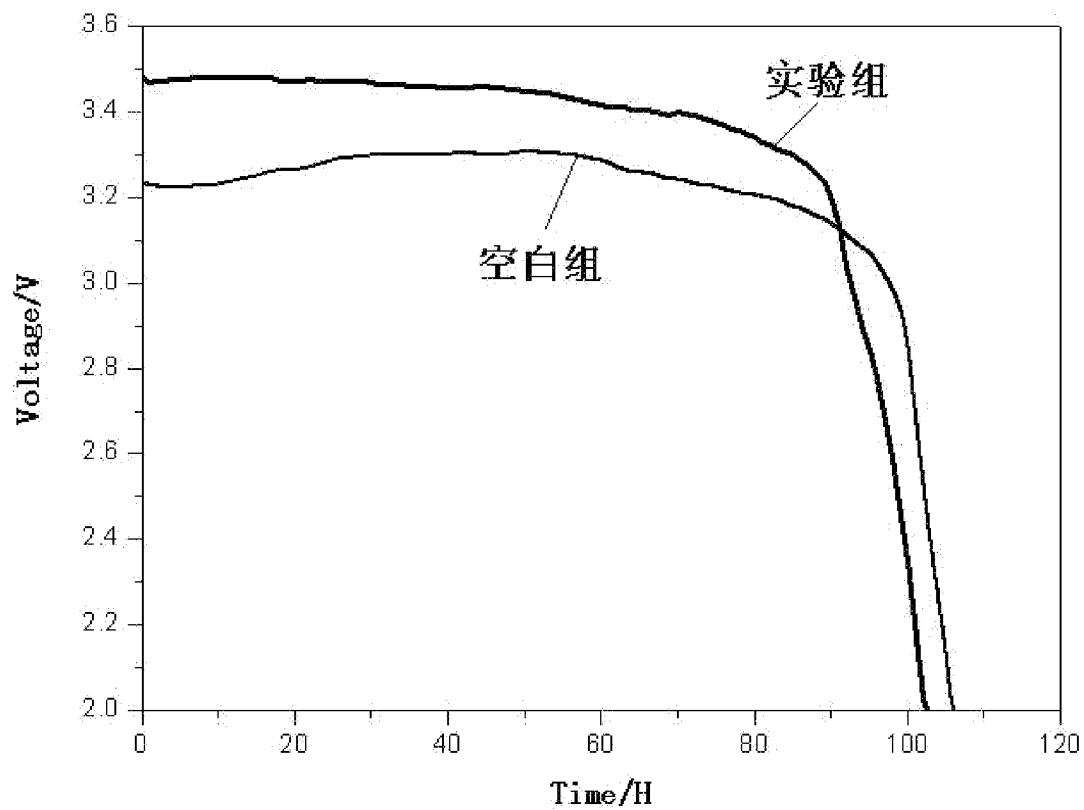


图 1

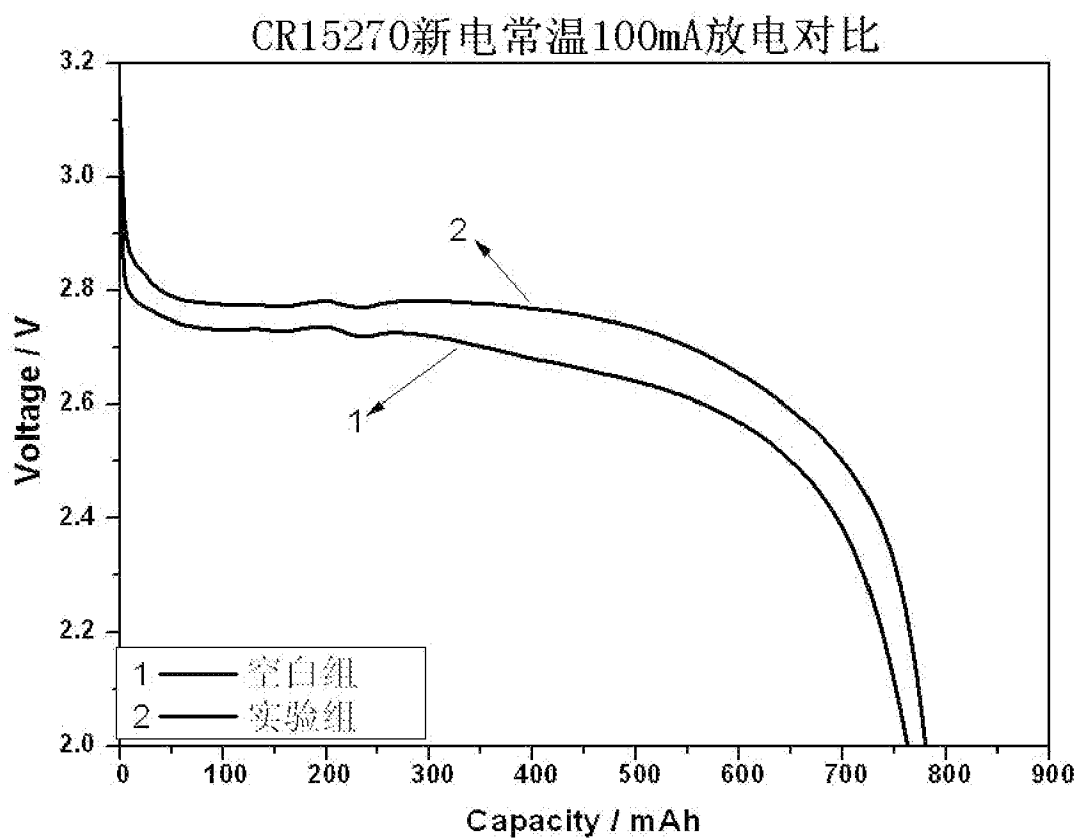


图 2

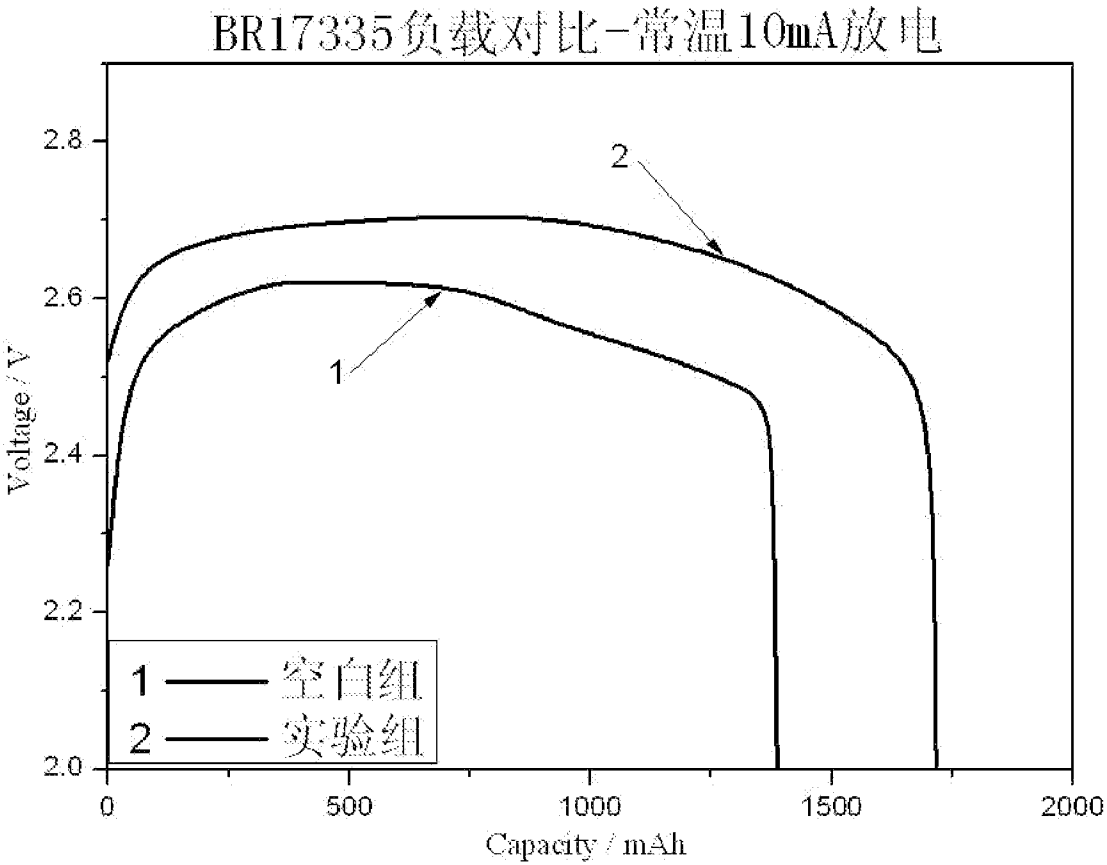


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/084386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0525 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, DWPI, SIPOABS: ethyl, lithium, Li, alkyl, electrolyte, imidazole, methyl, aluminium, Al, ionic liquid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1412882 A (SAMSUNG SDI CO LTD) 23 April 2003 (23.04.2003) claims 1-27, description, page 5, line 13 to page 6, line 19 and embodiment 1	1-8, 10-13
Y	CN 1412882 A (SAMSUNG SDI CO LTD) 23 April 2003 (23.04.2003) claims 1-27, description, page 5, line 13 to page 6, line 19 and embodiment 1	9
X	CN 1482701 A (SAMSUNG SDI CO LTD) 17 March 2004 (17.03.2004) claims 1-20	1-8, 10-13
Y	CN 1482701 A (SAMSUNG SDI CO LTD) 17 March 2004 (17.03.2004) claims 1-20	9
X	CN 1677740 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 05 October 2005 (05.10.2005) claims 1-19 and description, page 10, the eighth paragraph	1-8, 10-13
Y	CN 1677740 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 05 October 2005 (05.10.2005) claims 1-19 and description, page 10, the eighth paragraph	9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 May 2014	Date of mailing of the international search report 01 August 2014
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WU, Junxia Telephone No. (86-10) 62411619

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN2013/084386

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101440188 A (HARBIN INST OF TECHNOLOGY) 27 May 2009 (27.05.2009) claims 1-10	1-8, 10-13
Y	CN 101440188 A (HARBIN INST OF TECHNOLOGY) 27 May 2009 (27.05.2009) claims 1-10	9
Y	CN 1564805 A (NISSHIN SPINNING) 12 January 2005 (12.01.2005) description, page 7, line 2 to page 10, line 8 and embodiment 12	9
A	WO 2008153045 A1 (NIPPOH CHEMICALS et. al) 18 December 2008 (18.12.2008) the whole document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/084386

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1412882 A	23 April 2003	US 7241535 B2	10 July 2007
		KR 20030031396 A	21 April 2003
		EP 1302997 A2	16 April 2003
		US 2003073005 A1	17 April 2003
		KR 100441514 B1	23 July 2004
		JP 2003123840 A	25 April 2003
		EP 1302997 A3	14 November 2007
CN 1482701 A	17 March 2004	JP 2004103560 A	02 April 2004
		KR 100467456 B1	24 January 2005
		KR 20040022972 A	18 March 2004
		US 2004048164 A1	11 March 2004
CN 1677740 A	05 October 2005	US 2005221188 A1	06 October 2005
		US 8603675 B2	10 December 2013
		KR 100966666 B1	29 June 2010
		JP 2005317512 A	10 November 2005
		KR 20080111428 A	23 December 2008
		US 8088514 B2	03 January 2012
		KR 100955981 B1	06 May 2010
		US 2012052399 A1	01 March 2012
		KR 20090045187 A	07 May 2009
		CN 100377414 C	26 March 2008
		US 2014065469 A1	06 March 2014
		KR 20060044970 A	16 May 2006
		JP 3769291 B2	19 April 2006
CN 101440188 A	27 May 2009	None	
CN 1564805 A	12 January 2005	US 2004199015 A1	07 October 2004
		KR 20040103899 A	09 December 2004
		AU 2003235119 A1	10 November 2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/084386

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2008153045 A1	18 December 2008	KR 100970918 B1	16 July 2010
		US 7167353 B2	23 January 2007
		EP 1498409 A1	19 January 2005
		CA 2454305 A1	06 November 2003
		WO 03091198 A1	06 November 2003
		US 2011053034 A1	03 March 2011
		JP 5463140 B2	09 April 2014
		EP 2163545 A4	30 March 2011
		CN 101679292 A	24 March 2010
		CN 101679292 B	14 November 2012
		KR 20100041768 A	22 April 2010
		EP 2163545 A1	17 March 2010

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2013/084386

A. 主题的分类

H01M 10/0525 (2010.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT、CNKI、DWPI、SIPOABS:乙基, 锂, "li", 烷基, h01m, 电解液, "al", 咪唑, 甲基, 电解质, 铝, 离子液体, electrolyte, imidazole

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 1412882A (三星SDI株式会社) 2003年 4月 23日 (2003 - 04 - 23) 权利要求1-27、说明书第5页第13行-第6页第19行和实施例1	1-8, 10-13
Y	CN 1412882A (三星SDI株式会社) 2003年 4月 23日 (2003 - 04 - 23) 权利要求1-27、说明书第5页第13行-第6页第19行和实施例1	9
X	CN 1482701A (三星SDI株式会社) 2004年 3月 17日 (2004 - 03 - 17) 权利要求1-20	1-8, 10-13
Y	CN 1482701A (三星SDI株式会社) 2004年 3月 17日 (2004 - 03 - 17) 权利要求1-20	9
X	CN 1677740A (株式会社东) 2005年 10月 05日 (2005 - 10 - 05) 权利要求1-19和说明书第10页第8段	1-8, 10-13
Y	CN 1677740A (株式会社东) 2005年 10月 05日 (2005 - 10 - 05) 权利要求1-19和说明书第10页第8段	9
X	CN 101440188A (哈尔滨工业大学) 2009年 5月 27日 (2009 - 05 - 27) 权利要求1-10	1-8, 10-13

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2014年 5月 10日

国际检索报告邮寄日期

2014年 8月 01日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

伍俊霞

电话号码 (86-10)62411619

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 101440188A (哈尔滨工业大学) 2009年 5月 27日 (2009 - 05 - 27) 权利要求1-10	9
Y	CN 1564805A (日清纺织株式会社) 2005年 1月 12日 (2005 - 01 - 12) 说明书第7页第2行-第10页第8行和实施例12	9
A	WO 2008153045A1 (NIPPOH CHEMICALS等) 2008年 12月 18日 (2008 - 12 - 18) 全文	1-13

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2013/084386

检索报告引用的专利文件		公布日 (年/月/日)	同族专利		公布日 (年/月/日)
CN	1412882A	2003年 4月 23日	US	7241535B2	2007年 7月 10日
			KR	20030031396A	2003年 4月 21日
			EP	1302997A2	2003年 4月 16日
			US	2003073005A1	2003年 4月 17日
			KR	100441514B1	2004年 7月 23日
			JP	2003123840A	2003年 4月 25日
			EP	1302997A3	2007年 11月 14日
CN	1482701A	2004年 3月 17日	JP	2004103560A	2004年 4月 02日
			KR	100467456B1	2005年 1月 24日
			KR	20040022972A	2004年 3月 18日
			US	2004048164A1	2004年 3月 11日
CN	1677740A	2005年 10月 05日	US	2005221188A1	2005年 10月 06日
			US	8603675B2	2013年 12月 10日
			KR	100966666B1	2010年 6月 29日
			JP	2005317512A	2005年 11月 10日
			KR	20080111428A	2008年 12月 23日
			US	8088514B2	2012年 1月 03日
			KR	100955981B1	2010年 5月 06日
			US	2012052399A1	2012年 3月 01日
			KR	20090045187A	2009年 5月 07日
			CN	100377414C	2008年 3月 26日
			US	2014065469A1	2014年 3月 06日
			KR	20060044970A	2006年 5月 16日
			JP	3769291B2	2006年 4月 19日
CN	101440188A	2009年 5月 27日	无		
CN	1564805A	2005年 1月 12日	US	2004199015A1	2004年 10月 07日
			KR	20040103899A	2004年 12月 09日
			AU	2003235119A1	2003年 11月 10日
			KR	100970918B1	2010年 7月 16日
			US	7167353B2	2007年 1月 23日
			EP	1498409A1	2005年 1月 19日
			CA	2454305A1	2003年 11月 06日
			WO	03091198A1	2003年 11月 06日
WO	2008153045A1	2008年 12月 18日	US	2011053034A1	2011年 3月 03日
			JP	5463140B2	2014年 4月 09日
			EP	2163545A4	2011年 3月 30日
			CN	101679292A	2010年 3月 24日
			CN	101679292B	2012年 11月 14日
			KR	20100041768A	2010年 4月 22日
			EP	2163545A1	2010年 3月 17日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)