

(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
2025 年 6 月 5 日 (05.06.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/112368 A1

(51) 国际专利分类号:
H01G 11/32 (2013.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/095322

(22) 国际申请日: 2024 年 5 月 24 日 (24.05.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311641312.6 2023 年 11 月 30 日 (30.11.2023) 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 352100 (CN)。

(72) 发明人: 吴凯 (WU, Kai); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号 352100 (CN)。李远源 (LI, Yuanyuan); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号 352100 (CN)。沈睿 (SHEN, Rui); 中国福

建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号 352100 (CN)。陈永红 (CHEN, Yonghong); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号 352100 (CN)。何立兵 (HE, Libing); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 2 号 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京派特恩知识产权代理有限公司 (CHINA PAT INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国北京市海淀区苏州街 3 号大恒科技大厦南座五层 503 100080 (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,

(54) Title: SECONDARY BATTERY AND ELECTRICAL APPARATUS

(54) 发明名称: 二次电池以及用电装置

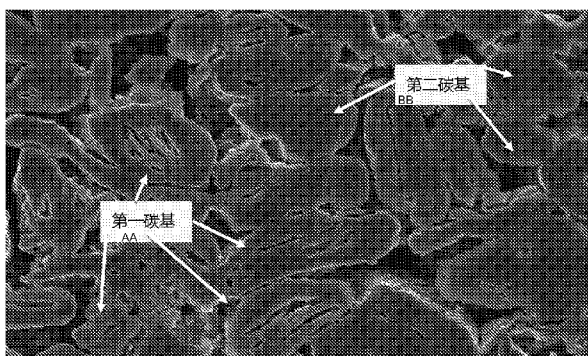


图 2

AA First carbon-based material
BB Second carbon-based material

(57) Abstract: Provided are a secondary battery and an electrical apparatus. The secondary battery comprises a negative electrode plate; the negative electrode plate comprises a negative electrode current collector and a negative electrode film layer located on at least one surface of the negative electrode current collector and comprising a negative electrode active material; the negative electrode active material comprises a first carbon-based material and a second carbon-based material; the first carbon-based material has a hole structure, I_D/I_G of the first carbon-based material being less than or equal to 0.280, I_D representing the D peak intensity at $1350 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ in the Raman spectrum, and I_G representing the G peak intensity at $1580 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ in the Raman spectrum; and the second carbon-based material is an amorphous carbon material.

[见续页]

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))。

(57) 摘要: 提供一种二次电池以及用电装置, 该二次电池包括负极极片, 所述负极极片包括负极集流体以及位于所述负极集流体至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜层, 其中, 所述负极活性材料包括第一碳基材料和第二碳基材料, 所述第一碳基材料具有孔结构, 所述第一碳基材料的 I_D/I_G 小于等于0.280, I_D 表示拉曼光谱中在 $1350 \pm 50\text{cm}^{-1}$ 处的D峰强度, I_G 表示拉曼光谱中在 $1580 \pm 50\text{cm}^{-1}$ 处的G峰强度, 所述第二碳基材料为无定形碳材料。

二次电池以及用电装置

相关申请的交叉引用

本公开基于申请号为 202311641312.6、申请日为 2023 年 11 月 30 日、发明名称为“二次电池以及用电装置”的中国专利申请提出，并要求该中国专利申请的优先权，该中国专利申请的全部内容在此引入本公开作为参考。

技术领域

本公开涉及电池技术领域，尤其涉及一种二次电池以及用电装置。

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、航空航天等多个领域。随着二次电池的应用范围越来越广泛，人们对其性能也提出了更高的要求。

因此，如何使二次电池在具有高能量密度的同时，具有优异的循环性能以及动力学性能，成为本领域亟待解决的问题。

发明内容

本公开是鉴于上述课题而进行的，其目的在于，提供一种二次电池以及用电装置，该二次电池在具有高能量密度的同时，兼顾优异的循环性能和动力学性能。

本公开第一方面提供一种二次电池，包括负电极片，所述负电极片包括负极集流体以及位于所述负极集流体至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜层，其中，所述负极活性材料包括第一碳基材料和第二碳基材料，所述第一碳基材料具有孔结构，所述第一碳基材料的 I_D/I_G 小于等于 0.280，其中， I_D 表示拉曼光谱中在 $1350 \pm 50\text{cm}^{-1}$ 处的 D 峰强度， I_G 表示拉曼光谱中在 $1580 \pm 50\text{cm}^{-1}$ 处的 G 峰强度，所述第二碳基材料为无定形碳材料。

通过使负极膜层中的负极活性材料同时包括第一碳基材料和第二碳基材料，所述第一碳基材料具有孔结构，所述第一碳基材料的 I_D/I_G 小于等于 0.280，所述第二碳基材料为无定形碳材料，由此，能够使负电极片具有高压实密度、低体积变化性能和高活性离子传输速度，从而使采用该负电极片的二次电池在具有高能量密度的同时，兼顾优异的循环性能以及动力学性能。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料的 I_D/I_G 为 0.155-0.220；由此，更有利于电池兼顾优异的能量密度、循环性能和动力学性能。

在一些实施方式中，所述第二碳基材料的 I_D/I_G 小于等于 0.250，可选地，所述第二碳基材料的 I_D/I_G 小于等于 0.230。由此，更有利于电池兼顾优异的循环性能和更高的能量密度。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料的 D_{v50} 大于所述第二碳基材料的 D_{v50} 。由此，更有利于电池的能量密度和动力学性能的提高。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料的 X 射线粉末衍射图谱在 2θ 衍射角为 $26.5^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $44.5^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $54.6^\circ \pm 0.2^\circ$ 处具有衍射峰，所述第二碳基材料的 X 射线粉末衍射图谱中不存在明显衍射峰。由此，通过使第一碳基材料中含有石墨而第二碳基材料为无定形碳，能够使二次电池在具有高能量密度的同时，兼顾优异的循环性能以及动力学性能。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料在 HR-TEM 中有晶格条纹，所述第二碳基材料在 HR-TEM 中无晶格条纹。由此，通过使第一碳基材料中含有石墨而第二碳基材料为无定形碳，能够使二次电池在具有高能量密度的同时，兼顾优异的循环性能以及动力学性能。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料在 20000N 压力下的粉体压实密度大于所述第二碳基材料在 20000N 压力下的粉体压实密度。由此，有利于使二次电池兼顾高能量密度和良好的动力学性能。

能。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料的真实密度大于所述第二碳基材料的真实密度。第一碳基材料的真实密度较大，有利于提升负极膜层的压实密度，提升二次电池的能量密度。第二碳基材料的真实密度较小，提升活性离子的脱嵌，进而提升二次电池的动力学性能。因此，通过调节第一碳基材料的真实密度大于所述第二碳基材料的真实密度，有利于使二次电池兼顾高能量密度和良好的动力学性能。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料的真实密度为 2.22g/cm^3 - 2.27g/cm^3 ，可选为 2.23g/cm^3 - 2.26g/cm^3 。通过使第一碳基材料的真实密度在上述范围内且大于第二碳基材料，有利于提升二次电池的能量密度。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料包括一个以上面积大于等于 $0.15\mu\text{m}^2$ 的孔结构，可选地包括一个以上面积为 $0.15\mu\text{m}^2$ - $2.0\mu\text{m}^2$ 的孔结构。通过使第一碳基材料和/或第二碳基材料包括上述孔面积的孔结构，所述孔结构可以为第一碳基材料和/或第二碳基材料颗粒体积变化预留足够且稳定的膨胀空间，降低第一碳基材料和/或第二碳基材料颗粒破碎风险，减少副反应的发生，改善二次电池的循环性能。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料包括外部区域以及位于所述外部区域内侧的内部区域，所述外部区域是指从所述第一碳基材料的颗粒表面向颗粒内部延伸 $2.5\mu\text{m}$ 的距离所构成的区域，在所述第一碳基材料的截面图中，所述外部区域的总孔面积记为 S_1 ，所述内部区域的总孔面积记为 S_2 ，并且 $S_2 > S_1$ ，可选地， $2.6 \leq S_2/S_1 \leq 450.7$ 。第一碳基材料外部区域的孔面积 S_1 小于内部区域的孔面积 S_2 ，说明该碳基材料外部区域的结构比内部区域更致密，由此，能够使二次电池更好地兼顾高能量密度以及良好的循环性能。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料的外部区域中的所述孔结构的面积为小于等于 $0.15\mu\text{m}^2$ ，可选为小于等于 $0.13\mu\text{m}^2$ ，和/或，所述第一碳基材料的内部区域中包括一个以上面积大于等于 $0.15\mu\text{m}^2$ 的孔结构，可选地包括一个以上面积为 $0.15\mu\text{m}^2$ - $2.0\mu\text{m}^2$ 的孔结构。通过控制第一碳基材料的外部区域中的孔结构的面积在上述范围内，可以使第一碳基材料的外部区域具有密实结构，由此能够有效提升第一碳基材料的结构稳定性，尽可能避免电解液渗入到第一碳基材料颗粒内部的孔结构中，进而有效提升二次电池的循环性能。通过使第一碳基材料的内部区域包括上述大小的孔结构，一方面可以为第一碳基材料颗粒体积变化预留足够且稳定的膨胀空间，降低第一碳基材料颗粒破碎风险，减少副反应的发生，另一方面还可以提升负极膜层的压实密度，缓冲负极膜层的体积变化。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料在 20000N 压力下的粉体压实密度为 1.65g/cm^3 - 2.0g/cm^3 ，可选为 1.68g/cm^3 - 1.98g/cm^3 ，由此，有利于提高二次电池的能量密度。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料的体积分布粒径 $Dv50$ 为 $8.0\mu\text{m}$ - $25.0\mu\text{m}$ ，可选为 $10.0\mu\text{m}$ - $22.0\mu\text{m}$ 。在一些实施方式中，所述第一碳基材料的体积分布粒径 $Dv90$ 为 $16.0\mu\text{m}$ - $45.0\mu\text{m}$ ，可选为 $16.5\mu\text{m}$ - $42.0\mu\text{m}$ 。

通过使第一碳基材料的体积分布粒径 $Dv50$ 和/或 $Dv90$ 在上述范围内，有利于提升活性离子和电子的传输性能，从而能够进一步提升二次电池的动力学性能，另外还可以减少副反应的发生，提升二次电池的循环性能。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料的粒度分布 $(Dv90-Dv10)/Dv50$ 小于等于 1.55 ，可选为 0.90 - 1.50 。通过使第一碳基材料的粒度分布 $(Dv90-Dv10)/Dv50$ 在上述范围内，其颗粒堆积性能较好，有利于提升负极膜层的压实密度，从而能够进一步提升二次电池的能量密度；另外，还有利于调节负极膜层的孔隙分布，提升活性离子和电子传输性能，提升负极膜层对电解液的浸润和保持特性，从而提升二次电池的动力学性能和循环性能。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料的振实密度为 0.85g/cm^3 - 1.30g/cm^3 ，可选为 0.90g/cm^3 - 1.25g/cm^3 。通过使第一碳基材料的振实密度在上述范围内，有利于改善加工性能；还有利于负极膜层的颗粒之间形成合理的孔道结构，提升活性离子和电子传输性能，提升负极膜层对电解液的浸润和保持特性，进而提升二次电池的动力学性能和循环性能。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料的石墨化度大于等于 95.5% ，可选为 95.5% - 98.0% 。通过使第一碳基材料的石墨化度在上述范围内，能够使二次电池具有高能量密度。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料和/或所述第二碳基材料包括一次颗粒。可选地，所述第一碳基材料中的所述一次颗粒的数量占比大于等于 80% ，所述第二碳基材料中的所述一次颗粒的数量占比大于等于 80% 。通过使第一碳基材料和/或第二碳基材料包含适当比例的一次颗粒，能使其具有较高的结构稳定性，还能减少副反应的发生，从而提升二次电池的循环性能。

在一些实施方式中，所述第二碳基材料的真实密度为 1.95g/cm^3 - 2.22g/cm^3 ，可选为 1.97g/cm^3 - 2.21g/cm^3 。通过使第二碳基材料的真实密度在上述范围内且小于第一碳基材料，有利于提升二次电池的动力学性能。

在一些实施方式中，所述第二碳基材料的比表面积大于等于 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ ，可选为 $1.9\text{m}^2/\text{g}$ - $7.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

5 通过使第二碳基材料的比表面积在上述范围内，有利于活性离子的快速脱嵌，从而能够进一步提升二次电池的动力学性能。

在一些实施方式中，所述第二碳基材料的 D_{v50} 为 $4.0\mu\text{m}$ - $15.0\mu\text{m}$ ，可选为 $5.0\mu\text{m}$ - $15.0\mu\text{m}$ 。通过使第二碳基材料的体积分布粒径 D_{v50} 在上述范围内，减少副反应的发生，提升二次电池的循环性能，另外，还有利于提升活性离子和电子的传输性能，从而能够进一步提升二次电池的动力学性能。

10 在一些实施方式中，所述第二碳基材料的粒度分布 $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$ 小于等于 1.75，可选为 1.1-1.75。第二碳基材料的粒度分布 $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$ 在上述范围内时，其颗粒堆积性能较好，有利于提升负极膜层的压实密度，提升二次电池的能量密度；另外，还有利于负极膜层的颗粒之间形成合理的孔道结构，提高负极膜层中活性离子和电子传输性能，进而提升二次电池的动力学性能。

15 在一些实施方式中，所述第二碳基材料在 20000N 压力下的粉体压实密度为 0.85g/cm^3 - 1.35g/cm^3 ，可选为 0.90g/cm^3 - 1.30g/cm^3 。第二碳基材料的粉体压实密度低于第一碳基材料的粉体压实密度，通过使第二碳基材料的粉体压实密度在上述范围内，有利于提升负极膜层中活性离子传输性能，进而提升二次电池的动力学性能。

20 在一些实施方式中，所述第二碳基材料的振实密度为 0.80g/cm^3 - 1.20g/cm^3 ，可选为 0.83g/cm^3 - 1.15g/cm^3 。通过使第二碳基材料的振实密度在上述范围内，有利于负极膜层中具有合适的孔隙分布，提升活性离子传输性能，提升负极膜层对电解液的浸润特性，进而提升二次电池的动力学性能和循环性能。

在一些实施方式中，所述第二碳基材料的克容量为 330mAh/g - 480mAh/g ，可选为 340mAh/g - 470mAh/g 。通过使第二碳基材料的克容量在上述范围内，能够提升二次电池的能量密度。

25 在一些实施方式中，所述第一碳基材料和/或所述第二碳基材料的至少部分表面具有碳包覆层。可选地，所述包覆层包括碳包覆层。由此，有利于提升活性离子嵌入负极膜层的速度，提升负极膜层的活性离子传输性能，进而提升二次电池的动力学性能。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料在所述负极活性材料中的含量大于等于 40wt%，可选地为 50wt%-80wt%。通过使第一碳基材料的含量在上述范围内时，使得二次电池在具有高能量密度的同时，具有良好的加工性能、动力学性能和循环性能。

30 在一些实施方式中，所述负极活性材料还包括硅基材料，可选地，在所述负极活性材料中，所述硅基材料的含量为 3wt %-30wt %。硅基材料具有更高的嵌锂电位，有利于提升二次电池的动力学性能；同时还能提升负极容量，从而还能进一步提升二次电池的能量密度。

35 在一些实施方式中，所述负极膜层的压实密度为 1.40g/cm^3 - 1.70g/cm^3 ，可选为 1.45g/cm^3 - 1.67g/cm^3 。由此有利于负极膜层兼顾高容量、高活性离子和电子传输性能，进而有利于二次电池兼顾高能量密度以及良好的循环性能和动力学性能。

在一些实施方式中，所述负极膜层的面密度为 5.0mg/cm^2 - 25.0mg/cm^2 ，可选为 5.5mg/cm^2 - 22.5mg/cm^2 。由此有利于负极膜层兼顾高容量、高活性离子和电子传输性能，进而有利于二次电池兼顾高能量密度以及良好的循环性能和动力学性能。

40 在一些实施方式中，所述负极膜层的厚度为 $40\mu\text{m}$ - $120\mu\text{m}$ ，可选 $45\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ 。

本公开第二方面提供一种用电装置，其包括本公开第一方面的二次电池。

发明效果

本公开的二次电池具有高能量密度，并且兼顾优异的循环性能和动力学性能。

附图说明

45 为了更清楚地说明本公开实施例的技术方案，下面将对本公开实施例中所需要使用的附图作简单地介绍。显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本公开的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据附图获得其他的附图。

图 1 为本公开的第一碳基材料的颗粒的一截面图像的示意图。

图 2 为本公开的负极极片的一实施方式的 SEM 图。

图 3 是本公开的二次电池的一实施方式的示意图。

图 4 是本公开的二次电池的一实施方式的分解示意图。

图 5 是本公开的电池模块的一实施方式的示意图。

图 6 是本公开的电池包的一实施方式的示意图。

图 7 是图 6 所示的电池包的实施方式的分解示意图。

5 图 8 是包含本公开的二次电池作为电源的用电装置的一实施方式的示意图。

在附图中，附图未必按照实际的比例绘制。附图标记说明如下：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，100 第一碳基材料，101 外部区域，102 内部区域。

具体实施方式

10 以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本公开的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公开而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

15 本公开所公开的“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
20 料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本公开中，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，本公开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。
25 案。

如果没有特别的说明，本公开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，本公开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。
30

目前，在提升二次电池的动力学性能、特别是快速充电性能时，大多通过降低负极膜层的面密度或降低负极膜层的压实密度的方式来提升负极的动力学性能。但是大量研究证明，以上提升负极动力学的方法仅一定程度上提升了电池充电初期的动力学性能，而且，上述方法往往带来二次电池的能量密度的明显降低。
35

由此，目前二次电池难以兼顾高能量密度以及良好的动力学性能和循环性能。

有鉴于此，本公开实施方式第一方面提供一种二次电池。

本公开对二次电池种类没有特别的限制，例如，二次电池可以为锂离子电池等。通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片以及电解质等。在二次电池充放电过程中，活性离子在所述正极极片和所述负极极片之间往返嵌入和脱出，所述电解质在所述正极极片和所述负极极片之间起到传导活性离子的作用。本公开对所述电解质的种类没有特别的限制，可根据实际需求进行选择。例如，所述电解质可以选自固态电解质及液态电解质（即电解液）中的至少一种。采用电解液的二次电池、以及一些采用固态电解质的二次电池中，还可以包括隔离膜，所述隔离膜设置在所述正极极片和所述负极极片之间，起到隔离的作用。
40
45

[负极极片]

本公开的二次电池中，负极极片包括负极集流体以及位于所述负极集流体至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜层，其中，所述负极活性材料包括第一碳基材料和第二碳基材料，所述第一碳基材料具有孔结构，所述第一碳基材料的 I_D/I_G 为 0.152-0.280，其中， I_D 表示拉曼光谱在 1350

$\pm 50\text{cm}^{-1}$ 处的 D 峰强度, I_G 表示拉曼光谱在 $1580 \pm 50\text{cm}^{-1}$ 处的 G 峰强度, 所述第二碳基材料为无定形碳材料。

在本公开中, “第一碳基材料具有孔结构”是指第一碳基材料具有可从截面图像(例如放大倍数为 1000 倍的扫描电子显微镜图像)直接观测的孔结构, 即用于制备第一碳基材料的主体结构中的孔结构没有被完全填充。

对于无定形碳材料, 其层间距较大, 有利于活性离子的快速脱嵌, 并且具有更高的对锂电位, 有利于电池的动力学性能提高。但是, 无定形碳材料表面活性较高, 易与电解液发生副反应, 首次充电时, 消耗活性锂离子较多, 使得二次电池活性离子减少, 降低二次电池容量, 使得二次电池能量密度降低。因此, 无定形碳材料在电池中的应用受到限制。

本公开的负极活性材料同时包括第一碳基材料和第二碳基材料无定形碳, 第一碳基材料具有孔结构, 相当于在材料内部预留了一定空间, 使得在极片制备过程中有效提高极片压实密度, 从而提升电池的能量密度, 且第一碳基材料的 I_D/I_G 在特定范围内, 碳基材料表面具有较少的无序碳, 使得材料具有较高的化学稳定性, 能够减少副反应的发生, 首次充电时, 可有效降低活性离子的消耗, 可以进一步提升电池能量密度和循环性能。由此, 可以使得电池在具有较好动力学的前提下, 同时兼顾较高的能量密度和循环性能。

在一些实施例, 上述第一碳基材料的 I_D/I_G 为 0.155-0.220; 由此, 能够均衡性更好地获得优异的能量密度、循环性能和动力学性能。

在一些实施例, 上述第二碳基材料的 I_D/I_G 小于等于 0.250, 可选地, 上述第二碳基材料的 I_D/I_G 小于等于 0.230。由此, 电池的循环性能和能量密度可以进一步改善。在一些实施例, 上述第一碳基材料的 X 射线粉末衍射图谱在 2θ 衍射角为 $26.5^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $44.5^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $54.6^\circ \pm 0.2^\circ$ 处具有衍射峰。上述第二碳基材料的 X 射线粉末衍射图谱中没有明显的衍射峰。

上述第一碳基材料的 HR-TEM 图谱中有晶格条纹, 代表了该碳材料具有晶体结构。

上述第二碳基材料的 HR-TEM 图谱中没有明显的晶格条纹, 代表了该碳材料不具有晶体结构, 通常该类材料被称为无定形碳。

在一些实施例, 第二碳基材料可以为软碳、或硬碳。

在一些实施例, 上述第一碳基材料在 20000N 压力下的粉体压实密度大于上述第二碳基材料在 20000N 压力下的粉体压实密度。第一碳基材料的粉体压实密度较大, 有利于提升负极膜层的压实密度, 提升二次电池的能量密度。第二碳基材料的粉体压实密度较小, 有利于提升极片孔隙, 提升活性离子的脱嵌, 进而提升二次电池的动力学性能。因此, 通过调节第一碳基材料的粉体压实密度大于所述第二碳基材料的粉体压实密度, 有利于使二次电池兼顾高能量密度和良好的动力学性能。

在一些实施例, 第一碳基材料的真实密度大于第二碳基材料的真实密度。有利于使二次电池兼顾高能量密度和良好的动力学性能。

在一些实施例, 上述第一碳基材料的真实密度为 $2.22\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.27\text{g}/\text{cm}^3$, 可选为 $2.23\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.26\text{g}/\text{cm}^3$ 。第一碳基材料的真实密度在上述范围内时, 可以进一步提升二次电池的能量密度。

在一些实施方式, 所述第一碳基材料的体积分布粒径 $Dv50$ 大于第二碳基材料的体积分布粒径 $Dv50$ 。由此, 可以进一步改善电池的能量密度, 还有助于动力学性能的提高。

在一些实施例, 第一碳基材料的振实密度大于第二碳基材料的振实密度。由此, 可以进一步改善电池的加工性能。

在一些实施例, 上述第一碳基材料包括一个以上面积大于等于 $0.15\mu\text{m}^2$ 的孔结构, 可选地包括一个以上面积为 $0.15\mu\text{m}^2$ - $2.0\mu\text{m}^2$ 的孔结构。通过使第一碳基材料和/或第二碳基材料包括上述孔面积的孔结构, 可以为第一碳基材料颗粒和/或第二碳基材料体积变化预留足够且稳定的膨胀空间, 降低第一碳基材料和/或第二碳基材料颗粒破碎风险, 减少副反应的发生, 提升二次电池的循环性能, 另外, 还可以提升负极膜层的压实密度, 提高二次电池的能量密度。

在一些实施例, 上述第一碳基材料包括外部区域以及位于上述外部区域内侧的内部区域, 上述外部区域是指从上述第一碳基材料的颗粒表面向颗粒内部延伸 $2.5\mu\text{m}$ 的距离所构成的区域, 在上述第一碳基材料的截面图中, 上述外部区域的总孔面积记为 S_1 , 上述内部区域的总孔面积记为 S_2 , 并且 $S_2 > S_1$ 。本公开中, “内部区域”是指在材料颗粒中除外部区域以外的区域。

当第一碳基材料满足 $S_2 > S_1$ 时, 说明该碳基材料外部区域的结构比内部区域更致密, 第一碳基材料进一步具有如下特征: 内部区域的孔数量多和/或孔尺寸大, 而外部区域的孔数量少和/或孔尺寸小。第一碳基材料内部区域的孔结构可为颗粒体积变化预留所需的膨胀空间, 由此能够降低颗粒破

碎产生新界面的风险、降低负极膜层厚度反弹率，进而减少副反应的发生；第一碳基材料外部区域的孔数量少和/或孔尺寸小，由此可以使第一碳基材料颗粒具有稳定的结构，并尽可能避免电解液渗入到第一碳基材料颗粒内部的孔结构中，从而能够进一步减少副反应的发生，降低颗粒内部 SEI 膜成膜对活性离子的消耗。因此，当第一碳基材料满足 $S2 > S1$ 时，能够提升二次电池的首次库伦效率，并进一步改善二次电池的循环性能。

优选地， $2.6 \leq S2/S1 \leq 450.7$ ，例如可以为 $3 \leq S2/S1 \leq 430$ ， $4 \leq S2/S1 \leq 400$ ， $5 \leq S2/S1 \leq 350$ ， $6 \leq S2/S1 \leq 300$ ， $7 \leq S2/S1 \leq 250$ ， $8 \leq S2/S1 \leq 200$ 。发明人在进一步研究中发现，当 $S2/S1$ 还满足在上述范围内时，能够使二次电池更好地兼顾高能量密度以及良好的循环性能。

在本公开中，第一碳基材料的外部区域的总孔面积 S_1 和内部区域的总孔面积 S_2 ，可以通过第一碳基材料的截面图像进行测试得到。

图 1 是本公开的第一碳基材料 100 的颗粒的一截面图像的示意图。如图 1 所示，从第一碳基材料 100 的颗粒表面向颗粒内部延伸 $2.5\mu\text{m}$ 的距离所构成的区域即为外部区域 101，外部区域 101 内侧的区域即为内部区域 102。

在本公开中，第一碳基材料的孔面积、 S_1 、 S_2 值可采用截面抛光仪（例如日本 JEOL 公司的 IB-09010 CP 型氩离子截面抛光仪）获取第一碳基材料的截面；然后参考 JY/T010-1996，使用扫描电子显微镜（例如德国 ZEISS 公司的 Sigma 300 型扫描电子显微镜）扫描第一碳基材料的截面；最后通过图像处理软件（例如 AVIZO）分别获取第一碳基材料中的任意一个孔的孔面积；以及内部区域的总孔面积 S_2 和外部区域的总孔面积 S_1 ，并由此获得 $S2/S1$ 的值。示例性的，可以从二次电池中的负极极片的不同区域中获得样品，随机从样品上选取至少 5 个位置（如 5 个、10 个、15 个甚至更多）采用截面抛光仪获取截面，并从各截面的扫描电子显微镜的图像中随机选取至少 10 个颗粒（如 10 个、20 个、50 个甚至更多颗粒）的截面，按上述定义用图像处理软件获取每个颗粒截面的内部区域的总孔面积 S_2' 和外部区域的总孔面积 S_1' ，并由此获得每个颗粒截面的 S_2'/S_1' 的值。计算所有被测颗粒截面的 S_2'/S_1' 的算数平均值，作为第一碳基材料的 $S2/S1$ 值。

在一些实施例中，上述第一碳基材料的外部区域中的上述孔结构的面积为小于等于 $0.15\mu\text{m}^2$ ，可选为小于等于 $0.13\mu\text{m}^2$ 。发明人在进一步研究中还发现，通过控制第一碳基材料的外部区域中的孔结构的面积在上述范围内，可以使第一碳基材料的外部区域具有密实结构，由此能够有效提升第一碳基材料的结构稳定性，尽可能避免电解液渗入到第一碳基材料颗粒内部的孔结构中，进而有效提升二次电池的循环性能。当然，本公开并不意欲限制第一碳基材料的外部区域中的所有孔结构的面积均小于等于 $0.15\mu\text{m}^2$ ，例如，可控制 95% 以上，可选为 99% 以上的孔结构的面积小于等于 $0.15\mu\text{m}^2$ 。

在一些实施例中，上述第一碳基材料的内部区域中包括一个以上面积大于等于 $0.15\mu\text{m}^2$ 的孔结构，可选地包括一个以上面积为 $0.15\mu\text{m}^2$ - $2.0\mu\text{m}^2$ 的孔结构。发明人在进一步研究中还发现，通过使第一碳基材料的内部区域包括上述大小的孔结构，一方面可以为第一碳基材料颗粒体积变化预留足够且稳定的膨胀空间，降低第一碳基材料颗粒破碎风险，减少副反应的发生，另一方面还可以提升负极膜层的压实密度，缓冲负极膜层的体积变化。

在一些实施例中，上述第一碳基材料在 20000N 压力下的粉体压实密度为 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，可选为 $1.68\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.98\text{g}/\text{cm}^3$ 。第一碳基材料的粉体压实密度在上述范围内时，可以使电池更好的兼顾能量密度和动力学性能。

在一些实施例中，上述第一碳基材料的体积分布粒径 Dv_{50} 为 $8.0\mu\text{m}$ - $25.0\mu\text{m}$ ，可选为 $10.0\mu\text{m}$ - $22.0\mu\text{m}$ 。在一些实施例中，上述第一碳基材料的体积分布粒径 Dv_{90} 为 $16.0\mu\text{m}$ - $45.0\mu\text{m}$ ，可选为 $16.5\mu\text{m}$ - $42.0\mu\text{m}$ 。

第一碳基材料的体积分布粒径 Dv_{50} 和/或 Dv_{90} 在上述范围内时，有利于提升活性离子和电子的传输性能，从而能够进一步提升二次电池的动力学性能，另外还可以减少副反应的发生，提升二次电池的循环性能。

在一些实施例中，上述第一碳基材料的粒度分布 $(Dv_{90}-Dv_{10})/Dv_{50}$ 小于等于 1.55，可选为 0.90-1.50。第一碳基材料的粒度分布 $(Dv_{90}-Dv_{10})/Dv_{50}$ 在上述范围内时，其颗粒堆积性能较好，有利于提升负极膜层的压实密度，从而能够进一步提升二次电池的能量密度；另外，还有利于调节负极膜层的孔隙分布，提升活性离子和电子传输性能，提升负极膜层对电解液的浸润和保持特性，从而提升二次电池的动力学性能和循环性能。

在一些实施例中，上述第一碳基材料的振实密度为 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.30\text{g}/\text{cm}^3$ ，可选为 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。第一碳基材料的振实密度在上述范围内时，有利于改善加工性能。

在一些实施方式中，所述第一碳基材料的石墨化度大于等于 95.5%，可选为 95.5%-98.0%。通过

调节第一碳基材料的石墨化度在上述范围内，能够使二次电池具有更高的能量密度。另外，无定形碳材料的颗粒通常较硬，且棱角较多，加工性能较差，与集流体的粘结力较差，在极片加工时需要更大的冷压压力，容易对集流体造成损伤。当与石墨化度较高的第一碳基材料搭配使用时，可以减小极片加工过程的冷压压力，从而降低对集流体的损伤，较少电池循环过程中集流体开裂的风险，进一步改善电池的安全性能。

在一些实施例中，上述第一碳基材料和/或上述第二碳基材料包括一次颗粒。可选地，上述第一碳基材料中的上述一次颗粒的数量占比大于等于 80%，例如可以为 80%-100%，85%-90%，80%-90%，80%-100%，85%-90%，80%-100%，90%-100%，或 95%-100%。上述第二碳基材料中的上述一次颗粒的数量占比大于等于 80%，例如可以为 80%-100%，85%-90%，80%-90%，80%-100%，85%-90%，80%-100%，90%-100%，或 95%-100%。第一碳基材料和/或第二碳基材料包含适当比例的一次颗粒，能使其具有较高的结构稳定性，还能减少副反应的发生，从而提升二次电池的循环性能。

在一些实施例中，上述第二碳基材料的真实密度为 $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.22\text{g}/\text{cm}^3$ ，可选为 $1.97\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.21\text{g}/\text{cm}^3$ 。通过使第二碳基材料的真实密度在上述范围内且小于第一碳基材料，有利于维持二次电池负极极片孔隙率，进而提升二次电池的动力学性能。

在一些实施例中，上述第二碳基材料的比表面积大于等于 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ ，可选为 $1.9\text{m}^2/\text{g}$ - $7.5\text{m}^2/\text{g}$ 。通过使第二碳基材料的比表面积在上述范围内，有利于活性离子的快速脱嵌，从而能够进一步提升二次电池的动力学性能。

在一些实施例中，上述第二碳基材料的 $Dv50$ 为 $4.0\mu\text{m}$ - $15.0\mu\text{m}$ ，可选为 $5.0\mu\text{m}$ - $15.0\mu\text{m}$ 。通过使第二碳基材料的体积分布粒径 $Dv50$ 在上述范围内，有利于提升活性离子的传输性能，从而能够进一步提升二次电池的动力学性能。

在一些实施例中，上述第二碳基材料的粒度分布 $(Dv90-Dv10)/Dv50$ 小于等于 1.75，可选为 1.1-1.75。第二碳基材料的粒度分布 $(Dv90-Dv10)/Dv50$ 在上述范围内时，其颗粒堆积性能较好，有利于提升负极膜层的压实密度，提升二次电池的能量密度；另外，还有利于负极膜层的颗粒之间形成合理的孔道结构，提高负极膜层中活性离子和电子传输性能，进而提升二次电池的动力学性能。

在一些实施例中，所述第二碳基材料在 20000N 压力下的粉体压实密度为 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ ，可选为 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.30\text{g}/\text{cm}^3$ 。第二碳基材料的粉体压实密度低于第一碳基材料的粉体压实密度，通过使第二碳基材料的粉体压实密度在上述范围内，有利于提升负极极片的孔隙率，提升负极膜层中活性离子传输性能，进而提升二次电池的动力学性能。

在一些实施例中，上述第二碳基材料的振实密度为 $0.80\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ ，可选为 $0.83\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.15\text{g}/\text{cm}^3$ 。可以使二次电池更好的兼顾加工性能和动力学性能。

在一些实施例中，所述第二碳基材料的克容量为 330mAh/g-480mAh/g，可选为 340mAh/g-470mAh/g。通过使第二碳基材料的克容量在上述范围内，能够进一步提升二次电池的能量密度。

在一些实施例中，上述第一碳基材料和/或第二碳基材料的至少部分表面具有碳包覆层。可选地，上述包覆层包括碳包覆层。可选地，上述第一碳基材料和/或第二碳基材料的 80% 以上的表面覆盖有碳包覆层，进一步地，90%-100% 的表面覆盖有碳包覆层。由此，有利于提升活性离子嵌入负极膜层的速度，提升负极膜层的活性离子传输性能，进而提升二次电池的动力学性能。

在一些实施例中，上述第一碳基材料的包覆层可以如下制备：将第一碳基材料与有机碳源混合后进行碳化处理，以在颗粒的至少部分表面形成碳包覆层。可选地，上述有机碳源可采用本领域已知的适合进行包覆的含碳材料，例如，可包括煤沥青、石油沥青、环氧树脂、酚醛树脂、高分子聚合物等中的一种或多种。可选地，上述碳化温度为 900°C - 1300°C 。另外，上述第二碳基材料的包覆层可以通过如下方法制备：方法 1：采用化学气相沉积法在 1200°C - 1600°C 的温度下在第二碳基材料表面沉积碳材料，气体为甲烷、乙烯、乙炔中的一种；方法 2：将第二碳基材料与包覆剂混合在 1600°C - 2600°C 的温度下进行热处理，所述包覆剂为沥青或聚合物的一种或多种。由此，有利于调整第二碳基材料的 I_D/I_G ，进而进一步提升二次电池的循环性能。

在一些实施例中，上述第一碳基材料在上述负极活性材料中的含量为大于等于 40wt%，可选地为 50wt%-80wt%，例如为 55wt%-75wt%、60wt%-70wt%。第一碳基材料的含量在上述范围内时，使得二次电池能够兼顾高能量密度、良好的动力学性能和循环性能。另外，上述第二碳基材料在上述负极活性材料中的含量可以为 20wt%-50wt%，可选地为 25wt%-45wt%、30wt%-40wt%。

在一些实施例中，上述负极活性材料还可以进一步包括除了上述第一碳基材料和第二硅基材料

以外的其他本领域已知的负极活性材料,例如,上述负极活性材料还可以包括硅基材料,硅基材料具有较高的嵌锂电位。有利于提升二次电池的动力学性能;同时还能提升负极容量,从而还能进一步提升二次电池的能量密度。可选地,上述硅基材料可包括单质硅、硅氧化物、硅碳复合物、硅氮复合物和硅合金材料中的一种或多种。

5 在一些实施例中,在上述负极膜层中上述负极活性材料还包括硅基材料时,上述硅基材料的含量为 3wt %-30wt %,例如,可以为 4wt %-25wt %、5wt %-20wt %。由此能在提升二次电池的动力学性能和能量密度的同时,使二次电池兼顾良好的循环性能和循环性能。

10 在一些实施例中,上述负极膜层还可选地包括负极导电剂。本公开对负极导电剂的种类没有特别的限制,作为示例,负极导电剂可包括超导碳、导电石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯和碳纳米纤维中的一种或多种。

在一些实施例中,上述负极膜层还可选地包括负极粘结剂。本公开对负极粘结剂的种类没有特别的限制,作为示例,负极粘结剂可包括丁苯橡胶(SBR)、水溶性不饱和树脂 SR-1B、水性丙烯酸类树脂(例如,聚丙烯酸 PAA、聚甲基丙烯酸 PMAA、聚丙烯酸钠 PAAS)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醇(PVA)、海藻酸钠(SA)和羧甲基壳聚糖(CMCS)中的一种或多种。

15 在一些实施例中,上述负极膜层还可选地包括其他助剂。作为示例,其他助剂可包括增稠剂,例如,羧甲基纤维素钠(CMC)、PTC 热敏电阻材料等。

在一些实施例中,上述负极膜层的压实密度为 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.70\text{g}/\text{cm}^3$,可选为 $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.67\text{g}/\text{cm}^3$ 。由此有利于负极膜层兼顾高容量、高活性离子和电子传输性能,进而有利于二次电池兼顾高能量密度以及良好的循环性能和动力学性能。

20 在一些实施例中,上述负极膜层的面密度为 $5.0\text{mg}/\text{cm}^2$ - $25.0\text{mg}/\text{cm}^2$,可选为 $5.5\text{mg}/\text{cm}^2$ - $22.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。由此有利于负极膜层兼顾高容量、高活性离子和电子传输性能,进而有利于二次电池兼顾高能量密度以及良好的循环性能和动力学性能。

在一些实施例中,上述负极膜层的厚度为 $40\mu\text{m}$ - $120\mu\text{m}$,可选 $45\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ 。

25 在一些实施例中,上述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。作为金属箔片的示例,可采用铜箔。上述复合集流体可包括高分子材料基层以及形成于上述高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。作为示例,上述金属材料可包括铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银和银合金中的一种或多种。作为示例,上述高分子材料基层可包括聚丙烯(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)和聚乙烯(PE)中的一种或多种。

30 负极集流体具有在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的两个相对表面中的任意一者或两者上。需要说明的是,本公开所给的各负极膜层参数(例如压实密度、面密度、厚度等)均指负极集流体单侧的负极膜层的参数。当负极膜层设置在负极集流体的两侧时,其中任意一侧的负极膜层参数满足本公开,即认为落入本公开的保护范围内。

35 在本公开中,上述负极极片中除了上述负极膜层之外还可以包括其他附加功能层。例如,在一些实施例中,负极极片还包括夹在上述负极集流体和上述负极膜层之间、设置在上述负极集流体表面的导电底层(例如由导电剂和粘结剂组成);在一些实施例中,负极极片还包括覆盖在上述负极膜层表面的保护层。

40 在本公开中,材料(例如第一碳基材料、第二碳基材料等)的 I_D/I_G 可使用拉曼光谱仪进行测试, I_D 表示材料的拉曼光谱在 $1350\pm 50\text{cm}^{-1}$ 处的 D 峰强度, I_G 表示材料的拉曼光谱在 $1580\pm 50\text{cm}^{-1}$ 处的 G 峰强度。测试条件为:激发波长为 532nm,光栅为 600 刻线,物镜为 50 倍,积分时间为 10s,累计次数为 3 次,面扫,得到 100 个点的 D 峰、G 峰强度,计算 100 个点的 I_D/I_G ,去除最大与最小的各 30 个 I_D/I_G ,剩余 40 个点的平均值即为材料的 I_D/I_G 。测试仪器可以采用 Horiba LabRAM HR800 拉曼光谱仪。

45 在本公开中,材料(例如第一碳基材料、第二碳基材料等)的 X 射线衍射分析测试,可采用铜靶作为阳极靶,以 $\text{CuK}\alpha$ 射线为辐射源,射线波长 $\lambda=1.5418\text{\AA}$,扫描 2θ 角范围为 20° - 80° ,扫描速率 $4^\circ/\text{min}$ 。

在本公开中,材料(例如第一碳基材料、第二碳基材料等)的 HR-TEM,可以采用本领域已知的方法测试。例如,参考标准 JBT9352-1999,使用聚焦离子束 FIB 对粉末进行切片,切片厚度 $\sim 100\text{nm}$,在透射电镜下测试。

50 在本公开中,材料(例如第一碳基材料、第二碳基材料等)的真实密度为本领域公知的含义,可以采用本领域已知的方法测试。参考标准 GB/T 24586-2009,示例性测试方法如下:取洁净干燥的样品杯放置在天平,清零,将粉末样品加入到样品杯中,约占样品杯体积的 1/2,记录样品质量。

将装有样品的样品杯，置于真密度测试仪，密闭测试系统，按程序通入氦气，通过检测样品室和膨胀室中的气体的压力，再根据玻尔定律 ($PV=nRT$) 来计算真实体积，从而计算真密度。测试样品杯体积: 3.5cm^3 ，分析气体: 氦气。

在本公开中，材料（例如第一碳基材料、第二碳基材料等）表面是否存在包覆层可以通过高分辨透射电子显微镜（HR-TEM）进行判断。

在本公开中，克容量为本领域公知的含义，可以采用本领域已知的方法测试。示例性测试方法如下：将样品粉末与导电剂炭黑（Super P）、粘结剂聚偏氟乙烯（PVDF）按质量比 91.6:1.8:6.6 与溶剂 N-甲基吡咯烷酮（NMP）混合均匀，制成浆料；将制备好的浆料涂布于负极集流体铜箔的表面上，于烘箱中干燥后备用；将碳酸乙烯酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）按照体积比 1:1:1 进行混合得到有机溶剂，然后将 LiPF_6 溶解于上述有机溶剂中，配制成浓度为 1mol/L 的电解液；然后以金属锂片为对电极，聚乙烯（PE）薄膜作为隔离膜，与上述电解液在氦气保护的手套箱组装成 CR2430 型扣式电池；将所得扣式电池静置 12h 后，在 25°C 下，以 0.05C 恒流放电至 0.005V ，静置 10 分钟，以 $50\mu\text{A}$ 的电流再恒流放电至 0.005V ，静置 10 分钟，以 $10\mu\text{A}$ 再恒流放电至 0.005V ；然后以 0.1C 恒流充电至 2V ，记录充电容量。充电容量与样品质量的比值即为对应材料的克容量。

在本公开中，材料（例如第一碳基材料、第二碳基材料等）的比表面积为本领域公知的含义，可以用本领域已知的仪器及方法进行测定。例如可以参照 GB/T 19587-2017，采用氦气吸附比表面积分析测试方法测试，并用 BET (Brunauer Emmett Teller) 法计算得出。测试仪器可以为美国 Micromeritics 公司的 Tri-Star 3020 型比表面积孔径分析测试仪。

在本公开中，材料（例如第一碳基材料、第二碳基材料等）的体积分布粒径 Dv_{10} 、 Dv_{50} 、 Dv_{90} 为本领域公知的含义，其分别表示材料累计体积分布百分数达到 10%、50%、90% 时所对应的粒径，可以用本领域已知的仪器及方法进行测定。例如可以参照 GB/T 19077-2016，采用激光粒度分析仪进行测定。测试仪器可以为英国马尔文仪器有限公司 Mastersizer 3000 型激光粒度分析仪。

在本公开中，材料（例如第一碳基材料、第二碳基材料等）的粉体压实密度为本领域公知的含义，可以用本领域已知的仪器及方法进行测定。例如可以参照 GB/T 24533-2009，通过电子压力试验机（例如可以为 UTM7305 型电子压力试验机）进行测定。示例性测试方法如下：称取 1g 样品粉末，加入底面积为 1.327cm^2 的模具中，加压至 2000kg ，保压 30s，然后卸压，保持 10s，然后记录并计算得到材料在 20000N 压力下的粉体压实密度。

在本公开中，材料（例如第一碳基材料、第二碳基材料等）的振实密度为本领域公知的含义，可以用本领域已知的仪器及方法进行测定。例如可参照 GB/T 5162-2006，使用粉体振实密度测试仪进行测定。测试仪器可以采用丹东百特 BT-301，测试参数如下：振动频率 250 ± 15 次/分钟，振幅 $3\pm 0.2\text{mm}$ ，振动次数 5000 次，量筒 25mL 。

在本公开中，材料（例如第一碳基材料、第二碳基材料等）的石墨化度为本领域公知的含义，可以用本领域已知的仪器及方法进行测试。例如可以使用 X 射线衍射仪（如 Bruker D8 Discover）进行测试，测试可参考 JIS K 0131-1996、JB/T 4220-2011，得到材料晶体结构中 C(002) 晶面的平均层间距 d_{002} ，然后根据公式 $g=(0.344-d_{002})/(0.344-0.3354)\times 100\%$ 计算得出石墨化度。在上述公式中， d_{002} 是以纳米 (nm) 表示的材料晶体结构中 C(002) 晶面的平均层间距。

在本公开中，一次颗粒为本领域公知的含义。一次颗粒是指非团聚态的颗粒。由两个或两个以上一次颗粒聚集成团聚态的颗粒为二次颗粒。一次颗粒可以通过使用扫描电子显微镜（SEM）图进行区分。

在本公开中，第一碳基材料和/或第二碳基材料中一次颗粒的数量占比是指：在负极膜层中任取一个测试样品，在该测试样品中任取多个测试区域，采用扫描电子显微镜获取多个测试区域的图像，统计各个图像中一次颗粒形貌的第一碳基材料的个数占第一碳基材料颗粒总个数的占比，多个统计结果的平均值即为第一碳基材料中一次颗粒的数量占比。

在本公开中，负极膜层的面密度为本领域公知的含义，可以用本领域已知的方法进行测试。例如，可取单面涂布且经冷压后的负极极片（若是双面涂布的负极极片，可先擦拭掉其中一面的负极膜层），冲切成面积为 S_1 的小圆片，称其重量，记录为 M_1 。然后将上述称重后的负极极片的负极膜层擦拭掉，称量负极集流体的重量，记录为 M_0 。负极极片的面密度 $= (M_1 - M_0) / S_1$ 。

在本公开中，负极膜层的压实密度为本领域公知的含义，可以用本领域已知的方法进行测试。负极膜层的压实密度 = 负极膜层的面密度 / 负极膜层的厚度。负极膜层的厚度为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法进行测试，例如采用万分尺（例如 Mitutoyo 293-100 型，精度为 $0.1\mu\text{m}$ ）。

需要说明的是，上述针对负极活性材料或负极膜层的各种参数测试，可以按照如下步骤从制备

好的二次电池中取样测试。

将二次电池做放电处理（为了安全起见，一般使二次电池处于满放状态）；将二次电池拆卸后取出负极极片，使用碳酸二甲酯将负极极片浸泡一定时间（例如 2h-10h）；然后将负极极片取出并在一定温度和时间下干燥处理（例如 60℃，4h 以上），干燥后取出负极极片。此时即可以在干燥后的负极极片中取样测试上述的负极膜层相关的各参数，例如负极膜层的面密度、压实密度、厚度等。

将上述干燥后的负极极片在一定温度及时间下烘烤（例如 400℃，2h 以上），在烘烤后的负极极片中任选一区域，对负极活性材料取样（可以选用刀片刮粉取样）；将收集到的负极活性材料过筛处理（例如用 200 目的筛网过筛），最终得到可以用于测试上述各负极活性材料参数的样品。

可以通过 SEM 来区分第一碳基材料和第二碳基材料。图 2 是本公开的负极极片的一实施方式的 SEM 图，从图中可以看出，颗粒截面具有明显的孔结构为第一碳基材料，颗粒截面无孔结构为第二碳基材料。

在本公开中，上文提到的第二碳基材料可以通过商购获得，也可以按照本领域公知的方法进行制备，另外，上文提到的第一碳基材料可以通过如下的方法制备获得。

在一些实施例中，上述第一碳基材料的制备方法包括：步骤 1，提供具有多个孔结构的原料；步骤 2，将上述原料与填充材料按照预定比例混合均匀，之后在第一温度 T_1 下保温第一时间 t_1 ，结束后冷却至室温得到中间体；步骤 3，将所获得的中间体在第二温度 T_2 下保温第二时间 t_2 ，结束后得到第一碳基材料。

在一些实施例中，在步骤 1 中，用于制备上述第一碳基材料的上述原料包括天然石墨。天然石墨一般是指自然界天然形成的石墨，不需要经过石墨化，且天然石墨颗粒的内部通常存在较多的闭孔结构。可选地，上述天然石墨包括鳞片石墨、天然球形石墨和微晶石墨中的一种或多种，更可选为包括天然球形石墨。

“天然球形石墨”是指具有球状或类球状天然石墨，并且并非将所有的天然石墨颗粒都控制为理想的球。在一些实施例中，可以通过对鳞片石墨进行预处理以获得所需的颗粒尺寸和形貌的天然球形石墨，可选地，上述预处理包括破碎、分级、球化、纯化等工序。

在一些实施例中，在步骤 1 中，上述原料的体积分布粒径 $Dv50$ 可为 $6.0\mu\text{m}$ - $25.0\mu\text{m}$ 。

在一些实施例中，在步骤 1 中，上述原料的比表面积可为大于等于 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ ，可选为 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ - $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 。当原料的比表面积在上述范围内时，有利于进行后续的填充处理和获得所需比表面积的第一碳基材料，还有利于第一碳基材料同时具有高容量和高首次库伦效率，此外，还有利于第一碳基材料具有更好的动力学性能。

在一些实施例中，在步骤 2 中，上述填充材料的软化点温度为 90°C - 150°C 。可选地，上述填充材料的软化点温度为 94°C - 146°C ， 94°C - 142°C ， 94°C - 138°C ， 94°C - 134°C ， 94°C - 130°C ， 104°C - 146°C ， 104°C - 142°C ， 104°C - 138°C ， 104°C - 134°C ， 104°C - 130°C 。

在一些实施例中，在步骤 2 中，上述填充材料的体积分布粒径 $Dv50$ 为小于等于 $6\mu\text{m}$ ，可选为 $1\mu\text{m}$ - $6\mu\text{m}$ ， $1\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$ ， $2\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$ ， $3\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$ 。由此有利于填充材料受热熔融后填充进入原料的孔结构中，还有利于提高填充材料与原料的分散均匀性。

在一些实施例中，在步骤 2 中，上述填充材料的结焦值为 15%-40%，可选为 18%-34%。在本公开中，填充材料的结焦值为本领域公知的含义，可以用本领域已知的仪器及方法进行测定。例如可以参照 GB/T 8727-2008 进行测定。

在一些实施例中，在步骤 2 中，上述填充材料包括煤沥青、石油沥青、高分子化合物和树脂中的一种或多种，可选为包括煤沥青和石油沥青中的一种或多种。

在一些实施例中，在步骤 2 中，上述填充材料与上述原料的质量比为 (10-40):100，可选为 (10-30):100，(10-25):100，(10-20):100，(12-30):100，(14-28):100，(15-25):100。通常情况，在其他工艺条件不变时，填充材料的加入量越多，第一碳基材料的 I_D/I_G 越大。本领域技术人员可以根据需求，在上述所给的质量比范围内进行调整，得到所需的 I_D/I_G 数值。

在步骤 2 中，通过调节填充材料的种类、软化点、结焦值、添加量等中的一个或多个参数在上述范围内，有利于调节第一碳基材料的外部区域和内部区域中的孔数量和/或孔尺寸在合适的范围内，有利于调节第一碳基材料的 S_2/S_1 在合适范围内。

通过调节填充材料的种类、软化点、结焦值、添加量等参数在上述范围内，填充材料受热熔融后，黏度不高，保持良好的流动性，同时不易粘接原料颗粒，能够减少原料颗粒在后续制备过程中团聚，由此还能够减少由于需要增加解聚工序而导致第一碳基材料颗粒表面缺陷增加、表面活性位点增多等问题。

在一些实施例中,在步骤2中,将上述原料与上述填充材料按照预定比例混合均匀后升温至第一温度 T_1 的升温工艺可为分阶段升温工艺。

在一些实施例中,上述分阶段升温工艺包括第一升温工艺、第二升温工艺和第三升温工艺。

在一些实施例中,上述第一升温工艺为升温至 200°C - 250°C 并在该温度下保温 0.5h-3h。

5 在一些实施例中,上述第二升温工艺为升温至 450°C - 550°C 并在该温度下保温 0h-2h。当保温时间为 0h 时,表示升温至 450°C - 550°C 范围内时,未进行保温处理,而是继续升温至第一温度 T_1 。

在一些实施例中,上述第三升温工艺为升温至上述第一温度 T_1 并在该温度下保温第一时间 t_1 。

10 在分阶段升温过程中,首先升温至 200°C - 250°C ,由于加热温度高于填充材料的软化点温度,因此,此时填充材料受热熔融软化,保温 0.5h-3h 可以使其流动填充至原料的孔结构中;之后升温至 450°C - 550°C ,此时熔融软化的填充材料发生碳化反应,逐渐形成半焦状态,变为粘稠液体或者固体,由此避免填充材料进入原料的全部孔结构中;最后升温至第一温度,此时填充材料发生碳化反应,由此能够使得填充材料占据的孔结构被有效填充。

15 在一些实施例中,在步骤2中,以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至上述第一温度 T_1 。例如升温速率可以为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $9^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 或以上任何数值组成的范围。可选地,升温速率为 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

20 在一些实施例中,上述第一升温工艺的升温速率可为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,可选为 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。在一些实施例中,上述第二升温工艺的升温速率可为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,可选为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。在一些实施例中,上述第三升温工艺的升温速率可为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,可选为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

25 在一些实施例中,在步骤2中,上述第一温度 T_1 为 700°C - 1200°C 。例如第一温度 T_1 可以为 700°C , 750°C , 800°C , 850°C , 900°C , 950°C , 1000°C , 1050°C , 1100°C , 1200°C 或以上任何数值组成的范围。可选地,上述第一温度 T_1 为 750°C - 1100°C , 800°C - 1100°C , 850°C - 1100°C , 900°C - 1100°C , 850°C - 1000°C 。

30 在一些实施例中,在步骤2中,上述第一时间 t_1 为 1h-5h。例如第一时间 t_1 可以为 1h, 1.5h, 2h, 2.5h, 3h, 3.5h, 4h, 4.5h, 5h 或以上任何数值组成的范围。可选地,上述第一时间 t_1 为 2h-4h。

在一些实施例中,在步骤2中,热处理可在中频炉、辊道窑、回转窑、推板窑、立式造粒釜、卧式造粒釜、立式反应釜、卧式反应釜或滚筒炉等能够进行程序升温的设备中进行。

35 在一些实施例中,在步骤2中,热处理气氛可为保护气体气氛。上述保护气体可包括氮气、氩气、氦气中的一种或多种。

在步骤2中,通过调节升温速率、第一温度、第一时间、升温工艺等中的一者或者多者在上述范围内,有利于调节第一碳基材料的外部区域和内部区域中的孔数量和/或孔尺寸在合适的范围内,进而有利于调节第一碳基材料的 S_2/S_1 在合适范围内。

35 在一些实施例中,在步骤3中,上述第二温度 T_2 为 2070°C - 2700°C 。可选地,上述第二温度 T_2 为 2070°C - 2570°C , 2070°C - 2510°C , 2070°C - 2450°C , 2070°C - 2360°C , 2140°C - 2570°C , 2140°C - 2510°C , 2140°C - 2450°C , 2140°C - 2360°C 。

在一些实施例中,在步骤3中,上述第二时间 t_2 为 1.5h-6h。例如第二时间 t_2 可以为 2h, 2.5h, 3h, 3.5h, 4h, 4.5h, 5h, 5.5h, 6h 或以上任何数值组成的范围。可选地,上述第二时间 t_2 为 2h-5h。

40 在一些实施例中,在步骤3中,上述热处理可在中频炉、箱式石墨化炉、艾奇逊石墨化炉、连续式石墨化炉或内串石墨化炉中进行。

在一些实施例中,在步骤3中,中频炉、连续石墨化热处理气氛可为保护气体气氛。上述保护气体可包括氩气、氦气中的一种或多种。

45 在步骤3中,通过调节第二温度、第二时间中的一者或者多者在上述范围内,有利于调节第一碳基材料中无序碳的含量在合适范围内,有利于第一碳基材料具有合适的石墨化度、层间距和 I_D/I_G 等。一般情况,在其他工艺条件不变时,第二温度越高,第一碳材料的 I_D/I_G 越小。本领域技术人员可以根据需求,在上述所给的温度范围内进行调整,得到所需的 I_D/I_G 数值。

50 在上述第一碳基材料的制备方法中,通过调节天然石墨的参数、填充材料的参数、升温速率、第一温度、第一时间、升温工艺、第二温度、第二时间等中的一者或者多者在上述范围内,有利于调节第一碳基材料的 S_2/S_1 、石墨化度、克容量、粒径、粉体压实密度、振实密度、对亚麻仁油的吸附量等参数。

在一些实施例中,将上述得到的第一碳基材料与有机碳源混合后进行碳化处理,以在颗粒的至

少部分表面形成碳包覆层。可选地,上述有机碳源可采用本领域已知的适合进行包覆的含碳材料,例如,可包括煤沥青、石油沥青、酚醛树脂、椰壳等中的一种或多种。可选地,上述碳化温度为 900℃-1300℃。

在一些实施例中,上述第二碳基材料通过商业渠道购买。

5 [正积极片]

在一些实施例中,上述正积极片包括正极集流体以及设置在上述正极集流体至少一个表面的正极膜层。例如,上述正极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面,上述正极膜层设置于上述正极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。

上述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。作为金属箔片的示例,可采用铝箔。上述复合集流体可包括高分子材料基层以及形成于上述高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。作为示例,上述金属材料可包括铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银和银合金中的一种或多种。作为示例,上述高分子材料基层可包括聚丙烯(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)和聚乙烯(PE)中的一种或多种。

上述正极膜层通常包含正极活性材料、可选的粘结剂和可选的导电剂。上述正极膜层通常是将正极浆料涂布在上述正极集流体上,经干燥、冷压而成的。上述正极浆料通常是将正极活性材料、可选的导电剂、可选的粘结剂以及任意的其他组分分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是N-甲基吡咯烷酮(NMP),但不限于此。作为示例,用于正极膜层的粘结剂可包括聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物和含氟丙烯酸酯树脂中的一种或多种。作为示例,用于正极膜层的导电剂包括超导碳、导电石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯和碳纳米纤维中的一种或多种。

上述正极活性材料可采用本领域公知的用于二次电池的正极活性材料。

当本公开的二次电池为锂离子电池时,上述正极活性材料可包括但不限于含锂过渡金属氧化物、含锂磷酸盐及其各自的改性化合物中的一种或多种。上述锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其各自的改性化合物中的一种或多种。上述含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料及其各自的改性化合物中的一种或多种。

在一些实施例中,为了进一步提升二次电池的能量密度,用于锂离子电池的正极活性材料可以包括通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_e\text{A}_f$ 的锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或多种。 $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b < 1$, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $1 \leq e \leq 2$, $0 \leq f \leq 1$, M选自Mn、Al、Zr、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti和B中的一种或多种, A选自N、F、S和Cl中的一种或多种。

在一些实施例中,作为示例,用于锂离子电池的正极活性材料可包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM333)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 和 LiMnPO_4 中的一种或多种。

在本公开中,上述各正极活性材料的改性化合物可以是对上述正极活性材料进行掺杂改性和/或表面包覆改性。

40 [电解质]

在一些实施例中,上述电解质采用电解液,上述电解液包括电解质盐和溶剂。

上述电解质盐的种类不受具体的限制,可根据实际需求进行选择。

当本公开的二次电池为锂离子电池时,作为示例,上述电解质盐可包括六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)、三氟甲磺酸锂(LiTFS)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、二草酸硼酸锂(LiBOB)、二氟磷酸锂(LiPO_2F_2)、二氟二草酸磷酸锂(LiDFOP)和四氟草酸磷酸锂(LiTFOP)中的一种或多种。

上述溶剂的种类不受具体的限制,可根据实际需求进行选择。在一些实施例中,作为示例,上述溶剂可包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸亚丁酯(BC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、乙酸乙酯(EA)、乙酸丙酯(PA)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、丁酸甲酯(MB)、丁酸乙酯(EB)、1,4-丁内酯

(GBL)、环丁砜(SF)、二甲砜(MSM)、甲乙砜(EMS)和二乙砜(ESE)中的一种或多种。

在一些实施例中,上述电解液还可选地包括添加剂。例如,上述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二次电池某些性能的添加剂,例如改善二次电池过充性能的添加剂、改善二次电池高温性能的添加剂、改善二次电池低温功率性能的添加剂等。

5 [隔离膜]

本公开对上述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。

10 在一些实施例中,上述隔离膜的材质可以包括玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯和聚偏二氟乙烯中的一种或多种。上述隔离膜可以是单层薄膜,也可以是多层复合薄膜。上述隔离膜为多层复合薄膜时,各层的材料相同或不同。

在一些实施例中,上述正积极片、上述隔离膜和上述负积极片可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

在一些实施例中,上述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。

15 在一些实施例中,外包装可以是硬壳,例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。外包装也可以是软包,例如袋式软包。上述软包的材质可以是塑料,如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和聚丁二酸丁二醇酯(PBS)中的一种或多种。

本公开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。如图3是作为一个示例的方形结构的二次电池5。

20 在一些实施例中,如图4所示,外包装可包括壳体51和盖板53。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用于盖设上述开口,以封闭上述容纳腔。正积极片、负积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封装于上述容纳腔。电解液浸润于电极组件52中。二次电池5所含电极组件52的数量可以为一个或几个,可根据需求来调节。

25 本公开的二次电池的制备方法是公知的。在一些实施例中,可将正积极片、隔离膜、负积极片和电解液组装形成二次电池。作为示例,可将正积极片、隔离膜、负积极片经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件,将电极组件置于外包装中,烘干后注入电解液,经过真空封装、静置、化成、整形等工序,得到二次电池。

在本公开的一些实施例中,根据本公开的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多个,具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

30 图5是作为一个示例的电池模块4的示意图。如图5所示,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。

35 在一些实施例中,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根据电池包的应用和容量进行调节。

图6和图7是作为一个示例的电池包1的示意图。如图6和图7所示,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用于盖设下箱体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。

40 本公开还提供一种用电装置,上述用电装置包括本公开的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。上述二次电池、电池模块或电池包可以用作上述用电装置的电源,也可以用作上述用电装置的能量存储单元。上述用电装置可以但不限于是移动设备(例如手机、平板电脑、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。

45 上述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8是作为一个示例的用电装置的示意图。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高功率和高能量密度的需求,可以采用电池包或电池模块。

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

实施例

下述实施例更具体地描述了本公开公开的内容，这些实施例仅仅用于阐述性说明，因为在本公开公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明，以下实施例中所有份、百分比、和比值都是基于质量计，而且实施例中使用的试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得，并且可直接使用而无需进一步处理，实施例中使用的仪器均可商购获得。

第一碳基材料的制备

材料 1-1

步骤 1，将鳞片石墨进行机械粉碎、分级、球化、纯化处理，获得天然球形石墨。步骤 2，将所获得的天然球形石墨与填充剂石油沥青按照 100: 25 的比例范围进行混合，石油沥青的软化点为 120℃、结焦值为 36%，之后将混合后的物料置于可程序升温的设备中，升温至 200℃保温 1h（第一升温工艺），再持续升温至 700℃，保温 2h（第三升温工艺），结束后冷却至室温，得到中间体。步骤 3，将所获得的中间体置于石墨化炉中，进行 2580℃热处理，结束后除磁、筛分得到第一碳基材料。所得第一碳基材料的 I_D/I_G 数值为 0.152， S_2/S_1 为 14.7，DV50 为 18.3 μ m。

第一碳基材料的 S_2/S_1 采用如下方法测试获得。

将制样用粘结剂与第一碳基材料粉末混合均匀后涂到铜箔上，60℃烘干 30min 备用；在 5 个不同位置处剪成 6mm×6mm 大小的 5 个待测样品，分别粘贴在 CP 型氦离子截面抛光仪的样品台上；使用等离子束对样品进行切割，获得各样品的截面。测试仪器可以为日本 JEOL 公司的 IB-09010 CP 型氦离子截面抛光仪。

使用扫描电子显微镜对第一碳基材料的各样品截面进行扫描，在各样品截面中任意选取区域获得扫描图像。测试可参考 JY/T010-1996。测试仪器可以为德国 ZEISS 公司的 Sigma 300 型扫描电子显微镜。

随机从扫描图像中选取第一碳基材料的 20 个颗粒的截面。从第一碳基材料的颗粒表面向颗粒内部延伸 0.25 μ m 的距离所构成的区域记为外部区域，外部区域内侧的区域记为内部区域。使用图像处理软件获取每个颗粒截面的外部区域的总孔面积 S_1' ，以及第一碳基材料的内部区域的孔面积 S_2' ，计算获得 S_2'/S_1' 的值；并计算全部 20 个颗粒的 S_2'/S_1' 的算数平均值作为第一碳基材料的 S_2/S_1 的值。图像处理软件可以为 AVIZO。

材料 1-2~材料 1-5

材料 1-2~材料 1-5 的制备方法与上述材料 1-1 的制备方法类似，不同点在于：调整天然球形石墨与填充剂石油沥青混合比例及热处理温度，使得第一碳基材料的 I_D/I_G 数值为表 1 所示数值。

表 1

材料编号	天然球形石墨与填充剂的比例	热处理温度（℃）	第一碳基材料 I_D/I_G
1-2	100:20	2550	0.155
1-3	100:22	2510	0.168
1-4	100:24	2180	0.22
1-5	100:25	2080	0.28

材料 1-6~材料 1-10

材料 1-6~材料 1-10 的制备方法与上述材料 1-1 的制备方法类似，不同点在于：如表 2 所示调整填充材料的软化点温度、结焦值、天然球形石墨与填充剂石油沥青混合比例，并调整第三升温工艺，使得第一碳基材料的 S_2/S_1 为表 2 所示的数值。

表 2

材料编号	填充材料的软化点温度 (°C)	填充材料的结焦值	天然球形石墨与填充剂的比例	第三升温工艺	S2/S1
1-6	145	40%	100:10	以 6°C/min 的升温速度升温至 1200°C	1.4
1-7	120	36%	100:24	以 5°C/min 的升温速度升温至 900°C	2.6
1-8	110	32%	100:26	以 3°C/min 的升温速度升温至 800°C	199.3
1-9	108	31%	100:31	以 2.5°C/min 的升温速度升温至 750°C	450.7
1-10	105	30%	100:35	以 2°C/min 的升温速度升温至 700°C	511.9

材料 1-11

材料 1-11 的制备方法与上述材料 1-3 的制备方法类似，不同点在于：将鳞片石墨进行机械粉碎、分级、球化后的粒度分布 Dv50 调整为 10.2μm。

第二碳基材料（无定形碳）的制备：

材料 2-1

将椰壳作为原料，经 600°C 热处理，破碎，碱渍除杂，1000°C 热处理，得到无定形碳材料。然后，对无定形碳进行包覆及热处理，将无定形碳与包覆剂按照质量比 100: 10 进行混合，在 2450°C 的温度下进行热处理，所述包覆剂为沥青。经过除磁、筛分，得到第二碳基材料。所得第二碳基材料的 I_D/I_G 数值为 0.17，Dv50 为 10.2μm。

材料 2-2~材料 2-4

与上述材料 2-1 的制备方法类似，不同点在于：如表 3 所示调整包覆剂用量和热处理温度，得到具有表 3 所示的 I_D/I_G 的第二碳基材料。

表 3

材料编号	无定形碳与包覆剂的质量比	与包覆剂混合后的热处理温度 (°C)	第二碳基材料 I _D /I _G
2-2	100: 8	1750	0.27
2-3	100: 6	2180	0.25
2-4	100: 5	2490	0.23

材料 2-5

与上述材料 2-1 的制备方法类似，不同点在于：破碎、后的粒度分布 Dv50 调整为 14.5μm。

实施例 1

二次电池的制备

1、负极极片：将负极活性材料（将上述材料 1-1（第一碳基材料）和材料 2-1（第二碳基材料）按照质量比 70: 30 进行混合的混合物）、导电剂炭黑（Super P）、增稠剂羧甲基纤维素钠、粘结剂丁苯橡胶按照重量比 96.4:1:1.2:1.4 在适量的溶剂去离子水中充分搅拌混合，形成负极浆料。将负极浆料涂布在负极集流体铜箔的两个表面上，经干燥、冷压后，获得负极极片。

2、正极极片：将 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂（NCM523）与导电剂炭黑（Super P）、粘结剂聚偏氟乙烯按照重量比 96:2:2 混合，加入适量溶剂 NMP，搅拌均匀，获得正极浆料。将正极浆料涂布在正极集流体铝箔的两个表面上，经干燥、冷压后，获得正极极片。

3、电解液：将碳酸乙烯酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）按照体积比 1:1:1 进行混合得到有机溶剂，然后将 LiPF₆ 溶解于上述有机溶剂中，配制成浓度为 1mol/L 的电解液。

4、隔膜：采用聚丙烯膜。

5、二次电池的制备：将上述制备的正极极片和负极极片按顺序放好，使隔离膜处于正极极片和负极极片中间起到隔离作用，之后卷绕得到电极组件；将电极组件置于外包装中，干燥后注入电解

液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，得到二次电池。

实施例 2-8

实施例 2-8 的电池制备方法与实施例 1 类似，不同点在于：第一碳基材料或第二碳基材料选择了 I_D/I_G 不同的材料，具体详见表 4。

对比例 1

与实施例 1 的制备方法相似组装二次电池，不同点在于：负极活性材料中仅包含实施例 1 中使用的第二碳基材料 2-1。

对比例 2

与实施例 1 的制备方法相似组装二次电池，不同点在于：负极活性材料中仅包含第一碳基材料 1-3。

性能测试

(1) 能量密度

在 25℃下，将二次电池以 1/3C 进行恒流充电到 4.3V，然后在 4.3V 下恒压充电至电流 0.05C，静置 5min，然后以 1/3C 电流恒流放电到 2.8V，记录此时电池放电能量。电池放电能量除以电池的重量即为电池的重量能量密度，单位为 Wh/kg。测量数据详见表 4。

(2) 二次电池的快速充电性能测试

在 25℃下，将二次电池以 0.33C 恒流充电至 4.3V，然后恒压充电至电流为 0.05C，静置 5min 之后，将二次电池以 0.33C 恒流放电至 2.8V，记录其实际容量为 C₀。

然后将二次电池依次以 1.0C₀、1.3C₀、1.5C₀、1.8C₀、2.0C₀、2.3C₀、2.5C₀、3.0C₀、恒流充电至 4.3V 或者 0V 负极截止电位（以先达到者为准），每次充电完成后需以 1C₀ 放电至 2.8V，记录不同充电倍率下充电至 10%、20%、30%、……、80%SOC（State of Charge，荷电状态）时所对应的负极电位，绘制出不同 SOC 态下的充电倍率-负极电位曲线，线性拟合后得出不同 SOC 态下负极电位为 0V 时所对应的充电倍率，该充电倍率即为该 SOC 态下的充电窗口，分别记为 C10%SOC、C20%SOC、C30%SOC、C40%SOC、C50%SOC、C60%SOC、C70%SOC、C80%SOC，根据公式 $(60/C20\%SOC + 60/C30\%SOC + 60/C40\%SOC + 60/C50\%SOC + 60/C60\%SOC + 60/C70\%SOC + 60/C80\%SOC) \times 10\%$ 计算得到该二次电池从 10%SOC 充电至 80%SOC 的充电时间 T（在二次电池不析锂的前提下），单位为 min。

该充电时间越短，则二次电池的动力学性能越优秀。

(3) 二次电池的循环性能测试

在 45℃下，将上述制备的二次电池以 1C 恒流充电至上限截止电压 4.3V（对应 100%SOC），然后恒压充电至电流为 0.05C，静置 5min 之后，将二次电池以 1C 恒流放电至下限截止电压 2.8V（对应 0%SOC），记录此时的放电容量，即为第 1 圈放电容量。将二次电池按照上述方法进行循环充放电测试，记录每圈循环后的放电容量。

二次电池 45℃循环 1000 圈容量保持率(%)=1000 圈循环后的放电容量/第 1 圈放电容量×100%。

表 4

序号	第一碳基材料			第二碳基材料		二次电池性能		
	材料种类	I _D /I _G	S2/S1	材料种类	I _D /I _G	能量密度 (Wh/kg)	45℃循环 1000 圈容量保持率	充电时间 T (min)
实施例 1	1-1	0.152	14.7	2-1	0.17	190.0	89.1%	27.0
实施例 2	1-2	0.155	14.7	2-1	0.17	189.4	88.9%	25.5
实施例 3	1-3	0.168	14.7	2-1	0.17	189.2	88.8%	24.5
实施例 4	1-4	0.22	14.7	2-1	0.17	189.0	88.7%	23.4
实施例 5	1-5	0.28	14.7	2-1	0.17	187.9	85.6%	22.8
实施例 6	1-3	0.168	14.7	2-2	0.27	187.7	85.0%	23.1
实施例 7	1-3	0.168	14.7	2-3	0.25	189.1	88.1%	23.6
实施例 8	1-3	0.168	14.7	2-4	0.23	189.3	88.5%	23.8
对比例 1	无	无	无	2-1	0.17	150.8	78.2%	20.9
对比例 2	1-3	0.168	14.7	无	无	178.9	88.6%	29.8

从表 4 的结果可知，实施例 3 中通过使负极膜层中的负极活性材料同时包括本公开的第一碳基材料和第二碳基材料，能够在具有高能量密度的同时，兼顾优异的循环性能和动力学性能。另外，通过使第一碳基材料的 I_D/I_G 在 0.155-0.220 的范围内，能够获得能量密度、循环性能和动力学性能的均衡性更好的二次电池。

另外，与实施例 3 相比，对比例 1 和对比例 2 中，由于仅包含第一碳基材料或者第二碳基材料，无法获得本公开的技术效果。

实施例 9-13

实施例 9-13 的电池制备方法与实施例 1 类似，不同点在于：第一碳基材料选择了 S2/S1 不同的材料，分别选用材料 1-6~材料 1-10，具体详见表 5。

需要说明的是，为了便于比较，将实施例 3 的数据也一并列入表 5 中。

表 5

序号	第一碳基材料			第二碳基材料		二次电池性能
	材料种类	I_D/I_G	S2/S1	材料种类	I_D/I_G	45℃循环 1000 圈容量保持率
实施例 3	1-3	0.168	14.7	2-1	0.17	88.8%
实施例 9	1-6	0.168	1.4	2-1	0.17	85.9%
实施例 10	1-7	0.168	2.6	2-1	0.17	88.1%
实施例 11	1-8	0.168	199.3	2-1	0.17	88.6%
实施例 12	1-9	0.168	450.7	2-1	0.17	88.7%
实施例 13	1-10	0.168	511.9	2-1	0.17	85.0%

由表 5 可以看出，通过使第一碳基材料的 S2/S1 在 2.5 ~460 的范围内，二次电池的容量保持率进一步提高，获得更好的循环性能。

实施例 14

实施例 14 的电池制备方法与实施例 1 类似，不同点在于：第一碳基材料和第二碳基材料选择了 DV50 不同的材料，具体详见表 6。

需要说明的是，为了便于比较，将实施例 3 的数据也一并列入表 6 中。

表 6

序号	第一碳基材料			第二碳基材料			二次电池性能	
	材料种类	I_D/I_G	DV50	材料种类	I_D/I_G	DV50	能量密度 (Wh/kg)	充电时间 T (min)
实施例 3	1-3	0.168	18.3	2-1	0.17	10.2	189.2	24.5
实施例 14	1-11	0.168	10.2	2-5	0.17	14.5	186.8	26.8

由表 6 可以看出，通过使第一碳基材料的 DV50 大于第二碳基材料的 DV50，二次电池的能量密度进一步提高，充电时间缩短，电池动力学更加优异。

需要说明的是，本公开不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本公开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公开的技术范围内。此外，在不脱离本公开主旨的范围内，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公开的范围。

权利要求书

1. 一种二次电池, 包括负极极片, 所述负极极片包括负极集流体以及位于所述负极集流体至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜层, 其中,

所述负极活性材料包括第一碳基材料和第二碳基材料;

5 所述第一碳基材料具有孔结构, 且所述第一碳基材料的 I_D/I_G 小于等于 0.280, 其中, I_D 表示拉曼光谱中在 $1350 \pm 50\text{cm}^{-1}$ 处的 D 峰强度, I_G 表示拉曼光谱中在 $1580 \pm 50\text{cm}^{-1}$ 处的 G 峰强度;

所述第二碳基材料为无定形碳材料。

2. 根据权利要求 1 所述的二次电池, 其中, 所述第一碳基材料的 I_D/I_G 为 0.155-0.220。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池, 其中, 所述第二碳基材料的 I_D/I_G 小于等于 0.250, 可选地, 所述第二碳基材料的 I_D/I_G 小于等于 0.230。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的二次电池, 其中, 所述第一碳基材料的 $Dv50$ 大于所述第二碳基材料的 $Dv50$ 。

5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的二次电池, 其中,

15 所述第一碳基材料的 X 射线粉末衍射图谱在 2θ 衍射角为 $26.5^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $44.5^\circ \pm 0.2^\circ$ 、 $54.6^\circ \pm 0.2^\circ$ 处具有衍射峰,

所述第二碳基材料的 X 射线粉末衍射图谱中不存在衍射峰。

6. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的二次电池, 其中,

所述第一碳基材料在 HR-TEM 中有晶格条纹,

所述第二碳基材料在 HR-TEM 中无晶格条纹。

7. 根据权利要求 1~6 中任一项所述的二次电池, 其中,

20 所述第一碳基材料在 20000N 压力下的粉体压实密度大于所述第二碳基材料在 20000N 压力下的粉体压实密度。

8. 根据权利要求 1~7 中任一项所述的二次电池, 其中,

所述第一碳基材料的真实密度大于所述第二碳基材料的真实密度。

9. 根据权利要求 1~8 中任一项所述的二次电池, 其中,

25 所述第一碳基材料的真实密度为 $2.22\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.27\text{g}/\text{cm}^3$, 可选为 $2.23\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.26\text{g}/\text{cm}^3$ 。

10. 根据权利要求 1~9 中任一项所述的二次电池, 其中,

30 所述第一碳基材料包括一个以上孔面积大于等于 $0.15\mu\text{m}^2$ 的孔结构, 可选地包括一个以上孔面积为 $0.15\mu\text{m}^2$ - $2.0\mu\text{m}^2$ 的孔结构。

11. 根据权利要求 1~10 中任一项所述的二次电池, 其中,

所述第一碳基材料包括外部区域以及位于所述外部区域内侧的内部区域, 所述外部区域是指从所述第一碳基材料的颗粒表面向颗粒内部延伸 $2.5\mu\text{m}$ 的距离所构成的区域, 在所述第一碳基材料的截面图中, 所述外部区域的总孔面积记为 $S1$, 所述内部区域的总孔面积记为 $S2$, 并且 $S2 > S1$, 可选地, $2.6 \leq S2/S1 \leq 450.7$ 。

12. 根据权利要求 11 所述的二次电池, 其中,

35 所述第一碳基材料的外部区域中的孔结构的面积为小于等于 $0.15\mu\text{m}^2$, 可选为小于等于 $0.13\mu\text{m}^2$; 和/或,

所述第一碳基材料的内部区域中包括一个以上面积大于等于 $0.15\mu\text{m}^2$ 的孔结构, 可选地包括一个以上面积为 $0.15\mu\text{m}^2$ - $2.0\mu\text{m}^2$ 的孔结构。

40 13. 根据权利要求 1~12 中任一项所述的二次电池, 其中, 所述第一碳基材料满足如下条件中的至少一者:

(1) 所述第一碳基材料在 20000N 压力下的粉体压实密度为 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.0\text{g}/\text{cm}^3$, 可选为 $1.68\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.98\text{g}/\text{cm}^3$;

(2) 所述第一碳基材料的体积分布粒径 $Dv50$ 为 $8.0\mu\text{m}$ - $25.0\mu\text{m}$, 可选为 $10.0\mu\text{m}$ - $22.0\mu\text{m}$;

45 (3) 所述第一碳基材料的体积分布粒径 $Dv90$ 为 $16.0\mu\text{m}$ - $45.0\mu\text{m}$, 可选为 $16.5\mu\text{m}$ - $42.0\mu\text{m}$;

(4) 所述第一碳基材料的粒度分布 $(Dv90-Dv10)/Dv50$ 小于等于 1.55, 可选为 0.90-1.50;

(5) 所述第一碳基材料的振实密度为 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.30\text{g}/\text{cm}^3$, 可选为 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.25\text{g}/\text{cm}^3$;

(6) 所述第一碳基材料的石墨化度大于等于 95.5%, 可选为 95.5%-98.0%。

14. 根据权利要求 1~13 中任一项所述的二次电池, 其中,

50 所述第一碳基材料和/或所述第二碳基材料包括一次颗粒;

可选地, 所述第一碳基材料中的所述一次颗粒的数量占比大于等于 80%;

可选地, 所述第二碳基材料中的所述一次颗粒的数量占比大于等于 80%。

15. 根据权利要求 1~14 中任一项所述的二次电池, 其中, 所述第二碳基材料满足如下条件中的至少一者:

- 5 (1) 所述第二碳基材料的真实密度为 1.95g/cm^3 - 2.22g/cm^3 , 可选为 1.97g/cm^3 - 2.21g/cm^3
(2) 所述第二碳基材料的比表面积大于等于 $1.5\text{m}^2/\text{g}$, 可选为 $1.9\text{m}^2/\text{g}$ - $7.5\text{m}^2/\text{g}$;
(3) 所述第二碳基材料的 $Dv50$ 为 $4.0\mu\text{m}$ - $15.0\mu\text{m}$, 可选为 $5.0\mu\text{m}$ - $15.0\mu\text{m}$;
(4) 所述第二碳基材料的粒度分布($Dv90$ - $Dv10$)/ $Dv50$ 小于等于 1.75, 可选为 1.1-1.75;
(5) 所述第二碳基材料在 20000N 压力下的粉体压实密度为 0.85g/cm^3 - 1.35g/cm^3 , 可选为
10 0.90g/cm^3 - 1.30g/cm^3 ;
(6) 所述第二碳基材料的振实密度为 0.80g/cm^3 - 1.20g/cm^3 , 可选为 0.83g/cm^3 - 1.15g/cm^3 ;
(7) 所述第二碳基材料的克容量为 330mAh/g - 480mAh/g , 可选为 340mAh/g - 470mAh/g 。

16. 根据权利要求 1~15 中任一项所述的二次电池, 其中,

15 所述第一碳基材料和/或所述第二碳基材料的至少部分表面具有包覆层; 可选地, 所述包覆层包括碳包覆层。

17. 根据权利要求 1~16 中任一项所述的二次电池, 其中,

在所述负极活性材料中, 所述第一碳基材料的含量大于等于 40wt %, 可选为 50wt %-80wt %。

18. 根据权利要求 1~17 中任一项所述的二次电池, 其中, 所述负极活性材料还包括硅基材料;

可选地, 在所述负极活性材料中, 所述硅基材料的含量为 3wt %-30wt %。

20 19. 根据权利要求 1~18 中任一项所述的二次电池, 其中,

所述负极膜层满足如下 (1) - (3) 中的至少一者:

- (1) 所述负极膜层的压实密度为 1.40g/cm^3 - 1.70g/cm^3 , 可选为 1.45g/cm^3 - 1.67g/cm^3 ;
(2) 所述负极膜层的面密度为 5.0mg/cm^2 - 25.0mg/cm^2 , 可选为 5.5mg/cm^2 - 22.5mg/cm^2 ;
(3) 所述负极膜层的厚度为 $40\mu\text{m}$ - $120\mu\text{m}$, 可选 $45\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$ 。

25 20. 一种用电装置, 包括权利要求 1-19 中任一项所述的二次电池。

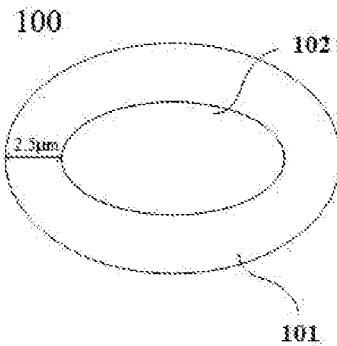


图 1

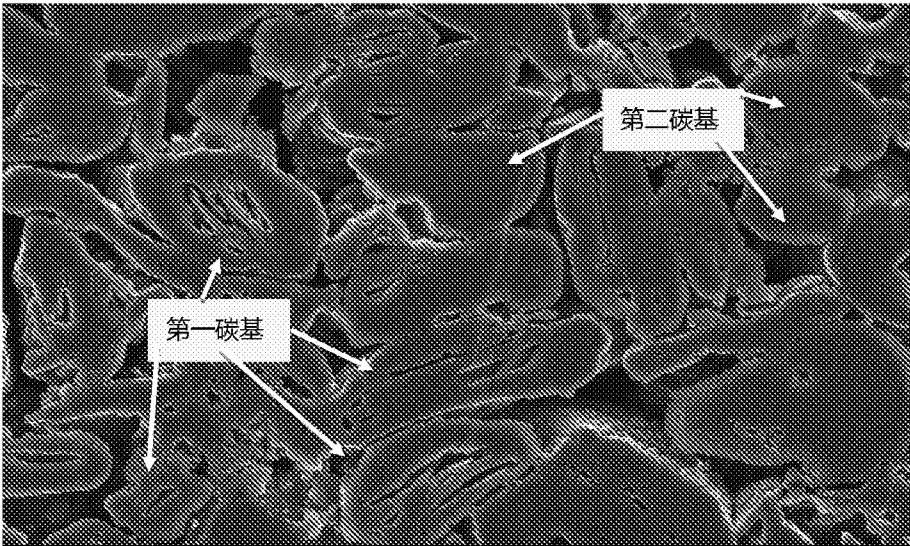


图 2

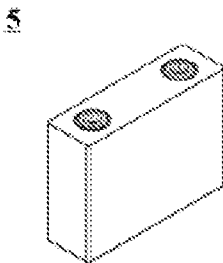


图 3

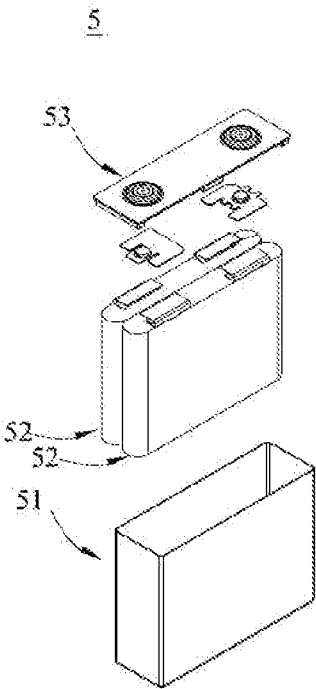


图 4

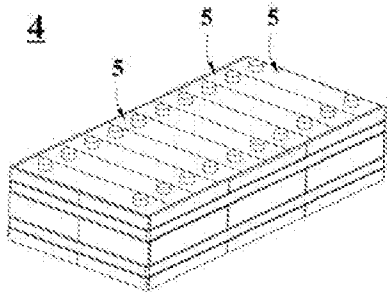


图 5

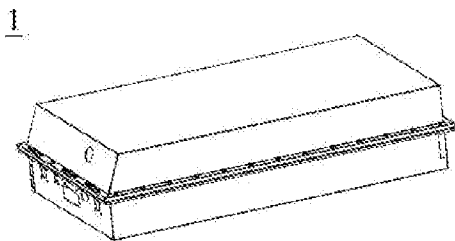


图 6

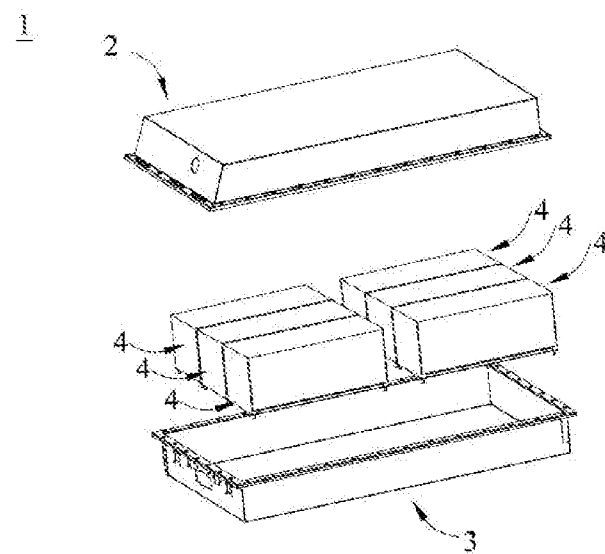


图 7

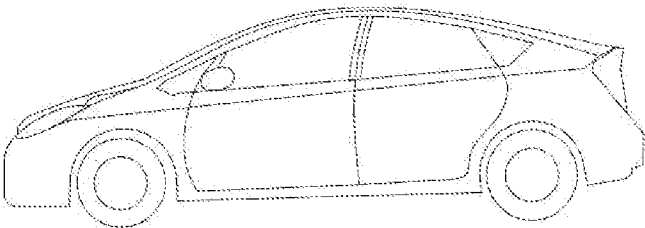


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/095322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01G11/32(2013.01)i; H01M4/133(2010.01)i; H01M4/36(2006.01)i; H01M10/0525(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: H01G11/-; H01M4/-; H01M10/- 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) CNTXT, CNKI, ENTXT, VCN, DWPI: 无定形碳, 无定形炭, 不定型碳, 非晶质碳, 非晶质炭, 不定型炭, 拉曼光谱, 峰强度, ID, IG, amorphous carbon, Raman spectroscopy, peak intensity, negative electrode, anode		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019091793 A (ASAHI KASEI CORP.) 13 June 2019 (2019-06-13) description, paragraphs 27-35, and embodiment 22	1-20
A	CN 114725315 A (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 08 July 2022 (2022-07-08) entire document	1-20
A	JP 2005243508 A (JFE CHEMICAL CORP.) 08 September 2005 (2005-09-08) entire document	1-20
A	JP 2021116191 A (SHOWA DENKO K.K.) 10 August 2021 (2021-08-10) entire document	1-20
A	CN 114665064 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 24 June 2022 (2022-06-24) entire document	1-20
☐ 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 18 July 2024		Date of mailing of the international search report 06 August 2024
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/095322

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2019091793	A	13 June 2019	JP	7042589	B2	28 March 2022
CN	114725315	A	08 July 2022	JPWO	2018128179	A1	10 January 2019
				JP	6591073	B2	16 October 2019
				US	2019348679	A1	14 November 2019
				US	11031597	B2	08 June 2021
				WO	2018128179	A1	12 July 2018
				TW	201832401	A	01 September 2018
				TWI	751260	B	01 January 2022
				JP	2019175852	A	10 October 2019
				JP	6897707	B2	07 July 2021
				CN	110168787	A	23 August 2019
				CN	110168787	B	03 May 2022
JP	2005243508	A	08 September 2005	JP	3957692	B2	15 August 2007
				WO	2005031898	A1	07 April 2005
				TW	200514296	A	16 April 2005
				JP	2005123175	A	12 May 2005
				JP	2005166414	A	23 June 2005
				JP	2005310760	A	04 November 2005
				CN	1742397	A	01 March 2006
				KR	20060024325	A	16 March 2006
				TW	I258883	B	21 July 2006
				KR	100702980	B1	06 April 2007
				JP	3957692	B2	15 August 2007
				JP	3995050	B2	24 October 2007
				JP	4785341	B2	05 October 2011
				JP	4809617	B2	09 November 2011
JP	2021116191	A	10 August 2021	None			
CN	114665064	A	24 June 2022	CN	114665064	B	30 August 2022

A. 主题的分类

H01G11/32(2013.01)i; H01M4/133(2010.01)i; H01M4/36(2006.01)i; H01M10/0525(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01G11/-; H01M4/-; H01M10/-

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))

CNTEXT,CNKI,ENTXT,VCN,DWPI: 无定形碳, 无定形炭, 不定型碳, 非晶质碳, 非晶质炭, 不定型炭, 拉曼光谱, 峰强度, ID, IG, amorphous carbon, Raman spectroscopy, peak intensity, negative electrode, anode

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	JP 2019091793 A (ASAHI KASEI CORP.) 2019年6月13日 (2019 - 06 - 13) 说明书第27-35段, 实施例22	1-20
A	CN 114725315 A (昭和电工材料株式会社) 2022年7月8日 (2022 - 07 - 08) 全文	1-20
A	JP 2005243508 A (JFE CHEMICAL CORP.) 2005年9月8日 (2005 - 09 - 08) 全文	1-20
A	JP 2021116191 A (SHOWA DENKO KK.) 2021年8月10日 (2021 - 08 - 10) 全文	1-20
A	CN 114665064 A (宁德新能源科技有限公司) 2022年6月24日 (2022 - 06 - 24) 全文	1-20

☐ 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

2024年7月18日

国际检索报告邮寄日期

2024年8月6日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

宋乐园

电话号码 (+86) 010-53960359

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2024/095322

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)
JP	2019091793	A	2019年6月13日	JP	7042589	B2	2022年3月28日
CN	114725315	A	2022年7月8日	JPWO	2018128179	A1	2019年1月10日
				JP	6591073	B2	2019年10月16日
				US	2019348679	A1	2019年11月14日
				US	11031597	B2	2021年6月8日
				WO	2018128179	A1	2018年7月12日
				TW	201832401	A	2018年9月1日
				TWI	751260	B	2022年1月1日
				JP	2019175852	A	2019年10月10日
				JP	6897707	B2	2021年7月7日
				CN	110168787	A	2019年8月23日
				CN	110168787	B	2022年5月3日
JP	2005243508	A	2005年9月8日	JP	3957692	B2	2007年8月15日
				WO	2005031898	A1	2005年4月7日
				TW	200514296	A	2005年4月16日
				JP	2005123175	A	2005年5月12日
				JP	2005166414	A	2005年6月23日
				JP	2005310760	A	2005年11月4日
				CN	1742397	A	2006年3月1日
				KR	20060024325	A	2006年3月16日
				TW	1258883	B	2006年7月21日
				KR	100702980	B1	2007年4月6日
				JP	3957692	B2	2007年8月15日
				JP	3995050	B2	2007年10月24日
				JP	4785341	B2	2011年10月5日
				JP	4809617	B2	2011年11月9日
JP	2021116191	A	2021年8月10日	无			
CN	114665064	A	2022年6月24日	CN	114665064	B	2022年8月30日