

(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
2024年7月25日 (25.07.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/152146 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 10/0568 (2010.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2023/072330

(22) 国际申请日:

2023年1月16日 (16.01.2023)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 铁志伟 (TIE, Zhiwei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。邹海林 (ZOU, Hailin); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。陈培培 (CHEN, Peipei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京北翔知识产权代理有限公司等 (PEKSUNG INTELLECTUAL PROPERTY LTD. et al.); 中国北京市海淀区学院路30号科大天工大厦B座16层01室, Beijing 100083 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,

LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, 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: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE, SODIUM-ION BATTERY CONTAINING SAME, AND ELECTRICAL APPARATUS

(54) 发明名称: 非水电解液及包含该电解液的钠离子电池和用电装置

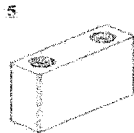


图 1

(57) Abstract: Provided in the present application is a non-aqueous electrolyte, containing: a first sodium salt, the first sodium salt comprising at least one of sodium hexafluorophosphate, sodium hexafluoroarsenate, sodium perchlorate and sodium trifluoroacetate; and a second sodium salt, the second sodium salt comprising one, two or more of a sodium salt having a sulfonate radical, a sodium salt having an oxalate radical, a sodium salt having a phosphate radical, and a sodium salt having a borate radical. The non-aqueous electrolyte provided in the present application is applicable to sodium-ion batteries, can improve the normal-temperature and high-temperature cycle performance and the capacity retention rate after high-temperature storage of sodium-ion batteries, and can remarkably reduce the battery volume expansion rate of sodium-ion batteries after high-temperature storage.

(57) 摘要: 本申请提供一种非水电解液, 其包含: 第一钠盐, 所述第一钠盐包括六氟磷酸钠、六氟砷酸钠、高氯酸钠及三氟乙酸钠中的至少一种; 第二钠盐, 所述第二钠盐包括具有磺酸根的钠盐、草酸根的钠盐、磷酸根的钠盐和硼酸根的钠盐中的一种、两种或更多种。本申请提供的非水电解液适用于钠离子电池, 能够改善钠离子电池的常温及高温循环性能和高温储存后的容量保持率, 并且能够显著降低钠离子电池在高温存储后的电池体积膨胀率。



WO 2024/152146 A1

非水电解液及包含该电解液的钠离子电池和用电装置

5 技术领域

本申请涉及一种非水电解液，其包括至少两种钠盐，其中第一钠盐包括六氟磷酸钠、六氟砷酸钠、高氯酸钠及三氟乙酸钠中的至少一种，第二钠盐包括具有磺酸根的钠盐、草酸根的钠盐、磷酸根的钠盐和硼酸根的钠盐中的一种、两种或者更多种。此外，本申请还涉及包含所述非水电解液的钠离子电池和用电装置。

10

背景技术

为了实现国家“双碳”战略目标，新能源资源的利用变得尤为重要。锂离子电池由于具有较高的能量密度，因此在手机、电脑、电动汽车、便携式电子设备等领域展现出较好的发展前景。然而，由于锂资源有限且在全球的分布不均匀，并且近年来锂资源（如碳酸锂）的价格飞速增长，因此资源问题和成本问题将会限制锂离子电池的大规模长期使用。由此，进一步开发高性能和低成本的新电池体系具有重要的研究意义。

15

与锂资源相比，钠资源在地壳中的储量更为丰富，其丰度位于第6。而且，钠资源在地壳的分布比较均匀，在全球各地都存在。因此，钠资源的利用将不受储量和地域的严重限制。更重要的是，钠资源的成本较低，适合大规模和长期使用。因此，在资源和成本问题上，钠离子电池比锂离子电池具有更大的优势。此外，金属钠与锂具有相似的物理化学性质，因此，钠离子电池可以在一定程度上借鉴锂离子电池的开发经验并沿用其生产工序。

20

钠离子电池在电化学储能领域展现出较好的发展前景，钠离子电池的产业化开发具有重大的战略意义和经济价值。

25

发明内容

本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于，提供一种适用于钠离子电池，能够改善钠离子电池的高温循环性能和高温储存后的容量保持率，并且能够降低钠离子电池在高温存储后的电池体积膨胀率的非水电解液，以及包括该非水电解液的钠离子电池和用电装置。

30

为了实现上述目的，本申请第一方面提供一种非水电解液，其包含：

第一钠盐，其包括六氟磷酸钠（ NaPF_6 ）、六氟砷酸钠（ NaAsF_6 ）、高氯酸钠（ NaClO_4 ）及三氟乙酸钠（ CF_3COONa ）中的至少一种，可选地，所述第一钠盐为六氟磷酸钠；

5 第二钠盐，其包括具有磺酸根的钠盐、草酸根的钠盐、磷酸根的钠盐和硼酸根的钠盐中的一种、两种或更多种；可选地，所述第二钠盐包括具有磺酸根的钠盐、具有草酸根的钠盐、具有磷酸根的钠盐和具有硼酸根的钠盐。

非水电解液是通过将含有富电子阴离子的钠盐电解质等溶于非水溶剂中得到。如上所述，通过选择地添加上述第一钠盐和第二钠盐，能够调控电解液中钠离子的溶剂化结构和溶剂分子的化学环境，从而能够解决钠离子电池中溶剂持续分解导致的产气问题。

在任意实施方式中，所述非水电解液中，第一钠盐与第二钠盐的摩尔浓度比在 1/1 以上，可选为 3/1 以上，且在 40/1 以下，更可选为 15/1 以下。

在整个电解液中，第一钠盐与第二钠盐的摩尔浓度比在上述范围内，能够降低在电极表面过度成膜的风险，减小钠离子在电极/电解液界面传输的阻力，从而对钠离子电池动力学过程的影响较小。

在任意实施方式中，所述具有磺酸根的钠盐包括氟磺酸钠（ FSO_3Na ）、三氟甲基磺酸钠（ NaSO_3CF_3 ）、双(氟磺酰)亚胺钠（ $\text{Na}[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]$ ）、双(三氟甲基磺酰)亚胺钠（ $\text{Na}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ ）、甲基磺酸钠（ $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ ）、乙烯基磺酸钠（ $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_3\text{S}$ ）、甲基硫酸钠（ $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{Na}$ ）、甲基硫代磺酸钠（ $\text{CH}_3\text{NaO}_2\text{S}_2$ ）、1,2-乙烷基二磺酸钠（ $\text{NaO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ）、乙基硫酸钠（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}_4\text{S}$ ）、丙烷磺酸钠（ $\text{C}_3\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$ ）、乙硫代磺酸钠（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}_2\text{S}_2$ ）、2-碘苯磺酸钠（ $\text{C}_6\text{H}_4\text{INaO}_3\text{S}$ ）、4-硝基苯甲磺酸钠（ $\text{C}_7\text{H}_6\text{NNaO}_5\text{S}$ ）、苯乙烯磺酸钠（ $\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$ ）、4-异丙苯磺酸钠（ $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NaO}_3\text{S}$ ）、苯酚磺酸钠（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NaO}_4\text{S}$ ）、 β -苯乙烯磺酸钠（ $\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$ ）、环己烷磺酸钠（ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_3\text{S}$ ）、2-环己胺基乙磺酸钠（ $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NNaO}_3\text{S}$ ）、4-氨基-N-甲基苯磺酰胺（ $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ）、聚二硫二丙烷磺酸钠（ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_4$ ）、吡啶-3-亚磺酸钠（ $\text{C}_5\text{H}_4\text{NNaO}_2\text{S}$ ）、哌嗪-1,4-二乙磺酸单钠盐（ $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{NaO}_6\text{S}_2$ ）中的一种及以上，可选地包括氟磺酸钠、三氟甲基磺酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠、双(三氟甲基磺酰)亚胺钠、甲基磺酸钠、甲基硫酸钠中的一种及以上。

30 在任意实施方式中，所述具有磺酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度在 0.0005-1 mol/L 范围内，可选地在 0.01-0.3 mol/L 范围内。

第二钠盐中，含有磺酸根的钠盐在电解液中的浓度在 0.0005 mol/L 以上，可具有提高第一钠盐在电解液中稳定性的效果，而且，其使得钠离子电池能够在电化学反应过程中在电极表面形成稳定的固态电解质界面膜，有效抑制电解液中溶

剂在电极表面的分解和产气现象，提高钠离子电池（尤其在高温下）的电化学性能。可选地，含有磺酸根的钠盐在电解液中的浓度可为 0.01 mol/L 以上。此外，具有磺酸根的钠盐在电解液中的浓度在 0.3 mol/L 以下，能够更有效地减小在电极上过度成膜的风险，因而不会对钠离子电池高温下电化学性能产生较大的影响。可选地，该浓度可为 0.15 mol/L 以下。

在任意实施方式中，所述具有草酸根的钠盐包括草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、双(草酸根)硼酸钠 (C_4BNaO_8)、二氟(草酸根)硼酸钠 ($\text{C}_2\text{BF}_2\text{NaO}_4$)、四氟(草酸根)磷酸钠($\text{C}_2\text{F}_4\text{NaO}_4\text{P}$)、二氟双(草酸根)磷酸钠 ($\text{C}_4\text{F}_2\text{NaO}_8\text{P}$) 中的一种及以上。

在任意实施方式中，所述具有草酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度在 0.0005-0.1 mol/L 范围内，可选地在 0.006-0.08 mol/L 范围内，进一步可选地在 0.01-0.02 mol/L 范围内。

第二钠盐中，含有草酸根的钠盐在电解液中的浓度在 0.0005mol/L 以上，能够明显提高电解液中第一钠盐稳定性，且对钠离子电池高温下的循环性能及存储后容量保持率的提升具有改善效果。可选地，该浓度可为 0.006mol/L 以上，进一步可选为 0.01mol/L 以上。此外，该浓度最好在 0.08mol/L 以下，这样能够更有效地降低该具有草酸根的钠盐在电极上过度成膜的可能性，因而不会对钠离子电池充放电过程中动力学过程的产生较大影响。

在任意实施方式中，所述具有磷酸根的钠盐包括二氟磷酸钠 (NaPO_2F_2)、单氟磷酸钠 ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$)、三偏磷酸钠 ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$)、六偏磷酸钠 ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$)、羟基乙叉二磷酸钠 ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NaO}_7\text{P}_2$)、氯屈磷酸二钠 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{Na}_2\text{O}_6\text{P}_2$)、奥帕磷酸钠 ($\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_7\text{P}_2$)、二乙烯三胺五亚甲基磷酸钠 ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Na}_{10}\text{O}_{15}\text{P}_5$)、三聚磷酸钠 ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) 及磷酸苯基二钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}$) 中的一种及以上，可选地包括二氟磷酸钠 (NaPO_2F_2) 及氟磷酸钠 ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) 中的一种及以上。

在任意实施方式中，所述具有磷酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度在 0.0005-0.12 范围内、可选在 0.01-0.05 mol/L 范围内，更可选在 0.01-0.03 mol/范围内。

第二钠盐中，含有磷酸根的钠盐在非水电解液中的摩尔浓度在 0.0005mol/L 以上，可以提高电解液中第一钠盐的稳定性，并且使得钠离子电池能够在化成过程中在电极表面形成以无机成分为主的薄而坚实的固态电解质膜，其可以显著抑制钠离子电池中的产气问题。可选地，该浓度为 0.01mol/L 以上。此外，该浓度在 0.12 mol/L 以下，能够有效地降低含有磷酸根的钠盐在电极表面过度成膜的可能性，因而不会对钠离子电池充放电过程中的动力学过程产生较大的影响。

在任意实施方式中，所述具有硼酸根的钠盐包括四氟硼酸钠 (NaBF_4)、偏硼酸钠 (BNaO_2)、四苯基硼酸钠 ($(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$)、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼

酸钠 ($C_{32}H_{12}BF_{24}Na$) 中的一种及以上, 可选地包括四氟硼酸钠、偏硼酸钠及四苯基硼酸钠中的一种及以上, 进一步可选地包括四氟硼酸钠及偏硼酸钠中的一种及以上。

5 在任意实施方式中, 所述具有硼酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度在 0.0005-0.05 mol/L 范围内, 可选地在 0.01-0.04 mol/L 范围内。

第二钠盐中, 含有硼酸根的钠盐在非水电解液中的摩尔浓度在 0.0005 mol/L 以上, 能够对提高电解液中第一钠盐稳定性有一定效果, 并且使得钠离子电池可以在电极表面形成薄而致密的固态电解质界面膜, 从而抑制电解液中的溶剂在电极/电解液界面的持续分解, 由此对钠离子电池中的产气问题有明显地抑制效果, 10 对钠离子电池(尤其在高温下)的循环和高温存储后的容量保持率也有提升作用。此外, 该浓度在 0.05 mol/L 以下, 能够有效地降低含硼酸根的钠盐在电极表面过度成膜的可能性, 因而不会对钠离子电池充放电过程中动力学过程产生较大的影响。

在任意实施方式中, 第一钠盐中, 在六氟磷酸钠与六氟砷酸钠、高氯酸钠及 15 三氟乙酸钠中的至少一种联用时, 除六氟磷酸钠以外的其他钠盐在非水电解液中的浓度为 0.001 mol/L 以上, 可选为 0.01 mol/L 以上, 进一步可选为 0.03 mol/L 以上, 且为 1 mol/L 以下, 可选为 0.5 mol/L 以下。

第一钠盐中, 若除六氟磷酸钠 ($NaPF_6$) 以外的其他钠盐在非水溶剂中的浓度为 0.001 mol/L 以上, 则对钠离子电池高温下的电化学性能具有提高效果。若 20 其他钠盐在非水溶剂中的浓度占比在 1 mol/L 以下, 可以在一定程度上调控电解液中钠离子的溶剂化结构和非水溶剂分子的化学环境, 对高温条件下电解液分解和产气问题存在抑制效果, 对钠离子电池高温下电化学性能的提升具有促进效果。

在任意实施方式中, 所述第二钠盐包括具有磺酸根的钠盐, 还包括具有草酸 25 根的钠盐、具有磷酸根的钠盐及具有硼酸根的钠盐中的一种及以上。

第二钠盐中, 具有磺酸根的钠盐与具有草酸根、磷酸根和硼酸根中的一种及以上钠盐的联用会产生协同作用, 协同参与电解液中钠离子的溶剂化过程, 为钠离子提供部分电子, 可以有效抑制钠离子对非水溶剂分子的强吸电子性, 能够显著抑制电解液的持续分解和产气; 此外, 具有磺酸根的钠盐与具有草酸根、磷酸 30 根和硼酸根中的一种及以上钠盐的联用可以在电极/电解液界面形成富含无机成分的较薄且致密的固态电解质界面膜, 对钠离子电池(尤其在高温下)的电化学性能具有明显的提升效果。

在任意实施方式中，所述第二钠盐包括具有磺酸根的钠盐和具有草酸根的钠盐，可选地，具有磺酸根的钠盐和具有草酸根的钠盐的摩尔比为 0.03/1 至 70/1，可选为 0.5/1 至 20/1。

5 具有草酸根的钠盐与具有磷酸根的钠盐和硼酸根的钠盐联用对电解液分解和产气的抑制效果有改善作用。当具有磺酸根的钠盐与具有草酸根的钠盐的摩尔比为 1/1 至 10/1 时，钠离子电池充放电过程中在电极表面形成以无机成分为主的较薄的固态电解质界面膜的可能性较大。

在任意实施方式中，所述非水电解液包含环状碳酸酯，所述环状碳酸酯在非水电解液中的质量浓度占比在 10%以上，可选为 15%以上，且在 60%以下。

10 环状碳酸酯在非水电解液中的质量浓度占比在上述范围内，则可以在基本不影响钠离子迁移速率的情况下，在一定程度上能够提高钠离子电池在高温条件下电极/电解液界面膜的稳定性。

在任意实施方式中，所述非水电解液包含链状碳酸酯和链状羧酸酯，所述链状碳酸酯和链状羧酸酯之和在所述非水电解液中的质量百分比在 40%以上，可选为 50%以上，更可选为 60%以上，且在 90%以下，可选在 85%以下，进一步可选在 80%以下。

所述链状碳酸酯和链状羧酸酯在电解液中的质量百分比在 40%以上，可选为 50%以上，更可选为 60%以上，则使得电解液的粘度不会过高；其含量上限为 90%以下，可选为 85%以下，进一步可选为 80%以下，则离子电导率下降幅度不大，对钠离子电池电化学性能的影响较小。

在任意实施方式中，所述非水电解液包括至少一种环状碳酸酯与至少一种链状酯，所述至少一种环状碳酸酯与所述至少一种链状酯的质量百分比在 0.1:1 以上，且在 1.5:1 以下，可选地在 1:1 以下，更可选地，在 0.2:1 至 1:1 之间。

25 本申请所述的非水电解液中环状碳酸酯与链状酯的质量百分比在上述范围内，则对钠离子电池高温下的电解液分解和产气现象会有一定的抑制效果，并对钠离子电池电化学性能的提高具有一定的促进作用。

在任意实施方式中，所述非水电解液包含以下物质组合中的一种及以上：环状碳酸酯与链状碳酸酯；环状碳酸酯与链状羧酸酯；环状碳酸酯与醚；链状碳酸酯与链状羧酸酯；链状碳酸酯与醚；链状羧酸酯与醚；环状碳酸酯、链状碳酸酯与链状羧酸酯；环状碳酸酯、链状碳酸酯与醚；环状碳酸酯、链状羧酸酯与醚；链状碳酸酯、链状羧酸酯与醚。

本申请所述非水电解液中包括的环状碳酸酯、链状碳酸酯、链状羧酸酯、醚等作为非水溶剂而存在。上述这些特定组合的非水溶剂不仅可以提高电解质钠盐在其中的溶解和分散能力，还可以参与形成某些特定的钠离子溶剂化构型，从而

有效抑制电解液中溶剂的分解和伴随的产气问题，进一步提高钠离子电池（尤其在高温条件下）的电化学性能。

5 在任意实施方式中，所述非水电解液中的非水溶剂包括碳酸丙烯酯、碳酸甲乙酯、乙酸乙酯、碳酸二乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、二乙二醇二甲醚、氟代碳酸乙烯酯中的一种及以上。

在任意实施方式中，所述非水电解液包括酸酐类添加剂、含氟有机添加剂、腈类添加剂、有机硅类添加剂、醛类添加剂、含硫类添加剂、锂盐类添加剂、钾盐类添加剂中的一种或两种以上，可选地，这些添加剂总和在非水电解液中的质量百分比为 0.001% 以上，可选为 0.2% 以上，且为 5% 以下，可选为 4% 以下。

10 为了进一步优化钠离子电池充放电过程中在电极表面形成膜的稳定性，并得到以无机成分为主的薄而致密的电极/电解液界面膜，可选在电解液中加入上述添加剂。所述添加剂在非水电解液中的质量百分比为 0.001% 以上、可选为 0.2% 以上，则对电极表面形成膜的稳定性有提升效果；其上限在 5% 以下、可选为 4% 以下，则在电极表面过度成膜的可能性下降。

15 本申请第二方面提供一种钠离子电池，其包括正极片、负极片和本申请第一方面所述的非水电解液。

本申请的第三方面提供一种用电装置，其包括本申请第一方面所述的非水电解液或本申请第二方面所述的钠离子电池。

20 附图说明

图 1 是本申请一实施方式的二次电池的示意图。

图 2 是图 1 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图。

图 3 是本申请一实施方式的电池模块的示意图。

图 4 是本申请一实施方式的电池包的示意图。

25 图 5 是图 4 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。

图 6 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

附图标记说明：

1 电池包；2 上箱体；3 下箱体；4 电池模块；5 二次电池；51 壳体；52 电极组件；53 顶盖组件

30 具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了非水电解液和钠离子电池的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必

要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3, 4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-6。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，可选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A, B, 或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假（或不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

钠离子电池主要由可嵌入/脱出钠离子的正负极材料、含有钠盐和非水溶剂的电解液共同组成。其中，电解液在钠离子电池开发过程中起着重要的作用。电解液作为正负极之间钠离子传输的桥梁，决定着正负极材料的容量发挥，从而影响着钠离子电池的电化学性能。然而，电解液也会受到正负极材料、环境（如温

度)、测试条件(如电压)等因素的影响。

通常,钠离子电池电解液受负极材料的影响比较大。钠离子电池的负极材料包括金属钠、碳材料(如硬碳、石墨等)、金属化合物(如金属氧化物、合金等)等。这些材料的嵌钠电位往往比较低,这可能会导致电解液发生还原分解。尤其在高温下,电解液中的溶剂在负极表面还原分解的问题更为严重。溶剂的持续分解将使得钠离子电池面临严重的产气问题,产生的大量气体(如二氧化碳、一氧化碳、氢气、丙烯等)在钠离子电池内积聚,将增加钠离子电池的安全使用风险。此外,溶剂的持续分解往往会形成大量有机类分解产物,这些有机物沉积在负极表面形成厚且不均匀的有机固态电解质(SEI)膜,会显著减缓钠离子在负极/电解液界面的传输动力学,最终恶化钠离子电池(尤其在高温下)的电化学性能(如循环及倍率性能等);而且,有机类SEI膜的不断沉积还会使电极发生膨胀,电极的膨胀和大量的产气导致钠离子电池发生体积膨胀,这会使得钠离子电池在使用过程中存在一定的安全隐患。

钠离子电池电解液还会受到正极材料的工作电压、化学组成等因素的影响。目前,钠离子电池的正极材料主要有过渡金属氧化物、聚阴离子化合物、普鲁士蓝类似物等。这些正极材料往往在高电压区间发生钠离子的嵌入/脱出反应。在高压状态时,电解液会在正极发生氧化分解并伴随着大量的气体析出。而且,一些金属氧化物正极材料中的过渡金属(如铁、钴、镍等)具有较强的催化性能,可能催化溶剂和电解液/正极界面膜的分解。这会使得钠离子电池在使用过程中需要持续消耗电解液成膜,从而损耗大量的可逆活性钠和溶剂,最终导致钠离子电池的使用寿命显著降低。在高温条件下,电解液的分解速率往往会显著加快,产气问题更加严重。而且,持续的溶剂分解会产生大量的有机类分解产物沉积在正极表面,形成厚且不均匀的电解液/正极界面膜,严重地增加钠离子在电解液/正极界面的传输阻力,最终影响着钠离子电池的电化学性能。

在钠离子电池的实际使用过程中,伴随着电化学反应的进行,电池会持续放热升温。在高温条件下,电解液分解导致的产气问题更加严重,这将影响到钠离子电池的产业化发展。因此,通过合理的电解液设计来满足钠离子电池在高温下的使用需求,提高钠离子电池的安全和电化学性能具有重要的研究意义。

我们研究发现,钠离子电池的产气问题主要源于溶剂在电极/电解液界面的持续分解,这跟溶剂在电解液中的化学环境密切相关。通常,在钠离子电池电解液中,由于钠离子和溶剂分子静电势的差异,钠离子会通过静电相互作用吸引溶剂分子分布在其周围形成溶剂化的钠离子壳层结构。然而,由于钠离子的强吸电子性,一部分溶剂分子中的电子会转移到钠离子中,使得壳层结构中溶剂分子内的化学键强变弱,导致这些溶剂分子的化学稳定性变差。同时,跟纯溶剂分子相

比，溶剂化钠离子的最低未占有轨道（LUMO）的能量进一步降低，这将使得钠离子溶剂化外壳结构中的溶剂分子更容易在负极表面得到电子发生还原分解反应，导致电解液相对于纯溶剂更容易发生还原分解。因此，调控溶剂分子在钠离子电池电解液中的化学环境是抑制溶剂分解产气的关键。

- 5 根据现有的报道和我们系统的研究发现，金属盐的组成（尤其是金属盐中的阴离子）对电池的化学及电化学稳定性起着至关重要的作用。在相同溶剂中，金属盐的种类决定着电解液的溶剂化结构与热力学稳定性，从而影响电解液的分解行为，进而调控着电极/电解液的界面性质与电极的电化学性能。将富电子的阴离子引入钠离子电池电解液体系可以显著抑制溶剂的分解和产气问题。富电子的阴离子参与到钠离子的溶剂化结构中，可以给钠离子提供一部分电子，削弱钠离子对溶剂分子的强吸电子性能，减少溶剂分子由于局部电子缺失导致的化学键变弱和分子结构的不稳定性。而且，我们研究发现，阴离子种类和半径的选择可以进一步调控电解液中钠离子的溶剂化结构和溶剂分子的化学环境。更重要的是，一些不同种类的阴离子在电解液中还具有协同作用。这些阴离子作为电子“海绵”为钠离子溶剂化壳层提供电子，协同提高电解液的化学稳定性、电化学稳定性及热稳定性。此外，我们研究发现，有些含氟阴离子中的部分电子转移到钠离子中会使其离子结构中局部化学键变弱，在钠离子电池的电化学反应过程中优先分解形成富含无机成分的薄而致密的电极/电解液界面膜，显著抑制电解液中溶剂的持续分解和产气现象，可以有效提高钠离子电池（尤其在高温下）的电化学性能。
- 10 因此，本申请的目的在于通过调控电解液中钠离子的溶剂化结构和溶剂分子的化学环境，提供一种含富电子阴离子的钠离子电池电解液及钠离子电池，以解决钠离子电池中溶剂持续分解导致的产气问题。

基于上述内容，本申请第一方面提供一种非水电解液，其包含：

- 25 第一钠盐，其包括六氟磷酸钠（ NaPF_6 ）、六氟砷酸钠（ NaAsF_6 ）、高氯酸钠（ NaClO_4 ）及三氟乙酸钠（ CF_3COONa ）中的至少一种，可选地，所述第一钠盐为六氟磷酸钠；

第二钠盐，其包括具有磺酸根的钠盐、草酸根的钠盐、磷酸根的钠盐和硼酸根的钠盐中的一种、两种或者更多种；可选地，所述第二钠盐包括具有磺酸根的钠盐、具有草酸根的钠盐、具有磷酸根的钠盐和具有硼酸根的钠盐。

- 30 本申请中，具有磺酸根的钠盐中所述磺酸根包括，但不限于，例如 SO_3^{2-} 、 $(\text{SO}_3\text{CF}_3)^-$ 、 $[\text{N}(\text{FSO}_2)_2]^-$ 等；具有草酸根的钠盐中所述草酸根包括，但不限于，例如 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $(\text{C}_2\text{O}_4\text{BF}_2)^-$ 、 $[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]^-$ 等；具有硼酸根的钠盐中所述硼酸根包括，但不限于，例如 BF_4^- 、 BO_2^- 等；具有磷酸根的钠盐中所述磷酸根包括，但不限于，例如 PO_4^{3-} 、 $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ 、 $(\text{PO}_2\text{F}_2)^-$ 等。

非水电解液是通过将含有富电子阴离子的钠盐电解质等溶于非水溶剂中得到。如上所述,通过选择地添加上述第一钠盐和第二钠盐,能够调控电解液中钠离子的溶剂化结构和溶剂分子的化学环境,从而能够解决钠离子电池中溶剂持续分解导致的产气问题。

5 在一些可选实施方式中,所述非水电解液中,第一钠盐与第二钠盐的摩尔浓度比在 1/1 以上,可选为 2/1 以上,更可选为 5/1 以上,进一步可选为 10/1 以上,且在 1000/1 以下,可选为 40/1 以下,更可选为 20/1 以下。

在一些实施方式中,所述非水电解液中,第一钠盐与第二钠盐的摩尔浓度比在 1/1 以上,可选为 3/1 以上,且在 40/1 以下,更可选为 15/1 以下。

10 在整个电解液中,第一钠盐与第二钠盐的摩尔浓度比在上述范围内,能够降低在电极表面过度成膜的风险,减小钠离子在电极/电解液界面传输的阻力,从而对钠离子电池动力学过程的影响较小。

在一些实施方式中,所述具有磺酸根的钠盐包括氟磺酸钠(FSO_3Na)、三氟甲基磺酸钠(NaSO_3CF_3)、双(氟磺酰)亚胺钠($\text{Na}[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]$)、双(三氟甲基磺酰)亚胺钠($\text{Na}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$)、甲基磺酸钠($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$)、乙烯基磺酸钠($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_3\text{S}$)、甲基硫酸钠($\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{Na}$)、甲基硫代磺酸钠($\text{CH}_3\text{NaO}_2\text{S}_2$)、1,2-乙烷基二磺酸钠($\text{NaO}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$)、乙基硫酸钠($\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}_4\text{S}$)、丙烷磺酸钠($\text{C}_3\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$)、乙硫代磺酸钠($\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}_2\text{S}_2$)、2-碘苯磺酸钠($\text{C}_6\text{H}_4\text{INaO}_3\text{S}$)、4-硝基苯甲磺酸钠($\text{C}_7\text{H}_6\text{NNaO}_5\text{S}$)、苯乙烯磺酸钠($\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$)、20 4-异丙苯磺酸钠($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NaO}_3\text{S}$)、苯酚磺酸钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{NaO}_4\text{S}$)、 β -苯乙烯磺酸钠($\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$)、环己烷磺酸钠($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_3\text{S}$)、2-环己胺基乙磺酸钠($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NNaO}_3\text{S}$)、4-氨基-N-甲基苯磺酰胺($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$)、聚二硫二丙烷磺酸钠($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_4$)、吡啶-3-亚磺酸钠($\text{C}_5\text{H}_4\text{NNaO}_2\text{S}$)、哌嗪-1,4-二乙磺酸单钠盐($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{NaO}_6\text{S}_2$)中的一种及以上,可选地包括氟磺酸钠、三氟甲基磺酸钠、25 双(氟磺酰)亚胺钠、双(三氟甲基磺酰)亚胺钠、甲基磺酸钠、甲基硫酸钠中的一种及以上。

在一些实施方式中,所述具有磺酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度在 0.0005-1 mol/L 范围内,可选地在 0.01-0.3 mol/L 范围内。

30 在一些可选实施方式中,所述具有磺酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度为 0.001 mol/L 以上,可选为 0.01 mol/L 以上,且为 0.3 mol/L 以下,可选为 0.15 mol/L 以下。

第二钠盐中,含有磺酸根的钠盐在电解液中的浓度在 0.0005 mol/L 以上,可具有提高第一钠盐在电解液中稳定性的效果,而且,其使得钠离子电池能够在电化学反应过程中在电极表面形成稳定的固态电解质界面膜,有效抑制电解液中溶

剂在电极表面的分解和产气现象，提高钠离子电池（尤其在高温下）的电化学性能。可选地，含有磺酸根的钠盐在电解液中的浓度可为 0.01 mol/L 以上。此外，具有磺酸根的钠盐在电解液中的浓度在 1 mol/L 以下，能够更有效地减小在电极上过度成膜的风险，因而不会对钠离子电池高温下电化学性能产生较大的影响。

5 可选地，该浓度可为 0.15 mol/L 以下。

在一些实施方式中，所述具有草酸根的钠盐包括草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、双(草酸根)硼酸钠 (C_4BNaO_8)、二氟(草酸根)硼酸钠 ($\text{C}_2\text{BF}_2\text{NaO}_4$)、四氟(草酸根)磷酸钠 ($\text{C}_2\text{F}_4\text{NaO}_4\text{P}$)、二氟双(草酸根)磷酸钠 ($\text{C}_4\text{F}_2\text{NaO}_8\text{P}$) 中的一种及以上。

10 双(草酸根)硼酸钠和二氟(草酸根)硼酸钠中既有草酸根又有硼酸根，其可归类于具有草酸根的钠盐也可归类于具有硼酸根的钠盐，此处归类于具有草酸根的钠盐。类似地，四氟(草酸根)磷酸钠、二氟双(草酸根)磷酸钠也可归类于具有磷酸根的钠盐，本文中将其归类于具有草酸根的钠盐。

15 在一些可选实施方式中，所述具有草酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度在 0.001 mol/L 以上，可选地在 0.006 mol/L 以上，进一步可选地在 0.01 mol/L 以上，且在 0.08 mol/L 以下。

在一些实施方式中，所述具有草酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度在 0.0005-0.1 mol/L 范围内，可选地在 0.006-0.08 mol/L 范围内，进一步可选地在 0.01-0.02 mol/L 范围内。

20 第二钠盐中，含有草酸根的钠盐在电解液中的浓度在 0.0005 mol/L 以上，能够明显提高电解液中第一钠盐稳定性，且对钠离子电池高温下的循环性能及存储后容量保持率的提升具有改善效果。可选地，该浓度可为 0.006 mol/L 以上，进一步可选为 0.01 mol/L 以上。此外，该浓度最好在 0.08 mol/L 以下，这样能够更有效地降低该具有草酸根的钠盐在电极上过度成膜的可能性，因而不会对钠离子电池充放电过程中动力学过程的产生较大影响。

25 在一些实施方式中，所述具有磷酸根的钠盐包括二氟磷酸钠 (NaPO_2F_2)、单氟磷酸钠 ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$)、三偏磷酸钠 ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$)、六偏磷酸钠 ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$)、羟基乙叉二磷酸钠 ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NaO}_7\text{P}_2$)、氯屈膦酸二钠 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{Na}_2\text{O}_6\text{P}_2$)、奥帕膦酸钠 ($\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_7\text{P}_2$)、二乙烯三胺五亚甲基膦酸钠 ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Na}_{10}\text{O}_{15}\text{P}_5$)、三聚磷酸钠 ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) 及磷酸苯基二钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}$) 中的一种及以上，可选地包
30 括二氟磷酸钠 (NaPO_2F_2) 及氟磷酸钠 ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) 中的一种及以上。

在一些可选的实施方式中，所述具有磷酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度在 0.001 mol/L 以上，可选为 0.01 mol/L 以上，且在 0.12 mol/L 以下。

在一些实施方式中，所述具有磷酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度在 0.0005-0.12 范围内、可选在 0.01-0.05 mol/L 范围内，更可选在 0.01-0.03 mol/L 范围内

5 第二钠盐中，含有磷酸根的钠盐在非水电解液中的摩尔浓度在 0.0005 mol/L 以上，可以提高电解液中第一钠盐的稳定性，并且使得钠离子电池能够在化成过程中在电极表面形成以无机成分为主的薄而坚实的固态电解质膜，其可以显著抑制钠离子电池中的产气问题。可选地，该浓度为 0.01 mol/L 以上。此外，该浓度在 0.12 mol/L 以下，能够有效地降低含有磷酸根的钠盐在电极表面过度成膜的可能性，因而不会对钠离子电池充放电过程中的动力学过程产生较大的影响。

10 在一些实施方式中，所述具有硼酸根的钠盐包括四氟硼酸钠 (NaBF_4)、偏硼酸钠 (BNaO_2)、四苯基硼酸钠 ($(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$)、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠 ($\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BF}_{24}\text{Na}$) 中的一种及以上，可选地包括四氟硼酸钠、偏硼酸钠及四苯基硼酸钠中的一种及以上，进一步可选地包括四氟硼酸钠及偏硼酸钠中的一种及以上。

15 在一些可选的实施方式中，所述具有硼酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度在 0.001 mol/L 以上，可选为 0.008 mol/L 以上，且在 0.03 mol/L 以下。

在一些实施方式中，所述具有硼酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度在 0.0005-0.05 mol/L 范围内，可选地在 0.01-0.04 mol/L 范围内。

20 第二钠盐中，含有硼酸根的钠盐在非水电解液中的摩尔浓度在 0.0005 mol/L 以上，能够对提高电解液中第一钠盐稳定性有一定效果，并且使得钠离子电池在电化学反应过程中能够在电极表面形成薄而致密的固态电解质界面膜，从而抑制电解液中的溶剂在电极/电解液界面的持续分解，由此对钠离子电池中的产气问题有明显地抑制效果，对钠离子电池（尤其在高温下）的循环和高温存储后的容量保持率也有提升作用。此外，该浓度在 0.05 mol/L 以下，能够有效地降低含硼酸根的钠盐在电极表面过度成膜的可能性，因而不会对钠离子电池充放电过程中动力学过程产生较大的影响。还可选地，所述具有硼酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度在 0.01-0.02 mol/L 范围内。

30 在一些实施方式中，第一钠盐中，在六氟磷酸钠与六氟砷酸钠、高氯酸钠及三氟乙酸钠中的至少一种联用时，除六氟磷酸钠以外的其他钠盐在非水电解液中的浓度为 0.001 mol/L 以上，可选为 0.01 mol/L 以上，进一步可选为 0.03 mol/L 以上，且为 1 mol/L 以下，可选为 0.5 mol/L 以下。

可选地，第一钠盐中，除六氟磷酸钠 (NaPF_6) 以外的其他钠盐在非水溶剂中的浓度优选为 0.005 mol/L 以上，更优选为 0.01 mol/L 以上，进一步优选为 0.02 mol/L 以上，其浓度上限优选 0.7 mol/L 以下，进一步优选为 0.6 mol/L 以下。

六氟磷酸钠在本申请所述的非水电解液中的浓度可为任何浓度或常规浓度，可选地，六氟磷酸钠在本申请所述的非水电解液中的浓度为 0.4-1.6 mol/L。

5 第一钠盐中，若除六氟磷酸钠（NaPF₆）以外的其他钠盐在非水溶剂中的浓度为 0.001 mol/L 以上，则对钠离子电池高温下的电化学性能具有提高效果。若其他钠盐在非水溶剂中的浓度占比在 1 mol/L 以下，可以在一定程度上调控电解液中钠离子的溶剂化结构和非水溶剂分子的化学环境，对高温条件下电解液分解和产气问题存在抑制效果，对钠离子电池高温下电化学性能的提升具有促进效果。

10 在一些实施方式中，所述第二钠盐包括具有磺酸根的钠盐，还包括具有草酸根的钠盐、具有磷酸根的钠盐及具有硼酸根的钠盐中的一种及以上。

15 第二钠盐中，具有磺酸根的钠盐与具有草酸根、磷酸根和硼酸根中的一种及以上钠盐的联用会产生协同作用，协同参与电解液中钠离子的溶剂化过程，为钠离子提供部分电子，可以有效抑制钠离子对非水溶剂分子的强吸电子性，能够显著抑制电解液的持续分解和产气；此外，具有磺酸根的钠盐与具有草酸根、磷酸根和硼酸根中的一种及以上钠盐的联用可以在电极/电解液界面形成富含无机成分的较薄且致密的固态电解质界面膜，对钠离子电池（尤其在高温下）的电化学性能具有明显的提升效果。

20 在一些实施方式中，所述第二钠盐包括具有磺酸根的钠盐和具有草酸根的钠盐，可选地，具有磺酸根的钠盐和具有草酸根的钠盐的摩尔比为 0.03/1 至 70/1，可选为 0.5/1 至 20/1。还可选地，具有磺酸根的钠盐和具有草酸根的钠盐的摩尔比为 1/1 至 10/1。

25 具有草酸根的钠盐与具有磷酸根的钠盐和硼酸根的钠盐联用对电解液分解和产气的抑制效果有改善作用。当具有磺酸根的钠盐与具有草酸根的钠盐的摩尔比为 1/1 至 10/1 时，钠离子电池充放电过程中在电极表面形成以无机成分为主的较薄的固态电解质界面膜的可能性较大。

所述非水电解液中的非水溶剂可包含环状碳酸酯、线状酯和/或醚，可选地，所述非水溶剂包括环状碳酸酯、链状碳酸酯、链状羧酸酯和醚中的一种及以上。

在一些实施方式中，所述非水电解液包含环状碳酸酯，所述环状碳酸酯在非水电解液中的质量浓度占比在 10%以上，可选为 15%以上，且在 60%以下。

30 所述环状碳酸酯为常在电池中用作溶剂的那些，包括、但不限于，例如，碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸丁烯酯（BC）、碳酸亚乙烯酯（VC）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）、亚硫酸乙烯酯（ES）、亚硫酸丙烯酯（PS）、碳酸乙烯基亚乙酯（VEC）、4-乙炔基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮（EEC）、顺式-4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮及反式-4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮中的一种或两种

以上,更可选地包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯(BC)和碳酸亚乙烯酯(VC)中的一种或两种以上。

5 环状碳酸酯在非水电解液中的质量浓度占比在上述范围内,则可以在基本不影响钠离子迁移速率的情况下,在一定程度上能够提高钠离子电池在高温条件下电极/电解液界面膜的稳定性。

在环状碳酸酯中,使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯(BC)和碳酸亚乙烯酯(VC),则对钠离子电池高温下的动力学过程具有一定的提升作用。

10 在一些实施方式中,所述非水电解液包含链状碳酸酯和链状羧酸酯,所述链状碳酸酯和链状羧酸酯之和在所述非水电解液中的质量百分比在40%以上,可选为50%以上,更可选为60%以上,且在90%以下,可选在85%以下,进一步可选在80%以下。

15 所述链状碳酸酯为可在电池中用作溶剂的那些,可选地包括以下物质:碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸甲基异丙酯(MIPC)、碳酸甲丁酯、碳酸乙丙酯、碳酸二丙酯及碳酸二丁酯中的一种及以上;在链状碳酸酯中,可选碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)中的一种或两种以上。

20 所述链状羧酸酯为可在电池中用作溶剂的那些,可选地包括以下物质:甲酸甲酯(MF)、甲酸乙酯(EF)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、丁酸乙酯(EB)、乙酸甲酯(MA)、乙酸乙酯(EA)及乙酸丙酯(PA)中的一种及以上;可选丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、乙酸甲酯(MA)、乙酸乙酯(EA)及乙酸丙酯(PA)中的一种及以上。

25 所述链状碳酸酯和链状羧酸酯在电解液中的质量百分比在40%以上,可选为50%以上,更可选为60%以上,则使得电解液的粘度不会过高;其含量上限为90%以下,可选为85%以下,进一步可选为80%以下,则离子电导率下降幅度不大,对钠离子电池电化学性能的影响较小。

在一些实施方式中,所述非水电解液包括至少一种环状碳酸酯与至少一种链状酯,所述至少一种环状碳酸酯与所述至少一种链状酯的质量百分比在0.1:1以上,且在1.5:1以下,可选地在1:1以下,更可选地,在0.2:1至1:1之间。

30 所述环状碳酸酯如上所述。所述链状酯包括如上所述的链状碳酸酯和链状羧酸酯。

可选地,本申请所述的非水电解液中环状碳酸酯与链状酯的种类总和在两种及以上。

本申请所述的非水电解液中环状碳酸酯与链状酯的质量百分比在上述范围内，则对钠离子电池高温下的电解液分解和产气现象会有一定的抑制效果，并对钠离子电池电化学性能的提高具有一定的促进作用。

5 在一些实施方式中，所述非水电解液包含以下物质组合中的一种及以上：环状碳酸酯与链状碳酸酯；环状碳酸酯与链状羧酸酯；环状碳酸酯与醚；链状碳酸酯与链状羧酸酯；链状碳酸酯与醚；链状羧酸酯与醚；环状碳酸酯、链状碳酸酯与链状羧酸酯；环状碳酸酯、链状碳酸酯与醚；环状碳酸酯、链状羧酸酯与醚；链状碳酸酯、链状羧酸酯与醚。

10 所述环状碳酸酯、链状碳酸酯、链状羧酸酯如上所述。所述醚为可在电池中用作溶剂的那些，可选地包括以下物质：二氧戊环（DOL）、四氢呋喃（THF）、2-甲基四氢呋喃（2Me-THF）、四氢吡喃（THP）、1,2-二甲氧基乙烷（DME）、二乙二醇二甲醚（DG）、1,2-二乙氧基乙烷及1,2-二丁氧基乙烷中的一种及以上。

15 本申请所述非水电解液中包括的环状碳酸酯、链状碳酸酯、链状羧酸酯、醚等作为非水溶剂而存在。上述这些特定组合的非水溶剂不仅可以提高电解质钠盐在其中的溶解和分散能力，还可以参与形成某些特定的钠离子溶剂化构型，从而有效抑制电解液中溶剂的分解和伴随的产气问题，进一步提高钠离子电池（尤其在高温条件下）的电化学性能。

20 在一些实施方式中，所述非水电解液中的非水溶剂包括碳酸丙烯酯、碳酸甲乙酯、乙酸乙酯、碳酸二乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、二乙二醇二甲醚、氟代碳酸乙烯酯中的一种及以上。

在一些实施方式中，所述非水电解液包括酸酐类添加剂、含氟有机添加剂、腈类添加剂、有机硅类添加剂、醛类添加剂、含硫类添加剂、锂盐类添加剂、钾盐类添加剂中的一种或两种以上，可选地，这些添加剂总和在非水电解液中的质量百分比为0.001%以上，可选为0.2%以上，且为5%以下，可选为4%以下。

25 为了进一步优化钠离子电池充放电过程中在电极表面形成膜的稳定性，并得到以无机成分为主的薄而致密的电极/电解液界面膜，可选在电解液中加入一些添加剂，例如，可添加一些添加剂，现具体介绍如下：

30 酸酐类添加剂为可用于电解液中的那些，可包括、但不限于，例如，琥珀酸酐、马来酸酐、己酸酐、顺酐、丁二酸酐、丁酸酐、巴豆酸酐、苯酐、均苯四甲酸二酐、烯丙基琥珀酸酐或3-烯丙基琥珀酸酐中的一种或两种以上；

含氟有机添加剂，可包括、但不限于，例如，氟代碳酸乙烯酯（FEC）、双氟代碳酸乙烯酯（DFEC）、硼酸三(2,2,2-三氟乙基)酯、三(六氟异丙基)磷酸酯、三(2,2,2-三氟乙基)亚磷酸酯中的一种或两种以上；

腈类添加剂为可用于电解液中的那些，可包括、但不限于，例如，丁二腈、丙二腈、间苯二甲腈、戊二腈、甲氧基五氟环三磷腈、丙烯腈、环丁腈、二甲氨基丙腈、乙氧基五氟环三磷腈、双氰胺、苯氧基五氟环三磷腈、氰基丙烯酸乙酯、对氯苯乙腈、2-氯-5-硝基苯腈、对甲基苯磺酰甲基异腈、己二腈及庚二腈中的一种及以上；

5

有机硅类添加剂为可用于电解液中的那些，可包括、但不限于，例如，硅烷、三甲基硅醇、三甲基氯硅烷、六甲基二硅氧烷、双(二乙氨基)硅烷、氯甲基硅烷、八甲基环四硅氧烷、N-甲基-N-三甲基硅烷三氟乙酰胺、二苯基硅二醇、苯基三氯硅烷、氯苯基硅烷、三(三甲基硅烷)磷酸酯、溴二氟(三甲基硅基)甲烷或甲基二氯硅烷中的一种或两种以上；

10

醛类添加剂，可包括、但不限于，例如，2-咪唑甲醛、3-吡啶甲醛、2-吡咯甲醛、对氯苯甲醛、6-氯烟醛、1-甲基吡啶-3-甲醛、2-醛基噻唑、5-氯-2-糠醛或噻-2-甲醛中的一种及以上；

15

含硫类添加剂为可用于电解液中的那些，可包括、但不限于，例如，硫脲、磺内酯、1,5-萘二磺酸、二甲基砷、环丁砷、甲基磺酸酐、二甲基亚砷、2-巯基-5-甲基-1,3,4-噻二唑、二硫代草酰氨、叔丁基二甲基硅基三氟甲磺酸酯、2,7-二羟基萘-3,6-二磺酸钠、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、硫酸丁烯酯或乙烯基砷中的一种或两种以上；

20

锂盐类添加剂为可用于电解液中的那些，可包括、但不限于，例如，六氟磷酸锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、三氟乙酸锂、氟磺酸锂、三氟甲基磺酸锂、双(氟磺酰)亚胺锂、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂、甲基磺酸锂或乙基硫酸锂中的一种或两种以上；

25

钾盐类添加剂为可用于电解液中的那些，可包括、但不限于，例如，六氟磷酸钾、高氯酸钾、四氟硼酸钾、三氟乙酸钾、氟磺酸钾、三氟甲基磺酸钾、双(氟磺酰)亚胺钾、双(三氟甲基磺酰)亚胺钾中的一种或两种以上；

所述添加剂在非水电解液中的质量百分比为0.001%以上、可选为0.2%以上，则对电极表面成膜的稳定性有提升效果；其上限在5%以下、可选为4%以下，则在电极表面过度成膜的可能性下降。

30

本申请中钠离子电池电解液的成分检测可参照电解液中的钠盐检测标准：现代分析仪器分析方法通则中的离子色谱分析方法通则（JY/T 020-1996，1997年1月23日发布，1997年4月1日实施）来进行，采用离子色谱分析方法对电解液中钠盐及阴离子进行测试分析。

本申请第二方面提供一种钠离子电池，包括正极片、负极片和本申请第一方面所述的非水电解液。

上述针对非水电解液的所有描述也适用于本申请第二方面所述的钠离子电池以及本申请第三方面所述的用电装置。

在钠离子电池中，除了上述非水电解液以外的正极片、负极片、隔离膜等部件的使用没有特别地限制。

5 本申请中用于钠离子电池正极片正极材料是能够可逆地嵌入/脱出钠离子的电活性材料，其可包括、但不限于，例如，过渡金属氧化物、普鲁士蓝类似物、聚阴离子化合物和有机正极材料中的任意一种，但本申请不限定于这些材料。

10 本申请中用于钠离子电池负极片的负极材料是能够可逆地嵌入/脱出钠离子的电活性材料，可适当选自金属钠、硬碳、石墨、金属氧化物、金属硫化物、金属磷化物、合金负极中的任意一种，但本申请不限定于这些材料。

在本申请所述的钠离子电池中，所述正极片和负极片还可包括导电剂和粘结剂，其种类和含量不受具体的限制，可根据实际需求进行选择和优化。

15 在本申请所述的钠离子电池中，所述隔离膜往往设置在正极片和负极片之间，起到隔离正负极片的作用，所述隔离膜的种类和厚度并不受到具体的限制，可以是现有电池中使用的任意一种隔离膜材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯或其多层复合膜，但本申请不限定于这些材料。

在一些可选实施方式中，所述钠离子电池包括正极片和负极片，所述正极片与所述负极片的容量比为 1: (1-1.3)。

20 本申请的钠离子电池中，正极片与负极片的容量比在上述范围内时，电解液在电极表面过度成膜的可能性减小，且电解液持续分解和伴随的产气速率可适当减缓，因此对钠离子电池（尤其在高温下）电化学性能的提升具有促进作用。

例如，正极片与负极片的容量比的测试方法如下：

25 正极片容量测试：将正极片冲切成直径为 14mm 的小圆片，并使用金属钠片作为负极，聚丙烯膜为隔离膜组装纽扣电池，在 1.5-4.2V 电压区间以 0.1C 倍率恒流充放电测试得到正极充电比容量 Q1；

负极片容量测试：将负极片冲切成直径为 14mm 的小圆片，并使用金属钠片作为负极，聚丙烯膜作为隔离膜组装纽扣电池，在 0.005-2V 电压区间进行恒流充放电测试，放电过程依次按 0.05C、40 μ A 和 10 μ A 的倍率进行恒流放电到 0.005V，充电过程按 0.05C 倍率恒流充电到 2V，并将充电比容量记为 Q2；

30 正负极容量比=Q1/Q2。

在一些实施方式中，正极片、负极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

在一些实施方式中，二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

在一些实施方式中，二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。二次电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，作为塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

5 本申请对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 1 是作为一个示例的方形结构的二次电池。

在一些实施方式中，参照图 2，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。

10 正极片、负极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

二次电池包括电池单体形式、电池模块形式、电池包形式。在一些实施方式中，电池单体可以组装成电池模块，电池模块所含电池单体的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

15 图 3 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 3，在电池模块 4 中，多个电池单体 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个电池单体 5 进行固定。

20 可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个电池单体 5 容纳于该容纳空间。

在一些实施方式中，上述电池单体可以组装成电池包。在一些实施方式中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

25 图 4 和图 5 是作为一个示例的电池包 1。参照图 4 和图 5，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

30 另外，本申请还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请第二方面提供的二次电池。所述二次电池可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、机动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池。

图 6 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

5 作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化，可以采用二次电池作为电源。

实施例

10 以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

下面结合实施例，进一步阐述本申请，这些实施例仅用于说明本申请而不适用于限制本申请的范围。

各实施例和对比例的二次电池均按照下述方法制备：

15 (1) 电解液的制备

实施例 1：在氩气气氛手套箱中 ($H_2O < 0.1\text{ppm}$, $O_2 < 0.1\text{ppm}$)，将非水有机溶剂（参见下表 1）按照表 1 中的质量比混合均匀，向其中缓慢加入如下钠盐：表 1 中的第一钠盐、第二钠盐和添加剂，搅拌均匀，得到相应的电解液；

20 其他实施例和对比例均类似于实施例 1 采用表 1 中各自的非水溶剂、第一钠盐、第二钠盐和添加剂制备得到相应的非水电解液；

(2) 正极片的制备

25 将正极活性材料 $NaCu_{1/9}Ni_{2/9}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯按质量比为 94:3:3 溶于溶剂 N-甲基吡咯烷酮中，充分搅拌混合均匀后得到正极浆料；然后将正极浆料均匀涂覆于正极集流体上，之后经过烘干、冷压、分切，得到正极片；

(3) 负极片的制备

30 将活性物质硬碳、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶和增稠剂羧甲基纤维素钠按照重量比为 95:2:2:1 溶于溶剂去离子水中，并与溶剂去离子水均匀混合后制备成负极浆料；然后将负极浆料均匀地涂覆在负极集流体铜箔上，之后经过烘干、冷压、分切，得到负极片；

(4) 隔离膜的制备

隔离膜使用聚丙烯膜；

(5) 钠离子电池（电芯）的制备

将正极片、隔离膜、负极片按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，然后卷绕封装得到软包电池，真空干燥后注入电解液，再经过化成、静置等工序制得容量为 2 Ah 的钠离子软包电池。

表 1: 实施例和对比例电解液组分 (表中摩尔浓度单位均为 mol/L, 即 M)

序号	溶剂组成 (质量比)	第一钠盐 NaPF ₆ (摩尔浓度)	第二钠盐				其他添加剂 (摩尔浓度)
			具有磺酸根钠盐 (摩尔浓度)	具有草酸根钠盐 (摩尔浓度)	具有磷酸根钠盐 (摩尔浓度)	具有硼酸根钠盐 (摩尔浓度)	
对比例 1	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	无	无	无	无	FEC (0.05)
对比例 2	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.02)	无	无	无	FEC (0.05)
对比例 3	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	无	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.03)	无	无	FEC (0.05)
对比例 4	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	无	无	NaPO ₂ F ₂ (0.08)	无	FEC (0.05)
对比例 5	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	无	无	无	NaBF ₄ (0.025)	FEC (0.05)
对比例 6	PC/EMC (20/80)	无	Na(FSO ₂) ₂ N (0.0005)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 1	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.0005)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 2	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.001)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 3	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.01)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 4	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.03)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 5	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (1)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 6	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.0005)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 7	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.001)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)

实施例 8	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.006)	NaPO ₃ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 9	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₃ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 10	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.08)	NaPO ₃ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 11	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.1)	NaPO ₃ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 12	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₃ F ₂ (0.0005)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 13	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₃ F ₂ (0.001)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 14	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₃ F ₂ (0.01)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 15	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₃ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 16	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₃ F ₂ (0.12)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 17	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₃ F ₂ (0.15)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 18	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₃ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.0005)	FEC (0.05)
实施例 19	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₃ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.001)	FEC (0.05)
实施例 20	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₃ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.008)	FEC (0.05)
实施例 21	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₃ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 22	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₃ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.03)	FEC (0.05)
实施例 23	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₃ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.04)	FEC (0.05)
实施例 24	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.485)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	无	无	FEC (0.05)

实施例 25	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.3)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	无	无	无	FEC (0.05)
实施例 26	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.15)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	无	无	FEC (0.05)
实施例 27	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.015)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	无	无	FEC (0.05)
实施例 28	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	无	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	无	无	FEC (0.05)
实施例 29	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.03)	无	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 30	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	CF ₃ NaO ₃ S (0.03)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 31	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.03)	C ₄ BNaO ₈ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 32	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.03)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	Na ₂ PO ₃ F (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 33	PC/EMC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.03)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	BNaO ₂ (0.015)	BNaO ₂ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 34	PC/DEC (20/80)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.03)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 35	PC/EMC/DEC (20/60/20)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.03)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 36	PC/EMC/EP (20/60/20)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.03)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 37	PC/EMC/DG (20/60/20)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.03)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 38	PC/EP/DG (20/60/20)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.03)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)
实施例 39	PC/EMC/EP/DG (20/50/20/10)	NaPF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.03)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaBF ₄ (0.015)	NaBF ₄ (0.015)	FEC (0.05)

实施例 40	PC/EMC (20/80)	NaAsF ₆ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.485)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	FEC (0.05)
实施例 41	PC/EMC (20/80)	NaClO ₄ (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.485)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	FEC (0.05)
实施例 42	PC/EMC (20/80)	CF ₃ COONa (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.485)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	FEC (0.05)
实施例 43	PC/EMC (20/80)	CF ₃ COONa (1)	Na(FSO ₂) ₂ N (0.485)	C ₂ BF ₂ NaO ₄ (0.015)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	NaPO ₂ F ₂ (0.03)	无

表 1 中缩写的含义如下所述:

溶剂缩写为: PC: 碳酸丙烯酯, EMC: 碳酸甲乙酯, DEC: 碳酸二乙酯, EP: 丙酸乙酯, DG: 二乙二醇二甲醚;

5 钠盐缩写为: NaPF_6 : 六氟磷酸钠, NaAsF_6 : 六氟砷酸钠, NaClO_4 : 高氯酸钠, $\text{C}_2\text{F}_3\text{NaO}_2$: 三氟乙酸钠, $\text{Na}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$: 双(氟磺酰)亚胺钠, $\text{CF}_3\text{NaO}_3\text{S}$: 三氟甲磺酸钠, $\text{C}_2\text{BF}_2\text{NaO}_4$: 二氟(草酸根)硼酸钠, C_4BNaO_8 : 双(草酸根)硼酸钠, NaPO_2F_2 : 二氟磷酸钠, $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$: 单氟磷酸钠, NaBF_4 : 四氟硼酸钠, BNaO_2 : 偏硼酸钠;

添加剂缩写为: FEC: 氟代碳酸乙烯酯。

10 表格中涉及的物质均为化学纯, 可商购获得。

以下为相关参数的测试过程:

1. 钠离子电池内阻 $\text{m}\Omega$ 测试

15 在 25°C 下, 将钠离子电池以 1C 恒流充电至 4.2V , 然后以 4.2V 恒压充电至电流小于 0.05C , 然后再以 1C 放电 30min , 即将电芯的电量调整到 $50\%\text{SOC}$ 。然后将 TH2523A 交流内阻测试仪的正负表笔分别接触电池的正负极, 通过内阻测试仪读取电池的内阻值。

2. 25°C 循环 500 次容量保持率测试

20 在 25°C 下, 将钠离子电池以 1C 倍率恒流充电至 4.2V , 然后在 4.2V 恒压充电至电流小于 0.05C , 随后以 1C 倍率恒流放电至 1.5V , 然后以 0.04C 恒流放电至 1.5V , 此为一个充放电过程。如此反复进行充放电, 计算钠离子电池循环 500 次后的容量保持率, 具体计算公式如下:

钠离子电池 25°C 循环 500 次后的容量保持率 (%) = (第 500 次循环的放电容量/首次循环的放电容量) $\times 100\%$ 。

25 3. 45°C 循环 500 次容量保持率测试

在 45°C 下, 将钠离子电池以 1C 倍率恒流充电至 4.2V , 然后在 4.2V 恒压充电至电流小于 0.05C , 随后以 1C 倍率恒流放电至 1.5V , 然后以 0.04C 恒流放电至 1.5V , 此为一个充放电过程。如此反复进行充放电, 计算钠离子电池循环 500 次后的容量保持率, 具体计算公式如下:

30 钠离子电池 45°C 循环 500 次后的容量保持率 (%) = (第 500 次循环的放电容量/首次循环的放电容量) $\times 100\%$ 。

4. 高温存储后的容量保持率测试

在 25°C 下, 将钠离子电池以 $1/3\text{C}$ 恒流放电至 1.5V , 再以 $1/3\text{C}$ 倍率恒流充电至 4.2V , 在 4.2V 恒压充电至电流小于 0.05C , 然后将其在恒温箱中 60°C 高温

存储 2 个月，之后将高温存储后的钠离子电池降温到 25℃，并以 1/3C 恒流放电至 1.5V。计算钠离子电池 60℃ 下 4.2V 存储后的容量保持率，具体计算公式如下：

钠离子电池 60℃ 高温存储后的容量保持率 (%) = (高温存储后 25℃ 的放电容量 / 首次 25℃ 的放电容量) × 100%。

5. 高温存储后的体积膨胀测试

在 25℃ 下，以 1C 恒流充电至电压为 4.2V，然后以 4.2V 恒压充电至电流为 0.05C，此时测试钠离子电池的体积并记为 V1；然后将满充的钠离子电池放入 60℃ 恒温箱中，存储 2 个月，采用排水法测试体积并记为 V2。

钠离子电池 60℃ 存储 2 月后的体积膨胀率 (%) = (V2-V1) / V1 × 100%。

10 各实施例和对比例测试结果如下。

表 2 实施例和对比例钠离子电池性能

序号	钠离子电 池初始内 阻 (mΩ)	25℃循环 500 次后的容量 保持率 (%)	45℃循环 500 次后的容量 保持率 (%)	高温存储后 的容量保持 率 (%)	高温存储后电 池体积膨胀率 (%)
对比例 1	21	65	52	65	41.2
对比例 2	22	69	60	74	36.3
对比例 3	22	68	57	75	35.4
对比例 4	21	68	58	74	35.1
对比例 5	22	69	61	72	37.0
对比例 6	22	40	32	30	38.2
实施例 1	23	75	70	73	18.1
实施例 2	23	75	71	73	18.0
实施例 3	23	78	75	76	15.1
实施例 4	23	84	83	85	8.2
实施例 5	26	75	72	72	18.6
实施例 6	24	76	71	73	19.5
实施例 7	24	77	71	74	19.4
实施例 8	24	79	74	77	16.3
实施例 9	24	82	80	83	9.1
实施例 10	24	78	73	76	13.4
实施例 11	25	72	69	72	16.5
实施例 12	23	75	70	73	17.2
实施例 13	23	75	71	73	17.0
实施例 14	23	77	76	77	15.6
实施例 15	23	83	82	84	8.5
实施例 16	24	78	76	77	13.6
实施例 17	24	71	72	74	15.8
实施例 18	23	74	70	74	16.8
实施例 19	23	74	71	75	16.5
实施例 20	23	77	75	79	14.5
实施例 21	23	84	83	85	8.2
实施例 22	24	83	82	83	9.2

实施例 23	24	83	81	81	9.8
实施例 24	23	74	69	73	16.9
实施例 25	23	75	70	75	16.3
实施例 26	23	77	76	78	14.5
实施例 27	23	76	75	76	14.9
实施例 28	23	74	70	74	16.8
实施例 29	23	78	77	78	13.4
实施例 30	24	82	79	83	10.2
实施例 31	24	81	80	81	11.3
实施例 32	24	82	80	82	10.5
实施例 33	24	79	78	79	12.7
实施例 34	24	82	81	82	10.1
实施例 35	24	83	82	83	9.4
实施例 36	24	81	80	80	11.2
实施例 37	24	82	81	81	11.6
实施例 38	24	80	79	79	12.4
实施例 39	25	83	81	80	11.3
实施例 40	24	76	74	74	14.4
实施例 41	24	78	76	78	13.9
实施例 42	24	73	71	74	15.6
实施例 43	22	68	59	69	29.2

从表 1-2 的数据可以看出，与对比例 1-6 相比，实施例 1-43 在保证电池内阻相当的情况下明显降低了高温存储后电池体积膨胀率并且提高了室温、高温循环及高温存储后的容量保持率。

- 5 根据对比例 1 的实验结果可以看出，即使存在成膜添加剂 FEC，基于酯类电解液的钠离子电池在 25℃ 的循环性能仍然比较差。当温度升高到 45℃，钠离子电池循环 500 次后的容量保持率显著降低。更为严重的是，钠离子电池在高温存储 2 个月后的体积膨胀率比较高，这是由于在钠离子电池充放电过程中，电解液面临着严重的分解并伴随着大量的气体产生，这将导致钠离子电池在使用过程中存在严重的安全隐患。

- 10 从对比例 2-5 可以看出，通过向对比例 1 电解液中添加一种含有富电子阴离子（具有磺酸根/草酸根/磷酸根/硼酸根）的第二钠盐后，钠离子电池在 25℃ 及 45℃ 循环 500 次后的容量保持率、高温（60℃）存储后的容量保持率均会提高且电池的体积膨胀率有所降低。这说明含有富电子阴离子的第二钠盐的加入可以在一定程度上抑制电解液的分解和伴随的产气问题，这是由于含有富电子的阴离子参与钠离子的溶剂化结构会给钠离子提供部分电子，从而削弱钠离子对电解液中溶剂分子的强吸电子作用，使得溶剂分子内化学键强降低的幅度减小，从而抑制了溶剂分子的分解和伴随的产气问题。然而，单一的含有富电子阴离子钠盐的添

加不能起到明显的抑制效果，这可能跟阴离子的数量、大小、供电子能力及成膜情况等有关。

5 从对比例 6 可以看出，当电解液中去除第一钠盐 (NaPF_6) 后，钠离子电池在 25°C 及 45°C 循环性能以及 60°C 下的高温储存后的容量保持率显著变差，这说明第一钠盐对钠离子电池的整体电化学性能起到了不可或缺的作用，第一钠盐与第二钠盐的复配使用才能协同提升钠离子电池的电化学性能。另外，第二钠盐的含量对钠离子电池的电化学性能也有一定的影响。

10 从实施例 1-5 可以看出，当电解液中添加 0.0005M 、 0.001M 的具有磺酸根的第二钠盐 ($\text{Na}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$) 后 (实施例 1-2)，对电池的 25°C 及 45°C 循环性能有所提升，对 60°C 下的高温储存后的容量保持率的提升较明显，并且显著降低了高温存储后的电池体积膨胀率，但如此低含量的第二钠盐 ($\text{Na}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$) 对电解液的调控作用较差。值得注意的是，当添加 0.01M 、 0.03M 的第二钠盐 ($\text{Na}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$) 后 (实施例 3-4)，钠离子电池的电化学性能产生了进一步的提升，与对比例 1-6 相比各项性能改善明显。从实施例 5 可以得出，第二钠盐
15 ($\text{Na}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$) 的添加量为 1M 时，钠离子电池的电阻有所提升，这是由于添加过量的第二钠盐会造成过度成膜并恶化界面电阻，从而影响钠离子电池的动力学过程。

20 除了具有磺酸根的第二钠盐，具有草酸根的第二钠盐对钠离子电池电化学性能也有一定的影响。从实施例 6-11 可以得出，添加 0.0005M 的具有草酸根的第二钠盐 ($\text{C}_2\text{BF}_2\text{NaO}_4$) 后，钠离子电池的电化学性能就能产生一定的提升作用。其添加量超过 0.015M 后，对应电池的电化学性能有所恶化，说明过量的添加可能会影响钠离子电池的界面阻抗和动力学过程。

此外，从实施例 12-23 可以看出，含有富电子阴离子 (具有磷酸根/硼酸根) 的第二钠盐的添加同样会提升钠离子电池的电化学性能。

25 另外，从实施例 24-29 可以得出，具有磺酸根、草酸根、磷酸根和硼酸根的第二钠盐之间的复配会对钠离子电池在 $25^\circ\text{C}/45^\circ\text{C}$ 循环性能、高温存储性能及高温下的体积膨胀率均有一定的改善效果。

从实施例 30-33 可以得出，改变具有磺酸根、草酸根、磷酸根和硼酸根的第二钠盐的种类对钠离子电池的电化学性能也有类似的提升作用。

30 从实施例 34-39 可以看出，除了碳酸酯类溶剂，在含有羧酸酯和醚类溶剂的电解液中添加含有富电子阴离子 (具有磺酸根、草酸根、磷酸根和硼酸根) 的第二钠盐后，对钠离子电池电解液的分解和产气也具有类似的抑制效果，对钠离子电池 (尤其在高温下) 电化学性能的提升具有促进作用。这说明第二钠盐的添加对电解液中钠离子的溶剂化过程及溶剂分子在电解液中的化学环境可以起到较

好的调控作用，且容易形成无机成分为主的薄而致密的固态电解质界面膜，从而可以有效抑制电解液中溶剂的分解及伴随的产气问题，并改善钠离子电池的电化学性能。另外，即使向电解液中同时添加四种含有富电子阴离子（具有磺酸根、草酸根、磷酸根和硼酸根）的第二钠盐后，钠离子电池的阻抗值变化也不大，说明含有富电子阴离子钠盐的同时使用对钠离子电池阻抗影响的可能性是比较小的。

从实施例 40-42 可以看出，第二钠盐与其他种类的第一钠盐的复配使用也会对钠离子电池的电化学性能产生一定的改善效果。同时，我们发现电解液中使用不同种类的第一钠盐后，钠离子电池的电化学性能存在一定的差异。

此外，从实施例 43 可以看出，在电解液中去除添加剂 FEC 后，钠离子电池的电化学性能发生恶化，说明电解液中的添加剂会参与钠离子电池中电极/电解液界面膜的形成，对钠离子电池电化学性能的提升也具有重要的作用。

本申请的钠离子电池非水电解液及钠离子电池对解决钠离子电池实际应用过程中存在的电解液分解和产气问题具有一定的针对性，在产业化过程中具有较好的可利用性。

需要说明的是，本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

权利要求书

1. 一种非水电解液，其包含：第一钠盐，其包括六氟磷酸钠、六氟砷酸钠、高氯酸钠及三氟乙酸钠中的至少一种，可选地，所述第一钠盐为六氟磷酸钠；第二钠盐，其包括具有磺酸根的钠盐、草酸根的钠盐、磷酸根的钠盐和硼酸根的钠盐中的一种、两种或更多种；可选地，所述第二钠盐包括具有磺酸根的钠盐、具有草酸根的钠盐、具有磷酸根的钠盐和具有硼酸根的钠盐。
2. 根据权利要求 1 所述的非水电解液，其特征在于，所述非水电解液中，第一钠盐与第二钠盐的摩尔浓度比在 1/1 以上，可选为 3/1 以上，且在 40/1 以下，更可选为 15/1 以下。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的非水电解液，其特征在于，所述具有磺酸根的钠盐包括氟磺酸钠、三氟甲基磺酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠、双(三氟甲基磺酰)亚胺钠、甲基磺酸钠、乙烯基磺酸钠、甲基硫酸钠、甲基硫代磺酸钠、1,2-乙烷基二磺酸钠、乙基硫酸钠、丙烷磺酸钠、乙硫代磺酸钠、2-碘苯磺酸钠、4-硝基苯甲磺酸钠、苯乙烯磺酸钠、4-异丙苯磺酸钠、苯酚磺酸钠、 β -苯乙烯磺酸钠、环己烷磺酸钠、2-环己胺基乙磺酸钠、4-氨基-N-甲基苯磺酰胺、聚二硫二丙烷磺酸钠、吡啶-3-亚磺酸钠、哌嗪-1,4-二乙磺酸单钠盐中的一种及以上，可选地包括氟磺酸钠、三氟甲基磺酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠、双(三氟甲基磺酰)亚胺钠、甲基磺酸钠、甲基硫酸钠中的一种及以上。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的非水电解液，其特征在于，所述具有磺酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度在 0.0005-1 mol/L 范围内，可选地在 0.01-0.3 mol/L 范围内。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的非水电解液，其特征在于，所述具有草酸根的钠盐包括草酸钠、双(草酸根)硼酸钠、二氟(草酸根)硼酸钠、四氟(草酸根)磷酸钠、二氟双(草酸根)磷酸钠中的一种及以上，可选地包括草酸钠、双(草酸根)硼酸钠、二氟(草酸根)硼酸钠、四氟(草酸根)磷酸钠、二氟双(草酸根)磷酸钠中的一种及以上。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的非水电解液，其特征在于，所述具有草酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度在 0.0005-0.1 mol/L 范围内，可选地在 0.006-0.08 mol/L 范围内，进一步可选地在 0.01-0.02 mol/L 范围内。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的非水电解液，其特征在于，所述具有磷酸根的钠盐包括二氟磷酸钠、单氟磷酸钠、三偏磷酸钠、六偏磷酸钠、羟基乙叉二膦酸钠、氯屈膦酸二钠、奥帕膦酸钠、二乙烯三胺五亚甲基膦酸钠、三聚磷酸钠及磷酸苯基二钠中的一种及以上，可选地包括二氟磷酸钠及氟磷酸钠中的一种及以上。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的非水电解液，其特征在于，所述具有磷酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度在 0.0005-0.12 范围内、可选在 0.01-0.05 mol/L 范围内，更可选在 0.01-0.03 mol/L 范围内。

5 9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的非水电解液，其特征在于，所述具有硼酸根的钠盐包括四氟硼酸钠、偏硼酸钠、四苯基硼酸钠、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠中的一种及以上，可选地包括四氟硼酸钠、偏硼酸钠及四苯基硼酸钠中的一种及以上，进一步可选为四氟硼酸钠及偏硼酸钠中的一种及以上。

10 10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的非水电解液，其特征在于，所述具有硼酸根的钠盐在所述非水电解液中的浓度在 0.0005-0.05 mol/L 范围内，可选地在 0.01-0.04 mol/L 范围内。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的非水电解液，其特征在于，第一钠盐中，在六氟磷酸钠与六氟砷酸钠、高氯酸钠及三氟乙酸钠中的至少一种联用时，除六氟磷酸钠以外的其他钠盐在非水电解液中的浓度为 0.001 mol/L 以上，可选为 0.01 mol/L 以上，进一步可选为 0.03 mol/L 以上，且为 1 mol/L 以下，可选为 0.5 mol/L 以下。

15 12. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的非水电解液，其特征在于，所述第二钠盐包括具有磺酸根的钠盐，还包括具有草酸根的钠盐、具有磷酸根的钠盐及具有硼酸根的钠盐中的一种及以上。

20 13. 根据权利要求 1-12 中任一项所述的非水电解液，其特征在于，所述第二钠盐包括具有磺酸根的钠盐和具有草酸根的钠盐，可选地，具有磺酸根的钠盐和具有草酸根的钠盐的摩尔比为 0.03/1 至 70/1，可选为 0.5/1 至 20/1。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项所述的非水电解液，其特征在于，所述非水电解液包含环状碳酸酯，所述环状碳酸酯在非水电解液中的质量浓度占比在 10%以上，可选为 15%以上，且在 60%以下。

25 15. 根据权利要求 1-14 中任一项所述的非水电解液，其特征在于，所述非水电解液包含链状碳酸酯和链状羧酸酯，所述链状碳酸酯和链状羧酸酯之和在所述非水电解液中的质量百分比在 40%以上，可选为 50%以上，更可选为 60%以上，且在 90%以下，可选在 85%以下，进一步可选在 80%以下。

30 16. 根据权利要求 1-15 中任一项所述的非水电解液，其特征在于，所述非水电解液包括至少一种环状碳酸酯与至少一种链状酯，所述至少一种环状碳酸酯与所述至少一种链状酯的质量百分比在 0.1:1 以上，且在 1.5:1 以下，可选地在 1:1 以下，更可选地，在 0.2:1 至 1:1 之间。

17. 根据权利要求 1-16 中任一项所述的非水电解液，其特征在于，所述非水电解液包含以下物质组合中的一种及以上：环状碳酸酯与链状碳酸酯；环状碳酸酯与链状羧酸酯；环状碳酸酯与醚；链状碳酸酯与链状羧酸酯；链状碳酸酯与醚；链状

羧酸酯与醚；环状碳酸酯、链状碳酸酯与链状羧酸酯；环状碳酸酯、链状碳酸酯与醚；环状碳酸酯、链状羧酸酯与醚；链状碳酸酯、链状羧酸酯与醚。

18. 根据权利要求 1-17 中任一项所述的非水电解液，其特征在于，所述非水电解液中的非水溶剂包括碳酸丙烯酯、碳酸甲乙酯、乙酸乙酯、碳酸二乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、二乙二醇二甲醚、氟代碳酸乙烯酯中的一种及以上。

19. 根据权利要求 1-18 中任一项所述的非水电解液，其特征在于，所述非水电解液包括酸酐类添加剂、含氟有机添加剂、腈类添加剂、有机硅类添加剂、醛类添加剂、含硫类添加剂、锂盐类添加剂、钾盐类添加剂中的一种或两种以上，可选地，这些添加剂总和在非水电解液中的质量百分比为 0.001% 以上，可选为 0.2% 以上，且为 5% 以下，可选为 4% 以下。

20. 一种钠离子电池，包括正极片、负极片和权利要求 1-19 中任一项所述的非水电解液。

21. 一种用电装置，其包括权利要求 1-19 中任一项所述的非水电解液或权利要求 20 所述的钠离子电池。

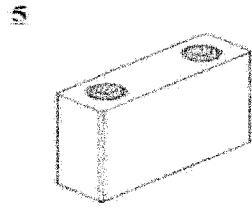


图 1

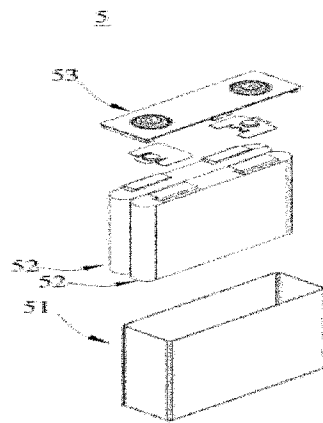


图 2

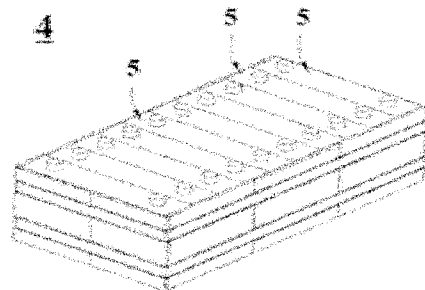


图 3

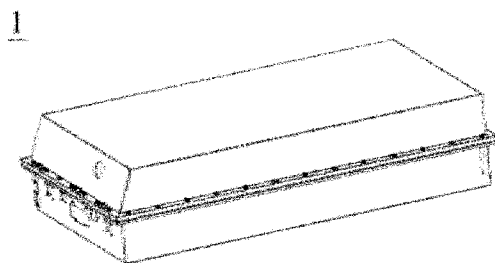


图 4

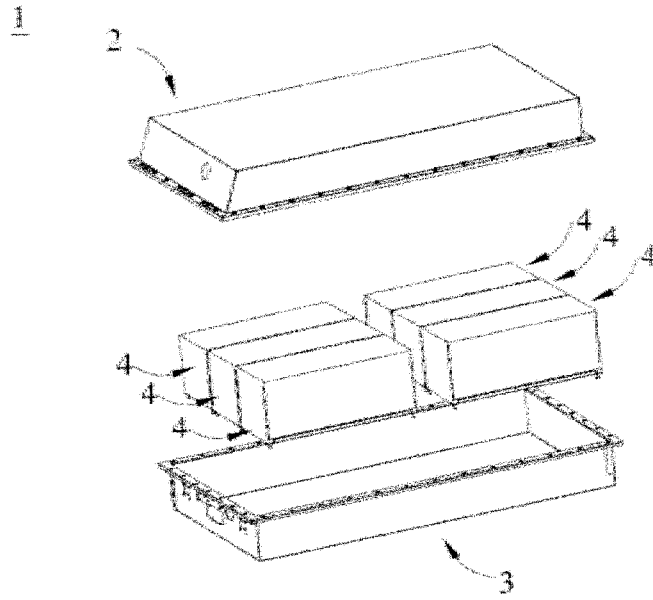


图 5

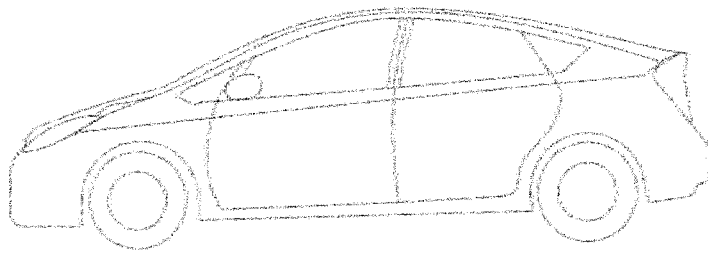


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/072330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M10/0568(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)		
IPC: 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)		
VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, IEEE: 电池, 盐, 磺酰, 硼酸, 磷酸, 草酸, 六氟磷酸钠, NaPF ₆ , batteries, salt, sulfonyl, boric, acid, phosph+, oxalic		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 114128006 A (CHUO GLASS CO., LTD.) 01 March 2022 (2022-03-01) description, paragraphs 7-463	1-21
X	US 2022209297 A1 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 30 June 2022 (2022-06-30) description, paragraphs 18-150	1, 3-21
X	CN 108172903 A (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) 15 June 2018 (2018-06-15) description, paragraphs 57-154	1-21
X	CN 113809398 A (DONGGUAN CHAM BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 December 2021 (2021-12-17) description, paragraphs 6-1310	1-2, 5-6, 14-21
X	CN 114400376 A (HENAN FAENLAITE NEW ENERGY SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 26 April 2022 (2022-04-26) description, paragraphs 24-100	1-2, 7-8, 14-21
X	CN 114497744 A (TIANJIN EV ENERGIES CO., LTD.) 13 May 2022 (2022-05-13) description, paragraphs 4-90	1-2, 5-6, 14-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
05 July 2023		19 July 2023
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2023/072330

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	114128006	A	01 March 2022	KR 20220032556 A	15 March 2022
				JPWO 2021006238 A1	14 January 2021
				US 2022278368 A1	01 September 2022
				EP 3993120 A1	04 May 2022
				WO 2021006238 A1	14 January 2021

US	2022209297	A1	30 June 2022	None	

CN	108172903	A	15 June 2018	None	

CN	113809398	A	17 December 2021	None	

CN	114400376	A	26 April 2022	None	

CN	114497744	A	13 May 2022	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/072330

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M10/0568(2010.01)i</p> <p>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</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>IPC: H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, IEEE: 电池, 盐, 磺酰, 硼酸, 磷酸, 草酸, 六氟磷酸钠, NaPF6, batteries, salt, sulfonyl, boric, acid, phosph+, oxalic</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 114128006 A (中央硝子株式会社) 2022年3月1日 (2022 - 03 - 01) 说明书第7-463段</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2022209297 A1 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 2022年6月30日 (2022 - 06 - 30) 说明书第18-150段</td> <td>1, 3-21</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 108172903 A (深圳先进技术研究院) 2018年6月15日 (2018 - 06 - 15) 说明书第57-154段</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 113809398 A (东莞市创明电池技术有限公司) 2021年12月17日 (2021 - 12 - 17) 说明书第6-1310段</td> <td>1-2, 5-6, 14-21</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 114400376 A (河南省法恩莱特新能源科技有限公司) 2022年4月26日 (2022 - 04 - 26) 说明书第24-100段</td> <td>1-2, 7-8, 14-21</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 114497744 A (天津市捷威动力工业有限公司) 2022年5月13日 (2022 - 05 - 13) 说明书第4-90段</td> <td>1-2, 5-6, 14-21</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 114128006 A (中央硝子株式会社) 2022年3月1日 (2022 - 03 - 01) 说明书第7-463段	1-21	X	US 2022209297 A1 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 2022年6月30日 (2022 - 06 - 30) 说明书第18-150段	1, 3-21	X	CN 108172903 A (深圳先进技术研究院) 2018年6月15日 (2018 - 06 - 15) 说明书第57-154段	1-21	X	CN 113809398 A (东莞市创明电池技术有限公司) 2021年12月17日 (2021 - 12 - 17) 说明书第6-1310段	1-2, 5-6, 14-21	X	CN 114400376 A (河南省法恩莱特新能源科技有限公司) 2022年4月26日 (2022 - 04 - 26) 说明书第24-100段	1-2, 7-8, 14-21	X	CN 114497744 A (天津市捷威动力工业有限公司) 2022年5月13日 (2022 - 05 - 13) 说明书第4-90段	1-2, 5-6, 14-21
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 114128006 A (中央硝子株式会社) 2022年3月1日 (2022 - 03 - 01) 说明书第7-463段	1-21																					
X	US 2022209297 A1 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 2022年6月30日 (2022 - 06 - 30) 说明书第18-150段	1, 3-21																					
X	CN 108172903 A (深圳先进技术研究院) 2018年6月15日 (2018 - 06 - 15) 说明书第57-154段	1-21																					
X	CN 113809398 A (东莞市创明电池技术有限公司) 2021年12月17日 (2021 - 12 - 17) 说明书第6-1310段	1-2, 5-6, 14-21																					
X	CN 114400376 A (河南省法恩莱特新能源科技有限公司) 2022年4月26日 (2022 - 04 - 26) 说明书第24-100段	1-2, 7-8, 14-21																					
X	CN 114497744 A (天津市捷威动力工业有限公司) 2022年5月13日 (2022 - 05 - 13) 说明书第4-90段	1-2, 5-6, 14-21																					
国际检索实际完成的日期	2023年7月5日	国际检索报告邮寄日期	2023年7月19日																				
ISA/CN的名称和邮寄地址	中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	授权官员	王兴娟 电话号码 (+86) 010-53961465																				

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/072330

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	114128006	A	2022年3月1日	KR	20220032556	A	2022年3月15日
				JPWO	2021006238	A1	2021年1月14日
				US	2022278368	A1	2022年9月1日
				EP	3993120	A1	2022年5月4日
				WO	2021006238	A1	2021年1月14日
US	2022209297	A1	2022年6月30日	无			
CN	108172903	A	2018年6月15日	无			
CN	113809398	A	2021年12月17日	无			
CN	114400376	A	2022年4月26日	无			
CN	114497744	A	2022年5月13日	无			