

(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 1 月 18 日 (18.01.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/011355 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 10/0567 (2010.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2022/104914

(22) 国际申请日:

2022 年 7 月 11 日 (11.07.2022)

(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: 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)。 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)。 马晴岩(**MA, Qingyan**); 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: 北京北翔知识产权代理有限公司 (**PEKSUNG INTELLECTUAL PROPERTY LTD.**); 中国北京市海淀区学院路30号科大天工大夏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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, 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, 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 BATTERY, SODIUM-ION BATTERY COMPRISING SAME, AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 钠离子电池电解液、包含其的钠离子电池及用电装置

5

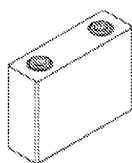


图 1

(57) **Abstract:** The present application provides an electrolyte for a sodium-ion battery. The electrolyte comprises an ether compound as a solvent, a sodium borate compound as a sodium salt, and a borate ester compound serving as an additive. The proportion of the ether compound in all solvents of the electrolyte is 50% by weight or above. The electrolyte can inhibit battery volume expansion and sodium dendrite growth. The present application further provides a sodium-ion battery comprising the electrolyte, a battery module, a battery pack, and an electric device.

(57) 摘要: 本申请提供一种钠离子电池电解液, 其中, 所述电解液包含作为溶剂的醚类化合物、作为钠盐的硼酸钠类化合物和作为添加剂的硼酸酯类化合物, 所述醚类化合物在所述电解液的全部溶剂中所占的比例为50重量%以上。所述电解液能够抑制电池体积膨胀和钠枝晶生长。本申请还提供包含该电解液的钠离子电池、电池模块、电池包及用电装置。

WO 2024/011355 A1

钠离子电池电解液、包含其的钠离子电池及用电装置

5 技术领域

本申请涉及二次电池技术领域，尤其涉及一种钠离子电池的电解液和包含其的钠离子电池，以及包含该钠离子电池的电池模块、电池包和用电装置。

10 背景技术

近年来，锂离子电池的需求量日益增加，但有限的锂资源限制了锂离子电池的可持续发展。作为锂离子电池的重要补充，钠离子电池受到越来越多的关注。

钠离子电池在经过多次充放电循环后，有可能产生电池的体积膨胀，还有可能在电极上发生钠枝晶生长。电池的体积膨胀和钠枝晶生长会导致电池的库伦效率降低、循环寿命短，甚至影响电池的安全性能。现有的钠离子电池在上述方面仍有待改进。

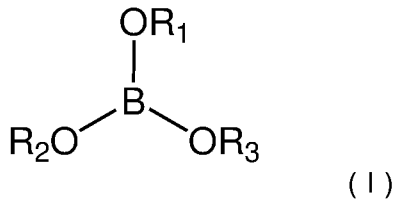
发明内容

20 本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于，降低钠离子电池在循环后的体积膨胀并抑制电极上的钠枝晶形成。

为了达到上述目的，本申请的第一方面提供了一种钠离子电池电解液，其中，所述电解液包含作为溶剂的醚类化合物、作为钠盐的硼酸钠类化合物和作为添加剂的硼酸酯类化合物，所述醚类化合物在所述电解液的全部溶剂中所占的比例为 50 重量%以上。

由此，本申请通过该电解液中特定的组合，能够抑制钠离子电池在循环后的体积膨胀和钠枝晶生长。因此，包含所述电解液的钠离子电池具有较好的库伦效率和循环性能。

30 在任意实施方式中，所述硼酸酯类化合物具有下述式 (I) 的结构：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同并且选自烷基、芳基、烷基甲硅烷基、烯基、炔基、氰基烷基，上述基团任选被卤素取代，可选地，所述卤素为氟；可选地， R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同并且选自 C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C6-C12 芳基、C6-C12 卤代芳基、C1-C6 烷基甲硅烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、氰基-C1-C6 烷基；可选地， R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一者代表 C1-C6 氟代烷基或 C6-C12 氟代芳基；

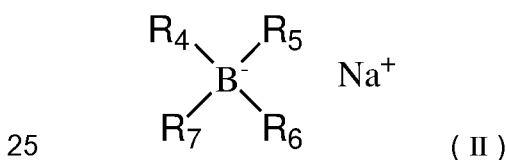
可选地，所述硼酸酯类化合物为选自硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三丁酯、硼酸三(2,2,2-三氟乙基)酯、三(六氟异丙基)硼酸酯、三苯基硼酸酯、三(三甲基硅基)硼酸酯、三(三乙基硅基)硼酸酯、三(五氟苯基)硼酸酯、(二正丁基)(乙烯基)硼酸酯、(二正丁基)(炔丙基)硼酸酯、三(2-氰乙基)硼酸酯中的一种或多种；进一步可选地，所述硼酸酯类化合物为选自硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三丁酯中的一种或多种。尤其是具有较小分子的硼酸酯类化合物较为有利。

通过进一步选择硼酸酯类化合物，能够进一步降低电池体积膨胀，改善电池的循环性能和库伦效率。

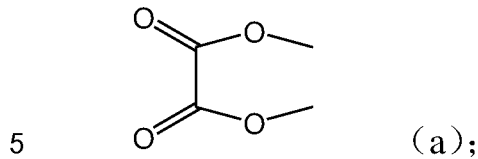
在任意实施方式中，所述硼酸酯类化合物的含量为 0.5 重量%至 10 重量%，可选地为 1 重量%至 5 重量%，例如 2 重量%，基于所述电解液的总重量计。

通过进一步选择硼酸酯类化合物的含量，能够进一步降低电池体积膨胀，改善电池的循环性能和库伦效率。

在任意实施方式中，所述硼酸钠类化合物为选自二氟硼酸钠和具有下述式 (II) 结构的化合物中的一种或多种



其中, R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自卤素原子、烷基、氰基、烷氧基、芳基, 其中所述烷基、烷氧基和芳基任选被卤素取代, 可选地, 所述卤素为氟; 或者 R_4 与 R_5 一起和/或 R_6 与 R_7 一起形成式 (a) 的结构



可选地, R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、氰基、C1-C6 烷氧基、苯基, 或者 R_4 与 R_5 一起和/或 R_6 与 R_7 一起形成式 (a) 的结构; 可选地, R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 中的至少一者代表 C1-C6 氟代烷基;

- 10 可选地, 所述硼酸钠类化合物选自二氟硼酸钠、四氟硼酸钠、二草酸硼酸钠、二氟草酸硼酸钠、四苯硼酸钠、四氰基硼酸钠、四(三氟甲基)硼酸钠、双(三氟甲基)二氟硼酸钠、五氟乙基三氟硼酸钠、二氰基草酸硼酸钠、甲氧基三氰基硼酸钠、乙氧基三氰基硼酸钠、四甲氧基硼酸钠、四乙氧基硼酸钠、氰基三(2,2,2 三氟乙基)硼酸钠中的一种或多种。
- 15

通过进一步选择硼酸钠类化合物, 能够进一步降低电池体积膨胀, 改善电池的循环性能和库伦效率。

在任意实施方式中, 所述硼酸钠类化合物的浓度为 0.5M-8M, 可选地为 1M-4M, 基于所述电解液的总体积计。

- 20 通过进一步选择硼酸钠类化合物的含量, 能够进一步降低电池体积膨胀, 改善电池的循环性能和库伦效率。

- 在任意实施方式中, 所述醚类化合物为选自碳原子数为 4-20 的脂肪族醚、碳原子数为 3-8 的脂环族醚、碳原子数为 7-20 的芳族醚、冠醚中的一种或多种; 可选地, 所述醚类化合物为选自乙二醇二甲醚、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、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、二苯醚、冠醚中的一种或多种; 进一步可选地, 所述醚类化合物为选自乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚中的一种或多种。
- 25

通过进一步选择醚类化合物，有利于抑制钠枝晶生长和电池体积膨胀。

在任意实施方式中，所述醚类化合物在所述电解液的全部溶剂中所占的比例为 60 重量%以上，可选地为 80 重量%以上，进一步可选地，所述溶剂由醚类化合物组成。

通过控制醚类化合物在电解液的全部溶剂中所占的比例，有利于抑制钠枝晶生长和电池体积膨胀。

本申请的第二方面还提供一种钠离子电池，其包括本申请第一方面的电解液。

本申请的第三方面提供一种电池模块，包括本申请的第二方面的钠离子电池。

本申请的第四方面提供一种电池包，包括本申请的第三方面的电池模块。

本申请的第五方面提供一种用电装置，包括选自本申请的第二方面的钠离子电池、本申请的第三方面的电池模块或本申请的第四方面的电池包中的至少一种。

附图说明

图 1 是本申请一实施方式的钠离子电池的示意图。

图 2 是图 1 所示的本申请一实施方式的钠离子电池的分解图。

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钠离子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 钠离子电池；51 壳体；52 电极组件；53 顶盖组件

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钠离子电池电解液及其制造方法、钠离子电池、电池模块、电池包和电学装置的实施方式。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
5 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，
10 (或不不存在)；A 为假（或不不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

钠离子电池在经过多次充放电循环后，有可能产生电池的体积膨胀，还有可能在电极上发生钠枝晶生长。电池的体积膨胀和钠枝晶生长会导致电池的库伦效率降低、循环寿命短，甚至影响电池的安全性能。因此，对于钠离子电池，有降低其循环后的体积膨胀以及抑制钠枝晶形成的需求。
15

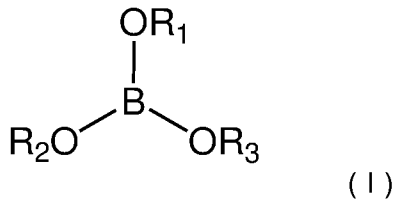
本申请人发现，当钠离子电池的电解液中使用醚类化合物作为溶剂，并且在电解液中同时包含硼酸钠类化合物和硼酸酯类化合物时，所得钠离子电池的体积膨胀显著降低，并抑制了钠枝晶生长。

20 因此，本申请的一个实施方式中，本申请提供了一种钠离子电池电解液，其中，所述电解液包含作为溶剂的醚类化合物、作为钠盐的硼酸钠类化合物和作为添加剂的硼酸酯类化合物，所述醚类化合物在所述电解液的全部溶剂中所占的比例为 50 重量%以上。

虽然机理尚不明确，但本申请人意外地发现：本申请通过在电解液的溶剂中包含大量醚类化合物，并且在电解液中加入硼酸钠类化合物和硼酸酯类化合物，能够使钠离子电池在多次循环后的体积膨胀显著降低，且电极上不发生钠枝晶生长。不希望囿于理论，推测是上述物质组合导致在电极表面形成了富含无机硼酸盐的固态电解质界面（SEI）层，该 SEI 层具有较高的机械稳定性，从而抑制了体积膨胀
25

和钠枝晶生长。因此，包含所述电解液的钠离子电池具有较好的库伦效率和循环性能。

在一些实施方式中，所述硼酸酯类化合物具有下述式 (I) 的结构：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同并且选自烷基、芳基、烷基甲硅烷基、烯基、炔基、氰基烷基，上述基团任选被卤素取代，可选地，所述卤素为氟；可选地， R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同并且选自 C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C6-C12 芳基、C6-C12 卤代芳基、C1-C6 烷基甲硅烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、氰基-C1-C6 烷基；可选地， R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一者代表 C1-C6 氟代烷基或 C6-C12 氟代芳基；

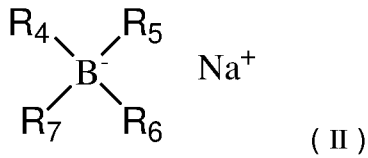
可选地，所述硼酸酯类化合物为选自硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三丁酯、硼酸三(2,2,2-三氟乙基)酯、三(六氟异丙基)硼酸酯、三苯基硼酸酯、三(三甲基硅基)硼酸酯、三(三乙基硅基)硼酸酯、三(五氟苯基)硼酸酯、(二正丁基)(乙烯基)硼酸酯、(二正丁基)(炔丙基)硼酸酯、三(2-氰乙基)硼酸酯中的一种或多种；进一步可选地，所述硼酸酯类化合物为选自硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三丁酯中的一种或多种。尤其是具有较小分子的硼酸酯类化合物较为有利。

通过进一步选择硼酸酯类化合物，能够进一步降低电池体积膨胀，改善电池的循环性能和库伦效率。尤其是硼酸酯类化合物含有氟时，SEI 层中的 NaF 可进一步为负极提供保护。

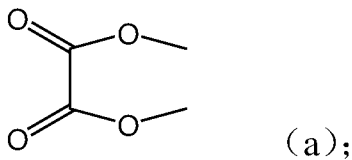
在一些实施方式中，所述硼酸酯类化合物的含量为 0.5 重量%至 10 重量%，可选地为 1 重量%至 5 重量%，例如 2 重量%至 3 重量%，基于所述电解液的总重量计。

通过进一步选择硼酸酯类化合物的含量，能够进一步降低电池体积膨胀，改善电池的循环性能和库伦效率。

在一些实施方式中,所述硼酸钠类化合物为选自二氟硼酸钠和具有下述式(II)结构的化合物中的一种或多种



其中, R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自卤素原子、烷基、氰基、
5 烷氧基、芳基, 其中所述烷基、烷氧基和芳基任选被卤素取代, 可选地, 所述卤素为氟; 或者 R_4 与 R_5 一起和/或 R_6 与 R_7 一起形成式(a)的结构



可选地, R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自卤素原子、C1-C6 烷基、
10 C1-C6 卤代烷基、氰基、C1-C6 烷氧基、苯基, 或者 R_4 与 R_5 一起和/或 R_6 与 R_7 一起形成式(a)的结构; 可选地, R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 中的至少一者代表 C1-C6 氟代烷基;

可选地, 所述硼酸钠类化合物选自二氟硼酸钠、四氟硼酸钠、二草酸硼酸钠、二氟草酸硼酸钠、四苯硼酸钠、四氰基硼酸钠、四(三
15 氟甲基)硼酸钠、双(三氟甲基)二氟硼酸钠、五氟乙基三氟硼酸钠、二氰基草酸硼酸钠、甲氧基三氰基硼酸钠、乙氧基三氰基硼酸钠、四甲氧基硼酸钠、四乙氧基硼酸钠、氰基三(2,2,2 三氟乙基)硼酸钠中的一种或多种。

通过进一步选择硼酸钠类化合物, 能够进一步降低电池体积膨胀,
20 改善电池的循环性能和库伦效率。尤其是硼酸钠类化合物含有氟时, SEI 层中的 NaF 可进一步为负极提供保护。

在一些实施方式中, 所述硼酸钠类化合物的浓度为 0.5M-8M, 可选地为 1M-4M, 例如 1M-2M, 例如 1.5M, 基于所述电解液的总体积计。

25 通过进一步选择硼酸钠类化合物的含量, 能够进一步降低电池体积膨胀, 改善电池的循环性能和库伦效率。

在一些实施方式中，所述醚类化合物为选自碳原子数为 4-20 的脂肪族醚、碳原子数为 3-8 的脂环族醚、碳原子数为 7-20 的芳族醚、冠醚中的一种或多种；可选地，所述醚类化合物为选自乙二醇二甲醚、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、
5 1,3-二氧戊环、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、二苯醚、冠醚中的一种或多种；进一步可选地，所述醚类化合物为选自乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚中的一种或多种。

通过进一步选择醚类化合物，可以在钠金属负极、碳材料负极及其他非碳材料负极表面构建稳定的电极/电解液界面，形成稳定的固
10 态电解质界面 (SEI)，减小电化学极化，从而有利于抑制钠枝晶生长和电池体积膨胀。

在一些实施方式中，所述醚类化合物在所述电解液的全部溶剂中所占的比例为 60 重量%以上，或 70 重量%以上，可选地为 80 重量%以上，例如为 85 重量%以上，或 90 重量%以上，或 95 重量%以上，
15 或 98 重量%以上。进一步可选地，所述溶剂由醚类化合物组成。

通过控制醚类化合物在电解液的全部溶剂中所占的比例，能够在负极表面构建稳定的电极/电解液界面，形成稳定的固态电解质界面，有利于抑制钠枝晶生长和电池体积膨胀，并可进一步改善电池的循环性能和库伦效率。

20 如本领域技术人员可以理解的，钠离子电池中，电解液在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。电解液包括电解质盐和溶剂。本申请的钠离子电池中，电解质盐为钠盐。

所述硼酸钠类化合物本身可作为电解质盐。在一些实施方式中，除所述硼酸钠类化合物之外，电解质盐可进一步包含选自 NaClO_4 、
25 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaTFSI (双三氟甲磺酰亚胺钠)、 NaFSI (双氟磺酰亚胺钠)中的一种或多种物质。在一些实施方式中，电解质盐的总摩尔浓度为 0.5M 至 8M，可选地为 1M 至 4M，基于电解液总体积计

在一些实施方式中，电解液的溶剂除醚类化合物之外，还包含选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、

碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种溶剂。

- 5 在一些实施方式中，所述电解液还可选地包括其他添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂、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、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

10 另外，以下适当参照附图对本申请的钠离子电池、电池模块、电池包和用电装置进行说明。

本申请的一个实施方式中，提供一种钠离子电池，其包括本申请的电解液。

15 通常情况下，钠离子电池包括正极极片、负极极片、电解液和隔离膜。在电池充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。电解液在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使离子通过。

[正极极片]

20 正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层，所述正极膜层包括正极活性材料。

作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

25 在一些实施方式中，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，其中导电碳片的导电碳材质可以为超导碳、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，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可以选自铜、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。

正极集流体例如为铜箔、铝箔、镍箔、不锈钢箔、不锈钢网及涂炭铝箔中的一种或几种，优选采用铝箔。

5 在一些实施方式中，正极活性材料可采用本领域公知的用于钠离子电池的正极活性材料。作为示例，正极活性材料可包括钠过渡金属氧化物、聚阴离子型化合物和普鲁士蓝类化合物中的至少一种。但本申请并不限定于这些材料。

10 可选地，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， $0 < x \leq 1$ 。

15 可选地，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。

20 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。

25 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， $0 < a \leq 2$ ， $0 < b < 1$ ， $0 < c < 1$ 。

5 在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，所述粘结剂可以为聚偏氟乙烯(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。

10 在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，所述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、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或几种。

15 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]

20 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上的负极膜层，所述负极膜层包括负极活性材料。

作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极膜层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

在一些实施方式中，负极集流体包括，但不限于：铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜或覆有导电金属的复合集流体。

25 在一些实施方式中，所述负极活性材料包括石墨、钠金属、钠合金、碳黑（硬碳或软碳）、硅材料、硅氧材料、锡材料、锡氧材料或硅碳复合材料中的至少一种。

在一些实施方式中，负极活性材料包括石墨。所述石墨可以是人造石墨或天然石墨。针对石墨体系，钠离子和醚类化合物分子可以高

度可逆地在石墨中发生共插层反应，形成稳定的石墨三元插层化合物，从而有利于提高电池的初始库伦效率和倍率性能。

5 在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括粘结剂。所述粘结剂包括聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏 1, 1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂或尼龙等。

10 在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括导电剂。导电剂可选自天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、金属粉、金属纤维、铜、镍、铝、银或聚亚苯基衍生物等。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括其他助剂，例如增稠剂（如羧甲基纤维素钠（CMC-Na））等。

15 在一些实施方式中，可以通过以下方式制备负极极片：将上述用于制备负极极片的组分，例如负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂（例如去离子水）中，形成负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

[隔离膜]

20 在一些实施方式中，钠离子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玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。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。

25 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，钠离子电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解液。

在一些实施方式中，钠离子电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑

料壳、铝壳、钢壳等。钠离子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。

本申请对钠离子电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、
5 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钠离子电池 5。

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
10 所述开口，以封闭所述容纳腔。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 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。钠离子电池 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。

15 在一些实施方式中，钠离子电池可以组装成电池模块，电池模块所含钠离子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，多个钠离子电池 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钠离子电池 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，多个钠离子电池 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
25 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。

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提供的钠离子电池、电池模块、或电池包中的至少一种。所述钠离子电池、电池模块、或电池包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）、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。

作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择钠离子电池、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钠离子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，可以采用钠离子电池作为电源。

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。

实施例 1

【正极极片的制备】

将 10 重量份聚偏氟乙烯粘结剂充分溶解于 N-甲基吡咯烷酮中，加入 10 重量份炭黑导电剂与 80 重量份 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 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。

正极极片的负载量为 $0.3\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ 。

【负极极片的制备】

先将硬碳材料放入体积比为 3:1 的浓硫酸与浓硝酸的混合溶液中搅拌 4 小时，用去离子水洗涤、过滤后放入烘箱中，在 80°C 条件下烘干。将经上述处理的碳材料和高分子聚合物 SBR（丁苯橡胶），以重量比 95:5 加到 N-甲基吡咯烷酮中搅拌成均匀的浆料，将浆料涂覆在铜箔上并烘干即得到所用碳材料涂层，涂覆量 $0.010\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ 。

在氩气气氛下，将钠金属放入到不锈钢坩埚中加热至 200°C 使其完全融化，然后将钠铋合金组分粉末加入到液态钠金属中并充分搅拌 2 小时，确保金属粉末与钠金属液体均匀混合，冷却后即可得到钠金属合金活性物质，钠金属合金活性物质中铋的含量为 5 重量%。将钠金属合金活性物质通过冷压复合在碳材料涂层表面，得到负极极片，所述钠金属合金活性物质的负载量为 $0.025\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ 。

【电解液的制备】

在氩气气氛手套箱中（ $\text{H}_2\text{O}<0.1\text{ppm}$ ， $\text{O}_2<0.1\text{ppm}$ ），将二氟草酸硼酸钠和硼酸三甲酯溶解于有机溶剂乙二醇二甲醚中，搅拌均匀，得到硼酸三甲酯浓度为 2 重量%，二氟草酸硼酸钠（NaDFOB）浓度为 1.5mol/L 的电解液，即实施例 1 的电解液。

【隔离膜】

以聚丙烯膜作为隔离膜。

【钠离子电池的制备】

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，加入上述电解液组装成叠片电池。

实施例 2-33

除了如表 1 所示改变电解液配方以外，实施例 2-33 的其他步骤与实施例 1 相同。

实施例 34

除了负极极片的制备以如下方式进行之外，其他步骤与实施例 1

相同：

- 将 5 重量份羧甲基纤维素钠粘结剂充分溶解于去离子水中，加入 95 重量份石墨制成分散均匀的浆料。将浆料均匀涂敷在铜箔表面，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，得到负极极片。负极极片的负载量为 $0.035\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ 。

对比例 1-5

除了如表 1 所示改变电解液配方以外，对比例 1-5 的其他步骤与实施例 1 相同。

10 电池性能测试

【库伦效率】

- 将钠离子电池在 25°C 下以 $1/3\text{C}$ 的恒定电流充电至 3.65V ，之后以 3.65V 恒压充电至电流降到 0.05C ，得到首次充电容量(Cc1)；再以 $1/3\text{C}$ 的恒定电流放电至 2.5V ，得到首次放电容量(Cd1)。按照下式计算钠离子电池库伦效率：

钠离子电池库伦效率=首次放电容量(Cd1)/首次充电容量(Cc1)

【容量保持率】

- 将钠离子电池在 25°C 下以 1C 的恒定电流充电至 3.65V ，之后以 3.65V 恒压充电至电流降到 0.05C ，再以 1C 的恒定电流放电至 2.5V ，得到首圈放电容量(Cd1)；如此反复充放电至第 n 圈，得到钠离子电池循环 n 圈后的放电容量，记为 Cdn 。按照下式计算钠离子电池容量保持率：

容量保持率=循环 n 圈后的放电容量(Cdn)/首圈放电容量(Cd1)。

【体积膨胀】

- 将钠离子电池没入盛有硅油的容器中，记录此时硅油液面的高度；使电池充放电循环经过指定的圈数后，硅油在电池体积形变压力的作用下液面上升，观察记录此时容器中硅油液面的高度。由电池充放电循环之前和之后硅油液面的高度得到液面上升的高度差，计算得出电池循环产生的膨胀体积。

【钠枝晶】

将循环 200 圈后的钠离子电池在氩气气氛手套箱中($\text{H}_2\text{O}<0.1\text{ppm}$, $\text{O}_2<0.1\text{ppm}$)进行拆解,通过光学显微镜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、负极极片有明显较多白点判定为钠枝晶情况严重。

5

实施例 1~34、对比例 1~5 的电解液组成和电池性能测试结果如下述表 1 所示。

10

表 1

编号	钠盐及浓度	有机溶剂	添加剂及含量(重量%)	负极活性材料	库伦效率(%)	循环 200 圈后的容量保持率(%)	循环 200 圈后的体积膨胀(ml)	钠枝晶
实施例 1	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	96.5	90.1	0.82	无
实施例 2	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚	2% 硼酸三乙酯	硬碳与钠金属	95.3	89.4	0.94	无
实施例 3	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚	2% 硼酸三(2,2,2-三氟乙基)酯	硬碳与钠金属	94.0	87.3	1.13	无
实施例 4	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚	2% 硼酸三(三乙基硅)酯	硬碳与钠金属	93.2	85.4	1.17	无
实施例 5	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚	2% 三(2-氰乙基)硼酸酯	硬碳与钠金属	92.9	84.6	1.23	无
实施例 6	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚	1% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	94.9	89.1	0.97	无
实施例 7	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚	3% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	96.1	90.0	0.85	无
实施例 8	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚	5% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	95.5	89.8	0.90	无
实施例 9	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚	0.5 % 硼酸三甲	硬碳与钠金属	90.3	82.9	1.44	无

			酯					
实施例 10	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚	10% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	92.6	84.2	1.25	无
实施例 11	1M NaDFOB	乙二醇二甲醚	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	91.1	83.2	1.36	无
实施例 12	4M NaDFOB	乙二醇二甲醚	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	90.2	82.4	1.49	无
实施例 13	0.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	88.1	81.6	1.76	无
实施例 14	8M NaDFOB	乙二醇二甲醚	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	87.4	80.1	1.82	无
实施例 15	1.5M 二草酸硼酸钠	乙二醇二甲醚	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	93.3	85.4	1.16	无
实施例 16	1.5M 四氟硼酸钠	乙二醇二甲醚	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	92.2	84.0	1.27	无
实施例 17	1.5M 四苯硼酸钠	乙二醇二甲醚	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	91.5	83.7	1.32	无
实施例 18	1.5M 四氰基硼酸钠	乙二醇二甲醚	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	91.1	83.4	1.35	无
实施例 19	1M NaDFOB +0.5M NaPF ₆	乙二醇二甲醚	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	90.5	92.6	1.41	无
实施例 20	0.5M NaDFOB +1M NaPF ₆	乙二醇二甲醚	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	88.0	81.1	1.79	无
实施例 21	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚	2% 三苯基硼酸酯	硬碳与钠金属	92.5	84.2	1.27	无
实施例 22	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚	2%三(五氟苯基)硼酸酯	硬碳与钠金属	92.1	83.7	1.32	无
实施例 23	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚	2%(二正丁基)(乙烯基)硼酸酯	硬碳与钠金属	91.5	93.1	1.37	无
实施例	1.5M	乙二醇二甲醚	2%(二正	硬碳与	91.1	89.6	1.41	无

24	NaDFOB	醚	丁基)(炔丙基)硼酸酯	钠金属				
实施例 25	1.5M NaDFOB	乙二醇二乙醚	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	95.5	89.6	0.89	无
实施例 26	1.5M NaDFOB	二乙二醇二甲醚	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	94.1	88.0	0.97	无
实施例 27	1.5M NaDFOB	1,3- 二氧戊环	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	93.4	85.5	1.12	无
实施例 28	1.5M NaDFOB	四氢呋喃	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	92.1	84.0	1.25	无
实施例 29	1.5M NaDFOB	甲基四氢呋喃	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	91.3	83.5	1.32	无
实施例 30	1.5M NaDFOB	二苯醚	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	91.0	83.3	1.37	无
实施例 31	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚与碳酸甲乙酯（质量比 5: 5）	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	86.0	78.8	2.15	无
实施例 32	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚与碳酸甲乙酯（质量比 6: 4）	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	86.5	79.1	1.98	无
实施例 33	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚与碳酸甲乙酯（质量比 8: 2）	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	87.2	80.0	1.88	无
实施例 34	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚	2% 硼酸三甲酯	石墨	97.1	90.6	0.79	无
对比例 1	1.5M NaPF ₆	乙二醇二甲醚	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	83.3	71.7	4.33	轻微
对比例 2	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚	/	硬碳与钠金属	84.5	73.6	3.52	轻微
对比例 3	1.5M NaPF ₆	乙二醇二甲醚	/	硬碳与钠金属	81.4	70.4	5.11	严重
对比例 4	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚与碳酸甲乙酯（质量比 1: 9）	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	79.5	69.3	5.83	严重
对比例 5	1.5M NaDFOB	乙二醇二甲醚与碳酸甲乙酯（质量比 4: 6）	2% 硼酸三甲酯	硬碳与钠金属	83.4	72.6	3.73	轻微

根据上述结果可知，实施例 1-34 通过使用包含作为溶剂的醚类化合物、作为钠盐的硼酸钠类化合物和作为添加剂的硼酸酯类化合物的电解液，电池在多次循环后的体积膨胀很小，且电极上未出现钠枝晶，电池的容量保持率和首次库伦效率较高。尤其是，当硼酸酯的含量在 1-5 重量%、或硼酸钠含量在 1-4M 的范围时，电池的体积膨胀进一步减小，容量保持率和首次库伦效率进一步提高。

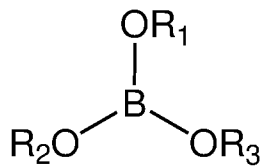
而相对于此，对比例 1-5 未同时包含醚类溶剂、硼酸钠类化合物和硼酸酯类化合物，或者醚类溶剂在总溶剂中所占比例过低，其在循环后均出现了钠枝晶，且电池体积有较明显的膨胀，电池的容量保持率和首次库伦效率低于本申请实施例。

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. 一种钠离子电池电解液，其中，所述电解液包含作为溶剂的醚类化合物、作为钠盐的硼酸钠类化合物和作为添加剂的硼酸酯类化合物，所述醚类化合物在所述电解液的全部溶剂中所占的比例为 50 重量%以上。

2. 根据权利要求 1 所述的钠离子电池电解液，其中，所述硼酸酯类化合物具有下述式 (I) 的结构：



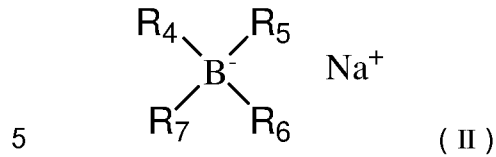
(I)

其中， R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同并且选自烷基、芳基、烷基甲硅烷基、烯基、炔基、氰基烷基，上述基团任选被卤素取代，可选地，所述卤素为氟；可选地， R_1 、 R_2 、 R_3 相同或不同并且选自 C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、C6-C12 芳基、C6-C12 卤代芳基、C1-C6 烷基甲硅烷基、C2-C6 烯基、C2-C6 炔基、氰基-C1-C6 烷基；可选地， R_1 、 R_2 和 R_3 中的至少一者代表 C1-C6 氟代烷基或 C6-C12 氟代芳基；

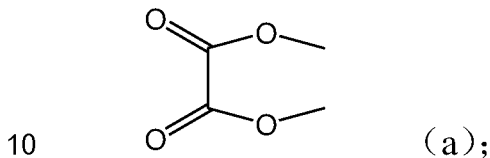
可选地，所述硼酸酯类化合物为选自硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三丁酯、硼酸三(2,2,2-三氟乙基)酯、三(六氟异丙基)硼酸酯、三苯基硼酸酯、三(三甲基硅基)硼酸酯、三(三乙基硅基)硼酸酯、三(五氟苯基)硼酸酯、(二正丁基)(乙烯基)硼酸酯、(二正丁基)(炔丙基)硼酸酯、三(2-氰乙基)硼酸酯中的一种或多种；进一步可选地，所述硼酸酯类化合物为选自硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三丁酯中的一种或多种。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的钠离子电池电解液，其中，所述硼酸酯类化合物的含量为 0.5 重量%至 10 重量%，可选地为 1 重量%至 5 重量%，基于所述电解液的总重量计。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的钠离子电池电解液，其中，所述硼酸钠类化合物为选自二氟硼酸钠和具有下述式 (II) 结构的化合物中的一种或多种



其中， R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自卤素原子、烷基、氰基、烷氧基、芳基，其中所述烷基、烷氧基和芳基任选被卤素取代，可选地，所述卤素为氟；或者 R_4 与 R_5 一起和/或 R_6 与 R_7 一起形成式 (a) 的结构



可选地， R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 各自独立地选自卤素原子、C1-C6 烷基、C1-C6 卤代烷基、氰基、C1-C6 烷氧基、苯基，或者 R_4 与 R_5 一起和/或 R_6 与 R_7 一起形成式 (a) 的结构；可选地， R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 中的至少一者代表 C1-C6 氟代烷基；

15 可选地，所述硼酸钠类化合物选自二氟硼酸钠、四氟硼酸钠、二草酸硼酸钠、二氟草酸硼酸钠、四苯硼酸钠、四氰基硼酸钠、四(三氟甲基)硼酸钠、双(三氟甲基)二氟硼酸钠、五氟乙基三氟硼酸钠、二氰基草酸硼酸钠、甲氧基三氰基硼酸钠、乙氧基三氰基硼酸钠、四甲氧基硼酸钠、四乙氧基硼酸钠、氰基三(2,2,2 三氟乙基)硼酸钠中的一种或多种。

20

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的钠离子电池电解液，其中，所述硼酸钠类化合物的浓度为 0.5M-8M，可选地为 1M-4M，基于所述电解液的总体积计。

25

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的钠离子电池电解液，其

中，所述醚类化合物为选自碳原子数为 4-20 的脂肪族醚、碳原子数为 3-8 的脂环族醚、碳原子数为 7-20 的芳族醚、冠醚中的一种或多种；
可选地，所述醚类化合物为选自乙二醇二甲醚、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、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、甲基四氢呋喃、二苯醚、冠醚中的一种或多种；进一步可选地，所述醚类化合物为选自乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚中的一种或多种。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的钠离子电池电解液，其中，所述醚类化合物在所述电解液的全部溶剂中所占的比例为 60 重量%以上，可选地为 80 重量%以上，进一步可选地，所述溶剂由醚类化合物组成。

8. 一种钠离子电池，其特征在于，包括权利要求 1 至 7 中任一项所述的电解液。

9. 根据权利要求 8 所述的钠离子电池，其中，所述负极中的负极活性材料包括石墨。

10. 一种电池模块，其特征在于，包括权利要求 8 或 9 所述的钠离子电池。

11. 一种电池包，其特征在于，包括权利要求 10 所述的电池模块。

12. 一种用电装置，其特征在于，包括选自权利要求 8 或 9 所述的钠离子电池、权利要求 10 所述的电池模块或权利要求 11 所述的电池包中的至少一种。

5

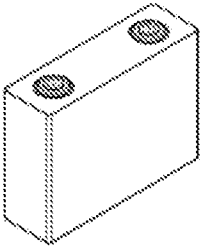


图 1

5

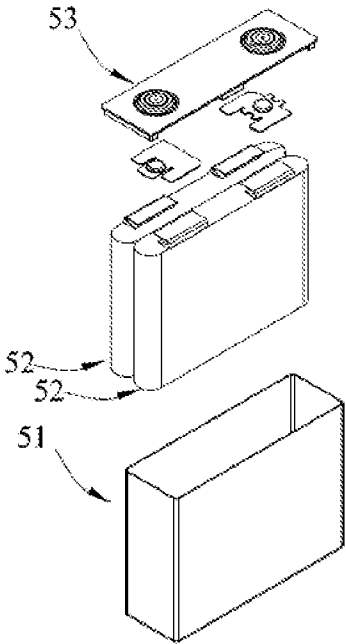


图 2

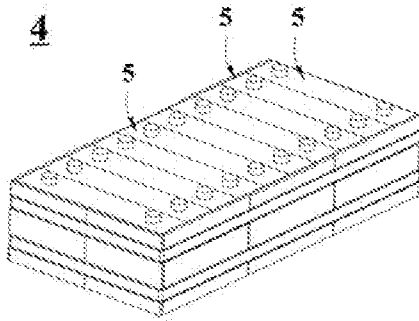


图 3

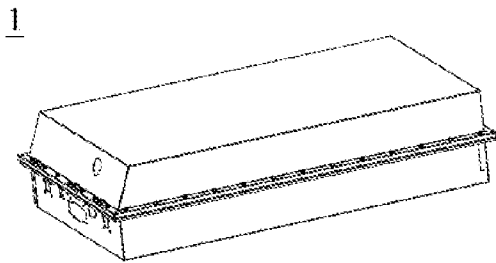


图 4

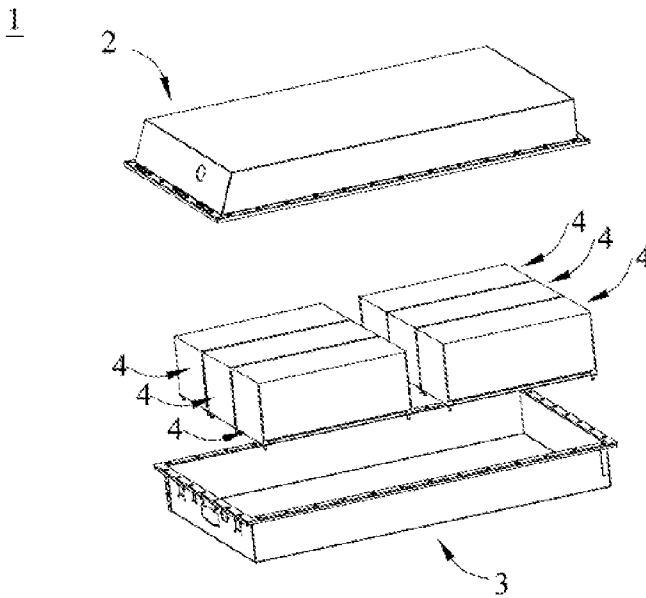


图 5

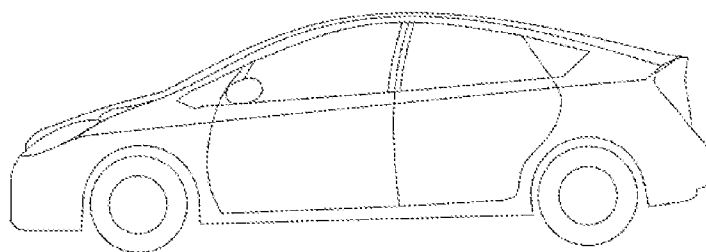


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/104914

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0567(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

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

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

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 钠离子电池, 醚, 硼酸钠, 硼酸酯, sodium w ion w battery, ether, sodium w borate, borate w ester

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 113140723 A (FUDAN UNIVERSITY) 20 July 2021 (2021-07-20) description, paragraphs 5-20	1-12
X	CN 114243005 A (FUDAN UNIVERSITY) 25 March 2022 (2022-03-25) description, paragraphs 5-20	1-12
X	CN 113937342 A (FUDAN UNIVERSITY) 14 January 2022 (2022-01-14) description, paragraphs 5-20	1-12
X	CN 113937336 A (FUDAN UNIVERSITY) 14 January 2022 (2022-01-14) description, paragraphs 5-20	1-12
A	CN 113809398 A (DONGGUAN CHAM BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 December 2021 (2021-12-17) entire document	1-12



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

“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

11 December 2022

Date of mailing of the international search report

20 December 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/104914

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	113140723	A	20 July 2021	None	
CN	114243005	A	25 March 2022	None	
CN	113937342	A	14 January 2022	None	
CN	113937336	A	14 January 2022	None	
CN	113809398	A	17 December 2021	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/104914

A. 主题的分类

H01M 10/0567(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用))

WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI: 钠离子电池, 醚, 硼酸钠, 硼酸酯, sodium w ion w battery, ether, sodium w bo-
rate, borate w ester

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 113140723 A (复旦大学) 2021年7月20日 (2021 - 07 - 20) 说明书第5-20段	1-12
X	CN 114243005 A (复旦大学) 2022年3月25日 (2022 - 03 - 25) 说明书第5-20段	1-12
X	CN 113937342 A (复旦大学) 2022年1月14日 (2022 - 01 - 14) 说明书第5-20段	1-12
X	CN 113937336 A (复旦大学) 2022年1月14日 (2022 - 01 - 14) 说明书第5-20段	1-12
A	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) 全文	1-12

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

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

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

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

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

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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年12月11日

国际检索报告邮寄日期

2022年12月20日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

焦永涵

电话号码 86-(10)-53961463

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/104914

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	113140723	A	2021年7月20日	无	
CN	114243005	A	2022年3月25日	无	
CN	113937342	A	2022年1月14日	无	
CN	113937336	A	2022年1月14日	无	
CN	113809398	A	2021年12月17日	无	