

(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
2024 年 4 月 18 日 (18.04.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/077607 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) **H01M 4/38** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/125432

(22) 国际申请日: 2022 年 10 月 14 日 (14.10.2022)

(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: 吴凯 (**WU, Kai**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。王家政 (**WANG, Jiazheng**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。吕子建 (**LV, Zijian**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。董晓斌 (**DONG, Xiaobin**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

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

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

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND SECONDARY BATTERY AND ELECTRICAL DEVICE CONTAINING NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 发明名称: 负极活性材料及其制备方法、以及包含其的二次电池及用电装置

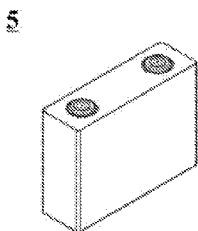


图 1

(57) **Abstract:** The present application provides a negative electrode active material and a preparation method therefor, and a secondary battery and an electrical device containing the negative electrode active material. The negative electrode active material comprises a carbon matrix and a filler material; the degree of graphitization of the carbon matrix is less than or equal to 87%; the carbon matrix comprises a plurality of pore structures; at least part of the filler material is located in the pore structures of the carbon matrix; and the filler material comprises one or more elements that can undergo an alloying reaction with Li. The negative electrode active material provided by the present application have high specific capacity, high initial Coulombic efficiency, low volume expansion, high conductivity, and good cycle stability.

(57) 摘要: 本申请提供一种负极活性材料及其制备方法、以及包含其的二次电池及用电装置, 所述负极活性材料包括碳基体以及填充材料, 所述碳基体的石墨化度为小于等于87%, 所述碳基体包括多个孔结构, 所述填充材料的至少一部分位于所述碳基体的孔结构中, 并且所述填充材料包括能与Li发生合金化反应的元素中的一种或几种。本申请提供的负极活性材料能兼顾高比容量、高首次库伦效率、低体积膨胀、高导电性以及良好的循环稳定性。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

负极活性材料及其制备方法、以及包含其的二次电池及用电装置

5 技术领域

本申请属于电池技术领域，具体涉及一种负极活性材料及其制备方法、以及包含其的二次电池及用电装置。

背景技术

10 近年来，二次电池被广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。在二次电池高速发展过程中人们对其能量密度提出了更高的要求，以石墨为代表的碳基材料是二次电池最常用的负极活性材料，但是其容量发挥已接近理论比容量。非碳类材料，例如硅基材料、锡基材料和锑基材料等，由于具有高理论比容量而引起人们广泛关
15 注，但是这类负极活性材料存在普遍体积膨胀大、首次库伦效率低和/或导电性差的缺陷。

发明内容

本申请的目的在于提供一种负极活性材料及其制备方法、以及包含其的二次电池及用电装置，所述负极活性材料能兼顾高比容量、高首次库伦效率、低体积膨胀、高导电
20 性以及良好的循环稳定性。

本申请第一方面提供一种负极活性材料，包括碳基体以及填充材料，其中，所述碳基体的石墨化度为小于等于 87%，所述碳基体包括多个孔结构，所述填充材料的至少一部分位于所述碳基体的孔结构中，并且所述填充材料包括能与 Li 发生合金化反应的元素中的一种或几种。

25 本申请的发明人在研究中发现，通过将具有高比容量优势的填充材料设置在具有低石墨化度（大于 0 且小于等于 87%）的碳基体的孔结构中，能够使获得的负极活性材料兼顾高比容量、高首次库伦效率、低体积膨胀、高导电性以及良好的循环稳定性，并且还能使二次电池兼顾高能量密度、高首次库伦效率和长循环寿命。本申请的碳基体的石墨化度为小于等于 87%，与通过造孔剂造孔得到的碳基体相比，具有导电性高和首次库伦效率高的优势，与天然石墨相比，具有体积膨胀小和循环稳定性高的优势。因此，本申请提供的负极活性材料能充分发挥填充材料高比容量的优势，还能弥补填充材料导电性差、首次库伦效率低的缺陷；此外，填充材料的至少一部分位于碳基体的孔结构中，由此通过碳基体还可以降低填充材料的体积膨胀。

在本申请的任意实施方式中，所述碳基体的石墨化度为 65%-87%。由此，有利于负极活性材料更好地兼顾高比容量、高首次库伦效率、低体积膨胀、高导电性以及良好的
35 循环稳定性。

在本申请的任意实施方式中，所述能与 Li 发生合金化反应的元素包括硅元素、锡元

素和锆元素中的一种或几种。由此有利于负极活性材料具有高比容量优势。

在本申请的任意实施方式中，所述填充材料包括硅基材料、锡基材料和锆基材料中的一种或几种。

5 在本申请的任意实施方式中，所述硅基材料包括单质硅、硅氧化物、硅碳材料、硅氮复合物和硅合金中的一种或几种。

在本申请的任意实施方式中，所述锡基材料包括单质锡、锡氧化物、锡硫化物、锡磷化物、锡复合氧化物、锡碳材料和锡合金材料中的一种或几种。

在本申请的任意实施方式中，所述锆基材料包括单质锆、锆氧化物、锆碳材料、锆合金材料和锆酸盐中的一种或几种。

10 在本申请的任意实施方式中，所述填充材料包括晶态的填充材料和/或非晶态的填充材料，可选地包括晶态的硅基材料和/或非晶态的硅基材料。硅基材料具有高比容量优势，有利于提高二次电池的能量密度。

在本申请的任意实施方式中，所述晶态的填充材料的晶粒尺寸为 $\leq 100\text{nm}$ ，可选为 2nm-50nm。当晶态的填充材料具有合适的晶粒尺寸时，既能提升二次电池的首次库伦效率，同时又能避免对二次电池的循环性能和存储性能产生较大不利影响。

15 在本申请的任意实施方式中，所述填充材料包括气相沉积的硅基材料、锡基材料和锆基材料中的一种或几种，可选地包括气相沉积硅基材料。

在本申请的任意实施方式中，在所述负极活性材料通过 X 射线衍射仪测定的 X 射线衍射谱图中，所述负极活性材料包括在 26.4° 处的 (002) 晶面峰和在 28.6° 处的 (111) 晶面峰，并且 (002) 晶面峰的半峰宽与 (111) 晶面峰的半峰宽的比值为 0.2-50，可选为 0.2-20。通过控制 (002) 晶面峰的半峰宽与 (111) 晶面峰的半峰宽在合适的范围内，可以使碳基体具有合适的石墨化度，并且使填充材料具有合适的晶粒尺寸，从而有利于负极活性材料兼顾高比容量、高首次库伦效率、低体积膨胀、高导电性以及良好的循环稳定性。

25 在本申请的任意实施方式中，所述填充材料的至少一部分位于所述碳基体的孔结构中，并且所述填充材料与所述碳基体之间具有空隙。当填充材料与碳基体之间具有空隙时，该部分孔隙可以作为容纳填充材料体积膨胀的空间，以缓冲填充材料膨胀过程中产生的应力，由此能够进一步降低颗粒破碎、粉化的概率。

在本申请的任意实施方式中，所述负极活性材料还包括包覆层，所述包覆层位于所述碳基体的至少部分表面。包覆层可以阻止填充材料与电解液直接接触，从而能够减少电解液副反应、降低活性离子消耗，提高二次电池的循环性能；同时还可以提升负极浆料的稳定性，避免填充材料与溶剂水等反应而导致负极浆料加工难度增加。此外，包覆层还可以起到缓冲填充材料体积膨胀的作用，由此还有利于改善负极活性材料的结构稳定性，提升二次电池的电化学性能。

35 在本申请的任意实施方式中，所述包覆层包括碳材料、导电聚合物、金属氧化物和金属硫化物中的一种或几种，可选地包括碳材料。

在本申请的任意实施方式中，所述包覆层的厚度为 $\leq 100\text{nm}$ ，可选为 10nm-100nm。包覆层的厚度在上述范围内时，包覆层的完整性更高，能更有效地避免填充材料与电解液接触，从而有利于减少电解液副反应，使负极活性材料兼顾高比容量、高首次库伦效

率和低体积膨胀。

在本申请的任意实施方式中，所述负极活性材料包括碳元素和能与 Li 发生合金化反应的元素。

在本申请的任意实施方式中，所述负极活性材料中的所述碳元素的质量百分含量为 5 20wt%-80wt%，可选为 30wt%-70wt%。

在本申请的任意实施方式中，所述负极活性材料中的所述能与 Li 发生合金化反应的元素的质量百分含量为 20wt%-80wt%，可选为 30wt%-70wt%。

当负极活性材料中的碳元素和/或能与 Li 发生合金化反应的元素的含量在上述范围内时，有利于负极活性材料兼顾高比容量和高导电性。

10 在本申请的任意实施方式中，所述负极活性材料还包括其他元素，所述其他元素包括氧元素、金属元素和氮元素中的一种或几种。

在本申请的任意实施方式中，所述负极活性材料中的所述其他元素的质量百分含量之和为小于等于 20wt%，可选为小于等于 10wt%。

15 在本申请的任意实施方式中，所述碳基体的首次库伦效率为 $\geq 75\%$ ，可选为 75%-87%。由此有利于提升负极活性材料的首次库伦效率。

在本申请的任意实施方式中，所述碳基体在 16MPa 压力下的粉末电阻率为 $\leq 5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ，可选为 $\leq 3.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。由此有利于提升负极活性材料的导电性。

20 在本申请的任意实施方式中，所述碳基体的 BET 比表面积为 $50 \text{m}^2/\text{g}$ - $1000 \text{m}^2/\text{g}$ ，可选为 $100 \text{m}^2/\text{g}$ - $700 \text{m}^2/\text{g}$ 。由此有利于负极活性材料具有合适的 BET 比表面积，从而能够降低负极活性材料表面活性、减少界面副反应、降低 SEI 膜成膜消耗，进而能够提升二次电池的首次库伦效率和循环性能。

在本申请的任意实施方式中，所述负极活性材料的石墨化度为 $\geq 65\%$ ，可选为 65%-87%。由此，有利于负极活性材料更好地兼顾高首次库伦效率、高导电性以及良好的循环稳定性。

25 在本申请的任意实施方式中，所述负极活性材料的首次库伦效率为 $\geq 92\%$ ，可选为 92%-95%。由此能够减少活性离子的不可逆消耗，提升二次电池的容量发挥特性和循环性能。

在本申请的任意实施方式中，所述负极活性材料的体积粒径 D_{v50} 为 $3 \mu\text{m}$ - $50 \mu\text{m}$ ，可选为 $5 \mu\text{m}$ - $20 \mu\text{m}$ 。

30 在本申请的任意实施方式中，所述负极活性材料的体积粒径 D_{v90} 为 $\leq 60 \mu\text{m}$ ，可选为 $20 \mu\text{m}$ - $50 \mu\text{m}$ 。

在本申请的任意实施方式中，所述负极活性材料的径距 $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$ 为 1.0-3.0，可选为 1.0-2.0。

35 负极活性材料的体积粒径 D_{v50} 、体积粒径 D_{v90} 以及径距 $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$ 中的至少一者在上述范围内时，有助于降低负极活性材料的表面活性、减少界面副反应、降低 SEI 膜成膜消耗，还有利于提升活性离子和电子传输性能，从而能够进一步提升二次电池的循环性能。

在本申请的任意实施方式中，所述负极活性材料的 BET 比表面积为 $2 \text{m}^2/\text{g}$ - $100 \text{m}^2/\text{g}$ ，可选为 $2 \text{m}^2/\text{g}$ - $30 \text{m}^2/\text{g}$ 。负极活性材料的 BET 比表面积在上述范围内时，有助于降低表面活

性、减少界面副反应、降低 SEI 膜成膜消耗，从而能够提升二次电池的首次库伦效率和循环性能。

在本申请的任意实施方式中，所述负极活性材料在 16MPa 压力下的粉末电阻率为 $\leq 5 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ，可选为 $\leq 2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 。由此负极活性材料具有良好的导电性，有利于提升二次电池的循环性能和倍率性能。

本申请第二方面提供一种负极活性材料的制备方法，包括如下步骤：步骤 1，提供石墨化度为小于等于 87%，可选为 65%-87%，且包括多个孔结构的碳基体；步骤 2，将填充材料分散至所述碳基体的孔结构中，即得到负极活性材料，其中，所述负极活性材料包括碳基体以及填充材料，所述碳基体包括多个孔结构，所述填充材料的至少一部分位于所述碳基体的孔结构中，并且所述填充材料包括能与 Li 发生合金化反应的元素中的一种或几种，可选地，所述能与 Li 发生合金化反应的元素包括硅元素、锡元素和锑元素中的一种或几种。

在本申请的任意实施方式中，在步骤 1 中，所述碳基体通过以下方法制备：将包括多个孔结构的碳源置于高温炉中，在保护气体气氛、1600℃-2400℃下进行石墨化处理，结束后即得到碳基体。由此能够得到石墨化度为小于等于 87%，可选为 65%-87%，且包括多个孔结构的碳基体。

在本申请的任意实施方式中，所述石墨化处理的保温时间为 1h-12h。

在本申请的任意实施方式中，所述碳源包括选自硬碳、石油焦、沥青焦、生物质碳和树脂碳中的一种或几种。

通过将包括多个孔结构的碳源在一定温度下进行石墨化处理，一方面能够减少碳源中的微孔，提高后续填充材料的分散均匀性，另一方面能够去除碳源表面的残键，减少碳源中含氧官能团的含量，减少电解液副反应，从而有利于提升所获得的碳基体的首次库伦效率、导电性以及高温性能，进而能够使二次电池具有良好的循环性能。

在本申请的任意实施方式中，在步骤 1 中，所述碳基体的首次库伦效率为 $\geq 75\%$ ，可选为 75%-87%。

在本申请的任意实施方式中，在步骤 1 中，所述碳基体在 16MPa 压力下的粉末电阻率为 $\leq 5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ，可选为 $\leq 3.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

在本申请的任意实施方式中，在步骤 1 中，所述碳基体的 BET 比表面积为 50m²/g-1000m²/g，可选为 100m²/g-700m²/g。

在本申请的任意实施方式中，在步骤 1 中，所述碳基体的体积粒径 Dv50 为 3μm-50μm，可选为 5μm-20μm。

在本申请的任意实施方式中，在步骤 2 中，将填充材料分散至所述碳基体的孔结构中的工艺包括液相沉积工艺和气相沉积工艺，可选为气相沉积工艺。与液相沉积工艺相比，气相沉积工艺有利于将填充材料更好地沉积并均匀分散在碳基体的孔结构中，并可以避免填充材料出现团聚问题和/或大量沉积在碳基体表面的问题。此外，气相沉积工艺发展比较成熟，易于进行工业化量产。

在本申请的任意实施方式中，所述气相沉积工艺包括化学气相沉积工艺和物理气相沉积工艺，可选为化学气相沉积工艺。

在本申请的任意实施方式中，在步骤 2 中，将填充材料分散至所述碳基体的孔结构中

的步骤包括如下步骤：将所述碳基体置于反应炉内，通入含有能与 Li 发生合金化反应的元素的源的第一混合气并在第一温度 T_1 下沉积第一时间 t_1 ，结束后即得到负极活性材料。

在本申请的任意实施方式中，所述第一混合气包括所述能与 Li 发生合金化反应的元素的源和保护气体，可选地，所述第一混合气中的所述能与 Li 发生合金化反应的元素的源的体积占比为 10%-50%。

在本申请的任意实施方式中，所述第一混合气还进一步包括碳源气体。

在本申请的任意实施方式中，所述能与 Li 发生合金化反应的元素的源与所述碳源气体的体积比为大于等于 0.5:1，可选为(2-10):1。

在本申请的任意实施方式中，所述第一混合气中的所述碳源气体的体积占比为 ≤ 20%，可选为 5%-20%。

在本申请的任意实施方式中，所述反应炉内的压力为高于大气压 200Pa-600Pa。

在本申请的任意实施方式中，所述第一混合气的总气体流量为 0.5L/min-20L/min。

在本申请的任意实施方式中，所述第一温度 T_1 为 400℃-1000℃。

在本申请的任意实施方式中，所述第一时间 t_1 为 1h-12h。

通过调节第一混合气的组成比例、第一混合气的总气体流量、第一温度和第一时间等中的至少一者在上述范围内，有利于在碳基体的孔结构中沉积填充材料，同时还有利于调节填充材料的结晶度和/或晶粒尺寸在合适范围内。

在本申请的任意实施方式中，所述方法还包括步骤 3：在步骤 2 所获得的负极活性材料的至少部分表面形成包覆层，所述包覆层包括碳材料、导电聚合物、金属氧化物和金属硫化物中的一种或几种。

在本申请的任意实施方式中，所述形成包覆层的步骤包括以下步骤：将步骤 2 所获得的负极活性材料置于反应炉内，通入含有碳源气体的第二混合气，并在第二温度 T_2 下沉积第二时间 t_2 ，结束后得到碳包覆的负极活性材料。

在本申请的任意实施方式中，所述第二混合气包括碳源气体和保护气体，可选地，所述第二混合气中的所述碳源气体的体积占比 V_2 为 5%-50%。

在本申请的任意实施方式中，所述第二混合气的总气体流量为 0.5L/min-20L/min。

在本申请的任意实施方式中，所述第二温度 T_2 为 700℃-850℃。

在本申请的任意实施方式中，所述第二时间 t_2 为 1h-6h。

在步骤 3 中，通过调节第二混合气的组成比例、第二混合气的总气体流量、第二温度和第二时间等中的至少一者在上述范围内，有利于形成合适厚度的包覆层，避免包覆层过厚而降低负极活性材料的比容量。

本申请第三方面提供一种二次电池，包括负极极片，所述负极极片包括本申请第一方面的负极活性材料或通过本申请第二方面的方法制备得到的负极活性材料。

本申请第四方面提供一种用电装置，包括本申请第三方面的二次电池。

本申请的发明人在研究中发现，通过将具有高容量优势的填充材料设置在具有低石墨化度的碳基体的孔结构中，能够使获得的负极活性材料兼顾高容量、高首次库伦效率、低体积膨胀、高导电性以及良好的循环稳定性，并且还能使二次电池兼顾高能量密度、高首次库伦效率和长循环寿命。本申请的用电装置包括本申请提供的二次电池，因而至少具有与所述二次电池相同的优势。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对本申请实施例中所需要使用的附图作简单地介绍。显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施方式，
5 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 是本申请的电池单体的一实施方式的示意图。

图 2 是本申请的电池单体的一实施方式的分解示意图。

图 3 是本申请的电池模块的一实施方式的示意图。

10 图 4 是本申请的电池包的一实施方式的示意图。

图 5 是图 4 所示的电池包的实施方式的分解示意图。

图 6 是包含本申请的二次电池作为电源的用电装置的一实施方式的示意图。

在附图中，附图未必按照实际的比例绘制。附图标记说明如下：1 电池包，2 上箱体，
3 下箱体，4 电池模块，5 电池单体，51 壳体，52 电极组件，53 盖板。

15

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活性材料及其制备方法、
以及包含其的二次电池及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
20 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
25 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
30 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，并且这样的技术方案应被认为包含在本申请的公开内容中。

35 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，并且这样的技术方案应被认为包含在本申请的公开内容中。

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，优选是
顺序进行的。例如，所述方法包括步骤（a）和（b），表示所述方法可包括顺序进行的步

骤(a)和(b),也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如,所述提到所述方法还可包括步骤(c),表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法,例如,所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c),也可包括步骤(a)、(c)和(b),也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

5 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。

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
10 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)。

如果没有特别的说明,在本申请中,术语“第一”、“第二”等是用于区别不同对象,而不是用于描述特定顺序或主次关系。

在本申请中,术语“多个”、“几个”、“多种”、“几种”是指两个或两种以上。
15 除非另有说明,本申请中使用的术语具有本领域技术人员通常所理解的公知含义。

除非另有说明,本申请中提到的各参数的数值可以用本领域常用的各种测试方法进行测定,例如,可以按照本申请给出的测试方法进行测定。

为了满足对二次电池能量密度的更高要求,非碳类材料,例如硅基材料、锡基材料和锆基材料等,由于具有高理论比容量而引起人们广泛关注。硅具有高达 4200mAh/g 的
20 理论比容量,锡具有高达 994mAh/g 的理论比容量,锆具有高达 1600mAh/g 的理论比容量,由此可以显著提高二次电池的能量密度。

但是,与石墨储能机理不同,非碳类材料,例如硅基材料、锡基材料和锆基材料等,是通过与金属(例如锂、钠等)发生合金化反应形成合金而进行储能,由此导致在充放电过程中存在巨大的体积效应,易造成颗粒破碎、粉化,进而导致负极膜层出现粉化问
25 题,容易与集流体失去电接触,导致活性离子的脱嵌过程不能顺利进行,显著增加不可逆容量。此外,巨大的体积效应还会导致负极活性材料颗粒表面的固态电解质界面(SEI)膜反复破坏与重建,进一步增加了活性离子的不可逆消耗,最终影响二次电池的容量;同时,随着充放电过程的进行,负极活性材料颗粒表面的 SEI 膜越来越厚,由此使得二次电池的阻抗不断增加。再者,负极活性材料颗粒表面不稳定的 SEI 膜还会使得负极活性材
30 料与电解液直接接触,由此进一步增加界面副反应和不可逆容量。

因此,上述非碳类材料作为负极活性材料使用时通常存在不可逆容量高、首次库伦效率低和体积膨胀大的缺陷,由此导致二次电池的实际容量损失大且循环寿命差。此外,硅还是一种半导体材料,其本征电导率较低、导电性较差,由此导致二次电池的电化学性能进一步变差。

35 鉴于此,本申请的发明人通过大量研究提出一种新型的负极活性材料,其能兼顾高比容量、高首次库伦效率、低体积膨胀、高导电性以及良好的循环稳定性,并且还能使二次电池兼顾高能量密度、高首次库伦效率和长循环寿命。

负极活性材料

本申请实施方式第一方面提供一种负极活性材料。所述负极活性材料包括碳基体以

及填充材料，所述碳基体的石墨化度为小于等于 87%，所述碳基体包括多个孔结构，所述填充材料的至少一部分位于所述碳基体的孔结构中，并且所述填充材料包括能与 Li 发生合金化反应的元素中的一种或几种。

填充材料包括能与 Li 发生合金化反应的元素中的一种或几种，由此可以贡献较高的容量，弥补碳基体容量低的缺陷，但是其存在严重的体积效应，会影响电化学性能的发挥。

在现有技术的研究中，为了克服填充材料体积膨胀大的缺陷，目前采用的方法是将其通过沉积等工艺设置在包括多个孔结构的碳基体或者天然石墨中。但是，目前采用的包括多个孔结构的碳基体多是通过造孔剂，例如碱性溶液刻蚀造孔得到，碳基体本身为非石墨化碳（或者无定形碳），由此存在不可逆容量高、首次库伦效率低和导电性差的缺陷；而天然石墨本身具有孔结构，由此也可以作为沉积的基底材料，并且具有导电性优良的优势，但是天然石墨孔结构不规则导致填充材料分散均匀性很差，此外，天然石墨还存在结构稳定性差、体积膨胀大和循环性能差的缺陷。

因此，目前现有技术采用的方法并不能使获得的负极活性材料兼顾高比容量、高首次库伦效率、低体积膨胀、高导电性以及良好的循环稳定性。

本申请的发明人在研究中发现，通过将具有高比容量优势的填充材料设置在具有低石墨化度（大于 0 且小于等于 87%）的碳基体的孔结构中，能够使获得的负极活性材料兼顾高比容量、高首次库伦效率、低体积膨胀、高导电性以及良好的循环稳定性，并且还能使二次电池兼顾高能量密度、高首次库伦效率和长循环寿命。本申请的碳基体的石墨化度为小于等于 87%，与上述通过造孔剂造孔得到的碳基体相比，具有导电性高和首次库伦效率高的优势，与天然石墨相比，具有体积膨胀小和循环稳定性高的优势。因此，本申请提供的负极活性材料能充分发挥填充材料高比容量的优势，还能弥补填充材料导电性差、首次库伦效率低的缺陷；此外，填充材料的至少一部分位于碳基体的孔结构中，由此通过碳基体还可以降低填充材料的体积膨胀。

在本申请中，所述碳基体的石墨化度为小于等于 87%，例如可以小于等于 85%，小于等于 80%，小于等于 75%，小于等于 70%。当碳基体的石墨化度大于 87% 时，碳基体在充放电过程中的体积膨胀大、结构稳定性差，由此会影响负极活性材料的循环稳定性和循环寿命。碳基体的石墨化度降低，其结构稳定性提升，有利于提升负极活性材料的循环稳定性，延长二次电池的循环寿命。

本申请的发明人在进一步研究中还注意到，碳基体的石墨化度也不宜太低，此时其首次库伦效率和导电性较差，由此会导致对负极活性材料的首次库伦效率和导电性的改善效果变得不明显。例如，所述碳基体的石墨化度还可为大于等于 10%，大于等于 20%，大于等于 30%，大于等于 40%，大于等于 45%，大于等于 50%，大于等于 55%，大于等于 60%，大于等于 65%。

在一些实施例中，所述碳基体的石墨化度可为 40%-87%，50%-87%，60%-87%，65%-87%，65%-85%，65%-82% 或 65%-80%。由此，有利于负极活性材料更好地兼顾高比容量、高首次库伦效率、低体积膨胀、高导电性以及良好的循环稳定性。

在一些实施例中，所述填充材料的至少一部分位于所述碳基体的孔结构中，并且所述填充材料与所述碳基体之间具有空隙。当填充材料与碳基体之间具有空隙时，该部分

孔隙可以作为容纳填充材料体积膨胀的空间，以缓冲填充材料膨胀过程中产生的应力，由此能够进一步降低颗粒破碎、粉化的概率。

在一些实施例中，可选地，所述能与 Li 发生合金化反应的元素包括硅元素、锡元素和锑元素中的一种或几种。由此有利于负极活性材料具有高比容量优势。

5 在一些实施例中，所述填充材料包括硅基材料、锡基材料和锑基材料中的一种或几种，可选地包括硅基材料。

在本申请的中，术语“硅基材料”是指包含硅元素的化合物。在一些实施例中，所述硅基材料可包括单质硅、硅氧化物、硅碳材料、硅氮复合物和硅合金中的一种或几种。

10 在本申请的中，术语“锡基材料”是指包含锡元素的化合物。在一些实施例中，所述锡基材料可包括单质锡、锡氧化物、锡硫化物、锡磷化物、锡复合氧化物、锡碳材料和锡合金材料中的一种或几种。锡复合氧化物是指在锡氧化物中引入了一些玻璃相的金属和/或非金属氧化物。

15 在本申请的中，术语“锑基材料”是指包含锑元素的化合物。在一些实施例中，所述锑基材料可包括单质锑、锑氧化物、锑碳材料、锑合金材料和锑酸盐中的一种或几种。

在一些实施例中，所述填充材料可包括晶态的填充材料和/或非晶态的填充材料。

20 在一些实施例中，所述填充材料包括晶态的硅基材料和/或非晶态的硅基材料。硅基材料具有高比容量优势，有利于提高二次电池的能量密度。可选地，所述填充材料包括晶态的单质硅和/或非晶态的单质硅。

在一些实施例中，所述晶态的填充材料的晶粒尺寸为 $\leq 100\text{nm}$ ，例如可以为 $\leq 80\text{nm}$ ， $\leq 70\text{nm}$ ， $\leq 60\text{nm}$ ， $\leq 50\text{nm}$ ， $\leq 40\text{nm}$ ， $\leq 30\text{nm}$ ， $\leq 20\text{nm}$ 。可选地，所述晶态的填充材料的晶粒尺寸为 $2\text{nm}-50\text{nm}$ ， $2\text{nm}-40\text{nm}$ ， $2\text{nm}-30\text{nm}$ 或 $2\text{nm}-20\text{nm}$ 。

25 晶态的填充材料的晶粒尺寸较大时，有利于提升二次电池的首次库伦效率但是对于二次电池的循环性能和存储性能不利。因此，当晶态的填充材料具有合适的晶粒尺寸时，既能提升二次电池的首次库伦效率，同时又能避免对二次电池的循环性能和存储性能产生较大不利影响。

30 晶态的填充材料的晶粒尺寸为本领域公知的含义，可以用本领域公知的仪器及方法进行测定。例如可以采用高分辨透射电镜（High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM）进行测试和量取。

35 在一些实施例中，所述填充材料可通过气相沉积工艺得到。例如，所述填充材料可包括气相沉积的硅基材料、锡基材料和锑基材料中的一种或几种，可选地，所述填充材料包括气相沉积硅基材料，更可选地，所述填充材料包括气相沉积硅。所述气相沉积工艺包括化学气相沉积工艺和物理气相沉积工艺，可选为化学气相沉积工艺，例如可以为热化学气相沉积工艺、等离子体增强化学气相沉积工艺、微波等离子体辅助化学气相沉积工艺中的任一种。与液相沉积工艺相比，气相沉积工艺有利于将填充材料更好地沉积并均匀分散在碳基体的孔结构中，并可以避免填充材料出现团聚问题和/或大量沉积在碳基体表面的问题。此外，气相沉积工艺发展比较成熟，易于进行工业化量产。

在一些实施例中，在所述负极活性材料通过 X 射线衍射仪测定的 X 射线衍射谱图中，

所述负极活性材料包括在 26.4°处的 (002) 晶面峰和在 28.6°处的 (111) 晶面峰, 并且 (002) 晶面峰的半峰宽与 (111) 晶面峰的半峰宽的比值为 0.2-50, 例如可以为 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 或以上任何数值所组成的范围。可选地, (002) 晶面峰的半峰宽与 (111) 晶面峰的半峰宽的比值为 0.2-20。

(002) 晶面峰的半峰宽和 (111) 晶面峰的半峰宽可以参照 JIS K 0131-1996, 采用 X 射线衍射仪 (如 Bruker D8 Discover) 计算晶体晶胞参数, 采用重心法寻峰获取 2 个平行样的 C 002 和 Si 111 峰位, 测试角度范围可为 20°-80°。

(002) 晶面峰的半峰宽可以表征碳基体中 (002) 晶面的排列完整性, (111) 晶面峰的半峰宽可以表征填充材料中单质硅的含量以及单质硅的晶粒尺寸。通过控制 (002) 晶面峰的半峰宽与 (111) 晶面峰的半峰宽在合适的范围内, 可以使碳基体具有合适的石墨化度, 并且使填充材料具有合适的晶粒尺寸, 从而有利于负极活性材料兼顾高比容量、高首次库伦效率、低体积膨胀、高导电性以及良好的循环稳定性。

在一些实施例中, 所述负极活性材料还包括包覆层, 所述包覆层位于所述碳基体的至少部分表面。包覆层可以阻止填充材料与电解液直接接触, 从而能够减少电解液副反应、降低活性离子消耗, 提高二次电池的循环性能; 同时还可以提升负极浆料的稳定性, 避免填充材料与溶剂水等反应而导致负极浆料加工难度增加。此外, 包覆层还可以起到缓冲填充材料体积膨胀的作用, 由此还有利于改善负极活性材料的结构稳定性, 提升二次电池的电化学性能。

在一些实施例中, 可选地, 所述包覆层包括碳材料、导电聚合物、金属氧化物和金属硫化物中的一种或几种。

在一些实施例中, 所述碳材料包括硬碳、软碳、石墨烯、碳纤维和碳纳米管中的一种或几种。

在一些实施例中, 所述导电聚合物包括聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩中的一种或几种。

在一些实施例中, 所述金属氧化物包括氧化铁、氧化锌、氧化锡、氧化铜和氧化钛中的一种或几种。

在一些实施例中, 所述金属硫化物包括硫化锡、硫化钼、硫化钛、硫化铁和硫化铜中的一种或几种。

在一些实施例中, 所述包覆层包括碳材料。由此, 包覆层除了可以阻止填充材料与电解液直接接触、缓冲填充材料的体积膨胀之外, 还可以贡献部分容量, 提高负极活性材料的比容量。此外, 包覆层包括碳材料时, 还有助于提升填充材料, 特别是硅基材料的导电性, 进而有利于改善负极活性材料的容量发挥特性。

在一些实施例中, 所述包覆层的厚度为 $\leq 100\text{nm}$, 可选为 10nm-100nm。包覆层的厚度在上述范围内时, 包覆层的完整性更高, 能更有效地避免填充材料与电解液接触, 从而有利于减少电解液副反应, 使负极活性材料兼顾高比容量、高首次库伦效率 and 低体积膨胀。包覆层的厚度大于 100nm 时, 包覆层的完整性更好, 但是脆性增加, 反复充放电过程中更易出现破碎、粉化; 此外, 负极活性材料的比容量降低。

在一些实施例中, 所述负极活性材料包括碳元素和能与 Li 发生合金化反应的元素。

在一些实施例中, 所述负极活性材料中的所述碳元素的质量百分含量为 20wt%-80wt%, 例如可以为 20wt%, 25wt%, 30wt%, 35wt%, 40wt%, 45wt%, 50wt%,

55wt%，60wt%，65wt%，70wt%，75wt%，80wt%或以上任何数值组成的范围。可选地，所述负极活性材料中碳元素的质量百分含量为30wt%-70wt%。所述碳元素的分布区域不受具体限制，例如可以位于所述碳基体、所述填充材料和所述包覆层中的至少一者中。

5 在一些实施例中，所述负极活性材料中的所述能与Li发生合金化反应的元素的质量百分含量为20wt%-80wt%，例如可以为20wt%，25wt%，30wt%，35wt%，40wt%，45wt%，50wt%，55wt%，60wt%，65wt%，70wt%，75wt%，80wt%或以上任何数值组成的范围。可选地，所述负极活性材料中的所述能与Li发生合金化反应的元素的质量百分含量为30wt%-70wt%。可选地，所述能与Li发生合金化反应的元素包括硅元素。

10 当负极活性材料中的碳元素和/或能与Li发生合金化反应的元素的含量在上述范围内时，有利于负极活性材料兼顾高比容量和高导电性。

在一些实施例中，所述负极活性材料除包括碳元素和能与Li发生合金化反应的元素之外，还包括其他元素，所述其他元素包括氧元素、金属元素和氮元素中的一种或几种。所述其他元素的分布区域不受具体限制，例如可以位于所述包覆层、所述填充材料和所述碳基体中的至少一者中。

15 在一些实施例中，可选地，所述负极活性材料中的所述其他元素的质量百分含量之和为小于等于20wt%，更可选为小于等于10wt%，小于等于5wt%。

在一些实施例中，所述碳基体的首次库伦效率为 $\geq 75\%$ ，可选为75%-87%。由此有利于提升负极活性材料的首次库伦效率。

20 在一些实施例中，所述碳基体在16MPa压力下的粉末电阻率为 $\leq 5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ，可选为 $\leq 3.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。由此有利于提升负极活性材料的导电性。

25 在一些实施例中，所述碳基体的BET比表面积为 $50 \text{m}^2/\text{g}$ - $1000 \text{m}^2/\text{g}$ ，可选为 $100 \text{m}^2/\text{g}$ - $700 \text{m}^2/\text{g}$ 。由此有利于负极活性材料具有合适的BET比表面积，从而能够降低负极活性材料表面活性、减少界面副反应、降低SEI膜成膜消耗，进而能够提升二次电池的首次库伦效率和循环性能。

在一些实施例中，所述负极活性材料的石墨化度为 $\geq 65\%$ ，可选为65%-87%。由此，有利于负极活性材料更好地兼顾高首次库伦效率、高导电性以及良好的循环稳定性。

在一些实施例中，所述负极活性材料的首次库伦效率为 $\geq 92\%$ ，可选为92%-95%。由此能够减少活性离子的不可逆消耗，提升二次电池的容量发挥特性和循环性能。

30 在一些实施例中，所述负极活性材料的体积粒径Dv50为 $3 \mu\text{m}$ - $50 \mu\text{m}$ ，可选为 $5 \mu\text{m}$ - $20 \mu\text{m}$ 。

在一些实施例中，所述负极活性材料的体积粒径Dv90为 $\leq 60 \mu\text{m}$ ，可选为 $20 \mu\text{m}$ - $50 \mu\text{m}$ 。

35 在一些实施例中，所述负极活性材料的径距 $(\text{Dv}90 - \text{Dv}10) / \text{Dv}50$ 为1.0-3.0，可选为1.0-2.0。

负极活性材料的体积粒径Dv50、体积粒径Dv90以及径距 $(\text{Dv}90 - \text{Dv}10) / \text{Dv}50$ 中的至少一者在上述范围内时，有助于降低负极活性材料的表面活性、减少界面副反应、降低SEI膜成膜消耗，还有利于提升活性离子和电子传输性能，从而能够进一步提升二次电池的循环性能。

在一些实施例中，所述负极活性材料的 BET 比表面积为 $2\text{m}^2/\text{g}$ - $100\text{m}^2/\text{g}$ ，可选为 $2\text{m}^2/\text{g}$ - $30\text{m}^2/\text{g}$ ， $2\text{m}^2/\text{g}$ - $20\text{m}^2/\text{g}$ 。负极活性材料的 BET 比表面积在上述范围内时，有助于降低表面活性、减少界面副反应、降低 SEI 膜成膜消耗，从而能够提升二次电池的首次库伦效率和循环性能。

5 在一些实施例中，所述负极活性材料在 16MPa 压力下的粉末电阻率为 $\leq 5 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ，可选为 $\leq 2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 。由此负极活性材料具有良好的导电性，有利于提升二次电池的循环性能和倍率性能。

在本申请中，材料（例如负极活性材料、碳基体等）的体积粒径 Dv10、Dv50、Dv90 为本领域公知的含义，其分别表示材料累计体积分布百分数达到 10%、50%、90% 时所对应的粒径，可以用本领域已知的仪器及方法进行测定。例如可以参照 GB/T 19077-2016，
10 采用激光粒度分析仪方便地测定。测试仪器可以为英国马尔文仪器有限公司的 Mastersizer 3000 型激光粒度分析仪。

在本申请中，材料（例如负极活性材料、碳基体等）的 BET 比表面积为本领域公知的含义，可以用本领域公知的仪器及方法进行测定。例如可以参照 GB/T 19587-2017，采用
15 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，氮气吸附比表面积分析测试可以通过美国 Micromeritics 公司的 TRISTAR II 3020 型比表面积与孔隙度分析仪进行。

在本申请中，材料（例如负极活性材料、碳基体等）的粉末电阻率为本领域公知的含义，可以用本领域公知的仪器及方法进行测定。例如可以将一定质量的粉末样品置于
20 电阻率测试仪的加料杯中，施加一定压力，然后手动采集数据，记录样品在不同压力下的粉末电阻率测试结果。在本申请中，测试压力可为 16MPa。

在本申请中，材料（例如负极活性材料、碳基体等）的石墨化度为本领域公知的含义，可以用本领域公知的仪器及方法进行测定。例如可以参照 JIS K 0131-1996，采用 X 射线衍射仪（如 Bruker D8 Discover）得到（002）晶面的层间距 d_{002} ，然后根据公式
25 $g=(0.3440-d_{002})/(0.3440-0.3354) \times 100\%$ 计算得出材料的石墨化度。

在本申请中，负极活性材料中各元素的含量可以用本领域公知的仪器及方法进行测定。例如，碳元素含量可以参照 GB/T 20123-2006/ISO 15350:2000 进行测试，测试仪器可以为 HCS-140 型红外碳硫分析仪。硅元素含量可以参照 GB/T 20975.5-2020 进行测试。负极活性材料中锡元素含量可以参照 GB/T 20975.10-2020 进行测试。锆元素含量可以参照
30 GB/T 20127.6-2006 进行测试。

制备方法

本申请实施方式第二方面提供一种负极活性材料的制备方法，其能制备本申请实施方式第一方面的负极活性材料。

所述方法包括如下步骤：步骤 1，提供石墨化度为小于等于 87%，可选为 65%-87%，
35 且包括多个孔结构的碳基体；步骤 2，将填充材料分散至所述碳基体的孔结构中，即得到负极活性材料，其中，所述负极活性材料包括碳基体以及填充材料，所述碳基体包括多个孔结构，所述填充材料的至少一部分位于所述碳基体的孔结构中，并且所述填充材料包括能与 Li 发生合金化反应的元素中的一种或几种，可选地，所述能与 Li 发生合金化反应的元素包括硅元素、锡元素和锆元素中的一种或几种。

在一些实施例中，在步骤 1 中，所述碳基体通过以下方法制备：将包括多个孔结构的碳源置于高温炉中，在保护气体气氛、1600℃-2400℃下进行石墨化处理，结束后即得到碳基体。例如，可以在 1600℃，1700℃，1800℃，1900℃，2000℃，2100℃，2200℃，2300℃，2400℃或以上任何数值组成的范围内进行石墨化处理。由此能够得到石墨化度为小于等于 87%，可选为 65%-87%，且包括多个孔结构的碳基体。

石墨化温度过低时，所获得的碳基体仍为非石墨化碳（或无定形碳），其不可逆容量高、首次库伦效率低且导电性差，由此会影响二次电池的首次库伦效率和循环性能；石墨化温度过高时，所获得的碳基体在充放电过程中的体积膨胀大、结构稳定性差，由此会影响负极活性材料的循环稳定性和二次电池的循环性能。

在一些实施例中，可选地，所述高温炉的升温速率为 10℃/min 以下，例如为 8℃/min 以下，5℃/min 以下。

在一些实施例中，可选地，所述石墨化处理的保温时间为 1h-12h，例如可以为 1h，2h，3h，4h，5h，6h，7h，8h，9h，10h，11h，12h 或以上任何数值组成的范围。

在一些实施例中，可选地，所述碳源包括选自硬碳、石油焦、沥青焦、生物质碳和树脂碳中的一种或几种。

在一些实施例中，可选地，所述高温炉为石墨化炉，例如箱式石墨化炉、艾奇逊石墨化炉、连续式石墨化炉和内串石墨化炉中的任一种。

在步骤 1 中，用于制备所述碳基体的碳源种类多、自然界储量大、价格低廉，并且所述碳基体的制备工艺简单。所述包括多个孔结构的碳源可以直接市购获得，或者按照本领域公知的方法制备获得，例如可以通过造孔剂，例如碱性溶液刻蚀造孔获得。

通过将包括多个孔结构的碳源在一定温度下进行石墨化处理，一方面能够减少碳源中的微孔，提高后续填充材料的分散均匀性，另一方面能够去除碳源表面的残键，减少碳源中含氧官能团的含量，减少电解液副反应，从而有利于提升所获得的碳基体的首次库伦效率、导电性以及高温性能，进而能够使二次电池具有良好的循环性能。

在一些实施例中，在步骤 1 中，所述碳基体的首次库伦效率为 $\geq 75\%$ ，可选为 75%-87%。

在一些实施例中，在步骤 1 中，所述碳基体在 16MPa 压力下的粉末电阻率为 $\leq 5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ，可选为 $\leq 3.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

在一些实施例中，在步骤 1 中，所述碳基体的 BET 比表面积为 50m²/g-1000m²/g，可选为 100m²/g-700m²/g。

在一些实施例中，在步骤 1 中，所述碳基体的体积粒径 Dv50 为 3μm-50μm，可选为 5μm-20μm。

在一些实施例中，在步骤 2 中，将填充材料分散至所述碳基体的孔结构中的工艺包括液相沉积工艺和气相沉积工艺，可选为气相沉积工艺。与液相沉积工艺相比，气相沉积工艺有利于将填充材料更好地沉积并均匀分散在碳基体的孔结构中，并可以避免填充材料出现团聚问题和/或大量沉积在碳基体表面的问题。此外，气相沉积工艺发展比较成熟，易于进行工业化量产。

在一些实施例中，可选地，所述气相沉积工艺包括化学气相沉积工艺和物理气相沉积工艺，更可选为化学气相沉积工艺，例如可以为热化学气相沉积工艺、等离子体增强

化学气相沉积工艺、微波等离子体辅助化学气相沉积工艺中的任一种。

在一些实施例中，在步骤 2 中，将填充材料分散至所述碳基体的孔结构中的步骤包括如下步骤：将所述碳基体置于反应炉内，通入含有能与 Li 发生合金化反应的元素的源的第一混合气并在第一温度 T_1 下沉积第一时间 t_1 ，结束后即得到负极活性材料。

5 在一些实施例中，可选地，所述第一混合气包括所述能与 Li 发生合金化反应的元素的源和保护气体。

在一些实施例中，可选地，所述第一混合气中的所述能与 Li 发生合金化反应的元素的源的体积占比为 10%-50%，例如可以为 10%，15%，20%，25%，30%，35%，40%，45%，50%或以上任何数值组成的范围。

10 在一些实施例中，所述第一混合气还可以包括碳源气体。

在一些实施例中，可选地，所述能与 Li 发生合金化反应的元素的源与所述碳源气体的体积比为大于等于 0.5:1，可选为(2-10):1。所述能与 Li 发生合金化反应的元素的源与所述碳源气体的体积比在上述范围内时，有利于负极活性材料具有高比容量。二者的体积比过小时，所获得的填充材料中的碳元素的含量较高、能与 Li 发生合金化反应的元素的含量较低，进而导致对负极活性材料容量的提升效果变得不明显。

15 在一些实施例中，可选地，所述第一混合气中的所述碳源气体的体积占比为 $\leq 20\%$ ，更可选为 5%-20%。此时有利于负极活性材料兼顾高比容量和高导电性。

在一些实施例中，可选地，所述第一混合气中的所述保护气体的体积占比为 30%-90%，例如可以为 35%，40%，45%，50%，55%，60%，65%，70%，75%，80%，20 85%，90%或以上任何数值组成的范围。

在一些实施例中，所述第一混合气的总气体流量可为 0.5L/min-20L/min。例如可以为 1L/min，2L/min，3L/min，4L/min，5L/min，6L/min，7L/min，8L/min，9L/min，10L/min，12L/min，14L/min，16L/min，18L/min，20L/min 或以上任何数值组成的范围。

25 在一些实施例中，所述反应炉内的压力可为微正压，例如可为高于大气压 200Pa-600Pa，由此有利于沉积工艺顺利进行。

在一些实施例中，所述反应炉包括但不限于沉积炉、回转炉、管式炉和流化床中的任一种。

30 在一些实施例中，所述第一温度 T_1 可为 400℃-1000℃，例如可以为 400℃，450℃，500℃，550℃，600℃，650℃，700℃，750℃，800℃，850℃，900℃，950℃，1000℃或以上任何数值组成的范围。

在一些实施例中，所述第一时间 t_1 可为 1h-12h，例如可以为 1h，2h，3h，4h，5h，6h，7h，8h，9h，10h，11h，12h 或以上任何数值组成的范围。

35 在气相沉积工艺中，通过调节第一混合气的组成比例、第一混合气的总气体流量、第一温度和第一时间等中的至少一者在上述范围内，有利于在碳基体的孔结构中沉积填充材料，同时还有利于调节填充材料的结晶度和/或晶粒尺寸在合适范围内。

在一些实施例中，所述方法还包括步骤 3：在步骤 2 所获得的负极活性材料的至少部分表面形成包覆层，所述包覆层包括碳材料、导电聚合物、金属氧化物和金属硫化物中的一种或几种。

在步骤 2 所获得的负极活性材料的至少部分表面形成包覆层的方法不受具体的限制，

可以根据包覆层的组成进行选择,例如可以采用固相包覆、液相包覆或气相包覆中的任一种。

在一些实施例中,所述形成包覆层的步骤包括以下步骤:将步骤2所获得的负极活性材料与包覆材料混合后经碳化处理得到。可选地,所述包覆材料包括沥青(例如煤沥青、石油沥青等)和分子材料中的一种或几种。可选地,所述碳化处理的温度为 500℃-1000℃。

在一些实施例中,所述形成包覆层的步骤包括以下步骤:将步骤2所获得的负极活性材料置于反应炉内,通入含有碳源气体的第二混合气,并在第二温度 T_2 下沉积第二时间 t_2 ,结束后得到碳包覆的负极活性材料。

在一些实施例中,所述第二混合气包括碳源气体和保护气体,可选地,所述第二混合气中的所述碳源气体的体积占比 V_2 为 5%-50%,例如可以为 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%或以上任何数值组成的范围。

在一些实施例中,所述第二混合气的总气体流量为 0.5L/min-20L/min。例如可以为 0.8L/min, 1L/min, 2L/min, 3L/min, 4L/min, 5L/min, 6L/min, 7L/min, 8L/min, 9L/min, 10L/min, 12L/min, 14L/min, 16L/min, 18L/min, 20L/min 或以上任何数值组成的范围。

在一些实施例中,所述第二温度 T_2 为 700℃-850℃,例如可以为 700℃, 710℃, 720℃, 730℃, 740℃, 750℃, 760℃, 770℃, 780℃, 790℃, 800℃, 810℃, 820℃, 830℃, 840℃, 850℃或以上任何数值组成的范围。

在一些实施例中,所述第二时间 t_2 为 1h-6h,例如可以为 1h, 1.5h, 2h, 2.5h, 3h, 3.5h, 4h, 4.5h, 5h, 5.5h, 6h 或以上任何数值组成的范围。

在步骤3中,通过调节第二混合气的组成比例、第二混合气的总气体流量、第二温度和第二时间等中的至少一者在上述范围内,有利于形成合适厚度的包覆层,避免包覆层过厚而降低负极活性材料的比容量。

在本申请中,术语“保护气体”包括氮气和稀有气体中的一种或几种,可选地,所述稀有气体可包括氦气、氩气等中的一种或几种。

在本申请中,术语“能与 Li 发生合金化反应的元素的源”是指能够形成本申请的填充材料的气体,例如可以包括硅源气体、锡源气体和锑源气体中的一种或几种。

硅源气体是指能够形成本申请的硅基材料的气体,可选地,所述硅源气体包括但不限于甲硅烷(H_4Si)、乙硅烷(H_6Si_2)、丙硅烷(H_8Si_3)、四氯化硅(Cl_4Si)、三氯硅烷(Cl_3HSi)、二氯硅烷(Cl_2H_2Si)、氯硅烷(ClH_3Si)、四氟化硅(F_4Si)、三氟硅烷(F_3HSi)、二氟硅烷(F_2H_2Si)、氟硅烷(FH_3Si)、六氯二硅烷(Cl_6Si_2)、五氯二硅烷(Cl_5HSi_2)、四氯二硅烷($Cl_4H_2Si_2$, 包括 1,1,2,2-四氯二硅烷、1,1,1,2-四氯二硅烷)、三氯二硅烷($Cl_3H_3Si_2$, 包括 1,1,2-三氯二硅烷、1,1,1-三氯二硅烷)、二氯二硅烷($Cl_2H_4Si_2$, 包括 1,1-二氯二硅烷、1,2-二氯二硅烷)、一氯二硅烷(ClH_5Si_2)、六氟二硅烷(F_6Si_2)、五氟二硅烷(F_5HSi_2)、1,1,2,2-四氟二硅烷($F_4H_2Si_2$)、1,1,1-三氟二硅烷($F_3H_3Si_2$)、二氟二硅烷($F_2H_4Si_2$, 包括 1,1-二氟二硅烷、1,2-二氟二硅烷)、一氟二硅烷(FH_5Si_2)、甲基硅烷、乙基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷、四甲基硅烷、甲基二硅烷、二甲基二硅烷、三甲基二硅烷、四甲基二硅烷、六甲基硅烷、甲基三氯硅烷、甲基

氯硅烷、氯乙基硅烷、二氯二甲基硅烷和二氯二乙基硅烷中的一种或几种。

锡源气体是指能够形成本申请的锡基材料的气体，可选地，所述锡源气体包括但不限于甲锡烷（ H_4Sn ）、 Cl_4Sn 、 Cl_3HSn 、 $\text{Cl}_2\text{H}_2\text{Sn}$ 、 ClH_3Sn 、 F_4Sn 、 F_3HSn 、 $\text{F}_2\text{H}_2\text{Sn}$ 和 FH_3Sn 中的一种或几种。

5 锆源气体是指能够形成本申请的锆基材料的气体，可选地，所述锆源气体包括但不限于甲锆烷（ H_4Ge ）、 Cl_4Ge 和 F_4Ge 中的一种或几种。

在本申请中，“碳源气体”是指能够形成碳材料的气体，可选地，所述碳源气体包括但不限于甲烷、乙烷、丙烷、异丙烷、丁烷、异丁烷、乙烯、丙烯、丁烯、乙炔、氯乙烷、氟乙烷、二氟乙烷、氯甲烷、氟甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷、氯乙烯、氟乙烯、
10 二氟乙烯、甲胺、甲醛、苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯和苯酚中的一种或几种。

如果没有特别的说明，在本申请的制备方法中所使用的各原料及其仪器等均可以通过市购获得。

二次电池

本申请实施方式第三方面提供一种二次电池。

15 本申请的实施例或实施方式中所提到的二次电池是指包括一个或多个电池单体以提供更高的电压和容量的单一的物理模块。例如，本申请中所提到的二次电池可以包括电池单体、电池模块或电池包等。电池单体是组成二次电池的最小单元，其独自能够实现充放电的功能。本申请对电池单体的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。如图 1 是作为一个示例的方形结构的电池单体 5。

20 在一些实施例中，电池单体包括电极组件，单体电池还可包括外包装。电极组件可通过卷绕工艺和/或叠片工艺由正极极片、负极极片以及隔离膜等制成，外包装可用于封装上述电极组件。外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。外包装也可以是软包，例如袋式软包。所述软包的材质可以是塑料，如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）和聚丁二酸丁二醇酯（PBS）中的一种或几种。

25 在一些实施例中，如图 2 所示，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 用于盖设所述开口，以封闭所述容纳腔。电极组件 52 封装于所述容纳腔。电池单体 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，可根据需求来调节。

在本申请的一些实施例中，电池单体可以组装成电池模块，电池模块所含电池单体的数量可以为多个，具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。图 3 是作为一个示例的电池模块 4 的示意图。如图 3 所示，在电池模块 4 中，多个电池单体 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电池单体 5 进行固定。

35 可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个电池单体 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 4 和图 5 是作为一个示例的电池包 1 的示意图。如图 4 和图 5 所示，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 用于盖设下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4

的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

本申请对二次电池种类没有特别的限制，例如，二次电池可以包括但不限于锂离子电池、钠离子电池等。

[负极极片]

5 在一些实施例中，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且包括负极活性材料的负极膜层。例如，所述负极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面，所述负极膜层设置在所述负极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。

10 在一些实施例中，所述负极膜层包括本申请实施方式第一方面的负极活性材料或通过本申请实施方式第二方面所述的方法制备得到的负极活性材料。由此能使二次电池兼顾高能量密度、高首次库伦效率和长循环寿命。在一些实施例中，所述负极膜层还可以进一步包括除了上述负极活性材料以外的其他负极活性材料。在一些实施例中，所述其他负极活性材料包括但不限于天然石墨、人造石墨、软碳、硬碳、单质硅、硅氧化物、硅氮复合物、硅合金材料、单质锡、锡氧化物、锡合金材料、和钛酸锂中的一种或几种。
15 本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作二次电池负极活性材料的传统公知的材料。

在一些实施例中，所述负极膜层还可选地包括负极导电剂。本申请对所述负极导电剂的种类没有特别的限制，作为示例，所述负极导电剂可包括超导碳、导电石墨、乙炔黑、碳黑、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。

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

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

30 在一些实施例中，所述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。作为所述金属箔片的示例，可采用铜箔。所述复合集流体可包括高分子材料基层以及形成于所述高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。作为示例，所述金属材料可包括铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银和银合金中的一种或几种。作为示例，所述高分子材料基层可包括聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）和聚乙烯（PE）中的一种或几种。

35 所述负极膜层通常是将负极浆料涂布在负极集流体上，经干燥、冷压而成的。所述负极浆料通常是将负极活性材料、可选的导电剂、可选地粘结剂、其他可选的助剂分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮（NMP）或去离子水，但不限于此。

所述负极极片并不排除除了所述负极膜层之外的其他附加功能层。例如，在一些实施例中，本申请所述的负极极片还可以包括夹在所述负极集流体和所述负极膜层之间、设置于所述负极集流体表面的导电底涂层（例如由导电剂和粘结剂组成）；在一些实施

例中, 本申请所述的负极极片还可以包括覆盖在所述负极膜层表面的保护层。

[正极极片]

在一些实施例中, 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且包括正极活性材料的正极膜层。例如, 所述正极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面, 所述正极膜层设置于所述正极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。

所述正极膜层包括正极活性材料, 所述正极活性材料可采用本领域公知的用于二次电池的正极活性材料。

当本申请的二次电池为锂离子电池时, 所述正极活性材料可包括锂过渡金属氧化物、橄榄石结构的含锂磷酸盐及其各自的改性化合物中的一种或几种。锂过渡金属氧化物的示例可包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其各自的改性化合物中的一种或几种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括磷酸铁锂、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料及其各自的改性化合物中的一种或几种。本申请并不限于这些材料, 还可以使用其他可被用作二次电池正极活性材料的传统公知的材料。

在一些实施例中, 为了进一步提高二次电池的能量密度, 用于锂离子电池的正极活性材料可以包括通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_e\text{A}_f$ 的锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种。 $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.5 \leq b < 1$, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $1 \leq e \leq 2$, $0 \leq f \leq 1$, M 包括选自 Mn、Al、Zr、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti 和 B 中的一种或几种, A 包括选自 N、F、S 和 Cl 中的一种或几种。

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

当本申请的二次电池为钠离子电池时, 所述正极活性材料可包括但不限于含钠过渡金属氧化物、聚阴离子材料(如磷酸盐、氟磷酸盐、焦磷酸盐、硫酸盐等)、普鲁士蓝类材料中的一种或几种。

作为示例, 用于钠离子电池的正极活性材料可包括 NaFeO_2 、 NaCoO_2 、 NaCrO_2 、 NaMnO_2 、 NaNiO_2 、 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 NaFePO_4 、 NaMnPO_4 、 NaCoPO_4 、普鲁士蓝类材料和通式为 $\text{X}_p\text{M}'_q(\text{PO}_4)_r\text{O}_x\text{Y}_{3-x}$ 的材料中的一种或几种。在通式 $\text{X}_p\text{M}'_q(\text{PO}_4)_r\text{O}_x\text{Y}_{3-x}$ 中, $0 < p \leq 4$, $0 < q \leq 2$, $1 \leq r \leq 3$, $0 \leq x \leq 2$, X 包括选自 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 中的一种或几种, M' 为过渡金属阳离子, 可选为包括选自 V、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 中的一种或几种, Y 为卤素阴离子, 可选为包括选自 F、Cl 和 Br 中的一种或几种。

在本申请中, 上述各正极活性材料的改性化合物可以是对所述正极活性材料进行掺杂改性和/或表面包覆改性。

在一些实施例中, 所述正极膜层还可选地包括正极导电剂。本申请对所述正极导电剂的种类没有特别的限制, 作为示例, 所述正极导电剂包括超导碳、导电石墨、乙炔黑、

碳黑、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，所述正极膜层还可选地包括正极粘结剂。本申请对所述正极粘结剂的种类没有特别的限制，作为示例，所述正极粘结剂可包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物和含氟丙烯酸酯类树脂中的一种或几种。

在一些实施例中，所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。作为所述金属箔片的示例，可采用铝箔。所述复合集流体可包括高分子材料基层以及形成于所述高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。作为示例，所述金属材料可包括铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银和银合金中的一种或几种。作为示例，所述高分子材料基层可包括聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）和聚乙烯（PE）中的一种或几种。

所述正极膜层通常是将正极浆料涂布在正极集流体上，经干燥、冷压而成的。所述正极浆料通常是将正极活性材料、可选的导电剂、可选的粘结剂以及任意的其他组分分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮（NMP），但不限于此。

[电解质]

电解质在正极极片和负极极片之间起到传导活性离子的作用。本申请对所述电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。例如，所述电解质可以包括选自固态电解质及液态电解质（即电解液）中的一种或几种。

在一些实施例中，所述电解质采用电解液，所述电解液包括电解质盐和溶剂。

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

当本申请的二次电池为钠离子电池，特别地，为钠离子二次电池时，所述电解质盐可包括六氟磷酸钠（ NaPF_6 ）、四氟硼酸钠（ NaBF_4 ）、高氯酸钠（ NaClO_4 ）、六氟砷酸钠（ NaAsF_6 ）、双氟磺酰亚胺钠（ NaFSI ）、双三氟甲磺酰亚胺钠（ NaTFSI ）、三氟甲磺酸钠（ NaTFS ）、二氟草酸硼酸钠（ NaDFOB ）、二草酸硼酸钠（ NaBOB ）、二氟磷酸钠（ NaPO_2F_2 ）、二氟二草酸磷酸钠（ NaDFOP ）和四氟草酸磷酸钠（ NaTFOP ）中的一种或几种。

所述溶剂的种类不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。在一些实施例中，作为示例，所述溶剂可包括碳酸乙烯酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二丙酯（DPC）、碳酸甲丙酯（MPC）、碳酸乙丙酯（EPC）、碳酸亚丁酯（BC）、氟代碳酸亚乙酯（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）和二乙砜（ESE）中的一种或几种。

在一些实施例中，所述电解液中还可选地包括添加剂。例如，所述添加剂可以包括

负极成膜添加剂，也可以包括正极成膜添加剂，还可以包括能够改善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、改善电池低温功率性能的添加剂等。

[隔离膜]

5 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。所述隔离膜设置在所述正极极片和所述负极极片之间，主要起到防止正极和负极短路的作用，同时可以使活性离子通过。本申请对所述隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

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

[制备方法]

本申请的二次电池的制备方法是公知的。在一些实施例中，可将正极极片、隔离膜、负极极片和电解液组装形成二次电池。作为示例，可将正极极片、隔离膜、负极极片经
15 卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件，将电极组件置于外包装中，烘干后注入电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，得到电池单体。多个电池单体还可以进一步经由串联或并联或混联组成电池模块。多个电池模块还可以经由串联或并联或混联形成电池包。在一些实施例中，多个电池单体还可以直接组成电池包。

用电装置

20 本申请实施方式还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请的二次电池。所述二次电池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。所述用电装置可以但不限于移动设备（例如手机、平板电脑、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等。

25 所述用电装置可以根据其使用需求来选择二次电池的具体类型，例如电池单体、电池模块或电池包。

图 6 是作为一个示例的用电装置的示意图。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块作为电源。

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

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。
35 除非另有声明，以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于质量计，而且实施例中使用的试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得，并且可直接使用而无需进一步处理，以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

实施例 1

(1) 负极活性材料的制备

步骤 1: 选取 1kg 市售多孔生物质碳 (BET 表面积为 $1545\text{m}^2/\text{g}$ 、体积粒径 D_{v50} 为约 $6\mu\text{m}$, 也可以通过造孔剂造孔获得) 置于石墨化炉内, 在氮气保护条件下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 2400°C 进行石墨化处理, 并在 2400°C 下保温 2h, 结束后冷却至室温获得石墨化度为 87%、首次库伦效率为 85%、粉末电阻率为 $5.5 \times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 、BET 比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的碳基体。

步骤 2: 将上述碳基体作为基底置于气相沉积炉内, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 500°C , 按照 20%甲硅烷+80%氮气 (体积比) 通入第一混合气, 总气体流量为 $5\text{L}/\text{min}$, 反应炉内的压力为高于大气压 200Pa , 沉积反应 8h。

步骤 3: 关闭第一混合气, 再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 800°C , 按照 40%乙炔+60%氮气 (体积比) 通入第二混合气, 总气体流量为 $0.8\text{L}/\text{min}$, 沉积反应 2h, 结束后冷却、出料、过 325 目筛, 得到负极活性材料。

(2) 二次电池 (全电池) 的制备

负极极片的制备: 将上述制备的负极活性材料与导电剂导电碳黑和碳纳米管、粘结剂聚丙烯酸按照质量比 95:1.9:0.1:3 混合均匀后, 加入至溶剂去离子水中, 在快速搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状, 获得固含量为 45% 的负极浆料; 将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上并在 85°C 下烘干、冷压后得到负极极片。

正极极片的制备: 将正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)、导电剂碳黑 (Super P)、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 97:1:2 在适量的溶剂 NMP 中充分搅拌混合, 形成均匀的正极浆料; 将正极浆料均匀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。

电解液的制备: 将碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 按照体积比 20:20:60 混合均匀作为有机溶剂, 然后将 LiPF_6 溶解在上述有机溶剂中, 并加入氟代碳酸乙烯酯 (FEC), 电解液中 LiPF_6 的浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$, FEC 的质量百分含量为 5wt%。

隔离膜的制备: 采用 Celgard 2400 隔离膜。

二次电池的制备: 将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序堆叠并卷绕, 得到电极组件; 将电极组件置于外包装中, 干燥后注入电解液, 经过真空封装、静置、化成、整形等工序, 得到二次电池。

(3) 扣式电池 (半电池) 的制备

将上述制备的负极活性材料与导电剂导电碳黑、粘结剂聚丙烯酸按照质量比 8:1:1 混合均匀后, 加入至溶剂去离子水中, 在快速搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状, 获得固含量为 45% 的负极浆料; 将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上并在 85°C 下烘干、冷压后得到电极极片。以金属锂片作为对电极, 采用 Celgard 2400 隔离膜, 并注入与上述制备二次电池时相同的电解液, 组装得到扣式电池。

实施例 2-24

二次电池和扣式电池的制备方法与实施例 1 类似, 不同之处在于调整了负极活性材料的制备工艺参数, 具体详见表 1。

对比例 1

二次电池和扣式电池的制备方法与实施例 1 类似, 不同之处在于采用无定形碳包覆的

晶体硅作为负极活性材料，包覆层厚度为 80nm。

步骤 1：提供体积粒径 $Dv50$ 为 500nm 的晶体硅颗粒。

步骤 2：将上述晶体硅颗粒放入回转炉中，按照 40%乙炔+60%氮气（体积比）通入混合气，总气体流量为 0.8L/min，在 800℃下沉积反应 2h，结束后冷却、出料，获得无定形碳包覆的晶体硅材料。

对比例 2

二次电池和扣式电池的制备方法与实施例 1 类似，不同之处在于调整了负极活性材料的制备工艺参数。

步骤 1：将鳞片石墨进行机械粉碎、分级、球化、纯化处理，获得天然球形石墨。

步骤 2：选取 1kg 天然球形石墨作为基底置于气相沉积炉内，以 5℃/min 的速率升温至 500℃，按照 20%甲硅烷+80%氮气（体积比）通入第一混合气，总气体流量为 5L/min，反应炉内的压力为高于大气压 200Pa，沉积反应 8h。

步骤 3：关闭第一混合气，再以 5℃/min 的速率升温至 800℃，按照 40%乙炔+60%氮气（体积比）通入第二混合气，总气体流量为 0.8L/min，沉积反应 2h，结束后冷却、出料、过 325 目筛，得到负极活性材料。

对比例 3

二次电池和扣式电池的制备方法与实施例 1 类似，不同之处在于调整了负极活性材料的制备工艺参数，具体详见表 1。

对比例 4

二次电池和扣式电池的制备方法与实施例 1 类似，不同之处在于调整了负极活性材料的制备工艺参数。

步骤 1：选取 1kg 多孔生物质碳直接作为碳基体，不进行石墨化处理。

步骤 2：将上述碳基体作为基底置于气相沉积炉内，以 5℃/min 的速率升温至 500℃，按照 20%甲硅烷+80%氮气（体积比）通入第一混合气，总气体流量为 5L/min，反应炉内的压力为高于大气压 200Pa，沉积反应 8h。

步骤 3：关闭第一混合气，再以 5℃/min 的速率升温至 800℃，按照 40%乙炔+60%氮气（体积比）通入第二混合气，总气体流量为 0.8L/min，沉积反应 2h，结束后冷却、出料、过 325 目筛，得到负极活性材料。

测试部分

（1）碳基体和负极活性材料的石墨化度测试

参照 JIS K 0131-1996，采用 X 射线衍射仪得到（002）晶面的层间距 d_{002} ，然后根据公式 $g=(0.3440-d_{002})/(0.3440-0.3354) \times 100\%$ 计算得出碳基体和负极活性材料的石墨化度。测试仪器可以采用 Bruker D8 Discover X 射线衍射仪。

（2）碳基体的首次库伦效率测试

将上述制备的碳基体与导电剂导电碳黑、粘结剂聚丙烯酸按照质量比 8:1:1 混合均匀后，加入至溶剂去离子水中，在快速搅拌机作用下搅拌至体系呈均一状，获得固含量为 45%的负极浆料；将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上并在 85℃下烘干、冷压后得到电极极片。以金属锂片作为对电极，采用 Celgard 2400 隔离膜，并注入与上述实施例 1 相同的电解液，组装得到扣式电池。

将扣式电池静置 4h 后放置于蓝电测试柜，以 0.05C 恒流放电至 5mV，静置 10min 后，以 50 μ A 恒流放电至 5mV，记录扣式电池的总放电容量；然后将扣式电池静置 10min 后，以 0.1C 恒流充电至 2.0V，记录扣式电池的充电容量。碳基体的首次库伦效率=充电容量/总放电容量。

5 (3) 碳基体和负极活性材料的粉末电阻率测试

将一定质量的碳基体和负极活性材料粉末样品置于电阻率测试仪的加料杯中，施加一定压力，然后手动采集数据，记录样品在不同压力下的粉末电阻率测试结果。在本申请中，测试压力可为 16MPa。

(4) 碳基体的比表面积测试

10 参照 GB/T 19587-2017，采用氮气吸附比表面积分析测试方法测试，并用 BET (Brunauer Emmett Teller) 法计算得出碳基体的比表面积。测试仪器可以采用美国 Micromeritics 公司的 TRISTAR II 3020 型比表面积与孔隙度分析仪。

(5) 填充材料的晶粒尺寸测试

15 采用双束聚焦离子束-透射电镜 (Dual Beam FIB-SEM) 从负极活性材料颗粒中间区域截取样品，然后通过高分辨透射电镜 (High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM) 测试填充材料的晶粒尺寸。

(6) 负极活性材料中各元素的含量测试

20 参照 GB/T 20123-2006/ISO 15350:2000 测试负极活性材料中碳元素含量，测试仪器可以为 HCS-140 型红外碳硫分析仪。参照 GB/T 20975.5-2020 测试负极活性材料中硅元素含量。参照 GB/T 20975.10-2020 测试负极活性材料中锡元素含量。参照 GB/T 20127.6-2006 测试负极活性材料中锆元素含量。

(7) 负极活性材料的 X 射线衍射谱图测试

25 参照 JIS K 0131-1996，采用 X 射线衍射仪计算晶体晶胞参数，采用重心法寻峰获取 2 个平行样的 C 002 和 Si 111 峰位，测试角度范围可为 20°-80°。从负极活性材料的 X 射线衍射谱图中，得到 26.4°处的 (002) 晶面峰和 28.6°处的 (111) 晶面峰的半峰宽。测试仪器可以采用 Bruker D8 Discover X 射线衍射仪。

(8) 负极活性材料的首次库伦效率测试

30 将上述各实施例和对比例制备的扣式电池静置 4h 后放置于蓝电测试柜，以 0.05C 恒流放电至 5mV，静置 10min 后，以 50 μ A 恒流放电至 5mV，记录扣式电池的总放电容量即为嵌锂容量；然后将扣式电池静置 10min 后，以 0.1C 恒流充电至 2V，记录扣式电池的充电容量即为脱锂容量。负极活性材料的首次库伦效率=脱锂容量/嵌锂容量。

(9) 二次电池的循环性能测试

35 在 25℃下，将上述制备的二次电池以 0.5C 满充后再以 1C 满放，此为一个循环充放电过程，记录此时的放电容量，即为初始放电容量。将二次电池按照上述方法进行循环充放电测试，记录每圈循环后的放电容量，直至二次电池的放电容量衰减为初始放电容量的 80%，用此时的循环圈数表征二次电池的循环性能。二次电池的循环圈数越高，循环性能越好。

表 1

序号	步骤 1			步骤 2			步骤 3		
	碳源	石墨化温度 (°C)	保温时间 (h)	第一混合气(体积比)	沉积温度 (°C)	沉积时间 (h)	第二混合气(体积比)	沉积温度 (°C)	沉积时间 (h)
对比例 1	晶体硅			乙炔:氮气=40:60	800	2	/	/	/
对比例 2	天然球形石墨	/	/	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	乙炔:氮气=40:60	800	2
对比例 3	多孔生物质碳	2800	10	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	乙炔:氮气=40:60	800	2
对比例 4	多孔生物质碳	/	/	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	乙炔:氮气=40:60	800	2
实施例 1	多孔生物质碳	2400	2	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	乙炔:氮气=40:60	800	2
实施例 2	多孔生物质碳	2200	8	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	乙炔:氮气=40:60	800	2
实施例 3	多孔生物质碳	2000	6	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	乙炔:氮气=40:60	800	2
实施例 4	多孔生物质碳	1900	12	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	乙炔:氮气=40:60	800	2
实施例 5	多孔生物质碳	1700	8	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	乙炔:氮气=40:60	800	2
实施例 6	多孔生物质碳	1600	10	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	乙炔:氮气=40:60	800	2
实施例 7	多孔生物质碳	1600	2	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	乙炔:氮气=40:60	800	2
实施例 8	多孔生物质碳	1900	12	甲硅烷:氮气=20:80	1000	18	乙炔:氮气=40:60	800	2
实施例 9	多孔生物质碳	1900	12	甲硅烷:氮气=20:80	900	12	乙炔:氮气=40:60	800	2
实施例 10	多孔生物质碳	1900	12	甲硅烷:氮气=20:80	900	8	乙炔:氮气=40:60	800	2
实施例 11	多孔生物质碳	1900	12	甲硅烷:氮气=20:80	850	12	乙炔:氮气=40:60	800	2
实施例 12	多孔生物质碳	1900	12	甲硅烷:氮气=20:80	800	10	乙炔:氮气=40:60	800	2
实施例 13	多孔生物质碳	1900	12	甲硅烷:氮气=20:80	600	10	乙炔:氮气=40:60	800	2
实施例 14	多孔生物质碳	2200	8	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	乙炔:氮气=40:60	850	4
实施例 15	多孔生物质碳	2200	8	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	乙炔:氮气=30:60	800	3
实施例 16	多孔生物质碳	2200	8	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	甲烷:氮气=40:60	850	4
实施例 17	多孔生物质碳	2200	8	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	乙烯:氮气=40:60	750	2
实施例 18	多孔生物质碳	2200	8	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	丙烷:氮气=40:60	850	4
实施例 19	多孔生物质碳	2200	8	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	丙炔:氮气=40:60	700	1
实施例 20	多孔生物质碳	2200	8	甲硅烷:氮气=20:80	500	8	/	/	/
实施例 21	多孔生物质碳	1900	12	甲硅烷:乙炔:氮气=10:20:70	550	12	乙炔:氮气=40:60	800	2
实施例 22	多孔生物质碳	1900	12	甲硅烷:甲锍烷:氮气=10:10:80	550	6	乙炔:氮气=40:60	800	2
实施例 23	多孔生物质碳	1900	12	甲锡烷:氮气=10:90	600	7	乙炔:氮气=40:60	800	2

实施例 24	多孔生物 物质碳	1900	12	甲锆烷:氮气=10:90	440	6	乙炔:氮气 =40:60	800	2
--------	-------------	------	----	--------------	-----	---	-----------------	-----	---

综合表 2 测试结果可知，将具有高比容量优势的填充材料，例如硅基材料、锡基材料、锆基材料等，设置在石墨化度为小于等于 87% 的碳基体的孔结构中，能够使获得的负极活性材料兼顾高比容量、高首次库伦效率、高导电性以及良好的循环稳定性，进而能使二次电池兼顾高能量密度、高首次库伦效率以及长循环寿命。综合实施例 1-7 的测试结果还可知，当碳基体的石墨化度为 65%-87% 时，制备的负极活性材料的导电性更好且首次库伦效率更高，可达到 92% 以上，并且二次电池还可具有更长的循环寿命。

本申请提供的负极活性材料中，填充材料的至少一部分位于碳基体的孔结构中，由此通过碳基体还可以降低填充材料的体积膨胀。对比例 1 采用碳包覆的晶体硅作为负极活性材料，晶体硅具有巨大的体积效应，而表面的碳层对晶体硅保护作用有限，并且在多次充放电后碳层即会出现破裂，进而导致 SEI 膜反复破坏与重建，增加了活性离子的不可逆消耗；并且随着充放电次数增加，SEI 膜厚度也不断增加，进而二次电池的阻抗也会不断增加。因此，对比例 1 制备的二次电池的循环性能很差。

对比例 2 采用天然球形石墨作为碳基体，天然球形石墨本身具有孔结构，可以作为沉积的基底材料，并且具有导电性优良的优势，但是天然球形石墨的孔结构不规则，由此导致填充材料分散均匀性很差，此外天然球形石墨还存在结构稳定性差和体积膨胀大的缺陷，由此导致二次电池的循环性能很差，不能使二次电池兼顾高能量密度、高首次库伦效率以及长循环寿命。

对比例 3 在步骤 1 中对多孔生物质碳进行石墨化处理时的温度高于 2400℃ 时，并且所获得的碳基体的石墨化度过高，此时制备的负极活性材料在充放电过程中的体积膨胀大且结构稳定性差，由此导致二次电池的循环性能很差，不能使二次电池兼顾高能量密度、高首次库伦效率以及长循环寿命。

对比例 4 直接采用未进行石墨化处理的多孔生物质碳作为碳基体，此时的碳基体为非石墨化碳，存在不可逆容量高、首次库伦效率低和导电性差的缺陷，由其制备的负极活性材料的首次库伦效率低且导电性很差，由此也不能使二次电池兼顾高能量密度、高首次库伦效率以及长循环寿命。

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。

表 2

序号	碳基体				填充材料		包覆层	负极活性材料				半电池首次库伦效率	全电池循环圈数
	石墨化度	首次库伦效率	粉末电阻率($\Omega\cdot\text{cm}$)	比表面积(m^2/g)	种类	晶粒尺寸(nm)	厚度(nm)	碳元素含量	硅元素含量	002 与 111 晶面峰的半峰宽的比值	石墨化度	粉末电阻率($\Omega\cdot\text{cm}$)	
对比例 1	/	/	/	/	/	/	80	5.0%	95.0%	0.3	/	2000	200
对比例 2	91%	95%	2.0×10^{-3}	3	单质硅	8	50	50.0%	50.0%	1	91%	6.0×10^{-3}	450
对比例 3	92%	89%	1.0×10^{-3}	45	单质硅	8	50	50.0%	50.0%	45	92%	3.0×10^{-3}	500
对比例 4	0	20%	200	1545	单质硅	8	50	30.0%	70.0%	0.01	0	2500	350
实施例 1	87%	85%	5.5×10^{-3}	100	单质硅	8	50	50.0%	50.0%	16	87%	1.5×10^{-2}	1000
实施例 2	84%	83%	7.5×10^{-3}	188	单质硅	8	50	47.0%	53.0%	13	84%	2.5×10^{-2}	1050
实施例 3	80%	80%	9.5×10^{-3}	367	单质硅	8	50	46.0%	54.0%	7	80%	3.5×10^{-2}	850
实施例 4	75%	78%	1.5×10^{-2}	478	单质硅	8	50	48.0%	52.0%	4	75%	5.0×10^{-2}	800
实施例 5	65%	75%	3.5×10^{-2}	568	单质硅	8	50	47.0%	53.0%	2	65%	2.0×10^{-1}	750
实施例 6	60%	56%	8.5×10^{-2}	1100	单质硅	8	50	46.0%	54.0%	0.25	60%	6.0×10^{-1}	700
实施例 7	40%	28%	4.5×10^{-1}	1230	单质硅	8	50	48.0%	52.0%	0.1	40%	3.5	600
实施例 8	75%	78%	1.5×10^{-2}	478	单质硅	60	50	48.0%	52.0%	24	75%	5.0×10^{-2}	580
实施例 9	75%	78%	1.5×10^{-2}	478	单质硅	50	50	47.0%	53.0%	19	75%	5.2×10^{-2}	700
实施例 10	75%	78%	1.5×10^{-2}	478	单质硅	30	50	48.0%	52.0%	14	75%	5.1×10^{-2}	750
实施例 11	75%	78%	1.5×10^{-2}	478	单质硅	20	50	49.0%	51.0%	10	75%	4.9×10^{-2}	750
实施例 12	75%	78%	1.5×10^{-2}	478	单质硅	10	50	48.0%	52.0%	7	75%	5.0×10^{-2}	800
实施例 13	75%	78%	1.5×10^{-2}	478	单质硅	2	50	48.0%	52.0%	0.8	75%	5.1×10^{-2}	900
实施例 14	84%	83%	7.5×10^{-3}	188	单质硅	8	150	50.0%	50.0%	24	84%	2.0×10^{-2}	700
实施例 15	84%	83%	7.5×10^{-3}	188	单质硅	8	100	48.0%	52.0%	19	84%	2.4×10^{-2}	780
实施例 16	84%	83%	7.5×10^{-3}	188	单质硅	8	75	48.3%	51.7%	14	84%	2.4×10^{-2}	800
实施例 17	84%	83%	7.5×10^{-3}	189	单质硅	8	50	48.9%	51.1%	10	84%	2.3×10^{-2}	965
实施例 18	84%	83%	7.5×10^{-3}	188	单质硅	8	10	48.2%	51.8%	7	84%	2.4×10^{-2}	800

实施例 19	84%	83%	7.5×10^{-3}	188	单质硅	8	5	48.0%	52.0%	0.8	84%	2.5×10^{-2}	93.0%	780
实施例 20	84%	83%	7.5×10^{-3}	188	单质硅	8	0	45.0%	55.0%	0.8	84%	2.8×10^{-2}	93.0%	700
实施例 21	75%	78%	1.5×10^{-2}	478	硅碳材料	10	50	53.0%	47.0%	2.4	75%	3.0×10^{-2}	94.0%	950
实施例 22	75%	78%	1.5×10^{-2}	478	硅合金	15	50	40.0%	40%(Si)+ 20%(Ge)	3.3	75%	3.8×10^{-2}	93.2%	900
实施例 23	75%	78%	1.5×10^{-2}	478	单质锡	27	50	60.0%	40%(Sn)	/	75%	8.0×10^{-2}	94.5%	700
实施例 24	75%	78%	1.5×10^{-2}	478	单质锗	24	50	57.0%	43%(Ge)	/	75%	5.0×10^{-2}	94.1%	800

权 利 要 求 书

1. 一种负极活性材料，包括碳基体以及填充材料，其中，所述碳基体的石墨化度为小于等于 87%，可选为 65%-87%，所述碳基体包括多个孔结构，所述填充材料的至少一部分位于所述碳基体的孔结构中，并且所述填充材料包括能与 Li 发生合金化反应的元素中的一种或几种，可选地，所述能与 Li 发生合金化反应的元素包括硅元素、锡元素和锑元素中的一种或几种。

2. 根据权利要求 1 所述的负极活性材料，其中，所述填充材料包括硅基材料、锡基材料和锑基材料中的一种或几种，

可选地，所述硅基材料包括单质硅、硅氧化物、硅碳材料、硅氮复合物和硅合金中的一种或几种；

可选地，所述锡基材料包括单质锡、锡氧化物、锡硫化物、锡磷化物、锡复合氧化物、锡碳材料和锡合金材料中的一种或几种；

可选地，所述锑基材料包括单质锑、锑氧化物、锑碳材料、锑合金材料和锑酸盐中的一种或几种。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的负极活性材料，其中，所述填充材料包括晶态的填充材料和/或非晶态的填充材料，可选地包括晶态的硅基材料和/或非晶态的硅基材料，

可选地，所述晶态的填充材料的晶粒尺寸为 $\leq 100\text{nm}$ ，可选为 2nm-50nm。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的负极活性材料，其中，所述填充材料包括气相沉积的硅基材料、锡基材料和锑基材料中的一种或几种，可选地包括气相沉积硅基材料。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的负极活性材料，其中，在所述负极活性材料通过 X 射线衍射仪测定的 X 射线衍射谱图中，所述负极活性材料包括在 26.4° 处的 (002) 晶面峰和在 28.6° 处的 (111) 晶面峰，并且 (002) 晶面峰的半峰宽与 (111) 晶面峰的半峰宽的比值为 0.2-50，可选为 0.2-20。

6. 根据权利要求 1-5 任一项所述的负极活性材料，其中，所述填充材料的至少一部分位于所述碳基体的孔结构中，并且所述填充材料与所述碳基体之间具有空隙。

7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的负极活性材料，其中，所述负极活性材料还包括包覆层，所述包覆层位于所述碳基体的至少部分表面，

可选地，所述包覆层包括碳材料、导电聚合物、金属氧化物和金属硫化物中的一种或几种，更可选地包括碳材料；

可选地，所述包覆层的厚度为 $\leq 100\text{nm}$ ，更可选为 10nm-100nm。

8. 根据权利要求 1-7 任一项所述的负极活性材料，其中，所述负极活性材料包括碳元素和能与 Li 发生合金化反应的元素，

可选地，所述负极活性材料中的所述碳元素的质量百分含量为 20wt%-80wt%，更可选为 30wt%-70wt%；

可选地，所述负极活性材料中的所述能与 Li 发生合金化反应的元素的质量百分含量为 20wt%-80wt%，更可选为 30wt%-70wt%。

9. 根据权利要求 8 所述的负极活性材料，其中，所述负极活性材料还包括其他元素，所述其他元素包括氧元素、金属元素和氮元素中的一种或几种，

可选地，所述负极活性材料中的所述其他元素的质量百分含量之和为小于等于 20wt%，更可选为小于等于 10wt%。

10. 根据权利要求 1-9 任一项所述的负极活性材料，其中，所述碳基体满足如下中的至少一者：

- 5 (1) 所述碳基体的首次库伦效率为 $\geq 75\%$ ，可选为 75%-87%；
(2) 所述碳基体在 16MPa 压力下的粉末电阻率为 $\leq 5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ，可选为 $\leq 3.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ；
(3) 所述碳基体的 BET 比表面积为 $50 \text{m}^2/\text{g}$ - $1000 \text{m}^2/\text{g}$ ，可选为 $100 \text{m}^2/\text{g}$ - $700 \text{m}^2/\text{g}$ 。

10 11. 根据权利要求 1-10 任一项所述的负极活性材料，其中，所述负极活性材料满足如下中的至少一者：

- (1) 所述负极活性材料的石墨化度为 $\geq 65\%$ ，可选为 65%-87%；
(2) 所述负极活性材料的首次库伦效率为 $\geq 92\%$ ，可选为 92%-95%；
(3) 所述负极活性材料的体积粒径 D_{v50} 为 $3 \mu\text{m}$ - $50 \mu\text{m}$ ，可选为 $5 \mu\text{m}$ - $20 \mu\text{m}$ ；
(4) 所述负极活性材料的体积粒径 D_{v90} 为 $\leq 60 \mu\text{m}$ ，可选为 $20 \mu\text{m}$ - $50 \mu\text{m}$ ；
15 (5) 所述负极活性材料的径距 $(D_{v90}-D_{v10})/D_{v50}$ 为 1.0-3.0，可选为 1.0-2.0；
(6) 所述负极活性材料的 BET 比表面积为 $2 \text{m}^2/\text{g}$ - $100 \text{m}^2/\text{g}$ ，可选为 $2 \text{m}^2/\text{g}$ - $30 \text{m}^2/\text{g}$ ；
(7) 所述负极活性材料在 16MPa 压力下的粉末电阻率为 $\leq 5 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ，可选为 $\leq 2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

12. 一种负极活性材料的制备方法，包括如下步骤：步骤 1，提供石墨化度为小于等于 87%，可选为 65%-87%，且包括多个孔结构的碳基体；步骤 2，将填充材料分散至所述碳基体的孔结构中，即得到负极活性材料，其中，所述负极活性材料包括碳基体以及填充材料，所述碳基体包括多个孔结构，所述填充材料的至少一部分位于所述碳基体的孔结构中，并且所述填充材料包括能与 Li 发生合金化反应的元素中的一种或几种，可选地，所述能与 Li 发生合金化反应的元素包括硅元素、锡元素和锆元素中的一种或几种。

25 13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中，在步骤 1 中，所述碳基体通过以下方法制备：将包括多个孔结构的碳源置于高温炉中，在保护气体气氛、 1600°C - 2400°C 下进行石墨化处理，结束后即得到碳基体，

可选地，所述石墨化处理的保温时间为 1h-12h；

30 可选地，所述碳源包括选自硬碳、石油焦、沥青焦、生物质碳和树脂碳中的一种或几种。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的方法，其中，在步骤 1 中，所述碳基体满足如下中的至少一者：

- (1) 所述碳基体的首次库伦效率为 $\geq 75\%$ ，可选为 75%-87%；
(2) 所述碳基体在 16MPa 压力下的粉末电阻率为 $\leq 5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ，可选为 $\leq 3.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ；
35 (3) 所述碳基体的 BET 比表面积为 $50 \text{m}^2/\text{g}$ - $1000 \text{m}^2/\text{g}$ ，可选为 $100 \text{m}^2/\text{g}$ - $700 \text{m}^2/\text{g}$ ；
(4) 所述碳基体的体积粒径 D_{v50} 为 $3 \mu\text{m}$ - $50 \mu\text{m}$ ，可选为 $5 \mu\text{m}$ - $20 \mu\text{m}$ 。

15. 根据权利要求 12-14 任一项所述的方法，其中，在步骤 2 中，将填充材料分散至所述碳基体的孔结构中的工艺包括液相沉积工艺和气相沉积工艺，可选为气相沉积工

艺，

可选地，所述气相沉积工艺包括化学气相沉积工艺和物理气相沉积工艺，更可选为化学气相沉积工艺。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其中，在步骤 2 中，将填充材料分散至所述碳基体的孔结构中的步骤包括如下步骤：将所述碳基体置于反应炉内，通入含有能与 Li 发生合金化反应的元素的源的第一混合气并在第一温度 T_1 下沉积第一时间 t_1 ，结束后即得到负极活性材料，

可选地，所述第一混合气包括所述能与 Li 发生合金化反应的元素的源和保护气体，更可选地，所述第一混合气中的所述能与 Li 发生合金化反应的元素的源的体积占比为 10%-50%；

可选地，所述反应炉内的压力为高于大气压 200Pa-600Pa；

可选地，所述第一混合气的总气体流量为 0.5L/min-20L/min；

可选地，所述第一温度 T_1 为 400℃-1000℃；

可选地，所述第一时间 t_1 为 1h-12h。

17. 根据权利要求 16 所述的方法，其中，所述第一混合气还包括碳源气体，

可选地，所述能与 Li 发生合金化反应的元素的源与所述碳源气体的体积比为大于等于 0.5:1，可选为(2-10):1；

可选地，所述第一混合气中的所述碳源气体的体积占比为 $\leq 20\%$ ，更可选为 5%-20%。

18. 根据权利要求 12-17 任一项所述的方法，还包括步骤 3：在步骤 2 所获得的负极活性材料的至少部分表面形成包覆层，所述包覆层包括碳材料、导电聚合物、金属氧化物和金属硫化物中的一种或几种。

19. 根据权利要求 18 所述的方法，其中，所述形成包覆层的步骤包括以下步骤：将步骤 2 所获得的负极活性材料置于反应炉内，通入含有碳源气体的第二混合气，并在第二温度 T_2 下沉积第二时间 t_2 ，结束后得到碳包覆的负极活性材料，

可选地，所述第二混合气包括碳源气体和保护气体，更可选地，所述第二混合气中的所述碳源气体的体积占比 V_2 为 5%-50%；

可选地，所述第二混合气的总气体流量为 0.5L/min-20L/min；

可选地，所述第二温度 T_2 为 700℃-850℃；

可选地，所述第二时间 t_2 为 1h-6h。

20. 一种二次电池，包括负极极片，所述负极极片包括权利要求 1-11 任一项所述的负极活性材料或通过权利要求 12-19 任一项所述的方法制备得到的负极活性材料。

21. 一种用电装置，包括权利要求 20 所述的二次电池。

1/2

5

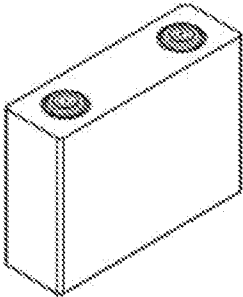


图 1

5

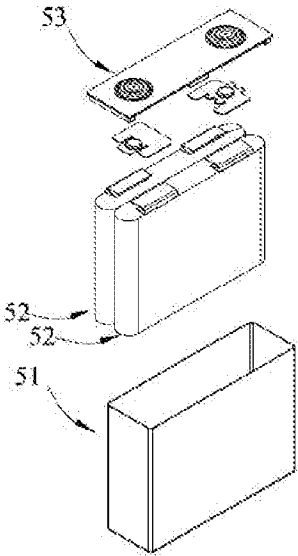


图 2

4

5

5

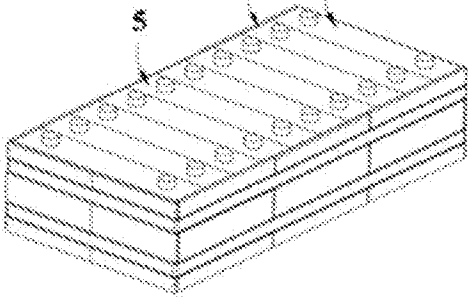


图 3

2/2

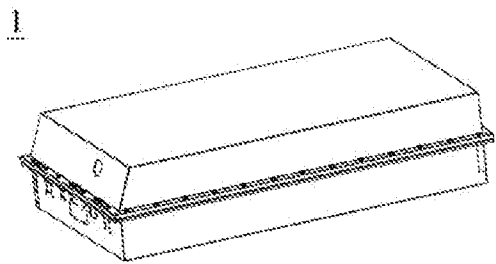


图 4

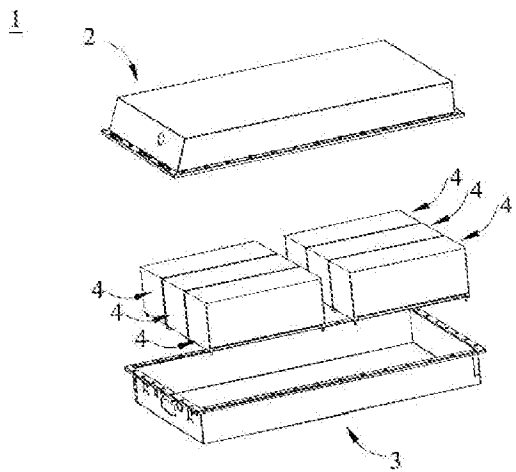


图 5

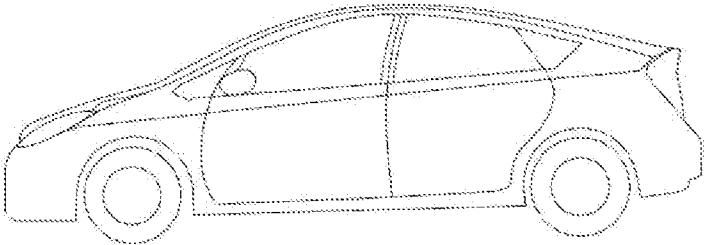


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/125432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/36(2006.01)i; H01M4/38(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: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)

CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI, WPABS: 电池, 负极, 孔, 洞, 包覆层, 碳, 硅, battery, negative electrode, hole, coating layer, carbon, silicon

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109301225 A (ZHOU HAOCHEN) 01 February 2019 (2019-02-01) description, paragraphs 6-155	1-21
A	CN 114127985 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 01 March 2022 (2022-03-01) entire document	1-21
A	CN 104269521 A (LUOYANG YUEXING NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 January 2015 (2015-01-07) entire document	1-21
A	CN 114759157 A (SUNWODA ELECTRIC VEHICLE BATTERY CO., LTD.) 15 July 2022 (2022-07-15) entire document	1-21
A	CN 114520313 A (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) 20 May 2022 (2022-05-20) entire document	1-21
A	US 5888430 A (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) 30 March 1999 (1999-03-30) entire document	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June 2023

Date of mailing of the international search report

19 June 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/125432

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	109301225	A	01 February 2019	None	
CN	114127985	A	01 March 2022	None	
CN	104269521	A	07 January 2015	None	
CN	114759157	A	15 July 2022	None	
CN	114520313	A	20 May 2022	None	
US	5888430	A	30 March 1999	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/125432

A. 主题的分类

H01M4/36(2006.01)i; H01M4/38(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI, WPABS: 电池, 负极, 孔, 洞, 包覆层, 碳, 硅, battery, negative electrode, hole, coating layer, carbon, silicon

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 109301225 A (周昊宸) 2019年2月1日 (2019 - 02 - 01) 说明书第6-155段	1-21
A	CN 114127985 A (宁德新能源科技有限公司) 2022年3月1日 (2022 - 03 - 01) 全文	1-21
A	CN 104269521 A (洛阳月星新能源科技有限公司) 2015年1月7日 (2015 - 01 - 07) 全文	1-21
A	CN 114759157 A (欣旺达电动汽车电池有限公司) 2022年7月15日 (2022 - 07 - 15) 全文	1-21
A	CN 114520313 A (华为技术有限公司) 2022年5月20日 (2022 - 05 - 20) 全文	1-21
A	US 5888430 A (TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 1999年3月30日 (1999 - 03 - 30) 全文	1-21

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

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

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

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

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

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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2023年6月14日

国际检索报告邮寄日期

2023年6月19日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

王伯恩

电话号码 (+86) 62412309

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/125432

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	109301225	A	2019年2月1日	无	
CN	114127985	A	2022年3月1日	无	
CN	104269521	A	2015年1月7日	无	
CN	114759157	A	2022年7月15日	无	
CN	114520313	A	2022年5月20日	无	
US	5888430	A	1999年3月30日	无	