(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
2021 年 9 月 30 日 (30.09.2021)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2021/190650 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/133* (2010.01)
H01M 4/1393 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/083463

(22) 国际申请日: 2021 年 3 月 27 日 (27.03.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
PCT/CN2020/081700
2020年3月27日 (27.03.2020) CN

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED**) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 马建军(**MA, Jianjun**); 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)。 沈睿(**SHEN, Rui**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (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,

(54) **Title:** SECONDARY BATTERY, BATTERY MODULE COMPRISING SAME, BATTERY PACK, AND DEVICE

(54) 发明名称: 二次电池、含有该二次电池的电池模块、电池包及装置

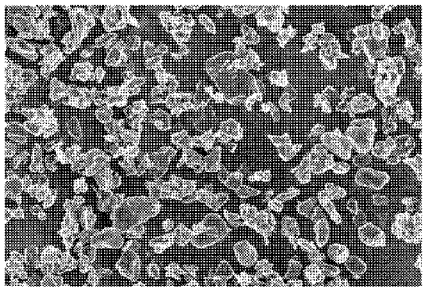

图 2-2

(57) **Abstract:** Disclosed are a secondary battery, a battery module comprising same, a battery pack, and a device. The secondary battery comprises a positive electrode active material and a negative electrode active material, wherein the positive active material comprises one or more of layered lithium transition metal oxides and modified compounds thereof, and the negative electrode active material comprises a first material and a second material, wherein the first material comprises artificial graphite; and the second material comprises natural graphite. The artificial graphite comprises both primary particles and secondary particles, and the numerical proportion S of the secondary particles in the negative electrode active material satisfies: $10\% \leq S \leq 50\%$. The positive and negative electrodes of the secondary battery comprise specific positive and negative active materials, such that the secondary battery can have an improved dynamic property, while also having a better high-temperature cycle property and a better safety property.

(57) 摘要: 本申请公开了一种二次电池、含有该二次电池的电池模块、电池包及装置。二次电池，包括正极活性材料和负极活性材料，正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种，负极活性材料包括第一材料和第二材料，第一材料包括人造石墨，第二材料包括天然石墨；人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒，且二次颗粒在负极活性材料中的数量占比S满足：$10\% \leqslant S \leqslant 50\%$。所述二次电池的正负极包括特定的正负极活性材料，使得二次电池可以在提高动力学性能的同时，兼顾较好的高温循环性能及安全性能。

WO 2021/190650 A1

[见续页]

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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

二次电池、含有该二次电池的电池模块、电池包及装置

相关申请的交叉引用

本申请要求享有于 2020 年 03 月 27 日提交的名称为“二次电池和含有该二次电池的装置”的国际专利申请 PCT/CN2020/081700 的优先权，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

本申请属于二次电池技术领域，具体涉及一种二次电池、含有该二次电池的电池模块、电池包及装置。

背景技术

二次电池具有工作性能可靠，以及无污染、无记忆效应等优点，因而被广泛应用。例如，随着环境保护问题日益受到重视，新能源汽车日益普及，动力型二次电池的需求将呈现爆发式增长。然而，随着二次电池的应用范围越来越广泛，对二次电池的性能也提出了严峻挑战。为了提高用户体验，二次电池需要同时兼顾动力学性能、循环寿命等各种性能。然而，在现有技术中面临的问题是：在提高电池动力学性能的同时，往往难以兼顾电池的高温循环性能。

发明内容

本申请是鉴于上述技术问题而研发的，其目的在于提供一种二次电池，该二次电池可以在提高动力学性能的同时，兼顾较好的高温循环性能及安全性能。

为了实现上述目的，本申请的第一方面提供一种二次电池，其包括正极极片和负极极片，所述正极极片包括正极集流体以及设置在所述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片，所述正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种；所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜片，所述负极活性材料包括第一材料和第二材料，所述第一材料包括人造石墨，所述第二材料包括天然石墨；所述人造石墨

同时包含一次颗粒和二次颗粒，且所述二次颗粒在所述负极活性材料中的数量占比 S 满足：10%≤S≤50%。

本申请的发明人通过锐意研究发现：在正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种的情况下，当二次电池的负极膜片的负极活性材料同时包括人造石墨和天然石墨，人造石墨同时包含一次颗粒和二次颗粒，并且将二次颗粒在负极活性材料中的数量占比 S 设定为特定的范围时，该二次电池可以在提高动力学性能的同时，兼顾较好的高温循环性能。

在任意实施例中，负极活性材料中二次颗粒的数量占比 S 可选地满足：10%≤S≤30%，更可选为 15%≤S≤30%。通过将负极活性材料中二次颗粒的数量占比 S 设定为上述范围，能够进一步改善电池的动力学性能和高温循环性能。

在任意实施例中，负极活性材料的体积平均粒径 D_v50≤14.0μm；可选地，负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 为 8.0μm-12.0μm；可选地，负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 为 12.0μm-14.0μm。当负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 在上述范围内时，可以进一步改善电池的安全性能。

为了使负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 在上述范围内，人造石墨的体积平均粒径 D_v50 可以为 10.0μm-14.5μm，可选为 11.0μm-13.5μm；和/或，天然石墨的体积平均粒径 D_v50 可以为 7.0μm-14.0μm，可选为 7.0μm-13.0μm。

在任意实施例中，负极活性材料的体积分布粒径 D_v90 可以为 16.0μm-25.0μm，可选为 20.0μm-25.0μm。当负极活性材料的体积平均粒径 D_v90 在上述范围内时，可以使电池同时兼顾较好的动力学性能、高温循环性能和安全性能。

为了使负极活性材料的体积分布粒径 D_v90 在上述范围内，人造石墨的体积分布粒径 D_v90 可以为 23.0μm-30.0μm，可选为 25.0μm-29.0μm；和/或，天然石墨的体积分布粒径 D_v90 可以为 15.0μm-23.0μm，可选为 18.0μm-21.0μm。

在任意实施例中，负极活性材料的体积分布粒径 D_v99 可以为 25.0μm-37.0μm，可选为 33.0μm-36.5μm。当负极活性材料的体积平均粒径 D_v99 在上述范围内时，可以使电池同时兼顾较好的动力学性能、高温循环性能和安全性能。

为了使负极活性材料的体积分布粒径 D_v99 在上述范围内，人造石墨的体积分布粒径 D_v99 可以为 30.0μm-45.0μm，可选为 32.0μm-43.0μm；和/或，天然石墨的体积分布粒径 D_v99 可以为 21.0μm-35.0μm，可选为 25.0μm-30.0μm。

在任意实施例中，负极活性材料的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$可以为1.30-1.55，可选为1.35-1.50。当负极活性材料的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$在上述范围内时，可以使电池同时兼顾较好的动力学性能、高温循环性能和安全性能。

为了使负极活性材料的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$在上述范围内，人造石墨的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$可以为1.25-1.95，可选为1.35-1.80；和/或，天然石墨的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$可以为0.88-1.28，可选为0.98-1.18。

在任意实施例中，二次颗粒在人造石墨中的数量占比可以为25%-60%，可选为30%-50%。当二次颗粒在人造石墨中的数量占比在上述范围内时，可以进一步降低极片膨胀率。

在任意实施例中，负极活性材料的振实密度可以满足≥1.10g/cm^3，可选为1.10g/cm^3-1.15g/cm^3。当负极活性材料的振实密度在上述范围内时，可以进一步提高电池的能量密度和动力学性能。

在任意实施例中，人造石墨的振实密度可以为0.90g/cm^3-1.20g/cm^3，可选为1.15g/cm^3-1.15g/cm^3；和/或，天然石墨的振实密度可以为0.90g/cm^3-1.18g/cm^3，可选为0.93g/cm^3-1.13g/cm^3。

在任意实施例中，负极活性材料的石墨化度可以为92%-96%，可选为93%-95%。通过负极活性材料的石墨化度在上述范围内时，可以进一步提高电池的能量密度且降低极片膨胀率。

为了使负极活性材料的石墨化度在上述范围内，人造石墨的石墨化度可以为90%-95%，可选为93%-95%；和/或，天然石墨的石墨化度可以为95%-98%，可选为95%-97%。

在任意实施例中，天然石墨的表面具有包覆层。通过在天然石墨的表面形成包覆层，可以降低其表面活性，从而进一步改善电池的高温循环性能。

在任意实施例中，天然石墨在负极活性材料中的质量占比可以满足≤30%，可选为15%~25%。当天然石墨在负极活性材料中的质量占比在上述范围内，能够使电池在具有较高能量密度的同时，明显减少电池循环过程中的副反应，从而进一步提高电池的高温循环性能和安全性能。

在任意实施例中，负极膜片的压实密度可以为1.60g/cm^3-1.80g/cm^3，可选为1.65g/cm^3-1.75g/cm^3。当负极膜片的压实密度在上述范围内时，可以进一步改善电池的

动力学性能和能量密度。

在任意实施例中，负极膜片的面密度可以为 10.0mg/cm^2-13.0mg/cm^2，可选为 10.5mg/cm^2-11.5mg/cm^2。当负极膜片的面密度在上述范围内时，可以进一步改善电池的动力学性能和电池的循环性能。

在任意实施例中，负极膜片的内聚力 F 可以满足：220N/m≤F≤300N/m，可选地，240N/m≤F≤260N/m。当负极膜片的内聚力在上述范围内时，能够使负极膜片具有较高的活性离子和电子传输性能，同时能够减小极片循环膨胀率，还能减少负极膜片中粘结剂的加入量。

在任意实施例中，正极活性材料可以包括通式为 $Li_aNi_bCo_cM_dM'_eO_fA_g$ 的层状锂过渡金属氧化物，其中，0.8≤a≤1.2，0.6≤b＜1，0＜c＜1，0＜d＜1，0≤e≤0.1，1≤f≤2，0≤g≤1；M 为选自 Mn 及 Al 中的一种或几种；M'为选自 Zr、Mn、Al、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti 及 B 中的一种或几种；A 为选自 N、F、S 及 Cl 中的一种或几种；可选地，0.65≤b＜1。当正极活性材料采用上述材料时，对电池的安全性能改善效果更加显著。

另外，本申请的第二方面提供一种二次电池的制备方法，该制备方法用于制备上述任意实施例的二次电池，包括以下的步骤：

（1）以非针状石油焦为原料，将原料粉碎并去除细粉；将原料置于反应釜中进行加热，并经过整形且去除细粉，得到中间品 1；将中间品 1 经过高温石墨化，得到中间品 2；将中间品 2 在混合机中进行混合，筛分后得到人造石墨 A；

（2）以生针状石油焦为原料，将原料粉碎并去除细粉；经过高温石墨化并筛分得到人造石墨 B；

（3）将所述人造石墨 A 和所述人造石墨 B 混合得到人造石墨；

（4）选取鳞片石墨原料，将原料破碎、球化处理，得到的中间体 1；对中间体 1 进行化学提纯，得到中间体 2；将中间体 2 进行烘干，与沥青混合后进行碳化处理，筛分后得到天然石墨；

（5）将所述人造石墨和所述天然石墨混合，得到负极活性材料；所述负极活性材料包括人造石墨和天然石墨；所述人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒，且所述二次颗粒在所述负极活性材料中的数量占比 S 满足：10%≤ S ≤50%。

本申请的第三方面提供一种电池模块，其包括根据本申请第一方面的二次电池或

采用本申请第二方面的制备方法得到的二次电池。

本申请第四方面提供一种电池包，其包括根据本申请第三方面的电池模块。

本申请第五方面提供一种装置，其包括本申请第一方面的二次电池、采用本申请第二方面的方法制备的二次电池、本申请第三方面的电池模块、或本申请第四方面的电池包中的至少一种。

由此，本申请的电池模块、电池包以及装置至少具有与上述二次电池相同的优势。

附图说明

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例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据附图获得其他的附图。

图 1-1 是本申请的人造石墨的一实施方式的离子抛光断面形貌（CP）图。

图 1-2 是本申请的天然石墨的一实施方式的离子抛光断面形貌（CP）图。

图 2-1 是本申请的负极膜片中负极活性材料的一实施方式的扫描电子显微镜（SEM）图。

图 2-2 是本申请的负极膜片中负极活性材料的另一实施方式的扫描电子显微镜（SEM）图。

图 3 是二次电池的一实施方式的示意图。

图 4 是图 3 的分解图。

图 5 是电池模块的一实施方式的示意图。

图 6 是电池包的一实施方式的示意图。

图 7 是图 6 的分解图。

图 8 是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

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。

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。

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。

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。

二次电池

本申请的第一方面提供一种二次电池。

二次电池通常包括正极极片、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，其可以对电子绝缘，防止内部发生短路，同时使得活性离子能够透过并在正负极之间移动。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。

[负极极片]

本申请的负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜片。所述负极膜片包括负极活性材料。所述负极活性材料包括第一材料和第二材料，所述第一材料包括人造石墨，所述第二材料包括天然石墨。所述人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒，且所述二次颗粒在所述负极活性材料中的数量占比 S 满足：$10\%\leqslant S\leqslant 50\%$。

在一些实施例中，二次颗粒在所述负极活性材料中的数量占比 S 可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：10%、13%、15%、17%、20%、23%、25%、30%、33%、35%、40%、42%、45%、48%、50%。例如，S 可以满足：

15%≤S≤50%、20%≤S≤48%、25%≤S≤50%、30%≤S≤50%、10%≤S≤30%、15%≤S≤30%、20%≤S≤45%。

本申请的发明人经锐意研究发现，当负极膜片的负极活性材料同时包括人造石墨和天然石墨，人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒，且二次颗粒在所述负极活性材料中的数量占比在特定范围内时，能使负极极片在充放电过程中的循环膨胀减小，同时还具有较高的可逆容量和较高的活性离子传输性能，从而有效提高二次电池的高温循环性能和动力学性能。

发明人研究发现，当 S 低于 10%时，极片中活性物质颗粒之间主要以点接触为主，活性物质颗粒之间的内聚力相对较低，在电池的循环过程中活性物质颗粒之间容易出现分离，从而失去电接触，导致负极的电位下降，从而影响电池的高温循环性能。当 S 超过 50%时，会造成活性物质颗粒与集流体的接触面积不足，在电池循环过程中容易出现膜片与集流体分离的情况，影响电子传输路径，导致容量快速衰减，从而影响高温循环性能；且当 S 超过 50%时，活性物质颗粒中嵌锂电位较多，在高温的条件下会加剧副反应的发生，增大电池的极化，增加副产物的堆积，极片出现局部析锂现象，从而影响动力学性能。

需要说明的是，负极活性材料中的一次颗粒和二次颗粒均为本领域公知的含义。其中，一次颗粒是指非团聚态的颗粒。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（SEM）图进行区分。

二次颗粒在负极活性材料中的数量占比 S 是指：在负极膜片中任取一个测试样品，在该测试样品中任取多个测试区域，采用扫描电子显微镜 SEM 获取多个测试区域的图像，统计各个 SEM 图像中二次颗粒形貌的负极活性材料颗粒个数占负极活性材料颗粒总个数的占比，多个统计结果的平均值即为二次颗粒在负极活性材料中的数量占比。

人造石墨一般是指经过石墨化高温处理得到的石墨材料，其石墨化晶化程度通常较高。通常情况下，人造石墨的晶格结构趋于长程有序的层状排布，可以通过透射电子显微镜（TEM）观察其晶格排布。

天然石墨一般是指自然界天然形成的石墨，不需要经过石墨化。经过对天然鳞片石墨进行球化及提纯处理得到的石墨材料，天然石墨颗粒的内部通常存在较多的闭孔

结构。

可以通过截面离子抛光仪进行测试，来区分人造石墨和天然石墨。根据一些实施例，可以通过将负极活性材料制备成负极极片，对负极极片进行离子抛光断面形貌（CP）的测试，即可观察材料的种类。作为示例，测试方法可以为：将人造石墨制备成负极极片，并将制备好的负极极片裁成一定尺寸的待测样品（例如 2cm×2cm），利用石蜡将负极极片固定在样品台上。然后将样品台装进样品架上锁好固定，打开氩离子截面抛光仪（例如 IB-19500CP）电源并进行抽真空（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。可以在待测样品中随机选取区域进行扫描测试，并在一定放大倍率（例如 1000 倍）下获取负极极片的离子抛光断面形貌（CP）图片。例如，图 1-1 是本申请的人造石墨的一实施例，从图 1-1 可以看出，材料颗粒内部较致密，孔隙较少。图 1-2 是本申请的天然石墨的一实施例，与图 1-1 相比，图 1-2 的材料颗粒内部孔隙较多，且多为闭孔结构。

负极活性材料的颗粒形貌以及二次颗粒的数量占比可以采用本领域已知的方法测试。例如，将负极活性材料铺设并粘于导电胶上（负极活性材料是从负极膜片中取样），制成长 × 宽 = 6 cm × 1.1 cm 的待测样品。使用扫描电镜&能谱仪（如 ZEISS SEM（sigma300））对待测样品中颗粒的形貌进行测试。测试可参考 JY/T010-1996。为了确保测试结果的准确性，可以在待测样品中随机选取多个（例如 10 个或 20 个）不同区域进行扫描测试，并在一定放大倍率（例如 500 倍或 1000 倍）下，统计测试区域中二次颗粒数量和总颗粒数量，任一测试区域中二次颗粒数量与总颗粒数量的比值即为该区域二次颗粒的数量占比，取 10 个测试区域的测试结果的平均值作为二次颗粒的数量占比。为了确保结果的准确性，也可以制备多个待测样品（例如 5 个或 10 个）重复上述测试，取各待测样品的测试结果的平均值作为二次颗粒在负极活性材料中的数量占比。例如，图 2-1 和图 2-2 是本申请的负极膜片中负极活性材料的具体实施方式的扫描电子显微镜（SEM）图。从图 2-1 和图 2-2 中可以看出，负极活性材料中包括人造石墨和天然石墨，人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒。可以从该 SEM 图中统计二次颗粒在负极活性材料中的数量占比。

S 与活性材料的本征参数以及极片的配方设计均有相关性。本领域的技术人员可以通过调整以上参数，从而来实现本申请中二次颗粒的数量占比。例如，当人造石墨和

天然石墨的型号均固定时（即，选用特定的人造石墨和天然石墨），可以通过调节人造石墨和天然石墨的混合比例以及极片制备工艺（例如极片的压实密度等）来调整 S 的大小。当人造石墨和天然石墨的混合比例固定时，可以通过调节人造石墨和/或天然石墨的制备工艺（例如原料种类、整形工艺、造粒工艺等）、人造石墨的本征参数（例如体积平均粒径、材料形貌等）以及极片制备工艺（例如极片的压实密度等）来调整 S 的大小。

在一些实施例中，负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 可以为 8.0μm-19.0μm。负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：8.0μm、8.5μm、8.9μm、9.0μm、9.2μm、9.6μm、10.0μm、10.2μm、10.5μm、10.8μm、11.3μm、11.6μm、11.9μm、12.2μm、12.4μm、12.8μm、13.2μm、13.5μm、14.0μm、14.2μm、14.5μm、15.0μm、15.5μm、15.9μm、16.0μm、16.3μm、16.5μm、17.0μm、17.5μm、18.0μm、18.4μm、19.0μm。例如，负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 可以为 8.0μm-17.5μm、8.0μm-15.5μm、8.0μm-14.5μm、8.0μm-14.0μm、8.0μm-12.0μm、8.5μm-13.5μm、8.5μm-13.0μm、8.5μm-12.5μm、8.5μm-11.5μm、9.0μm-18.0μm、9.0μm-16.5μm、9.0μm-14.2μm、9.0μm-13.5μm、9.2μm-14.0μm、10.0μm-13.5μm、11.0μm-19.0μm、11.0μm-15.0μm、11.5μm-18.0μm、12.0μm-18.0μm、12.0μm-14.0μm、13.0μm-19.0μm、14.0μm-18.5μm、15.0μm-19.0μm、15.5μm-18.0μm、16.0μm-18.0μm。

需要说明的是，虽然发明人将上述数值并列地列出，但是并不意味着负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 在上述任意两个数值作为端点组成的范围内都可以得到相当或相近的性能，关于本申请优选的负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 范围，可以基于下文中的具体讨论以及具体实验数据来进行选择。对于以下所列的各参数也同样。

为了使负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的体积平均粒径 D_v50 可以为 10.0μm-19.0μm。人造石墨的体积平均粒径 D_v50 可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：10.0μm、11.0μm、12.0μm、13.0μm、13.5μm、14.5μm、15.0μm、16.0μm、17.0μm、18.0μm、19.0μm，例如，人造石墨的体积平均粒径 D_v50 可以为 10.0μm-19.0μm、12.0μm-18.0μm、13.0μm-17.0μm、10.0μm-14.5μm、11.0μm-13.5μm、12.0μm-16.0μm、13.0μm-15.0μm、14.0μm-18.0μm、15.0μm-19.0μm、15.0μm-18.0μm、15.0μm-17.0μm。

为了使负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的体积平均粒径 D_v50 可以为 7.0μm-20.0μm。天然石墨的体积平均粒径 D_v50 可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：7.0μm、10.0μm、11.0μm、13.0μm、14.0μm、15.0μm、16.0μm、18.0μm、19.0μm、20.0μm，例如，天然石墨的体积平均粒径 D_v50 可以为 7.0μm-20.0μm、7.0μm-14.0μm、7.0μm-13.0μm、10.0μm-19.0μm、10.0μm-14.0μm、11.0μm-18.0μm、11.0μm-13.0μm、15.0μm-20.0μm、15.0μm-19.0μm、16.0μm-19.0μm、16.0μm-18.0μm。

在一些实施例中，负极活性材料的体积分布粒径 D_v90 可以为 16.0μm-33.0μm。负极活性材料的体积分布粒径 D_v90 可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：16.0μm、20.0μm、25.0μm、26.0μm、30.0μm、32.0μm、33.0μm。例如，负极活性材料的体积分布粒径 D_v90 可以为 16.0μm-25.0μm、20.0μm-25.0μm、25.0μm-32.0μm、26.0μm-30.0μm。

为了使负极活性材料的体积分布粒径 D_v90 在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的体积分布粒径 D_v90 可以为 23.0μm-37.0μm。人造石墨的体积分布粒径 D_v90 可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：23.0μm、25.0μm、27.0μm、29.0μm、30.0μm、33.0μm、37.0μm，例如，人造石墨的体积分布粒径 D_v90 可以为 23.0μm-30.0μm、25.0μm-29.0μm、25.0μm-37.0μm、27.0μm-33.0μm。

为了使负极活性材料的体积分布粒径 D_v90 在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的体积分布粒径 D_v90 可以为 15.0μm-35.0μm，天然石墨的体积分布粒径 D_v90 可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：15.0μm、18.0μm、21.0μm、23.0μm、25.0μm、31.0μm、35.0μm，例如，天然石墨的体积分布粒径 D_v90 可以为 15.0μm-23.0μm、18.0μm-21.0μm、25.0μm-35.0μm、25.0μm-31.0μm。

在一些实施例中，负极活性材料的体积分布粒径 D_v99 可以为 25.0μm-43.0μm。负极活性材料的体积分布粒径 D_v99 可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：25.0μm、33.0μm、35.0μm、36.5m、37.0μm、38.0μm、40.0μm、42.0μm、43.0μm。例如，负极活性材料的体积分布粒径 D_v99 可以为 25.0μm-37.0μm、33.0μm-36.5μm、35.0μm-42.0μm、38.0μm-40.0μm。

为了使负极活性材料的体积分布粒径 D_v99 在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的体积分布粒径 D_v99 可以为 30.0μm-50.0μm，人造石墨的体积分布粒径 D_v99 可以

在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：30.0μm、32.0μm、38.0μm、40.0μm、43.0μm、45.0μm、48.0μm、50.0μm，例如，人造石墨的体积分布粒径 D_v99 可以为 30.0μm-45.0μm、32.0μm-43.0μm、38.0μm-50.0μm、40.0μm-48.0μm。

为了使负极活性材料的体积分布粒径 D_v99 在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的体积分布粒径 D_v99 可以为 21.0μm-48.0μm，天然石墨的体积分布粒径 D_v99 可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：21.0μm、25.0μm、30.0μm、32.0μm、35.0μm、45.0m、48.0μm，例如，天然石墨的体积分布粒径 D_v99 可以为 21.0μm-35.0μm、25.0μm-30.0μm、30.0μm-48.0μm、32.0μm-45.0μm。

在一些实施例中，负极活性材料的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 可以为 1.10-1.60。负极活性材料的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：1.10、1.25、1.30、1.35、1.50、1.55、1.60。例如，负极活性材料的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 可以为 1.10-1.50、1.10-1.30、1.10-1.25、1.30-1.55、1.35-1.55、1.35-1.50。

为了使负极活性材料的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 可以为 1.25-1.95。人造石墨的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：1.25、1.30、1.35、1.45、1.65、1.80、1.95，例如，人造石墨的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 可以为 1.25-1.95、1.25-1.65、1.30-1.45、1.35-1.80。

为了使负极活性材料的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 可以为 0.88-1.30。天然石墨的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：0.88、0.90、0.98、1.05、1.18、1.25、1.28、1.30，例如，天然石墨的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 可以为 0.88-1.28、0.90-1.30、0.98-1.18、1.05-1.25。

负极活性材料、人造石墨以及天然石墨的 D_v99、D_v90、D_v50、D_v10 为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法测试。例如可以参照标准 GB/T 19077.1-2016，使用激光粒度分析仪（如 Malvern Master Size 3000）测定。其中，D_v99 是指材料累计体积分布百分数达到 99%时所对应的粒径；D_v90 是指材料累计体积分布百分数达到 90%时所对应的粒径；D_v50 是指材料累计体积分布百分数达到 50%时所对应的粒径；D_v10 是指材料累计体积分布百分数达到 10%时所对应的粒径。

在一些实施例中，二次颗粒在人造石墨中的数量占比可以为 25%-80%。二次颗粒在人造石墨中的数量占比可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%。例如，二次颗粒在人造石墨中的数量占比可以为 25%-60%、30%-50%、30%-45%、35%-50%、35%-45%、50%-80%、55%-75%、60%-75%、65%-80%。

在一些实施例中，天然石墨包含一次颗粒，且天然石墨中一次颗粒的数量占比≥90%；例如≥95%、≥97%、≥98%。可选地，所述天然石墨均为一次颗粒（即：天然石墨中一次颗粒的数量占比为 100%）。由此，可以明显减少电池循环过程中天然石墨与电解液的副反应，从而可以提高电池的循环性能，并且还可以提高负极膜片的压实密度，从而提高电池的能量密度。

在一些实施例中，负极活性材料的振实密度可以为 1.0g/cm^3-1.3g/cm^3。负极活性材料的振实密度可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：1.0g/cm^3、1.05g/cm^3、1.09g/cm^3、1.10g/cm^3、1.15g/cm^3、1.2g/cm^3、1.3g/cm^3。例如，负极活性材料的振实密度可以为 1.05g/cm^3-1.2g/cm^3、0.90g/cm^3-1.20g/cm^3、1.0g/cm^3-1.09g/cm^3、1.05g/cm^3-1.15g/cm^3、1.10g/cm^3-1.15g/cm^3。

负极活性材料的振实密度为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法进行测试。例如可参照标准 GB/T 5162-2006，使用粉体振实密度测试仪（如丹东百特 BT-301）测试。

为了使负极活性材料的振实密度在上述所给范围内，在一些实施例中，人造石墨的振实密度可以为 0.85g/cm^3-1.35g/cm^3。人造石墨的振实密度可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：0.85g/cm^3、0.90g/cm^3、0.95g/cm^3、1.05g/cm^3、1.15g/cm^3、1.18g/cm^3、1.2g/cm^3、1.25g/cm^3、1.30g/cm^3、1.35g/cm^3。例如，人造石墨的振实密度可以为 0.85g/cm^3-1.25g/cm^3、0.90g/cm^3-1.18g/cm^3、0.90g/cm^3-1.35g/cm^3、0.9g/cm^3–1.30g/cm^3、0.9g/cm^3–1.20g/cm^3、0.95g/cm^3–1.15g/cm^3、1.05g/cm^3-1.15g/cm^3、1.15g/cm^3-1.30g/cm^3。

为了使负极活性材料的振实密度在上述所给范围内，在一些实施例中，天然石墨的振实密度可以为 0.80g/cm^3-1.35g/cm^3。天然石墨的振实密度可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：0.80g/cm^3、0.90g/cm^3、0.93g/cm^3、0.95g/cm^3、1.00g/cm^3、1.13g/cm^3、1.15g/cm^3、1.18g/cm^3、1.20g/cm^3、1.30g/cm^3、

1.35g/cm^3。例如，天然石墨的振实密度可以为 0.8g/cm^3-1.35g/cm^3、0.80g/cm^3-1.30g/cm^3、0.90g/cm^3-1.18g/cm^3、0.90g/cm^3-1.20g/cm^3、0.93g/cm^3-1.13g/cm^3、0.95g/cm^3-1.2g/cm^3、0.95g/cm^3-1.15g/cm^3、1.00g/cm^3-1.20g/cm^3。

在一些实施例中，负极活性材料的石墨化度可以为 92%-96%。负极活性材料的石墨化度可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：92%、92.3%、92.7%、93%、93.4%、94%、94.2%、94.4%、94.7%、95%、95.2%、95.5%、96%。例如，负极活性材料的石墨化度可以为 92%-95%、93%-95%、93%-94%、94%-96%、94.2%-95.5%。

为了使负极活性材料的石墨化度在上述所给范围内，在一些实施例中，人造石墨的石墨化度可以为 90%-95%。人造石墨的石墨化度可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：90%、91%、92%、93%、94%、95%，例如，人造石墨的石墨化度可以为 91%-94%、91%-93%、92%-95%、93%-95%。

为了使负极活性材料的石墨化度在上述所给范围内，在一些实施例中，天然石墨的石墨化度可以为 93%-98%，天然石墨的石墨化度可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：93%、94%、95%、96%、97%、98%，例如，天然石墨的石墨化度可以为 94%-98%、94%-97%、95%-98%、95%-97%、96%-97%。

负极活性材料、天然石墨以及人造石墨的石墨化度为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法测试。例如可以使用 X 射线衍射仪（如 Bruker D8 Discover）测试。测试可参考 JIS K 0131-1996、JB/T 4220-2011，测出 d_{002} 的大小，然后根据公式 $G=(0.344-d_{002})/(0.344-0.3354)\times100\%$ 计算得出石墨化度，其中 d_{002} 是以 nm 计的石墨晶体结构中的层间距。在 X 射线衍射分析测试中以 CuK_α 射线为辐射源，射线波长 $\lambda=1.5418$Å，扫描 2θ 角范围为 20° - 80°，扫描速率为 4°/min。

在一些实施例中，人造石墨的表面不具有包覆层。本申请的人造石墨具有较稳定的表面，当其表面不具有包覆层时，有利于维持其较低的反应活性（因为碳包覆层的反应活性比本申请的人造石墨基体表面的反应活性高），有利于减少电池循环过程中的副反应，从而进一步改善电池的高温循环性能。

在一些实施例中，天然石墨的表面具有包覆层（例如碳包覆层）。本申请的天然石墨表面活性较高，在其表面形成包覆层可以降低其表面活性（因为天然石墨经球化及纯化处理后，表面存在的缺陷较多，通过碳化形成包覆层，可以有效修复表面缺

陷，减少循环过程中的副反应），从而进一步改善电池的高温循环性能。可以通过石油或煤沥青的煅烧和热分解在天然石墨的表面形成碳包覆层。

当 S 在所给范围内，且还同时满足上述设计时，电池在循环过程中的副反应显著减少，有效降低极片的不可逆产物堆积程度，从而进一步改善电池的高温循环性能和极片膨胀率。

可以通过透射电子显微镜（TEM）图片判断人造石墨和天然石墨的表面是否有包覆层。作为示例，可以按照如下步骤操作：选择一定直径的微栅网（例如直径3mm），用尖头镊子夹住微栅网边缘，将其膜面朝上（在灯光下观察显示有光泽的面，即膜面），轻轻平放在白色滤纸上；取适量石墨颗粒样品（例如 1g）加入盛有适量乙醇的烧杯中，进行超声振荡 10min~30min；用玻璃毛细管吸取，然后滴 2-3 滴该待测样品到微栅网上；烘箱烘烤 5min 后，将滴有待测样品的微栅网放置到样品台上，用透射电子显微镜（例如，日立 HF-3300S Cs-corrected STEM）在一定放大倍率（例如60000 倍）下进行测试，即可得到待测样品的透射电子显微镜（TEM）图。

在一些实施例中，天然石墨在负极活性材料中的质量占比≤50%，例如可以为10%-50%。天然石墨在负极活性材料中的质量占比可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%。例如，天然石墨在负极活性材料中的质量占比可以为 10%-30%、15%-25%、20%-50%、35%-50%、35%-45%。

负极集流体可采用具有良好导电性及机械强度的材质，起导电和集流的作用。在一些实施例中，负极集流体可采用铜箔。

负极集流体具有在其厚度方向相对的两个表面，负极膜片层合设置在负极集流体所述两个表面中的任意一者或两者上。

值得注意的是，在本申请中，当负极膜片设置在负极集流体的两个表面上时，其中任意一个表面上的负极膜片满足本申请，即落入本申请的保护范围内。

在一些实施例中，可选地，负极活性材料中还可包括其它活性材料，其它活性材料可以包括但不限于硬碳、软碳、硅基材料、锡基材料中的一种或几种。硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮化合物、硅合金中的一种或几种。锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物、锡合金中的一种或几种。

在一些实施例中，负极膜片还包括粘结剂。作为示例，用于负极膜片的粘结剂可

选自聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸钠（PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、丁苯橡胶（SBR）、海藻酸钠（SA）、聚甲基丙烯酸（PMAA）及羧甲基壳聚糖（CMCS）中的一种或几种。

在一些实施例中，负极膜片还包括增稠剂。作为示例，增稠剂可以是羧甲基纤维素钠（CMC-Na）。

在一些实施例中，负极膜片还包括导电剂。作为示例，用于负极膜片的导电剂可选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯和碳纳米纤维中的一种或几种。

在一些实施例中，使用上述负极活性材料制得的负极膜片的面密度可以为7mg/cm^2-13mg/cm^2。负极膜片的面密度可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：7mg/cm^2、8mg/cm^2、10mg/cm^2、10.5mg/cm^2、11.5mg/cm^2、13.0mg/cm^2。例如，负极膜片的面密度可以为 7mg/cm^2–10mg/cm^2、7mg/cm^2–8mg/cm^2、10.0mg/cm^2–13.0mg/cm^2、10.5mg/cm^2–11.5mg/cm^2。

负极膜片的面密度为本领域公知的含义，可采用本领域公知的仪器及方法进行测定。例如，取经冷压后的负极极片，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片擦拭掉，称量负极集流体的重量，记录为M0，负极膜片面密度 =负极膜片的重量/S1。需要说明的是，当负极膜片仅设置在负极集流体的一个表面上时，上述负极膜片的重量=M1-M0；当负极膜片同时设置在负极集流体的两个表面上时，上述负极膜片的重量=（M1-M0）/2。

在一些实施例中，使用上述负极活性材料制得的负极膜片的压实密度可以为1.40g/cm^3-1.80g/cm^3。负极膜片的压实密度可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：1.40g/cm^3、1.50g/cm^3、1.40g/cm^3、1.55g/cm^3、1.60g/cm^3、1.65g/cm^3、1.68g/cm^3、1.70g/cm^3、1.73g/cm^3、1.75g/cm^3、1.80g/cm^3。例如，负极膜片的压实密度可以为 1.50g/cm^3-1.70g/cm^3、1.55g/cm^3-1.60g/cm^3、1.60g/cm^3-1.80g/cm^3、1.65g/cm^3-1.75g/cm^3、1.68g/cm^3-1.73g/cm^3。

负极膜片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。例如取经冷压后的负极极片，测量负极膜片的厚度（此处测量负极集流体上任意一个表面上的负极膜层的厚度即可），再按照上述方法测试负极膜片的面密度，负极膜片的压实密度 = 负极膜片的面密度/负极膜片的厚度。

在一些实施例中，使用上述负极活性材料制得的负极膜片的内聚力 F 可以满足 150N/m≤F≤300N/m。负极膜片的内聚力 F 可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：150N/m、180N/m、220N/m、240N/m、250N/m、260N/m、300N/m。例如，负极膜片的内聚力 F 可以为 150N/m-250N/m、180N/m-220N/m、220N/m-300N/m、240N/m-260N/m。

负极膜片的内聚力为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法测试。示例性测试方法如下：取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片），将负极极片裁成长 100mm、宽 10mm 的待测样品。取一条宽度 25mm 的不锈钢板，贴双面胶（宽度 11mm），将待测样品粘贴在不锈钢板上的双面胶上，其中负极集流体与双面胶粘接；用 2000g 压辊在测试样品表面来回滚压三次，速率为 300mm/min。之后在负极膜片表面粘贴宽 10mm、厚 50μm 的胶带，用 2000 g 压辊在其表面来回滚压三次，速率为 300mm/min。将胶带 180 度弯折，手动将胶带与负极膜片剥开 25 mm，将该样品固定在 Instron 336 型拉力试验机上，使剥离面与试验机力线保持一致（即进行 180°剥离），以 300mm/min 连续剥离，得到负极极片的内聚力曲线，取平稳段的均值作为剥离力 F_0，则负极膜片的内聚力 $F = F_0$/待测样品的宽度，F 的计量单位：N/m。为了测试结果的准确性，可以按上述测试步骤重复测试 6 次，取 6 次测试的内聚力的平均值。

需要说明的是，上述针对负极活性材料或负极膜片的各种参数测试，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。

当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：

（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上述的负极膜片相关的各参数。（例如负极膜片的面密度、压实密度等）。

（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，对负极活性材料取样（可以选用刀片刮粉取样）。

（3）将步骤（2）收集到的负极活性材料过筛处理（例如用 200 目的筛网过

筛），最终得到可以用于测试上述各负极活性材料参数的样品。

[正极极片]

正极极片可包括正极集流体以及设置在所述正极集流体至少一个表面上的正极膜片。作为示例，正极集流体具有在其厚度方向相对的两个表面，正极膜片层合设置在正极集流体所述两个表面中的任意一者或两者上。

正极集流体可采用具有良好导电性及机械强度的材质，起导电和集流的作用。在一些实施例中，负极集流体可采用铝箔。

正极膜片包括正极活性材料。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层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物、橄榄石结构的含锂磷酸盐及其改性化合物等中的一种或几种。

在一些实施例中，正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物。层状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。优选地，层状锂过渡金属氧化物可选自锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其改性化合物中的一种或几种。

在本文中，层状锂过渡金属氧化物的改性化合物可以是对层状锂过渡金属氧化物进行掺杂改性和/或表面包覆改性。

在一些实施例中，正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物（尤其是包括锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其改性化合物），负极活性材料包括人造石墨和天然石墨，人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒，且二次颗粒在负极活性材料中的数量占比 S 满足：10%≤S≤50%。尤其是，当 S 满足 10%≤S≤30%，例如 15%≤S≤30%，例如为 20%、25%、30%时，电池可以同时兼顾较好的动力学性能和高温循环性能。

本申请的发明人进一步研究发现，当正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种（尤其是包括锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其改性化合物），负极活性材料包括人造石墨和天然石墨，人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒，且负极活性材料中二次颗粒的数量占比 S 满足本申请所给的范围时，如果

负极活性材料还可选地满足下述条件中的一个或几个，电池的性能可以得到进一步改善。

在一些实施例中，负极活性材料的体积平均粒径 $D_v50 \leqslant 14.0\mu m$。负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 可以在以下所列数值中任意两个作为端值而构成的数值范围之内：8.0μm、8.5μm、8.9μm、9.0μm、9.2μm、9.6μm、10.0μm、10.2μm、10.5μm、10.8μm、11.2μm、11.6μm、11.9μm、12.2μm、12.4μm、12.8μm、13.1μm、13.2μm、13.5μm、13.8μm、13.9μm、14.0μm。例如，负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 可以为 8.0μm-14.0μm、8.0μm-12.0μm、8.5μm-13.5μm、8.5μm-13.0μm、8.5μm-12.5μm、8.5μm-11.5μm、8.9μm-12.2μm、9.0μm-14.0μm、9.0μm-13.5μm、9.2μm-14.0μm、10.0μm-13.5μm、11.0μm-14.0μm、11.5μm-13.5μm、12.0μm-14.0μm。

本申请的发明人研究发现，当正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内，同时调整负极活性材料的 D_v50，使其在所给范围内时，可以在不影响其他性能（例如动力学性能和高温循环性能）的前提下，进一步降低极片的循环膨胀率，从而进一步改善电池的安全性能。发明人研究发现，当正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内，如果负极活性材料的 D_v50 在上述范围内时，会降低电池的极化，有效减少副反应的发生，大大降低极片析锂的概率，减小负极极片的循环膨胀率，从而进一步改善电池的安全性能。

为了使负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的体积平均粒径 D_v50 可以为 10.0μm-14.5μm，可选为 11.0μm-13.5μm，例如为 10.3μm、10.8μm、11.4μm、12.3μm、13.0μm、14.0μm。

为了使负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的体积平均粒径 D_v50 可以为 7.0μm-14.0μm，可选为 7.0μm-13.0μm，例如为 7.1μm、8.7μm、11.2μm、12.1μm、12.4μm、12.8μm。

在一些实施例中，负极活性材料的体积分布粒径 D_v90 可以为 16.0μm-25.0μm，可选为 20.0μm-25.0μm。当正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内，同时调整负极活性材料的 D_v90，使其在所给范围内时，可以同时兼顾较好的动力学性能、高温循环性能和安全性能。

为了使负极活性材料的体积分布粒径 D_v90 在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的体积分布粒径 D_v90 可以为 23.0μm-30.0μm，可选为 25.0μm-29.0μm。

为了使负极活性材料的体积分布粒径 D_v90 在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的体积分布粒径 D_v90 可以为 15.0μm-23.0μm，可选为 18.0μm-21.0μm。

在一些实施例中，负极活性材料的体积分布粒径 D_v99 可以为 25.0μm-37.0μm，可选为 33.0μm-36.5μm。当正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内，同时调整负极活性材料的 D_v99，使其在所给范围内时，可以使电池同时兼顾较好的动力学性能、高温循环性能和安全性能。

为了使负极活性材料的体积分布粒径 D_v99 在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的体积分布粒径 D_v99 可以为 30.0μm-45.0μm，可选为 32.0μm-43.0μm。

为了使负极活性材料的体积分布粒径 D_v99 在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的体积分布粒径 D_v99 可以为 21.0μm-35.0μm，可选为 25.0μm-30.0μm。

在一些实施例中，负极活性材料的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 可以为 1.30-1.55，可选为 1.35-1.50。当正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内，同时调整负极活性材料的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$，使其在所给范围内时，可以使电池同时兼顾较好的动力学性能、高温循环性能和安全性能。

为了使负极活性材料的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 可以为 1.25-1.95，可选为 1.35-1.80。

为了使负极活性材料的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 可以为 0.88-1.28，可选为 0.98-1.18。

在一些实施例中，二次颗粒在人造石墨中的数量占比为 25%-60%，可选为 30%-50%。当正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种时，电池的能量密度会有较大的提升，但是循环寿命会相对较差，当二次颗粒在负极活性材料中的数量占比和二次颗粒在人造石墨中的数量占比同时在所给范围内时，可以在确保负极极片具有较小膨胀率的前提下，有效提高负极膜片的内聚力和粘接力，从而进一步改善电池的高温循环性能。

在一些实施例中，负极活性材料的振实密度≥1.10g/cm^3，可选为 1.10g/cm^3-1.15g/cm^3。当正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几

种且 S 在所给范围内，同时调整负极活性材料的振实密度，使其在所给范围内时，可以进一步改善电池的能量密度和动力学性能。

为了使负极活性材料的振实密度在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的振实密度可以为 0.90g/cm^3-1.20g/cm^3，可选为 1.05g/cm^3-1.15g/cm^3。

为了使负极活性材料的振实密度在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的振实密度可以为 0.90g/cm^3-1.18g/cm^3，例如可以为 0.93g/cm^3-1.13g/cm^3。

在一些实施例中，负极活性材料的石墨化度可以为 92%-96%，可选为 93%-95%。当正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内，同时调整负极活性材料的石墨化度，使其在所给范围内时，可以进一步改善电池的能量密度和循环膨胀。

为了使负极活性材料的石墨化度在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的石墨化度可以为 92%-95%，可选为 93%-95%。

为了使负极活性材料的石墨化度在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的石墨化度可以为 95%-98%，例如可以为 95%-97%。

在一些实施例中，人造石墨的表面不具有包覆层。

在一些实施例中，天然石墨的表面具有碳包覆层。

在一些实施例中，天然石墨在负极活性材料中的质量占比≤30%，例如可以为 10%-30%、15%-25%。当正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内时，同时调整天然石墨在负极活性材料中的质量占比，使其在所给范围内时，电池的高温循环性能和安全性能均能得到进一步改善。

在一些实施例中，负极活性材料的克容量可以为 351mAh/g-359mAh/g，可选为 353mAh/g-357mAh/g。当正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内，同时调整负极活性材料的克容量，使其在所给范围内，可以进一步改善二次电池的动力学性能和能量密度。

为了使负极活性材料的克容量在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的克容量可以为 349mAh/g-357mAh/g，可选为 351mAh/g-355mAh/g。

为了使负极活性材料的克容量在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的克容量可以为 360mAh/g-367mAh/g，例如可以为 361mAh/g-365mAh/g。

在一些实施例中，当正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中

的一种或几种且 S 在所给范围内，负极膜片的压实密度可以为 1.60g/cm^3-1.80g/cm^3，例如可以为 1.65g/cm^3-1.75g/cm^3、1.68g/cm^3-1.73g/cm^3。当负极膜片的压实密度在上述范围内时，有助于使负极膜片中二次颗粒在负极活性材料中的数量占比 S 在所给范围内，从而进一步改善电池的循环寿命；同时可以有效降低负极活性材料表面出现缺陷的概率，减少副反应的发生，降低电池循环过程中的膨胀，从而进一步改善电池的安全性能。

在一些实施例中，当正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内，负极膜片的面密度可以为 10.0mg/cm^2-13.0mg/cm^2，可选为 10.5mg/cm^2-11.5mg/cm^2。当负极膜片的面密度在上述范围内时，可以使电池具有较高的能量密度，并且电池还具有较好的活性离子和电子传输性能，从而进一步改善电池的动力学性能，进一步还可以降低极化和副反应，从而进一步改善电池的循环性能。

在一些实施例中，当正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内，所述负极膜片的内聚力 F 满足：220N/m≤F≤300N/m，例如，240N/m≤F≤260N/m。通过使负极膜片内部具有合适的内聚力，可以较好的保护负极活性材料结构不被破坏，且使负极膜片具有能使电解液快速浸润的孔隙率，尤其是使负极膜片具有较高的活性离子和电子传输性能，同时能够减小电池循环膨胀力。因此，采用该负极膜片能进一步改善电池的循环性能和动力学性能。另外，负极膜片的内聚力控制在适当范围内，还能减少负极膜片中粘结剂的加入量。

在一些实施例中，正极活性材料包括通式为 $Li_aNi_bCo_cM_dM'_eO_fA_g$ 的层状锂过渡金属氧化物，其中，0.8≤a≤1.2，0＜b＜1，0＜c＜1，0＜d＜1，0≤e≤0.1，1≤f≤2，0≤g≤1；M 为选自 Mn 及 Al 中的一种或几种；M’为选自 Zr、Mn、Al、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti 及 B 中的一种或几种；A 为选自 N、F、S 及 Cl 中的一种或几种。可选地，0.6≤b＜1，例如，0.65≤b＜1，发明人研究发现，当 b 在该范围内时，上述任意实施例的负极活性材料与该正极活性材料匹配时对电池的安全性能改善效果更加显著。

当正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种时，为了实现本申请的二次电池，可以采用如下步骤制备本申请的负极活性材料：

一、制备人造石墨

1、制备人造石墨 A

（1）以非针状石油焦为原料，将原料粉碎并去除细粉；

（2）将原料置于反应釜中进行加热，并经过整形并去除细粉，得到中间品 1；

（3）将中间品 1 经过高温石墨化得到中间品 2，将中间品 2 在混合机中进行混合，筛分得到本申请的人造石墨 A。

在一些实施例中，在上述人造石墨 A 的制备方法中，原料采用非针状石油焦，且原料的挥发份含量≥6%，硫含量≤1%。满足上述条件的非针状石油焦具有较好的自粘接性，容易制备二次颗粒的人造石墨，有助于实现本申请 S 的范围。可选地，原料的挥发份含量为 8%-15%。可选地，硫含量≤0.5%。

在一些实施例中，在上述人造石墨 A 的制备方法中，反应釜可以是立式反应釜或卧式反应釜。原料在反应釜中的加热温度可以为 450℃-700℃，保温时间可以为 1h-8h。

在一些实施例中，在上述人造石墨 A 的制备方法中，混合机进行混合时的转速≤500 转/min。混合机的转速如果过高，会将形成的二次颗粒打散，变成一次颗粒，从而无法实现本申请 S 的范围。而且，混合机的转速过高，还会使材料表面的缺陷增多，从而影响电池的高温循环性能。

在一些实施例中，在上述人造石墨 A 的制备方法中，原料的 D_V50 可以为 7μm-12μm。

在一些实施例中，在上述人造石墨 A 的制备方法中，中间品 1 的 D_V50 可以为 11.5μm-20.5μm。

在一些实施例中，在上述人造石墨 A 的制备方法中，人造石墨 A 的 D_V50 可以为 9μm-17.5μm。

在一些实施例中，在上述人造石墨 A 的制备方法中，二次颗粒在人造石墨 A 中的数量占比可以为 30%-70%。

在一些实施例中，在上述人造石墨 A 的制备方法中，石墨化温度可以为 2500℃-3200℃。

2、制备人造石墨 B

（1）以生针状石油焦为原料，将原料粉碎并去除细粉；

（2）经过高温石墨化处理并筛分得到人造石墨 B。其中，人造石墨 B 满足：二次颗粒在所述人造石墨 B 中的数量占比≤3%。

所述生针状石油焦是指未经过高温（例如 1000℃-1500℃）煅烧的原料。该类原料的自粘接性较低，容易制备一次颗粒的人造石墨。

在一些实施例中，在上述人造石墨 B 的制备方法中，步骤（2）中混合机进行混合时的转速为 500 转/min-1000 转/min，将转速控制在所给范围内，有助于使二次颗粒在人造石墨 B 中的数量占比≤3%。

在一些实施例中，在上述人造石墨 B 的制备方法中，可以采用本领域公知的方法，通过调整原料的粒径来调整所需的人造石墨 B 的 D_V50、D_V90、D_V99 以及$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 的数值。例如，原料的 D_V50 可以为 5.5μm-11μm，人造石墨 B 的 D_V50 可以为 5μm-10.5μm。

在一些实施例中，在上述人造石墨 B 的制备方法中，石墨化的处理温度可以为 2500℃-3200℃。

3、制备人造石墨

将上述制备的人造石墨 A 和人造石墨 B 进行混合得到本申请的人造石墨。

在一些实施例中，在上述人造石墨的制备方法中，人造石墨 A 在人造石墨中的质量占比可以为 40%-75%，可选为 60%-75%。

人造石墨的各参数可按照前述所给的范围进行综合调控。

二、制备天然石墨

1、选取鳞片石墨原料，将原料破碎、球化处理，得到的中间体 1；

2、对中间体 1 进行化学提纯，得到中间体 2；

3、将中间体 2 进行烘干，与沥青混合后进行碳化处理，筛分后得到天然石墨。

在一些实施例中，在上述天然石墨的制备方法中，可以使用盐酸、氢氟酸、硝酸中的一种或几种对中间体 1 进行化学提纯。

在一些实施例中，在上述天然石墨的制备方法中，得到的中间体 1 的振实密度≥ $0.6g/cm^3$。

在一些实施例中，在上述天然石墨的制备方法中，得到的中间体 2 的碳含量≥

99.9%。

在一些实施例中，在上述天然石墨的制备方法中，沥青的加入量占中间体 2 的质量的 2%-8%。

在一些实施例中，在上述天然石墨的制备方法中，碳化处理的温度可以为 900℃-1600℃，碳化处理的时间可以为 2h -24h。

天然石墨的各参数可按照前述所给的范围进行综合调控。

三、制备负极活性材料

将上述制备的人造石墨、天然石墨进行混合，得到本申请任意实施例的负极活性材料。其中，所述负极活性材料包括人造石墨和天然石墨；所述人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒，且所述二次颗粒在所述负极活性材料中的数量占比 S 满足：10%≤ S ≤50%。

采用上述方法制备的负极活性材料的其他参数可以按照前述所给的范围进行控制，以达到进一步改善电池性能的目的。

在一些实施例中，正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆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改性化合物中的一种或几种。可选地，橄榄石结构的含锂磷酸盐选自磷酸铁锂、磷酸铁锂与碳的复合材料及其改性化合物中的一种或几种。

在一些实施例中，正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种，负极活性材料同时包括人造石墨和天然石墨，人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒，且负极活性材料中二次颗粒的数量占比 S 满足 10%≤S≤50%。尤其是，当负极活性材料中二次颗粒的数量占比 S 满足 15%≤S≤45%，例如 25%≤S≤35%，例如为 17%、23%、25%、28%、30%、32%、34%、35%、42%时，可以进一步改善电池的高温循环性能。

本申请的发明人进一步研究发现，当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种，负极活性材料同时包括人造石墨和天然石墨，人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒，且负极活性材料中二次颗粒的数量

占比 S 在本申请所给的范围内时，负极活性材料如果还可选地满足下述条件中的一个或几个，电池的性能可以得到进一步改善。

在一些实施例中，负极活性材料的体积平均粒径 $D_v50 \geq 15.0\mu m$，可选为 15.0μm-19.0μm、16.0μm-18.0μm，例如为 15.3μm、15.9μm、16.5μm、16.7μm、17.5μm、18.0μm、18.6μm、19.0μm。当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内时，同时调整负极活性材料的体积平均粒径 D_v50，使其在所给范围内时，可以进一步改善电池的高温循环性能。

为了使负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的体积平均粒径 D_v50 可以为 14.0μm-19.0μm，可选为 14.0μm-18.0μm、15.0μm-18.0μm、15.0μm-17.0μm，例如为 15.1μm、15.8μm、16.6μm、17.1μm、18.0μm、18.6μm、18.9μm。

为了使负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的体积平均粒径 D_v50 可以为 15.0μm-20.0μm，可选为 15.0μm-19.0μm、16.0μm-19.0μm、16.0μm-18.0μm，例如为 15.4μm、16.5μm、16.8μm、17.7μm、17.9μm、18.2μm、18.5μm。

在一些实施例中，负极活性材料的体积分布粒径 D_v90 可以为 25.0μm-33.0μm，可选为 26.0μm-30.0μm。当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内，同时调整负极活性材料的 D_v90，使其在所给范围内时，可以进一步改善电池的动力学性能和高温循环性能。

为了使负极活性材料的体积分布粒径 D_v90 在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的体积分布粒径 D_v90 可以为 25.0μm-37.0μm，可选为 27.0μm-33.0μm。

为了使负极活性材料的体积分布粒径 D_v90 在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的体积分布粒径 D_v90 可以为 25.0μm-35.0μm，可选为 25.0μm-31.0μm。

在一些实施例中，负极活性材料的体积分布粒径 D_v99 可以为 35.0μm-43.0μm，可选为 38.0μm-40.0μm。当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内，同时调整负极活性材料的 D_v99，使其在所给范围内时，可以进一步改善电池的动力学性能和高温循环性能。

为了使负极活性材料的体积分布粒径 D_v99 在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的体积分布粒径 D_v99 可以为 38.0μm-50.0μm，可选为 40.0μm-48.0μm。

为了使负极活性材料的体积分布粒径 D_v99 在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的体积分布粒径 D_v99 可以为 30.0μm-48.0μm，可选为 32.0μm-45.0μm。

在一些实施例中，负极活性材料的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 可以为 1.10-1.30，可选为 1.10-1.25。当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内，同时调整负极活性材料的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$，使其在所给范围内时，可以进一步改善电池的动力学性能和高温循环性能。

为了使负极活性材料的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 可以为 1.25-1.65，可选为 1.35-1.45。

为了使负极活性材料的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的粒度分布$(D_v90-D_v10)/D_v50$ 可以为 0.90-1.30，例如可以为 1.05-1.25。

在一些实施例中，二次颗粒在人造石墨中的数量占比为 50%-80%，可选为 60%-75%。当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内，同时使二次颗粒在人造石墨中的数量占比在适当的范围内，可以进一步改善极片冷压后的极片取向，有利于锂离子脱嵌，从而提升二次电池的动力学性能，同时还有利于改善循环过程中膨胀力，进一步还可以提高负极活性材料的制造工艺（例如，浆料搅拌和过滤）。

在一些实施例中，负极活性材料的振实密度可以满足＜1.10g/cm^3，可选为 1.00g/cm^3-1.09g/cm^3。当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内，同时调整负极活性材料的振实密度，使其在所给范围内，可以进一步改善电池的高温循环性能。

为了使负极活性材料的振实密度在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的振实密度可以为 0.90g/cm^3-1.18g/cm^3，可选为 0.95g/cm^3-1.15g/cm^3。

为了使负极活性材料的振实密度在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的振实密度可以为 0.90g/cm^3-1.20g/cm^3，可选为 0.95g/cm^3-1.15g/cm^3。

在一些实施例中，负极活性材料的石墨化度可以为 92%-95%，可选为 93%-94%。当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内时，同时调整负极活性材料的石墨化度使其在所给范围内，可以使二次电池兼顾较高的能量密度和较好的高温循环性能。

为了使负极活性材料的石墨化度在上述范围内，在一些实施例中，人造石墨的石墨化度可以为90%-95%，可选为91%-93%。

为了使负极活性材料的石墨化度在上述范围内，在一些实施例中，天然石墨的石墨化度可以为95%-98%，更可选为96%-97%。

在一些实施例中，人造石墨的表面不具有包覆层。

在一些实施例中，天然石墨的表面具有碳包覆层。

在一些实施例中，天然石墨在负极活性材料中的质量占比可以为≥30%，可选为30%-50%、35%-50%。当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内时，同时将天然石墨在负极活性材料中的质量占比控制在所给范围内，电池可同时兼顾较高的能量密度和较好的动力学性能。

在一些实施例中，当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内时，负极膜片的压实密度可以为1.5g/cm^3-1.7g/cm^3，更可选为1.55g/cm^3-1.6g/cm^3。当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种时，通过负极膜片的压实密度在上述范围内，有助于使二次颗粒在负极活性材料中的数量占比 S 在所给范围内，从而进一步改善电池的高温循环寿命。

在一些实施例中，当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内时，负极膜片的面密度可以为7mg/cm^2-10mg/cm^2，可选为 7mg/cm^2-8mg/cm^2。通过使负极膜片的压实密度在上述范围内，可以使电池具有较高的能量密度，并且使电池还具有较好的活性离子和电子传输性能，从而进一步改善电池的动力学性能，进一步还可以降低极化和副反应，从而进一步改善电池的高温循环性能。

在一些实施例中，当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种且 S 在所给范围内时，所述负极膜片的内聚力 F 满足：150N/m≤F≤250N/m，可选为 180N/m≤F≤220N/m。通过使负极膜片的内聚力在上述范围内，可以较好的保护负极活性材料结构不被破坏，且使负极膜片具有能使电解液快速浸润的孔隙率，尤其是使负极膜片具有较高的活性离子和电子传输性能，另外，能减小电池循环膨胀力，从而能进一步改善电池的循环性能和动力学性能，进一步，

还能减少负极膜片中粘结剂的加入量。

当正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆改性化合物中的一种或几种时，负极活性材料的制备可以在前文所述制备方法的基础上，采用本领域公知的方法来调整负极活性材料的各参数，使其满足所需的范围，以达到进一步改善正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐及其掺杂和/或包覆改性化合物的电池性能。

在一些实施例中，正极膜片中还可选地包括粘结剂。对粘结剂的种类不做具体限制，本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。作为示例，用于正极膜片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。

在一些实施例中，正极膜片中还可选地包括导电剂。对导电剂的种类不做具体限制，本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。作为示例，用于正极膜片的导电剂可以包括石墨、超导碳、乙炔黑、炭黑、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。

[电解质]

电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请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。

在一些实施例中，电解质采用电解液。电解液包括电解质盐和溶剂。

在一些实施例中，电解质盐可选自六氟磷酸锂（$LiPF_6$）、四氟硼酸锂（$LiBF_4$）、高氯酸锂（$LiClO_4$）、六氟砷酸锂（$LiAsF_6$）、双氟磺酰亚胺锂（LiFSI）、双三氟甲磺酰亚胺锂（LiTFSI）、三氟甲磺酸锂（LiTFS）、二氟草酸硼酸锂（LiDFOB）、二草酸硼酸锂（LiBOB）、二氟磷酸锂（$LiPO_2F_2$）、二氟二草酸磷酸锂（LiDFOP）及四氟草酸磷酸锂（LiTFOP）中的一种或几种。

在一些实施例中，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。

在一些实施例中，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。

[隔离膜]

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。在一些实施例中，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。隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同。

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 3 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

在一些实施例中，二次电池可包括外包装。该外包装用于封装正极极片、负极极片和电解质。

在一些实施例中，参照图 4，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 能够盖设于所述开口，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。电解质可采用电解液，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。

在一些实施例中，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，如可包括聚丙烯（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。

在一些实施例中，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。

图 5 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 5，在电池模块 4 中，多个二次电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池 5 进行固定。

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

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

图 6 和图 7 是作为一个示例的电池包 1。参照图 6 和图 7，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

装置

本申请的第二方面提供一种装置，所述装置包括本申请第一方面的二次电池。所述二次电池可以用作所述装置的电源，也可以作为所述装置的能量存储单元。所述装置可以但不限于是移动设备（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。

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。

图 8 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。为了满足该装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

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

实施例

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。

实施例 1

正极极片的制备

将正极活性材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$（NCM811）、导电剂 Super P、粘结剂 PVDF 按 96.5:1.5:2 的质量比在适量的 NMP 中充分搅拌混合，使其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上，经干燥、冷压后，得到正极极片。正极膜片的面密度为 17.8mg/cm^2，正极膜片的压实密度为 3.4g/cm^3。

负极极片的制备

将负极活性材料（详见下表）、导电剂 Super P、粘结剂 SBR、增稠剂 CMC-Na 按 96.2:0.8:1.8:1.2 的质量比混合，并在适量的去离子水中充分搅拌，使其形成均匀的负极浆料；将负极浆料涂覆于负极集流体铜箔的表面上，经干燥、冷压后，得到负极极片。负极活性材料为第一材料和第二材料的混合材料，且第一材料为人造石墨，第二材料为天然石墨。其中，天然石墨在负极活性材料中的质量占比 W = 30%；人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒，天然石墨均为一次颗粒，二次颗粒在负极活性材料中的数量占比 S 约为 10%。极膜片的面密度可以为 11.5mg/cm^2。负极膜片的压实密度可以为 1.70 g/cm^3。

隔离膜

使用 PP/PE 复合隔离膜。

电解液的制备

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 $LiPF_6$ 均匀溶解在上述溶液中，得到电解液。该电解液中，$LiPF_6$ 的浓度为 1 mol/L。

二次电池的制备

将上述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序堆叠并卷绕，得到电极组件；将电极组件放入外包装中，加入上述制备的电解液，经封装、静置、化成、老化等工序后，得到二次电池。

实施例 2 ~7、15~27 及对比例 1~2

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，详见表 1、3。

实施例 8

正极极片的制备

将正极活性材料磷酸铁锂（LFP）、导电剂 Super P、粘结剂 PVDF 按 96.5:1.5:2 的质量比在适量的 NMP 中充分搅拌混合，使其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上，经干燥、冷压后，得到正极极片。正极膜片的面密度为 18.1 mg/cm^2，正极膜片的压实密度为 2.45 g/cm^3。

负极极片的制备

将负极活性材料（详见下表）、导电剂 Super P、粘结剂 SBR、增稠剂 CMC-Na 按 96.2:0.8:1.8:1.2 的质量比混合，并在适量的去离子水中充分搅拌，使其形成均匀的负极浆料；将负极浆料涂覆于负极集流体铜箔的表面上，经干燥、冷压后，得到负极极片。负极活性材料为第一材料和第二材料的混合材料，且第一材料为人造石墨，第二材料为天然石墨。其中，天然石墨在负极活性材料中的质量占比 W = 75%；人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒，天然石墨均为一次颗粒，二次颗粒在负极活性材料中的数量占比 S 约为 10%。负极膜片的面密度为 8.5mg/cm^2，负极膜片的压实密度为 1.60g/cm^3。

隔离膜

使用 PP/PE 复合隔离膜。

电解液的制备

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 $LiPF_6$ 均匀溶解在上述溶液中，得到电解液。该电解液中，$LiPF_6$ 的浓度为 1 mol/L。

二次电池的制备

将上述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序堆叠并卷绕，得到电极组件；将电极组件放入外包装中，加入上述制备的电解液，经封装、静置、化成、老化等工序后，得到二次电池。

实施例 9~14、28~40 及对比例 3~4

制备方法与实施例 8 类似，不同的是：调控负极极片制备步骤中的相关参数，详见表 2、4。

测试部分

1）电池的动力学性能测试

在 25℃的环境中，将各实施例和对比例的电池进行充放电测试，以 1.0C（即 1h 内完全放掉理论容量的电流值）的放电电流进行恒流放电至放电截止电压（当正极活性材料是锂镍钴锰氧化物时，放电截止电压为 2.8V；当正极活性材料是磷酸铁锂时，放电截止电压为 2.5V）。然后以 1.0C 的充电电流恒流充电至充电截止电压（当正极活性材料是锂镍钴锰氧化物时，充电截止电压为 4.2V；当正极活性材料是磷酸铁锂时，充电截止电压为 3.65V），继续恒压充电至电流为 0.05C，此时电池为满充状态。将满充的电池静置 5min 后，以 1.0C 的放电电流恒流放电至放电截止电压，此时的放电容量为电池的 1.0C 下的实际容量，记为 C_0。而后在将电池在 x C_0 恒流充电直到 80%SOC，静置 5min，拆解电池观察界面析锂情况。如果负极表面未析锂，则增大充电倍率再次进行测试，直至负极表面析锂。记录负极表面未析锂的最大充电倍率，用以表征电池的动力学性能。

2）电池的高温循环性能测试

在 60℃的环境中，进行第一次充电和放电，在 1.0C（即 1h 内完全放掉理论容量的电流值）的充电电流下进行恒流和恒压充电，直到充电截止电压（当正极活性材料是锂镍钴锰氧化物时，充电截止电压为 4.2V；当正极活性材料是磷酸铁锂时，充电截止电压为 3.65V），然后在 1.0C 的放电电流下进行恒流放电，直到放电截止电压（当正极活性材料是锂镍钴锰氧化物时，放电截止电压为 2.8V；当正极活性材料是磷酸铁锂时，放电截止电压为 2.5V），此为一个充放电循环，此次的放电容量即为第 1 次循环的放电容量。随后，进行不断的充电和放电循环，记录每次循环的放电容量值，并根据第 N 次循环的容量保持率= (第 N 次循环的放电容量/第 1 次循环的放电容量)×100%，计算每次循环的容量保持率。当循环容量保持率下降到 80%时，记录电池的循环次数。

3）电池的循环膨胀率测试

取各实施例的负极极片，测试该负极极片的初始厚度记为 H0。然后，在 25℃的环境中对电池进行充放电测试，以 1.0C（即 1h 内完全放掉理论容量的电流值）的放电电流恒流放电至放电截止电压；然后以 1.0C 的充电电流恒流充电至充电截止电压，继续恒压充电至电流为 0.05C，此时电池为满充状态，即 100%SOC（State of Charge，荷电状态）。将满充的电池静置 5min 后，以 1.0C 的放电电流恒流放电至放电截止电压，此时的放电容量为电池的 1.0C 下的实际容量，记为 C0。在 45℃下，将二次电池在新威充放电机进行 100%DOD（100%放电深度，也就是满充后再满放）的 1C0/1C0 充放电循环。当循环圈数到达 300 时，循环停止。然后将二次电池充电至 100%SOC，拆解二次电池并测试对应负极极片的厚度，记为 H1。则负极极片在电池进行 45℃、1C0/1C0 循环 300 圈后的循环膨胀率为：(H1/H0－1)×100%。

[表 1]

序号	正极活性材料	负极活性材料							电池性能测试	
		人造石墨 A 在负极活性材料中的质量占比	人造石墨 B 在负极活性材料中的质量占比	天然石墨在负极活性材料中的质量占比	混合后的人造石墨的 Dv50（μm）	天然石墨的 Dv50（μm）	负极活性材料的 Dv50（μm）	S	动力学性能	高温循环圈数
实施例 1	NCM811	20%	50%	30%	10.8	12.1	11.2	10%	0.95C0	986
实施例 2	NCM811	30%	45%	25%	13.0	12.1	12.8	20%	1.08C0	974
实施例 3	NCM811	40%	40%	20%	13.4	12.1	13.1	25%	1.15C0	990
实施例 4	NCM811	55%	25%	20%	13.9	12.1	13.5	30%	1.18C0	976
实施例 5	NCM811	60%	20%	20%	14.2	12.1	13.9	50%	1.21C0	822
实施例 7	NCM811	40%	10%	50%	14.1	12.1	13.1	25%	1.11C0	674
对比例 1	NCM811	10%	70%	20%	14.2	12.1	13.8	5%	0.60C0	805
对比例 2	NCM811	90%	5%	5%	14.1	12.1	14.0	60%	1.25C0	503

从表 1 可以看出，由实施例 1-7 与对比例 1-2 的比较结果可以看出，本申请实施例的二次电池采用包含锂过渡金属氧化物的正极活性材料以及包含人造石墨和天然石墨的负极活性材料，人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒且负极活性材料中二次颗粒的数量占比 S 在特定的范围，由此能使二次电池同时兼顾较好的高温循环性能和动力学性能。

另外，由实施例 3 与实施例 7 的比较结果可以看出，天然石墨在负极活性材料中的质量占比满足特定的范围的情况下，能够明显减小电池循环过程中的副反应，从而

可以进一步提高电池的高温循环圈数。

[表 2]

序号	正极活性材料	负极活性材料							电池性能测试	
		人造石墨 A 在负极活性材料中的质量占比	人造石墨 B 在负极活性材料中的质量占比	天然石墨在负极活性材料中的质量占比	混合后的人造石墨的 Dv50（μm）	天然石墨的 Dv50（μm）	负极活性材料的 Dv50（μm）	S	动力学性能	高温循环圈数
实施例 8	LFP	10%	15%	75%	10.8	16.8	15.3	10%	1.45C0	1318
实施例 9	LFP	25%	10%	65%	14.2	16.8	15.9	17%	1.56C0	1306
实施例 10	LFP	35%	5%	60%	15.8	16.8	16.4	23%	1.62C0	1234
实施例 11	LFP	45%	5%	50%	16.6	16.8	16.7	34%	1.65C0	1358
实施例 12	LFP	55%	5%	40%	18.0	16.8	17.5	42%	1.76C0	1103
实施例 13	LFP	60%	5%	35%	18.6	16.8	18.0	50%	1.85C0	923
实施例 14	LFP	35%	45%	20%	16.4	16.8	16.5	32%	1.36C0	1406
对比例 3	LFP	8%	32%	60%	13.8	16.8	16.1	5%	0.92C0	756
对比例 4	LFP	80	10%	10	15.2	16.8	15.4	60%	1.65C0	821

从表 2 可以看出，由实施例 8-14 与对比例 3-4 的比较结果可以看出，本申请实施例的二次电池采用包含橄榄石结构的含锂磷酸盐的正极活性材料以及包含人造石墨和天然石墨的负极活性材料，人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒且负极活性材料中二次颗粒的数量占比 S 在特定的范围，由此能使二次电池同时兼顾较好的高温循环性能和动力学性能。

另外，由实施例 14 与实施例 11 的比较结果可以看出，天然石墨在负极活性材料中的质量占比满足特定的范围的情况下，能够使电池同时兼顾较高的能量密度和良好的动力学性能。

[表 3]

序号	正极活性材料	负极活性材料												
		人造石墨A在负极活性材料中的质量占比	人造石墨A的Dv50（μm）	人造石墨B在负极活性材料中的质量占比	人造石墨B的Dv50（μm）	混合后的人造石墨的Dv50（μm）	天然石墨在负极活性材料中的质量占比	天然石墨的Dv50（μm）	负极活性材料的Dv50（μm）	负极活性材料的Dv90（μm）	负极活性材料的Dv99（μm）	粒度分布	S	循环膨胀率
实施例 15	NCM811	55%	9.4	25%	5.4	8.3	20%	7.1	8.0	16.5	25.1	1.30	22%	36.4%
实施例 16	NCM811	55%	11.6	25%	6.7	10.3	20%	7.1	9.7	17.1	27.3	1.31	23%	35.1%
实施例 17	NCM811	55%	12.7	25%	7.8	11.4	20%	8.7	10.9	18.1	28.4	1.33	24%	33.7%
实施例 18	NCM811	55%	13.8	25%	8.1	12.3	20%	11.2	12.1	20.4	30.3	1.36	23%	32.4%
实施例 19	NCM811	55%	14.9	25%	8.6	13.2	20%	12.4	13.0	21.2	33.1	1.41	27%	31.8%
实施例 4	NCM811	55%	15.6	25%	9.1	13.9	20%	12.1	13.5	22.6	35.6	1.30	33%	31.2%
实施例 20	NCM811	55%	16.1	25%	9.4	14.3	20%	12.8	14.0	23.3	36.2	1.42	28%	31.0%
实施例 21	NCM811	55%	18.2	25%	10.8	16.2	20%	10.2	15.0	24.6	37.0	1.48	30%	37.9%
实施例 22	NCM811	55%	15.6	25%	9.1	13.9	20%	12.1	13.5	28.6	35.6	1.30	31%	32.7%
实施例 23	NCM811	55%	9.4	25%	5.4	8.3	20%	7.1	8.0	13.5	25.1	1.30	24%	37.8%
实施例 24	NCM811	55%	15.6	25%	9.1	13.9	20%	12.1	13.5	22.6	41.3	1.30	31%	32.5%
实施例 25	NCM811	55%	9.4	25%	5.4	8.3	20%	7.1	8.0	16.5	22.1	1.30	23%	37.1%
实施例 26	NCM811	55%	9.4	25%	5.4	8.3	20%	7.1	8.0	16.1	25.1	1.22	21%	36.9%
实施例 27	NCM811	55%	15.6	25%	9.1	13.9	20%	12.1	13.5	24.6	36.6	1.63	34%	34.2%

从表 3 可以看出，当本申请实施例的二次电池采用包含锂过渡金属氧化物的正极活性材料以及包含人造石墨和天然石墨的负极活性材料，人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒且负极活性材料中二次颗粒的数量占比 S 在特定的范围时，当负极活性材料的 D_v50 在本申请所给的范围时，能够使极片的循环膨胀率得到改善，从而进一步改善电池的安全性能。并且，上述的循环膨胀率仅为电池中单个极片的厚度变化率，而电池通常是由多层极片构成，具有叠加效应，因此，本申请的改进在电池领域属于较为明显的改进。

[表 4]

序号	正极活性材料	负极活性材料												电池性能评价
		人造石墨A在负极活性材料中的质量占比	人造石墨A的DV50（μm）	人造石墨B在负极活性材料中的质量占比	人造石墨B的DV50（μm）	混合后的人造石墨的DV50（μm）	天然石墨在负极活性材料中的质量占比	天然石墨的DV50（μm）	负极活性材料的DV50（μm）	负极活性材料的DV90（μm）	负极活性材料的DV99（μm）	粒度分布	S	高温循环圈数
实施例 28	LFP	45%	14.4	5%	9.8	14.2	50%	10.2	12.2	25.1	35.2	1.12	28%	858
实施例 29	LFP	45%	15.6	5%	10.7	15.1	50%	15.4	15.3	26.7	36.2	1.23	32%	923
实施例 30	LFP	45%	15.8	5%	10.2	15.7	50%	16.5	15.8	28.1	36.7	1.21	31%	1308
实施例 11	LFP	45%	16.8	5%	11.6	16.6	50%	16.8	16.7	29.5	37.3	1.20	34%	1358
实施例 31	LFP	45%	17.6	5%	10.8	17.1	50%	17.7	17.4	30.4	39.1	1.28	33%	1251
实施例 32	LFP	45%	18.6	5%	11.3	17.9	50%	17.9	17.9	31.2	40.6	1.26	35%	1293
实施例 33	LFP	45%	19.7	5%	11.5	18.9	50%	18.2	18.6	31.9	41.8	1.24	31%	1311
实施例 34	LFP	45%	20.4	5%	11.2	19.6	50%	18.5	19.0	32.0	42.0	1.30	35%	1318
实施例 35	LFP	45%	20.4	5%	11.2	19.6	50%	18.5	19.0	35.6	42.0	1.30	32%	1308
实施例 36	LFP	45%	14.4	5%	9.8	14.2	50%	10.2	12.2	23.1	35.2	1.12	30%	828
实施例 37	LFP	45%	20.4	5%	11.2	19.6	50%	18.5	19.0	32.0	50.0	1.30	35%	1246
实施例 38	LFP	45%	14.4	5%	9.8	14.2	50%	10.2	12.2	25.1	31.2	1.12	28%	823
实施例 39	LFP	45%	14.4	5%	9.8	14.2	50%	10.2	12.2	25.5	35.8	0.99	27%	848
实施例 40	LFP	45%	20.4	5%	11.2	19.6	50%	18.5	19.0	32.8	42.7	1.43	37%	1118

从表 4 可以看出，当本申请实施例的二次电池采用包含橄榄石结构的含锂磷酸盐的正极活性材料以及包含人造石墨和天然石墨的负极活性材料，人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒且负极活性材料中二次颗粒的数量占比 S 在特定的范围时，当负极活性材料的 D_v50 在本申请所给的范围内时，能进一步改善电池的高温循环性能。

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，包括正极极片和负极极片，所述正极极片包括正极集流体以及设置在所述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片，所述正极活性材料包括层状锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种；

所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜片，所述负极活性材料包括第一材料和第二材料，所述第一材料包括人造石墨，所述第二材料包括天然石墨；

所述人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒，且所述二次颗粒在所述负极活性材料中的数量占比 S 满足：10% ≤ S ≤ 50%。

2. 根据权利要求 1 所述的二次电池，其中，10% ≤ S ≤30%；可选为 15% ≤ S ≤30%。

3. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的二次电池，其中，

所述负极活性材料的体积平均粒径 D_v50≤14.0 μm；

可选地，所述负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 为 8.0 μm–12.0 μm；

可选地，所述负极活性材料的体积平均粒径 D_v50 为 12.0 μm – 14.0 μm。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的二次电池，其中，所述人造石墨的体积平均粒径 D_v50 为 10.0 μm - 14.5μm，可选为 11.0 μm – 13.5 μm；和/或，

所述天然石墨的体积平均粒径 D_v50 为 7.0 μm – 14.0 μm，可选为 7.0 μm – 13.0 μm。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的二次电池，其中，所述负极活性材料的体积分布粒径 D_v90 为 16.0 μm -25.0 μm，可选为 20.0 μm - 25.0 μm。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的二次电池，其中，所述人造石墨的体积分布粒径 D_v90 为 23.0 μm - 30.0 μm，可选为 25.0 μm - 29.0 μm；和/或，所述天然石墨的体积分布粒径 D_v90 为 15.0 μm - 23.0 μm，可选为 18.0 μm - 21.0 μm。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的二次电池，其中，所述负极活性材料的体积分布粒径 D_v99 为 25.0 μm -37.0 μm，可选为 33.0 μm – 36.5 μm。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的二次电池，其中，所述人造石墨的体积分布粒径 D_v99 为 30.0 μm - 45.0 μm，可选为 32.0 μm - 43.0 μm；和/或，所述天然

石墨的体积分布粒径 D_v99 为 21.0 μm - 35.0 μm，可选为 25.0 μm - 30.0 μm。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的二次电池，其中，所述负极活性材料的粒度分布 (D_v90 - D_v10) / D_v50 为 1.30 - 1.55，可选为 1.35 - 1.50。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的二次电池，其中，所述人造石墨的粒度分布(D_v90 - D_v10) / D_v50 为 1.25 - 1.95，可选为 1.35 - 1.80；和/或，所述天然石墨的粒度分布(D_v90 - D_v10) / D_v50 为 0.88 - 1.28，可选为 0.98 - 1.18。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的二次电池，其中，所述二次颗粒在所述人造石墨中的数量占比为 25%-60%；可选为 30%-50%。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的二次电池，其中，所述负极活性材料的振实密度 ≥ 1.10 g/cm^3，可选为 1.10 g/cm^3 - 1.15 g/cm^3。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项所述的二次电池，其中，所述人造石墨的振实密度为 0.90g/cm^3 - 1.20g/cm^3，可选为 1.05g/cm^3 - 1.15g/cm^3；和/或，所述天然石墨的振实密度为 0.90g/cm^3 - 1.18g/cm^3，可选为 0.93g/cm^3 -1.13g/cm^3。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项所述的二次电池，其中，所述负极活性材料的石墨化度为 92% - 96%，可选为 93% - 95%。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项所述的二次电池，其中，所述人造石墨的石墨化度为 90% - 95%，可选为 93% - 95%；和/或，所述天然石墨的石墨化度为 95% - 98%，可选为 95% - 97%。

16. 根据权利要求 1-15 中任一项所述的二次电池，其中，所述天然石墨的表面具有包覆层。

17. 根据权利要求 1-16 中任一项所述的二次电池，其中，所述天然石墨在所述负极活性材料中的质量占比 ≤ 30%，可选为 15% - 25%。

18. 根据权利要求 1-17 中任一项所述的二次电池，其中，所述负极膜片的压实密度为 1.60 g/cm^3 - 1.80 g/cm^3；可选为 1.65 g/cm^3 - 1.75 g/cm^3。

19. 根据权利要求 1-18 中任一项所述的二次电池，其中，所述负极膜片的面密度为 10.0 mg/cm^2 – 13.0 mg/cm^2，可选为 10.5 mg/cm^2 - 11.5 mg/cm^2。

20. 根据权利要求 1-19 中任一项所述的二次电池，其中，所述负极膜片的内聚力 F 满足：220 N/m ≤ F ≤ 300 N/m，可选 240 N/m ≤ F ≤ 260 N/m。

21. 根据权利要求 1-20 中任一项所述的二次电池，其中，所述正极活性材料包括

通式为 $Li_aNi_bCo_cM_dM'_eO_fA_g$ 的层状锂过渡金属氧化物，其中，0.8≤a≤1.2，0.6≤b＜1，0＜c＜1，0＜d＜1，0≤e≤0.1，1≤f≤2，0≤g≤1；M 为选自 Mn 及 Al 中的一种或几种；M'为选自 Zr、Mn、Al、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti 及 B 中的一种或几种；A 为选自 N、F、S 及 Cl 中的一种或几种；

可选地，0.65≤b＜1。

22. 一种制备权利要求 1-20 中任一项所述的二次电池的方法，包括采用如下步骤制备所述负极活性材料：

（1）以非针状石油焦为原料，将原料粉碎并去除细粉；将原料置于反应釜中进行加热，并经过整形且去除细粉，得到中间品 1；将中间品 1 经过高温石墨化，得到中间品 2；将中间品 2 在混合机中进行混合，筛分后得到人造石墨 A；

（2）以生针状石油焦为原料，将原料粉碎并去除细粉；经过高温石墨化并筛分得到人造石墨 B；

（3）将所述人造石墨 A 和所述人造石墨 B 混合得到人造石墨；

（4）选取鳞片石墨原料，将原料破碎、球化处理，得到的中间体 1；对中间体 1 进行化学提纯，得到中间体 2；将中间体 2 进行烘干，与沥青混合后进行碳化处理，筛分后得到天然石墨；

（5）将所述人造石墨和所述天然石墨混合，得到负极活性材料；所述负极活性材料包括人造石墨和天然石墨；所述人造石墨同时包括一次颗粒和二次颗粒，且所述二次颗粒在所述负极活性材料中的数量占比 S 满足：10%≤ S ≤ 50%。

23. 一种电池模块，包括权利要求 1-21 中任一项所述的二次电池或根据权利要求 22 的方法制备的二次电池。

24. 一种电池包，包括权利要求 23 所述的电池模块。

25. 一种装置，包括权利要求 1-21 中任一项所述的二次电池、权利要求 23 所述的电池模块或权利要求 24 所述的电池包中的至少一种。

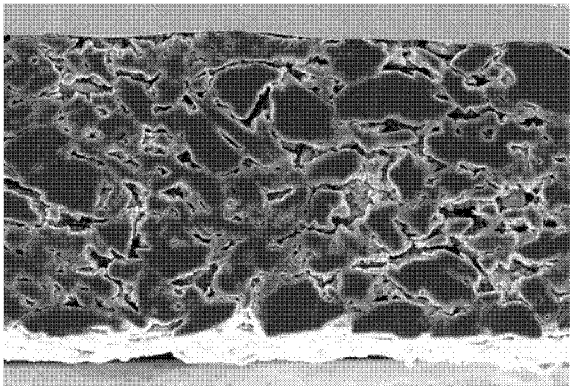

图 1-1

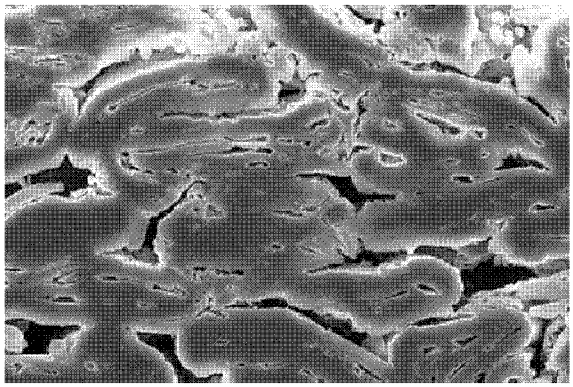

图 1-2

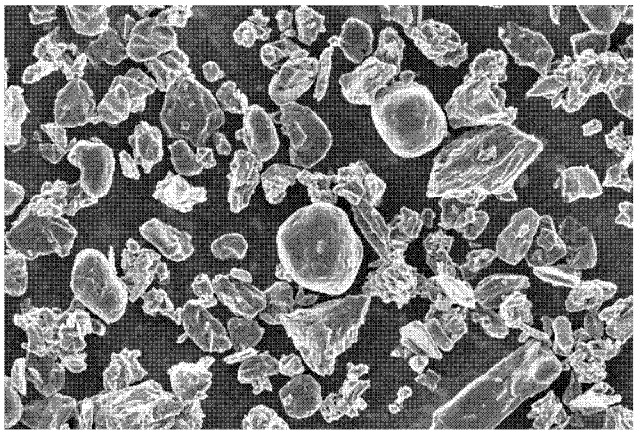

图 2-1

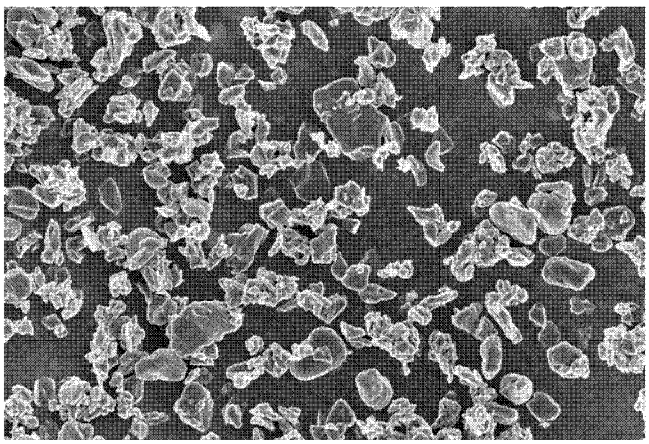

图 2-2

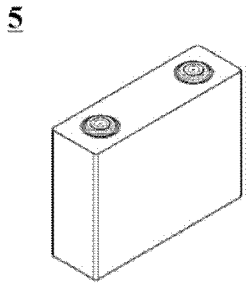

图 3

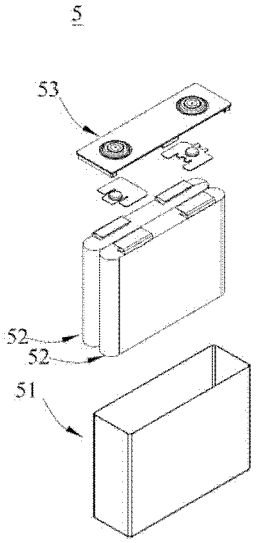

图 4

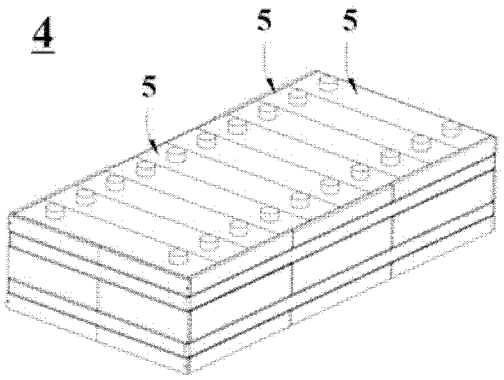

图 5

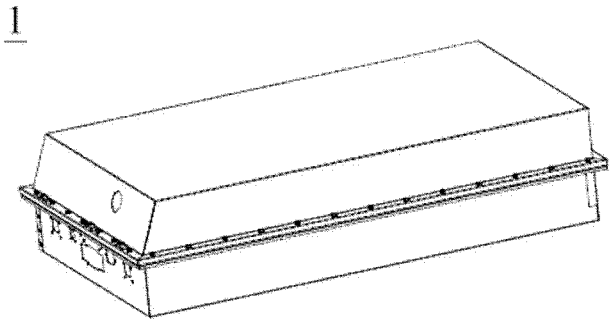

图 6

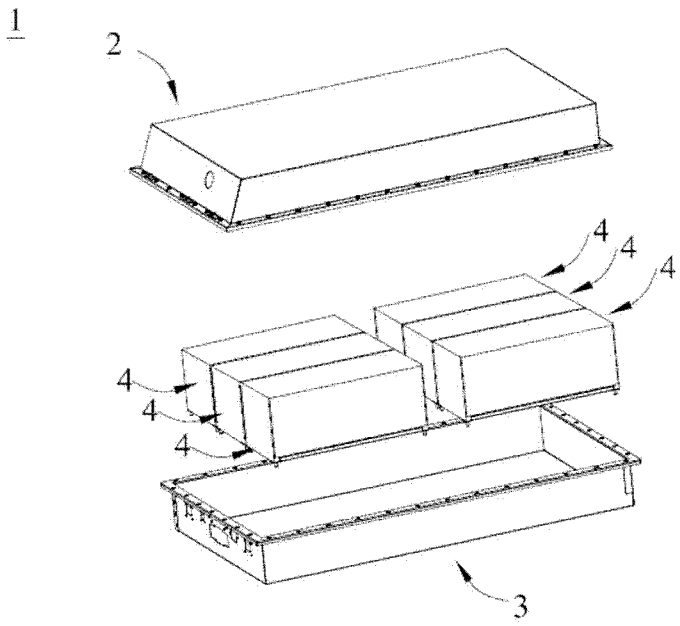

图 7

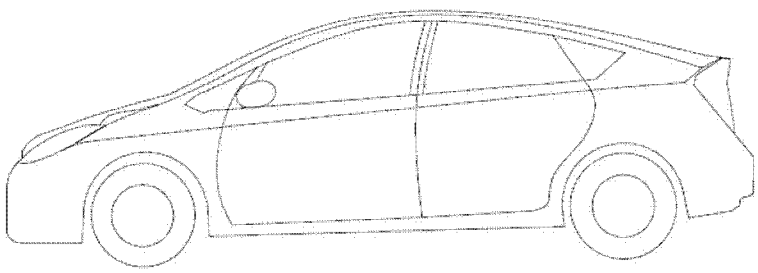

图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2021/083463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/1393(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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)

CNABS, CNKI, CNTXT, DWPI, SIPOABS: 一次, 二次, 一级, 二级, 初级, 次级, 粒子, 颗粒, 微粒, 人造, 天然, 石墨, 粒径, primary, secondary, particle, man-made, natural, graphite, particle size

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 1771617 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 10 May 2006 (2006-05-10) description, page 2 line 5 from the bottom to page 9, line 7	1-25
Y	CN 110642247 A (GUANGDONG KAIJIN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 January 2020 (2020-01-03) description, paragraphs [0007]-[0033]	1-25
Y	CN 109449446 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 08 March 2019 (2019-03-08) description, paragraphs [0008]-[0038]	3-25
Y	CN 104810508 A (SHENZHEN KINGRUNNING ENERGY MATERIALS CO., LTD.) 29 July 2015 (2015-07-29) description, paragraphs [0007]-[0047]	1-25
A	CN 108483437 A (TIANJIN KIMWAN CARBON TECHNOLOGY AND DEVELOPMENT CO., LTD.) 04 September 2018 (2018-09-04) entire document	1-25
A	KR 20130124226 A (LG CHEMICAL LTD.) 13 November 2013 (2013-11-13) entire document	1-25

☐ 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	Date of mailing of the international search report
15 June 2021	**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
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2021/083463

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	1771617	A	10 May 2006	CN	100338795	C	19 September 2007
				JP	2005044775	A	17 February 2005
				KR	20070040853	A	17 April 2007
				US	2006073387	A1	06 April 2006
				KR	20050094451	A	27 September 2005
				WO	2004066419	A1	05 August 2004
CN	110642247	A	03 January 2020		None		
CN	109449446	A	08 March 2019	WO	2020078357	A1	23 April 2020
				CN	109449446	B	11 September 2020
CN	104810508	A	29 July 2015	CN	104810508	B	22 May 2018
CN	108483437	A	04 September 2018		None		
KR	20130124226	A	13 November 2013	KR	101514202	B1	23 April 2015

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2021/083463

A. 主题的分类

H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/1393(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

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））

CNABS,CNKI,CNTXT,DWPI,SIPOABS：一次，二次，一级，二级，初级，次级，粒子，颗粒，微粒，人造，天然，石墨，粒径，primary, secondary, particle, man-made, natural, graphite, particle size

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
Y	CN 1771617 A (日立麦克赛尔株式会社) 2006年 5月 10日 (2006-05-10) 说明书第2页倒数第5行至第9页第7行	1-25
Y	CN 110642247 A (广东凯金新能源科技股份有限公司) 2020年 1月 3日 (2020-01-03) 说明书[0007]-[0033]段	1-25
Y	CN 109449446 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2019年 3月 8日 (2019-03-08) 说明书[0008]-[0038]段	3-25
Y	CN 104810508 A (深圳市金润能源材料有限公司) 2015年 7月 29日 (2015-07-29) 说明书[0007]-[0047]段	1-25
A	CN 108483437 A (天津锦美碳材科技发展有限公司) 2018年 9月 4日 (2018-09-04) 全文	1-25
A	KR 20130124226 A (LG CHEMICAL LTD) 2013年 11月 13日 (2013-11-13) 全文	1-25

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

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

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

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

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

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

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2021年 6月 15日	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 罗文辉 电话号码 (86-10)62089920

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/083463

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	1771617	A	2006年 5月 10日	CN	100338795	C	2007年 9月 19日
				JP	2005044775	A	2005年 2月 17日
				KR	20070040853	A	2007年 4月 17日
				US	2006073387	A1	2006年 4月 6日
				KR	20050094451	A	2005年 9月 27日
				WO	2004066419	A1	2004年 8月 5日
CN	110642247	A	2020年 1月 3日		无		
CN	109449446	A	2019年 3月 8日	WO	2020078357	A1	2020年 4月 23日
				CN	109449446	B	2020年 9月 11日
CN	104810508	A	2015年 7月 29日	CN	104810508	B	2018年 5月 22日
CN	108483437	A	2018年 9月 4日		无		
KR	20130124226	A	2013年 11月 13日	KR	101514202	B1	2015年 4月 23日