

(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 2 月 20 日 (20.02.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/036070 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/587 (2010.01) **H01M 4/133** (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01) **H01M 4/04** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/105936

(22) 国际申请日: 2024 年 7 月 17 日 (17.07.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311017464.9 2023年8月11日 (11.08.2023) CN

(71) 申请人: 宁德新能源科技有限公司 (NINGDE
AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) [CN/CN]; 中
国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路
1号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 李达禄 (LI, Dalu); 中国福建省宁德市蕉城
区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京柏杉松知识产权代理事务所
(普通合伙) (PATENTSINO IP FIRM); 中国北
京市朝阳区小营北路 53 号院中源科技大厦
3号楼4层, Beijing 100101 (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

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, SECONDARY BATTERY, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 发明名称: 一种负极活性材料、二次电池和电子设备

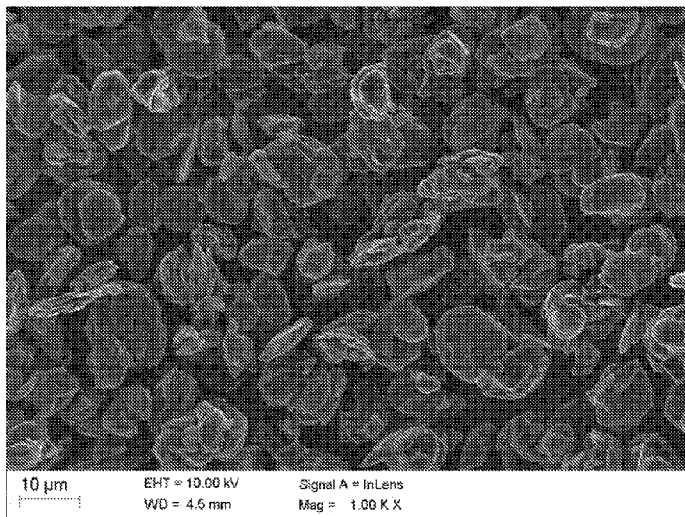


图1

(57) **Abstract:** A negative electrode active material, a secondary battery, and an electronic device. The negative electrode active material comprises graphite, and Dn10, Dv50, and Dv90 of the negative electrode active material satisfy: $D = (Dv90 - Dn10) / Dv50$, wherein $0.8 \leq D \leq 1.5$; the Dn10 of the negative electrode active material is $1 \mu m$ to $5 \mu m$; in an X-ray diffraction pattern of the negative electrode active material, the peak intensity ratio of a characteristic peak C004 to a characteristic peak C110 is I; and the negative electrode active material satisfies: $2 \leq I/D \leq 4$. The negative electrode active material can be used to improve the cycle performance of a secondary battery.



(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: 一种负极活性材料、二次电池和电子设备, 负极活性材料包括石墨, 负极活性材料的 D_{n10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 满足: $D = (D_{v90} - D_{n10}) / D_{v50}$, $0.8 \leq D \leq 1.5$; 负极活性材料的 D_{n10} 为 $1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$; 负极活性材料的 X 射线衍射图谱中, 特征峰 C004 和特征峰 C110 的峰强比值为 I ; 负极活性材料满足: $2 \leq I/D \leq 4$ 。采用该负极活性材料能够改善二次电池的循环性能。

一种负极活性材料、二次电池和电子设备

本申请要求于 2023 年 8 月 11 日提交中国专利局、申请号为 202311017464.9 发明名称为“一种负极活性材料、负极极片、二次电池和电子设备”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及电化学技术领域，特别是涉及一种负极活性材料、二次电池和电子设备。

背景技术

储能产业作为能源结构调整的支撑产业和关键推手，在传统发电、输配电、电力需求侧、辅助服务、新能源等不同领域有着广阔的应用前景。目前的储能主要依赖二次电池，如锂离子电池，因其具有能量密度高、自放电率低、循环寿命长、放电性能稳定等突出优势，目前也被广泛应用于工业生产和人们日常生活中。

锂离子电池负极极片中的负极活性材料是影响锂离子电池性能的关键因素之一，传统的人造石墨作为负极活性材料，其循环性能也有待提高；现阶段成本低廉且储量巨大的天然石墨存在循环膨大以及循环容量保持率低的问题，也影响锂离子电池的循环性能。

发明内容

本申请的目的在于提供一种负极活性材料、二次电池和电子设备，以提高二次电池的循环性能、膨胀性能和倍率性能。具体技术方案如下：

本申请的第一方面提供了一种负极活性材料，其包括石墨，负极活性材料的 D_{n10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 满足： $D=(D_{v90}-D_{n10})/D_{v50}$ ， $0.8 \leq D \leq 1.5$ ；负极活性材料的 D_{n10} 为 $1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ ；负极活性材料的 X 射线衍射图谱中，特征峰 C004 和特征峰 C110 的峰强比值为 I ；负极活性材料满足： $2 \leq I/D \leq 4$ 。通过调控 D 的值、 D_{n10} 和 I/D 的值在上述范围内，得到的负极活性材料具有合适的粒度分布且粒度分布较窄，能够降低活性离子在极片中扩散的迂曲度，同时负极活性材料的各项同性性能较强，将上述负极活性材料应用于二次电池的负极极片能够改善二次电池的循环性能、膨胀性能和倍率性能。

在本申请的一些实施方案中， $2 \leq I \leq 6$ 。说明负极活性材料不仅粒度分布较窄、各项同性性能较强，在二次电池充放电过程中能够兼顾活性离子的扩散路径和负极极片的形变，进一步改善二次电池的循环性能和膨胀性能。

在本申请的一些实施方案中，负极活性材料满足以下条件中的至少一者：（1） D_{n10} 为 $2\mu\text{m}$ 至 $4\mu\text{m}$ ；（2） D_{v90} 为 $14\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ ；（3） D_{v50} 为 $8\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ ；（4） $2 \leq I \leq 4$ 。

负极活性材料满足以上条件（1）至（4）中的至少一者，将其应用于二次电池的负极极片能够改善二次电池的循环性能、膨胀性能和倍率性能。

在本申请的一些实施方案中，负极活性材料的球形度 $C=4\pi A/P^2$ ， $0.5 \leq C \leq 1$ ，A 为负极活性材料颗粒的正投影的面积，P 为负极活性材料颗粒的正投影的周长；负极活性材料满足： $1.8 \leq D/C+1 \leq 4$ 。负极活性材料的球形度 C 和 $D/C+1$ 在上述范围内，负极活性材料具有合适的球形度和粒度分布且粒度分布较窄，球形度与粒度之间相互匹配，能够进一步改善二次电池的循环性能和膨胀性能，同时二次电池具有较高的能量密度和良好的倍率性能。

在本申请的一些实施方案中，负极活性材料满足以下条件中的至少一者：（a）负极活性材料的振实密度 TD 为 0.8g/cm^3 至 1.2g/cm^3 ；（b）负极活性材料的石墨化度 G 为 90%至 96%；（c）负极活性材料的克容量 W 为 344mAh/g 至 358mAh/g 。负极活性材料满足以上条件（a）至（c）中的至少一者，将其应用于二次电池的负极极片能够改善二次电池的循环性能、膨胀性能和倍率性能。

在本申请的一些实施方案中， $0.8 \leq D \leq 1.3$ 。

在本申请的一些实施方案中， $2.4 \leq I/D \leq 3.5$ 。

在本申请的一些实施方案中，负极活性材料的拉曼光谱图中，d 峰和 g 峰的峰强比值 I_d/I_g 为 0.1 至 0.3。负极活性材料的 I_d/I_g 的值在上述范围内，负极活性材料具有合适的缺陷度和粒度分布且粒度分布较窄，能够进一步改善二次电池的循环性能和膨胀性能，同时具有良好的倍率性能。

在本申请的一些实施方案中，石墨包括天然石墨和人造石墨。天然石墨能够提供高的克容量和较优的动力学，人造石墨可提供良好的循环性能，使用两种石墨时，能够进一步改善二次电池的循环性能和倍率性能。

本申请的第二方面提供了一种二次电池，其包括正积极片、负积极片和电解液，负积极片包括负极集流体和设置在负极集流体至少一个表面上的负极材料层，负极材料层包括上述任一实施方案中的负极活性材料。

在本申请的一些实施方案中，负积极片满足以下条件中的至少一者：（i）负积极片的孔隙率为 25%至 40%；（ii）负积极片的 OI 值为 8 至 15。负积极片满足以上条件（i）或（ii）中的至少一者，将其应用于二次电池，有利于改善二次电池循环性能和膨胀性能。

本申请的第三方面提供了一种电子设备，其包括上述任一实施方案中的二次电池。

本申请的有益效果：

本申请提供了一种负极活性材料，其包括石墨，负极活性材料的 D_{n10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 满足： $D=(D_{v90}-D_{n10})/D_{v50}$ ， $0.8 \leq D \leq 1.5$ ；负极活性材料的 D_{n10} 为 $1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ ；负极活性材料的 X 射线衍射图谱中，特征峰 C004 和特征峰 C110 的峰强比值为 I ；负极活性材料满足： $2 \leq I/D \leq 4$ 。采用本申请提供的负极活性材料，能够改善二次电池的循环性能。

当然，实施本申请的任一产品或方法并不一定需要同时达到以上所述的所有优点。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，还可以根据这些附图获得其他的实施例。

图 1 为实施例 1-1 中的负极活性材料的电镜照片；

图 2 为实施例 1-3 中的负极活性材料的 X 射线衍射图谱；

图 3 为实施例 1-3 中的负极极片的 X 射线衍射图谱；

图 4 为实施例 1-1 和对比例 1-1 中的锂离子电池的循环容量保持率变化图；

图 5 为实施例 1-1 和对比例 1-1 中的锂离子电池的厚度膨胀率变化图；

图 6 为实施例 1-3 中的负极活性材料的拉曼图谱。

具体实施方式

下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。本领域技术人员基于本申请所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

需要说明的是，本申请的具体实施方式中，以锂离子电池作为二次电池的例子来解释本申请，但是本申请的二次电池并不仅限于锂离子电池。

本申请的第一方面提供了一种负极活性材料，其包括石墨，负极活性材料的 D_{n10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 满足： $D=(D_{v90}-D_{n10})/D_{v50}$ ， $0.8 \leq D \leq 1.5$ 。在本申请的一些实施方案中， $0.8 \leq D \leq 1.3$ 。例如， D 的值可以为 0.8、0.9、1、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5 或为其中任意两个数值组成的范围。负极活性材料的 D_{n10} 为 $1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ ；在本申请的一些实施方案中，负极活性材料的 D_{n10} 为 $2\mu\text{m}$ 至 $4\mu\text{m}$ 。例如，负极活性材料的 D_{n10} 可以为 $1\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $3.5\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $4.5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 或为其中任意两个数值组成的范围。负极活性材料的 X 射线衍射图谱中，特征峰 C004 和特征峰 C110 的峰强比值为 I ；负极活性材料满足：

$2 \leq I/D \leq 4$ 。在本申请的一些实施方案中， $2.4 \leq I/D \leq 3.5$ 。例如， I/D 的值可以为 2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5 或为其中任意两个数值组成的范围。

发明人发现，上述 D 值和 D_{n10} 可以表征负极活性材料的粒度分布，当 D 值过小时，例如小于 0.8，说明负极活性材料的粒度分布范围过窄，细粉含量明显减小，会使电子在颗粒间的传导变差，影响导电网络，从而影响二次电池的循环性能和倍率性能；当 D 值过大时，例如大于 1.5，说明负极活性材料的粒度分布范围较宽，会使得活性如锂离子在包含上述负极活性材料的负极极片中扩散的路径较长，活性离子的扩散阻抗增大，影响二次电池的循环性能和倍率性能。 I/D 在上述范围内说明负极活性材料粒度分布适中，能够降低活性离子在极片中扩散的迂曲度，而且负极活性材料的各项同性性能较强，有利于改善二次电池的循环性能和膨胀性能。通过调控 D 的值、 D_{n10} 和 I/D 的值在上述范围内，得到的负极活性材料具有合适的粒度分布且粒度分布较窄，能够降低活性离子在极片中扩散的迂曲度，同时负极活性材料的各项同性性能较强，将上述负极活性材料应用于二次电池的负极极片能够改善二次电池的循环性能、膨胀性能和倍率性能。在本申请中，活性离子是指在二次电池充放电过程中参与充放电电化学反应的活性离子，具体可以为锂离子或钠离子等。

在本申请的一些实施方案中， $2 \leq I \leq 6$ 。在本申请的一些实施方案中， $2 \leq I \leq 4$ 。例如， I 的值可以为 2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6 或为其中任意两个数值组成的范围。说明负极活性材料不仅粒度分布较窄、各项同性性能较强，在二次电池充放电过程中能够兼顾活性离子的扩散路径和负极极片的形变，进一步改善二次电池的循环性能和膨胀性能。

在本申请的一些实施方案中，负极活性材料的 D_{v90} 为 $14\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。例如，负极活性材料的 D_{v90} 可以为 $14\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $16\mu\text{m}$ 、 $17\mu\text{m}$ 、 $18\mu\text{m}$ 、 $19\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $21\mu\text{m}$ 、 $22\mu\text{m}$ 、 $23\mu\text{m}$ 、 $24\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $26\mu\text{m}$ 、 $27\mu\text{m}$ 、 $28\mu\text{m}$ 、 $29\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 或为其中任意两个数值组成的范围。负极活性材料满足上述 D 、 D_{n10} 、 I/D 的范围的前提下，负极活性材料的 D_{v90} 在上述范围内，说明负极活性材料具有合适的粒径和粒度分布且粒度分布较窄，能够降低活性离子在极片中扩散的迂曲度，同时负极活性材料的各项同性性能较强，将上述负极活性材料应用于二次电池的负极极片能够改善二次电池的循环性能、膨胀性能和倍率性能。

在本申请的一些实施方案中，负极活性材料的 D_{v50} 为 $8\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 。例如，负极活性材料的 D_{v50} 可以为 $8\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $11\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $13\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 或为其中任意两个数值组成的范围。负极活性材料满足上述 D 、 D_{n10} 、 I/D 的范围的前提下，负极

活性材料的 D_{v50} 在上述范围内，说明负极活性材料具有合适的粒径和粒度分布且粒度分布较窄，能够降低活性离子在极片中扩散的迂曲度，同时负极活性材料的各项同性性能较强，将上述负极活性材料应用于二次电池的负极极片能够改善二次电池的循环性能、膨胀性能和倍率性能。

5 在本申请的一些实施方案中，负极活性材料的球形度 $C=4\pi A/P^2$ ， $0.5 \leq C \leq 1$ ， A 为负极活性材料颗粒的正投影的面积， P 为负极活性材料颗粒的正投影的周长；负极活性材料满足： $1.8 \leq D/C+1 \leq 4$ 。例如， C 的值可以为 0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95、1 或为其中任意两个数值组成的范围； $D/C+1$ 的值可以为 1.8、2、2.2、2.5、2.7、3、3.3、3.5、3.8、4 或为其中任意两个数值组成的范围。当负极活性材料的球形度 C 的值
10 在上述范围内，说明负极活性材料具有合适的球形度，既利于活性离子的扩散，也有利于活性离子的嵌入和脱出，能够进一步改善二次电池的循环性能；而且，负极活性材料颗粒之间能够紧密堆积，负极极片具有较高的压实密度，从而有利于得到能量密度较高的二次电池。从而，负极活性材料满足上述 D 、 D_{n10} 、 I/D 的范围的前提下，负极活性材料的球形度 C 和 $D/C+1$ 在上述范围内，负极活性材料具有合适的球形度和粒度分布且粒度分布较
15 窄，球形度与粒度之间相互匹配，能够进一步改善二次电池的循环性能和膨胀性能，同时二次电池具有较高的能量密度和良好的倍率性能。

 在本申请的一些实施方案中，负极活性材料的振实密度 TD 为 0.8 g/cm^3 至 1.2 g/cm^3 。例如，负极活性材料的振实密度为 TD 可以为 0.8 g/cm^3 、 0.9 g/cm^3 、 0.95 g/cm^3 、 1 g/cm^3 、 1.05 g/cm^3 、 1.1 g/cm^3 、 1.15 g/cm^3 、 1.2 g/cm^3 或为其中任意两个数值组成的范围。负极活性
20 材料的振实密度在上述范围内，在制浆的过程中需要的分散剂较少，制成的浆料也更稳定，不容易出现沉降，在负极极片中颗粒之间能紧密接触，改善电子导电率和活性离子扩散速率，改善二次电池的循环性能性能。从而，负极活性材料满足上述 D 、 D_{n10} 、 I/D 的范围的前提下，负极活性材料的 TD 在上述范围内，负极活性材料具有合适的振实密度和粒度分布且粒度分布较窄，能够改善二次电池的循环性能、膨胀性能和倍率性能，同时改善二
25 次电池加工性能。

 在本申请的一些实施方案中，负极活性材料的石墨化度 G 为 90%至 96%。例如，负极活性材料的石墨化度 G 可以为 90%、90.5%、91%、91.5%、92%、92.5%、93%、93.5%、94%、94.5%、95%、95.5%、96%或为其中任意两个数值组成的范围。石墨化度 G 在上述范围内，说明负极活性材料的石墨化度较低，有利于改善二次电池的循环性能和膨胀性能。

从而，负极活性材料满足上述 D、Dn10、I/D 的范围的前提下，负极活性材料的石墨化度在上述范围内，负极活性材料具有合适的石墨化度和粒度分布且粒度分布较窄，能够进一步改善二次电池的循环性能和膨胀性能，同时具有良好的倍率性能。

在本申请的一些实施方案中，负极活性材料的克容量 W 为 344mAh/g 至 358mAh/g。

5 例如，负极活性材料的克容量 W 可以为 344mAh/g、345mAh/g、346mAh/g、347mAh/g、348mAh/g、349mAh/g、350mAh/g、351mAh/g、352mAh/g、353mAh/g、354mAh/g、355mAh/g、356mAh/g、357mAh/g、358mAh/g 或为其中任意两个数值组成的范围。负极活性材料的克容量 W 在上述范围内，说明具有较高的克容量。从而，负极活性材料满足上述 D、Dn10、I/D 的范围的前提下，负极活性材料具有较高的克容量、合适和粒度分布且粒度分布较窄，
10 能够改善二次电池的循环性能和膨胀性能，同时具有良好的倍率性能和较高的能量密度。

在本申请的一些实施方案中，负极活性材料的拉曼光谱图中，d 峰和 g 峰的峰强比值 Id/Ig 为 0.1 至 0.3。例如，Id/Ig 的值可以为 0.1、0.12、0.14、0.15、0.16、0.18、0.2、0.22、0.24、0.25、0.26、0.28、0.3 或为其中任意两个数值组成的范围。Id/Ig 的值在上述范围内，说明负极活性材料表面具有合适的缺陷度，有利于改善循环性能和膨胀性能。从而，负极
15 活性材料满足上述 D、Dn10、I/D 的范围的前提下，其 Id/Ig 的值在上述范围内，具有合适的缺陷度和粒度分布且粒度分布较窄，能够进一步改善二次电池的循环性能和膨胀性能，同时具有良好的倍率性能。

在本申请中，上述负极活性材料的特征 I、Dv90、球形度 C、振实密度为 TD、石墨化度 G、克容量 W、Id/Ig 中的至少一者均可以与特征“D、Dn10、I/D”进行组合，上述组合
20 涵盖的实施方式均在本申请的保护范围内。

在本申请的一些实施方案中，石墨包括天然石墨和人造石墨。天然石墨是指由天然矿石产出的鳞片制成的石墨，作为本申请实施方式使用的天然石墨的产地、性状、种类没有特别限定。人造石墨是指通过人工方法制备而近似石墨完整晶体的石墨，人造石墨可以通过前驱体原料焦如石油焦、煤焦、沥青焦等经由石墨化、包覆碳化工序等处理来获得。在
25 本申请的一些实施方案中，可通过扫描电镜观察负极极片沿厚度方向的截面形貌或观察负极活性材料粉末分辨两种石墨，具有无规则形状且呈扁平状的石墨颗粒为人造石墨颗粒，表面圆润且球形度更高的石墨颗粒为天然石墨颗粒。作为本申请实施方式使用的人造石墨的前驱体种类、石墨化方式、碳化方式等工艺没有特别限定。

本申请对负极活性材料的制备方法没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可。例

如，负极活性材料的制备方法可以包括但不限于以下制备步骤：

S1：提供粒度 $6\mu\text{m}$ 至 $23\mu\text{m}$ 、纯度为95%以上的天然石墨生球原料；

S2：提供粒度为 $8\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的原料焦作为人造石墨前驱体组分；

S3：提供高结焦值沥青作为粘接剂；

5 S4：将天然石墨组分、人造石墨前驱体组分和粘接剂按照质量比为(10至90) : (10至90) : (2至10)混合得到混合原料，投入反应釜中；

S5：将反应釜在温度 T_1 为 300°C 至 800°C 温度下进行热处理，热处理时间 t_1 为2h至8h，粘接剂熔融，使天然石墨和人造石墨前驱体组分粘接在一起，并冷却至室温得到样品；

10 S6：将样品装入坩埚进行低温石墨化处理得到处理样品，低温石墨化处理的温度 T_2 为 1800°C 至 2600°C 、时间 t_2 为36h至48h；

S7：将处理样品进行分级和整形，得到所需的粒度分布和球形度；

S8：然后过筛、除磁得到负极活性材料。

本申请对上述S2中的原料焦的没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如，原料焦可以包括但不限于石油焦、沥青焦、煤焦中的至少一种。S3中高结焦值沥青是指结
15 焦值为30%至80%的沥青。本申请对S7中的分级和整形、S8中的过筛和除磁没有特别限制，其为本领域已知的常规步骤。

通常情况下，可以通过调控分级、整形和过筛的参数来调控负极活性材料的 D_{n10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} ，进而调控D的值。也可以通过调控分级、整形和过筛的参数来调控负极活性材料的球形度C、振实密度。可以通过调控混合原料中粘接剂的质量占比来调控I的值，例
20 如，混合原料中粘接剂的质量占比越小，I的值增大；混合原料中粘接剂的质量占比越大，I的值减小。可以通过调控低温石墨化处理的温度和时间来调控石墨化度G，例如，低温石墨化处理的温度越高、时间越长，石墨化度G增大；低温石墨化处理的温度越低、时间越短，石墨化度G减小。可以通过调控本申请中天然石墨和人造石墨前驱体的占比来调控克容量W，例如，本申请中的人造石墨前驱体的占比越低，克容量W增大；本申请中的人造
25 石墨前驱体的占比越高，克容量W减小。可以通过调控低温石墨化处理的温度或者混合原料中粘接剂的质量占比来调控 I_d/I_g 的值，例如，低温石墨化处理的温度越低或者混合原料中粘接剂的质量占比越高， I_d/I_g 的值增大；低温石墨化处理的温度越高或者混合原料中粘接剂的质量占比越低， I_d/I_g 的值减小。

本申请的第二方面提供了一种二次电池，其包括正极极片、负极极片和电解液，负极

极片包括负极集流体和设置在负极集流体至少一个表面上的负极材料层，负极材料层包括上述任一实施方案中的负极活性材料。本申请的二次电池具有良好的循环性能、膨胀性能和倍率性能。

上述“设置在负极集流体至少一个表面上的负极材料层”是指，负极材料层可以设置于负极集流体沿自身厚度方向上的一个表面上，也可以设置于负极集流体沿自身厚度方向上的两个表面上。需要说明，这里的“表面”可以是负极集流体表面的全部区域，也可以是负极集流体表面的部分区域，本申请没有特别限制，只要能实现本申请目的即可。

在本申请的一些实施方案中，负极极片的孔隙率为25%至40%。例如，负极极片的孔隙率可以为25%、26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%、34%、35%、36%、37%、38%、39%、40%或为其中任意两个数值组成的范围。说明负极极片的具有较高的孔隙率，有利于活性离子的传输和扩散，进而改善二次电池的循环性能、膨胀性能和倍率性能。

在本申请的一些实施方案中，负极极片的OI值为8至15。例如，负极极片的OI值可以为8、9、10、11、12、13、14、15或为其中任意两个数值组成的范围。OI值在上述范围内的负极极片，具有良好的离子扩散性能。将其应用于二次电池，有利于改善二次电池循环性能和膨胀性能。

在本申请中，负极活性材料还可以包括现有技术中已知的其它负极活性材料，示例性地，其它负极活性材料可以包括但不限于中间相微碳球、硬碳、软碳、硅、硅碳材料、硅氧材料、Li-Sn 合金、Li-Sn-O 合金、Sn、SnO、SnO₂、尖晶石结构的锂化 TiO₂-Li₄Ti₅O₁₂ 或 Li-Al 合金中的至少一种。本申请对其它负极活性材料的含量不做限定，只要能实现本申请的目的即可。

本申请对负极集流体没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，负极集流体可以包含铜箔、铝箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜或覆有导电金属的聚合物基底等。其中，导电金属包括但不限于铜、镍或钛，聚合物基底的材料包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、乙烯丙烯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酰对苯二胺中的至少一种。在本申请中，对负极集流体和负极材料层的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，负极集流体的厚度为 4μm 至 12μm，单面负极材料层的厚度为 50μm 至 200μm。

本申请中的负极材料层还可以包括导电剂、粘结剂或增稠剂中的至少一种。本申请对

导电剂和粘结剂的种类没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，导电剂可以包括但不限于导电炭黑（Super P）、碳纳米管（CNTs）、碳纤维、科琴黑、石墨烯、金属材料或导电聚合物中的至少一种。上述碳纳米管可以包括但不限于单壁碳纳米管和/或多壁碳纳米管。上述碳纤维可以包括但不限于气相生长碳纤维（VGCF）和/或纳米碳纤维。上述金属材料可以包括但不限于金属粉和/或金属纤维，具体地，金属可以包括但不限于铜、镍、铝或银中的至少一种。上述导电聚合物可以包括但不限于聚亚苯基衍生物、聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔或聚吡咯中的至少一种。例如，粘结剂可以包括但不限于聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸钾、聚丙烯酸锂、聚酰亚胺、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、丁苯橡胶或聚偏二氟乙烯中的至少一种。增稠剂可以包括但不限于羧甲基纤维素钠或羧甲基纤维素锂中的至少一种。本申请对负极材料层中负极活性材料、导电剂、粘结剂、增稠剂的质量比没有特别限制，本领域技术人员可以根据实际需要选择，只要能够实现本申请目的即可。

任选地，负极极片还可以包含导电层，导电层位于负极集流体和负极材料层之间。导电层的组成没有特别限制，可以是本领域常用的导电层。导电层包括导电剂和粘结剂。本申请对导电层中的导电剂和粘结剂没有特别限制，例如，可以是上述导电剂和上述粘结剂中的至少一种。

本申请对正极极片没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，正极极片包含正极集流体和设置在正极集流体至少一个表面上的正极材料层。上述“设置在正极集流体至少一个表面上的正极材料层”是指，正极材料层可以设置于正极集流体沿自身厚度方向上的一个表面上，也可以设置于正极集流体沿自身厚度方向上的两个表面上。需要说明，这里的“表面”可以是正极集流体表面的全部区域，也可以是正极集流体表面的部分区域，本申请没有特别限制，只要能实现本申请目的即可。

本申请对正极集流体没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，正极集流体可以包含金属箔片或复合集流体等。例如金属箔片可以为铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层以及位于高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。金属材料层的材料可以包括铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银或银合金中的至少一种。高分子材料基层可以包括聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯乙烯或聚乙烯中的至少一种。本申请的正极材料层包含正极活性材料。本申请对正极活性材料的种类没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如正极活性材料包括钴酸锂、镍钴锰酸锂

($\text{N}_{0.95}\text{C}_{0.05}\text{M}_{0.05}$ 、NCM811、NCM622、NCM523、NCM111)、镍锰铝酸锂、磷酸铁锂、磷酸钒锂、磷酸钴锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂、硅酸铁锂、硅酸钒锂、硅酸钴锂、硅酸锰锂、尖晶石型锰酸锂、尖晶石型镍锰酸锂或钛酸锂中的至少一种。

本申请对正极集流体和正极材料层的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，正极集流体的厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。单面正极材料层的厚度为 $50\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 。本申请的正极材料层还可以包含上述粘结剂和上述导电剂。本申请对正极材料层中正极活性材料、导电剂、粘结剂的质量比没有特别限制，本领域技术人员可以根据实际需要选择，只要能够实现本申请目的即可。

本申请中，电解液包括锂盐和有机溶剂。锂盐可以包括但不限于六氟磷酸锂 (LiPF_6)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)、二氟磷酸锂 (LiPO_2F_2)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂 (LiFSI)、双草酸硼酸锂 (LiBOB) 或二氟草酸硼酸锂 (LiDFOB) 中的至少一种。本申请对锂盐在电解液中的浓度没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可。本申请对上述有机溶剂没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如可以包括但不限于碳酸酯化合物、羧酸酯化合物、醚化合物或其它有机溶剂中的至少一种。上述碳酸酯化合物可以包括但不限于链状碳酸酯化合物或环状碳酸酯化合物中的至少一种。上述链状碳酸酯化合物可以包括但不限于碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯或碳酸甲乙酯中的至少一种。上述环状碳酸酯化合物可以包括但不限于碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸亚丁酯或碳酸乙烯亚乙酯中的至少一种。上述羧酸酯化合物可以包括但不限于甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、 γ -丁内酯、癸内酯、戊内酯或己内酯中的至少一种。上述醚化合物可以包括但不限于乙二醇二甲醚、二丁醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1-乙氧基-1-甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃或四氢呋喃中的至少一种。上述其它有机溶剂可以包括但不限于二甲亚砜、1,2-二氧戊环、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、乙腈、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯或磷酸三辛酯中的至少一种。电解液还可以包括添加剂，添加剂可以包括但不限于氟代碳酸乙烯酯、1,3-丙烷磺内酯或己二腈等中的至少一种。

本申请的二次电池还可以包括隔膜，用以分隔正极极片和负极极片，防止二次电池内部短路，允许电解质离子自由通过，且不影响电化学反应过程的进行。本申请对隔膜没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如隔膜的材料可以包括但不限于聚乙烯、

聚丙烯、聚四氟乙烯为主的聚烯烃类隔膜、聚酯膜（例如聚对苯二甲酸二乙酯（PET）膜）、纤维素膜、聚酰亚胺膜、聚酰胺膜、氨纶或芳纶膜等中的至少一种。隔膜的类型可以包括但不限于织造膜、非织造膜(无纺布)、微孔膜、复合膜、碾压膜或纺丝膜等中的至少一种。本申请的隔膜可以具有多孔结构，多孔层设置在隔膜的至少一个表面上，多孔层包括无机

5 颗粒和粘结剂，无机颗粒可以包括氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铪、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙或硫酸钡中的至少一种。粘结剂可以包括聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、羧甲基纤维素钠、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯或聚六氟丙烯中的至少一种。

10 本申请对多孔结构的孔径的尺寸没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如，孔径的尺寸可以为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ 。在本申请中，隔膜的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如厚度可以为 $3\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。

本申请的二次电池还包括包装袋，用于容纳正极极片、隔膜、负极极片和电解液，以及二次电池中本领域已知的其它部件，本申请对上述其它部件不做限定。本申请对包装袋

15 没有特别限制，可以为本领域公知的包装袋，只要能够实现本申请目的即可。例如，可采用铝塑膜包装袋。

本申请的二次电池没有特别限制，其可以包括发生电化学反应的任何装置。在本申请的一种实施方案中，二次电池可以包括但不限于：锂离子电池或钠离子电池。

本申请的二次电池的制备过程为本领域技术人员所熟知的，本申请没有特别的限制，

20 例如，可以包括但不限于以下步骤：将正极极片、隔膜和负极极片按顺序堆叠，并根据需要将其卷绕、折叠等操作得到卷绕结构的电极组件，将电极组件放入包装袋内，将电解液注入包装袋并封口，得到二次电池；或者，将正极极片、隔膜和负极极片按顺序堆叠，然后用胶带将整个叠片结构的四个角固定好得到叠片结构的电极组件，将电极组件置入包装袋内，将电解液注入包装袋并封口，得到二次电池。此外，也可以根据需要将防过电流元

25 件、导板等置于包装袋中，从而防止二次电池内部的压力上升、过充放电。

本申请的第三方面提供了一种电子设备，其包括上述任一实施方案中的二次电池。本申请的电子设备没有特别限定，其可以是用于现有技术中已知的任何电子设备。在一些实施例中，电子设备可以包括但不限于笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、

录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携CD机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

5 实施例

以下，举出锂离子电池作为实施例及对比例来对本申请的实施方式进行更具体地说明。各种的试验及评价按照下述的方法进行。另外，只要无特别说明，“份”、“%”为质量基准。

测试方法和设备：

10 负极极片和负极活性材料取样方法：

将锂离子电池以 1C 恒流放电至电压为 3.0V 后拆解，取出负极极片，用碳酸二甲酯（DMC）浸泡 20 分钟后，再依次用 DMC、丙酮各淋洗一遍。之后将负极极片置于烘箱内，80℃烘烤 12 小时，获得处理后的负极极片样品。以下孔隙率测试中的负极极片样品采用上述方法取样。

15 用刮刀刮下负极极片上的负极材料层，并将刮下的负极材料层的粉末在氩气保护条件下，于管式炉中在 400℃下热处理 4 小时，以除去负极活性材料表面黏附的粘结剂，获得负极活性材料的粉末样品。以下粒度测试、球形度测试、X-射线衍射（XRD）测试、振实密度、拉曼测试测试以及扫描电镜测试中的负极活性材料样品均采用上述方法取样。

粉末粒度测试：

20 粉末粒度测试方法参照 GB/T 19077-2016。具体流程为称量样品 1g 与 20mL 去离子水和微量分散剂混合均匀，置于超声设备中超声 5min 后将溶液倒入进样系统 Hydro 2000SM 中进行测试，所用测试设备为马尔文公司生产的 Mastersizer 3000。测试过程中当激光束穿过分散的颗粒样品时，通过测量散射光的强度来完成粒度测量。然后数据用于分析计算形成该散射光谱图的粉末粒度分布。测试所用颗粒折射率为 1.8，一个样品测试三次，颗粒

25 粒度 Dn10、Dv50 和 Dv90 最终取三次测试的平均值作为最终结果。Dn10 表示颗粒在数量基准的粒度分布中，从小粒径测起，达到数量累积 10%的粒径。Dv50 表示颗粒在体积基准的粒度分布中，从小粒径测起，达到体积累积 50%的粒径。Dv90 表示颗粒在体积基准的粒度分布中，从小粒径测起，达到体积累积 90%的粒径。

球形度测试：

采用粒子形状画像解析装置，对动态流动的样品的粒子进行持续聚焦拍摄，得到 50 张粒子图片。通过图像处理软件得到图片中每个粒子的平面投影面积 A ，以及投影周长 P ，然后通过计算得到球形度 $C=4\pi A/P^2$ ，取所有粒子球形度的平均值作为最终结果。

XRD 测试：

5 根据国际标准 JIS K 0131-1996《X 射线衍射分析法通则》，采用 X-射线衍射仪（仪器型号为 Bruker D8 ADVANCE），Cu K α 射线，电压 40 KV、电流 40 mA，测试角度为 20° 至 80°，每步长时间为 0.3s。对负极活性材料粉末进行扫描，得到 XRD 谱图，分析得到（004）晶面衍射峰峰值和（110）晶面衍射峰峰值，计算（004）晶面衍射峰峰值和（110）晶面衍射峰峰值的比值得到负极活性材料的粉末特征峰 C004 和特征峰 C110 的峰强比值 I 。

10 对负极极片进行扫描，得到 XRD 谱图，分析得到（004）晶面衍射峰峰值和（110）晶面衍射峰峰值，计算（004）晶面衍射峰峰值和（110）晶面衍射峰峰值的比值得到负极极片的 OI 值。

采用 X-射线衍射仪（仪器型号为 Bruker D8 ADVANCE），Cu K α 射线，电压 40 KV、电流 40 mA，测试角度为 52° 至 58°，每步长时间为 0.3s。对含有碳硅标比值为 C:Si=5:1
15 （质量比）的硅标作为参比样品进行扫描测试，对负极活性材料粉末的 XRD 图谱进行处理，得到负极活性材料的（002）峰位置的晶面间距 d_{002} ，通过计算得到负极活性材料的石墨化度 $G=(3.44-d_{002})/(3.44-3.354)\times 100\%$ 。

振实密度测试：

采用国家标准 GB/T 5162-2006《金属粉末振实密度的测定》测试方法，使用麦克默瑞
20 提克 GeoPyc1365 设备仪器，称取粉末样品 $50\pm 0.2g$ ，振动频率为 250 次/mim，测试其振实密度。

拉曼测试：

通过激光显微共聚焦拉曼光谱仪（仪器型号为 HR Evolution，厂商法国 HORIBA）测试负极活性材料的拉曼光谱，拉曼光谱仪的激光波长可处于 532nm 至 633nm 的范围内。
25 取负极活性材料的粉末进行测试，测试时扫描 $100\mu m\times 100\mu m$ 范围，扫描该面积内的颗粒，等间距地测试出 100 个点，每个点的测试范围均在 $0.02cm^{-1}$ 至 $0.05cm^{-1}$ 之间。记在 $1300cm^{-1}$ 至 $1400cm^{-1}$ 之间出现的峰为 d 峰，在 $1500cm^{-1}$ 至 $1600cm^{-1}$ 之间出现的峰为 g 峰。采用 La Spec 软件进行数据处理得到颗粒的 d 峰和 g 峰的峰强，分别记为 I_d 和 I_g ，统计每个点的 I_d/I_g 的强度比，然后计算出 100 个点的平均值作为最终的 I_d/I_g 的强度比。

扫描电镜 (SEM) 测试:

采用 JEOL 公司的 JSM-6360LV 型扫描电镜及其配套的 X 射线能谱仪, 对负极活性材料样品形貌结构进行分析, 观察样品的形貌特征并拍摄扫描电镜照片。

极片孔隙率测试:

- 5 将负极极片制备成直径 10cm 的圆片, 每个实施例或对比例测试 30 个样品, 每个样品体积为约 0.35cm^3 。根据国家标准 GB/T24586-2009《铁矿石表观密度、真密度和孔隙率的测定》、采用 AccuPyc II 1340 真密度仪测试负极材料层的孔隙率, 测试气体为氦气。

倍率性能测试:

- 10 在 25°C 温度下, 将锂离子电池以 0.2C 电流恒流充电至 3.6V, 再以 3.6V 恒压充电至 0.05C, 静置 5 分钟, 然后以 0.2C 倍率放电至 2.5V, 得到 0.2C 放电容量。然后再以 0.2C 的倍率电流恒流充电至 3.6V, 以 3.6V 的恒压充电至 0.05C, 静置 30 分钟, 然后以 3C 倍率放电至 2.5V, 得到 3C 放电容量。则锂离子电池的 $3\text{C}/0.2\text{C}$ 倍率性能 = 3C 放电容量 / 0.2C 放电容量 $\times 100\%$ 。

循环性能测试:

- 15 将锂离子电池在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温箱中静置 30 分钟, 循环过程为: 以 0.5C 电流恒流充电至 3.6V, 再以 3.6V 恒压充电至 0.02C, 静置 15 分钟, 然后以 0.5C 倍率放电至 2.5V, 静置 30 分钟, 此为一次充放电循环过程, 记录锂离子电池的厚度 H_0 和首次循环放电容量 C_0 , 之后, 按照上述循环过程循环 3000 圈, 在第 100 圈、200 圈、300 圈、400 圈、500 圈、第 501 至 1500 圈每 200 圈以及第 1501 至 3000 圈每 500 圈进行一次小倍率容量恢复, 小倍率容量恢复充放电过程如下: 将锂离子电池在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 的恒温箱中静置 30 分钟, 循环过程为: 以 0.2C 电流恒流充电至 3.6V, 再以 3.6V 恒压充电至 0.02C, 静置 15 分钟, 然后以 0.2C 倍率放电至 2.5V, 静置 30 分钟。记录第 3000 圈锂离子电池的厚度 H_1 和循环放电容量 C_1 。

3000 圈循环容量保持率 = $C_1/C_0 \times 100\%$ 。

- 25 3000 圈循环厚度膨胀率 = $(H_1 - H_0)/H_0 \times 100\%$ 。

实施例 1-1

<负极活性材料的制备>

将天然石墨(粒径为 $8\mu\text{m}$ 、纯度为 99.5%)、人造石墨前驱体组分石油焦(粒度为 $10\mu\text{m}$)、粘接剂沥青(结焦值为 70%)按照质量比 $x:y:z=48:48:4$ 混合均匀, 然后投入反应釜中。以

4°C/min 的升温速率升温至 T1=500°C 进行热处理，热处理时间 t1=4h。将热处理后的样品装入坩埚中，然后氩气气氛下进行低温石墨化处理，低温石墨化处理的温度 T2=2200°C、时间 t2=24h。然后冷却至室温，分级、整形、过筛、通过电除磁机除磁得到负极活性材料。

负极活性材料的 Dn10、Dv50、Dv90、I、球形度 C、振实密度 TD 如表 1 所示。

5 <负极极片的制备>

将上述制得的负极活性材料、粘结剂丁苯橡胶（SBR）、增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC-Na）按照质量比为 97.4:1.5:1.5 进行混合，然后加入去离子水作为溶剂并搅拌均匀，调配成固含量为 50wt% 的负极浆料。将负极浆料均匀涂覆于厚度为 6μm 的负极集流体铜箔的一个表面上，在 85°C 下烘干处理 4 小时，得到涂层厚度为 80μm 的单面涂覆负极材料层的负极极片。在铜箔的另一个表面上重复上述步骤，得到双面涂覆负极材料层的负极极片。经过冷压（冷压压力为 15T）、裁片、分切后，得到负极极片，规格为 76.6mm×875mm。

<正极极片的制备>

将正极活性材料磷酸铁锂、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯（PVDF）按照质量比 96.3:2.2:1.5 进行混合，加入 N-甲基吡咯烷酮（NMP）作为溶剂并搅拌均匀，调配成固含量为 75wt% 的正极浆料。将正极浆料均匀涂覆在厚度为 13μm 的正极集流体铝箔的一个表面上，85°C 条件下烘干，得到正极材料层厚度为 130μm 的单面涂布正极材料的正极极片。在铝箔的另一个表面上重复上述步骤，得到双面涂覆正极材料层的正极极片。经过冷压、裁片、分切后，得到正极极片，规格为 74mm×867mm。

<电解液的制备>

在干燥氩气气氛手套箱中，将基础溶剂碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）按照质量比为 EC:PC:EMC:DEC=1:3:3:3 进行混合，然后加入氟代碳酸乙烯酯和 1,3-丙烷磺内酯，溶解并搅拌均匀后加入锂盐 LiPF₆，混合均匀后获得电解液。基于电解液的质量，锂盐的质量百分含量为 12.5%，氟代碳酸乙烯酯的质量百分含量为 2%，1,3-丙烷磺内酯的质量百分含量为 2%，余量为基础溶剂。

25 <隔膜>

采用厚度为 7μm 的聚乙烯薄膜（Celgard 公司提供）作为隔膜。

<锂离子电池的制备>

将上述制备的正极极片、隔膜、负极极片按顺序依次叠好，使隔膜处于正极极片和负极极片中间起到隔离的作用，然后卷绕得到电机组件。焊接极耳后将电机组件装入铝塑膜

包装袋中，放置在 80℃真空烘箱中干燥 12 小时脱去水分，注入上述配好的电解液，经过真空封装、静置、化成（温度 45℃、0.1C 恒流充电，截至时间 1800s，再以 0.5C 恒流充电至 3.6V）、脱气、切边等工序得到锂离子电池。

实施例 1-2 至实施例 1-18

5 除了按照表 1 调整参数以外，其余与实施例 1-1 相同。

实施例 2-1 至实施例 2-6

除了按照表 2 调整参数以外，其余与实施例 1-3 相同。

对比例 1-1 至对比例 1-4

除了按照表 1 调整参数以外，其余与实施例 1-1 相同。

10 对比例 1-5

除了将实施例 1-1 中的天然石墨直接作为负极活性材料制备负极极片以外，其余与实施例 1-1 相同。

各实施例和各对比例的相关参数及性能测试如表 1 至表 2 所示。

表 1

	D	Dn10 (μm)	Dv50 (μm)	Dv90 (μm)	I	I/D	C	D/C +1	TD (g/ cm ³)	孔 隙 率 (%)	OI 值	3000 圈循 环容 量保 持率 (%)	3000 圈循 环厚 度膨 胀率 (%)	倍 率 性 能 (%)
实施例 1-1	1.5	1.0	16.5	25.8	6.0	4.0	0.5	4.0	0.9	25.0	15	86.3	6.7	91.1
实施例 1-2	1.4	1.3	15.8	23.4	4.9	3.5	0.5	3.8	0.9	27.1	13	86.6	6.2	91.7
实施例 1-3	1.3	2.1	14.3	20.7	4.2	3.2	0.5	3.6	0.9	29.6	12	88.7	5.7	92.3
实施例 1-4	1.2	2.8	12.6	17.9	3.8	3.2	0.6	3.0	1.0	32.8	10	89.2	5.4	93.1
实施例 1-5	1.1	3.1	12.7	17.1	3.2	2.9	0.6	2.8	1.0	36.1	9	89.3	5.3	94.2
实施例 1-6	1	3.7	12.2	15.9	2.7	2.7	0.7	2.4	1.1	38.5	8	92.1	4.9	95.5
实施例 1-7	0.9	4.6	12.4	15.8	2.5	2.7	0.8	2.1	1.0	34.5	9	88.9	5.4	93.8
实施例 1-8	0.8	5.0	11.7	14.4	2.1	2.6	0.7	2.1	0.9	31.2	10	88.2	5.6	93.0
实施例 1-9	1.5	1.8	12.7	20.9	3.8	2.5	0.7	3.1	1.0	33.8	10	87.2	5.8	91.6
实施例 1-10	1.3	2.4	11.5	17.4	3.0	2.3	0.8	2.6	0.8	27.6	13	87.7	6.2	92.1
实施例 1-11	1.1	3.2	14.7	19.4	2.2	2.0	0.6	2.8	0.9	32.1	10	88.3	5.6	93.4
实施例 1-12	1.4	1.3	14.8	22.0	4.2	3.0	0.6	3.4	0.9	28.1	12	87.6	5.9	91.5
实施例 1-13	1.3	2.1	13.8	20.0	3.7	2.8	0.7	3	1	32.6	12	89.7	5.5	92
实施例 1-14	1.2	2.8	11.6	16.7	3.2	2.7	0.7	2.6	1	34.8	10	92.2	5.1	95.7
实施例 1-15	1.1	3.1	11.7	16.0	2.8	2.5	0.8	2.3	1	36.1	9	92.3	5.1	95.9

实施例 1-16	1	3.7	11.2	14.9	2.7	2.7	0.9	2.1	1.1	40.0	8	93.1	4.6	96.2
实施例 1-17	0.9	4.6	12.4	15.8	2.1	2.3	0.9	2	1.1	34.5	9	87.9	5.6	92.4
实施例 1-18	0.8	5.0	13.4	15.7	2.9	3.6	1	1.8	1.2	31.2	10	87.2	5.8	91.8
对比例 1-1	1.6	0.8	16.9	27.8	6.9	4.3	0.5	4.2	1.0	24.3	21	77.1	10.2	88.7
对比例 1-2	0.7	5.5	10.1	12.6	1.3	1.8	0.8	1.9	0.8	23.7	17	67.1	12.5	89.9
对比例 1-1	2.1	0.4	21.8	46.2	7.9	3.8	0.4	6.2	0.7	24.8	21	78.3	8.2	88.5
对比例 1-1	0.5	6.2	13.5	13.0	1.2	2.4	1	1.5	1.3	23.2	7	78.1	9.2	90.5
对比例 1-5	3.0	2.1	9.2	29.8	4.5	1.5	0.6	6.0	0.8	21.9	32	44.7	16.9	84.8

从实施例 1-1 至实施例 1-18、对比例 1-1 至 1-5 可以看出，当负极活性材料的 D 值、I/D 的值均在本申请的范围内，得到的锂离子电池具有更高的循环容量保持率和更低的厚度膨胀率，说明本申请的锂离子电池具有更好的循环性能和膨胀性能。

从实施例 1-1 至实施例 1-18 可以出，负极活性材料的 Dn10、Dv50、Dv90、C、TD 之间相互关联和影响，进而影响 D 的值、I 的值、I/D 的值、D/C+1 的值，且以上特征的值均在本申请的范围内，得到的负极极片的孔隙率和 OI 值也在本申请的范围内，锂离子电池均具有较高的循环容量保持率和较低的循环厚度膨胀率，从而说明锂离子电池均具有良好的循环性能和膨胀性能。

具体地，如图 1 所示，其为实施例 1-1 中的负极活性材料的电镜照片，从电镜照片中可以看出，负极活性材料颗粒大小较为均一，有利于提高锂离子的扩散和电子导电率，从而改善锂离子电池的循环性能和倍率性能。图 2 为实施例 1-3 中的负极活性材料的 XRD 图谱，从图中可以看出，位于 54.56° 的特征峰 C004 对应的峰面积为 3021.82，位于 77.41° 的特征峰 C110 对应的峰面积为 712.44，特征峰 C004 和特征峰 C110 的峰面积比值 I 为 4.2。图 3 为实施例 1-3 中的负极极片的 XRD 图谱，从图中可以看出，位于 54.65° 的（004）晶面衍射峰对应的峰面积为 2665.10，位于 77.49° 的（110）晶面衍射峰对应的峰面积为 222.09，则负极极片的 OI 值为 12。图 4 和图 5 为实施例 1-1 和对比例 1-1 中的锂离子电池的循环保持率图和厚度膨胀率随循环圈数变化的图，从图中可以看出，实施例 1-1 的循环容量保持率一直高于对比例 1-1，且厚度膨胀率一直低于对比例 1-1。

表 2

	x:y:z	T1 (°C)	t1 (h)	T2(°C)	t2(h)	G (%)	W (mAh/g)	Id/Ig	孔隙率 (%)	OI 值	3000 圈循环容量保持率 (%)	3000 圈循环厚度膨胀率 (%)	倍率性能 (%)
实施例 1-3	48:48:4	500	4	2600	24	95.5	356	0.13	29.6	12	88.7	5.7	92.3

实施例 2-1	60:38:2	500	6	2600	24	96.0	358	0.10	26.3	17	87.1	6.2	91.7
实施例 2-2	48:48:4	500	4	2200	24	93.5	352	0.23	31.2	11	89.4	5.4	93.2
实施例 2-3	48:48:4	500	4	1800	36	90.0	344	0.30	34.9	10	92.2	5.2	93.7
实施例 2-4	38:58:4	800	6	2400	24	92.5	348	0.26	40.0	8	93.1	4.9	94.5
实施例 2-5	38:60:2	800	6	1800	24	89.1	334	0.37	42.5	7	82.1	8.2	95.7
实施例 2-6	80:16:4	300	2	2600	24	97.7	361	0.08	23.1	19	78.8	9.4	91.3

从实施例 1-3、实施例 2-1 至实施例 2-6 可以看出，负极活性材料的石墨化度 G、克容量 W 和 Id/Ig 的值随制备参数的变化而变化，且负极活性材料的石墨化度 G、克容量 W 和 Id/Ig 之间相关关联和影响，当以上特征的值均在本申请的范围内，得到的负极极片的孔隙率和 OI 值也在本申请的范围内，锂离子电池均具有更高的循环容量保持率和更低的循环厚度膨胀率，从而说明当负极活性材料的石墨化度 G、克容量 W 和 Id/Ig 在本申请的范围内，锂离子电池均具有更好的循环性能和膨胀性能。

具体地，图 6 为实施例 1-3 中的负极活性材料的拉曼图谱，d 峰对应的峰强为 89.52，g 峰对应的峰强为 710.92，则负极活性材料的 Id/Ig 为 0.13。

需要说明的是，在本文中，术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含，从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素，而且还包括没有明确列出的其他要素，或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。

本说明书中的各个实施例均采用相关的方式描述，各个实施例之间相同相似的部分互相参见即可，每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处。

权 利 要 求

1. 一种负极活性材料，其包括石墨，所述负极活性材料的 D_{n10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 满足： $D = (D_{v90} - D_{n10}) / D_{v50}$ ， $0.8 \leq D \leq 1.5$ ；
所述负极活性材料的 D_{n10} 为 $1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ ；
- 5 所述负极活性材料的 X 射线衍射图谱中，特征峰 C004 和特征峰 C110 的峰强比值为 I ；
所述负极活性材料满足： $2 \leq I/D \leq 4$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的负极活性材料，其中， $2 \leq I \leq 6$ 。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的负极活性材料，其中，所述负极活性材料满足以下条件中的至少一者：
- 10 (1) D_{n10} 为 $2\mu\text{m}$ 至 $4\mu\text{m}$ ；
(2) D_{v90} 为 $14\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ ；
(3) D_{v50} 为 $8\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ ；
(4) $2 \leq I \leq 4$ ；
(5) 所述石墨包括天然石墨和人造石墨。
- 15 4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的负极活性材料，其中，所述负极活性材料的球形度 $C = 4\pi A / P^2$ ， $0.5 \leq C \leq 1$ ， A 为所述负极活性材料颗粒的正投影的面积， P 为所述负极活性材料颗粒的正投影的周长；
所述负极活性材料满足： $1.8 \leq D/C + 1 \leq 4$ 。
5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的负极活性材料，其中，所述负极活性材料满足
- 20 以下条件中的至少一者：
(a) 所述负极活性材料的振实密度 TD 为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ ；
(b) 所述负极活性材料的石墨化度 G 为 90% 至 96%；
(c) 所述负极活性材料的克容量 W 为 $344\text{mAh}/\text{g}$ 至 $358\text{mAh}/\text{g}$ 。
6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的负极活性材料，其中， $0.8 \leq D \leq 1.3$ 。
- 25 7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的负极活性材料，其中， $2.4 \leq I/D \leq 3.5$ 。
8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的负极活性材料，其中，所述负极活性材料的拉曼光谱图中， d 峰和 g 峰的峰强比值 I_d/I_g 为 0.1 至 0.3。
9. 一种二次电池，包括正极极片、负极极片和电解液，所述负极极片包括负极集流体和设置在所述负极集流体至少一个表面上的负极材料层，所述负极材料层包括权利要求 1

至8中任一项所述的负极活性材料。

10. 根据权利要求9所述的二次电池, 其中, 所述负极极片满足以下条件中的至少一者:

(i) 所述负极极片的孔隙率为25%至40%;

(ii) 所述负极极片的OI值为8至15。

5 11. 一种电子设备, 其包括权利要求9或10所述的二次电池。

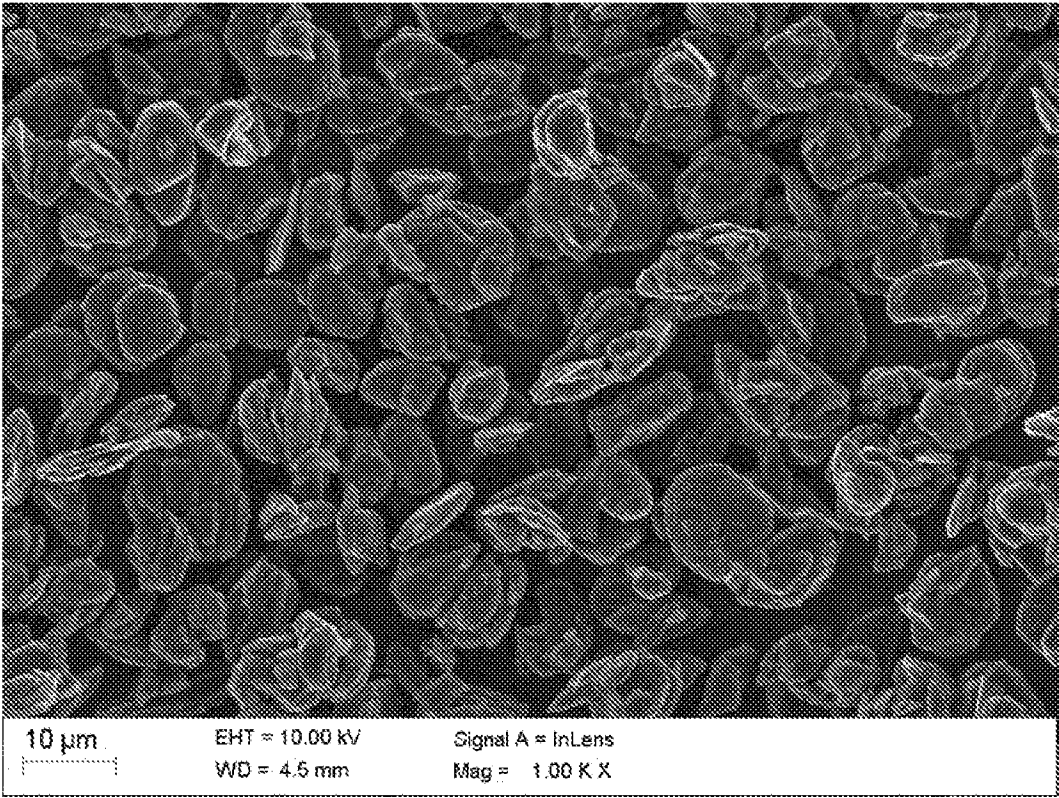


图1

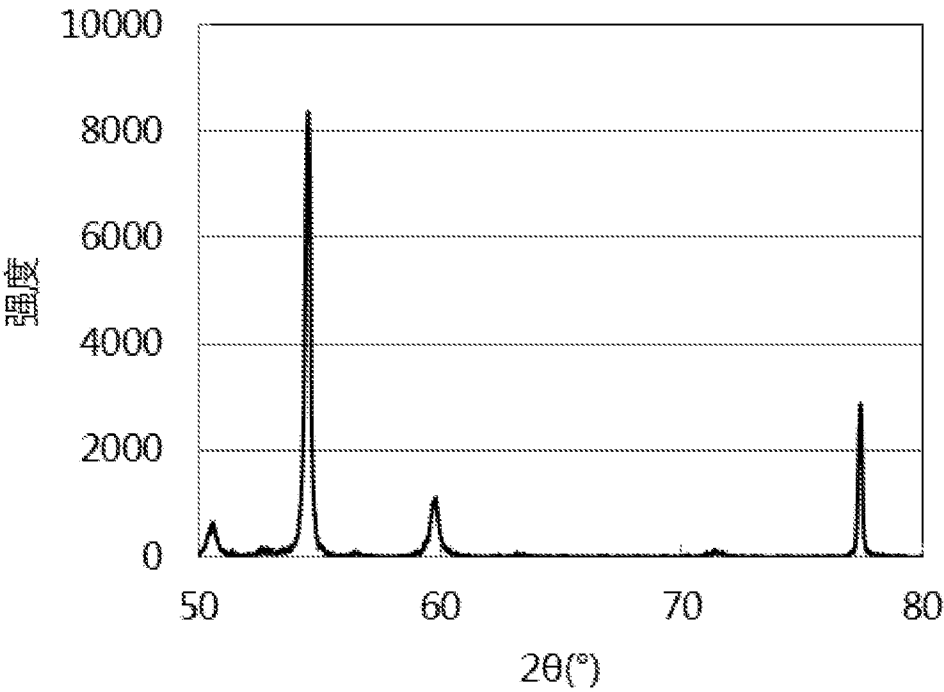


图2

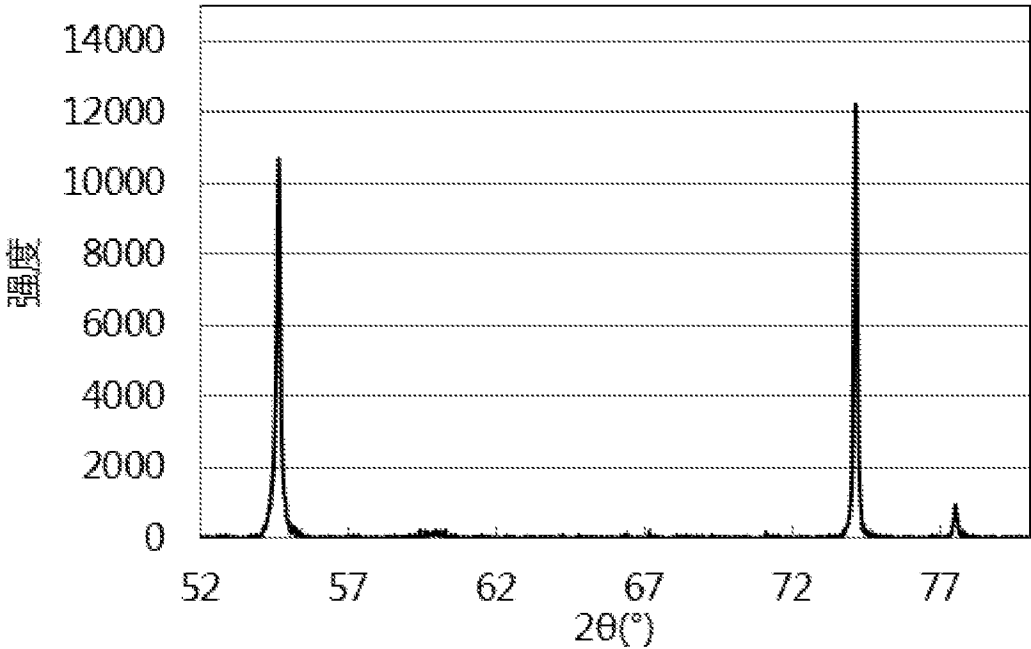


图3

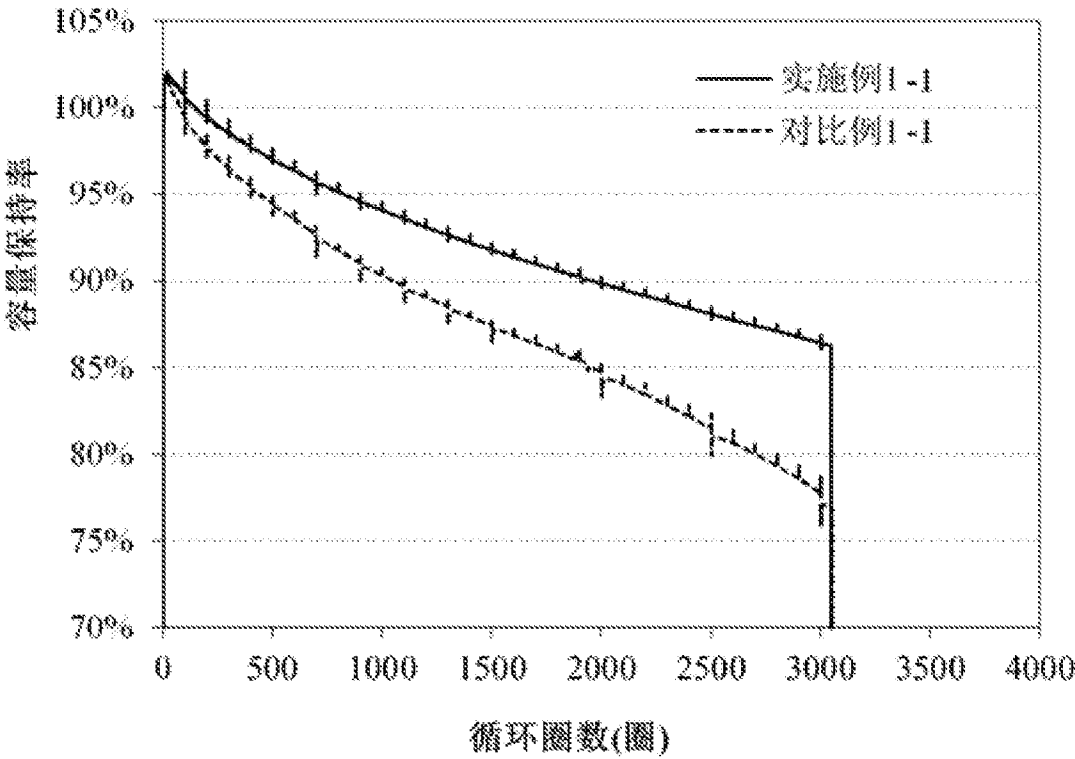


图4

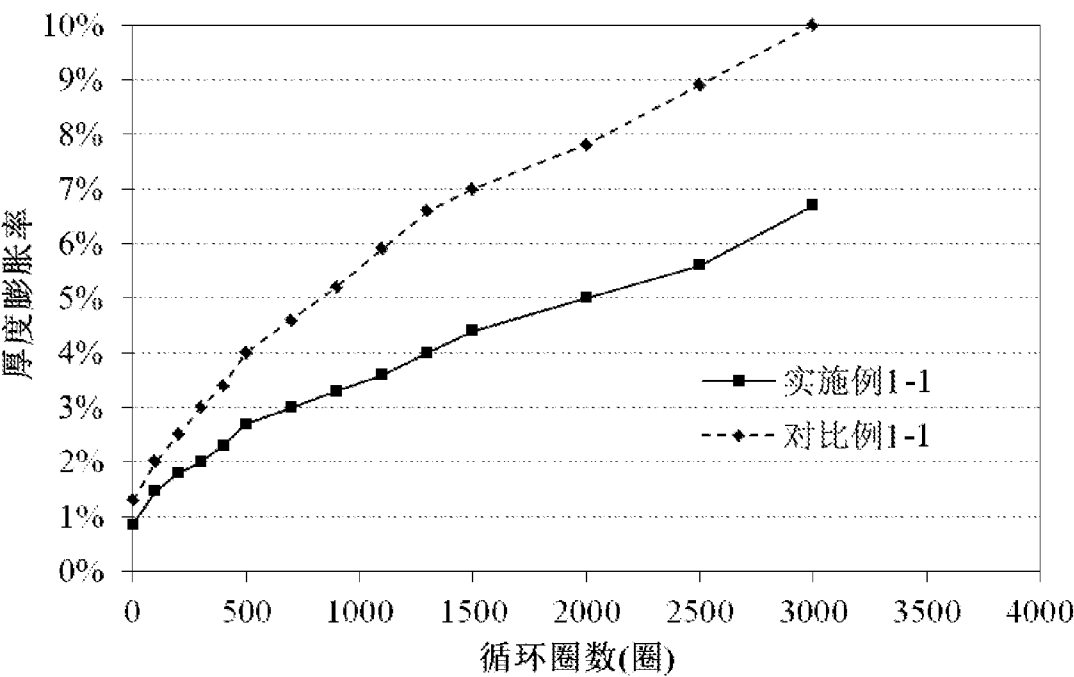


图5

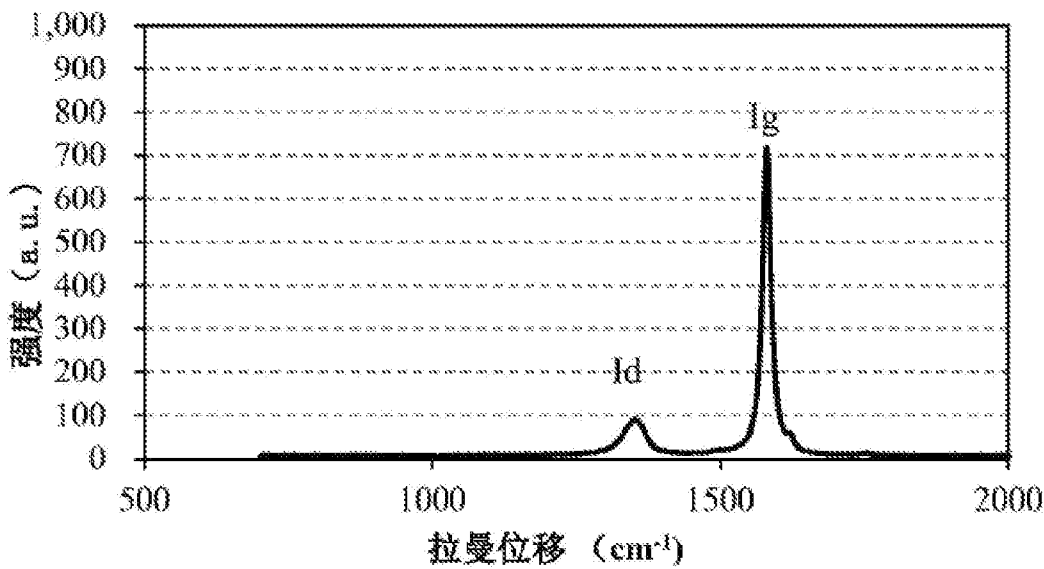


图6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/105936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/587(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)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: 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, VCN, ENTXTC, CNKI, ISI Web of Science: 负极活性材料, 负极极片, 二次电池, 电子设备, 石墨, Dn10, Dv50, Dv90, X射线衍射, 特征峰, 循环性能, negative electrode active material, negative electrode plate, secondary battery, electronic equipment, graphite, X-ray diffraction pattern, characteristic peak, cycle performance

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 117059800 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 14 November 2023 (2023-11-14) claims 1-12, and description, paragraphs [0071]-[0072] and [0075]	1-11
X	WO 2021108981 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 June 2021 (2021-06-10) description, page 1, paragraph 4-page 2, paragraph 9 and page 4, paragraph 2-page 16, paragraph 6	1-11
A	CN 115939493 A (DONGGUAN AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 07 April 2023 (2023-04-07) entire document	1-11
A	CN 113437250 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 24 September 2021 (2021-09-24) entire document	1-11



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

16 September 2024

Date of mailing of the international search report

23 September 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

International application No.
PCT/CN2024/105936

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 114975996 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 30 August 2022 (2022-08-30) entire document	1-11
A	WO 2022160332 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 04 August 2022 (2022-08-04) entire document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/105936

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	117059800	A	14 November 2023	None	
WO	2021108981	A1	10 June 2021	None	
CN	115939493	A	07 April 2023	None	
CN	113437250	A	24 September 2021	None	
CN	114975996	A	30 August 2022	None	
WO	2022160332	A1	04 August 2022	None	

A. 主题的分类

H01M 4/587(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)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: 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, VCN, ENTXTC, CNKI, ISI_Web of Science: 负极活性材料, 负极极片, 二次电池, 电子设备, 石墨, Dn10, Dv50, Dv90, X射线衍射, 特征峰, 循环性能, negative electrode active material, negative electrode plate, secondary battery, electronic equipment, graphite, X-ray diffraction pattern, characteristic peak, cycle performance

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 117059800 A (宁德新能源科技有限公司) 2023年11月14日 (2023 - 11 - 14) 权利要求1-12, 说明书第[0071]-[0072],[0075]段	1-11
X	WO 2021108981 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 2021年6月10日 (2021 - 06 - 10) 说明书第1页第4段-第2页第9段, 第4页第2段-第16页第6段	1-11
A	CN 115939493 A (东莞新能源科技有限公司) 2023年4月7日 (2023 - 04 - 07) 全文	1-11
A	CN 113437250 A (宁德新能源科技有限公司) 2021年9月24日 (2021 - 09 - 24) 全文	1-11
A	CN 114975996 A (宁德新能源科技有限公司) 2022年8月30日 (2022 - 08 - 30) 全文	1-11
A	WO 2022160332 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 2022年8月4日 (2022 - 08 - 04) 全文	1-11

☐ 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9月16日

国际检索报告邮寄日期

2024年9月23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

孙兴春

电话号码 (+86) 010-53962293

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/CN2024/105936

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	117059800	A	2023年11月14日	无	
WO	2021108981	A1	2021年6月10日	无	
CN	115939493	A	2023年4月7日	无	
CN	113437250	A	2021年9月24日	无	
CN	114975996	A	2022年8月30日	无	
WO	2022160332	A1	2022年8月4日	无	