

(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
2022 年 4 月 21 日 (21.04.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/077370 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/133 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/121255

(22) 国际申请日: 2020 年 10 月 15 日 (15.10.2020)

(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: 李二岭 (LI, Erling); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。康蒙 (KANG, Meng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。邓柏烜 (DENG, Baida); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 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, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京东方亿思知识产权代理有限公司 (BEIJING EAST IP LTD.); 中国北京市东

城区东长安街1号东方广场东方经贸城东2座1601室, Beijing 100738 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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, 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)。

(54) Title: SECONDARY BATTERY, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND BATTERY MODULE COMPRISING SAME, AND BATTERY PACK AND DEVICE

(54) 发明名称: 二次电池、其制备方法及其含有该二次电池的电池模块、电池包和装置

5

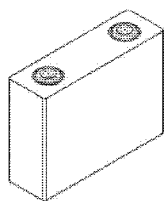


图 1

(57) Abstract: A secondary battery (5), a preparation method therefor, and a battery module (4) comprising same, and a battery pack (1) and a device. The secondary battery (5) comprises a negative electrode plate (10); the negative electrode plate (10) comprises a negative electrode current collector (101) and a negative electrode film layer; the negative electrode film layer comprises a first negative electrode film layer (102) and a second negative electrode film layer (103); the second negative electrode film layer (103) is located between the negative electrode current collector (101) and the first negative electrode film layer (102); the first negative electrode film layer (102) comprises a first negative electrode active material; the first negative electrode active material comprises first graphite; the first graphite is artificial graphite; and the volume particle size distribution of the first negative electrode active material is that $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$.

(57) 摘要: 一种二次电池 (5) 及其制备方法与含有该二次电池 (5) 的电池模块 (4)、电池包 (1) 和装置。二次电池 (5) 包括负极极片 (10), 所述负极极片 (10) 包括负极集流体 (101) 及负极膜层, 所述负极膜层包括第一负极膜层 (102) 和第二负极膜层 (103), 所述第二负极膜层 (103) 位于所述负极集流体 (101) 和所述第一负极膜层 (102) 之间; 所述第一负极膜层 (102) 包括第一负极活性材料; 所述第一负极活性材料包括第一石墨, 所述第一石墨为人造石墨, 且所述第一负极活性材料的体积粒径分布 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

二次电池、其制备方法及其含有该二次电池的电池模块、电池包和装置

5

技术领域

[0001] 本申请属于二次电池技术领域，具体涉及一种二次电池及其制备方法与含有该二次电池的电池模块、电池包和装置。

10 背景技术

[0002] 二次电池依靠活性离子在正极和负极之间往复脱嵌来进行充电和放电，其具有能量密度高、循环寿命长，以及无污染、无记忆效应等突出特点。因此，二次电池作为清洁能源，已由电子产品逐渐普及到电动汽车等大型装置领域，以适应环境和能源的可持续发展战略。

15 [0003] 然而，与传统的燃油车能快速及时的加油相比，电动汽车一般是以较小的倍率充电，这常常需要较长的充电时间，因此给消费者造成了续航里程的焦虑，限制了电动汽车的快速普及。因此，为了提高电动汽车的市场竞争力，有必要提供一种能具有良好的快速充电性能二次电池。

20 发明内容

[0004] 本申请的目的在于提供一种二次电池、其制备方法及其含有该二次电池的电池模块、电池包和装置，旨在使所述电池在具有较高能量密度的前提下，同时兼具较好的快速充电性能和循环性能。

25 [0005] 为了实现上述发明目的，本申请第一方面提供一种二次电池，其包括负极极片，所述负极极片包括负极集流体及负极膜层，所述负极膜层包括第一负极膜层和第二负极膜层，所述第二负极膜层位于所述负极集流体和所述第一负极膜层之间；所述第一负极膜层包括第一负极活性材料；所述第一负极活性材料包括第一石墨，所述第一石墨为人造石墨，且所述第一负极活性材料的体积粒径分布 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 。

30 [0006] 本申请的二次电池通过采用多膜层结构的负极极片，并且使位于上层的第一负极膜层包含第一负极活性材料，且满足第一负极活性材料包括第一石墨，所述第一石墨为人造石墨，且第一负极活性材料的 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ ，由此在电池的高 SOC（State of Charge，荷电状态）态，负极极片也能具有良好的电化学反应界面和较高的活性离子固相扩散速度，实现电池在高 SOC 态进行大倍率充电，从而显著提升快速充电能力。

35 [0007] 在本申请任意实施方式中，第一负极活性材料满足 $17 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ ；可选的， $18 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 21 \mu\text{m}$ 。第一负极活性材料的 D_{v99} 在适当范围内，能使二次电池在具有较高能量密度的同时，还兼顾由于固相传导阻抗降低带来的快速充电能力及循环性

能改善。

[0008] 在本申请任意实施方式中，第一负极活性材料满足 $8\mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 13\mu\text{m}$ ；可选的， $9\mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 12\mu\text{m}$ 。第一负极活性材料的 D_{v50} 在适当范围内，缩短了活性离子的迁移扩散路径，能进一步提升电池的快速充电能力及循环性能。

5 [0009] 在本申请任意实施方式中，第一负极活性材料的粒度一致性 Uniformity 为 0.28 ~ 0.4，可选的为 0.30 ~ 0.36。第一负极活性材料的粒度一致性 Uniformity 在上述范围内，活性粒子得以合理搭配，改善加工性能，能进一步提高电池的快速充电能力和循环性能，还能提升电池的能量密度。

10 [0010] 在本申请任意实施方式中，第一石墨中包括二次颗粒。可选的，二次颗粒在第一石墨中的数量占比 $\geq 50\%$ 。可选的，二次颗粒在第一石墨中的数量占比为 80% ~ 100%。第一负极活性材料中包含较多的二次颗粒时，活性粒子各向同性提高，缩短了活性离子嵌入的路径，能进一步提高电池的快速充电能力，兼顾提升循环性能。

15 [0011] 在本申请任意实施方式中，第一负极活性材料的粒度比表面积为 $0.45\text{ m}^2/\text{g} \sim 0.65\text{ m}^2/\text{g}$ ，可选的为 $0.5\text{ m}^2/\text{g} \sim 0.63\text{ m}^2/\text{g}$ 。第一负极活性材料的粒度比表面积在适当范围内，能进一步提升电池的快速充电性能、循环性能及存储性能。

[0012] 在本申请任意实施方式中，第一负极活性材料满足： $0.6 \leq (D_{v90}-D_{v10})/D_{v50} \leq 1.8$ ；可选的， $0.8 \leq (D_{v90}-D_{v10})/D_{v50} \leq 1.4$ 。第一负极活性材料的 $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$ 适当，便于在膜层中形成通畅的孔道结构分布，有利于活性离子的快速传输，降低了液相传导阻抗，因此可进一步改善电池的快速充电能力和循环性能。

20 [0013] 在本申请任意实施方式中，第一负极活性材料的体积粒径分布 D_{v10} 为 $5\mu\text{m} \sim 9\mu\text{m}$ ，可选的为 $6\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 。第一负极活性材料的 D_{v10} 在适当范围内，能减少对活性离子的不可逆消耗，并且提高单位体积内活性物质的质量，有利于提高电池的能量密度、循环性能和高温存储性能。

25 [0014] 在本申请任意实施方式中，第一负极活性材料的体积粒径分布 D_{v90} 为 $14\mu\text{m} \sim 21\mu\text{m}$ ，可选的为 $16\mu\text{m} \sim 18\mu\text{m}$ 。第一负极活性材料的 D_{v90} 在适当范围内，能进一步提高电池的快速充电能力和循环性能。

30 [0015] 在本申请任意实施方式中，第一负极活性材料的粉体 OI 值为 2.0 ~ 4.0，可选的为 2.3 ~ 3.6。第一负极活性材料的粉体 OI 值在适当范围内，能使其具有较多的活性离子快速嵌入通道，从而进一步提升电池的快速充电能力。并且，负极活性材料的粉体 OI 值在适当范围内，还能减小负极极片在充电过程中的膨胀效应，能进一步提升电池的循环性能。

35 [0016] 在本申请任意实施方式中，第一负极活性材料的振实密度为 $0.85\text{ g/cm}^3 \sim 1.4\text{ g/cm}^3$ ，可选地为 $0.9\text{ g/cm}^3 \sim 1.2\text{ g/cm}^3$ 。第一负极活性材料的振实密度在所给范围内，有利于颗粒间保持较好的接触，且可获得更好的粒子间空隙结构，保证了通畅的活性离子传输通道，能使电池获得较高的快速充电能力和能量密度。

[0017] 在本申请任意实施方式中，第一负极活性材料在 2kN 压力下的粉体压实密度为 $1.55\text{ g/cm}^3 \sim 1.70\text{ g/cm}^3$ ，可选地为 $1.58\text{ g/cm}^3 \sim 1.68\text{ g/cm}^3$ 。第一负极活性材料的在 2kN 压力下的粉体压实密度在所给范围内，能使负极膜层具有较高的压实密度，从而可提升电池的能量密度。

[0018] 在本申请任意实施方式中，第一负极活性材料的比表面积（SSA）为 $0.8 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选的为 $0.9 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。第一负极活性材料的比表面积（SSA）在适当范围内，提高了电解液的浸润及活性离子的液相传输，有利于电池获得较高的快速充电能力和循环性能。

5 [0019] 在本申请任意实施方式中，第一负极活性材料的克容量为 $345 \text{ mAh/g} \sim 360 \text{ mAh/g}$ ，可选的为 $350 \text{ mAh/g} \sim 358 \text{ mAh/g}$ 。第一负极活性材料的克容量在上述范围内，能提高电池的能量密度及快速充电能力。

[0020] 在本申请任意实施方式中，第一石墨的至少一部分表面具有无定形碳包覆层。第一石墨表面形成可富集活性离子的碳层，降低了电荷转移阻抗。采用该第一石墨能进一步提升电池的循环性能和快速充电能力。

[0021] 在本申请任意实施方式中，第一石墨在第一负极活性材料中的质量占比 $\geq 80\%$ 。可选的，第一石墨在第一负极活性材料中的质量占比为 $90\% \sim 100\%$ 。第一负极膜层中包含较多的第一石墨，能更有效地提升电池的快速充电能力。

15 [0022] 在本申请任意实施方式中，第二负极膜层包括第二负极活性材料，第二负极活性材料包括第二石墨，第二石墨包括人造石墨、天然石墨中的一种或几种。

[0023] 在本申请任意实施方式中，第二石墨中人造石墨的质量占比 $\geq 50\%$ 。可选的，第二石墨中人造石墨的质量占比为 $60\% \sim 100\%$ 。第二负极活性材料包含较多的人造石墨，能提升电池的能量密度，且可改善电池的循环性能和高温存储性能。

20 [0024] 在本申请任意实施方式中，第二负极活性材料的体积粒径分布 D_v99 大于第一负极活性材料的体积粒径分布 D_v99 。可选的，第二负极活性材料的体积粒径分布 D_v99 与第一负极活性材料的体积粒径分布 D_v99 之比为 $2.0 \sim 2.6$ ，进一步可选的为 $2.1 \sim 2.4$ 。第二负极活性材料与第一负极活性材料满足上述条件，能在改善电池的能量密度、循环性能和存储性能的同时，还使电池兼具较高的快速充电能力。

25 [0025] 在本申请任意实施方式中，第二负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 为 $15\mu\text{m} \sim 21\mu\text{m}$ ，可选的为 $16.5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。第二负极活性材料的 D_v50 在上述范围内，缩短了活性离子的扩散路径，同时使第二负极活性材料具有较高的克容量，能使电池具有较高的快速充电能力、能量密度和循环性能。

30 [0026] 在本申请任意实施方式中，第二石墨中包括一次颗粒。可选的，一次颗粒在第二石墨中的数量占比 $\geq 50\%$ ；可选的，一次颗粒在第二石墨中的数量占比为 $60\% \sim 100\%$ 。第二石墨满足上述条件，使得材料具有较高的各向异性，保证石墨的结构稳定性及提高负极膜层的压实密度，从而能提升电池的能量密度、高温存储性能和循环性能。

[0027] 在本申请任意实施方式中，第二负极活性材料的粒度一致性 Uniformity 为 $0.3 \sim 0.55$ ，可选的为 $0.4 \sim 0.5$ 。第二负极活性材料的粒度一致性 Uniformity 在上述范围内，能进一步提高电池的循环性能和能量密度。

35 [0028] 在本申请任意实施方式中，第二负极活性材料的粒度比表面积为 $0.35 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.55 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选的为 $0.38 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。第二负极活性材料的粒度比表面积在适当范围内时，减少了对活性离子的不可逆消耗，能进一步提升电池的循环性能和存储性能。

[0029] 在本申请任意实施方式中，第二负极活性材料满足： $0.9 \leq (D_v90 - D_v10)/D_v50 \leq 1.6$ ；可选的， $1.0 \leq (D_v90 - D_v10)/D_v50 \leq 1.4$ 。第二负极活性材料的 $(D_v90 - D_v10)/D_v50$ 在上

述范围内,使得粒子间保持合理的孔道结构,能提升电池的快速充电性能及体积能量密度。

[0030] 在本申请任意实施方式中,第二负极活性材料的体积粒径分布 D_{v10} 为 $5\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$,可选的为 $7\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 。第二负极活性材料的 D_{v10} 在上述范围内,能提升电池的循环性能和存储性能。

[0031] 在本申请任意实施方式中,第二负极活性材料的体积粒径分布 D_{v90} 为 $24\mu\text{m} \sim 38\mu\text{m}$,可选的为 $26\mu\text{m} \sim 33\mu\text{m}$ 。第二负极活性材料的 D_{v90} 在上述范围内,能提高电池的循环性能和快速充电能力,还可进一步提升电池的能量密度。

[0032] 在本申请任意实施方式中,第二负极活性材料的粉体 OI 值 ≤ 14 ,可选的为 $6 \sim 11$ 。第二负极活性材料的 OI 值在上述范围内,有助于缩短活性离子的嵌入路径,减小电池在充电过程中的膨胀,使电池具有较高的快速充电能力、循环性能和能量密度。

[0033] 在本申请任意实施方式中,第二负极活性材料的振实密度为 $0.8\text{ g/cm}^3 \sim 1.2\text{ g/cm}^3$,可选地为 $0.9\text{ g/cm}^3 \sim 1.1\text{ g/cm}^3$ 。第二负极活性材料的振实密度在所给范围内,使得活性粒子间保持优异的孔隙结构,能提高电池的快速充电能力和能量密度。

[0034] 在本申请任意实施方式中,第二负极活性材料在 2kN 压力下的粉体压实密度为 $1.70\text{ g/cm}^3 \sim 1.85\text{ g/cm}^3$,可选地为 $1.75\text{ g/cm}^3 \sim 1.82\text{ g/cm}^3$ 。第二负极活性材料在 2kN 压力下的粉体压实密度在适当范围内,提高了负极膜层的压实密度,能提升电池的能量密度。

[0035] 在本申请任意实施方式中,第二负极活性材料的比表面积 (SSA) 为 $1.0\text{ m}^2/\text{g} \sim 2.0\text{ m}^2/\text{g}$,可选的为 $1.3\text{ m}^2/\text{g} \sim 1.8\text{ m}^2/\text{g}$ 。第二负极活性材料的比表面积 (SSA) 在适当范围内,有利于电池获得较高的存储性能和循环性能。

[0036] 在本申请任意实施方式中,第二负极活性材料的克容量为 $353\text{ mAh/g} \sim 370\text{ mAh/g}$,可选的为 $359\text{ mAh/g} \sim 367\text{ mAh/g}$ 。第二负极活性材料的克容量在上述范围内,能提高电池的能量密度,还能提高电池的循环性能。

[0037] 在本申请任意实施方式中,负极膜层的面密度为 $0.117\text{ mg/mm}^2 \sim 0.130\text{ mg/mm}^2$,可选的为 $0.120\text{ mg/mm}^2 \sim 0.127\text{ mg/mm}^2$ 。负极膜层的面密度在上述范围内,可以进一步改善电池的能量密度和快速充电能力。

[0038] 在本申请任意实施方式中,负极膜层的压实密度为 $1.65\text{ g/cm}^3 \sim 1.75\text{ g/cm}^3$,可选的为 $1.66\text{ g/cm}^3 \sim 1.70\text{ g/cm}^3$ 。负极膜层的压实密度在所给范围内,能进一步改善电池的能量密度、快速充电能力和循环性能。

[0039] 在本申请任意实施方式中,第二负极膜层与第一负极膜层的厚度比为 $0.7:1 \sim 2.3:1$,可选的为 $0.7:1 \sim 1.0:1$,再可选的为 $1.1:1 \sim 2.3:1$ 。使第二负极膜层和第一负极膜层的厚度比在适当范围内,能进一步改善电池的快速充电能力或能量密度。

[0040] 在本申请任意实施方式中,第一负极活性材料或第二负极活性材料中还包括硅基材料、锡基材料、软碳、硬碳、钛酸锂中的一种或几种。

[0041] 在本申请任意实施方式中,二次电池包括正极极片,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上且包括正极活性材料的正极膜层,正极活性材料包括锂过渡金属氧化物、橄榄石结构的含锂磷酸盐及其各自改性化合物中的一种或几种。可选的,正极活性材料包括式 1 所示的锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几

种，

[0042] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_e\text{A}_f$ 式 1，

[0043] 式 1 中， $0.8 \leq a \leq 1.2$ ， $0.5 \leq b < 1$ ， $0 < c < 1$ ， $0 < d < 1$ ， $1 \leq e \leq 2$ ， $0 \leq f \leq 1$ ，M 选自 Mn、Al、Zr、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti 及 B 中的一种或几种，A 选自 N、F、S 及 Cl 中的一种或几种。

[0044] 本申请第二方面提供一种二次电池的制备方法，其至少包括如下步骤：在负极集流体的至少一侧形成第二负极膜层，所述第二负极膜层包括第二负极活性材料；在所述第二负极膜层的表面上形成第一负极膜层，所述第一负极膜层包括第一负极活性材料；其中，所述第一负极活性材料包括第一石墨，所述第一石墨为人造石墨，且所述第一负极活性材料的体积粒径分布 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 。

[0045] 本申请第三方面提供一种电池模块，其包括本申请的二次电池。

[0046] 本申请第四方面提供一种电池包，其包括本申请的二次电池或电池模块。

[0047] 本申请第五方面提供一种装置，其包括本申请的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。

[0048] 本申请的电池模块、电池包和装置包括本申请提供的二次电池，因而至少具有与所述二次电池相同的优势。

附图说明

[0049] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对本申请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申请的一些实施方式，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。

[0050] 图 1 是本申请的二次电池的一实施方式的示意图。

[0051] 图 2 是本申请的二次电池的一实施方式的分解示意图。

[0052] 图 3 是本申请的二次电池中负极极片的一实施方式的示意图。

[0053] 图 4 是本申请的二次电池中负极极片的另一实施方式的示意图。

[0054] 图 5 是本申请第一负极活性材料的一实施方式的扫描电子显微镜（SEM）图。

[0055] 图 6 是本申请第二负极活性材料的一实施方式的 SEM 图。

[0056] 图 7 是本申请的电池模块的一实施方式的示意图。

[0057] 图 8 是本申请的电池包的一实施方式的示意图。

[0058] 图 9 是图 8 的分解图。

[0059] 图 10 是本申请的二次电池用作电源的装置的一实施方式的示意图。

具体实施方式

[0060] 为了使本申请的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰，以下结合实施例对本申请进行进一步详细说明。应当理解的是，本说明书中描述的实施例仅仅是为了解释本申请，并非为了限定本申请。

[0061] 为了简便，本文仅明确地公开了一些数值范围。然而，任意下限可以与任何上限

组合形成未明确记载的范围；以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围，同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外，尽管未明确记载，但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而，每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0062] 在本文的描述中，需要说明的是，除非另有说明，“以上”、“以下”为包含本数，“一种或几种”中“几种”的含义是两种或两种以上。

[0063] 在本文的描述中，除非另有说明，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A或B”表示“A，B，或A和B两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A或B”：A为真（或存在）并且B为假（或不存在）；A为假（或不存在）而B为真（或存在）；或A和B都为真（或存在）。

[0064] 应理解，术语“第一”、“第二”、等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来，而不一定要求或暗示这些实体或操作之间存在任何实际的关系或顺序。

[0065] 本申请的上述发明内容并不意欲描述本申请中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处，通过一系列实施例提供了指导，这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中，列举仅作为代表性组，不应解释为穷举。

[0066] [二次电池]

[0067] 二次电池又称为充电电池或蓄电池，是指在电池放电后可通过充电的方式使活性物质激活而继续使用的电池。

[0068] 通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解质。在电池充放电过程中，活性离子（例如锂离子）在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。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。电解质在正极极片和负极极片之间，主要起到传导离子的作用。

[0069] [负极极片]

[0070] 二次电池包括负极极片，负极极片通常包括负极集流体和设置在负极集流体至少一侧的负极膜层。

[0071] 发明人发现，提升二次电池的快速充电能力的关键在于提升负极的动力学性能。

目前，大多通过减薄负极膜层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低SOC态（即充电初期）的动力学，对电池高SOC态（即充电末期）的动力学性能的改善无明显作用，造成二次电池的快速充电能力未能得到有效提升，甚至导致无法实际上对二次电池进行大倍率充电。另外，电池的能量密度也会明显降低。

[0072] 发明人进一步进行了大量研究，巧妙地改进了负极膜层的构成，打破了上述瓶颈。具体地，本申请的二次电池中，负极极片包括负极集流体及负极膜层，所述负极膜层包括第一负极膜层和第二负极膜层，第二负极膜层位于负极集流体和第一负极膜层之间；第一负极膜层包括第一负极活性材料，第一负极活性材料包括第一石墨，第一石墨为人造石墨，且第一负极活性材料的体积粒径分布 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 。

[0073] 本申请的二次电池通过采用多膜层结构的负极极片，并且使位于上层的第一负极膜层包含第一负极活性材料，且满足第一负极活性材料包括第一石墨，所述第一石墨为人造石墨，且第一负极活性材料的 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ ，由此在电池的高 SOC 态，负极极片也能具有较高的活性离子扩散速度，从而有效提升快速充电能力。

5 [0074] 不期望受任何理论限制，负极活性材料的 D_{v99} 一直被业界认为是无关紧要且较难控制的参数，从而被忽视。而本发明人在研究过程中首次发现，当第一负极膜层中的第一负极活性材料包括第一石墨，所述第一石墨为人造石墨，且第一负极活性材料满足 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 时，负极极片即使在充电末期（具有较高的活性离子嵌入量，例如嵌锂量）仍能保持良好的电化学反应界面，且第一负极活性材料颗粒内部能具有良好的活性离子扩散性能，活性离子能快速嵌入第一负极活性材料的体相并进行快速迁移，提升此阶段中活性离子在第一负极膜层的扩散速度，并且活性离子还能经第一负极膜层快速迁移至内部的第二负极膜层，因此使得负极极片整体在此阶段的充电速度和充电深度大大增加，从而实现电池在高 SOC 态进行大倍率充电，显著提升快速充电能力。通常情况下，低 SOC 态一般指 30% SOC 以下，高 SOC 态一般指 60% SOC 以上。

10 [0075] 第一负极活性材料包括第一石墨，所述第一石墨为人造石墨，且第一负极活性材料满足 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ ，还能减小电池在高 SOC 态下充电的欧姆和浓差极化，从而还有利于提高电池的循环性能。

[0076] 在一些实施方式中，第一负极活性材料可满足 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ ， $\leq 22.5 \mu\text{m}$ ， $\leq 22 \mu\text{m}$ ， $\leq 21.5 \mu\text{m}$ ，或 $\leq 21 \mu\text{m}$ 。第一负极活性材料的 D_{v99} 在上述范围内，能进一步提高电池高 SOC 态时的嵌锂速度，减小极化，从而进一步提高电池的快速充电能力和循环性能。

20 [0077] 在一些实施方式中，所述第一负极活性材料的 $D_{v99} \geq 15 \mu\text{m}$ ， $\geq 16 \mu\text{m}$ ， $\geq 17 \mu\text{m}$ ， $\geq 18 \mu\text{m}$ ， $\geq 19 \mu\text{m}$ ，或 $\geq 19.5 \mu\text{m}$ 。第一负极活性材料的 D_{v99} 在上述范围内，能使第一负极活性材料具有较高的克容量，从而能提升电池的能量密度。另外，第一负极活性材料的 D_{v99} 在上述范围内，有助于减少其中的较小颗粒，颗粒内可嵌入较多的活性离子，同时有利于使负极膜层中形成通畅的孔道结构，缩短液相传导路径，从而还有利于提升电池的快速充电能力和循环性能。小颗粒的含量减少，还有利于减少电解液在负极的副反应，因此还能提升电池的高温存储性能。

25 [0078] 在一些可选的实施例中，第一负极活性材料满足： $17 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 。例如，第一负极活性材料可以满足 $17.5 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 20.5 \mu\text{m}$ ， $18 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 21 \mu\text{m}$ ， $18 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 19 \mu\text{m}$ ， $19 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 20.5 \mu\text{m}$ ， $19.5 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 21 \mu\text{m}$ ，或 $20 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 22 \mu\text{m}$ 等。例如， D_{v99} 可以为 $22.9 \mu\text{m}$ ， $22.6 \mu\text{m}$ ， $21.7 \mu\text{m}$ ， $21.1 \mu\text{m}$ ， $20.4 \mu\text{m}$ ， $19.9 \mu\text{m}$ ， $19.2 \mu\text{m}$ ， $18.1 \mu\text{m}$ ，或 $17.6 \mu\text{m}$ 。采用该第一负极活性材料，能使二次电池同时兼顾较高的快速充电能力、循环性能、高温存储性能和能量密度。

30 [0079] 本发明人经深入研究发现，当本申请的二次电池在满足上述设计条件的基础上，若还可选的满足下述参数中的一个或几个时，可以进一步改善电池的性能。

[0080] 在一些实施方式中，第一负极活性材料满足 $8 \mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 13 \mu\text{m}$ 。可选的，第一负极活性材料的 $D_{v50} \leq 13 \mu\text{m}$ ， $\leq 12.5 \mu\text{m}$ ，或 $\leq 12 \mu\text{m}$ 。可选的，第一负极活性材料的 $D_{v50} \geq 8 \mu\text{m}$ ， $\geq 9 \mu\text{m}$ ， $\geq 10 \mu\text{m}$ ，或 $\geq 11 \mu\text{m}$ 。例如，第一负极活性材料可以满足

$8.5\mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 10\mu\text{m}$, $9\mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 12\mu\text{m}$, $9.5\mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 11.5\mu\text{m}$, $10\mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 12\mu\text{m}$, $11\mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 12\mu\text{m}$, $11\mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 12.5\mu\text{m}$, 或 $11.5\mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 12.8\mu\text{m}$ 。例如, D_{v50} 可以为 $8.6\mu\text{m}$, $9.8\mu\text{m}$, $10.3\mu\text{m}$, $11.2\mu\text{m}$, $11.3\mu\text{m}$, $11.4\mu\text{m}$, $11.5\mu\text{m}$, $11.7\mu\text{m}$, $11.8\mu\text{m}$, $12.4\mu\text{m}$, $12.8\mu\text{m}$, 或 $14.5\mu\text{m}$ 。

5 [0081] 第一负极活性材料的 D_{v50} 在适当范围内, 能缩短活性离子在第一负极活性材料颗粒中的迁移路径, 同时有利于使第一负极膜层形成通畅的孔隙结构, 由此使负极极片具有良好的液相传输性能以及良好的活性离子固相扩散速度, 从而进一步提升电池的快速充电能力和循环性能。另外, 第一负极活性材料的 D_{v50} 在适当范围内, 还能减少电解液在颗粒表面的副反应, 提高电池的循环性能和高温存储性能。

10 [0082] 在一些实施方式中, 第一负极活性材料的粒度一致性 Uniformity 为 $0.28 \sim 0.4$, 例如可以为 $0.28 \sim 0.38$, $0.29 \sim 0.34$, $0.30 \sim 0.36$, 或 $0.31 \sim 0.35$ 。第一负极活性材料的粒度一致性 Uniformity 在上述范围内, 第一负极膜层中易于形成较短的液相传输路径, 同时颗粒与颗粒之间能具有较大的接触面积, 有利于负极极片中的电子传导和活性离子传输, 提高电池的快速充电能力和循环性能。此外, 第一负极膜层的颗粒之间能实现紧密接

15 触, 由此能使负极极片获得较高的压实密度, 从而提升电池的能量密度。

[0083] 需要说明的是, 负极活性材料的粒度一致性 Uniformity 可以表征负极活性材料中所有颗粒的粒径偏离负极活性材料的体积平均粒径 D_{v50} 的离散程度, 其可以反映负极活性材料的粒径分布均匀性。

[0084] 在一些实施方式中, 第一负极活性材料满足: $0.6 \leq (D_{v90}-D_{v10})/D_{v50} \leq 1.8$ 。例如, 第一负极活性材料的 $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$ 可以为 $0.8 \sim 1.4$, $0.9 \sim 1.5$, $1.0 \sim 1.3$ 。负极活性材料的 $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$ 反应了负极活性材料中较大颗粒的粒径和较小颗粒的粒径偏离体积平均粒径 D_{v50} 的程度。第一负极活性材料的 $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$ 适当, 有利于改善第一负极膜层的加工性能, 使第一负极膜层整体具有较高的颗粒分布一致性和通畅的孔道结构, 由此有利于负极膜层不同区域处均表现出较高的活性离子传输性能, 进一步改善

20 电池的快速充电能力和循环性能。

[0085] 在一些实施方式中, 第一负极活性材料的体积粒径分布 D_{v90} 为 $14\mu\text{m} \sim 21\mu\text{m}$ 。例如, 可以为 $16\mu\text{m} \sim 18\mu\text{m}$, $17\mu\text{m} \sim 19\mu\text{m}$, 或 $18\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。第一负极活性材料的 D_{v90} 在适当范围内, 能进一步提高活性离子在负极膜层中的固相扩散速度, 从而进一步提高电池的快速充电能力和循环性能。另外, 负极活性材料还能具有较高的克容量, 有助于

25 提升电池的能量密度。

[0086] 在一些实施方式中, 第一负极活性材料的体积粒径分布 D_{v10} 为 $5\mu\text{m} \sim 9\mu\text{m}$, 例如可以为 $6\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 。第一负极活性材料中小颗粒的含量较少, 能减少电解液与材料之间副反应, 并且减少活性离子的不可逆消耗, 提高循环性能和高温存储性能。第一负极活性材料的 D_{v10} 在适当范围内, 还能提高单位体积内的活性材料占比, 从而提高电池的

30 能量密度。

[0087] 在一些实施方式中, 第一负极活性材料的粒度比表面积为 $0.45\text{ m}^2/\text{g} \sim 0.65\text{ m}^2/\text{g}$, 例如可以为 $0.5\text{ m}^2/\text{g} \sim 0.63\text{ m}^2/\text{g}$, $0.48\text{ m}^2/\text{g} \sim 0.55\text{ m}^2/\text{g}$, 或 $0.52\text{ m}^2/\text{g} \sim 0.6\text{ m}^2/\text{g}$ 。

[0088] 需要说明的是, 本申请的负极活性材料的“粒度比表面积”与通常的负极活性材料的“比表面积”并不相同。目前业界的负极活性材料的比表面积 (SSA) 多采用气体吸

附 BET 法得到, 其仅用来表征负极活性材料的物理吸附比表面积。而本申请的负极活性材料的“粒度比表面积”是采用激光衍射粒度分析法得到, 其可以用来表征负极活性材料的形貌偏离球形度的程度。

[0089] 发明人发现, 当第一负极活性材料的粒度比表面积在适当范围内时, 能进一步改善第一负极膜层内的脱嵌离子通道, 减小电荷交换阻抗, 并且使第一负极膜层获得更通畅的孔道, 提升电解液浸润性, 从而进一步提升负极极片中的活性离子固相和液相传输速度, 因此进一步提升电池的快速充电性能和循环性能。第一负极活性材料的上述粒度比表面积还提高了 SEI (solid electrolyte interphase, 固体电解质界面) 膜的成膜效率, 并且可以减少对电解液的消耗, 进一步改善电池的循环性能。另外, 第一负极活性材料具有适当的粒度比表面积, 还能使第一负极膜层的颗粒之间紧密堆积, 有助于提升电池的能量密度。

[0090] 在一些实施方式中, 如图 5 所示, 第一负极活性材料中可以包括二次颗粒。可选的, 二次颗粒在第一负极活性材料中的数量占比 $\geq 50\%$ 。例如, 二次颗粒在第一负极活性材料中的数量占比可以为 $55\% \sim 95\%$, $60\% \sim 100\%$, $65\% \sim 85\%$, $70\% \sim 100\%$, $75\% \sim 90\%$, $75\% \sim 85\%$, $80\% \sim 100\%$, $80\% \sim 90\%$, $85\% \sim 95\%$, 或 $90\% \sim 100\%$ 。第一负极活性材料中包含适当比例的二次颗粒时, 第一负极膜层中的脱嵌活性离子通道增多, 活性离子嵌入路径缩短, 从而能进一步提高电池的快速充电能力, 并且还能减小极化, 降低电解液在负极的副反应, 从而进一步使电池兼顾较好的循环性能和存储性能。

[0091] 在一些实施方式中, 第一负极活性材料的比表面积 (SSA) 为 $0.8 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.3 \text{ m}^2/\text{g}$, 例如可以为 $0.85 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.15 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.9 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$, 或 $0.95 \sim 1.25 \text{ m}^2/\text{g}$ 。第一负极活性材料的比表面积 (SSA) 在适当范围内, 能改善电解液在膜层中的浸润性, 提高活性离子的液相传输, 并且材料表面可具有较高的电化学反应活性, 嵌入时活性离子在固相中能及时传输, 同时还保证材料与电解液之间的副反应较少, 从而有利于电池获得较高的快速充电能力和循环性能。

[0092] 在一些实施方式中, 第一负极活性材料的粉体 OI 值为 $2.0 \sim 4.0$, 例如可以为 $2.2 \sim 3.2$, $2.3 \sim 3.6$, $2.5 \sim 3.4$, 或 $2.8 \sim 3.8$ 。第一负极活性材料的粉体 OI 值较小, 颗粒的各个方向均具有活性离子嵌入口, 由此能快速地接收来自正极的活性离子, 从而进一步提升快速充电能力。并且, 各相同性的颗粒结构有利于分散活性离子嵌入时的膨胀率, 降低循环膨胀力, 由此能进一步提高循环性能。

[0093] 在一些实施方式中, 第一负极活性材料的振实密度为 $0.85 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.4 \text{ g}/\text{cm}^3$, 例如可以为 $0.9 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$, $0.95 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.15 \text{ g}/\text{cm}^3$, $1.0 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.25 \text{ g}/\text{cm}^3$, 或 $1.05 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.35 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。第一负极活性材料的振实密度在所给范围内, 能使第一负极膜层中的颗粒之间形成良好接触, 且可获得更好的粒子间空隙结构, 保证了通畅的活性离子传输通道, 从而能提高电池的快速充电能力。同时, 颗粒之间紧密堆积, 还能提高电池的能量密度。

[0094] 在一些实施方式中, 第一负极活性材料在 2 kN 压力下的粉体压实密度为 $1.55 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.70 \text{ g}/\text{cm}^3$, 例如可以为 $1.55 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.63 \text{ g}/\text{cm}^3$, $1.58 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.68 \text{ g}/\text{cm}^3$, 或 $1.60 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.68 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。第一负极活性材料的在 2 kN 压力下的粉体压实密度在所给范围内, 能使第一负极膜层中的颗粒之间紧密接触, 提高单位体积内的活性材料含量, 由此能提升

电池的能量密度。

[0095] 在一些实施方式中，第一负极活性材料的克容量为 345 mAh/g ~ 360 mAh/g，例如可以为 350 mAh/g ~ 358 mAh/g，351 mAh/g ~ 356 mAh/g，或 352 mAh/g ~ 355 mAh/g。第一负极活性材料的克容量较高，能提高电池能量密度。第一负极活性材料的克容量在上述范围内，还意味着材料的活性离子迁移路径较短，从而能提高电池的快速充电能力。

[0096] 在一些实施方式中，第一负极活性材料的至少一部分表面具有无定形碳包覆层。可选的，第一负极活性材料的 80% 以上的表面覆盖有无定形碳包覆层。进一步地，第一负极活性材料的 90% ~ 100% 的表面覆盖有无定形碳包覆层。

[0097] 无定形碳包覆层可以是有机碳源经炭化形成的。例如，有机碳源可选自高分子聚合物，如煤沥青、石油沥青、酚醛树脂、椰壳等高分子材料。

[0098] 无定形碳包覆层能对第一负极活性材料起到隔离电解液的保护作用，提高结构稳定性，同时还能提高颗粒的活性离子扩散速率，从而进一步提升电池的循环性能和快速充电能力。

[0099] 在一些实施方式中，第一石墨在第一负极活性材料中的质量占比 $\geq 80\%$ 。例如，第一石墨在第一负极活性材料中的质量占比可以为 85% ~ 100%，90% ~ 100%，或 95% ~ 100%。第一负极膜层中包含较多的第一石墨，能充分地发挥第一负极活性材料改善负极极片在高活性离子嵌入量时的活性离子扩散性能的作用，使得负极极片整体在此阶段具有较高的充电速度和充电深度，达到有效提升电池快速充电能力的效果。

[0100] 在一些实施方式中，负极极片中的第一负极活性材料除了包括本申请上述的第一石墨外，还可选地包括一定量的其它常用负极活性材料，例如，天然石墨、硅基材料、锡基材料、软炭、硬炭、钛酸锂中的一种或几种。

[0101] 在一些实施方式中，第一负极活性材料还包括硅基材料。硅基材料可包括单质硅、硅氧化物 (SiO_x , $0 < x < 2$)、硅碳复合物、硅氮复合物、硅合金材料中的一种或几种。硅基材料能在第一负极膜层可以起到改善孔隙结构的作用，便于电解液的浸润与保液，同时还能提升极片容量，从而能进一步提高电池的快速充电能力和能量密度。

[0102] 在一些实施方式中，当第一负极活性材料还包括硅基材料时，硅基材料在第一负极活性材料中的质量占比 $\leq 10\%$ 。例如，硅基材料在第一负极活性材料中的质量占比可以为 1% ~ 8%，2% ~ 6%，或 3% ~ 7%。在第一负极活性材料中包含适量的硅基材料，能在提升电池的快速充电能力和能量密度的同时，可以使电池进一步兼顾较高的循环性能和高温存储性能。

[0103] 本申请的二次电池中，第二负极膜层包括第二负极活性材料。第二负极活性材料中包括第二石墨。第二石墨与第一石墨的材料种类可以相同或不同。

[0104] 本申请的二次电池中，第二石墨可选自人造石墨、天然石墨中的一种或几种。第二负极活性材料能具有较高的循环稳定性和较高的克容量，从而使电池具有较高的循环性能和能量密度。

[0105] 在一些实施方式中，第二石墨包括人造石墨。可选的，人造石墨在第二石墨中的质量占比 $\geq 50\%$ 。例如，人造石墨在第二石墨中的质量占比可以为 60% ~ 100%，70% ~ 100%，80% ~ 100%，或 90% ~ 100%。人造石墨的结构稳定性较好。第二负极活性材料包含较多的人造石墨，有利于保持负极膜层内层（第二负极膜层）良好的孔道结构，使

负极膜层内层也具有较高的电解液浸润性和保液率，由此能进一步提升负极极片整体的离子传输速率，提高电池的快速充电能力。另外，第二负极活性材料中包含较多的人造石墨，还能提高其电解液相容性，改善电池的循环性能和高温存储性能。

[0106] 在一些实施方式中，第二石墨可以同时包括人造石墨和天然石墨。

- 5 [0107] 在一些实施方式中，当第二石墨同时包括人造石墨和天然石墨时，天然石墨在第二负极活性材料中的质量占比 $\leq 40\%$ ，例如为 $5\% \sim 40\%$ ， $10\% \sim 30\%$ ，或 $10\% \sim 20\%$ 。在第二负极活性材料中包含一定量的天然石墨，能进一步提高负极极片的动力学性能，使电池获得较高的快速充电能力。通过使第二负极活性材料中人造石墨和天然石墨的比例适当，能平衡电池的快速充电能力与循环性能和高温存储性能。

- 10 [0108] 在一些实施方式中，第二负极活性材料的体积粒径分布 D_{v99} 大于第一负极活性材料的体积粒径分布 D_{v99} 。第二负极活性材料的 D_{v99} 较大，有利于提升负极的容量，还能减少电解液与负极活性材料之间的副反应，从而改善电池的能量密度、循环性能和高温存储性能。

- 15 [0109] 在一些实施方式中，第二负极活性材料的 D_{v99} 可以为 $28\mu\text{m} \sim 55\mu\text{m}$ ， $30\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ ， $40\mu\text{m} \sim 55\mu\text{m}$ ， $40\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ ，或 $45\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。例如，第二负极活性材料的 D_{v99} 可以为 $41.6\mu\text{m}$ ， $44.5\mu\text{m}$ ， $45.2\mu\text{m}$ ， $48.7\mu\text{m}$ ， $50.1\mu\text{m}$ ， $52.3\mu\text{m}$ ，或 $54.8\mu\text{m}$ 。

- 20 [0110] 在一些实施方式中，第二负极活性材料的 D_{v99} 与第一负极活性材料的 D_{v99} 之比为 $2.0 \sim 2.6$ ，例如可以为 $2.1 \sim 2.45$ ， $2.1 \sim 2.4$ ， $2.2 \sim 2.6$ ，或 $2.2 \sim 2.5$ 。第二负极活性材料的 D_{v99} 与第一负极活性材料的 D_{v99} 之比在上述范围内，能在改善电池的能量密度、循环性能和高温存储性能的同时，还确保负极具有较高的活性离子和电子传输能力，使电池进一步兼具较高的快速充电能力。

- 25 [0111] 在一些实施方式中，第二负极活性材料的体积平均粒径 D_{v50} 为 $15\mu\text{m} \sim 21\mu\text{m}$ 。例如可以为 $15\mu\text{m} \sim 18\mu\text{m}$ ， $16\mu\text{m} \sim 19\mu\text{m}$ ， $16\mu\text{m} \sim 18\mu\text{m}$ ， $16\mu\text{m} \sim 17\mu\text{m}$ ， $16.5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ ， $17\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 或 $17\mu\text{m} \sim 21\mu\text{m}$ 。例如， D_{v50} 可以为 $15.9\mu\text{m}$ ， $16.1\mu\text{m}$ ， $16.5\mu\text{m}$ ， $16.6\mu\text{m}$ ， $16.8\mu\text{m}$ ， $16.9\mu\text{m}$ ， $17.5\mu\text{m}$ 。第二负极活性材料的 D_{v50} 在上述范围内，既能使第二负极膜层具有较高的活性离子扩散能力，又能减少电解液在负极的副反应，从而使电池具有较高的快速充电能力和循环性能。另外，该第二负极活性材料还能具有较高的克容量，可以使电池获得较高的能量密度。

- 30 [0112] 在一些实施方式中，第二负极活性材料满足： $0.9 \leq (D_{v90}-D_{v10})/D_{v50} \leq 1.6$ 。例如，第二负极活性材料的 $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$ 可以为 $1.0 \sim 1.4$ ， $1.05 \sim 1.35$ ，或 $1.1 \sim 1.25$ 。第二负极活性材料的 $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$ 在上述范围内，能改善颗粒的堆积性能，提高活性材料占比，从而提升电池的体积能量密度。特别地，负极膜层整体的颗粒分布一致性较好，且颗粒间形成合理的孔道结构，能提升电池的快速充电能力。

- 35 [0113] 在一些实施方式中，第二负极活性材料的体积粒径分布 D_{v10} 为 $5\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$ ，例如可以为 $6\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ ， $7\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ ，或 $7\mu\text{m} \sim 9\mu\text{m}$ 。第二负极活性材料中的小颗粒较少，能减少电解液在负极的副反应和对活性离子的不可逆消耗，从而提升电池的循环性能和存储性能。

[0114] 在一些实施方式中，第二负极活性材料的体积粒径分布 D_{v90} 为 $24\mu\text{m} \sim 38\mu\text{m}$ ，例如可以为 $26\mu\text{m} \sim 33\mu\text{m}$ 。第二负极活性材料中的大颗粒较少，能提升负极膜层的活性离子

和电子传输性能，减少极化，提高电池的循环性能和快速充电能力。另外，第二负极活性材料还能具有较高的克容量，可进一步提升电池的能量密度。

[0115] 在一些实施方式中，可选的，如图 6 所示，第二石墨中包括一次颗粒，且一次颗粒在第二石墨中的数量占比 $\geq 50\%$ 。例如，一次颗粒在第二石墨中的数量占比可以为 55% ~ 95%，60% ~ 100%，65% ~ 90%，65% ~ 80%，70% ~ 100%，75% ~ 90%，80% ~ 100%，90% ~ 100%，或 95% ~ 100%。第二负极活性材料包含适当比例的一次颗粒，能获得较高的结构稳定性，还能减少电解液在负极的副反应，从而提升电池的高温存储性能和循环性能。另外，采用该第二负极活性材料还能提高负极膜层的压实密度，从而提高电池的能量密度。

[0116] 在一些实施方式中，第二负极活性材料的粒度一致性 Uniformity 为 0.3 ~ 0.55。例如，第二负极活性材料的粒度一致性 Uniformity 为 0.39 ~ 0.49，0.4 ~ 0.5，0.42 ~ 0.48，或 0.43 ~ 0.46。第二负极活性材料的粒度一致性 Uniformity 在上述范围内，能进一步提高负极膜层的压实密度，从而能提升电池的能量密度；同时，第二负极膜层内可以具有良好的电解浸润孔道，由此可使电池具有较高的循环性能。

[0117] 在一些实施方式中，第二负极活性材料的粒度比表面积为 $0.35 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.55 \text{ m}^2/\text{g}$ ，例如可以为 $0.36 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.48 \text{ m}^2/\text{g}$ ， $0.38 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ ，或 $0.42 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.53 \text{ m}^2/\text{g}$ 。第二负极活性材料的粒度比表面积在适当范围内，能使第二负极膜层内具有较多的脱嵌离子通道和适宜的孔隙结构，保证负极具有较低的阻抗，同时还进一步减少对电解液和活性离子的消耗，从而进一步提升电池的循环性能和存储性能。另外，第二负极活性材料具有适当的粒度比表面积，还能使第二负极膜层的颗粒之间紧密堆积，提升电池能量密度。

[0118] 在一些实施方式中，第二负极活性材料的比表面积 (SSA) 为 $1.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ，例如可以为 $1.3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。第二负极活性材料的比表面积 (SSA) 在适当范围内，能使第二负极膜层具有较高的活性离子固相扩散性能，同时还保证材料与电解液之间的副反应较少，从而有利于电池获得较高的快速充电能力、循环性能和存储性能。

[0119] 在一些实施方式中，第二负极活性材料的粉体 OI 值 ≤ 14 ，可选的为 5 ~ 14，6 ~ 11，7 ~ 10。第二负极活性材料不仅具有较好的活性离子嵌入性能，还能使负极膜层具有较低的循环膨胀，从而使电池具有较高的快速充电能力、循环性能和能量密度。

[0120] 在一些实施方式中，第二负极活性材料的克容量为 $353 \text{ mAh/g} \sim 370 \text{ mAh/g}$ ，例如可以为 $359 \text{ mAh/g} \sim 367 \text{ mAh/g}$ ，或 $360 \text{ mAh/g} \sim 365 \text{ mAh/g}$ 。第二负极活性材料的克容量较高，能进一步提升电池的能量密度。第二负极活性材料的克容量在上述范围内，还意味着材料的循环稳定性较好，从而能提高电池的循环性能。

[0121] 在一些实施方式中，第二负极活性材料的振实密度为 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ ，例如可以为 $0.9 \text{ g/cm}^3 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ ，或 $0.95 \text{ g/cm}^3 \sim 1.08 \text{ g/cm}^3$ 。第二负极活性材料的振实密度在所给范围内，能使第二负极膜层中的颗粒之间形成紧密接触，同时使得活性粒子间保持优异的孔隙结构，从而能提高电池的快速充电能力和能量密度。

[0122] 在一些实施方式中，第二负极活性材料在 2kN 压力下的粉体压实密度为 $1.70 \text{ g/cm}^3 \sim 1.85 \text{ g/cm}^3$ ，例如可以为 $1.75 \text{ g/cm}^3 \sim 1.82 \text{ g/cm}^3$ 。第二负极活性材料在 2kN 压力下的粉体压实密度在适当范围内，能提高负极膜层的压实密度，从而提升电池能量密度。

[0123] 本申请的二次电池中，所述第二负极活性材料除了包括本申请上述的第二石墨

外，还可选地包括一定量的其它常用负极活性材料，例如，硅基材料、锡基材料、软炭、硬炭、钛酸锂中的一种或几种。

[0124] 本申请的负极膜层通常是由负极浆料涂布干燥而成的。负极浆料涂通常是将负极活性材料以及可选的导电剂和粘结剂等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）或去离子水。

[0125] 本申请的二次电池中，所述第一负极膜层或第二负极膜层通常包含负极活性材料以及可选的粘结剂、可选的导电剂和其他可选助剂。本领域技术人员可以根据实际需求做出选择。作为示例，导电剂可包括超导碳、炭黑（例如乙炔黑、科琴黑等）、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中一种或几种。粘结剂可包括丁苯橡胶（SBR）、水溶性不饱和树脂 SR-1B、水性丙烯酸树脂、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）及羧甲基壳聚糖（CMCS）中的一种或几种。其他可选助剂例如是增稠剂（如羧甲基纤维素钠 CMC-Na）、PTC 热敏电阻材料等。

[0126] 在一些实施方式中，所述负极膜层的面密度为 $0.117 \text{ mg/mm}^2 \sim 0.130 \text{ mg/mm}^2$ ，例如可以为 $0.117 \text{ mg/mm}^2 \sim 0.125 \text{ mg/mm}^2$ ， $0.118 \text{ mg/mm}^2 \sim 0.122 \text{ mg/mm}^2$ ， $0.120 \text{ mg/mm}^2 \sim 0.127 \text{ mg/mm}^2$ ，或 $0.121 \text{ mg/mm}^2 \sim 0.125 \text{ mg/mm}^2$ 。需要说明的是，所述负极膜层的面密度是指负极膜层整体的面密度（即第一负极膜层和第二负极膜层的面密度总和）。负极膜层的面密度在上述范围内，可以使负极极片具有较高的容量，并减小活性离子和电子在膜层中的迁移距离和阻抗，从而进一步改善电池的能量密度和快速充电能力。

[0127] 在一些实施方式中，负极膜层的压实密度为 $1.65 \text{ g/cm}^3 \sim 1.75 \text{ g/cm}^3$ ，例如可以为 $1.65 \text{ g/cm}^3 \sim 1.68 \text{ g/cm}^3$ ， $1.66 \text{ g/cm}^3 \sim 1.70 \text{ g/cm}^3$ ，或 $1.68 \text{ g/cm}^3 \sim 1.72 \text{ g/cm}^3$ 。需要说明的是，所述负极膜层的压实密度是指负极膜层整体的压实密度（即负极膜层的面密度与厚度之比）。负极膜层的压实密度在所给范围内，能使负极极片在具有较高的可逆容量的同时，还具有良好的低循环膨胀性能和动力学性能，从而进一步改善电池的能量密度、快速充电能力和循环性能。

[0128] 在一些实施方式中，第二负极膜层与第一负极膜层的厚度比为 $0.7:1 \sim 2.3:1$ 。通过使第二负极膜层和第一负极膜层的厚度比在适当范围内，能进一步改善电池的快速充电能力或能量密度。为了获得更高的快速充电能力，可选的，第二负极膜层与第一负极膜层的厚度比可以为 $0.7:1 \sim 1.0:1$ ， $0.75:1 \sim 0.9:1$ ，或 $0.8:1 \sim 1.0:1$ 。为了获得更高的能量密度，可选的，第二负极膜层与第一负极膜层的厚度比可以为 $1.1:1 \sim 2.3:1$ ， $1.3 \sim 2.1:1$ ，或 $1.5 \sim 2:1$ 。

[0129] 在一些实施方式中，负极膜层的总厚度可选为 $60 \mu\text{m} \sim 90 \mu\text{m}$ ，例如可以为 $65 \mu\text{m} \sim 80 \mu\text{m}$ 。所述负极膜层的总厚度是第一负极膜层和第二负极膜层的厚度总和。

[0130] 本申请的二次电池中，所述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体（可以将金属材料设置在高分子基材上形成复合集流体）。作为示例，负极集流体可采用铜箔。

[0131] 本申请的二次电池中，负极膜层可以设置在负极集流体的一侧，也可以同时设置在负极集流体的两侧。例如，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两侧，负极膜层设置在负极集流体相对的两侧中的任意一侧或两侧上。

[0132] 图 3 示出了本申请的负极极片 10 的一种实施方式的示意图。负极极片 10 由负极集流体 101、分别设置在负极集流体 101 两侧的第二负极膜层 103 和设置在第二负极膜层

103 上的第一负极膜层 102 构成。

[0133] 图 4 示出了本申请的负极极片 10 的另一种实施方式的示意图。负极极片 10 由负极集流体 101、设置在负极集流体一侧的第二负极膜层 103 和设置在第二负极膜层 103 上的第一负极膜层 102 构成。

5 [0134] 需要说明的是，本申请所给的各负极膜层参数（例如膜层厚度、压实密度、面密度等）均指单侧膜层的参数范围。当负极膜层设置在负极集流体的两侧时，其中任意一侧的膜层参数满足本申请，即认为落入本申请的保护范围内。且本申请所述的膜层厚度、压实密度、面密度等范围均是指经冷压压实后并用于组装电池的膜层参数。

10 [0135] 另外，本申请的二次电池中，负极极片并不排除除了负极膜层之外的其他附加功能层。例如在某些实施方式中，本申请所述的负极极片还可以包括设置在负极集流体和第二负极膜层之间的导电底涂层（例如由导电剂和粘结剂组成）。在另外一些实施方式中，本申请所述的负极极片还包括覆盖在第一负极膜层表面的覆盖保护层。

[0136] 在本申请中，负极活性材料的 D_v99 、 D_v90 、 D_v50 、 D_v10 、粒度一致性（Uniformity）、粒度比表面积均可采用激光衍射粒度分析法测定。例如参照标准 GB/T 15 19077.1-2016，使用激光粒度分析仪（例如 Malvern Master Size 3000）测定。

[0137] 其中， D_v99 为所述负极活性材料累计体积分布百分数达到 99%时所对应的粒径； D_v90 为所述负极活性材料累计体积分布百分数达到 90%时所对应的粒径； D_v50 为所述负极活性材料累计体积分布百分数达到 50%时所对应的粒径； D_v10 为所述负极活性材料累计体积分布百分数达到 10%时所对应的粒径。

20 [0138] 在本申请中，一次颗粒及二次颗粒为本领域公知的含义。一次颗粒是指没有形成团聚状态的颗粒。二次颗粒是指由两个或两个以上一次颗粒聚集而成的团聚态的颗粒。一次颗粒和二次颗粒可以通过使用扫描电子显微镜拍摄 SEM 图像容易地区分。

[0139] 一次颗粒或二次颗粒在负极活性材料中的数量占比可以用本领域已知的仪器及方法进行测定，例如采用扫描电子显微镜测定。二次颗粒的数量占比的示例性测试方法包括：将负极活性材料铺设并粘于导电胶上，制成长 6cm×宽 1.1cm 的待测样品；使用扫描电子显微镜（例如 ZEISS Sigma 300）对颗粒形貌进行测试。测试可参考 JY/T010-1996。为了确保测试结果的准确性，可在待测样品中随机选取多个（例如 5 个）不同区域进行扫描测试，并在一定放大倍率（例如 1000 倍）下，计算各区域中二次颗粒数量占总颗粒数量的百分比，即为该区域中二次颗粒的数量占比。取多个测试区域的测试结果的平均值作为测试结果。为了确保测试结果的准确性，可以取多个测试样品（例如 10 个）重复进行上述测试，取各个测试样品的平均值作为最终的测试结果。同理也可以测试所述一次颗粒在第二负极活性材料中的数量占比。

30 [0140] 在本申请中，负极活性材料的粉体 OI 值为本领域公知的含义，可以采用本领域已知的方法测试。例如可使用 X 射线粉末衍射仪（例如 Bruker D8 Discover），依据 JIS K 0131-1996、JB/T4220-2011，得到负极活性材料的 X 射线衍射谱图；然后根据 $OI = C_{004}/C_{110}$ 计算得到负极活性材料的粉体 OI 值。其中， C_{004} 为石墨 004 晶面的特征衍射峰的峰面积， C_{110} 为石墨 110 晶面的特征衍射峰的峰面积。

[0141] 在本申请的 X 射线衍射分析测试中，可采用铜靶作为阳极靶，以 $CuK\alpha$ 射线为辐射源，射线波长 $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ，扫描 2θ 角范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$ ，扫描速率可以为 $4^\circ/\text{min}$ 。

[0142] 在本申请中，负极活性材料的振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。例如可参照标准 GB/T 5162-2006，使用粉体振实密度测试仪进行测定。如采用丹东百特 BT-301，测试参数如下：振动频率：250±15 次/分钟，振幅：3±0.2mm，振动次数：5000 次，量筒：25 mL。

5 [0143] 在本申请中，负极活性材料在 2kN 压力下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方法测定。例如参照标准 GB/T24533-2009，通过电子压力试验机（例如 UTM7305 型）测定。示例性测试方法如下：称取 1g 负极活性材料，加入底面积为 1.327cm² 的模具中，加压至 200kg（相当于 2kN），保压 30s，然后卸压，保持 10s，然后记录并计算得到负极活性材料在 2kN 压力下的粉体压实密度。

10 [0144] 在本申请中，负极活性材料的比表面积（SSA）为本领域公知的含义，可以用本领域已知的方法测定。例如参照 GB/T 19587-2017，采用氮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，其中氮气吸附比表面积分析测试可以通过美国 Micromeritics 公司的 Tri-Star 3020 型比表面积孔径分析测试仪进行。

[0145] 负极活性材料的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。
15 示例性测试方法如下：将制备的负极活性材料、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）中混合均匀，制成浆料；将制备好的浆料涂覆于铜箔集流体上，于烘箱中干燥后备用。以金属锂片为对电极，聚乙烯（PE）薄膜作为隔离膜。将碳酸亚乙酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）按体积比 1:1:1 混合，然后将 LiPF₆ 均匀溶解在上述溶液中得到电解液，
20 其中 LiPF₆ 的浓度为 1mol/L。在氩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 12 小时后，在 25℃下，以 0.05C 恒流放电至 0.005V，静置 10 分钟，以 50 μA 的电流再恒流放电至 0.005V，静置 10 分钟，以 10 μA 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。充电容量与负极活性材料质量的比值即为所制备负极活性材料的克容量。

25 [0146] 在本申请中，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测试，例如万分尺（例如 Mitutoyo293-100 型，精度为 0.1μm）。

[0147] 在本申请中，第一负极膜层和第二负极膜层各自的厚度可以通过使用扫描电子显微镜（例如 ZEISS Sigma 300）进行测试。样品制备如下：首先将负极极片裁成一定尺寸的待测样品（例如 2cm×2cm），通过石蜡将负极极片固定在样品台上。然后将样品台装
30 进样品架上锁好固定，打开氩离子截面抛光仪（例如 IB-19500CP）电源和抽真空（例如 10⁻⁴Pa），设置氩气流量（例如 0.15MPa）和电压（例如 8KV）以及抛光时间（例如 2 小时），调整样品台为摇摆模式开始抛光。样品测试可参考 JY/T010-1996。为了确保测试结果的准确性，可以在待测样品中随机选取多个（例如 5 个）不同区域进行扫描测试，并在一定放大倍率（例如 500 倍）下，读取标尺测试区域中第一负极膜层和第二负极膜层各
35 各自的厚度，取多个测试区域的平均值作为测试结果。

[0148] 在本申请中，负极膜层的面密度为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法测试。例如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 S1 的小圆片，称其重量，记录为 M1。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 M0，负极膜层

的面密度 = (负极极片的重量 M1 - 负极集流体的重量 M0)/S1。

[0149] 在本申请中，负极膜层的压实密度为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法测试。负极膜层的压实密度 = 负极膜层的面密度/负极膜层的厚度。

5 [0150] 需要说明的是，上述针对负极膜层或负极活性材料的各种参数测试，可以在电池制备过程中取样测试，也可以从制备好的二次电池中取样测试。

[0151] 当上述测试样品是从制备好的二次电池中取样时，作为示例，可以按如下步骤进行取样：

10 [0152] (1) 将二次电池做放电处理（为了安全起见，一般使电池处于满放状态）；将电池拆卸后取出负极极片，使用碳酸二甲酯（DMC）将负极极片浸泡一定时间（例如 2 ~ 10 小时）；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），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本申请上述的负极膜层相关的各参数。

15 [0153] (2) 将步骤(1)干燥后的负极极片在一定温度及时间下烘烤（例如 400℃，2h），在烘烤后的负极极片中任选一区域，先对第一负极活性材料取样（可以选用刀片刮粉取样），刮粉深度不超过第一负极膜层与第二负极膜层的分界区；然后用同样的方式对第二负极活性材料取样。

20 [0154] 因在负极膜层制备过程中，第一负极膜层和第二负极膜层之间的分界区可能存在互融层（即互融层中同时存在第一负极活性材料和第二负极活性材料），为了测试的准确性，在对第二负极活性材料取样时，可以先将互融层刮掉，然后再对第二负极活性材料刮粉取样。

[0155] (3) 将步骤(2)收集到的第一负极活性材料和第二负极活性材料分别做过筛处理（例如用 200 目的筛网过筛），最终得到可以用于测试本申请上述的各材料参数的第一负极活性材料和第二负极活性材料样品。

25 [0156] 在上述取样过程中，可以用光学显微镜或扫描电子显微镜辅助判断第一负极膜层与第二负极膜层之间的分界区位置。

[0157] [正极极片]

[0158] 本申请的二次电池中，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且包括正极活性材料的正极膜层。例如，正极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置于正极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。

30 [0159] 本申请的二次电池中，所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。例如，正极活性材料可包括锂过渡金属氧化物、橄榄石结构的含锂磷酸盐及其各自的改性化合物中的一种或几种。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改性化合物中的一种或几种。橄榄石结构的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几种。本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作二次电池正极活性材料的传统公知的材料。

[0160] 在一些可选的实施方式中，为了进一步提高电池的能量密度，正极活性材料可以

包括式 1 所示的锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种，

[0161] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_e\text{A}_f$ 式 1，

[0162] 式 1 中， $0.8 \leq a \leq 1.2$ ， $0.5 \leq b < 1$ ， $0 < c < 1$ ， $0 < d < 1$ ， $1 \leq e \leq 2$ ， $0 \leq f \leq 1$ ，M 选自 Mn、Al、Zr、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti 及 B 中的一种或几种，A 选自 N、F、S 及 Cl 中的一种或几种。

[0163] 在本申请中，上述各材料的改性化合物可以是对正极活性材料进行掺杂改性或表面包覆改性。

[0164] 本申请的二次电池中，所述正极膜层通常包含正极活性材料以及可选的粘结剂和可选的导电剂，通常是由正极浆料涂布，并经干燥、冷压而成的。正极浆料通常是将正极活性材料以及可选的导电剂和粘结剂等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）。

[0165] 作为示例，用于正极膜层的粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）和聚四氟乙烯（PTFE）中的一种或几种。

[0166] 作为示例，用于正极膜层的导电剂可以包括超导碳、炭黑（例如，乙炔黑、科琴黑）、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或几种。

[0167] 本申请的二次电池中，所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体（可以将金属材料设置在高分子基材上形成复合集流体）。作为示例，正极集流体可采用铝箔。

[0168] [电解质]

[0169] 本申请的二次电池对电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。例如，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。

[0170] 在一些实施方式中，电解质采用电解液。电解液包括电解质盐和溶剂。

[0171] 在一些实施方式中，电解质盐可选自 LiPF_6 （六氟磷酸锂）、 LiBF_4 （四氟硼酸锂）、 LiClO_4 （高氯酸锂）、 LiAsF_6 （六氟砷酸锂）、 LiFSI （双氟磺酰亚胺锂）、 LiTFSI （双三氟甲磺酰亚胺锂）、 LiTFS （三氟甲磺酸锂）、 LiDFOB （二氟草酸硼酸锂）、 LiBOB （二草酸硼酸锂）、 LiPO_2F_2 （二氟磷酸锂）、 LiDFOP （二氟二草酸磷酸锂）及 LiTFOP （四氟草酸磷酸锂）中的一种或几种。

[0172] 在一些实施方式中，溶剂可选自碳酸亚乙酯（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）、氟代碳酸亚乙酯（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）及二乙砜（ESE）中的一种或几种。

[0173] 在一些实施方式中，电解液中还可选地包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂，也可以包括正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温性能的添加剂、改善电池低温性能的添加剂等。

[0174] [隔离膜]

[0175] 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，还包括隔离

膜。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，起到隔离的作用。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，隔离膜的材质可以选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的一种或几种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜。

5 隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料相同或不同。

[0176] 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。

[0177] 在一些实施方式中，二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

10 [0178] 在一些实施方式中，二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。二次电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚丁二酸丁二醇酯（PBS）等中的一种或几种。

[0179] 本申请对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。如图 1 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

15 [0180] 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 用于盖设所述开口，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。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。

[0181] 在一些实施方式中，二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次电池的数量可以为多个，具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

25 [0182] 图 7 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 7，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。

[0183] 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。

30 [0184] 在一些实施方式中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以根据电池包的应用和容量进行调节。

[0185] 图 8 和图 9 是作为一个示例的电池包 1。参照图 8 和图 9，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。

35 [0186] **制备方法**

[0187] 本申请第二方面的实施方式提供一种二次电池的制备方法，包括通过如下步骤制备所述二次电池的负极极片：在负极集流体的至少一侧形成第二负极膜层，所述第二负极膜层包括第二负极活性材料；在所述第二负极膜层的表面上形成第一负极膜层，所述第一负极膜层包括第一负极活性材料；其中，所述第一负极活性材料包括第一石墨，所

述第一石墨为人造石墨，且所述第一负极活性材料的体积粒径分布 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 。

[0188] 本申请二次电池的制备方法中，可以将第一负极活性材料以及可选的导电剂、可选的粘结剂和其它可选助剂分散于溶剂（例如去离子水）中，形成第一负极活性材料浆料。可以将第二负极活性材料以及可选的导电剂、可选的粘结剂和其它可选助剂分散于溶剂（例如去离子水）中，形成第二负极活性材料浆料。

[0189] 本申请二次电池的制备方法中，第一负极活性材料浆料和第二负极活性材料浆料可以一次同时涂布，也可以分两次涂布。

[0190] 在一些实施方式中，第一负极活性材料浆料和第二负极活性材料浆料一次同时涂布。一次同时涂布可以使第一负极膜层和第二负极膜层之间的粘结性更好，有助于降低膜层界面电阻，进一步改善电池的快速充电能力和循环性能。

[0191] 本申请所使用的第二负极活性材料以通过商业途径获得或本领域已知的方法制备得到。本领域技术人员可以根据实际使用环境做出恰当选择。

[0192] 本申请所使用的第二负极活性材料中，第一石墨可采用本发明人自研的方法制备得到。具体的，第一石墨的制备方法包括以下步骤 a) ~ e)。

[0193] a) 提供石油焦原料，所述石油焦原料的 D_{v99} 为 $15 \mu\text{m} \sim 21 \mu\text{m}$ 。可选的，石油焦原料的 D_{v99} 为 $16 \mu\text{m} \sim 21 \mu\text{m}$ ， $17 \mu\text{m} \sim 21 \mu\text{m}$ ， $17 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ ，或 $17 \mu\text{m} \sim 19 \mu\text{m}$ 。

[0194] b) 对石油焦原料进行整形、分级处理，得到前驱体，其中前驱体的 D_{v99} 为 $16 \mu\text{m} \sim 22 \mu\text{m}$ 。可选的，前驱体的 D_{v99} 为 $17 \mu\text{m} \sim 22 \mu\text{m}$ ， $17.5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ ， $18 \mu\text{m} \sim 21 \mu\text{m}$ ，或 $18 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 。

[0195] c) 对所述前驱体进行造粒，得到造粒产物，所述造粒产物的 D_{v99} 为 $17 \mu\text{m} \sim 24 \mu\text{m}$ 。可选的，造粒产物 D_{v99} 为 $18 \mu\text{m} \sim 24 \mu\text{m}$ ， $19 \mu\text{m} \sim 22 \mu\text{m}$ ，或 $19 \mu\text{m} \sim 21 \mu\text{m}$ 。

[0196] d) 对所述造粒产物在 $2800^\circ\text{C} \sim 3200^\circ\text{C}$ 的温度下进行石墨化处理，经筛分，得到人造石墨，所述人造石墨的 D_{v99} 为 $17 \mu\text{m} \sim 26 \mu\text{m}$ 。可选的，人造石墨的 D_{v99} 为 $18 \mu\text{m} \sim 24 \mu\text{m}$ ， $19 \mu\text{m} \sim 26 \mu\text{m}$ ， $21 \mu\text{m} \sim 26 \mu\text{m}$ ， $20 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ ， $20 \mu\text{m} \sim 23 \mu\text{m}$ ，或 $19.5 \mu\text{m} \sim 22 \mu\text{m}$ 。

[0197] e) 采用有机碳源对所述人造石墨进行包覆，经热处理，以在人造石墨的至少一部分表面形成无定形碳包覆层，经筛分，得到第一石墨。所述第一石墨的 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 。

[0198] 在一些实施方式中，步骤 a) 所述石油焦原料可包括石油系非针状焦、石油系针状焦中的一种或几种。作为示例，石油焦原料选自石油煅后焦、针状石油生焦和非针状石油生焦中的一种或几种。例如，所述石油焦原料包括非针状石油生焦。

[0199] 在一些实施方式中，步骤 a) 所述石油焦原料的 D_{v50} 为 $5.5 \mu\text{m} \sim 11 \mu\text{m}$ ；例如为 $6 \mu\text{m} \sim 11 \mu\text{m}$ ， $7 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ ， $6.5 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ ， $7 \mu\text{m} \sim 8.5 \mu\text{m}$ ，或 $8 \mu\text{m} \sim 11 \mu\text{m}$ 。使石油焦原料的 D_{v50} 在适当范围内，便于调控第一石墨的 D_{v50} 在所需范围内。

[0200] 在一些实施方式中，步骤 a) 中石油焦原料的挥发份含量 C_1 可以为 $1\% \sim 12\%$ ；例如为 $3\% \sim 10\%$ ， $5\% \sim 9\%$ ， $6\% \sim 8\%$ ， $7\% \sim 8.5\%$ ，或 $7.5\% \sim 8.5\%$ 等。这样可以改善第一石墨的粒度分布。石油焦原料的挥发分含量可以采用本领域已知的方法测试。例如参照 SH/T 0026-1990 进行测定。

[0201] 在一些实施方式中，步骤 b) 中前驱体的 D_{v50} 为 $7 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$ ；例如为 $7.5 \mu\text{m} \sim 11 \mu\text{m}$ ，或 $8 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0202] 在一些实施方式中, 步骤 b) 中前驱体的粒度一致性 (uniformity) U_1 满足 $0.2 \leq U_1 \leq 0.55$; 例如, $0.2 \leq U_1 \leq 0.5$, $0.25 \leq U_1 \leq 0.45$, $0.3 \leq U_1 \leq 0.45$, $0.3 \leq U_1 \leq 0.4$, $0.35 \leq U_1 \leq 0.55$, 或 $0.35 \leq U_1 \leq 0.45$ 。这样可以改善第一石墨的粒度一致性。

[0203] 在一些实施方式中, 步骤 c) 中造粒产物的 D_{v50} 为 $8 \mu\text{m} \sim 14 \mu\text{m}$; 例如为 $10 \mu\text{m} \sim 14 \mu\text{m}$, 或 $11 \mu\text{m} \sim 13 \mu\text{m}$ 。

[0204] 在一些实施方式中, 在步骤 c), 可以将前驱体与粘结剂进行混合; 之后进行高温造粒。粘结剂可以为沥青。在步骤 c) 可采用本领域已知的设备进行造粒, 例如造粒机。可选的, 可以控制混合温度为 $20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$, 混合频率为 $35 \text{ Hz} \sim 38 \text{ Hz}$, 混合时间为 $50 \text{ min} \sim 65 \text{ min}$; 然后以 $6 \sim 10^\circ\text{C/min}$ 升温至 $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$, 保温 $1 \text{ h} \sim 2 \text{ h}$; 再以 $6 \sim 10^\circ\text{C/min}$ 升温至 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$, 保温 $1 \text{ h} \sim 2 \text{ h}$; 再以 $6 \sim 10^\circ\text{C/min}$ 升温至 $700^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$, 保温 $1 \text{ h} \sim 2 \text{ h}$; 之后自然降温, 得到造粒产物。

[0205] 在一些实施方式中, 在步骤 c), 造粒过程加入的粘结剂用量 C_2 与石油焦原料的挥发份含量 C_1 之间满足 $8\% \leq C_1 + C_2 \leq 17\%$ 。这样可以改善造粒程度, 使第一石墨的二次颗粒数量占比满足需求。例如, $8\% \leq C_1 + C_2 \leq 15\%$, $9\% \leq C_1 + C_2 \leq 14\%$, 或 $10\% \leq C_1 + C_2 \leq 13\%$ 。造粒过程加入的粘结剂用量 C_2 是造粒过程加入粘结剂的重量占前驱体总重量的百分比。

[0206] 在一些实施方式中, 在步骤 c), 造粒过程加入的粘结剂用量 C_2 与石油焦原料的挥发份含量 C_1 和前驱体的粒度一致性 U_1 之间满足 $21\% \leq (C_1 + C_2) / U_1 \times 100\% \leq 50\%$ 。这样可以进一步改善造粒程度。例如, $25\% \leq (C_1 + C_2) / U_1 \times 100\% \leq 45\%$, $25\% \leq (C_1 + C_2) / U_1 \times 100\% \leq 38\%$, $27\% \leq (C_1 + C_2) / U_1 \times 100\% \leq 38\%$, $30\% \leq (C_1 + C_2) / U_1 \times 100\% \leq 40\%$, 或 $31\% \leq (C_1 + C_2) / U_1 \times 100\% \leq 35\%$ 。

[0207] 在一些实施方式中, $0\% \leq C_2 \leq 16\%$; 例如, $1\% \leq C_2 \leq 12\%$, $2\% \leq C_2 \leq 10\%$, $4\% \leq C_2 \leq 7\%$, 或 $5\% \leq C_2 \leq 9\%$ 。

[0208] 在一些实施方式中, 为了改善第一石墨的粒度一致性 uniformity, 步骤 d) 所得人造石墨的粒度一致性 U_2 可满足 $0.22 \leq U_2 \leq 0.48$ 。可选的, $0.25 \leq U_2 \leq 0.45$, $0.26 \leq U_2 \leq 0.43$, $0.3 \leq U_2 \leq 0.4$, 或 $0.33 \leq U_2 \leq 0.38$ 。

[0209] 在一些实施方式中, 在步骤 e), 有机碳源可以选自沥青 (例如煤沥青、石油沥青)、酚醛树脂、椰壳等中的一种或几种。

[0210] 在一些实施方式中, 在步骤 e), 热处理的温度可以为 $700^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$, 例如 $1000^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 。

[0211] 在一些实施方式中, 在步骤 e), 包覆过程加入的有机碳源用量 C_3 与石油焦原料的挥发份含量 C_1 和造粒过程加入的粘结剂用量 C_2 之间满足 $10\% \leq C_1 + C_2 + C_3 \leq 25\%$; 例如, $11\% \leq C_1 + C_2 + C_3 \leq 20\%$, $12\% \leq C_1 + C_2 + C_3 \leq 18\%$, 或 $13\% \leq C_1 + C_2 + C_3 \leq 16\%$ 。包覆过程加入的有机碳源用量 C_3 与石油焦原料的挥发份含量 C_1 和造粒过程加入的粘结剂用量 C_2 之间满足上述关系, 可以改善第一石墨中二次颗粒的数量占比。

[0212] 包覆过程加入的有机碳源用量 C_3 是包覆过程加入有机碳源的重量占人造石墨总重量的百分比。在一些实施方式中, $2\% \leq C_3 \leq 8\%$, $2\% \leq C_3 \leq 5\%$, $3\% \leq C_3 \leq 5\%$, 或 $2\% \leq C_3 \leq 3\%$ 。

[0213] 在一些实施方式中, 在步骤 e), 包覆过程加入的有机碳源用量 C_3 与焦原料的挥

发份含量 C_1 、造粒过程加入的粘结剂用量 C_2 以及人造石墨的粒度一致性 U_2 之间满足 $20\% \leq (C_1+C_2+C_3) / U_2 \times 100\% \leq 56\%$ ；例如， $30\% \leq (C_1+C_2+C_3) / U_2 \times 100\% \leq 48\%$ ， $40\% \leq (C_1+C_2+C_3) / U_2 \times 100\% \leq 48\%$ 。

[0214] 在一些实施方式中，在步骤 e)，有机碳源满足 $1.2\% \leq C_3 \times \text{残炭率} \leq 2.5\%$ ；例如， $1.5\% \leq C_3 \times \text{残炭率} \leq 2.4\%$ ， $1.8\% \leq C_3 \times \text{残炭率} \leq 2.3\%$ ，或 $2\% \leq C_3 \times \text{残炭率} \leq 2.2\%$ 。

[0215] 当步骤 e) 还满足上述工艺条件时，可以进一步优化负极活性材料的粒度一致性，以及粒度比表面积和二次颗粒数量占比，从而进一步改善电池的性能。

[0216] 残炭率是有机碳源的残炭率，可采用 LP-5731 煤沥青结焦值测试仪测定。测试可参考 GB/T268《石油产品残炭测定法》、GB/T8727-2008《煤沥青类产品结焦值的测定方法》。

[0217] 第一负极活性材料中的其它负极活性材料可以通过商业途径获得或本领域已知的方法制备得到。

[0218] 除了本申请负极极片的制备方法外，本申请的二次电池的其它构造和制备方法是公知的。例如本申请的正极极片可以按如下制备方法：将正极活性材料以及可选的导电剂和粘结剂等混合后分散于溶剂（如 NMP）中，搅拌均匀后涂覆在正极集流体上，烘干、冷压后，即得到正极极片。

[0219] 在一些实施方式中，可将负极极片、正极极片、隔离膜和电解液组装形成二次电池。作为示例，可将正极极片、隔离膜、负极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，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。

[0220] 本申请的二次电池的可选技术特征也同样适用于本申请的制备方法中。

[0221] **装置**

[0222] 本申请第三方面的实施方式提供一种装置，所述装置包括本申请的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。所述二次电池、电池模块或电池包可以用作所述装置的电源，也可以用作所述装置的能量存储单元。所述装置可以但不限于移动设备（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。

[0223] 所述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。

[0224] 图 10 是作为一个示例的装置。该装置为纯电动车、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。

[0225] 作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化，可以采用二次电池作为电源。

[0226] **实施例**

[0227] 下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容，这些实施例仅仅用于阐述性说明，因为在本申请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，以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计，而且实施例中使用的所有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，以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

[0228] 以下各实施例和对比例中，第二负极活性材料所采用的人造石墨 A 及天然石墨，

- 5 第一负极活性材料中所采用的人造石墨 C 以及氧化亚硅 SiO 均可以通过商购获得，也可以通过如下方法制备获得。第一负极活性材料所采用的人造石墨 B（即，第一石墨）可以通过本文所述的方法制备获得。

[0229] （一）人造石墨 A 的制备：

- 10 [0230] 采用非针状石油生焦，粉碎得到石油焦原料；对石油焦原料进行整形、分级处理，得到前驱体；然后对前驱体在 $2800^{\circ}\text{C}\sim 3200^{\circ}\text{C}$ 下进行石墨化处理，得到人造石墨 A。

[0231] 在上述制备方法中，可选地，还可以采用粘结剂沥青对前驱体进行造粒，从而调整人造石墨 A 的颗粒形貌（例如，可以调整一次颗粒在人造石墨 A 中的数量占比）。

[0232] 在上述过程中，通过调控材料制备工艺，使得人造石墨 A 满足： $15\text{ }\mu\text{m}\leq D_{v50}\leq 17.5\text{ }\mu\text{m}$ ， $40\text{ }\mu\text{m}\leq D_{v99}\leq 55\text{ }\mu\text{m}$ ，克容量为 $353\text{ mAh/g}\sim 370\text{ mAh/g}$ 。

- 15 [0233] （二）人造石墨 B 的制备：

[0234] 采用石油焦，粉碎得到石油焦原料；对石油焦原料进行整形、分级得到前驱体；采用粘结剂沥青对前驱体进行造粒，然后对造粒产物在 $2800^{\circ}\text{C}\sim 3200^{\circ}\text{C}$ 下进行石墨化处理，得到人造石墨；再用沥青包覆人造石墨后，经炭化处理，筛分，得到人造石墨 B。

- 20 [0235] 在上述过程中，可以按照本申请前述所给制备工艺进行调控（详见表 2），使得人造石墨 B 满足： $8\text{ }\mu\text{m}\leq D_{v50}\leq 13\text{ }\mu\text{m}$ ， $D_{v99}\leq 23\text{ }\mu\text{m}$ ，克容量为 $348\text{ mAh/g}\sim 360\text{ mAh/g}$ 。

[0236] （三）人造石墨 C 的制备：

[0237] 采用非针状石油生焦或石油煅后焦原料，对原料进行粉碎、整形、分级得到前驱体，采用粘结剂沥青对前驱体进行造粒，然后对造粒产物在 $2800^{\circ}\text{C}\sim 3200^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行石墨化处理，再用沥青包覆人造石墨后，经炭化处理，筛分，得到人造石墨 C。

- 25 [0238] 在上述过程中，通过调控材料制备工艺，人造石墨 C 满足： $12\text{ }\mu\text{m}\leq D_{v50}\leq 17\text{ }\mu\text{m}$ ， $25\text{ }\mu\text{m}\leq D_{v99}\leq 45\text{ }\mu\text{m}$ ，克容量为 $350\text{ mAh/g}\sim 360\text{ mAh/g}$ 。

[0239] （四）天然石墨可购于深圳市贝特瑞新能源科技股份有限公司，天然石墨满足： $12\text{ }\mu\text{m}\leq D_{v50}\leq 19\text{ }\mu\text{m}$ ， $24\text{ }\mu\text{m}\leq D_{v99}\leq 37\text{ }\mu\text{m}$ ，克容量为 $360\text{ mAh/g}\sim 370\text{ mAh/g}$ 。

[0240] （五）氧化亚硅 SiO 可购于信越化学工业株式会社。

- 30 [0241] **实施例 1**

[0242] 负极极片的制备

- 35 [0243] 将第二负极活性材料人造石墨 A、导电剂炭黑（Super P）、粘结剂丁苯橡胶（SBR）和增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC-Na）按 96:1.5:1.5:1 的质量比在适量的溶剂去离子水中充分搅拌混合，使其形成均匀的第二负极浆料；其中，第二负极活性材料的 D_{v99}^1 为 $45.2\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0244] 将第一负极活性材料人造石墨 B、导电剂炭黑（Super P）、粘结剂丁苯橡胶（SBR）和增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC-Na）按 96:1.5:1.5:1 的质量比在适量的溶剂去离子水中充分搅拌混合，使其形成均匀的第一负极浆料；其中，第一负极活性材料的 D_{v99}^2 为 $22.9\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0245] 通过双腔涂布设备,将第二负极浆料和第一负极浆料同时挤出。第二负极浆料涂覆在负极集流体铜箔上形成第二负极膜层,第一负极浆料涂覆在第二负极膜层上形成第一负极膜层;经干燥、冷压后,得到负极极片。其中,负极膜层的面密度为 0.123 mg/cm^2 ,压实密度为 1.7 g/cm^3 ,其中第二负极膜层与第一负极膜层的厚度之比为 1:1。

5 [0246] 正极极片的制备

[0247] 将正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)、导电剂 Super P、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 97:1.5:1.5 在适量的溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中充分搅拌混合,形成均匀的正极浆料;将正极浆料涂覆于正极集流体铝箔的表面,经干燥、冷压后,得到正极极片。其中,正极膜层的面密度为 0.188 mg/cm^2 ,压实密度为 3.5 g/cm^3 。

10 [0248] 电解液的制备

[0249] 将碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二乙酯 (DEC) 体积比 4:3:3 混合,然后将 LiPF_6 均匀溶解在上述溶液中得到电解液,其中 LiPF_6 的浓度为 1 mol/L 。

[0250] 隔离膜

[0251] 采用 PE 隔离膜。

15 [0252] 二次电池的制备

[0253] 将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序堆叠并卷绕,得到电极组件;将电极组件加入外包装,加入上述电解液,经封装、静置、化成、老化等工序后得到二次电池。

[0254] **实施例 2 ~ 30 及对比例 1 ~ 6**

[0255] 制备方法与实施例 1 类似,不同的是:调控负极极片制备步骤中的相关参数,得到相应的二次电池,详见表 2 和表 3。

20 [0256] 测试部分

[0257] 1) 电池的快速充电能力测试

[0258] 25°C 下,将上述各实施例和对比例的电池以 1C (即 1h 内完全放掉理论容量的电流值) 的电流进行第一次充电和放电,具体包括:将电池以 1C 倍率恒流充电至电压 4.25V,之后恒压充电至电流 $\leq 0.05\text{C}$,静置 5min,再以 0.33C 倍率恒流放电至电压 2.8V,记录其实际容量为 C_0 。

[0259] 然后将电池依次以 1.0C₀、1.3C₀、1.5C₀、1.8C₀、2.0C₀、2.3C₀、2.5C₀、3.0C₀、恒流充电至全电池充电截止电压 4.25V 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 放电至全电池放电截止电压 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 $(60/C_{20\%SOC} + 60/C_{30\%SOC} + 60/C_{40\%SOC} + 60/C_{50\%SOC} + 60/C_{60\%SOC} + 60/C_{70\%SOC} + 60/C_{80\%SOC}) \times 10\%$ 计算得到该电池从 10%SOC 充电至 80%SOC 的充电时间 T (在电池不析锂的前提下),单位为 min。该时间越短,则电池的快速充电能力越优秀。

[0260] 2) 电池存储性能测试

[0261] 25°C 下,将实施例和对比例制备得到的二次电池以 1.0C 恒流放电至 2.8V;然后

以 1.0C 恒流充电至 4.25V，继续恒压充电至电流 $\leq 0.05C$ ，此时电池为满充状态，即 100%SOC。将满充状态的电池静置 5min 后，以 1.0C 恒流放电至 2.8V，此时的放电容量为电池 1C/1C 下的实际容量，记为 C_0 。

[0262] 然后在 25°C 下，将电池以 $1C_0$ 恒流充电至 4.25V，继续恒压充电至电流 $\leq 0.05C$ ，此时电池为满充状态。将满充状态的电池置于 60°C 的环境下存储。按照既定容量测试流程，不定期将电池取出，在 25°C 先将电池以 $1C_0$ 恒流放电至 2.8V，然后以 $1C_0$ 恒流充电至 4.25V，继续恒压充电至电流 $\leq 0.05C$ ，静置 5min 后，以 1.0C 恒流放电至 2.8V，此时的放电容量即为一个存储周期后的可逆容量，记为 C_n ；此存储周期的容量保持率为 $C_n/C_0 \times 100\%$ 。重复存储测试流程，直至容量保持率为 80% 停止测试，记录此时的存储时间（天）。

[0263] 需说明的是，每次将电池取出测试完容量后，均需将电池以 $1C_0$ 充电至 4.25V，之后恒压充电至电流 $\leq 0.05C$ ，使电池为满充状态，然后置于 60°C 下存储。

[0264] 3) 电池的循环性能测试

[0265] 25°C 下，将实施例和对比例制备得到的二次电池以 0.33C 恒流充电至充电截止电压 4.25V，之后恒压充电至电流为 0.05C，静置 5min，再以 0.33C 恒流放电至放电截止电压 2.8V，记录其初始容量为 C_0 。然后按照表 1 所述策略进行充电，0.33C 放电，记录每次循环的放电容量 C_n ，直至循环容量保持率（ $C_n/C_0 \times 100\%$ ）为 80%，记录循环圈数。循环圈数越多，则代表电池的循环寿命越高。

[0266] 表 1

电池的荷电状态 SOC	充电倍率 (C)
0 ~ 10%	0.33
10% ~ 20%	4
20% ~ 30%	3
30% ~ 40%	2.4
40% ~ 50%	2
50% ~ 60%	1.6
60% ~ 70%	1.4
70% ~ 80%	1
80% ~ 100%	0.33

[0267] 实施例 1 ~ 30 及对比例 1 ~ 6 的测试结果详见表 3。

[0268] 表 2: 人造石墨 B 的制备参数

序号	种类	石油焦原料			前驱体			造粒		石墨化	包覆	
		D _{v50} (μm)	D _{v99} (μm)	C ₁ (%)	D _{v50} (μm)	D _{v99} (μm)	C ₁ +C ₂ (%)	D _{v99} (μm)	造粒产物 D _{v99} (μm)		C ₃ ×残炭率 (%)	C ₁ +C ₂ +C ₃ (%)
实施例 1	非针状石油生焦	8.2	19.8	7.97	8.6	20.9	13.0	22.8	23.1	2.10	16.0	
实施例 2	非针状石油生焦	7.8	19.3	7.86	8.2	20.0	12.9	21.8	21.3	2.10	15.9	
实施例 3	非针状石油生焦	7.4	18.8	7.58	7.8	19.7	12.6	20.9	20.8	2.10	15.6	
实施例 4	非针状石油生焦	7.2	18.3	7.12	7.6	18.9	12.1	19.9	19.5	2.10	15.1	
实施例 5	非针状石油生焦	6.9	17.5	6.86	7.2	17.8	11.9	19.2	18.3	2.10	14.9	
实施例 6	非针状石油生焦	6.6	16.8	6.52	6.9	17.2	11.5	18.7	17.9	2.10	14.5	
实施例 7	非针状石油生焦	5.5	18.8	7.58	5.9	19.7	12.6	20.9	20.8	2.10	15.6	
实施例 8	非针状石油生焦	6.1	18.8	7.58	6.6	19.7	12.6	20.9	20.8	2.10	15.6	
实施例 9	非针状石油生焦	6.4	18.8	7.58	6.9	19.7	12.6	20.9	20.8	2.10	15.6	
实施例 10	非针状石油生焦	7.0	18.8	7.58	7.4	19.7	12.6	20.9	20.8	2.10	15.6	
实施例 11	非针状石油生焦	7.3	18.8	7.58	7.7	19.7	12.6	20.9	20.8	2.00	15.6	
实施例 18	非针状石油煅后焦	7.3	18.8	4.58	7.7	19.7	8.8	20.9	20.8	2.10	11.8	
实施例 19	非针状石油煅后焦 + 非针状石油生焦	7.3	18.8	5.54	7.7	17.9	9.8	18.6	20.1	2.20	12.8	
实施例 20	非针状石油煅后焦 + 非针状石油生焦	7.3	18.8	6.54	7.7	17.9	11.2	18.6	20.1	2.20	14.2	
实施例 21	非针状石油煅后焦 + 非针状石油生焦	7.3	18.8	7.14	7.7	18.5	12.1	19.2	20.6	2.10	15.1	
实施例 22	非针状石油生焦	7.3	18.8	7.58	7.7	18.3	14.6	22.3	23.5	1.22	17.6	

[0269] 表 3

序号	第二负极膜层（下膜层）				第一负极膜层（上膜层）				D _{v99} ¹ /D _{v99} ²	电池快速 充电能力 (min)	电池存 储性能 (天)	电池循 环性能 (圈)
	第二负极活性材料				第一负极活性材料							
	种类	D _{v99} ¹ (μm)	D _{v50} (μm)	一次颗粒 数量占比	种类	D _{v99} ² (μm)	D _{v50} (μm)	二次颗粒 数量占比				
实施例 1	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 B	22.9	12.5	90%	1.97	23.4	622	2212
实施例 2	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 B	21.1	11.9	90%	2.14	22.1	619	2231
实施例 3	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 B	20.6	11.7	90%	2.19	21.3	617	2239
实施例 4	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 B	19.2	11.4	90%	2.35	20.5	615	2247
实施例 5	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 B	18.1	11.0	90%	2.50	19.6	611	2264
实施例 6	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 B	17.6	10.4	90%	2.57	19.1	596	2301
实施例 7	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 B	20.6	8.5	90%	2.19	18.5	565	2357
实施例 8	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 B	20.6	9.3	90%	2.19	19.2	579	2323
实施例 9	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 B	20.6	10.2	90%	2.19	19.8	585	2316
实施例 10	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 B	20.6	11.1	90%	2.19	20.4	597	2269
实施例 11	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 B	20.6	11.5	90%	2.19	20.8	609	2251
实施例 12	人造石墨 A	45.2	16.5	30%	人造石墨 B	20.6	11.7	90%	2.19	18.2	526	2283
实施例 13	人造石墨 A	45.2	16.5	55%	人造石墨 B	20.6	11.7	90%	2.19	18.7	534	2271
实施例 14	人造石墨 A	45.2	16.5	65%	人造石墨 B	20.6	11.7	90%	2.19	19.1	542	2269
实施例 15	人造石墨 A	45.2	16.5	75%	人造石墨 B	20.6	11.7	90%	2.19	19.7	593	2258
实施例 16	人造石墨 A	45.2	16.5	85%	人造石墨 B	20.6	11.7	90%	2.19	20.2	612	2243
实施例 17	人造石墨 A	45.2	16.5	98%	人造石墨 B	20.6	11.7	90%	2.19	21.5	630	2220
实施例 18	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 B	20.6	11.7	55%	2.19	23.8	652	2153
实施例 19	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 B	20.6	11.7	65%	2.19	22.6	642	2189
实施例 20	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 B	20.6	11.7	75%	2.19	21.9	636	2200
实施例 21	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 B	20.6	11.7	85%	2.19	21.5	633	2221
实施例 22	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 B	20.6	11.7	95%	2.19	20.4	611	2252

[0270] 表 3 (续)

序号	第二负极膜层（下膜层）				第一负极膜层（上膜层）				D _v 99 ¹ /D _v 99 ²	电池快速充电能力 (min)	电池存储性能 (天)	电池循环性能 (圈)
	第二负极活性材料				第一负极活性材料							
	种类	D _v 99 ¹ (μm)	D _v 50 (μm)	一次颗粒数量占比	种类	D _v 99 ² (μm)	D _v 50 (μm)	二次颗粒数量占比				
实施例 23	人造石墨 A	52.3	16.9	90%	人造石墨 B	20.6	11.7	90%	2.54	23.4	631	2123
实施例 24	人造石墨 A	50.1	16.8	90%	人造石墨 B	20.6	11.7	90%	2.43	22.7	626	2156
实施例 25	人造石墨 A	48.7	16.6	90%	人造石墨 B	20.6	11.7	90%	2.36	21.6	621	2186
实施例 26	人造石墨 A	44.5	16.1	90%	人造石墨 B	20.6	11.7	90%	2.16	20.2	613	2258
实施例 27	人造石墨 A	41.6	15.9	90%	人造石墨 B	20.6	11.7	90%	2.02	19.7	605	2286
实施例 28	60%人造石墨 A + 40%天然石墨	42.2	17.3	90%	人造石墨 B	20.6	11.7	90%	2.05	18.5	513	1846
实施例 29	80%人造石墨 A + 20%天然石墨	43.1	16.7	90%	人造石墨 B	20.6	11.7	90%	2.09	18.2	539	1733
实施例 30	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	95%人造石墨 B+5%氧化亚硅 SiO ₂	19.9	11.4	90%	2.27	20.6	521	1621
对比例 1	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 C	35.2	11.7	90%	1.28	35.2	612	2054
对比例 2	60%人造石墨 A + 40%天然石墨	42.2	17.3	90%	人造石墨 C	35.2	11.7	90%	1.20	28.3	522	1554
对比例 3	80%人造石墨 A + 20%天然石墨	43.1	16.7	90%	人造石墨 C	35.2	11.7	90%	1.22	29.8	546	1623
对比例 4	人造石墨 A	45.2	16.5	90%	人造石墨 C	37.5	16.5	90%	1.21	36.2	636	1989
对比例 5	60%人造石墨 A + 40%天然石墨	42.2	17.3	90%	人造石墨 C	37.5	16.5	90%	1.13	33.9	557	1533
对比例 6	80%人造石墨 A + 20%天然石墨	43.1	16.7	90%	人造石墨 C	37.5	16.5	90%	1.15	34.7	574	1496

[0271] 由表 3 的结果可知，本申请实施例的二次电池通过采用多膜层结构的负极极片，并且使位于上层的第一负极膜层包含第一负极活性材料，且满足第一负极活性材料包括第一石墨，且第一负极活性材料的 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ ，由此使得电池在高 SOC 态可进行大倍率充电，从而显著提升快速充电能力。另外，电池还能兼顾更高的循环性能和较高的存储性能。

[0272] 对比例 1~6 的电池不满足上述条件，其快速充电能力较差，循环寿命较短，还不利于存储性能的提升。

[0273] 以上所述，仅为本申请的具体实施方式，但本申请的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内，可轻易想到各种等效的修改或替换，这些修改或替换都应涵盖在本申请的保护范围之内。因此，本申请的保护范围应以权利要求的保护范围为准。

权 利 要 求 书

1. 一种二次电池，包括负极极片（10），所述负极极片（10）包括负极集流体（101）及负极膜层，所述负极膜层包括第一负极膜层（102）和第二负极膜层（103），所述
5 第二负极膜层（103）位于所述负极集流体（101）和所述第一负极膜层（102）之间；
所述第一负极膜层（102）包括第一负极活性材料；所述第一负极活性材料包括第一石墨，所述第一石墨为人造石墨，且所述第一负极活性材料的体积粒径分布 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 。
- 10 2. 根据权利要求1所述的二次电池，其中，所述第一负极活性材料满足 $17 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ ；可选的， $18 \mu\text{m} \leq D_{v99} \leq 21 \mu\text{m}$ 。
3. 根据权利要求1~2任一项所述的二次电池，其中，所述第一负极活性材料满足 $8 \mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 13 \mu\text{m}$ ；可选的， $9 \mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 12 \mu\text{m}$ 。
4. 根据权利要求1~3任一项所述的二次电池，其中，所述第一负极活性材料的粒度一致性 Uniformity 为 $0.28 \sim 0.4$ ，可选的为 $0.30 \sim 0.36$ 。
- 15 5. 根据权利要求1~4任一项所述的二次电池，其中，所述第一石墨中包括二次颗粒；可选的，所述二次颗粒在所述第一石墨中的数量占比 $\geq 50\%$ ；可选的，所述二次颗粒在所述第一石墨中的数量占比为 $80\% \sim 100\%$ 。
6. 根据权利要求1~5任一项所述的二次电池，其中，所述第一负极活性材料的粒度比表面积为 $0.45 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.65 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选的为 $0.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.63 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
- 20 7. 根据权利要求1~6任一项所述的二次电池，其中，所述第一负极活性材料满足： $0.6 \leq (D_{v90}-D_{v10})/D_{v50} \leq 1.8$ ；可选的， $0.8 \leq (D_{v90}-D_{v10})/D_{v50} \leq 1.4$ 。
8. 根据权利要求1~7任一项所述的二次电池，其中，所述第一负极活性材料的体积粒径分布 D_{v10} 为 $5 \mu\text{m} \sim 9 \mu\text{m}$ ，可选的为 $6 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ ；或，
25 所述第一负极活性材料的体积粒径分布 D_{v90} 为 $14 \mu\text{m} \sim 21 \mu\text{m}$ ，可选的为 $16 \mu\text{m} \sim 18 \mu\text{m}$ 。
9. 根据权利要求1~8任一项所述的二次电池，其中，所述第一负极活性材料还满足下述（1）~（5）中的一个或几个：
 - （1）所述第一负极活性材料的粉体 OI 值为 $2.0 \sim 4.0$ ，可选的为 $2.3 \sim 3.6$ ；
 - 30 （2）所述第一负极活性材料的振实密度为 $0.85 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，可选地为 $0.9 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ ；
 - （3）所述第一负极活性材料在 2kN 压力下的粉体压实密度为 $1.55 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.70 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，可选地为 $1.58 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.68 \text{ g}/\text{cm}^3$ ；
 - （4）所述第一负极活性材料的比表面积（SSA）为 $0.8 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选的为
35 $0.9 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ；
 - （5）所述第一负极活性材料的克容量为 $345 \text{ mAh}/\text{g} \sim 360 \text{ mAh}/\text{g}$ ，可选的为 $350 \text{ mAh}/\text{g} \sim 358 \text{ mAh}/\text{g}$ 。
10. 根据权利要求1~9任一项所述的二次电池，其中，所述第一石墨的至少一部分表面具有无定形碳包覆层。

11. 根据权利要求 1~10 任一项所述的二次电池, 其中, 所述第一石墨在所述第一负极活性材料中的质量占比 $\geq 80\%$; 可选的, 所述第一石墨在所述第一负极活性材料中的质量占比为 $90\% \sim 100\%$ 。
12. 根据权利要求 1~11 任一项所述的二次电池, 其中, 所述第二负极膜层 (103) 包括第二负极活性材料, 所述第二负极活性材料包括第二石墨, 所述第二石墨包括人造石墨、天然石墨中的一种或几种。
13. 根据权利要求 12 所述的二次电池, 其中, 所述第二石墨中人造石墨的质量占比 $\geq 50\%$; 可选的, 所述第二石墨中人造石墨的质量占比为 $60\% \sim 100\%$ 。
14. 根据权利要求 12~13 任一项所述的二次电池, 其中, 所述第二负极活性材料的体积粒径分布 D_{v99} 大于所述第一负极活性材料的体积粒径分布 D_{v99} ; 可选的, 所述第二负极活性材料的体积粒径分布 D_{v99} 与所述第一负极活性材料的体积粒径分布 D_{v99} 之比为 $2.0 \sim 2.6$, 可选的为 $2.1 \sim 2.4$ 。
15. 根据权利要求 12~14 任一项所述的二次电池, 其中, 所述第二负极活性材料的体积平均粒径 D_{v50} 为 $15\mu\text{m} \sim 21\mu\text{m}$, 可选的为 $16.5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。
16. 根据权利要求 12~15 任一项所述的二次电池, 其中, 所述第二负极活性材料的粒度一致性 Uniformity 为 $0.3 \sim 0.55$, 可选的为 $0.4 \sim 0.5$ 。
17. 根据权利要求 12~16 任一项所述的二次电池, 其中, 所述第二石墨中包括一次颗粒; 可选的, 所述一次颗粒在所述第二石墨中的数量占比 $\geq 50\%$; 可选的, 所述一次颗粒在所述第二石墨中的数量占比为 $60\% \sim 100\%$ 。
18. 根据权利要求 12~17 任一项所述的二次电池, 其中, 所述第二负极活性材料的粒度比表面积为 $0.35 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.55 \text{ m}^2/\text{g}$, 可选的为 $0.38 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
19. 根据权利要求 12~18 任一项所述的二次电池, 其中, 所述第二负极活性材料还满足下述 (1) ~ (8) 中的一个或几个:
- (1) 所述第二负极活性材料满足: $0.9 \leq (D_{v90}-D_{v10})/D_{v50} \leq 1.6$; 可选的, $1.0 \leq (D_{v90}-D_{v10})/D_{v50} \leq 1.4$;
- (2) 所述第二负极活性材料的体积粒径分布 D_{v10} 为 $5\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$, 可选的为 $7\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$;
- (3) 所述第二负极活性材料的体积粒径分布 D_{v90} 为 $24\mu\text{m} \sim 38\mu\text{m}$, 可选的为 $26\mu\text{m} \sim 33\mu\text{m}$;
- (4) 所述第二负极活性材料的粉体 OI 值 ≤ 14 , 可选的为 $6 \sim 11$;
- (5) 所述第二负极活性材料的振实密度为 $0.8 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$, 可选地为 $0.9 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.1 \text{ g}/\text{cm}^3$;
- (6) 所述第二负极活性材料在 2kN 压力下的粉体压实密度为 $1.70 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.85 \text{ g}/\text{cm}^3$, 可选地为 $1.75 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.82 \text{ g}/\text{cm}^3$;
- (7) 所述第二负极活性材料的比表面积 (SSA) 为 $1.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$, 可选的为 $1.3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1.8 \text{ m}^2/\text{g}$;
- (8) 所述第二负极活性材料的克容量为 $353 \text{ mAh}/\text{g} \sim 370 \text{ mAh}/\text{g}$, 可选的为 $359 \text{ mAh}/\text{g} \sim 367 \text{ mAh}/\text{g}$ 。
20. 根据权利要求 1~19 任一项所述的二次电池, 其中, 所述负极膜层还满足下述 (1) ~

(3) 中的一个或几个:

(1) 所述负极膜层的面密度为 $0.117 \text{ mg/mm}^2 \sim 0.130 \text{ mg/mm}^2$, 可选的为 $0.120 \text{ mg/mm}^2 \sim 0.127 \text{ mg/mm}^2$;

(2) 所述负极膜层的压实密度为 $1.65 \text{ g/cm}^3 \sim 1.75 \text{ g/cm}^3$, 可选的为 $1.66 \text{ g/cm}^3 \sim 1.70 \text{ g/cm}^3$;

(3) 所述第二负极膜层 (103) 与所述第一负极膜层 (102) 的厚度比为 $0.7:1 \sim 2.3:1$, 可选的为 $0.7:1 \sim 1.0:1$, 再可选的为 $1.1:1 \sim 2.3:1$ 。

21. 根据权利要求 12~20 任一项所述的二次电池, 其中, 所述第一负极活性材料或所述第二负极活性材料中还包括硅基材料、锡基材料、软碳、硬碳、钛酸锂中的一种或几种。

22. 根据权利要求 1~21 任一项所述的二次电池, 其中, 所述二次电池包括正极极片, 所述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上且包括正极活性材料的正极膜层, 所述正极活性材料包括锂过渡金属氧化物、橄榄石结构的含锂磷酸盐及其各自改性化合物中的一种或几种;

可选的, 所述正极活性材料包括式 1 所示的锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种,

$\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_e\text{A}_f$ 式 1,

所述式 1 中, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.5 \leq b < 1$, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $1 \leq e \leq 2$, $0 \leq f \leq 1$, M 选自 Mn、Al、Zr、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti 及 B 中的一种或几种, A 选自 N、F、S 及 Cl 中的一种或几种。

23. 一种二次电池的制备方法, 至少包括如下步骤:

在负极集流体的至少一侧形成第二负极膜层, 所述第二负极膜层包括第二负极活性材料;

在所述第二负极膜层的表面上形成第一负极膜层, 所述第一负极膜层包括第一负极活性材料;

其中, 所述第一负极活性材料包括第一石墨, 所述第一石墨为人造石墨, 且所述第一负极活性材料的体积粒径分布 $D_{v99} \leq 23 \mu\text{m}$ 。

24. 一种电池模块, 包括根据权利要求 1~22 任一项所述的二次电池、或根据权利要求 23 所述的方法制备的二次电池。

25. 一种电池包, 包括根据权利要求 1~22 任一项所述的二次电池、根据权利要求 23 所述的方法制备的二次电池、或根据权利要求 24 所述的电池模块。

26. 一种装置, 包括根据权利要求 1~22 任一项所述的二次电池、根据权利要求 23 所述的方法制备的二次电池、根据权利要求 24 所述的电池模块、或根据权利要求 25 所述的电池包中的至少一种。

1/3

5

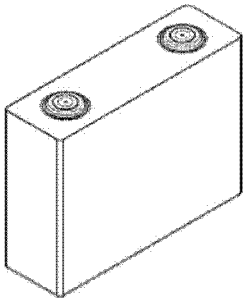


图 1

5

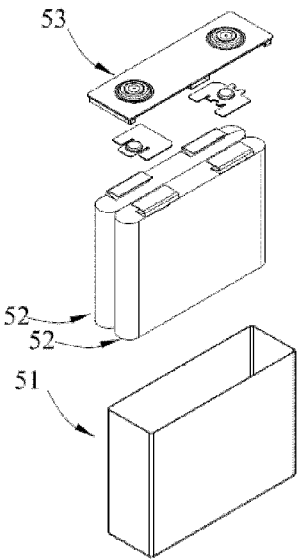


图 2

10

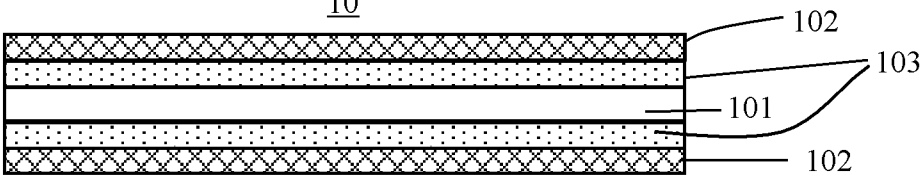


图 3

2/3

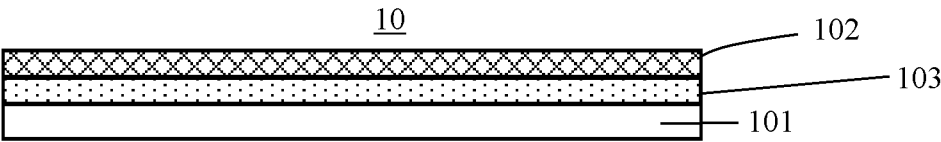


图 4

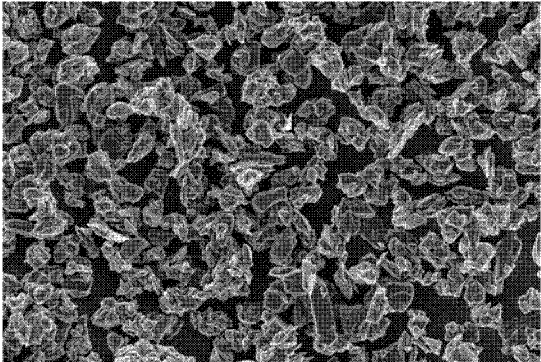


图 5

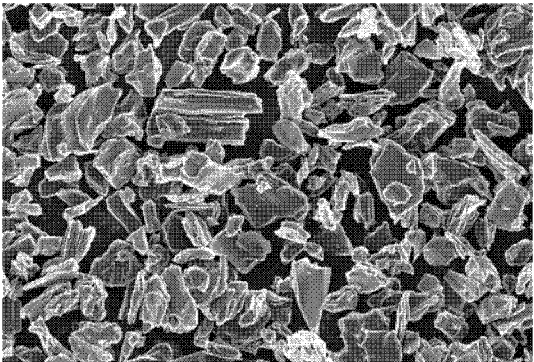


图 6

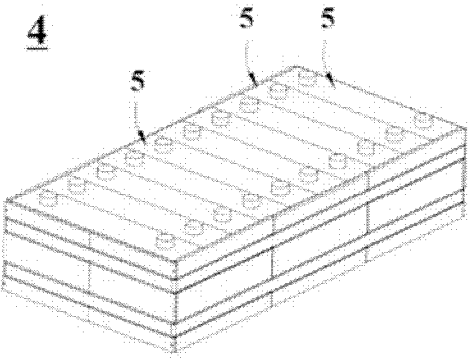


图 7

3/3

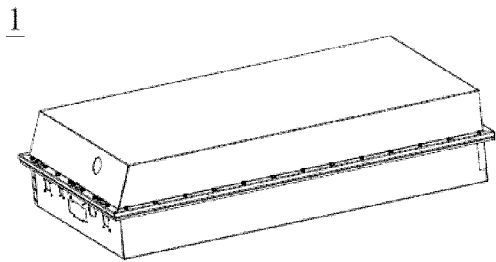


图 8

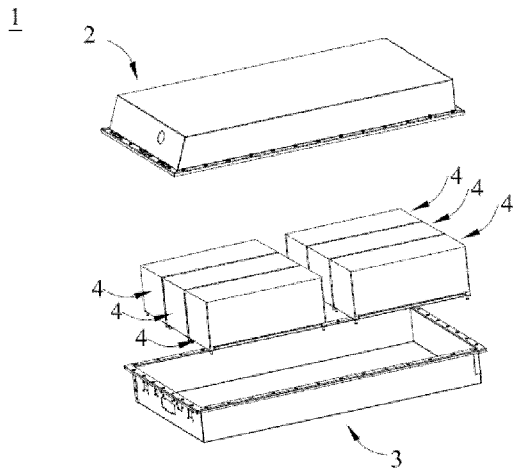


图 9

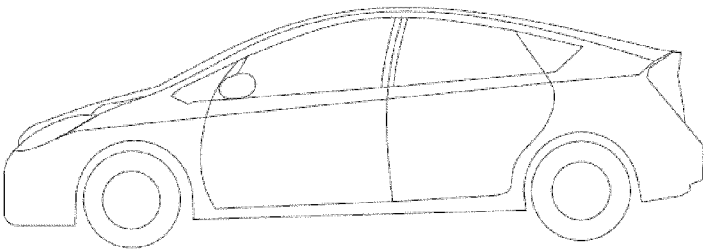


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/121255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/133(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: 电池, 石墨, 二, 两, 多, 膜层, 膜片, 活性物质层, 涂覆层, 涂层, 合剂层, 体积, 粒度, 粒径, 一次粒子, 一次颗粒, batter+, cell?, graphite?, two, double, multi+, layer?, volume, diameter?, grain?, particle?, size, primary

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 110867560 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 06 March 2020 (2020-03-06) description, paragraphs 10-29	1-26
Y	CN 111129502 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 May 2020 (2020-05-08) description, paragraphs 15-44	1-26
Y	WO 2011109815 A1 (A123 SYSTEMS, INC. et al.) 09 September 2011 (2011-09-09) description paragraphs 74-131	1-26
Y	CN 109841831 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 04 June 2019 (2019-06-04) description, paragraphs 4-25	1-26
Y	CN 110870115 A (LG CHEMICAL LTD.) 06 March 2020 (2020-03-06) description paragraphs 17-75	4, 5, 7-9, 16, 17, 19
A	CN 108807847 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 13 November 2018 (2018-11-13) entire document	1-26
A	CN 111600066 A (TIANJIN EV ENERGIES CO., LTD.) 28 August 2020 (2020-08-28) entire document	1-26



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

15 June 2021

Date of mailing of the international search report

30 June 2021

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

International application No.

PCT/CN2020/121255

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111668452 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 15 September 2020 (2020-09-15) entire document	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/121255

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110867560	A	06 March 2020	WO	2020042571	A1	05 March 2020
CN	111129502	A	08 May 2020	EP	3796427	A1	24 March 2021
				WO	2020088232	A1	07 May 2020
WO	2011109815	A1	09 September 2011	US	2012328942	A1	27 December 2012
CN	109841831	A	04 June 2019	WO	2020187106	A1	24 September 2020
				CN	109841831	B	25 December 2020
CN	110870115	A	06 March 2020	KR	102165885	B1	14 October 2020
				US	2020295351	A1	17 September 2020
				EP	3641034	A1	22 April 2020
				KR	20190062319	A	05 June 2019
				EP	3641034	A4	19 August 2020
				WO	2019107936	A1	06 June 2019
CN	108807847	A	13 November 2018	CN	110010851	A	12 July 2019
				EP	3561913	A1	30 October 2019
				US	2019334172	A1	31 October 2019
				CN	110010851	B	28 August 2020
				CN	109994706	A	09 July 2019
				CN	109994706	B	28 August 2020
				CN	108807847	B	07 May 2019
CN	111600066	A	28 August 2020	None			
CN	111668452	A	15 September 2020	WO	2020177760	A1	10 September 2020

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/121255

A. 主题的分类 H01M 4/133 (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: 电池, 石墨, 二, 两, 多, 膜层, 膜片, 活性物质层, 涂覆层, 涂层, 合剂层, 体积, 粒度, 粒径, 一次粒子, 一次颗粒, batter+, cell?, graphite?, two, double, multi+, layer?, volume, diameter?, grain?, particle?, size, primary																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110867560 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年 3月 6日 (2020 - 03 - 06) 说明书第10-29段</td> <td>1-26</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111129502 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年 5月 8日 (2020 - 05 - 08) 说明书第15-44段</td> <td>1-26</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2011109815 A1 (A123 SYSTEMS, INC. 等) 2011年 9月 9日 (2011 - 09 - 09) 说明书第74-131段</td> <td>1-26</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 109841831 A (宁德新能源科技有限公司) 2019年 6月 4日 (2019 - 06 - 04) 说明书第4-25段</td> <td>1-26</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110870115 A (株式会社LG化学) 2020年 3月 6日 (2020 - 03 - 06) 说明书第17-75段</td> <td>4、5、7-9、16、17、19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108807847 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2018年 11月 13日 (2018 - 11 - 13) 全文</td> <td>1-26</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 110867560 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年 3月 6日 (2020 - 03 - 06) 说明书第10-29段	1-26	Y	CN 111129502 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年 5月 8日 (2020 - 05 - 08) 说明书第15-44段	1-26	Y	WO 2011109815 A1 (A123 SYSTEMS, INC. 等) 2011年 9月 9日 (2011 - 09 - 09) 说明书第74-131段	1-26	Y	CN 109841831 A (宁德新能源科技有限公司) 2019年 6月 4日 (2019 - 06 - 04) 说明书第4-25段	1-26	Y	CN 110870115 A (株式会社LG化学) 2020年 3月 6日 (2020 - 03 - 06) 说明书第17-75段	4、5、7-9、16、17、19	A	CN 108807847 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2018年 11月 13日 (2018 - 11 - 13) 全文	1-26
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
Y	CN 110867560 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年 3月 6日 (2020 - 03 - 06) 说明书第10-29段	1-26																					
Y	CN 111129502 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年 5月 8日 (2020 - 05 - 08) 说明书第15-44段	1-26																					
Y	WO 2011109815 A1 (A123 SYSTEMS, INC. 等) 2011年 9月 9日 (2011 - 09 - 09) 说明书第74-131段	1-26																					
Y	CN 109841831 A (宁德新能源科技有限公司) 2019年 6月 4日 (2019 - 06 - 04) 说明书第4-25段	1-26																					
Y	CN 110870115 A (株式会社LG化学) 2020年 3月 6日 (2020 - 03 - 06) 说明书第17-75段	4、5、7-9、16、17、19																					
A	CN 108807847 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2018年 11月 13日 (2018 - 11 - 13) 全文	1-26																					
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 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																			
* 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 2021年 6月 15日		国际检索报告邮寄日期 2021年 6月 30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 郭翠霞 电话号码 86-(10)-53961288																					

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
A	CN 111600066 A (天津市捷威动力工业有限公司) 2020年 8月 28日 (2020 - 08 - 28) 全文	1-26
A	CN 111668452 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年 9月 15日 (2020 - 09 - 15) 全文	1-26

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/121255

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	110867560	A	2020年 3月 6日	WO	2020042571	A1	2020年 3月 5日
CN	111129502	A	2020年 5月 8日	EP	3796427	A1	2021年 3月 24日
				WO	2020088232	A1	2020年 5月 7日
WO	2011109815	A1	2011年 9月 9日	US	2012328942	A1	2012年 12月 27日
CN	109841831	A	2019年 6月 4日	WO	2020187106	A1	2020年 9月 24日
				CN	109841831	B	2020年 12月 25日
CN	110870115	A	2020年 3月 6日	KR	102165885	B1	2020年 10月 14日
				US	2020295351	A1	2020年 9月 17日
				EP	3641034	A1	2020年 4月 22日
				KR	20190062319	A	2019年 6月 5日
				EP	3641034	A4	2020年 8月 19日
				WO	2019107936	A1	2019年 6月 6日
CN	108807847	A	2018年 11月 13日	CN	110010851	A	2019年 7月 12日
				EP	3561913	A1	2019年 10月 30日
				US	2019334172	A1	2019年 10月 31日
				CN	110010851	B	2020年 8月 28日
				CN	109994706	A	2019年 7月 9日
				CN	109994706	B	2020年 8月 28日
				CN	108807847	B	2019年 5月 7日
CN	111600066	A	2020年 8月 28日	无			
CN	111668452	A	2020年 9月 15日	WO	2020177760	A1	2020年 9月 10日