

(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 8 月 15 日 (15.08.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/164532 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 10/0569 (2010.01) **H01M 10/054** (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2023/118202

(22) 国际申请日:

2023 年 9 月 12 日 (12.09.2023)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

202310065507.4 2023年2月6日 (06.02.2023) CN

(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: 黄起森(**HUANG, Qisen**); 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: 北京辰权知识产权代理有限公司 (**BEIJING CHENQUAN INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM**); 中国北京市海淀区中关村东路66号世纪科贸大厦C座2601室, Beijing 100190 (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, MU, 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:** ELECTROLYTE FOR SODIUM-ION SECONDARY BATTERY, SODIUM-ION SECONDARY BATTERY, AND ELECTRIC APPARATUS

(54) 发明名称: 钠二次电池用电解液、钠二次电池及用电装置

100

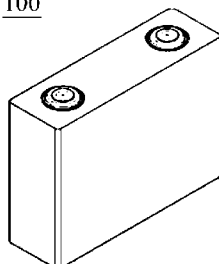


图 1

(57) **Abstract:** An electrolyte for a sodium-ion secondary battery, a sodium-ion secondary battery, and an electric apparatus. The electrolyte for the sodium-ion secondary battery comprises a metal sodium salt and a solvent, wherein the desolvation energy of a sodium ion-solvent complex formed by sodium ions of the metal sodium salt and the solvent is less than or equal to 100 kJ/mol. In this way, the reaction kinetics of the sodium-ion secondary battery at a low temperature can be improved, and the low-temperature performance of the sodium-ion secondary battery is improved.

(57) 摘要: 一种钠二次电池用电解液、钠二次电池及用电装置。钠二次电池用电解液包括: 金属钠盐以及溶剂; 其中, 金属钠盐的钠离子与溶剂形成的钠离子-溶剂配合物的去溶剂化能小于或等于100kJ/mol。通过上述方式, 能够提升钠二次电池在低温下的反应动力学, 提升钠二次电池的低温性能。

WO 2024/164532 A1

钠二次电池用电解液、钠二次电池及用电装置

相关申请的交叉引用

本申请要求以下专利申请的优先权和权益，其全部内容通过引用结合在本申请中：2023年02月06日提交至中国国家知识产权局的、申请号为202310065507.4、名称为“一种钠二次电池用电解液、钠二次电池及用电装置”的中国专利申请。

技术领域

本申请涉及电池领域，具体涉及一种钠二次电池用电解液、钠二次电池及用电装置。

背景技术

节能减排是可持续发展的关键，也就促进了能源结构的调整，推动了电池技术的发展与应用。电解液作为二次电池的重要组成部分，在电化学反应中起着离子载体的重要作用。而目前商用的用于钠二次电池的电解液在低温下粘度增大且易凝固，进而导致低的离子电导率、高的电学阻抗和缓慢的动力学过程等问题，严重影响电池的使用寿命和循环稳定性，进一步限制了钠二次电池在低温下的实际应用。

发明内容

鉴于上述问题，本申请提供一种钠二次电池用电解液、钠二次电池及用电装置，能够提升钠二次电池在低温下的反应动力学，提升钠二次电池的低温性能。

第一方面，本申请提供了一种钠二次电池用电解液，包括：金属钠盐以及溶剂；其中，金属钠盐的钠离子与溶剂形成的钠离子-溶剂配合物的去溶剂化能小于或等于 100 kJ/mol。

本申请实施例的技术方案中，通过调控电解液的溶剂类型，能够调控钠离子与电解液中溶剂形成的配合物 ($\text{Na}^+(\text{溶剂})_x$ 配合物) 的去溶剂化能，这样的设计使得在低温时钠离子-溶剂配合物的去溶剂化过程具有低能垒，

钠离子与溶剂分子之间亲和力弱，从而改善低温时溶剂化的钠离子去溶剂化困难的问题，提升钠二次电池在低温下的反应动力学，提升钠二次电池的低温性能。

在一些实施例中，金属钠盐的摩尔浓度为 0.1-1.2mol/L；可选地，金属钠盐的摩尔浓度为 0.2-0.8mol/L。

通过将金属钠盐控制在较低浓度，可以减弱钠离子与溶剂分子之间的亲和力，更有效地提升电池在低温下的反应动力学。

在一些实施例中，溶剂包括第一溶剂和第二溶剂；第一溶剂包括链状醚类溶剂；第二溶剂包括二乙醚、环状醚类中的一种或多种。

其中，第一溶剂可以提高金属钠盐的溶解度，提高电解液的电导率，第二溶剂可以降低钠离子-溶剂配合物的去溶剂化势垒，提升钠离子-溶剂配合物的去溶剂化过程，通过第一溶剂和第二溶剂的相互配合，可以提高电解液的电导率和反应动力学，更有效地提升电池的低温电化学性能。

在一些实施例中，第一溶剂包括乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二丙基醚以及二丁醚中的一种或多种；和/或第二溶剂包括二乙醚、1,3-二氧戊环、四氢呋喃以及甲基四氢呋喃中的一种或多种。

在一些实施例中，第一溶剂与第二溶剂的体积比大于或等于 1:1，且小于或等于 10:1；可选地，第一溶剂与第二溶剂的体积比大于或等于 1.5:1，且小于或等于 5:1。通过将第一溶剂与第二溶剂的体积比控制在上述范围内，可以提升溶剂对于金属钠盐的溶解度，进而调控金属钠盐的浓度；也能够降低钠离子-溶剂配合物的去溶剂化能，更有效地提升电池的低温电化学性能。

在一些实施例中，金属钠盐包括六氟磷酸钠、二氟草酸硼酸钠、四氟硼酸钠、双草酸硼酸钠、高氯酸钠、六氟砷酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠、三氟甲基磺酸钠以及双(三氟甲基磺酰)亚胺钠中的一种或多种。上述金属钠盐的离子电导率较高，且电化学稳定性较强，易于提升低温下电池的电化学性能。

第二方面，本申请提供了一种钠二次电池，其包括上述实施例中的钠二次电池用电解液。

本申请实施例的技术方案中,钠二次电池的电解液中钠离子-溶剂配合物的去溶剂化能小于或等于 100 kJ/mol,这样的设计使得钠二次电池在低温时钠离子-溶剂配合物的去溶剂化过程具有较低势垒,钠离子与溶剂分子之间具有较弱亲和力,改善低温时溶剂化的钠离子去溶剂化困难的问题,提升钠二次电池在低温下的反应动力学,从而提升钠二次电池的低温性能。

在一些实施例中,钠二次电池为无负极钠二次电池。无负极电池的负极结构在初始状态只包括集流体,集流体表面不设置负极活性材料。无负极钠二次电池首次充电后正极材料中的金属钠迁移至负极侧,并沉积在负极集流体表面。部分金属钠会残留在负极集流体表面,再次充放电时,金属钠在负极集流体表面沉积-剥离,实现循环。该实施方式中,在低温下电解液中的钠离子-溶剂配合物的去溶剂化能垒较低,更容易实现钠的沉积与剥离,低温反应活性较高。

在一些实施例中,电池包括负极,负极包括负极集流体和负极活性材料;负极活性材料包括硅基材料、硅碳材料、碳材料、硒基材料中的一种或多种。电解液中的钠离子-溶剂配合物的去溶剂化能垒低,钠离子容易嵌入上述负极活性材料,同时也容易从上述负极活性材料上脱嵌,具有优异的低温反应活性。且电池进行充放循环时,活性材料的结构变化小,有利于延长电池的使用寿命。

在一些实施例中,电池包括正极,正极包括正极集流体以及正极活性材料;正极活性材料包括过渡金属氧化物、聚阴离子化合物以及普鲁士蓝类似物中的一种或多种。钠离子容易嵌入上述正极活性材料,同时也容易从上述正极活性材料上脱嵌,具有优异的低温反应活性。且电池进行充放循环时,活性材料的结构变化小,有利于延长电池的使用寿命。

在一些实施例中,正极的膜片电阻为 0.1Ω - 50Ω ;可选地,正极的膜片电阻为 0.1Ω - 10Ω 。膜片电阻的大小一定程度上会影响钠离子-溶剂配合物的去溶剂化过程,膜片电阻小时电极极化较小,低温下的浓差极化小,能够促进去溶剂化。设置正极极片的膜片电阻在该阻值范围内,进一步优化了去溶剂化过程的效果,更有利于提高电池的低温性能。

第三方面,本申请提供了一种用电装置,包括前述钠二次电池。具有优异的低温性能。

上述说明仅是本申请技术方案的概述，为了能够更清楚了解本申请的技术手段，而可依照说明书的内容予以实施，并且为了让本申请的上述和其它目的、特征和优点能够更明显易懂，以下特举本申请的具体实施方式。

附图说明

通过阅读对下文优选实施方式的详细描述，各种其他的优点和益处对于本领域普通技术人员将变得清楚明了。附图仅用于示出优选实施方式的目的，而并不认为是对本申请的限制。而且在全部附图中，用相同的附图标号表示相同的部件。在附图中：

图 1 是本申请钠二次电池一些实施例的结构示意图；

图 2 是本申请钠二次电池一些实施例的分解结构示意图；

图 3 是本申请一些实施例的电池单体的分解结构示意图；

图 4 是本申请一些实施例的车辆的结构示意图。

具体实施方式

下面将对本申请技术方案的实施例进行详细的描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本申请的技术方案，因此只作为示例，而不能以此来限制本申请的保护范围。

除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同；本文中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本申请；本申请的说明书和权利要求书及上述附图说明中的术语“包括”和“具有”以及它们的任何变形，意图在于覆盖不排他的包含。

在本申请实施例的描述中，技术术语“第一”“第二”等仅用于区别不同对象，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量、特定顺序或主次关系。在本申请实施例的描述中，“多个”的含义是两个以上，除非另有明确具体的限定。

在本文中提及“实施例”意味着，结合实施例描述的特定特征、结构或特性可以包含在本申请的至少一个实施例中。在说明书中的各个位置出现该短语并不一定均是指相同的实施例，也不是与其它实施例互斥的独立的

或备选的实施例。本领域技术人员显式地和隐式地理解的是，本文所描述的实施例可以与其它实施例相结合。

在本申请实施例的描述中，术语“和/或”仅仅是一种描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如 A 和/或 B，可以表示：单独存在 A，同时存在 A 和 B，单独存在 B 这三种情况。另外，本文中字符“/”，一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

在本申请实施例的描述中，术语“多个”指的是两个以上（包括两个），同理，“多组”指的是两组以上（包括两组），“多片”指的是两片以上（包括两片）。

目前，从市场形势的发展来看，动力电池的应用越加广泛。动力电池不仅被应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，而且还被广泛应用于电动自行车、电动摩托车、电动汽车等电动交通工具，以及军事装备和航空航天等多个领域。随着动力电池应用领域的不断扩大，其市场的需求量也在不断地扩增，其在不同使用环境下，尤其是低温环境（小于或等于 0°C）下的性能稳定性成为研究热点。

本发明人注意到，随着环境温度的降低，传统碳酸酯基电解液的粘度逐渐增大，钠二次电池反应速率下降，对钠二次电池的低温性能稳定性是极其不利的。具有较低粘度的线性羧酸酯虽然可以作为共溶剂加入到电解液体系中降低体系粘度，但是在钠二次电池循环过程中羧酸酯易被氧化，反而会降低钠二次电池容量。

为了改善钠二次电池低温性能不佳的问题，申请人研究发现，通过降低电解液中钠离子-溶剂配合物的去溶剂化能，能够降低电解液中钠离子-溶剂配合物的去溶剂化过程的势垒，以提高钠二次电池低温下的化学反应活性，提高钠二次电池的低温性能。

基于以上考虑，为了解决钠二次电池低温性能不佳的问题，发明人经过深入研究，设计了一种钠二次电池用电解液，钠二次电池用电解液包括：金属钠盐以及溶剂；其中，金属钠盐的钠离子与溶剂形成的钠离子-溶剂配合物的去溶剂化能小于或等于 100 kJ/mol，通过上述方式，能够降低钠离子-溶剂配合物的去溶剂化过程的势垒，改善钠二次电池的低温性能。

该电解液应用于钠二次电池中，二次电池是指在电池放电后可通过充

电的方式使活性材料激活而继续使用的电池。利用化学反应的可逆性，实现化学能和电能的相互转化，以实现多次的充电和放电。

通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解质。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，起到隔离的作用。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。

具体地，电解液包括电解质盐和溶剂，电解质盐溶解后形成电解质离子，通过电解质盐中电解质离子的移动来导电，当电池放电时，负极吸收电解液中的金属阳离子并释放电能。当电池充电时，负极重新向电解液中释放金属阳离子。其中，在充放电过程中，电解质离子需要去溶剂化，去溶剂化是指电解液中的金属电解质离子脱离溶剂分子包围的现象，是界面电荷转移的过程。钠二次电池的电解液中包括钠离子，主要依靠钠离子在正极和负极之间移动来工作。

对于钠二次电池，钠离子在负极极片上的电沉积过程包括：

(1) 溶解在电解液中的钠离子与溶剂分子形成 $\text{Na}^+(\text{溶剂})_x$ 配合物，溶剂化的钠离子从电解液转移到负极极片表面。

(2) 溶剂化的钠离子在负极极片表面去溶剂化，由 $\text{Na}^+(\text{溶剂})_x$ 配合物去溶剂形成游离的钠离子。

(3) 去溶剂化的钠离子穿过 SEI 界面（Solid Electrolyte Interface，固体电解质相界面）。

(4) 钠离子与负极极片中的电子结合，还原为钠原子。

其中，去溶剂化过程通常表现出较高的势垒，且其动力学过程对温度很敏感，因此，通常认为，去溶剂化过程是低温下，特别是在高倍率循环过程中的速率决定步骤。

该实施方式中，通过控制钠离子-溶剂配合物的去溶剂化能小于或等于 100 kJ/mol，能够降低钠离子-溶剂配合物去溶剂化的能垒，使得钠离子-溶剂配合物易于实现去溶剂化。且随着去溶剂化能的降低，钠离子更容易穿过 SEI 界面与电子结合，钠二次电池内部的反应活性越强，提高了低温下电池内部的化学反应速率，从而提升了钠二次电池的低温性能。

其中，去溶剂化能小于或等于 100 kJ/mol。去溶剂化能的测试方法，以 $\text{Na}^+(\text{溶剂})_x$ 配合物为例，使用多溶剂种类，利用 Vmp3 电化学工作站，

分别对不同溶剂的电解液体系进行交流阻抗测试，即得到 Na^+ 去溶剂化过程的阻抗谱；根据阿仑尼乌斯方程可获得该电解液中 $\text{Na}^+(\text{溶剂})_x$ 配合物的去溶剂化能。

根据本申请的一些实施例，金属钠盐的摩尔浓度为 0.1-1.2mol/L（例如，0.1mol/L、0.2mol/L、0.3mol/L、0.4mol/L、0.5mol/L、0.6mol/L、0.7mol/L、0.8mol/L、0.9mol/L、1.0mol/L、1.1mol/L 以及 1.2mol/L 等）；可选地，金属钠盐的摩尔浓度为 0.2-0.8mol/L（例如，0.2mol/L、0.3mol/L、0.4mol/L、0.5mol/L、0.6mol/L、0.7mol/L 以及 0.8mol/L 等）。或是上述任意两个数值组成的范围，例如，金属盐的摩尔浓度为 0.2-0.5mol/L、0.5-0.8mol/L、0.3-0.7mol/L、0.4-0.6mol/L、0.5-1.0mol/L 等。

金属钠盐的摩尔浓度是指金属钠盐整体的摩尔浓度，例如，金属钠盐为六氟磷酸钠时，六氟磷酸钠的摩尔浓度范围为 0.1-1.2mol/L，可选的，六氟磷酸钠的摩尔浓度范围为 0.2-0.8mol/L。

随着金属钠盐浓度的降低，钠离子与溶剂分子之间的亲和力减弱，钠离子与溶剂分子更容易分离，从而加速电化学反应速率。通过将金属钠盐的摩尔浓度范围设置为上述范围，在有足够的电池容量的同时，也可以使得在低温下钠离子与溶剂容易分离，提高钠离子在负极上沉积或嵌入的速率，从而有利于提升钠二次电池的低温性能。

根据本申请的一些实施例，溶剂包括第一溶剂和第二溶剂；第一溶剂包括链状醚类溶剂；第二溶剂包括二乙醚、环状醚类中的一种或多种。

链状醚类溶剂具有较低的粘度，一般小于 1.2mPa·s，有助于低温下运载钠离子进行移动，且其与钠离子具有较强的络合作用，可以增加金属钠盐的溶解度，提高钠离子的浓度，将其作为电解液中的溶剂可以明显提高电解液的电导率，提高电池充电和放电过程中的反应速率。

二乙醚以及环状醚类均可以弱化钠离子与溶剂的溶剂化作用，有利于促进溶剂化钠离子的去溶剂化过程，降低去溶剂化能，进一步提高钠二次电池的低温性能。

第一溶剂和第二溶剂的相互配合，一方面使得电解液对钠离子具有较高的运载速率，提高电解液的电导率，另一方面形成弱溶剂化电解液促进了溶剂化钠离子的去溶剂化过程，提升了钠二次电池的低温性能。

根据本申请的一些实施例，第一溶剂包括 DME（乙二醇二甲醚）、DEE（乙二醇二乙醚）、DEGDME（二乙二醇二甲醚）、TRGDME（三乙二醇二甲醚）、TEGDME（四乙二醇二甲醚）、二丙基醚以及二丁醚中的一种或多种；和/或第二溶剂包括二乙醚、DOL（1,3-二氧戊环）、THF（四氢呋喃）以及 Me-THF（甲基四氢呋喃）中的一种或多种。

上述醚类溶剂分子可以在负极极片表面构建稳定的电极/电解液界面，形成稳定的 SEI 界面，减小电化学极化。

此外，上述醚类溶剂对金属负极极片兼容性较好，其能有效钝化金属负极极片，在金属负极极片表面形成较薄的、均一且致密的 SEI 界面，进一步阻止枝晶的形成，防止 SEI 界面因为枝晶的生长和演变进一步增厚，有利于促进钠离子的顺利传导。

根据本申请的一些实施例，第一溶剂与第二溶剂的体积比大于或等于 1:1，且小于或等于 10:1（例如，1:1、1.5:1、2:1、3:1、4:1、4.5:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1、9.5:1、10:1 等）；可选地，第一溶剂与第二溶剂的体积比大于或等于 1.5:1，且小于或等于 5:1（例如，1.5:1、2:1、3:1、4:1、4.5:1、5:1 等）。或是上述任意两个数值组成的范围。例如，第一溶剂与第二溶剂的体积比可以为 2:1-4:1、1.5:1-4.5:1、3:1-5:1、4:1-9:1 等。

通过将第一溶剂与第二溶剂的体积比设计为上述范围，既可以提高电解液的电导率，也可以有效弱化钠离子与溶剂的溶剂化作用，有利于促进电解液的电化学反应速率。

根据本申请的一些实施例，金属钠盐包括 NaPF₆（六氟磷酸钠）、NaDFOB（二氟草酸硼酸钠）、NaBF₄（四氟硼酸钠）、NaBOB（双草酸硼酸钠）、NaClO₄（高氯酸钠）、NaAsF₆（六氟砷酸钠）、NaFSI（双(氟磺酰)亚胺钠）、NaOTf（三氟甲基磺酸钠）以及 NaTFSI（双(三氟甲基磺酰)亚胺钠）中的一种或多种。

上述钠盐的离子电导率较高，且电化学稳定性较强，易于提升低温下电池的电化学性能。

在一些实施方式中，电解液中还包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂，也可以包括正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温性能的

添加剂、改善电池低温性能的添加剂。

本申请还提供一种钠二次电池，包括前述实施例中的钠二次电池用电解液。

在一实施方式中，钠二次电池为无负极钠二次电池。其中，无负极是指在初始状态，负极结构仅包括集流体而没有活性材料。在首次充电完成后，正极材料中的金属迁移到负极集流体的表面，负极集流体上形成金属层。在充电过程中，电解液中的金属电解质离子在负极集流体表面和/或孔隙内与电子结合，发生沉积行为。在放电过程中，负极集流体表面的沉积层剥离溶解重新变为金属电解质离子和电子，回到正极，如此反复。相比传统的二次电池，无负极二次电池的能量密度进一步提升，安全性和稳定性也更高，重量和体积更小。该钠二次电池包括前述实施例中的电解液，因此在低温下电解液中的溶剂化钠离子的去溶剂化能垒低，容易穿过 SEI 界面并沉积在负极集流体表面，同时电解液电导率高，对钠离子的运载能力强，因此具有优异的低温反应活性。

根据本申请的一些实施例，钠二次电池的负极也可以是传统的负极结构，具体包括负极集流体及设置在负极集流体上的负极膜层，负极膜层包括负极活性材料。

负极集流体可以采用常规金属箔片或复合集流体（例如可以将金属材料设置在高分子基材上形成复合集流体）。作为示例，负极集流体可以采用铜箔。

负极活性材料的具体种类不做限制，可以采用本领域已知的能够用于钠二次电池负极的活性材料，本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。作为示例，负极活性材料可以包括，但不限于，硅基材料、硅碳材料、碳材料、硒基材料中的一种或多种。具体包括人造石墨、天然石墨、硬碳、软碳、硅基材料和锡基材料中的一种或几种。硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物（例如氧化亚硅）、硅碳复合物、硅氮复合物、硅合金中的一种或几种。硒基材料可选自单质硒、硒氧化合物、硒合金中的一种或几种。这些材料均可以通过商业途径获得。

该钠二次电池的工作原理为金属钠盐中的金属阳离子的嵌入-脱嵌。当电池充电的时候，钠离子从正极脱嵌，在电解液中穿过隔膜，嵌入负极活

性材料，同时，电子在外部电路从正极流向负极；当电池放电的时候，钠离子从负极活性材料脱嵌，在电解液中穿过隔膜，嵌入正极，同时，电子在外部电路中从负极流向正极。

负极活性材料可以降低负极电极阻抗，增加电极容量，减少金属钠的非正常析出。钠金属容易嵌入上述负极活性材料，同时也容易脱嵌，电池进行充放循环时，活性材料的结构变化小，有利于延长电池的使用寿命。

该钠二次电池包括前述实施例中的电解液，因此在低温下电解液中的溶剂化钠离子的去溶剂化能垒低，容易嵌入负极活性材料中，同时电解液电导率高，对钠离子的运载能力强，因此也具有优异的低温反应活性。

在一些实施方式中，为了进一步提高电池的能量密度，负极活性材料可以包括硅基材料。

负极膜层通常更可选地包括粘结剂、导电剂和其他可选助剂。

作为示例，导电剂可以为超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中一种或几种。

作为示例，粘结剂可以为丁苯橡胶（SBR）、水性丙烯酸树脂（water-based acrylic resin）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物（EVA）、聚乙烯醇（PVA）及聚乙烯醇缩丁醛（PVB）中的一种或几种。

作为示例，其他可选助剂可以是增稠及分散剂（例如羧甲基纤维素钠 CMC-Na）、PTC 热敏电阻材料。

钠二次电池包括正极极片，正极极片通常包括正极集流体及设置在正极集流体上的正极膜层，正极膜层包括正极活性材料。

正极集流体可以采用常规金属箔片或复合集流体（可以将金属材料设置在高分子基材上形成复合集流体）。作为示例，正极集流体可以采用铝箔。

正极活性材料的具体种类不做限制，可以采用本领域已知的能够用于钠二次电池正极的活性材料，本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。

作为示例，正极活性材料可以包括，但不限于，钠过渡金属氧化物、聚阴离子型化合物和普鲁士蓝类化合物中的至少一种。钠过渡金属氧化物中，过渡金属可以是 Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr 及 Ce

中的至少一种。钠过渡金属氧化物例如为 Na_xMO_2 ，其中 M 为 Ti、V、Mn、Co、Ni、Fe、Cr 及 Cu 中的一种或几种， $0 < x \leq 1$ 。聚阴离子型化合物可以是具有钠离子、过渡金属离子及四面体型 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 阴离子单元的一类化合物。过渡金属可以是 Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr 及 Ce 中的至少一种；Y 可以是 P、S 及 Si 中的至少一种；n 表示 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 的价态。聚阴离子型化合物还可以是具有钠离子、过渡金属离子、四面体型 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 阴离子单元及卤素阴离子的一类化合物。过渡金属可以是 Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr 及 Ce 中的至少一种；Y 可以是 P、S 及 Si 中的至少一种，n 表示 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 的价态；卤素可以是 F、Cl 及 Br 中的至少一种。聚阴离子型化合物还可以是具有钠离子、四面体型 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 阴离子单元、多面体单元 $(\text{ZO}_y)^{m+}$ 及可选的卤素阴离子的一类化合物。Y 可以是 P、S 及 Si 中的至少一种，n 表示 $(\text{YO}_4)^{n-}$ 的价态；Z 表示过渡金属，可以是 Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr 及 Ce 中的至少一种，m 表示 $(\text{ZO}_y)^{m+}$ 的价态；卤素可以是 F、Cl 及 Br 中的至少一种。聚阴离子型化合物例如是 NaFePO_4 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{NaM}'\text{PO}_4\text{F}$ (M' 为 V、Fe、Mn 及 Ni 中的一种或几种) 及 $\text{Na}_3(\text{VO}_y)_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2y}$ ($0 \leq y \leq 1$) 中的至少一种。普鲁士蓝类化合物可以是具有钠离子、过渡金属离子及氰根离子 (CN^-) 的一类化合物。过渡金属可以是 Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr 及 Ce 中的至少一种。普鲁士蓝类化合物例如为 $\text{Na}_a\text{Me}_b\text{Me}'_c(\text{CN})_6$ ，其中 Me 及 Me' 各自独立地为 Ni、Cu、Fe、Mn、Co 及 Zn 中的至少一种， $0 < a \leq 2$ ， $0 < b < 1$ ， $0 < c < 1$ 。这些材料均可以通过商业途径获得。

上述各材料的改性化合物可以是对材料进行掺杂改性和/或表面包覆改性。

正极膜层通常更可选地包括粘结剂、导电剂和其他可选助剂。

作为示例，导电剂可以为超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、Super P (SP)、石墨烯及碳纳米纤维中一种或几种。

作为示例，粘结剂可以为丁苯橡胶 (SBR)、水性丙烯酸树脂 (water-based acrylic resin)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 (EVA)、聚丙烯酸 (PAA)、羧甲基纤维素 (CMC)、聚乙烯醇 (PVA) 及聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 中的一种或几种。

作为示例，其他可选助剂可以是增稠及分散剂（例如羧甲基纤维素钠 CMC-Na）、PTC 热敏电阻材料。

与负极活性材料相似，钠金属容易嵌入上述正极活性材料或者在上述正极活性材料行沉积或嵌入，同时也容易从上述正极活性材料上脱嵌或者剥离，电池进行充放循环时，活性材料的结构变化小，有利于延长电池的使用寿命。此外，过渡金属氧化物合成方便，能量密度高；普鲁士蓝类似物以及聚阴离子均具有较好的正极稳定性。

根据本申请的一些实施例，正极的膜片电阻大于或等于 0.1Ω ，且小于或等于 50Ω ；可选地，正极的膜片电阻大于或等于 0.1Ω ，且小于或等于 10Ω 。

膜片电阻可以通过任意公知的方式进行测量，例如单探针法、四探针法、直流两探针法，探针与正极极片的接触面积设置为 $49\pi\text{mm}^2$ 。本实施例，采用日置 BT23562 型内阻测试仪测试正极极片的膜片电阻 R ，将正极极片的上下侧夹持于该测试仪的两个导电端子之间，并施加压力以固定，导电端子的直径为 14mm ，施加压力为 $15\text{MPa}\sim 27\text{MPa}$ ，即测得正极极片的膜片电阻。

膜片电阻的大小一定程度上会影响钠离子-溶剂配合物去溶剂化过程，膜片电阻小时电极极化小，低温下的浓差极化小，能够促进去溶剂化。设置正极极片的膜片电阻在该阻值范围内，进一步优化了去溶剂化过程的效果，更有利于提高钠二次电池的低温性能。

钠二次电池还包括隔离膜，隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，作为绝缘层可以有效防止正极极片和负极极片相接触而导致内部短路，同时使钠离子通过。隔离膜的性能决定着钠二次电池的界面结构、内阻等，直接影响着此电池的机械强度以及安全性能。

隔离膜的材料的具体种类不做限制，可以采用本领域已知的能够用于钠二次电池隔离膜的材料，本领域技术人员可以根据需求进行选择。作为示例，隔离膜的材料可以包括，但不限于，聚烯烃、含氟聚合物、纤维素、玻璃纤维中的一种或几种。聚烯烃可以包括，但不限于聚丙烯、聚乙烯中的一种或几种。这些材料均可以通过商业途径获得。

在一些实施方式中，在一些实施方式中，隔离膜包括基膜以及位于基膜一侧/两侧的涂层，涂层包括填料。填料可以包含无机材料、聚合物粘接

剂、分散剂，无机材料包括勃母石、二氧化硅中的一种或多种，聚合物粘接剂材料包括 PVDF(聚偏二氟乙烯)、聚苯乙烯-丙烯酸酯中的一种或多种；分散剂材料包括聚乙烯醇等。通过在隔离膜一侧/两侧设置涂层，能够改善调控隔离膜的性能。可以通过调控填料的类型，调控隔离膜的性能。例如，可以添加具有隔热耐热性的填料，来提高隔离膜的耐热性。基膜的材料的具体种类不做限制，可以包括，但不限于，聚乙烯、聚丙烯以及玻璃纤维中的一种或几种。这些材料均可以通过商业途径获得。

本申请实施例对钠二次电池的形狀没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形狀。如图 1 是作为一个示例的方形结构的钠二次电池 100，图 1 为本申请钠二次电池 100 一些实施例的结构示意图。

在一些实施方式中，本申请的钠二次电池 100 包括箱体 10 和电池单体 20，电池单体 20 容纳于箱体 10 内，请参照图 2，图 2 为本申请钠二次电池 100 一些实施例的分解结构示意图。箱体 10 用于为电池单体 20 提供容纳空间，箱体 10 可以采用多种结构。在一些实施例中，箱体 10 可以包括第一部分 11 和第二部分 12，第一部分 11 与第二部分 12 相互盖合，第一部分 11 和第二部分 12 共同限定出用于容纳电池单体 20 的容纳空间。第二部分 12 可以为一端开口的空心结构，第一部分 11 可以为板状结构，第一部分 11 盖合于第二部分 12 的开口侧，以使第一部分 11 与第二部分 12 共同限定出容纳空间；第一部分 11 和第二部分 12 也可以是均为一侧开口的空心结构，第一部分 11 的开口侧盖合于第二部分 12 的开口侧。当然，第一部分 11 和第二部分 12 形成的箱体 10 可以是多种形状，比如，圆柱体、长方体等。

在钠二次电池 100 中，电池单体 20 可以是多个，多个电池单体 20 之间可串联或并联或混联，混联是指多个电池单体 20 中既有串联又有并联。多个电池单体 20 之间可直接串联或并联或混联在一起，再将多个电池单体 20 构成的整体容纳于箱体 10 内；当然，钠二次电池 100 也可以是多个电池单体 20 先串联或并联或混联组成电池模块形式，多个电池模块再串联或并联或混联形成一个整体，并容纳于箱体 10 内。钠二次电池 100 还可以包括其他结构，例如，该钠二次电池 100 还可以包括汇流部件，用于实现多个电池单体 20 之间的电连接。

其中，每个电池单体 20 可以为钠二次电池。电池单体 20 可呈圆柱体、扁平体、长方体或其它形状等。

电池制作方式包括叠片式和卷绕式，即电池分为叠片电池和卷绕电池两种。叠片电池集流效果均匀，电池内阻较小，比功率大，但为了保证精度，对模具精度要求极高，设备投入高，而且工艺较为复杂，生产效率低下。卷绕电池制作简单，制片、装配过程对设备精度要求一般，生产效率高，成本较低。在性能方面，卷绕电池拥有卓越的高低温性能，充电非常迅速，拥有超长寿命，平稳的高输出电压，结构坚固、抗震性强。

请参照图 3，图 3 为本申请一些实施例的电池单体 20 的分解结构示意图。电池单体 20 是指组成电池的最小单元。如图 3，电池单体 20 包括有端盖 21、壳体 22、电极组件 23 以及其他的功能性部件。

端盖 21 是指盖合于壳体 22 的开口处以将电池单体 20 的内部环境隔绝于外部环境的部件。不限地，端盖 21 的形状可以与壳体 22 的形状相适应以配合壳体 22。可选地，端盖 21 可以由具有一定硬度和强度的材质（如铝合金）制成，这样，端盖 21 在受挤压碰撞时就不易发生形变，使电池单体 20 能够具备更高的结构强度，安全性能也可以有所提高。端盖 21 上可以设置有如电极端子 21a 等的功能性部件。电极端子 21a 可以用于与电极组件 23 电连接，以用于输出或输入电池单体 20 的电。在一些实施例中，端盖 21 上还可以设置有助于在电池单体 20 的内部压力或温度达到阈值时泄放内部压力的泄压机构。端盖 21 的材质也可以是多种的，比如，铜、铁、铝、不锈钢、铝合金、塑胶等，本申请实施例对此不作特殊限制。在一些实施例中，在端盖 21 的内侧还可以设置有绝缘件，绝缘件可以用于隔离壳体 22 内的电连接部件与端盖 21，以降低短路的风险。示例性的，绝缘件可以是塑料、橡胶等。

壳体 22 是用于配合端盖 21 以形成电池单体 20 的内部环境的组件，其中，形成的内部环境可以用于容纳电极组件 23、电解液以及其他部件。壳体 22 和端盖 21 可以是独立的部件，可以于壳体 22 上设置开口，通过在开口处使端盖 21 盖合开口以形成电池单体 20 的内部环境。不限地，也可以使端盖 21 和壳体 22 一体化，具体地，端盖 21 和壳体 22 可以在其他部件入壳前先形成一个共同的连接面，当需要封装壳体 22 的内部时，再使端

盖 21 盖合壳体 22。壳体 22 可以是多种形状和多种尺寸的，例如长方体形、圆柱体形、六棱柱形等。具体地，壳体 22 的形状可以根据电极组件 23 的具体形状和尺寸大小来确定。壳体 22 的材质可以是多种，比如，铜、铁、铝、不锈钢、铝合金、塑胶等，本申请实施例对此不作特殊限制。

电极组件 23 是电池单体 20 中发生电化学反应的部件。壳体 22 内可以包含一个或更多个电极组件 23。电极组件 23 主要由正极片和负极片卷绕或层叠放置形成，并且通常在正极片与负极片之间设有隔膜。正极片和负极片具有活性物质的部分构成电极组件的主体部，正极片和负极片不具有活性物质的部分各自构成极耳 23a。正极极耳和负极极耳可以共同位于主体部的一端或是分别位于主体部的两端。在电池的充放电过程中，正极活性物质和负极活性物质与电解液发生反应，极耳 23a 连接电极端子以形成电流回路。

本申请实施例公开的电解液以及钠二次电池可以用于使用钠二次电池作为电源的用电装置或者使用钠二次电池作为储能元件的各种储能系统。用电装置可以为但不限于手机、平板、笔记本电脑、电动玩具、电动工具、电瓶车、电动汽车、轮船、航天器等等。其中，电动玩具可以包括固定式或移动式的电动玩具，例如，游戏机、电动汽车玩具、电动轮船玩具和电动飞机玩具等等，航天器可以包括飞机、火箭、航天飞机和宇宙飞船等等。

储能系统可以为水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统。

以下实施例为了方便说明，以本申请一实施例的一种用电装置为车辆 1000 为例进行说明。

请参照图 4，图 4 为本申请一些实施例的车辆 1000 的结构示意图。车辆 1000 可以为燃油汽车、燃气汽车或新能源汽车，新能源汽车可以是纯电动汽车、混合动力汽车或增程式汽车等。车辆 1000 的内部设置有钠二次电池 100，钠二次电池 100 可以设置在车辆 1000 的底部或头部或尾部。钠二次电池 100 可以用于车辆 1000 的供电，例如，钠二次电池 100 可以作为车辆 1000 的操作电源。车辆 1000 还可以包括控制器 200 和马达 300，控制器 200 用来控制钠二次电池 100 为马达 300 供电，例如，用于车辆 1000 的启动、导航和行驶时的工作用电需求。

在本申请一些实施例中，钠二次电池 100 不仅可以作为车辆 1000 的操作电源，还可以作为车辆 1000 的驱动电源，代替或部分地代替燃油或天然气为车辆 1000 提供驱动动力。

本申请的钠二次电池的电解液中金属钠盐的钠离子与溶剂形成的钠离子-溶剂配合物的去溶剂化能小于或等于 100 kJ/mol。这样使得在低温时金属钠盐的去溶剂化过程具有低势垒，钠离子与溶剂分子之间具有弱亲和力，改善低温时溶剂化的钠离子去溶剂化困难而导致的电池容量不足的问题，从而使得钠二次电池具有优异的低温性能，也使得上述用电装置和储能系统具有优异的低温性能。

下面结合具体的实施例说明钠二次电池用电解液以及钠二次电池的制备方法以及性能测试结果，本领域的技术人员将理解，本申请中描述的钠二次电池用电解液以及钠二次电池的制备方法仅是示例，其他任何合适的制备方法均在本申请的范围内。

实施例 1

1. 正极极片的制备：

将 10wt% 聚偏氟乙烯粘结剂充分溶解于 N-甲基吡咯烷酮中，加入 10wt% 炭黑导电剂与 80wt% 正极活性材料 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ 制成分散均匀的浆料。将浆料均匀涂敷在铝箔表面，然后转移到真空干燥箱中完全干燥。将得到的极片进行辊压，然后进行冲切，得到正极极片。

2. 负极极片的制备：

将 4wt% 碳纳米管材料和 1.6wt% 聚合物粘结剂羧甲基纤维素钠加到水中搅拌成均匀的浆料，将浆料涂覆在铜箔表面上，然后转移到真空干燥箱中完全干燥，然后进行冲切，得到负极极片。

3. 电解液的制备：

在氩气气氛手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 0.1\text{ppm}$, $\text{O}_2 < 0.1\text{ppm}$)，将钠盐六氟磷酸钠 NaPF_6 溶解于二乙二醇二甲醚 DEGDME (第一溶剂) 和四氢呋喃 THF (第二溶剂) 中，搅拌均匀，得到钠盐浓度 0.5mol/L 的电解液，即实施例 1 的电解液。

4. 隔离膜：

以聚丙烯膜作为隔离膜。

5. 钠二次电池的制备:

将上述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好,使隔离膜处于正、负极极片之间,起到隔离的作用,加入上述电解液组装成叠片电池。

除电解液配方不同以外,实施例 2-18、对比例 1-3 的其他步骤与实施例 1 相同。

实施例 19-20

除负极极片的制备不同以外,其他步骤与实施例 1 相同。

实施例 19 负极极片的制备:

将 90wt%硬碳、5wt%乙炔黑、4%粘结剂苯乙烯-丁二烯橡胶和 1wt%粘结剂羧甲基纤维素钠加到水中搅拌成均匀的浆料,将浆料涂覆在铜箔表面上,然后转移到真空干燥箱中完全干燥,然后进行冲切,得到负极极片。

实施例 20 负极极片的制备:

将实施例 19 中的硬碳更换为软碳,其他步骤与实施例 19 相同。

性能测试方法

1. 库伦效率:

将制得的钠二次电池在 0°C 下以 1/3C 的恒定电流充电至 3.7V,之后以 3.7V 恒压充电至电流降到 0.05C,得到首次充电容量(Cc1);再以 1/3C 的恒定电流放电至 1.5V,得到首次放电容量(Cd1),并按照下式计算钠二次电池库伦效率。

钠二次电池库伦效率=首次放电容量(Cd1)/首次充电容量(Cc1)。

2. 容量保持率:

将钠二次电池在 0°C 下以 1C 的恒定电流充电至 3.7V,之后以 3.7V 恒压充电至电流降到 0.05C,再以 1C 的恒定电流放电至 1.5V,得到首圈放电容量(Cd1);如此反复充放电至第 n 圈,得钠二次电池循环 n 圈后的放电容量,记为 Cdn,并按照下式计算钠二次电池容量保持率:

容量保持率=循环 n 圈后的放电容量(Cdn)/首圈放电容量(Cd1)。

3. DCR (Directive Current Resistance, 直流电阻):

DCR 是指电流在电芯内部受到的阻力,电池在放电过程结束后,由于极化的存在,电池电压会出现反弹的现象。直流阻抗技术就是利用电池在间歇放电过程中,放电结束前一瞬间的电压与放电结束稳定后的电压差来

计算电池内阻的。

将钠二次电池在 0°C 下以 1C 的恒定电流充电至 3.7V，之后以 3.7V 恒压充电至电流降到 0.05C，再以 1C 的恒定电流放电至 1.5V，后搁置 5min（稳定时间），继续下一个循环，每个循环记录放电中止前的电池电压和电池电压稳定后的电池电压，然后利用以下公式计算直流阻抗 $R = \Delta U / I$ （其中： ΔU 为电压差， R 为直流电阻， I 为放电电流）。

4. 钠枝晶：

将上述循环 100 圈后的钠二次电池在氩气气氛手套箱（ $H_2O < 0.1\text{ppm}$ ， $O_2 < 0.1\text{ppm}$ ）进行拆解，目视观察负极极片表面形貌，确定是否有钠枝晶生成。负极极片无白点判定为钠枝晶情况无、负极极片有零星白点判定为钠枝晶情况轻微、负极极片有密密麻麻白点判定为钠枝晶情况严重。

各实施例和各对比例的成分及性能测试结果请参考表 1。

5. 去溶剂化能

利用 Vmp3 电化学工作站，分别对各实施例和各对比例中的钠二次电池进行交流阻抗测试，得到 $Na^+-(\text{溶剂})_x$ 配合物去溶剂化过程的阻抗谱。根据阿仑尼乌斯方程可获得各实施例和各对比例中 $Na^+-(\text{溶剂})_x$ 配合物的去溶剂化能。

表 1：各实施例和各对比例的成分及性能测试结果

样品编号	钠盐	钠盐浓度 /mol/L	第一溶剂/ 第二溶剂	V1:V2	负极活性材料	库伦效率/%	容量保持率/%	DCR /mΩ	钠枝晶	去溶剂化能 /kJ/mol
实施例 1	NaPF ₆	0.5	DEGDME/THF	3:1	/	96.1	91.3	2508	无	59
实施例 2	NaPF ₆	0.1	DEGDME/THF	3:1	/	86.2	83.3	3679	无	91
实施例 3	NaPF ₆	0.2	DEGDME/THF	3:1	/	88.5	86.1	3311	无	83
实施例 4	NaPF ₆	0.8	DEGDME/THF	3:1	/	95.4	90.5	2686	无	61
实施例 5	NaPF ₆	1.2	DEGDME/THF	3:1	/	91.6	86.5	2985	无	73
实施例 6	NaPF ₆	0.5	DEGDME/THF	1:1	/	92.2	87.4	3007	无	71
实施例 7	NaPF ₆	0.5	DEGDME/THF	1.5:1	/	94.3	88.8	2940	无	65
实施例 8	NaPF ₆	0.5	DEGDME/THF	5:1	/	92.7	87.8	2978	无	70
实施例 9	NaPF ₆	0.5	DEGDME/THF	10:1	/	85.6	82.1	3996	无	93
实施例 10	NaDFOB	0.5	DEGDME/THF	3:1	/	92.1	87.0	3508	无	72
实施例 11	NaFSI	0.5	DEGDME/THF	3:1	/	93.4	87.9	3276	无	68
实施例 12	NaOTf	0.5	DEGDME/THF	3:1	/	95.5	90.9	2593	无	61
实施例 13	NaTFSI	0.5	DEGDME/THF	3:1	/	92.6	87.6	3461	无	70
实施例 14	NaPF ₆	0.5	DEGDME/DOL	3:1	/	94.0	88.3	2970	无	66
实施例 15	NaPF ₆	0.5	DME/THF	3:1	/	92.9	88.0	2966	无	69
实施例 16	NaPF ₆	0.5	DME/DOL	3:1	/	91.3	86.2	3300	无	74
实施例 17	NaPF ₆	0.5	TEGDME/THF	3:1	/	95.2	90.1	2693	无	62
实施例 18	NaPF ₆	0.5	TEGDME/DOL	3:1	/	93.2	87.5	3489	无	68
实施例 19	NaPF ₆	0.5	TEGDME/DOL	3:1	硬碳	85.6	88.5	3436	无	93
实施例 20	NaPF ₆	0.5	TEGDME/DOL	3:1	软碳	83.8	86.1	3573	无	98
对比例 1	NaPF ₆	1.5	DEGDME/THF	3:1	/	82.3	79.3	4565	轻微	124
对比例 2	NaPF ₆	0.5	DEGDME	/	/	81.2	73.5	5623	严重	151
对比例 3	NaPF ₆	0.5	THF	/	/	81.7	77.7	5168	严重	146

注：V1:V2 为第一溶剂与第二溶剂的体积比；库伦效率/%为电池循环 100 圈后的；DCR 为电池循环 100 圈后的，去溶剂化能为 Na⁺-(溶剂)_x 配合物的。

结果分析

1. 将实施例 1-20 与对比例 1-3 进行对比, 可以看出, 实施例 1-20 中 $\text{Na}^+(\text{溶剂})_x$ 配合物的去溶剂化能均小于 100 KJ/mol, 其库伦效率以及循环 100 圈后的容量保持率高均较对比例 1-3 高, 循环 100 圈后电池 DCR 均较对比例 1-3 低, 且无钠枝晶, 具有更好的低温性能。而对比例 1-3 的去溶剂化能大于 100 KJ/mol, 其低温性能明显低于实施例 1-20, 由此可以看出去溶剂化能小于或等于 100 KJ/mol 能有效提升钠二次电池的低温性能。

2. 将实施例 1-20、对比例 1 与对比例 2-3 进行对比, 可以看出, 因为实施例 1-20 以及对比例 1 中的溶剂为第一溶剂和第二溶剂的组合, 因此其库伦效率以及循环 100 圈后的容量保持率高均较对比例 2-3 高, 循环 100 圈后电池 DCR 均较对比例 2-3 低, 除了对比例 1 有轻微的枝晶外, 实施例 1-20 均没有枝晶。此外, 从对比例 2、对比例 3 和实施例 1 可以看出, 单独使用 DEGDME 的对比例 2 和单独使用 THF 的对比例 3 的 $\text{Na}^+(\text{溶剂})_x$ 配合物的去溶剂化能均大于 100 KJ/mol, 而将 DEGDME 和 THF 组合使用的实施例 1, 去溶剂化能则降低到 100 KJ/mol 以下, 实施例 1 的电池低温性能明显优于对比例 2 和对比例 3。证明了第一溶剂和第二溶剂的组合可以提高电池的低温性能。

3. 将实施例 1-5 以及对比例 1 对比, 可以看出, 当钠盐浓度在 0.1-1.2 mol/L 之间时, 库伦效率和循环 100 圈后的容量保持率较高, 且无钠枝晶, 具有较好的电池性能。尤其是当钠盐浓度在 0.2-0.8mol/L 时, 电池性能进一步提升。但是对于钠盐浓度超过 0.1-1.2mol/L 的对比例 1, 虽然溶剂包括第一溶剂和第二溶剂, 但是由于钠盐浓度过高, $\text{Na}^+(\text{溶剂})_x$ 配合物的去溶剂化能大于 100 KJ/mol, 出现了轻微的枝晶, 电池性能不如实施例 1-5, 证明了使用 0.1-1.2mol/L 钠盐浓度的电解液, 可以提高电池的低温性能。

4. 将实施例 1 以及实施例 6-9 进行对比, 可以发现当第一溶剂和第二溶剂的体积比为 1:1-10:1 时, 均有较高的库伦效率以及循环 100 圈后的容量保持率, 均有较低的电池 DCR, 且均无钠枝晶, 有优异的低温性能。尤其是当第一溶剂和第二溶剂的体积比为 1.5:1-5:1 时, 循环 100 圈后电池 DCR 均在 3000mΩ 以下。

5. 将实施例 1 以及实施例 10-13 进行对比, 可以发现钠盐的种类不同

时，电池的低温性能也有所差异，性能最好的为实施例 1 的 NaPF_6 ，其次依次为 NaOTf 、 NaFSI 、 NaTFSI 以及 NaDFOB 。

6. 将实施例 1 以及实施例 14-18 进行对比，可以看到，第一溶剂和第二溶剂的种类对于电池的低温性能也有影响。在表 1 中的实施例中，对于第一溶剂来说，使用 DEGDME 的样品实施例 1 的性能最为优异，TEGDME 和 DME 次之，对于第二溶剂来说，使用 THF 的样品实施例 1 比使用 DOL 的样品的性能更为优异。

7. 对比实施例 18-20 可以得知，无论是负极无活性材料的“无负极钠电池”还是负极有活性材料的传统钠电池都具有优异的低温性能。此外，无负极活性材料的样品实施例 18 的性能要优于具有负极活性材料的实施例 19 和 20，且负极活性材料为硬碳的样品实施例 19 的性能要优于负极活性材料为软碳的样品实施例 20。

综上所述，本申请提供了一种钠二次电池用电解液、钠二次电池及用电装置。其中，钠二次电池用电解液包括：包括金属钠盐以及溶剂；其中，金属钠盐的钠离子与溶剂形成的钠离子-溶剂配合物的去溶剂化能小于或等于 100 kJ/mol 。通过上述方式，能够提升钠二次电池在低温下的反应动力学，提升钠二次电池的低温性能。

最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本申请的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本申请进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例技术方案的范围，其均应涵盖在本申请的权利要求和说明书的范围当中。尤其是，只要不存在结构冲突，各个实施例中所提到的各项技术特征均可以任意方式组合起来。本申请并不局限于文中公开的特定实施例，而是包括落入权利要求的范围内的所有技术方案。

权 利 要 求 书

- 1、一种钠二次电池用电解液，其特征在于，
包括金属钠盐以及溶剂；
其中，所述金属钠盐的钠离子与所述溶剂形成的钠离子-溶剂配合物的去溶剂化能小于或等于 100 kJ/mol。
- 2、根据权利要求 1 所述的钠二次电池用电解液，其特征在于，
所述金属钠盐的摩尔浓度为 0.1-1.2mol/L。
- 3、根据权利要求 2 所述的钠二次电池用电解液，其特征在于，
所述金属钠盐的摩尔浓度为 0.2-0.8mol/L。
- 4、根据权利要求 1 所述的钠二次电池用电解液，其特征在于，
所述溶剂包括第一溶剂和第二溶剂；
所述第一溶剂包括链状醚类溶剂；
所述第二溶剂包括二乙醚、环状醚类中的一种或多种。
- 5、根据权利要求 4 所述的钠二次电池用电解液，其特征在于，
所述第一溶剂包括乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二丙基醚以及二丁醚中的一种或多种；
和/或
所述第二溶剂包括二乙醚、1,3-二氧戊环、四氢呋喃以及甲基四氢呋喃中的一种或多种。
- 6、根据权利要求 4 所述的钠二次电池用电解液，其特征在于，
所述第一溶剂与所述第二溶剂的体积比大于或等于 1:1，且小于或等于 10:1。
- 7、根据权利要求 6 所述的钠二次电池用电解液，其特征在于，
所述第一溶剂与所述第二溶剂的体积比大于或等于 1.5:1，且小于或等于 5:1。
- 8、根据权利要求 1-7 任一项所述的钠二次电池用电解液，其特征在于，
所述金属钠盐包括六氟磷酸钠、二氟草酸硼酸钠、四氟硼酸钠、双草酸硼酸钠、高氯酸钠、六氟砷酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠、三氟甲基磺酸钠以及双(三氟甲基磺酰)亚胺钠中的一种或多种。
- 9、一种钠二次电池，其特征在于，包括如权利要求 1-8 任一项所述的

钠二次电池用电解液。

10、根据权利要求 9 所述的钠二次电池，其特征在于，
所述电池为无负极钠二次电池。

11、根据权利要求 9 所述的钠二次电池，其特征在于，
所述电池包括负极，所述负极包括负极集流体和负极活性材料；
所述负极活性材料包括硅基材料、硅碳材料、碳材料、硒基材料中的一种或多种。

12、根据权利要求 9-11 任一项所述的钠二次电池，其特征在于，
所述电池包括正极，所述正极包括正极集流体以及正极活性材料；
所述正极活性材料包括过渡金属氧化物、聚阴离子化合物以及普鲁士蓝类似物中的一种或多种。

13、根据权利要求 12 所述的钠二次电池，其特征在于，
所述正极的膜片电阻为 0.1Ω - 50Ω 。

14、根据权利要求 13 所述的钠二次电池，其特征在于，
所述正极的膜片电阻为 0.1Ω - 10Ω 。

15、一种用电装置，其特征在于，包括如权利要求 9-14 任一项所述的钠二次电池。

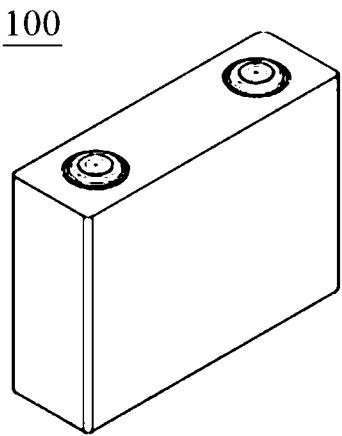


图 1

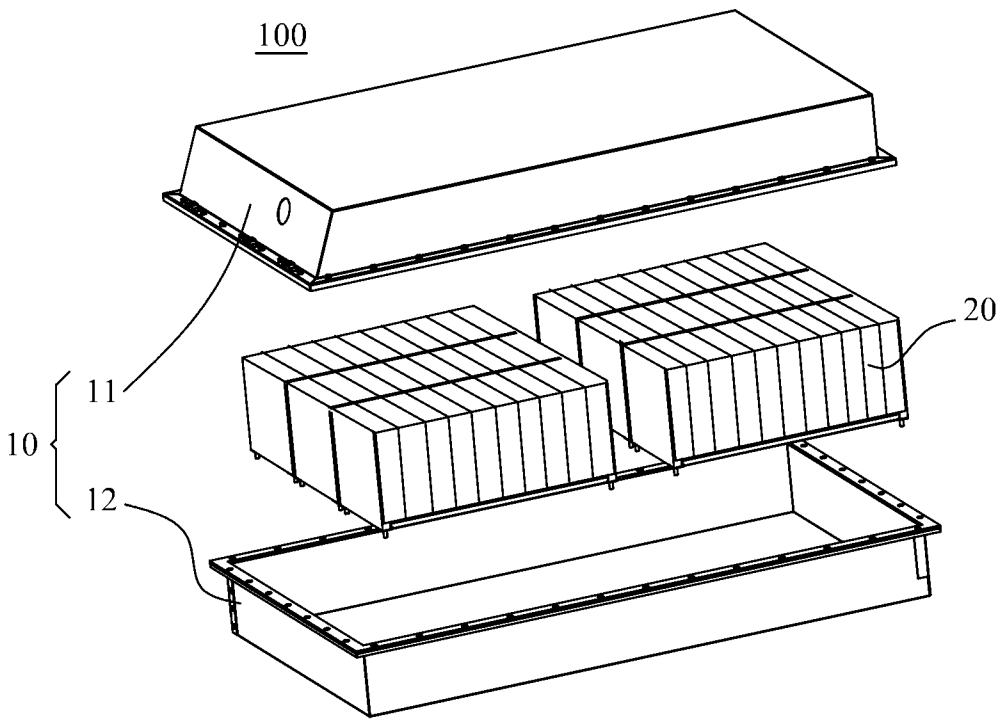


图 2

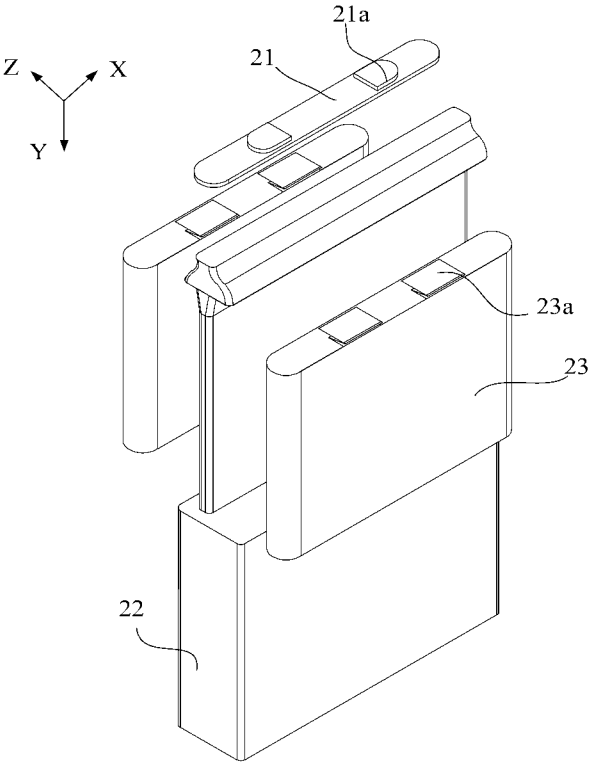


图 3

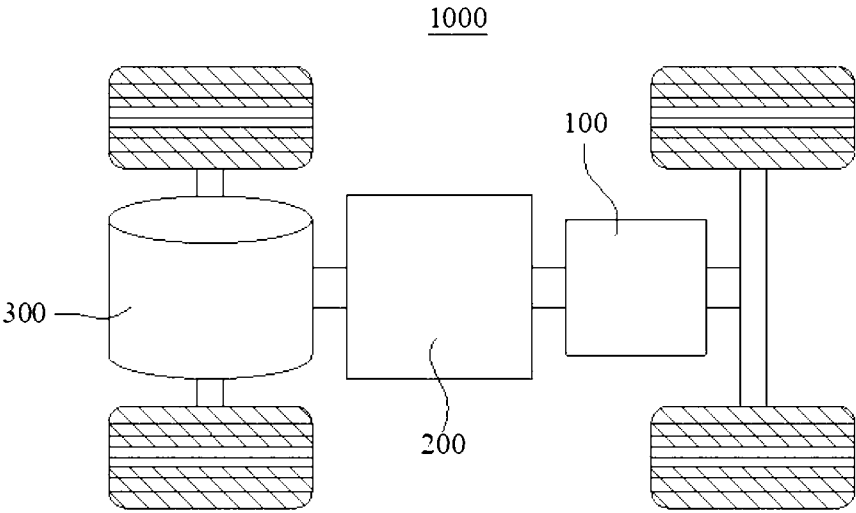


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/118202

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0569(2010.01)i; H01M10/0568(2010.01)i; H01M10/054(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)

CNABS, CNTXT, DWPI, ENTXT, ENTXTC, VEN, WPABS, WPABSC, 中国期刊网全文数据库, CJFD, ISI, STN: 钠二次电池, 电解液, 用电装置, 金属钠盐, 溶剂, 低温, 醚, 环状醚, 正极, 负极, sodium secondary battery, electric device, electrolyte, metal sodium salt, solvent, low temperature, ether, cyclic ether, positive electrode, negative electrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115799645 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 14 March 2023 (2023-03-14) claims 1-15	1-15
X	CN 114937809 A (ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE OF EAST INNER MONGOLIA ELECTRIC POWER COMPANY LIMITED et al.) 23 August 2022 (2022-08-23) description, paragraphs 3 and 5-10	1-9, 11-15
Y	CN 114937809 A (ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE OF EAST INNER MONGOLIA ELECTRIC POWER COMPANY LIMITED et al.) 23 August 2022 (2022-08-23) description, paragraphs 3 and 5-10	10, 12-15
Y	CN 114464873 A (NANJING UNIVERSITY) 10 May 2022 (2022-05-10) description, paragraph 3	10, 12-15
X	CN 114156539 A (SOUTH CHINA NORMAL UNIVERSITY) 08 March 2022 (2022-03-08) description, paragraphs 20, 29-33, 81-82, and 84	1-3, 8-9, 11-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

03 November 2023

Date of mailing of the international search report

13 November 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/118202**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 114156539 A (SOUTH CHINA NORMAL UNIVERSITY) 08 March 2022 (2022-03-08) description, paragraphs 20, 29-33, 81-82, and 84	10, 12-15
X	CN 113013492 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 22 June 2021 (2021-06-22) description, paragraphs 7-20, and embodiments 1-2 and 5-6	1-9, 11-15
Y	CN 113013492 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 22 June 2021 (2021-06-22) description, paragraphs 7-20, and embodiments 1-2 and 5-6	10, 12-15
X	CN 113809398 A (DONGGUAN CHAM BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 December 2021 (2021-12-17) description, paragraphs 17-24, 30-32, and 108-110	1-3, 8-9, 11-15
X	CN 115692844 A (SOUTH CHINA NORMAL UNIVERSITY) 03 February 2023 (2023-02-03) description, paragraphs 12, 17-18, and 25-26, and embodiment 1	1-3, 8-9, 11-15
X	JP 2014225393 A (PANASONIC CORP.) 04 December 2014 (2014-12-04) description, paragraphs 25-31, 35-38, 40-42, and 45	1-5, 8-9, 11-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/118202

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	115799645	A	14 March 2023	None	
CN	114937809	A	23 August 2022	None	
CN	114464873	A	10 May 2022	None	
CN	114156539	A	08 March 2022	None	
CN	113013492	A	22 June 2021	CN 113013492	B 12 May 2023
CN	113809398	A	17 December 2021	None	
CN	115692844	A	03 February 2023	None	
JP	2014225393	A	04 December 2014	None	

A. 主题的分类		
H01M10/0569(2010.01)i; H01M10/0568(2010.01)i; H01M10/054(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)		
IPC: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))		
CNABS,CNXTXT,DWPI,ENTXT,ENTXTC,VEN,WPABS,WPABSC,中国期刊网全文数据库,ISI,STN:钠二次电池、电解液、用电装置、金属钠盐、溶剂、低温、醚、环状醚、正极、负极、sodium secondary battery、electric device、electrolyte、metal sodium salt、solvent、low temperature、ether、cyclic ether、positive electrode、negative electrode		
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
PX	CN 115799645 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2023年3月14日 (2023 - 03 - 14) 权利要求1-15	1-15
X	CN 114937809 A (国网内蒙古东部电力有限公司电力科学研究院等) 2022年8月23日 (2022 - 08 - 23) 说明书第3、5-10段	1-9、11-15
Y	CN 114937809 A (国网内蒙古东部电力有限公司电力科学研究院等) 2022年8月23日 (2022 - 08 - 23) 说明书第3、5-10段	10、12-15
Y	CN 114464873 A (南京大学) 2022年5月10日 (2022 - 05 - 10) 说明书第3段	10、12-15
X	CN 114156539 A (华南师范大学) 2022年3月8日 (2022 - 03 - 08) 说明书第20、29-33、81-82、84段	1-3、8-9、11-15
Y	CN 114156539 A (华南师范大学) 2022年3月8日 (2022 - 03 - 08) 说明书第20、29-33、81-82、84段	10、12-15
☒ 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 “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		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2023年11月3日		2023年11月13日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
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		李洁
		电话号码 (+86) 010-53962271

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 113013492 A (武汉理工大学) 2021年6月22日 (2021 - 06 - 22) 说明书第7-20段，实施例1-2、5-6	1-9、11-15
Y	CN 113013492 A (武汉理工大学) 2021年6月22日 (2021 - 06 - 22) 说明书第7-20段，实施例1-2、5-6	10、12-15
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17-24、30-32、108-110段	1-3、8-9、11-15
X	CN 115692844 A (华南师范大学) 2023年2月3日 (2023 - 02 - 03) 说明书第12、17-18、25-26段，实施例1	1-3、8-9、11-15
X	JP 2014225393 A (PANASONIC CORP.) 2014年12月4日 (2014 - 12 - 04) 说明书第25-31、35-38、40-42、45段	1-5、8-9、11-15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/118202

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	115799645	A	2023年3月14日	无	
CN	114937809	A	2022年8月23日	无	
CN	114464873	A	2022年5月10日	无	
CN	114156539	A	2022年3月8日	无	
CN	113013492	A	2021年6月22日	CN 113013492	B 2023年5月12日
CN	113809398	A	2021年12月17日	无	
CN	115692844	A	2023年2月3日	无	
JP	2014225393	A	2014年12月4日	无	