

(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
2023年5月19日 (19.05.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/082157 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/130166
- (22) 国际申请日: 2021年11月11日 (11.11.2021)
- (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: 游兴艳 (YOU, Xingyan); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。
吴益扬 (WU, Yiyang); 中国福建省宁德市蕉城

区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。王育文 (WANG, Yuwen); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。廖婵 (LIAO, Chan); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。武宝珍 (WU, Baozhen); 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: 北京柏杉松知识产权代理事务所 (普通合伙) (PATENTSINO IP FIRM); 中国北京市朝阳区小营北路53号院中源科技大厦3号楼4层, Beijing 100101 (CN)。

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

(54) Title: SECONDARY BATTERY AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 一种二次电池和用电装置



(57) Abstract: The present application provides a secondary battery and an electric device. The secondary battery comprises a negative electrode sheet. The negative electrode sheet comprises a negative electrode current collector, a first negative electrode material layer, and a second negative electrode material layer. The first negative electrode material layer is located between the negative electrode current collector and the second negative electrode material layer. The first negative electrode material layer comprises a first negative electrode active material, and the second negative electrode material layer comprises a second negative electrode active material, wherein the first negative electrode active material comprises artificial graphite A and artificial graphite B, the artificial graphite A comprises secondary particles and the surface of the artificial graphite A is provided with an amorphous carbon coating layer, and the artificial graphite B comprises primary particles and the surface of the artificial graphite B does not have an amorphous carbon coating layer. The rate capability of the secondary battery can be improved, and the secondary battery has long service life.

(57) 摘要: 本申请提供了一种二次电池和用电装置, 二次电池包括负极极片, 负极极片包括负极集流体、第一负极材料层和第二负极材料层, 第一负极材料层位于负极集流体和第二负极材料层之间, 第一负极材料层包括第一负极活性材料, 第二负极材料层包括第二负极活性材料, 其中, 第一负极活性材料包括人造石墨A和人造石墨B, 人造石墨A包括二次颗粒且人造石墨A的表面具有无定形碳包覆层, 人造石墨B包括一次颗粒且人造石墨B的表面不具有无定形碳包覆层。能够提高二次电池的倍率性能, 且二次电池具有较长的使用寿命。



WO 2023/082157 A1

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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种二次电池和用电装置

技术领域

本申请涉及电化学领域，特别是涉及一种二次电池和用电装置。

5 背景技术

二次电池由于具有高能量密度、长循环寿命及无记忆效应等优点而被广泛应用于穿戴设备、智能手机、无人机、电动汽车及大型储能等设备等领域，已成为当今世界最具发展潜力的新型绿色化学电源，但也对二次电池的综合性能提出更高的要求，例如同时具有较长的使用寿命和良好的倍率性能。因此，如何同时二次电池的使用寿命和倍率性能成为亟待解决的问题。

10

发明内容

本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于同时提高二次电池的存储寿命和倍率性能。

为了达到上述目的，本申请提供了一种二次电池和用电装置。

15

本申请的第一方面提供了一种二次电池，其包括负极极片，所述负极极片包括负极集流体、第一负极材料层和第二负极材料层，所述第一负极材料层位于所述负极集流体和所述第二负极材料层之间，所述第一负极材料层包括第一负极活性材料，所述第二负极材料层包括第二负极活性材料，其中，所述第一负极活性材料包括人造石墨 A 和人造石墨 B，所述人造石墨 A 包括二次颗粒且所述人造石墨 A 的表面具有无定形碳包覆层，所述人造石墨 B 包括一次颗粒且所述人造石墨 B 的表面不具有无定形碳包覆层。

20

由此，本申请通过在负极集流体上设置第一负极材料层和第二负极材料层，并调控第一负极材料层中的第一负极活性材料，使得第一负极活性材料包括人造石墨 A 和人造石墨 B，能够提高二次电池的倍率性能、延长使用寿命。

25

在任意实施方式中，所述第一负极活性材料满足以下条件中的至少一者：(1) 体积中值粒径 Dv_{50} 为 $13\mu\text{m}$ - $18\mu\text{m}$ ，可选为 $15\mu\text{m}$ - $16\mu\text{m}$ ；(2) 粒度分布满足 $1 \leq (Dv_{90}-Dv_{10})/Dv_{50} \leq 1.6$ ，可选为 $1.1 \leq (Dv_{90}-Dv_{10})/Dv_{50} \leq 1.5$ ；(3) 石墨化度为 92.8%-94.8%，可选为 93.5%-94.5%；(4) 比表面积为 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选为 $1.05 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ；(5) 粉体压实密度为 $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ - $1.85 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，可选为 $1.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ - $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。第一负极活性材料满足上述条件中的至少一者，有利于同时提高二次电池的存储性能（例如延长存储寿命）和倍率性能。

-2-

在任意实施方式中，所述人造石墨 A 满足以下条件中的至少一者：（1）体积中值粒径 $Dv50$ 为 $14\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ ，可选为 $16\mu\text{m}$ - $18\mu\text{m}$ ；（2）粒度分布满足 $0.8 \leq (Dv90-Dv10) / Dv50 \leq 1.7$ ，可选地， $0.9 \leq (Dv90-Dv10) / Dv50 \leq 1.4$ ；（3）石墨化度为 91.0%-92.8%，可选为 91.5%-92.5%；（4）比表面积为 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选为 $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ；（5）粉体压实密度为 $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ - $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，可选为 $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ - $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ ；（6）基于所述第一负极活性材料的质量，所述人造石墨 A 的质量百分含量为 10%-70%，可选为 30%-50%；（7）所述人造石墨 A 中的无定形碳包覆层与所述人造石墨 A 的质量比为 1%-5%，可选为 3%-4%。人造石墨 A 满足上述条件中的至少一者，保证存储寿命的同时，有利于提高二次电池的倍率性能。

在任意实施方式中，所述人造石墨 B 满足以下条件中的至少一者：（1）体积中值粒径 $Dv50$ 为 $12\mu\text{m}$ - $16\mu\text{m}$ ，可选为 $15\mu\text{m}$ - $16\mu\text{m}$ ；粒度分布满足 $0.5 \leq (Dv90-Dv10) / Dv50 \leq 1.5$ ；可选地， $0.7 \leq (Dv90-Dv10) / Dv50 \leq 1.1$ ；（2）石墨化度为 93.5%-95.5%，可选为 94.0%-95.0%；（3）比表面积为 $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选为 $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ；（4）粉体压实密度为 $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ - $1.85 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，可选 $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ - $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ ；（5）基于所述第一负极活性材料的质量，所述人造石墨 B 的质量百分含量为 30%-90%，可选为 40%-70%。人造石墨 B 满足上述条件中的至少一者，保证倍率性能的同时，有利于延长二次电池的存储寿命。

在任意实施方式中，所述二次电池满足以下条件中的至少一者：（1）所述第二负极活性材料的体积中值粒径 $Dv50$ 小于或等于所述第一负极活性材料的体积中值粒径 $Dv50$ ；可选地，所述第二负极活性材料的体积中值粒径 $Dv50$ 与述第一负极活性材料的体积中值粒径 $Dv50$ 的比值为 0.5-1；（2）所述第二负极活性材料的粒度分布 $(DV90-DV10) / DV50$ 与所述第一负极活性材料的粒度分布 $(DV90-DV10) / DV50$ 的比值为 0.8-1.1；（3）所述第二负极活性材料的石墨化度小于所述第一负极活性材料的石墨化度；可选地，所述第二负极活性材料的石墨化度与所述第一负极活性材料的石墨化度的比值为 0.95-0.99；（4）所述第二负极活性材料的比表面积小于所述第一负极活性材料的比表面积；可选地，所述第二负极活性材料的比表面积与第一负极活性材料的比表面积的比值为 $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ - $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ；（5）所述第二负极活性材料的粉体压实密度小于所述第一负极活性材料的粉体压实密度；可选地，所述第二负极活性材料的粉体压实密度与所述第一负极活性材料的粉体压实密度的比值为 0.6-0.95。二次电池满足上述条件中的至少一者，有利于同时提高二次电池的存储性能和倍率性能。

在任意实施方式中，所述第二负极活性材料包括人造石墨 C，所述人造石墨 C 包括二

次颗粒且所述人造石墨 C 的表面具有无定形碳包覆层；所述人造石墨 C 中的无定形碳包覆层与所述人造石墨 C 的质量比为 2%-8%，可选为 4%-6%。第二负极材料层包括人造石墨 C，人造石墨 C 包覆的无定形碳有利于锂离子嵌入，提高二次电池的倍率性能，此外，在第一负极材料层和第二负极材料层的协同作用下，可以进一步提高二次电池的存储性能和倍率性能。

在任意实施方式中，所述第二负极活性材料包括人造石墨 C，所述人造石墨 C 的 D_{v50} 小于所述人造石墨 A 的 D_{v50} ；可选地，所述人造石墨 C 的 D_{v50} 与所述人造石墨 A 的 D_{v50} 的比值为 0.5-1。通过调控人造石墨 C 的 D_{v50} 与人造石墨 A 的 D_{v50} 的比值在上述范围内，有利于同时提高二次电池的倍率性能和安全性能。

10 在任意实施方式中，所述二次电池满足以下条件中的至少一者：（1）所述人造石墨 C 与所述人造石墨 A 石墨化度的比值 0.95 至 1；（2）所述人造石墨 C 与所述人造石墨 A 比表面积比值的比值为 0.93 至 1；（3）所述人造石墨 A 与所述人造石墨 C 粉体压实密度的比值为 1.01-1.3。二次电池满足上述条件中的至少一者，有利于同时提高二次电池的存储性能和倍率性能。

15 在任意实施方式中，所述第一负极材料层的压实密度大于所述第二负极材料层的压实密度；所述第一负极材料层的压实密度为 1.6 g/cm^3 - 1.8 g/cm^3 ，可选为 1.6 g/cm^3 - 1.75 g/cm^3 ；所述第二负极材料层的压实密度为 1.3 g/cm^3 - 1.6 g/cm^3 ，可选为 1.4 g/cm^3 - 1.6 g/cm^3 。通过调控第一负极材料层和第二负极材料层的压实密度在上述范围内，有利于充分利用第一负极活性材料高压密以及第二负极活性材料高动力学的特性，以同时提高二次电池的存储性能和倍率性能。

20 在任意实施方式中，所述第一负极材料层和所述第二负极材料层的质量比为 2:3 至 3:2。通过调控第一负极材料层和第二负极材料层的质量比在上述范围内，有利于同时提高二次电池的倍率性能和存储性能。

25 在任意实施方式中，所述第一负极活性材料和第二负极活性材料均包括硅基材料，基于所述第一负极活性材料的质量，所述硅基材料的质量百分含量记为 X；基于所述第二负极活性材料的质量，所述硅基材料的质量百分含量记为 Y；所述二次电池满足： $X < Y$ ；可选地， $X \leq 5\%$ ，可选地， $Y \leq 10\%$ 。硅基材料材料的引入，能够提高第一负极活性材料和第二负极活性材料的克容量，从而有利于提高二次电池的能量密度。通过调控第一负极材料层和第二负极材料层中的硅基颗粒的质量百分含量在上述范围内，能够保证倍率性能的

同时，进一步提高二次电池的能量密度。

本申请的第二方面提供了一种用电装置，包括选自本申请的第二方面的二次电池。

本申请的有益效果：

本申请提供了一种二次电池和用电装置，二次电池包括负极极片，负极极片包括负极集流体、第一负极材料层和第二负极材料层，第一负极材料层位于负极集流体和第二负极材料层之间，第一负极材料层包括第一负极活性材料，第二负极材料层包括第二负极活性材料。本申请通过在负极集流体上设置第一负极材料层和第二负极材料层，并调控第一负极材料层中的第一负极活性材料，使得第一负极活性材料包括人造石墨 A 和人造石墨 B，能够同时提高二次电池的能量密度和倍率性能，以及具有较长的使用寿命。当然，实施本申请的任一产品或方法并不一定需要同时达到以上所述的所有优点。

附图说明

为了更清楚地说明本申请和现有技术的技术方案，下面对实施例和现有技术中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例。

图 1 为本申请一实施方式的负极极片的剖面结构示意图；

图 2 是本申请一实施方式的二次电池的示意图；

图 3 是图 2 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图；

图 4 是本申请一实施方式的电池模块的示意图；

图 5 是本申请一实施方式的电池包的示意图；

图 6 是图 5 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图；

图 7 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的负极极片、正极极片、二次电池、电池模块、电池包和用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上

限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

10 如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，可选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

20 如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A，B，或 A 和 B 两者”。更具体地，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）。

本申请人在研究过程中发现，在提高二次电池的动力学性能（例如倍率性能）的同时，往往表面包覆物副反应增多，使得二次电池的存储寿命缩短或者循环性能下降，难以满足实际应用中的需求。为了同时提高二次电池的存储性能和倍率性能，提高二次电池的综合性能，例如更长的续航里程、更久的使用寿命，有鉴于此，本申请提供了一种二次电池和用电装置。

需要说明的是，本申请的具体实施方式中，以锂离子电池作为二次电池的例子来解释

本申请，但是本申请的二次电池并不仅限于锂离子电池。

本申请的一个实施方式中，本申请提出了一种二次电池，二次电池包括负极极片，如图 1 所示，负极极片包括负极集流体 21、第一负极材料层 22 和第二负极材料层 23，第一负极材料层 22 位于负极集流体 21 和第二负极材料层 23 之间，第一负极材料层 22 包括第一负极活性材料(图中未示出)，第二负极材料层 23 包括第二负极活性材料(图中未示出)，其中，第一负极活性材料包括人造石墨 A 和人造石墨 B，人造石墨 A 包括二次颗粒且人造石墨 A 的表面具有无定形碳包覆层，人造石墨 B 包括一次颗粒且人造石墨 B 的表面不具有无定形碳包覆层。

本申请人在研究过程中发现，通过在负极集流体上设置第一负极材料层和第二负极材料层，并调控第一负极材料层中的第一负极活性材料，使得第一负极活性材料包括人造石墨 A 和人造石墨 B，能够同时提高二次电池的倍率性能，延长使用寿命。

不限于任何理论，本申请人发现，人造石墨 A 的表面具有无定形碳包覆层，能够增加锂离子的可插入位点，且晶格间距比较大，嵌锂比较快，这使得人造石墨 A 有利于提高二次电池的倍率性能；人造石墨 B 具有规整的石墨晶体结构，结构缺陷少，压实密度大，有利于提高二次电池的能量密度及寿命。从而，在人造石墨 A 和人造石墨 B 的协同作用下，保证能量密度的同时，能够同时提高二次电池的倍率性能，并延长使用寿命。

在一些实施方式中，第一负极活性材料的体积中值粒径 $Dv50$ 为 $13\mu\text{m}$ - $18\mu\text{m}$ ，可选为 $15\mu\text{m}$ - $16\mu\text{m}$ 。本申请人发现，当第一负极活性材料的 $Dv50$ 过小时（例如小于 $13\mu\text{m}$ ），负极活性材料容易与电解液发生副反应，造成不可逆的损失，且恶化第一负极材料层压密，从而影响二次电池的倍率性能；当第一负极活性材料的 $Dv50$ 过大时（例如大于 $18\mu\text{m}$ ），且容易影响第一负极材料层的平整性，进而影响二次电池的安全性能。通过调控第一负极活性材料的 $Dv50$ 值在上述范围内，有利于同时提高倍率性能和安全性能。

在一些实施方式中，第一负极活性材料的粒度分布满足 $1 \leq (Dv90-Dv10)/Dv50 \leq 1.6$ ，可选为 $1.1 \leq (Dv90-Dv10)/Dv50 \leq 1.5$ 。本申请人发现，通过调控第一负极活性材料的 $(Dv90-Dv10)/Dv50$ 的值在上述范围内，有利于同时提高倍率性能和安全性能。本申请对第一负极活性材料的 $Dv90$ 和 $Dv10$ 没有特别限制，只要满足上述粒径的范围即可，例如，第一负极活性材料的 $Dv90$ 为 $24\mu\text{m}$ - $28\mu\text{m}$ ， $Dv10$ 为 $5\mu\text{m}$ - $12\mu\text{m}$ 。

在一些实施方式中，第一负极活性材料的石墨化度为 92.8%-94.8%，可选为 93.5%-94.5%。本申请人发现，石墨化度能够反映材料的内部结构的规整性等，当第一负

极活性材料的石墨化度过低时（例如低于 92.8%），表明负极活性材料中的人造石墨 A 炭化量高，使用过程中副反应增多，进而会影响二次电池的存储和循环寿命；当第一负极活性材料的石墨化度过高时（例如大于 94.8%），倍率性能会变差，同时使得第一负极活性材料的制备难度增加，生产成本也增加。通过调控第一负极活性材料的石墨化度在上述范围内，有利于提高二次电池的存储性能和倍率性能并控制其成本。

5 在一些实施方式中，第一负极活性材料的比表面积为 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ - $1.6\text{m}^2/\text{g}$ ，可选为 $1.05\text{m}^2/\text{g}$ - $1.3\text{m}^2/\text{g}$ 。本申请人发现，当第一负极活性材料的比表面积过小时（例如小于 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ ），不利于锂离子的脱嵌，从而影响二次电池的倍率性能；当第一负极活性材料的比表面积过大时（例如大于 $1.6\text{m}^2/\text{g}$ ），第一负极活性材料容易与电解液发生副反应，造成不可逆的损失，从而影响二次电池的使用寿命。通过调控第一负极活性材料的比表面积在上述范围内，有利于提高二次电池的使用寿命和倍率性能。

10 在一些实施方式中，第一负极活性材料的粉体压实密度为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.85\text{g}/\text{cm}^3$ ，可选为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。本申请人发现，当第一负极活性材料的粉体压实密度过小时（例如小于 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ ），第一负极活性材料的颗粒与颗粒之间堆砌不紧密，在二次电池循环过程中，容易形成第一负极材料层被损坏的问题，影响二次电池的使用寿命；当第一负极活性材料的粉体压实密度过大时（例如大于 $1.85\text{g}/\text{cm}^3$ ），第一负极活性材料的颗粒与颗粒之间堆砌过于紧密，影响锂离子的脱嵌过程，进而影响二次电池的倍率性能。通过调控第一负极活性材料的粉体压实密度在上述范围内，有利于提高二次电池的倍率性能、延长使用寿命。在本申请中，粉体压实密度是指对应的材料的粉末在 2T 压力下处理后的密度。

20 在一些实施方式中，人造石墨 A 的体积中值粒径 $Dv50$ 为 $14\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ ，可选为 $16\mu\text{m}$ - $18\mu\text{m}$ 。本申请人发现，通过调控人造石墨 A 的 $Dv50$ 在上述范围内，有利于提高二次电池的倍率性能和安全性能。

25 在一些实施方式中，人造石墨 A 的粒度分布满足 $0.8 \leq (Dv90-Dv10)/Dv50 \leq 1.7$ ，可选地， $0.9 \leq (Dv90-Dv10)/Dv50 \leq 1.4$ 。本申请人发现，通过调控人造石墨 A 的 $(Dv90-Dv10)/Dv50$ 的值在上述范围内，有利于提高二次电池的倍率性能和安全性能。本申请对人造石墨 A 的 $Dv90$ 和 $Dv10$ 没有特别限制，只要满足上述粒径的范围即可，例如，人造石墨 A 的 $Dv90$ 为 $25\mu\text{m}$ - $27\mu\text{m}$ ， $Dv10$ 为 $7\mu\text{m}$ - $11\mu\text{m}$ 。

在一些实施方式中，人造石墨 A 的石墨化度为 91.0%-92.8%，可选为 91.5%-92.5%。本申请人发现，通过调控人造石墨 A 的石墨化度在上述范围内，嵌锂通道适中，不会因为

表面缺陷过多，使得二次电池使用寿命衰减过快，从而有利于提高二次电池的使用寿命和倍率性能并控制其成本。

5 在一些实施方式中，人造石墨 A 的比表面积为 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选为 $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。本申请人发现，通过调控人造石墨 A 的比表面积在上述范围内，人造石墨 A 表面的副反应在合理范围内，有利于提高二次电池的使用寿命。

在一些实施方式中，人造石墨 A 的粉体压实密度为 $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ - $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，可选为 $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ - $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。不限于任何理论，本申请人发现，通过调控石墨 A 的粉体压实密度在上述范围内，有利于增加第一负极材料层和第二负极材料层之间的压密差异，提高二次电池的倍率性能、循环性能和存储性能。

10 在一些实施方式中，人造石墨 A 中的无定形碳包覆层与人造石墨 A 的质量比为 1%-5%，可选为 3%-4%。本申请人发现，通过调控人造石墨 A 中的无定形碳包覆层与人造石墨 A 的质量比在上述范围内，增加了第一负极活性材料的活性位点，有利于提高二次电池的倍率性能。

15 在一些实施方式中，基于第一负极活性材料的质量，人造石墨 A 的质量百分含量为 10%-70%，可选为 30%-50%。本申请人发现，当人造石墨 A 的质量百分含量过低时（例如低于 10%），人造石墨 B 的含量过高，人造石墨 B 的嵌锂速度慢，会影响二次电池的倍率性能；当人造石墨 A 的含量过高时（例如高于 70%），人造石墨 B 的含量降低，第一负极材料层压密恶化，同时表面缺陷增多，副反应也随之增多，影响二次电池的存储寿命和循环性能。通过调控人造石墨 A 的质量百分含量在上述范围内，有利于同时提高二次电池的
20 倍率性能、循环性能以及存储性能。

在一些实施方式中，人造石墨 B 的体积中值粒径 D_{v50} 为 $12 \mu\text{m}$ - $16 \mu\text{m}$ ，可选为 $15 \mu\text{m}$ - $16 \mu\text{m}$ ；粒度分布满足 $0.5 \leq (D_{v90}-D_{v10})/D_{v50} \leq 1.5$ ；可选地， $0.7 \leq (D_{v90}-D_{v10})/D_{v50} \leq 1.1$ 。本申请人发现，通过调控人造石墨 B 的 D_{v50} 和 $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$ 的值在上述范围内，有利于提高二次电池的存储性能和安全性能。本申请对人造石墨 B 的 D_{v90}
25 和 D_{v10} 没有特别限制，只要满足上述粒径的范围即可，例如，人造石墨 B 的 D_{v90} 为 $25 \mu\text{m}$ - $30 \mu\text{m}$ ， D_{v10} 为 $5 \mu\text{m}$ - $10 \mu\text{m}$ 。

在一些实施方式中，人造石墨 B 的石墨化度为 93.5%-95.5%，可选为 94.0%-95.0%。本申请人发现，通过调控人造石墨 B 的石墨化度在上述范围内，表面杂碳少，在保证倍率性能的同时，有利于提高二次电池的能量密度并控制其成本。

在一些实施方式中,人造石墨B的比表面积为 $1.1\text{m}^2/\text{g}$ - $1.6\text{m}^2/\text{g}$,可选为 $1.3\text{m}^2/\text{g}$ - $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 。本申请人发现,通过调控人造石墨B的比表面积在上述范围内,有利于提高二次电池的存储性能。

5 在一些实施方式中,人造石墨B的粉体压实密度为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.85\text{g}/\text{cm}^3$,可选为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。本申请人发现,通过调控石墨B的粉体压实密度在上述范围内,有利于提高二次电池的存储性能。

10 在一些实施方式中,基于第一负极活性材料的质量,人造石墨B的质量百分含量为30%-90%,可选为40%-70%。本申请人发现,当人造石墨B的质量百分含量过低时(例如低于30%),人造石墨A的含量过高,恶化第一负极材料层压密,会影响二次电池的存储性能;当人造石墨B的含量过高时(例如高于90%),人造石墨A的含量降低,会影响二次电池的倍率性能。通过调控人造石墨B的质量百分含量在上述范围内,有利于同时提高二次电池的倍率性能和存储性能。

15 在一些实施方式中,二次电池中的第二负极活性材料的体积中值粒径 D_{v50} 小于或等于第一负极活性材料的体积中值粒径 D_{v50} ,能够调控第一负极材料层和第二负极材料层的压密,使压密差异化,第一负极材料层压密大于第二材料层,便于提高电解液对第一负极材料层的浸润性。可选地,第二负极活性材料的体积中值粒径 D_{v50} 与述第一负极活性材料的体积中值粒径 D_{v50} 的比值为0.5-1。本申请人发现,通过调控第二负极活性材料的体积中值粒径 D_{v50} 小于或等于第一负极活性材料的体积中值粒径 D_{v50} 的比值在上述范围内,有利于保证第一负极材料层和第二负极材料层压密差异化,同时提高二次电池的倍率性能
20 和安全性能。例如,第二负极活性材料的 D_{v50} 可以为 $6.5\mu\text{m}$ - $18\mu\text{m}$ 。

25 在一些实施方式中,二次电池中的第二负极活性材料的粒度分布 $(D_{V90}-D_{V10})/D_{V50}$ 与第一负极活性材料的粒度分布 $(D_{V90}-D_{V10})/D_{V50}$ 的比值为0.8-1.1。本申请人发现,通过调控第二负极活性材料的粒度分布 $(D_{V90}-D_{V10})/D_{V50}$ 与第一负极活性材料的粒度分布 $(D_{V90}-D_{V10})/D_{V50}$ 的比值在上述范围内,有利于同时提高二次电池的倍率性能和安全性能。

在一些实施方式中,二次电池中的第二负极活性材料的石墨化度小于第一负极活性材料的石墨化度,能够充分利用第二负极活性材料的动力学优势。可选地,第二负极活性材料的石墨化度与第一负极活性材料的石墨化度的比值为0.95-0.99。本申请人发现,通过调控第二负极活性材料的石墨化度与第一负极活性材料的石墨化度的比值在上述范围内,有

利于提高二次电池的倍率性能并控制其成本。例如，第二负极活性材料的石墨化度可以为 90%-92.12%。

5 在一些实施方式中，二次电池中的第二负极活性材料的比表面积小于第一负极活性材料的比表面积，能够合理控制负极极片整体的裸露面积。可选地，第二负极活性材料的比表面积与第一负极活性材料的比表面积的比值为 0.6-0.8。本申请人发现，通过调控第二负极活性材料的比表面积与第一负极活性材料的比表面积的比值在上述范围内，有利于提高二次电池的使用寿命和倍率性能。例如，第二负极活性材料的比表面积可以为 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ - $1\text{m}^2/\text{g}$ 。

10 在一些实施方式中，二次电池中的第二负极活性材料的粉体压实密度小于第一负极活性材料的粉体压实密度，能够增大第一负极材料层和第二负极材料层的压密差异，有利于电解液更顺畅地经过低压密的第二负极活性材料，到达第一负极材料层，以将第一负极活性材料的优异的动力学性能发挥出来。可选地，第二负极活性材料的粉体压实密度与第一负极活性材料的粉体压实密度的比值为 0.6-0.95。本申请人发现，通过调控第二负极活性材料的粉体压实密度与第一负极活性材料的粉体压实密度的比值在上述范围内，有利于提高二次电池的倍率性能、循环性能和存储性能。例如，第二负极活性材料的粉体振实密度可以为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。

20 在一些实施方式中，第二负极活性材料包括人造石墨 C，人造石墨 C 包括二次颗粒且人造石墨 C 的表面具有无定形碳包覆层；人造石墨 C 中的无定形碳包覆层与人造石墨 C 的质量比为 2%-8%，可选为 4%-6%。第二负极材料层包括人造石墨 C 有利于提高二次电池的倍率性能，从而在第一负极材料层和第二负极材料层的协同作用下，可以进一步提高二次电池的存储性能和倍率性能。本申请人发现，通过调控人造石墨 C 中的无定形碳包覆层与人造石墨 C 的质量比在上述范围内，有利于提高二次电池的倍率性能。

25 在一些实施方式中，第二负极活性材料包括人造石墨 C，人造石墨 C 的 D_{v50} 小于人造石墨 A 的 D_{v50} ，能够使第二负极材料层压密小于第一负极材料层压密。可选地，人造石墨 C 的 D_{v50} 与人造石墨 A 的 D_{v50} 的比值为 0.5-1。本申请人发现，通过调控人造石墨 C 的 D_{v50} 与人造石墨 A 的 D_{v50} 的比值在上述范围内，有利于同时提高二次电池的倍率性能和安全性能。例如，人造石墨 C 的 D_{v50} 可以为 $7\mu\text{m}$ - $13\mu\text{m}$ 。

在一些实施方式中，二次电池中的人造石墨 C 与人造石墨 A 石墨化度的比值 0.95-1。本申请人发现，通过调控人造石墨 C 与人造石墨 A 的石墨化度的比值在上述范围内，有利

于提高二次电池的存储性能和倍率性能并控制其成本。例如，人造石墨 C 的石墨化度可以为 91%-92%。

5 在一些实施方式中，二次电池中的人造石墨 C 与人造石墨 A 比面积的比值为 0.93 至 1。本申请人发现，通过调控人造石墨 C 与人造石墨 A 的比面积的比值在上述范围内，有利于提高二次电池的倍率性能。例如，人造石墨 C 的比面积可以为 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ - $1.1\text{m}^2/\text{g}$ 。

在一些实施方式中，二次电池中的人造石墨 A 与人造石墨 C 粉体压实密度的比值为 1.01-1.3。本申请人发现，通过调控人造石墨 A 与人造石墨 C 的粉体压实密度的比值在上述范围内，有利于提高二次电池的倍率性能、循环性能和存储性能。例如，人造石墨 C 的粉体压实密度可以为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

10 在一些实施方式中，第一负极材料层的压实密度大于第二负极材料层的压实密度，从而，电解液可以充分浸润第一负极材料层和第二负极材料层，充分发挥第一负极材料层和第二负极材料层的性能，以同时提高电化学装置的倍率性能和能量密度。第一负极材料层的压实密度为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，可选为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ ；第二负极材料层的压实密度为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ ，可选为 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。本申请人发现，通过调控第一负极材料层和第二负极材料层的压实密度在上述范围内，有利于同时提高二次电池的能量密度和倍率性能。

15 在一些实施方式中，第一负极材料层和第二负极材料层的质量比为 2:3 至 3:2。本申请人发现，当第一负极材料层和第二负极材料层的质量比过小时（例如小于 2:3），也即第一负极材料层的质量较小，第二负极材料层的质量较大，会影响二次电池的存储寿命；当第一负极材料层和第二负极材料层的质量比过大时（例如大于 3:2），也即第一负极材料层的质量较大，第二负极材料层的质量较小，会影响二次电池的倍率性能。通过调控第一负极材料层和第二负极材料层的质量比在上述范围内，有利于同时提高二次电池的倍率性能和能量密度。

25 在一些实施方式中，第一负极活性材料和第二负极活性材料均包括硅基材料，基于第一负极活性材料的质量，硅基材料的质量百分含量记为 X；基于第二负极活性材料的质量，硅基材料的质量百分含量记为 Y；二次电池满足： $X < Y$ ；可选地， $X \leq 5\%$ ，可选地， $Y \leq 10\%$ ，可选为 $X \leq 2\%$ ， $Y \leq 6\%$ 。硅基材料材料的引入，使得第一负极活性材料或第二负极活性材料的克容量发挥提高，从而能够提高二次电池的能量密度。通过调控第一负极材料层和第二负极材料层中的硅基颗粒的质量百分含量在上述范围内，在保证倍率性能的同时，

能够进一步提高二次电池的能量密度。

在一些实施方式中，第一负极活性材料中还可以包括天然石墨。

本申请对人造石墨 A 和人造石墨 C 的制备方法没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可。例如，制备方法可以包括但不限于以下步骤：将焦原料首先进行预处理去除杂质，
5 然后热解造粒得到二次颗粒，再进行石墨化处理，筛分检验之后表面包覆沥青，高温炭化，
得到人造石墨 A 或人造石墨 C。本申请对二次颗粒的粒径大小没有特别限制，只要能实现
本申请的目的即可，例如，二次颗粒的体积中值粒径 Dv_{50} 为 $10\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 。本申请对上述
石墨化处理的温度和时间没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，石墨化处
10 理的温度为 2400°C - 3000°C ，石墨化处理的时间为 20h - 30h 。本申请对高温炭化的温度和时间
没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，高温炭化的温度为 700°C - 1500°C ，
高温炭化的时间为 7h - 15h 。

本申请对人造石墨 B 的制备方法没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可。例如，
制备方法可以包括但不限于以下步骤：焦原料首先进行预处理去除杂质，然后热解造粒得
15 到一次颗粒，再进行石墨化处理，筛分检验之后获得人造石墨 B。本申请对一次颗粒的粒
径大小没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，一次颗粒的体积中值粒径 Dv_{50}
为 $12\mu\text{m}$ - $16\mu\text{m}$ 。本申请对上述石墨化处理的温度和时间没有特别限制，只要能实现本申请
的目的即可，例如，石墨化处理的温度为 2400°C - 3000°C ，石墨化处理的时间为 18h - 30h 。

本申请中的人造石墨 A 或人造石墨 C 的结构（例如核和包覆层）可以采用本领域已知的
设备和方法进行测试。作为示例，可以按照如下步骤操作：选择一定直径的微栅网（如
20 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（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 滴-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
25 镜（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，从 TEM 照片中则可以观察到核结
构和包覆层结构。

本申请中的 Dv_{10} 、 Dv_{50} 、 Dv_{90} 均为本领域公知的参数，可以参照国家标准 GB/T
19077-2016（《粒度分布 激光衍射法》），使用激光粒度分析仪（如 Malvern Master Size 3000）
测定。其中， Dv_{10} 是指所测材料累计体积分布百分数达到 10% 时所对应的粒径； Dv_{50} 是

指所测材料累计体积分布百分数达到 50%时所对应的粒径；Dv90 是指所测材料累计体积分布百分数达到 90%时所对应的粒径。

本申请中的石墨化度为本领域公知的含义，可以采用本领域已知的方法测试。例如可以使用 X 射线衍射仪（例如 Bruker D8 Discover），测试方法参考标准 JIS K 0131-1996（《X 射线衍射计测量分析的通用规则》）、JB/T 4220-2011（《人造石墨的点阵参数测定方法》）以及 GB/T 24533-2019（《锂离子电池石墨类负极材料》）。具体地，先测出材料的 d002 大小，然后根据公式计算石墨化度（G） $= (0.344 - d002) / (0.344 - 0.3354) \times 100\%$ ，得出所测材料的石墨化度，其中 d002 是指石墨晶体结构中的层间距，单位为 nm。在 X 射线衍射分析测试中可以采用铜靶作为阳极靶，以 CuK α 射线为辐射源，射线波长 $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ，扫描 2θ 角范围为 $20^\circ - 80^\circ$ ，扫描速率可以为 $4^\circ / \text{min}$ 。

本申请中的比表面积为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法测试。例如可以参照国家标准 GB/T 19587-2017（《气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积》），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测试。

本申请中的粉体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。例如可参照国家标准 GB/T 24533-2009（《锂离子电池石墨类负极材料》），使用电子压力试验机（如 UTM7305）测试：将质量为 M 的待测粉末样品放于压实专用模具上（底面积 S），设置不同压力（本申请中可采用 2T），保压 30s，卸除压力，等待 10s，在设备上读出该压力下粉末压实后的厚度 H，计算可得该压力下的粉体压实密度，粉体压实密度 $= M / (H \times S)$ 。

另外，以下适当参照附图对本申请的二次电池和用电装置，以及包含本申请二次电池的电池模块和电池包进行说明。

通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片、电解质和隔离膜。在电池充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使离子通过。

[正极极片]

正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层。作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置在正极集流体相对的两

个表面的其中任意一者或两者上。

5 在一些实施方式中，所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

10 在一些实施方式中，正极活性材料可采用本领域公知的用于电池的正极活性材料。作为示例，正极活性材料可包括以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物（如 LiCoO_2 ）、锂镍氧化物（如 LiNiO_2 ）、锂锰氧化物（如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 ）、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（如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{333} ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{523} ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{211} ）、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{622} ）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{811} ）、锂镍钴铝氧化物（如 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）及其改性化合物等中的至少一种。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（如 LiFePO_4 （也可以简称为 LFP ））、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂（如 LiMnPO_4 ）、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中的至少一种。

20 在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，所述粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

25 在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，所述导电剂可以包括超导碳、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至少一种。

在一些实施方式中，可以通过以下方式制备正极极片：将上述用于制备正极极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到正极极片。

[负极极片]

作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，第一负极材料层和第二负极材料层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

5 在一些实施方式中，所述负极极片的负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

10 在一些实施方式中，第一负极材料层和第二负极材料层还可选地包括粘结剂。所述粘结剂可选自丁苯橡胶（SBR）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸钠（PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）、聚甲基丙烯酸（PMAA）及羧甲基壳聚糖（CMCS）中的至少一种。

15 在一些实施方式中，第一负极材料层和第二负极材料层还可选地包括导电剂。导电剂可选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

在一些实施方式中，第一负极材料层和第二负极材料层还可选地包括其他助剂，例如增稠剂（如羧甲基纤维素钠（CMC-Na））等。

20 在一些实施方式中，可以通过以下方式制备负极极片：将上述用于制备负极极片的组分，例如第一负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂（例如去离子水）中，形成第一负极浆料；第二负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂（例如去离子水）中，形成第二负极浆料；将第一负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干后得到含有第一负极材料层的负极集流体；然后在第一负极材料层上涂覆第二负极浆料，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

25 [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，电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

在一些实施方式中，所述电解质采用电解液。所述电解液包括电解质盐和溶剂。

在一些实施方式中，电解质盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸

锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、三氟甲磺酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、二氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂中的至少一种。

5 在一些实施方式中，溶剂可选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种。

在一些实施方式中，所述电解液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、正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

10 [隔离膜]

在一些实施方式中，二次电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

在一些实施方式中，隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。

15 在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

在一些实施方式中，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。

20 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，作为塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

本申请对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。例如，图 2 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

25 在一些实施方式中，参照图 3，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 封装于所述容纳腔内。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多个，本领域技

术人员可根据具体实际需求进行选择。

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一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

图 4 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 4，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。

10 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为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

图 5 和图 6 是作为一个示例的电池包 10。参照图 5 和图 6，在电池包 10 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 11 和下箱体 12，上箱体 11 能够盖设于下箱体 12，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。

15 另外，本申请还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请提供的二次电池、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用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、机动车辆（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
20 卫星、储能系统等，但不限于此。

作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

图 7 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对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。

25 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

以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所

描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

实施例 1-1

<正极极片的制备>

5 将正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、导电剂导电炭黑、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 98:1:1 混合，然后加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 作为溶剂，在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状，得到固含量为 75wt% 的正极浆料。将正极浆料均匀涂覆在厚度为 $13\mu\text{m}$ 的铝箔的一个表面上， 90°C 条件下烘干，冷压后得到正极活性材料层厚度为 $114\mu\text{m}$ 的正极极片，然后经过极耳成型、分切等工序得到正极极片。

10 <负极活性材料的制备>

人造石墨 A: 将焦原料首先进行预处理去除杂质，然后热解造粒得到 D_{v50} 为 $15\mu\text{m}$ 的二次颗粒，再在 3000°C 石墨化处理 24h，然后包覆沥青，在 800°C 高温炭化处理 10h，得到人造石墨 A。其中，人造石墨 A 的 D_{v50} 为 $16\mu\text{m}$ 、 D_{v90} 为 $26\mu\text{m}$ 、 D_{v10} 为 $7\mu\text{m}$ 、石墨化度为 92.5%、比表面积为 $0.9\text{m}^2/\text{g}$ 、粉体压实密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ ，人造石墨 A 中的包覆层与人造石墨 A 的质量比为 3%。

人造石墨 B: 焦原料首先进行预处理去除杂质，然后热解造粒得到 D_{v50} 为 $14\mu\text{m}$ 的一次颗粒，再在 2800°C 石墨化处理 20h，得到人造石墨 B。

人造石墨 C: 将焦原料首先进行预处理去除杂质，然后热解造粒得到 D_{v50} 为 $10\mu\text{m}$ 的二次颗粒，再在 3000°C 石墨化处理 24h，然后包覆沥青，在 1000°C 高温炭化处理 15h。其中，人造石墨 C 的 D_{v50} 为 $12\mu\text{m}$ 、 D_{v90} 为 $20\mu\text{m}$ 、 D_{v10} 为 $6.5\mu\text{m}$ 、石墨化度为 91.8%、比表面积为 $0.86\text{m}^2/\text{g}$ 、粉体压实密度为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ ，人造石墨 C 中包覆层的质量与人造石墨 C 的质量比为 5%。

<负极极片的制备>

25 第一负极浆料的制备: 将人造石墨 A 和人造石墨 B 按照质量比为 1:9 进行混合得到第一负极活性材料 (人造石墨 A 的质量百分含量为 10%)，将第一负极活性材料、导电剂导电炭黑、羧甲基纤维素 (CMC)、粘结剂 SBR 按照质量比 96.8:0.8:1.2:1.2 混合，加入去离子水作为溶剂，在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状，得到固含量为 66wt% 的第一负极浆料。其中，第一负极活性材料的 D_{v50} 为 $15\mu\text{m}$ 、 D_{v90} 为 $25\mu\text{m}$ 、 D_{v10} 为 $5.7\mu\text{m}$ 、石墨化度为 94%、比表面积为 $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 、粉体压实密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。

第二负极浆料的制备：将第二负极活性材料人造石墨 C、导电剂导电炭黑、羧甲基纤维素（CMC）、粘结剂 SBR 按照质量比 96.8:0.8:1.1:1.3 混合，加入去离子水作为溶剂，在真空搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状，得到固含量为 66wt% 的第二负极浆料。其中，第二负极活性材料的 Dv50 为 12 μ m、Dv90 为 20 μ m、Dv10 为 6.5 μ m、石墨化度为 91.8%、比表面积为 0.86m²/g、粉体压实密度为 1.6g/cm³。

将第一负极浆料涂覆在厚度为 8 μ m 的负极集流体铜箔的一个表面上，经烘干后得到含有第一负极材料层的负极集流体；然后在第一负极材料层上涂覆第二负极浆料，经 110℃ 条件下烘干后得到含有第一负极材料层和第二负极材料层的负极集流体。在负极集流体的另一个表面上重复上述步骤，冷压后得到第一负极活性材料层厚度为 54 μ m、第二负极活性材料层厚度为 81 μ m 的负极极片，然后经过极耳成型、分切等工序得到负极极片。其中，第一负极材料层和第二负极材料层的质量比为 2:3，第一负极材料层的压实密度为 1.7g/cm³，第二负极材料层的压实密度为 1.6g/cm³，负极极片压实密度为 1.65 g/cm³。

<电解液的制备>

在含水量小于 10ppm 的环境下，将非水有机溶剂碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯按照体积比 1:1:1 进行混合得到电解液溶剂，随后将锂盐 LiPF₆ 溶解于混合后的溶剂中，配置成锂盐浓度为 1mol/L 的电解液。

<隔离膜的制备>

选择聚乙烯膜作为隔离膜，使用前根据正极极片和负极极片的尺寸经分切得到合适的尺寸。

<锂离子电池的制备>

将上述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正极极片和负极极片之间起到隔离作用，然后卷绕得到电极组件；将电极组件置于外包装壳中，干燥后注入电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，得到锂离子电池。

实施例 1-2 至实施例 1-4，除了按照表 1 所示调整人造石墨 A 和人造石墨 B 的质量百分含量以外，其余与实施例 1-1 相同。

实施例 2-1 至实施例 2-4，除了按照表 2 所示调整第一负极活性材料、人造石墨 A 和人造石墨 B 的 Dv50 以外，其余与实施例 2-1 相同。

实施例 3-1 至实施例 3-4，除了按照表 3 所示调整第一负极活性材料、人造石墨 A 和人造石墨 B 的石墨化度以外，其余与实施例 3-1 相同。

实施例 4-1 至实施例 4-4, 除了按照表 4 所示调整第一负极活性材料、人造石墨 A 和人造石墨 B 的石墨化度以外, 其余与实施例 4-1 相同。

实施例 5-1 至实施例 5-4, 除了按照表 5 所示调整第一负极活性材料、人造石墨 A 和人造石墨 B 的石墨化度以外, 其余与实施例 5-1 相同。

5 **实施例 6-1 至实施例 6-4**, 除了按照表 6 所示调整第二负极活性材料 Dv50 与第一负极活性材料 Dv50 的比值、第一负极活性材料和第二负极活性材料的 Dv50 以外, 其余与实施例 6-1 相同。

10 **实施例 7-1 至实施例 7-4**, 除了按照表 7 所示调整第二负极活性材料石墨化度与第一负极活性材料石墨化度的比值、第一负极活性材料和第二负极活性材料的石墨化度以外, 其余与实施例 1-1 相同。

实施例 8-1 至实施例 8-4, 除了按照表 8 所示调整 X 和 Y 的值以外, 其余与实施例 1-1 相同。

对比例 1-1 和对比例 1-2, 除了按照表 1 所示调整人造石墨 A 和人造石墨 B 的质量百分含量以外, 其余与实施例 1-1 相同。

15 **对比例 2-1 和对比例 2-2**, 除了按照表 2 所示调整第一负极活性材料、人造石墨 A 和人造石墨 B 的 Dv50 以外, 其余与实施例 2-1 相同。

对比例 3-1 和对比例 3-2, 除了按照表 3 所示调整第一负极活性材料、人造石墨 A 和人造石墨 B 的石墨化度以外, 其余与实施例 3-1 相同。

20 **对比例 4-1 和对比例 4-2**, 除了按照表 4 所示调整第一负极活性材料、人造石墨 A 和人造石墨 B 的石墨化度以外, 其余与实施例 4-1 相同。

对比例 5-1 和对比例 5-2, 除了按照表 5 所示调整第一负极活性材料、人造石墨 A 和人造石墨 B 的石墨化度以外, 其余与实施例 5-1 相同。

25 **对比例 6-1 和对比例 6-2**, 除了按照表 6 所示调整第二负极活性材料 Dv50 与第一负极活性材料 Dv50 的比值、第一负极活性材料和第二负极活性材料的 Dv50 以外, 其余与实施例 6-1 相同。

对比例 7-1 和对比例 7-2, 除了按照表 7 所示调整第二负极活性材料石墨化度与第一负极活性材料石墨化度的比值、第一负极活性材料和第二负极活性材料的石墨化度以外, 其余与实施例 7-4 相同。

对比例 8-1 和对比例 8-2, 除了按照表 8 所示调整 X 和 Y 的值以外, 其余与实施例 1-1

相同。

将上述实施例和对比例制备得到的锂离子电池进行如下性能测试，各实施例的制备参数及性能数据如表 1-8 所示。

充电能力测试：

- 5 在 25℃下，将实施例和对比例制备得到锂离子电池以 nC 满充（例如 n=0.1、0.2、0.3、0.4、0.5），以 1C 满放，如此循环 10 圈，再将锂离子电池以 1C 满充，然后拆解负极极片观察负极极片表面的析锂情况，若未析锂则以 (n+0.1) C 满充，再次进行测试，以此递增，直至负极表面析锂为止，以此时的倍率减去 0.1C 即为锂离子电池最大的充电能力。

能量密度 (W) 测试：

- 10 在 25℃下，以 0.33C 倍率满充，以 0.33C 满放，循环 3 圈，取最后一圈放电能量 (E)，使用电子天平称重锂离子电池的质量 (m)， $W=E/m$ 。

存储寿命测试：

- 15 将电池满充至 97%荷电状态 (SOC)，在 60℃下存储，容量衰减到 80%截止，记录此时的存储时间，其中目标存储时间为 280 天，计算实施例与对比例分别与目标存储时间的比值，记为存储寿命。其中，目标存储寿命则为 100%。

循环性能测试：

- 20 在 25℃下，将实施例和对比例制备的锂离子电池以 3C 倍率充电，以 1C 倍率放电，进行 3%-97%SOC 循环测试，直至锂离子电池的容量小于初始容量的 80%，记录循环圈数，其中目标循环圈数 2000 圈，计算实施例与对比例分别与目标循环时间的比值，记为循环性能。其中，目标循环寿命则为 100%。

表 1

	人造石墨 A 的质量百分含量(%)	人造石墨 B 的质量百分含量(%)	充电能力 (C)	存储寿命 (%)	循环性能 (%)
实施例 1-1	50	50	5.5	95	97
实施例 1-2	10	90	3	98	99
实施例 1-3	30	70	3.5	96	98
实施例 1-4	70	30	6	90	96
对比例 1-1	/	100	1.5	100	100
对比例 1-2	100	/	6.8	68	92
对比例 1-3	5	95	1.8	99	100
对比例 1-4	80	20	6.5	70	94

注：表 1 中的“/”表示不存在对应的参数或物质。

—22—

表 2

	第一负极活性材料 Dv50	人造石墨 A-Dv50(μm)	人造石墨 B-Dv50(μm)	充电能力(C)	存储寿命(%)	循环性能(%)
实施例 2-1	15	16	14	5.5	95	97
实施例 2-2	13	14	12	5.6	94	96
实施例 2-3	16	18	15	5.4	96	98
实施例 2-4	18	20	16	5.3	97	98
对比例 2-1	10	10	10	5.6	90	95
对比例 2-2	20	25	18	5	92	94

表 3

	第一负极活性材料石墨化度	人造石墨 A-石墨化度 (%)	人造石墨 B-石墨化度 (%)	充电能力 (C)	存储寿命 (%)	循环性能 (%)
实施例 3-1	94	92.5	95	5.5C	95%	97%
实施例 3-2	93	91.5	93.5	5.7	90	95
实施例 3-3	93.5	92	94	5.6	92	96
实施例 3-4	94.8	92.8	95.5	5.2	97	98
对比例 3-1	92	91	93	6	85	92
对比例 3-2	95	93.5	96	4	98	98

表 4

	第一负极材料石墨化度	人造石墨 A-石墨化度 (%)	人造石墨 B-石墨化度 (%)	充电能力 (C)	存储寿命 (%)	循环性能 (%)
实施例 4-1	94.3	92.5	95	5.5C	95	97
实施例 4-2	94	91.5	95	5.6	94	95
实施例 4-3	93.7	92	95	5.5	95	96
实施例 4-4	94.5	92.8	95	5.2	95	98
对比例 4-1	92.3	91	95	5.8	93	92
对比例 4-2	94.9	93.5	95	4	95	98

表 5

	第一负极材料石墨化度	人造石墨 A-石墨化度 (%)	人造石墨 B-石墨化度 (%)	充电能力 (C)	存储寿命 (%)	循环性能 (%)
实施例 5-1	94	92.5	95	5.5C	95	97
实施例 5-2	93	92.5	93.5	5.5	92	96
实施例 5-3	93.5	92.5	94	5.5	93	96
实施例 5-4	94.5	92.5	95.5	5.4	96	97
对比例 5-1	92.8	92.5	93	5.8	89	95
对比例 5-2	94.9	92.5	96	5.2	98	98

表 6

	第二负极活性材料 Dv50 与第一负极活性材料 Dv50 的比值	第二负极活性材料 Dv50(μm)	第一负极活性材料 Dv50(μm)	充电能力 (C)	存储寿命 (%)	循环性能 (%)
实施例 6-1	0.8	12	15	5.5C	95%	97%
实施例 6-2	0.5	6.5	13	5.7	93	96
实施例 6-3	0.6	9.6	16	5.6	94	97
实施例 6-4	1	18	18	5.3	96	97
对比例 6-1	0.4	4.8	12	4	90	95
对比例 6-2	1.5	28.5	19	4.5	97	97

表 7

	第二负极活性材料石墨化度与第一负极活性材料石墨化度的比值	第二负极活性材料石墨化度(%)	第一负极活性材料石墨化度(%)	充电能力 (C)	存储寿命 (%)	循环性能 (%)
实施例 7-1	0.95	89.7	94.5	5.68	91	95
实施例 7-2	0.96	89.76	93.5	5.7	93	96
实施例 7-3	0.97	90.21	93	5.6	94	97
实施例 7-4	0.98	92.12	94	5.5	95	97
对比例 7-1	0.9	85.32	94.80	5.8	90	92
对比例 7-2	1.05	94.50	90	5.2	90	93

表 8

	X(%)	Y(%)	充电能力 (C)	存储寿命 (%)	循环性能 (%)	能量密度 (%)
实施例 8-1	0	0	5.5	95	97	100
实施例 8-2	0	5	5.4	94	96	103
实施例 8-3	0	10	5.3	99	97	105
实施例 8-4	3	5	5.3	93	95	105
对比例 8-1	3	0	5.2	94	96	102
对比例 8-2	3	2	5	94	96	103

5 参考表 1，从实施例 1-1 至实施例 1-4、对比例 1-1 和对比例 1-2 可以看出，当锂离子电池的负极极片包括第一负极材料层和第二负极材料层，且第一负极材料层同时包括人造石墨 A 和人造石墨 B，第二负极材料层包括人造石墨 C，利用人造石墨 A 和人造石墨 C 的高动力学，以及人造石墨 C 的高存储性能，得到的锂离子电池的存储寿命更长、充电倍率更高，也即具有良好的综合性能。

从实施例 1-1 至实施例 1-4、对比例 1-3 和对比例 1-4 可以看出，当人造石墨 A 的质量

百分含量不在本申请的范围内，锂离子电池的存储寿命和倍率性能难以兼顾，其综合性能差于实施例得到的锂离子电池。当人造石墨 A 的质量百分含量在本申请的范围内，得到的锂离子电池具有更好的综合性能。

5 参考表 2，从实施例 2-1 至实施例 2-4、对比例 2-1 和对比例 2-2 可以看出，当第一负极活性材料的 D_{v50} 在本申请的范围内，得到的锂离子电池具有更好的综合性能。

10 参考表 3，从实施例 3-1 至实施例 3-4、对比例 3-1 和对比例 3-2 可以看出，当第一负极活性材料石墨化度过低，虽然锂离子电池的倍率性能略有提升，但是存储寿命会恶化；当第一负极活性材料石墨化度过高，会影响锂离子电池的倍率性能。当第一负极活性材料的石墨化度在本申请的范围内，有利于平衡锂离子电池的倍率性能和存储寿命，得到的锂离子电池具有更好的综合性能。

15 参考表 4 和表 5，从实施例 4-1 至实施例 4-4、对比例 4-1 和对比例 4-2 可以看出，当人造石墨 B 的石墨化度不变，人造石墨 A 石墨化度在本申请的范围内，得到的锂离子电池具有更好的综合性能。从实施例 5-1 至实施例 5-4、对比例 5-1 和对比例 5-2 可以看出，当人造石墨 A 的石墨化度不变，人造石墨 B 石墨化度在本申请的范围内，得到的锂离子电池具有更好的综合性能。另外还可以看出，人造石墨 A 的石墨化度主要影响锂离子电池的倍率性能，人造石墨 B 的石墨化度主要影响锂离子电池的存储寿命。

20 参考表 6，从实施例 6-1 至实施例 6-4、对比例 6-1 和对比例 6-2 可以看出，当第二负极活性材料 D_{v50} 与第一负极活性材料 D_{v50} 的比值过大时，会影响锂离子电池的倍率性能；当第二负极活性材料 D_{v50} 与第一负极活性材料 D_{v50} 的比值过小时，会同时影响锂离子电池的倍率性能和存储性能。当第二负极活性材料 D_{v50} 与第一负极活性材料 D_{v50} 的比值在本申请的范围内，得到的锂离子电池具有更好的综合性能。

25 参考表 7，从实施例 7-1 至实施例 7-4、对比例 7-1 和对比例 7-2 可以看出，当第二负极活性材料石墨化度与第一负极活性材料石墨化度的比值过小时，会影响锂离子电池的存储寿命；当第二负极活性材料石墨化度与第一负极活性材料石墨化度的比值过大时，会影响锂离子电池的倍率性能。当第二负极活性材料石墨化度与第一负极活性材料石墨化度的比值在本申请的范围内，得到的锂离子电池具有更好的综合性能。

参考表 8，从实施例 8-1 至实施例 8-4、对比例 8-1 和对比例 8-2 可以看出，当第一负极活性材料和第二负极活性材料均包括硅基材料，且硅基材料的质量百分含量在本申请的范围内，得到的锂离子电池具有良好的综合性能。从实施例 8-1 至实施例 8-4 可以看出，

当第二负极活性材料包括硅基材料且第一负极活性材料不包括硅基材料时，更有利于提高锂离子电池的综合性能。

需要说明的是，本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

权 利 要 求

1、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、第一负极材料层和第二负极材料层，所述第一负极材料层位于所述负极集流体和所述第二负极材料层之间，所述第一负极材料层包括第一负极活性材料，所述第二负极材料层包括第二负极活性材料，其中，

所述第一负极活性材料包括人造石墨 A 和人造石墨 B，所述人造石墨 A 包括二次颗粒且所述人造石墨 A 的表面具有无定形碳包覆层，所述人造石墨 B 包括一次颗粒且所述人造石墨 B 的表面不具有无定形碳包覆层。

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以下条件中的至少一者：

(1) 体积中值粒径 $Dv50$ 为 $13\mu\text{m}$ - $18\mu\text{m}$ ，可选为 $15\mu\text{m}$ - $16\mu\text{m}$ ；

(2) 粒度分布满足： $1 \leq (Dv90-Dv10) / Dv50 \leq 1.6$ ，可选为 $1.1 \leq (Dv90-Dv10) / Dv50 \leq 1.5$ ；

(3) 石墨化度为 92.8%-94.8%，可选为 93.5%-94.5%；

(4) 比表面积为 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选为 $1.05 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ；

(5) 粉体压实密度为 $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ - $1.85 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，可选为 $1.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ - $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其中，所述人造石墨 A 满足以下条件中的至少一者：

(1) 体积中值粒径 $Dv50$ 为 $14\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ ，可选为 $16\mu\text{m}$ - $18\mu\text{m}$ ；

(2) 粒度分布满足： $0.8 \leq (Dv90-Dv10) / Dv50 \leq 1.7$ ，可选地， $0.9 \leq (Dv90-Dv10) / Dv50 \leq 1.4$ ；

(3) 石墨化度为 91.0%-92.8%，可选为 91.5%-92.5%；

(4) 比表面积为 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选为 $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ；

(5) 粉体压实密度为 $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ - $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ ，可选为 $1.6 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ；

(6) 基于所述第一负极活性材料的质量，所述人造石墨 A 的质量百分含量为 10%-70%，可选为 30%-50%；

(7) 所述人造石墨 A 中的无定形碳包覆层与所述人造石墨 A 的质量比为 1%-5%，可选为 3%-4%。

4、根据权利要求 1-3 任一项所述的二次电池，其中，所述人造石墨 B 满足以下条件

中的至少一者：

(1) 体积中值粒径 $Dv50$ 为 $12\mu\text{m}$ - $16\mu\text{m}$ ，可选为 $15\mu\text{m}$ - $16\mu\text{m}$ ；粒度分布满足 $0.5 \leq (Dv90-Dv10) / Dv50 \leq 1.5$ ；优选地， $0.7 \leq (Dv90-Dv10) / Dv50 \leq 1.1$ ；

(2) 石墨化度为 93.5%-95.5%，优选为 94.0%-95.0%；

5 (3) 比表面积为 $1.1\text{m}^2/\text{g}$ - $1.6\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为 $1.3\text{m}^2/\text{g}$ - $1.5\text{m}^2/\text{g}$ ；

(4) 粉体压实密度为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.85\text{g}/\text{cm}^3$ ，优选为 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ - $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ ；

(5) 基于所述第一负极活性材料的质量，所述人造石墨 B 的质量百分含量为 30%-90%，可选为 40%-70%。

10 5、根据权利要求 1-4 任一项所述的二次电池，其中，所述二次电池满足以下条件中的至少一者：

(1) 所述第二负极活性材料的体积中值粒径 $Dv50$ 小于或等于所述第一负极活性材料的体积中值粒径 $Dv50$ ；优选地，所述第二负极活性材料的体积中值粒径 $Dv50$ 与述第一负极活性材料的体积中值粒径 $Dv50$ 的比值为 0.5-1；

15 (2) 所述第二负极活性材料的粒度分布 $(DV90-DV10) / DV50$ 与所述第一负极活性材料的粒度分布 $(DV90-DV10) / DV50$ 的比值为 0.8-1.1；

(3) 所述第二负极活性材料的石墨化度小于所述第一负极活性材料的石墨化度；可选地，所述第二负极活性材料的石墨化度与所述第一负极活性材料的石墨化度的比值为 0.95-0.99；

20 (4) 所述第二负极活性材料的比表面积小于所述第一负极活性材料的比表面积；可选地，所述第二负极活性材料的比表面积与第一负极活性材料的比表面积的比值为 0.6 0.8；

(5) 所述第二负极活性材料的粉体压实密度小于所述第一负极活性材料的粉体压实密度；可选地，所述第二负极活性材料的粉体压实密度与所述第一负极活性材料的粉体压实密度的比值为 0.67-0.95。

25 6、根据权利要求 1-5 任一项所述的二次电池，其中，所述第二负极活性材料包括人造石墨 C，所述人造石墨 C 包括二次颗粒且所述人造石墨 C 的表面具有无定形碳包覆层；所述人造石墨 C 中的无定形碳包覆层与所述人造石墨 C 的质量比为 2%-8%。

7、根据权利要求 6 所述的二次电池，其中，所述第二负极活性材料包括人造石墨 C，所述人造石墨 C 的 $Dv50$ 小于所述人造石墨 A 的 $Dv50$ ；可选地，所述人造石墨 C 的 $Dv50$ 与所述人造石墨 A 的 $Dv50$ 的比值为 0.5-1。

8、根据权利要求 6-7 任一项所述的二次电池，其中，所述二次电池满足以下条件中的至少一者：

(1) 所述人造石墨 C 与所述人造石墨 A 石墨化度的比值 0.95-1；

(2) 所述人造石墨 C 与所述人造石墨 A 比面积的比值为 0.93-1；

5 (3) 所述人造石墨 A 与所述人造石墨 C 粉体压实密度的比值为 1.01-1.3。

9、根据权利要求 1-8 任一项所述的二次电池，其中，所述第一负极材料层的压实密度大于所述第二负极材料层的压实密度；

所述第一负极材料层的压实密度为 1.6 g/cm^3 - 1.8 g/cm^3 ，可选为 1.6 g/cm^3 - 1.75 g/cm^3 ；

所述第二负极材料层的压实密度为 1.3 g/cm^3 - 1.6 g/cm^3 ，可选为 1.4 g/cm^3 - 1.6 g/cm^3 。

10 10、根据权利要求 1-9 任一项所述的二次电池，其中，所述第一负极材料层和所述第二负极材料层的质量比为 2:3 至 3:2。

11、根据权利要求 1-10 任一项所述的二次电池，其中，所述第一负极活性材料和所述第二负极活性材料均包括硅基材料，基于所述第一负极活性材料的质量，所述硅基材料的质量百分含量记为 X；基于所述第二负极活性材料的质量，所述硅基材料的质量百分含量记为 Y；

所述二次电池满足： $X < Y$ ；

可选地， $X \leq 5\%$ ；

可选地， $Y \leq 10\%$ 。

12、一种用电装置，其包括权利要求 1-11 任一项所述的二次电池。

— 1/2 —

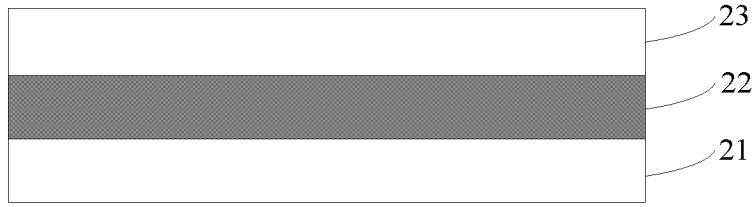


图 1

5

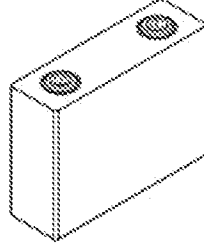


图 2

5

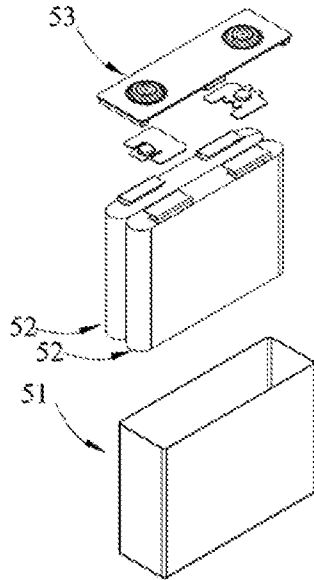


图 3

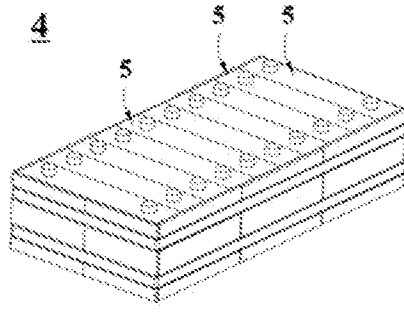


图 4

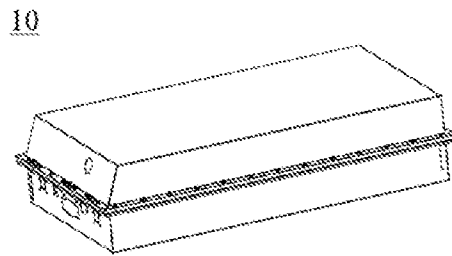


图 5

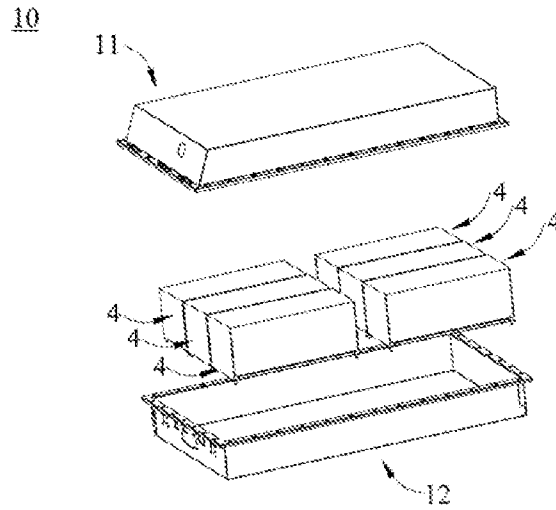


图 6

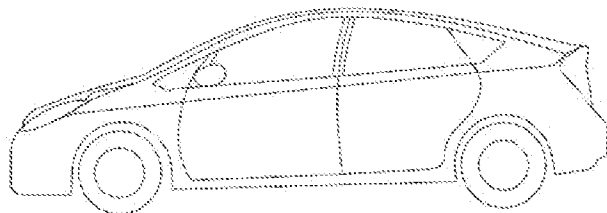


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/130166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
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, IEEE: 电池, 负极, 集流体, 集电体, 活性物质, 活性材料, 人造石墨, 一次颗粒, 二次颗粒, 初级粒子, 次级粒子, 粒径, 碳, 包覆, 石墨化, cell?, batter+, negative, collector, active W material, particle W diameter, size, artificial W graphite, primary, carbon, coating, graphitization		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 113410469 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 September 2021 (2021-09-17) description, paragraphs 0036-0098	1-12
Y	CN 110915033 A (LG CHEMICAL LTD.) 24 March 2020 (2020-03-24) description, paragraphs 0028-0083	1-12
Y	CN 110867560 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 March 2020 (2020-03-06) description, paragraphs 0010-0032	1-12
Y	CN 111129503 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 May 2020 (2020-05-08) description, paragraphs 0016-0046	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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
25 July 2022		16 August 2022
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/130166

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113410469	A	17 September 2021	CN	111129502	A	08 May 2020
				WO	2020088232	A1	07 May 2020
				EP	3796427	A1	24 March 2021
				US	2021111399	A1	15 April 2021
				CN	111129502	B	15 June 2021
				EP	3796427	A4	25 August 2021
				US	11258060	B2	22 February 2022
CN	110915033	A	24 March 2020	KR	20190065148	A	11 June 2019
				US	2020235383	A1	23 July 2020
				EP	3675249	A1	01 July 2020
				WO	2019107990	A1	06 June 2019
				EP	3675249	A4	11 November 2020
				KR	102312408	B1	13 October 2021
CN	110867560	A	06 March 2020	US	2021111410	A1	15 April 2021
				WO	2020042571	A1	05 March 2020
				EP	3806196	A1	14 April 2021
				CN	110867560	B	02 April 2021
				EP	3806196	A4	06 October 2021
CN	111129503	A	08 May 2020	US	2021135200	A1	06 May 2021
				WO	2020088231	A1	07 May 2020
				EP	3783709	A1	24 February 2021
				CN	111129503	B	15 June 2021
				CN	113328099	A	31 August 2021
				EP	3783709	A4	13 October 2021

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/130166

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i</p> <p>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</p>																	
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, IEEE: 电池, 负极, 集流体, 集电体, 活性物质, 活性材料, 人造石墨, 一次颗粒, 二次颗粒, 初级粒子, 次级粒子, 粒径, 碳, 包覆, 石墨化, cell?, batter+, negative, collector, active W material, particle W diameter, size, artificial W graphite, primary, carbon, coating, graphitization</p>																	
<p>C. 相关文件</p> <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 113410469 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年9月17日 (2021 - 09 - 17) 说明书第0036-0098段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110915033 A (株式会社LG化学) 2020年3月24日 (2020 - 03 - 24) 说明书第0028-0083段</td> <td>1-12</td> </tr> <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0010-0032段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111129503 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0016-0046段</td> <td>1-12</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 113410469 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年9月17日 (2021 - 09 - 17) 说明书第0036-0098段	1-12	Y	CN 110915033 A (株式会社LG化学) 2020年3月24日 (2020 - 03 - 24) 说明书第0028-0083段	1-12	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0010-0032段	1-12	Y	CN 111129503 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0016-0046段	1-12
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	CN 113410469 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年9月17日 (2021 - 09 - 17) 说明书第0036-0098段	1-12															
Y	CN 110915033 A (株式会社LG化学) 2020年3月24日 (2020 - 03 - 24) 说明书第0028-0083段	1-12															
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0010-0032段	1-12															
Y	CN 111129503 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0016-0046段	1-12															
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。		<input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。															
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p>		<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>															
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年7月25日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年8月16日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>吴冰</p> <p>电话号码 86-(010)-53961282</p>															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/130166

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	113410469	A	2021年9月17日	CN	111129502	A	2020年5月8日
				WO	2020088232	A1	2020年5月7日
				EP	3796427	A1	2021年3月24日
				US	2021111399	A1	2021年4月15日
				CN	111129502	B	2021年6月15日
				EP	3796427	A4	2021年8月25日
				US	11258060	B2	2022年2月22日
CN	110915033	A	2020年3月24日	KR	20190065148	A	2019年6月11日
				US	2020235383	A1	2020年7月23日
				EP	3675249	A1	2020年7月1日
				WO	2019107990	A1	2019年6月6日
				EP	3675249	A4	2020年11月11日
				KR	102312408	B1	2021年10月13日
CN	110867560	A	2020年3月6日	US	2021111410	A1	2021年4月15日
				WO	2020042571	A1	2020年3月5日
				EP	3806196	A1	2021年4月14日
				CN	110867560	B	2021年4月2日
				EP	3806196	A4	2021年10月6日
CN	111129503	A	2020年5月8日	US	2021135200	A1	2021年5月6日
				WO	2020088231	A1	2020年5月7日
				EP	3783709	A1	2021年2月24日
				CN	111129503	B	2021年6月15日
				CN	113328099	A	2021年8月31日
				EP	3783709	A4	2021年10月13日