(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 10 月 3 日 (03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/197667 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/084866

(22) 国际申请日: 2023 年 3 月 29 日 (29.03.2023)

(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: 官英杰 **(GUAN, Yingjie)**; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 秦猛 **(QIN, Meng)**; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 赵玉珍 **(ZHAO, Yuzhen)**; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 温严 **(WEN, Yan)**; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 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: 北京市汉坤律师事务所 **(BEIJING HAN KUN LAW OFFICES)**; 中国北京市东城区东长安街1号东方广场C1座9层, Beijing 100738 (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, SECONDARY BATTERY, AND ELECTRICAL APPARATUS

(54) 发明名称: 电解液、二次电池和用电装置

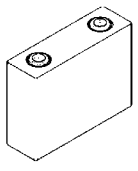


图 1

(57) Abstract: The present application provides an electrolyte, a secondary battery and an electrical apparatus. The electrolyte contains a sodium salt and metal ions having ionic radii greater than that of a sodium ion. The electrolyte can effectively inhibit sodium dendrites, helping to improve the cycle performance and the high-temperature storage performance of batteries.

(57) 摘要: 本申请提供了一种电解液、二次电池和用电装置。该电解液包括钠盐和离子半径大于钠离子的金属离子。该电解液能够有效地抑制钠枝晶，有利于提升电池的循环性能和高温存储性能。

WO 2024/197667 A1

电解液、二次电池和用电装置

技术领域

本申请涉及二次电池技术领域，尤其涉及一种电解液、二次电池和用电装置。

背景技术

近年来，二次电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。

电解液的性能对二次电池的性能有关键性影响。目前，电解液存在诸多缺陷，无法满足新一代电化学体系的应用需要。

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电解液，该电解液能够有效地抑制钠枝晶，有利于提升电池的循环性能和高温存储性能。

本申请的第一方面，提供了一种用于钠二次电池的电解液，所述电解液包括钠盐和离子半径大于钠离子的金属离子。

金属离子的离子半径大于钠离子的离子半径，一方面，可以对钠离子形成空间位阻效应，避免钠枝晶的生长。另一方面，金属离子能够形成电荷屏蔽作用，改善钠离子沉积的电流密度，促使钠离子均匀沉积，且与空间位阻效应形成协同作用，抑制钠枝晶的生长，避免电池内部短路，提升电池的循环性能和高温存储性能。

在任意实施方式中，所述金属离子包括 K^+、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}中的一种或多种，可选地包括 K^+。

上述金属离子均满足其离子半径大于钠离子的离子半径，可有效地抑制钠枝晶的生长，提升电池的循环性能和高温存储性能。并

且，以上述金属离子还原态作为电极，其标准电极电势低于钠的标准电极电势，使得在电池的充电过程中，金属离子不被还原成金属原子进行沉积，避免或减少对钠离子沉积的影响。

在任意实施方式中，所述电解液包括 PF_6^-、NO_3^-、ClO_3^-中的一种或多种。

在任意实施方式中，所述电解液包括六氟磷酸钾、六氟磷酸钙、六氟磷酸锶、六氟磷酸钡、硝酸钾、硝酸钙、硝酸锶、硝酸钡、高氯酸钾、高氯酸钙、高氯酸锶、高氯酸钡中的一种或多种，可选地包括六氟磷酸钾、硝酸钾、六氟磷酸钙中的一种或多种。

上述物质不仅具有位阻效应和电荷屏蔽作用，还能与电解液中的钠盐兼容，避免或减少上述物质的加入所带来的负面影响。

在任意实施方式中，所述金属离子在所述电解液中的浓度为 0.005 mol/L~0.3 mol/L，可选为 0.01 mol/L~0.1 mol/L。

控制金属离子在电解液中具有合适的浓度，既能避免或较少金属离子浓度过小导致其无法充分发挥作用，又能避免或减少金属离子浓度过大影响钠离子的沉积，导致电池极化增大，不利于电池性能的改进。合适浓度的金属离子有利于钠离子的均匀沉积。进一步控制金属离子在电解液中的浓度为 0.01 mol/L~0.1 mol/L，有利于进一步大幅提升电池的高温存储性能。

在任意实施方式中，所述钠盐包括氯化钠、溴化钠、硝酸钠、高氯酸钠、六氟磷酸钠、乙酸钠、三氟乙酸钠、三氟甲基磺酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠、双(三氟甲基磺酰)亚胺钠、四氟硼酸钠、四苯硼酸钠中的一种或多种，可选地包含六氟磷酸钠、高氯酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠、双(三氟甲基磺酰)亚胺钠、四氟硼酸钠中的一种或多种。

包括上述钠盐的电解液均具有优异的电池循环性能和高温存储性能。

在任意实施方式中，所述钠盐在所述电解液中的浓度为 0.1 mol/L~1.8 mol/L，可选为 0.5 mol/L~1.5 mol/L。

控制钠盐在电解液中具有合适的浓度，一方面，避免或减少钠盐浓度过低导致电解液中解离的钠离子浓度过低，从而造成钠离子的

传导率下降；另一方面，避免或减少钠盐浓度过高导致电解液粘度的升高，进而导致钠离子传导速率的下降。合适浓度的钠盐有利于钠离子传导率的提升。进一步控制钠盐在电解液中的浓度为 0.5 mol/L~1.5 mol/L，有利于进一步大幅提升电池的循环性能和高温存储性能。

在任意实施方式中，所述电解液还包括醚类溶剂，所述醚类溶剂包括乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃和1,3-二氧五环中的一种或多种，可选地包括乙二醇二乙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二乙二醇二丁醚中的一种或多种。

上述醚类溶剂具有优异的抗还原性能，可以有效地减少钠金属与溶剂发生副反应，进一步提升电池的高温存储性能。

在任意实施方式中，所述醚类溶剂包括乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃和 1,3-二氧五环中的至少两种，可选地包括乙二醇二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚和四乙二醇二甲醚中的至少两种。

醚类溶剂包括上述乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃和 1,3-二氧五环中的至少两种，有利于进一步大幅提升电池的循环性能和高温存储性能。

在任意实施方式中，所述电解液还包括氟醚化合物，所述氟醚化合物包括 1,1,2,2-四氟乙基 2,2,3,3-四氟丙醚（TTE）、双(2,2,2-三氟乙基)醚、1,1,2,2-四氟乙基甲基醚（TME）、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚（TFTFE）、三(三氟乙氧基)甲烷（TFEO）、甲基九氟丁醚（MFE）、1,1,1,3,3,3-六氟异丙基甲基醚（HFPM）、1H,1H,5H-八氟戊基-1,1,2,2-四氟乙醚（OFE）中的一种或多种，可选地包括 1,1,2,2-四氟乙基 2,2,3,3-四氟丙醚、双(2,2,2-三氟乙基)醚中

的一种或多种。

上述氟醚化合物属于惰性氟醚化合物，在钠离子溶剂化结构的最外层，且上述氟醚化合物具有较低的反应活性，不易与钠金属进行反应，进而提升电解液与钠金属的界面稳定性，提升电池的循环性能和高温存储性能。

在任意实施方式中，基于所述醚类溶剂和所述氟醚化合物的总质量计，所述氟醚化合物的质量含量为2%~30%，可选为5%~20%。

控制氟醚化合物的质量含量在合适的范围内，有利于提升电池的循环性能和高温存储性能。进一步控制氟醚化合物的质量含量为5%~20%，有利于进一步大幅提升电池的循环性能和高温存储性能。

在任意实施方式中，所述钠盐包括六氟磷酸钠，所述金属离子包括 K^+，所述醚类溶剂包括乙二醇二甲醚，所述氟醚化合物包括1,1,2,2-四氟乙基 2,2,3,3-四氟丙醚。

上述包含钠盐、金属离子、醚类溶剂和氟醚化合物的电解液，有利于提高电池的循环性能和高温存储性能，改善电池的性能。

本申请的第二方面提供一种二次电池，包括第一方面的电解液。

在任意实施方式中，所述二次电池是无负极钠二次电池。

无负极钠二次电池具有高能量密度。

在任意实施方式中，所述二次电池还包括负极极片，所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面的底涂层，所述底涂层包括碳纳米管、石墨、石墨烯、银复合碳纳米颗粒、锡复合碳纳米颗粒中的一种或多种。

上述底涂层不仅具有优异的导电性，还有利于金属离子在集流体表面的均匀沉积，提升电池的库伦效率和循环性能。

在任意实施方式中，所述底涂层的面密度为 0.5 g/m^2~35 g/m^2。

面密度为 0.5 g/m^2~35 g/m^2 的底涂层有利于无负极二次电池中成核位点的均匀分布，促进金属的均匀沉积，同时也不影响电子的传输行为。

在任意实施方式中，所述底涂层的厚度为 0.2 μm~50 μm。

控制底涂层的厚度为 0.2 μm~50 μm，可以为无负极二次电池提

供足够多的成核位点有利于金属离子的均匀沉积，抑制枝晶。

本申请的第三方面提供一种用电装置，包括本申请第二方面的二次电池。

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；

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 盖板。

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的电解液、二次电池和用电装置的实施方式。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 2-5。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，优选是顺序进行的。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）。

电池中枝晶的生长不仅容易引起安全隐患，也会严重影响电池的性能。以钠电池为例，通常，电流分布不均匀会导致钠枝晶的生

长，电解液不具有机械强度，无法阻挡钠枝晶的生长。因此，我们需要设计一种新的电解液，以满足新一代电化学的需求。

[电解液]

基于此，本申请提出了一种用于钠二次电池的电解液，电解液包括钠盐和离子半径大于钠离子的金属离子。

在本文中，术语“钠盐”是指由钠离子和阴离子组成、在室温或室温附近温度条件下呈现液态的盐。室温是指 25℃±5℃。包括但不限于高氯酸钠、六氟磷酸钠、乙酸钠、三氟乙酸钠、三氟甲基磺酸钠中的一种或多种。

在本文中，术语“离子半径”是指核到最外层电子的平均距离。离子半径一般随原子序数的递增而增大。

金属离子的离子半径大于钠离子的离子半径，一方面，可以对钠离子形成空间位阻效应，避免钠枝晶的生长。另一方面，金属离子能够形成电荷屏蔽作用，改善钠离子沉积的电流密度，促使钠离子均匀沉积，且与空间位阻效应形成协同作用，抑制钠枝晶的生长，避免电池内部短路，提升电池的循环性能和高温存储性能。

在一些实施方式中，金属离子包括 K^+、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}中的一种或多种，可选地包括 K^+。

在本文中，Na^+的离子半径为 0.097 nm，K^+的离子半径为 0.133 nm，Ca^{2+}的离子半径为 0.099 nm，Sr^{2+}的离子半径为 0.112 nm，Ba^{2+}的离子半径为 0.134 nm。

在本文中，Na^+的还原态作为电极，其标准电极电势为-2.711V；钾离子的还原态作为电极，其标准电极电势为-2.923 V；钙离子的还原态作为电极，其标准电极电势为-2.76V；Sr^{2+}的还原态作为电极，其标准电极电势为-2.89 V；Ba^{2+}的还原态作为电极，其标准电极电势为-2.90 V。

在本文中，术语“金属离子还原态”是指金属离子被还原得到金属原子。

在本文中，术语“标准电极电势”是指该电极的标准电势，即参与电极反应的所有物质都处于活度为 1 标准状态时的电极电势。

在一些实施方式中，金属离子包括 K^+。在一些实施方式中，金属离子包括 Ca^{2+}。在一些实施方式中，金属离子包括 Ba^{2+}。在一些实施方式中，金属离子包括 Sr^{2+}。

上述金属离子均满足其离子半径大于钠离子的离子半径，可有效地抑制钠枝晶的生长，提升电池的循环性能和高温存储性能。并且，以上述金属离子还原态作为电极，其标准电极电势低于钠的标准电极电势，使得在电池的充电过程中，金属离子不被还原成金属原子进行沉积，避免或减少对钠离子沉积的影响。

在一些实施方式中，电解液包括 PF_6^-、NO_3^-、ClO_3^-中的一种或多种。

在一些实施方式中，电解液包括 PF_6^-。在一些实施方式中，电解液包括 NO_3^-。在一些实施方式中，电解液包括 ClO_3^-。

在一些实施方式中，电解液包括六氟磷酸钾、六氟磷酸钙、六氟磷酸锶、六氟磷酸钡、硝酸钾、硝酸钙、硝酸锶、硝酸钡、高氯酸钾、高氯酸钙、高氯酸锶、高氯酸钡中的一种或多种，可选地包括六氟磷酸钾、硝酸钾、六氟磷酸钙中的一种或多种。

在一些实施方式中，电解液包括六氟磷酸钾。在一些实施方式中，电解液包括硝酸钙。在一些实施方式中，电解液包括高氯酸锶。在一些实施方式中，电解液包括六氟磷酸钾和硝酸钙。在一些实施方式中，电解液包括六氟磷酸钾和六氟磷酸钙。

上述物质不仅具有位阻效应和电荷屏蔽作用，还能与电解液中的钠盐兼容，避免或减少上述物质的加入所带来的负面影响。

在一些实施方式中，金属离子在电解液中的浓度为 0.005 mol/L~0.3 mol/L，可选为 0.01 mol/L~0.1 mol/L。

在一些实施方式中，金属离子在电解液中的浓度可选为 0.005 mol/L、0.01 mol/L、0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.12 mol/L、0.15 mol/L、0.18 mol/L、0.2 mol/L、0.22 mol/L、0.25 mol/L、0.27 mol/L、0.3 mol/L、或由上述任意两点构成的范围中的数值。

控制金属离子在电解液中具有合适的浓度，既能避免或较少金属离子浓度过小导致其无法充分发挥作用，又能避免或减少金属离

子浓度过大影响钠离子的沉积，导致电池极化增大，不利于电池性能的改进。合适浓度的金属离子有利于钠离子的均匀沉积。进一步控制金属离子在电解液中的浓度为 0.01 mol/L~0.1 mol/L，有利于进一步大幅提升电池的高温存储性能。

在一些实施方式中，钠盐包括氯化钠、溴化钠、硝酸钠、高氯酸钠、六氟磷酸钠、乙酸钠、三氟乙酸钠、三氟甲基磺酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠、双(三氟甲基磺酰)亚胺钠、四氟硼酸钠、四苯硼酸钠中的一种或多种，可选地包含六氟磷酸钠、高氯酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠、双(三氟甲基磺酰)亚胺钠、四氟硼酸钠中的一种或多种。

在一些实施方式中，钠盐包括氯化钠。在一些实施方式中，钠盐包括四氟硼酸钠。在一些实施方式中，钠盐包括三氟乙酸钠。在一些实施方式中，钠盐包括氯化钠。在一些实施方式中，钠盐包括四氟硼酸钠。

包括上述钠盐的电解液均具有优异的电池循环性能和高温存储性能。

在一些实施方式中，钠盐在电解液中的浓度为 0.1 mol/L~1.8 mol/L，可选为 0.5 mol/L~1.5 mol/L。

在一些实施方式中，钠盐在电解液中的浓度为 0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.4 mol/L、0.5 mol/L、0.6 mol/L、0.8 mol/L、1.0 mol/L、1.2 mol/L、1.4 mol/L、1.5 mol/L、1.6 mol/L、1.8 mol/L、或由上述任意两点构成的范围中的数值。

控制钠盐在电解液中具有合适的浓度，一方面，避免或减少钠盐浓度过低导致电解液中解离的钠离子浓度过低，从而造成钠离子的传导率下降；另一方面，避免或减少钠盐浓度过高导致电解液粘度的升高，进而导致钠离子传导速率的下降。合适浓度的钠盐有利于钠离子传导率的提升。进一步控制钠盐在电解液中的浓度为 0.5 mol/L~1.5 mol/L，有利于进一步大幅提升电池的循环性能和高温存储性能。

在一些实施方式中，电解液还包括醚类溶剂，醚类溶剂包括乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、

聚乙二醇二甲醚、乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃和 1,3-二氧五环中的一种或多种，可选地包括乙二醇二乙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二乙二醇二丁醚中的一种或多种。

在一些实施方式中，醚类溶剂包括乙二醇二乙醚。在一些实施方式中，醚类溶剂包括二乙二醇二甲醚。在一些实施方式中，醚类溶剂包括四乙二醇二甲醚。在一些实施方式中，醚类溶剂包括乙二醇二甲醚。在一些实施方式中，醚类溶剂包括乙二醇二甲醚。在一些实施方式中，醚类溶剂包括四氢呋喃。

上述醚类溶剂具有优异的抗还原性能，可以有效地减少钠金属与溶剂发生副反应，进一步提升电池的高温存储性能。

在一些实施方式中，醚类溶剂包括乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃和 1,3-二氧五环中的至少两种，可选地包括乙二醇二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚和四乙二醇二甲醚中的至少两种。

在一些实施方式中，醚类溶剂包括乙二醇二甲醚和二乙二醇二甲醚。在一些实施方式中，醚类溶剂包括乙二醇二甲醚和四乙二醇二甲醚。在一些实施方式中，醚类溶剂包括乙二醇二丁醚和二乙二醇二甲醚。在一些实施方式中，醚类溶剂包括乙二醇二甲醚和四氢呋喃。

醚类溶剂包括上述乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃和 1,3-二氧五环中的至少两种，有利于进一步大幅提升电池的循环性能和高温存储性能。

在一些实施方式中，电解液还包括氟醚化合物，氟醚化合物包括 1,1,2,2-四氟乙基 2,2,3,3-四氟丙醚（TTE）、双(2,2,2-三氟乙基)醚、1,1,2,2-四氟乙基甲基醚（TME）、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚（TFTFE）、三(三氟乙氧基)甲烷（TFEO）、甲基九氟丁醚

（MFE）、1,1,1,3,3,3-六氟异丙基甲基醚（HFPM）、1H,1H,5H-八氟戊基-1,1,2,2-四氟乙醚（OFE）中的一种或多种，可选地包括1,1,2,2-四氟乙基 2,2,3,3-四氟丙醚、双(2,2,2-三氟乙基)醚中的一种或多种。

在一些实施方式中，氟醚化合物包括1,1,2,2-四氟乙基2,2,3,3-四氟丙醚。在一些实施方式中，氟醚化合物包括双(2,2,2-三氟乙基)醚。在一些实施方式中，氟醚化合物包括三(三氟乙氧基)甲烷。在一些实施方式中，氟醚化合物包括 1H,1H,5H-八氟戊基-1,1,2,2-四氟乙醚。在一些实施方式中，氟醚化合物包括1,1,2,2-四氟乙基2,2,3,3-四氟丙醚和双(2,2,2-三氟乙基)醚。

上述氟醚化合物属于惰性氟醚化合物，在钠离子溶剂化结构的最外层，且上述氟醚化合物具有较低的反应活性，不易与钠金属进行反应，进而提升电解液与钠金属的界面稳定性，提升电池的循环性能和高温存储性能。

在一些实施方式中，基于醚类溶剂和氟醚化合物的总质量计，氟醚化合物的质量含量为2%~30%，可选为5%~20%。

在一些实施方式中，基于醚类溶剂和氟醚化合物的总质量计，氟醚化合物的质量含量为 2%、4%、5%、8%、10%、12%、14%、15%、16%、18%、20%、22%、24%、25%、26%、28%、30%、或由上述任意两点构成的范围中的数值。

控制氟醚化合物的质量含量在合适的范围内，有利于提升电池的循环性能和高温存储性能。进一步控制氟醚化合物的质量含量为5%~20%，有利于进一步大幅提升电池的循环性能和高温存储性能。

在一些实施方式中，钠盐包括六氟磷酸钠，金属离子包括 K^+，醚类溶剂包括乙二醇二甲醚，氟醚化合物包括 1,1,2,2-四氟乙基2,2,3,3-四氟丙醚。

上述包含钠盐、金属离子、醚类溶剂和氟醚化合物的电解液，有利于提高电池的循环性能和高温存储性能，改善电池的性能。

[正极极片]

正极极片包括正极集流体及形成于正极集流体的至少部分表面

上的正极活性物质层，正极活性物质层包括正极活性物质，正极活性物质可以包括层状过渡金属氧化物、聚阴离子型化合物和普鲁士蓝类化合物中的至少一种。

层状过渡金属氧化物中的过渡金属可以是 Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr 及 Ce 中的至少一种。可选的，层状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，$0<x\leq1$。

聚阴离子型化合物可以是具有金属离子、过渡金属离子及四面体型$(YO_4)^{n-}$阴离子单元的一类化合物。金属离子可选为钠离子、锂离子、钾离子、锌离子的一种；过渡金属可选为 Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、Zn、V、Zr 及 Ce 中的至少一种；Y 可选为 P、S 及 Si 中的至少一种；n 表示$(YO_4)^{n-}$的价态。

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 $Na_aMe_bMe'_c(CN)_6$，其中 Me 及 Me'各自独立地为 Ni、Cu、Fe、Mn、Co 及 Zn 中的至少一种，$0<a\leq2$，$0<b<1$，$0<c<1$。

正极活性物质层还可以包括导电剂，以改善正极的导电性能。导电剂可选为 Super P、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或几种。

正极活性物质层还可以包括粘结剂，以将正极活性物质和可选的导电剂牢固地粘结在正极集流体上。粘结剂可选为聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯醇(PVA)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)、海藻酸钠(SA)、聚甲基丙烯酸(PMA)及羧甲基壳聚糖(CMCS)中的至少一种。

正极集流体可以采用导电碳片、金属箔材、涂炭金属箔材、多孔金属板或复合集流体。导电碳片的导电碳材质可选为 Super P、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或几种，金属箔材、涂炭金属箔材和多孔金属板的金属材质各自

独立地选自铜、铝、镍及不锈钢中的至少一种，复合集流体可以为金属箔材与高分子基膜复合形成的复合集流体。

在一些实施方式中，可以通过以下方式制备正极极片：将上述用于制备正极极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到正极极片。

[负极极片]

负极极片可以仅包括负极集流体，不包含负极活性材料。负极极片也可以在负极集流体上预沉积金属相。

在一些实施方式中，负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可以采用铝箔或铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

在一些实施方式中，负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面的底涂层，底涂层包括碳纳米管、石墨、石墨烯、炭黑、氧化铝、银复合碳纳米颗粒、锡复合碳纳米颗粒中的一种或多种。

在本文中，术语“碳纳米管”是指单层或多层石墨烯卷起来形成的无缝空心圆柱体，管径低于 100nm，管长超过 100nm。作为示例，碳纳米管包括但不限于单壁碳纳米管和/或多壁碳纳米管。

上述底涂层不仅具有优异的导电性，还有利于金属离子在集流体表面的均匀沉积，提升电池的循环性能和安全性。

在一些实施方式中，底涂层的面密度为 0.5 g/m^2~35 g/m^2。

在一些实施方式中，底涂层的面密度可选为 0.5 g/m^2、1 g/m^2、5 g/m^2、10 g/m^2、15 g/m^2、20 g/m^2、25 g/m^2、30 g/m^2、35 g/m^2、或由上述任意两点构成的范围中的数值。

面密度为 5 g/m^2~50 g/m^2 的底涂层有利于成核位点的均匀分布，促进金属的均匀沉积，同时也不影响电子的传输行为。

在一些实施方式中，底涂层的厚度为 0.2 μm~50 μm。

在一些实施方式中，底涂层的厚度可选为 0.2 μm、0.5 μm、1 μm、2 μm、5 μm、10 μm、15 μm、20 μm、25 μm、30 μm、35 μm、40 μm、45 μm、50 μm、或由上述任意两点构成的范围中的数值。

控制底涂层的厚度为 2 μm~100 μm，可以提供足够多的成核位点有利于金属离子的均匀沉积，抑制枝晶。

[隔离膜]

在一些实施方式中，二次电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

在一些实施方式中，隔离膜的材质可选自聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、芳纶、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺，聚酰胺、聚酯和天然纤维中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

在一些实施方式中，正极极片、负极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。

[二次电池]

二次电池，包括一些实施方式中的电解液。

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电池单体 5，图 2 是电池单体 5 的分解图。

在一些实施方式中，二次电池还包括正极极片、负极极片和隔离膜。

在一些实施方式中，二次电池包括锂电池、钠电池中的至少一种。

在一些实施方式中，二次电池包括钾电池、镁电池、锌电池中的至少一种。

在一些实施方式中，二次电池为无负极钠电池。

无负极钠二次电池是指在电池的制造过程中，在负极侧不主动设置负极活性材料层而构成的电池，例如在电池的制造过程中不在负极处通过涂敷或沉积等工序设置钠金属或碳质活性材料层而形成负极活性材料层。首次充电时，钠离子在阳极侧得到电子以金属钠在集流体表面沉积形成钠金属相，放电时，金属钠能够转变为钠离子回到正极，实现循环充放。相比于其他钠二次电池，无负极钠二次电池由于没有负极活性材料层，可以获得更高的能量密度。

在一些实施方式中，为了改善电池性能，无负极钠二次电池的负极侧可以设置一些常规可作为负极活性材料的物质，如碳质材料、金属氧化物、合金等。虽然这些材料具有一定容量，但是由于这些材料的量较少，其在电池中不是作为主要的负极活性材料使用，因此不被视为形成起到嵌钠作用的负极活性材料层，这样构成的钠二次电池仍然可被视为无负极钠二次电池。

在一些实施方式中，无负极钠二次电池的CB值小于等于0.1。

CB值为二次电池中负极极片的单位面积容量除以正极极片的单位面积容量。由于无负极电池中，不包含或者仅包含少量的负极活性材料，因此负极极片的单位面积容量较小，二次电池的CB值小于等于0.1。

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能够盖设于开口，以封闭容纳腔。正极极片、负极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封装于容纳腔内。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。

在一些实施方式中，二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次电池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。

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，多个二次电池 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二次电池 5 进行固定。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

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。

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。

[用电装置]

本申请的一个实施方式中，提供一种用电装置，包括任意实施方式的二次电池、任意实施方式的电池模块或任意实施方式的电池包中的至少一种。

用电装置包括本申请提供的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。二次电池、电池模块、或电池包可以用作用电装置的电源，也可以用作用电装置的能量存储单元。用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（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。

作为用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

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。

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

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。

一、制备方法

实施例 1

1）电解液

在氩气气氛手套箱中（H_2O<0.1 ppm，O_2<0.1 ppm），将 22.2%的乙二醇二甲醚（DME）与 77.8%的乙二醇二乙醚混合均匀，得到混合溶剂。然后加入钠盐六氟磷酸钠和包含金属离子钾离子的六氟磷酸钾溶解于上述混合溶剂中，搅拌均匀，控制钠盐六氟磷酸钠的浓度为 1 mol/L，金属离子钾离子的浓度为 0.03 mol/L，制备电解液。

2）正极极片的制备

将 10wt%聚偏二氟乙烯粘结剂充分溶解于 N-甲基吡咯烷酮中，再加入 10wt%炭黑导电剂与 80wt%$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ 正极活性材料搅拌混合均匀，得到正极浆料。将浆料均匀涂敷在集流体铝箔表面以制备正极膜层，然后转移到真空干燥箱中完全干燥。将干燥后的极片进行辊压、冲切，得到正极极片。

3)负极极片的制备

取 5 g CMC 溶解于 1000 mL 去离子水中，然后加入 5 g 单壁碳纳米管，经超声分散后制备成浆料，再将浆料涂布在铜箔表面。最后转移到真空干燥箱中完全干燥，之后分切、模切，制备无负极结构的负极极片。

4）隔离膜

以聚丙烯膜作为隔离膜。

5）电池的制备

将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，给裸电芯焊接极耳，并将裸电芯装入铝壳中，并在 80℃下烘烤除水，随即注入上述电解液并封口，得到不带电的电池。不带电的电池再依次经过静置、热冷压、化成、整形、容量测试等工序，获得实施例 1 的无负极钠二次电池产品。

实施例 2~3

实施例 2~3 中的电池制备方法与实施例 1 基本相似，但是调整了醚类溶剂的种类或者金属离子的种类，具体参数如表 1 所示。

实施例 4

实施例 4 中的电池制备方法与实施例 1 基本相似，但是电解液中引入了氟醚化合物，电解液的制备方法具体如下：

在氩气气氛手套箱中（H_2O<0.1 ppm，O_2<0.1 ppm），将 20%的乙二醇二甲醚（DME）、70%的乙二醇二乙醚与 10%的 1,1,2,2-四氟乙基 2,2,3,3-四氟丙醚（TTE）混合均匀，得到混合溶剂。然后加入钠盐六氟磷酸钠和包含金属离子钾离子的六氟磷酸钾溶解于上述混合溶剂中，搅拌均匀，控制钠盐六氟磷酸钠的浓度为 1 mol/L，钾离子的浓度为 0.03 mol/L，制备电解液。

实施例 5~31

实施例 5~31 中的电池制备方法与实施例 4 基本相似，但是调整了金属离子的浓度、金属离子的种类、醚类溶剂的种类、氟醚化合物的种类、氟醚化合物的浓度、钠盐的种类以及钠盐的浓度，具体参数如表 1 所示。

对比例 1

对比例1中的电池制备方法与实施例1基本相似，但是电解液中没有金属离子，具体参数如表1所示。

对比例2

对比例2中的电池制备方法与对比例1基本相似，但是电解液中加入了氟醚化合物，具体参数如表1所示。

对比例3

对比例3中的电池制备方法与对比例2基本相似，但是调整了电解液醚类溶剂的种类，具体参数如表1所示。

对比例4

对比例4中的电池制备方法与实施例1基本相似，但是将金属离子调整为镁离子（Mg^{2+}的离子半径为 0.066 nm，Mg^{2+}的还原态作为电极，其标准电极电势为-2.375V），具体参数如表1所示。

二、性能测试

1、电池性能测试

1）存储容量保持率测试

在25℃下，将制备的电池以0.2 C的恒定电流充电至3.7 V，之后以3.7 V恒压充电至电流降到0.05 C，再以0.2 C的恒定电流放电至2.5 V，得到存储前放电容量(Cd1)；然后将此电池再次以0.2 C的恒定电流充电至3.7 V，之后以3.7 V恒压充电至电流降到0.05 C。然后将电池至于60 ℃恒温箱中存储30天，取出后将电池放在25℃下以0.2 C的恒定电流充电至3.7 V，之后以3.7 V恒压充电至电流降到0.05 C，再以0.2 C的恒定电流放电至2.5 V，得到存储后放电容量(Cd2)，并按照下式计算60 ℃储存30天后的电池容量保持率：

存储容量保持率=存储后的放电容量(Cd2)/存储前的放电容量(Cd1)。

2）循环性能测试

循环性能测试过程如下：在25℃下，将制备的电池静置30 min，随后以0.33 C恒定电流放电至3.65 V，之后以3.65 V恒压充电至电流降到0.05 C，静置1 h后，以0.33 C恒定电流放电至2.5 V，得到初始容量(C0)；静置1 h后，再以0.33 C恒定电流充电至3.65 V，之

后以3.65 V恒压充电至电流降到0.05 C，静置1 h后，以0.33 C恒定电流放电至 2.5 V，得到过程容量(C1)，对上述同一个电池重复以上步骤，并同时记录循环第 100 次后电池的过程容量（Cn），循环 100 圈后的容量保持率= Cn/C1×100%。对比例以及其他实施例的测试过程同上。

3）钠枝晶测试

将上述循环 n 圈后的电池在氩气气氛手套箱中（H_2O<0.1ppm，O_2<0.1ppm）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。对比例以及其他实施例的测试过程同上。

三、各实施例、对比例测试结果分析

按照上述方法分别制备各实施例和对比例的电池，并测量各项性能参数，结果见下表 1 和表 2。

表 1

序号	电解液						
	包括金属离子的物质	金属离子浓度/(mol/L)	氟醚类溶剂		醚类溶剂	钠盐	
			物质	质量含量		物质	浓度/(mol/L)
实施例1	六氟磷酸钾	0.03	/	/	22.2%DME:77.8%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例2	六氟磷酸钾	0.03	/	/	G2	六氟磷酸钠	1
实施例3	六氟磷酸钙	0.03	/	/	22.2%DME:77.8%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例4	六氟磷酸钾	0.03	TTE	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例5	六氟磷酸钾	0.005	TTE	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例6	六氟磷酸钾	0.01	TTE	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例7	六氟磷酸钾	0.1	TTE	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例8	六氟磷酸钾	0.3	TTE	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例9	六氟磷酸钾	0.5	TTE	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例10	六氟磷酸钾	0.03	TTE	2%	21.7%DME:76.2%DEE	六氟磷酸钠	1

实施例11	六氟磷酸钾	0.03	TTE	5%	21.1%DME:73.9%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例12	六氟磷酸钾	0.03	TTE	20%	17.8%DME:62.2%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例13	六氟磷酸钾	0.03	TTE	30%	15.6%DME:54.4%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例14	六氟磷酸钾	0.03	TTE	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	0.5
实施例15	六氟磷酸钾	0.03	TTE	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	0.7
实施例16	六氟磷酸钾	0.03	TTE	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	1.5
实施例17	六氟磷酸钾	0.03	TTE	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	0.1
实施例18	六氟磷酸钾	0.03	TTE	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	1.8
实施例19	六氟磷酸钙	0.03	TTE	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例20	硝酸钙	0.03	TTE	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例21	硝酸锶	0.03	TTE	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例22	六氟磷酸钾	0.03	TTE	10%	20%G2:70%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例23	六氟磷酸钾	0.03	TTE	10%	90%四氢呋喃	六氟磷酸钠	1
实施例24	六氟磷酸钾	0.03	TTE	10%	90%DME	六氟磷酸钠	1
实施例25	六氟磷酸钾	0.03	TTE	10%	90%G2	六氟磷酸钠	
实施例26	六氟磷酸钾	0.03	TTE	10%	90%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例27	六氟磷酸钾	0.03	TTE	10%	20%PC:70%DEC	六氟磷酸钠	1
实施例28	六氟磷酸钾	0.03	TTE	10%	20%DME:70%DEE	高氯酸钠	1
实施例29	六氟磷酸钾	0.03	TTE	10%	20%DME:70%DEE	双(氟磺酰)亚胺钠	1
实施例30	六氟磷酸钾	0.03	双(2,2,2-三氟乙基)醚	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	1
实施例31	六氟磷酸钾	0.03	1,1,2,2-四氟乙基甲基醚	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	1
对比例1	/	/	/	/	22.2%DME:77.8%DEE	六氟磷酸钠	1
对比例2	/	/	TTE	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	1
对比例3	/	/	TTE	10%	20%PC:70%DEC	六氟磷酸钠	1
对比例4	六氟磷酸镁	0.03	TTE	10%	20%DME:70%DEE	六氟磷酸钠	1

表 2

序号	电池		
	循环容量保持率/%	60℃存储30天容量保持率%	钠枝晶
实施例1	81	80.3	轻微
实施例2	77.6	80.1	轻微
实施例3	78.2	80.1	轻微
实施例4	97.2	98.8	无
实施例5	82.3	90.9	无
实施例6	90.8	94.7	无
实施例7	94.5	97.5	无
实施例8	91.6	92.8	无
实施例9	80.3	81.2	无
实施例10	86.3	91.3	无
实施例11	94.6	96.2	无
实施例12	93.1	95.5	无
实施例13	83.8	90.0	无
实施例14	89.9	92.3	无
实施例15	95.6	96.5	无
实施例16	91.1	93.0	无
实施例17	70.8	75.9	轻微
实施例18	87.5	92.1	无
实施例19	94.3	98.2	无
实施例20	91.5	96.1	无
实施例21	92.6	96.5	无
实施例22	96.5	97.4	无
实施例23	77.9	81.8	轻微
实施例24	90.8	88.3	无
实施例25	91.5	93.4	无
实施例26	91.8	95.7	无
实施例27	52.5	65.4	严重
实施例28	79.9	81.5	无
实施例29	86	87.9	无
实施例30	90.6	92.5	无
实施例31	86.5	90.1	无
对比例1	30.6	50.5	严重
对比例2	51.8	62.9	严重
对比例3	11.4	35.4	严重
对比例4	46.3	53.6	严重

根据上述结果可知，实施例 1~31 中的电解液包括钠盐和离子半径大于钠离子的金属离子。

从实施例 1~31 与对比例 1~3 的对比可见，电解液包括离子半径大于钠离子的金属离子，有效地抑制了钠枝晶的生成，同时有利于提升电池的循环容量保持率和 60℃存储 30 天的容量保持率，改善了电池的性能。

从实施例 1~31 与对比例 1~4 的对比可见，相比于电解液包括六氟磷酸镁，本申请中电解液包括六氟磷酸钾、六氟磷酸钙、硝酸钙或硝酸锶，有效地抑制了钠枝晶的生成，同时有利于提升电池的循环容量保持率和 60℃存储 30 天的容量保持率，改善了电池的性能。

从实施例 4~8 与实施例 9 的对比可见，控制金属离子在电解液中的浓度为 0.005 mol/L~0.3 mol/L，有利于提升电池的循环容量保持率和 60℃存储 30 天的容量保持率。从实施例 4、6~7 与实施例 5、8 的对比可见，进一步控制金属离子在电解液中的浓度为 0.01 mol/L~0.1 mol/L，有利于进一步大幅提升电池 60℃存储 30 天的容量保持率。

从实施例 4、10~13 与实施例 1 的对比可见，氟醚化合物的加入有利于提升电池的循环容量保持率和 60℃存储 30 天的容量保持率，抑制电池的钠枝晶。从实施例 4、10~13 中可见，基于醚类溶剂和氟醚化合物的总质量计，控制氟醚化合物的质量含量为 2%~30%，其电池具有优异的循环容量保持率和 60℃存储 30 天的容量保持率，以及有效的抑制了钠枝晶。从实施例 4、11~12 与实施例 5、13 的对比可见，基于醚类溶剂和氟醚化合物的总质量计，进一步控制氟醚化合物的质量含量为 5%~20%，有利于进一步大幅提升电池的循环容量保持率和 60℃存储 30 天的容量保持率。

从实施例 4、14~18 中可见，控制钠盐在电解液中的浓度为 0.1 mol/L~1.8 mol/L，以使其电池具有优异的循环容量保持率和 60℃存储 30 天的容量保持率，以及有效的抑制了钠枝晶。从实施例 4、14~16 与实施例 17~18 的对比可见，进一步控制钠盐在电解液中的浓度为 0.5 mol/L~1.5 mol/L，有利于进一步大幅提升电池的循环容量保持率和 60℃存储 30 天的容量保持率。

从实施例 4、19~21 中可见，电解液包括六氟磷酸钾、六氟磷酸钙、硝酸钙、硝酸锶中的一种，其电池均具有优异的循环容量保持率和 60℃存储 30 天的容量保持率，以及有效的抑制了钠枝晶。

从实施例 1~2、4、22~26 与实施例 27 的对比可见，控制电解液中的醚类溶剂选自乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚或二乙二醇二甲醚，有利于提升电池的循环容量保持率和 60℃存储 30 天的容量保持率、以及抑制电池的钠枝晶现象。

从实施例 4 与实施例 24、26，实施例 22 与实施例 24~25 的对比可见，控制电解液中的醚类溶剂选自乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚和二乙二醇二甲醚中的至少两种，有利于进一步大幅提升电池的循环容量保持率和 60℃存储 30 天的容量保持率。

从实施例 4、28~29 中可见，钠盐包括六氟磷酸钠、高氯酸钠和双(氟磺酰)亚胺钠中的一种，其电池均具有优异的循环容量保持率和 60℃存储 30 天的容量保持率，以及有效的抑制了钠枝晶。从实施例 1 与实施例 3，实施例 4 与实施例 19 的对比可见，相比于包括 Ca^{2+} 的金属离子，包括 K^{+}的金属离子有利于进一步提升电池的循环容量保持率和 60℃存储 30 天的容量保持率。

从实施例 4、30~31 中可见，钠盐包括 1,1,2,2-四氟乙基 2,2,3,3-四氟丙醚、双(2,2,2-三氟乙基)醚、1,1,2,2-四氟乙基甲基醚中的一种，其电池均具有优异的循环容量保持率和 60℃存储 30 天的容量保持率，以及有效的抑制了钠枝晶。

需要说明的是，本申请不限定于上述实施方式。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、一种用于钠二次电池的电解液，其特征在于，所述电解液包括钠盐和离子半径大于钠离子的金属离子。

2、根据权利要求 1 所述的电解液，其特征在于，所述金属离子包括 K^+、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}中的一种或多种，可选地包括 K^+。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的电解液，其特征在于，所述电解液包括 PF_6^-、NO_3^-、ClO_3^-中的一种或多种。

4、根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的电解液，其特征在于，所述电解液包括六氟磷酸钾、六氟磷酸钙、六氟磷酸锶、六氟磷酸钡、硝酸钾、硝酸钙、硝酸锶、硝酸钡、高氯酸钾、高氯酸钙、高氯酸锶、高氯酸钡中的一种或多种，可选地包括六氟磷酸钾、硝酸钾、六氟磷酸钙中的一种或多种。

5、根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的电解液，其特征在于，所述金属离子在所述电解液中的浓度为 0.005 mol/L~0.3 mol/L，可选为 0.01 mol/L~0.1 mol/L。

6、根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的电解液，其特征在于，所述钠盐包括氯化钠、溴化钠、硝酸钠、高氯酸钠、六氟磷酸钠、乙酸钠、三氟乙酸钠、三氟甲基磺酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠、双(三氟甲基磺酰)亚胺钠、四氟硼酸钠、四苯硼酸钠中的一种或多种，可选地包含六氟磷酸钠、高氯酸钠、双(氟磺酰)亚胺钠、双(三氟甲基磺酰)亚胺钠、四氟硼酸钠中的一种或多种。

7、根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的电解液，其特征在于，所述钠盐在所述电解液中的浓度为 0.1 mol/L~1.8 mol/L，可选为 0.5

mol/L~1.5 mol/L。

8、根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的电解液，其特征在于，所述电解液还包括醚类溶剂，所述醚类溶剂包括乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃和 1,3-二氧五环中的一种或多种，可选地包括乙二醇二乙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二乙二醇二丁醚中的一种或多种。

9、根据权利要求 8 所述的电解液，其特征在于，所述醚类溶剂包括乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、四氢呋喃、甲基四氢呋喃和 1,3-二氧五环中的至少两种，可选地包括乙二醇二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚和四乙二醇二甲醚中的至少两种。

10、根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的电解液，其特征在于，所述电解液还包括氟醚化合物，所述氟醚化合物包括 1,1,2,2-四氟乙基 2,2,3,3-四氟丙醚、双(2,2,2-三氟乙基)醚、1,1,2,2-四氟乙基甲基醚、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚、三(三氟乙氧基)甲烷、甲基九氟丁醚、1,1,1,3,3,3-六氟异丙基甲基醚、1H,1H,5H-八氟戊基-1,1,2,2-四氟乙醚中的一种或多种，可选地包括 1,1,2,2-四氟乙基 2,2,3,3-四氟丙醚、双(2,2,2-三氟乙基)醚中的一种或多种。

11、根据权利要求 10 所述的电解液，其特征在于，基于所述醚类溶剂和所述氟醚化合物的总质量计，所述氟醚化合物的质量含量为 2%~30%，可选为 5%~20%。

12、根据权利要求10或11所述的电解液，其特征在于，所述钠盐包括六氟磷酸钠，所述金属离子包括 K^+，所述醚类溶剂包括乙二醇二甲醚，所述氟醚化合物包括1,1,2,2-四氟乙基2,2,3,3-四氟丙醚。

13、一种二次电池，其特征在于，包括权利要求1至12中任一项所述的电解液。

14、根据权利要求13所述的二次电池，其特征在于，所述二次电池是无负极钠二次电池。

15、根据权利要求13或14所述的二次电池，其特征在于，所述二次电池还包括负极极片，所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面的底涂层，所述底涂层包括碳纳米管、石墨、石墨烯、银复合碳纳米颗粒、锡复合碳纳米颗粒中的一种或多种。

16、根据权利要求15所述的二次电池，其特征在于，所述底涂层的面密度为0.5 g/m^2~35 g/m^2。

17、根据权利要求15或16所述的二次电池，其特征在于，所述底涂层的厚度为0.2 μm~50 μm。

18、一种用电装置，其特征在于，包括权利要求15至17中任一项所述的二次电池。

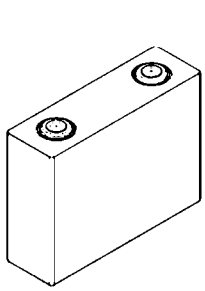


图 1

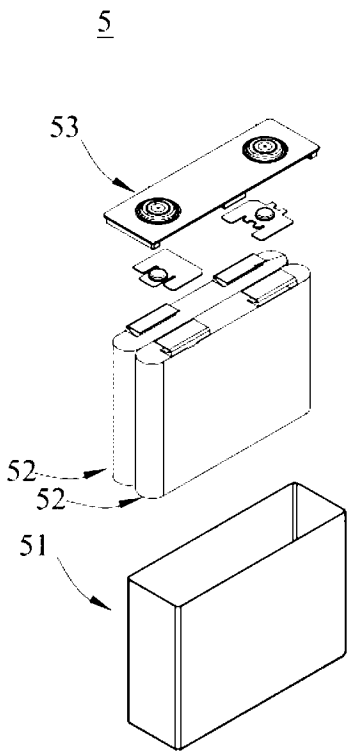


图 2

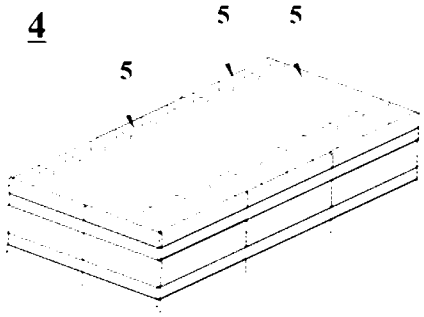


图 3

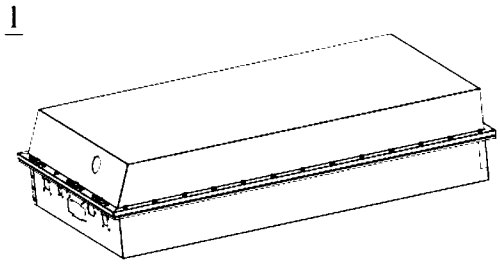


图 4

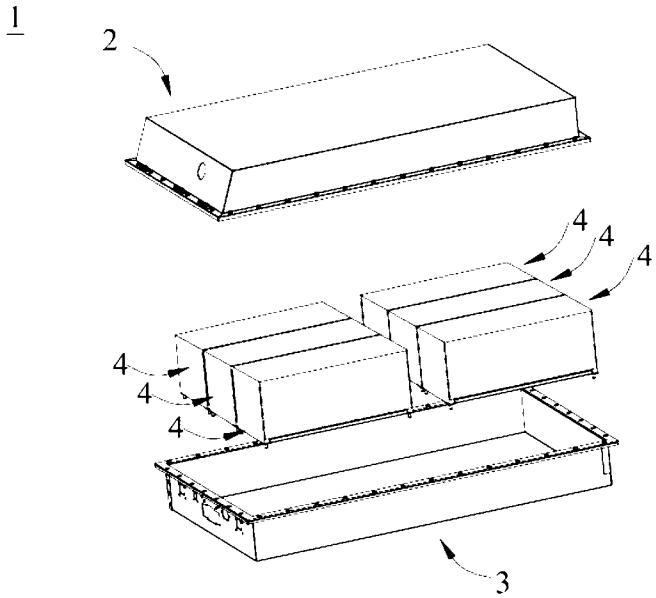


图 5

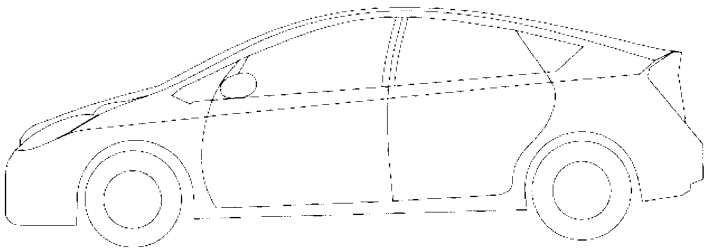


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/084866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i; H01M10/054(2010.01)n; H01M10/0568(2010.01)n

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, CNKI, CNTXT, VEN: 电池, 钠, 电解液, 电解质, 钠盐, 钾盐, 钙盐, 离子半径, 醚, 氟醚, 枝晶, 空间, 位阻, 电荷, 屏蔽, 均匀, 沉积, 高温, 存储, battery, sodium, electrolyte, Na, K, Ca, ionic, radius, ether, fluoroether, dendrite, steric, charge, shielding, uniformity, deposition

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 111326794 A (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) 23 June 2020 (2020-06-23) description, paragraphs 0005-0112 and 0124	1-14, 18
Y	CN 111326794 A (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) 23 June 2020 (2020-06-23) description, paragraphs 0005-0112 and 0124	15-17
X	WO 2023026476 A1 (TOHOKU UNIVERSITY) 02 March 2023 (2023-03-02) description, paragraphs 0006-0055	1-14, 18
Y	WO 2023026476 A1 (TOHOKU UNIVERSITY) 02 March 2023 (2023-03-02) description, paragraphs 0006-0055	15-17
X	CN 114843584 A (FOSHAN TUOPU TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 August 2022 (2022-08-02) description, paragraphs 0004-0021	1-18

☑ 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	Date of mailing of the international search report
28 November 2023	**04 December 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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103825004 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIAL TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 28 May 2014 (2014-05-28) description, paragraphs 0007-0056	1-18
X	CN 110112473 A (INSTITUTE OF PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 09 August 2019 (2019-08-09) description, paragraphs 0004-0052	1-18
Y	CN 104620437 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 13 May 2015 (2015-05-13) description, paragraphs 0012-0067, 0131-0132 and 0193-0208	15-17
A	CN 106450247 A (NANKAI UNIVERSITY) 22 February 2017 (2017-02-22) entire document	1-18
A	CN 109155415 A (SHENZHEN ZHONGKE RUINENG INDUSTRIAL CO., LTD.) 04 January 2019 (2019-01-04) entire document	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/084866

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 111326794 A	23 June 2020	CN 111326794 B	20 July 2021
WO 2023026476 A1	02 March 2023	None	
CN 114843584 A	02 August 2022	None	
CN 103825004 A	28 May 2014	CN 103825004 B	06 April 2016
CN 110112473 A	09 August 2019	CN 110112473 B	25 May 2021
CN 104620437 A	13 May 2015	WO 2014038711 A1	13 March 2014
		KR 20150054842 A	20 May 2015
		KR 102021640 B1	16 September 2019
		US 2015249272 A1	03 September 2015
		JPWO 2014038711 A1	12 August 2016
		JP 6119755 B2	10 May 2017
		CN 104620437 B	24 November 2017
CN 106450247 A	22 February 2017	CN 106450247 B	21 February 2020
CN 109155415 A	04 January 2019	WO 2017190365 A1	09 November 2017

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/084866

A. 主题的分类

H01M10/0567(2010.01)i；H01M10/054(2010.01)n；H01M10/0568(2010.01)n

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,CNKI,CNTXT,VEN：电池，钠，电解液，电解质，钠盐，钾盐，钙盐，离子半径，醚，氟醚，枝晶，空间，位阻，电荷，屏蔽，均匀，沉积，高温，存储，battery, sodium, electrolyte, Na, K, Ca, ionic, radius, ether, fluoroether, dendrite, steric, charge, shielding, uniformity, deposition

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 111326794 A (深圳先进技术研究院) 2020年6月23日 (2020 - 06 - 23) 说明书第0005−0112、0124段	1−14,18
Y	CN 111326794 A (深圳先进技术研究院) 2020年6月23日 (2020 - 06 - 23) 说明书第0005−0112、0124段	15−17
X	WO 2023026476 A1 (UNIV. TOHOKU) 2023年3月2日 (2023 - 03 - 02) 说明书第0006−0055段	1−14,18
Y	WO 2023026476 A1 (UNIV. TOHOKU) 2023年3月2日 (2023 - 03 - 02) 说明书第0006−0055段	15−17
X	CN 114843584 A (佛山陀普科技有限公司) 2022年8月2日 (2022 - 08 - 02) 说明书第0004−0021段	1−18
X	CN 103825004 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2014年5月28日 (2014 - 05 - 28) 说明书第0007−0056段	1−18

☑ 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28日	2023年12月4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	受权官员 赵中琴 电话号码 (+86) 010−53961473

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 110112473 A (中国科学院物理研究所) 2019年8月9日 (2019 - 08 - 09) 说明书第0004-0052段	1-18
Y	CN 104620437 A (住友电气工业株式会社) 2015年5月13日 (2015 - 05 - 13) 说明书第0012-0067、0131-0132、0193-0208段	15-17
A	CN 106450247 A (南开大学) 2017年2月22日 (2017 - 02 - 22) 全文	1-18
A	CN 109155415 A (深圳中科瑞能实业有限公司) 2019年1月4日 (2019 - 01 - 04) 全文	1-18

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/084866

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	111326794	A	2020年6月23日	CN	111326794	B	2021年7月20日
WO	2023026476	A1	2023年3月2日		无		
CN	114843584	A	2022年8月2日		无		
CN	103825004	A	2014年5月28日	CN	103825004	B	2016年4月6日
CN	110112473	A	2019年8月9日	CN	110112473	B	2021年5月25日
CN	104620437	A	2015年5月13日	WO	2014038711	A1	2014年3月13日
				KR	20150054842	A	2015年5月20日
				KR	102021640	B1	2019年9月16日
				US	2015249272	A1	2015年9月3日
				JPWO	2014038711	A1	2016年8月12日
				JP	6119755	B2	2017年5月10日
				CN	104620437	B	2017年11月24日
CN	106450247	A	2017年2月22日	CN	106450247	B	2020年2月21日
CN	109155415	A	2019年1月4日	WO	2017190365	A1	2017年11月9日