(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 3 月 23 日 (23.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2023/040319 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/583 (2010.01) *H01M 4/133* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/093671

(22) 国际申请日: 2022 年 5 月 18 日 (18.05.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111079771.0 2021年9月15日 (15.09.2021) CN

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

(72) 发明人: 康蒙 (**KANG, Meng**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。
何立兵 (**HE, Libing**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京东方亿思知识产权代理有限责任公司 (**BEIJING EAST IP LTD.**); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场东方经贸城东2座1601室, Beijing 100738 (CN)。

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

(54) **Title:** COMPOSITE GRAPHITE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, NEGATIVE ELECTRODE PLATE, SECONDARY BATTERY, BATTERY MODULE, BATTERY PACK, AND POWERED DEVICE

(54) 发明名称: 复合石墨材料及其制备方法、负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置

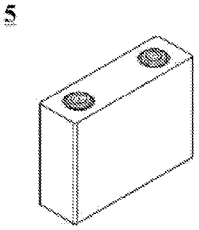


图 4

(57) **Abstract:** Disclosed in the present application are a composite graphite material and a preparation method therefor, a negative electrode plate, a secondary battery, a battery module, a battery pack, and a powered device. The composite graphite material comprises a body particle and a coating layer located on at least a part of the surface of the body particle, wherein the body particle is a secondary particle formed by aggregating two or more primary particles and comprises artificial graphite, the coating layer comprises amorphous carbon, and the air oxidation temperature T_0 of the composite graphite material is 630 ° C-730 ° C. Under the premise that the composite graphite material of the present application enables a secondary battery to have high energy density, the secondary battery also has a greatly improved fast charging performance and low-temperature power performance.

(57) 摘要: 本申请公开了一种复合石墨材料及其制备方法、负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置。所述复合石墨材料包括本体颗粒以及位于本体颗粒至少一部分表面上的包覆层，所述本体颗粒为两个以上一次颗粒聚集而成的二次颗粒，所述本体颗粒包括人造石墨，所述包覆层包括无定形碳，所述复合石墨材料的空气氧化温度T_0为630℃～730℃。本申请的复合石墨材料能使二次电池具有高能量密度的前提下，还具有大幅提升的快速充电性能和低温功率性能。

WO 2023/040319 A1

复合石墨材料及其制备方法、负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置

相关申请的交叉引用

本申请要求享有于 2021 年 09 月 15 日提交的名称为“复合石墨材料及其制备方法、负极极片、二次电池”的中国专利申请 202111079771.0 的优先权，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

本申请属于电池技术领域，尤其涉及一种复合石墨材料及其制备方法、负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置。

背景技术

二次电池依靠活性离子在正极和负极之间往复脱嵌来进行充电和放电，其具有能量密度高、循环寿命长，以及无污染、无记忆效应等突出特点。因此，二次电池作为清洁能源，已由电子产品逐渐普及到电动汽车等大型装置领域，以适应环境和能源的可持续发展战略。然而，与传统的燃油车能快速及时的加油相比，电动汽车一般是以较小的倍率充电，这常常需要较长的充电时间，给消费者造成了续航里程的焦虑，限制了电动汽车的快速普及。

发明内容

本申请的目的在于提供一种复合石墨材料及其制备方法、负极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置，旨在使二次电池具有高能量密度的前提下，还具有大幅提升的快速充电性能和低温功率性能。

本申请第一方面提供一种复合石墨材料，所述复合石墨材料包括本体颗粒以及位于本体颗粒至少一部分表面上的包覆层，所述本体颗粒为两个以上一次颗粒聚集而成的二次颗粒，所述本体颗粒包括人造石墨，所述包覆层包括无定形碳，所述复合石墨材料的空气氧化温度 T_0 为 630℃~730℃。空气氧化温度 T_0 为在所述复合石墨材料的热重曲线上分别对应于 500℃和 T_1 温度的两点处的两条切线的交点所对应的温度，所述 T_1 温度为所述复合石墨材料的微分热重曲线中最大面积峰的峰顶温度，所述热重曲线和所述微分热重曲线可通过在如下条件下进行的热重分析获得：样品质量 10±0.05mg、吹扫气为空气且气流速率为 60mL/min、升温速率为 5℃/min、测试温度范围为 35℃~950℃。

复合石墨材料的空气氧化温度 T_0 可以准确地表示复合石墨材料空气氧化开始失重时的温度，进而可以准确地反应出复合石墨材料的端面和缺陷数量。复合石墨材料的空气

氧化温度 T_0 为630℃~730℃，此时，复合石墨材料包含的端面和缺陷数量适中，复合石墨材料具有良好的活性离子和电子传输性能，活性离子和电子在复合石墨材料表面电荷交换速度较快，且活性离子在复合石墨材料内部固相传输能力较高，因此二次电池可在保持高能量密度的前提下，具有大幅提升的快速充电性能和低温功率性能。

在本申请的任意实施方式中，复合石墨材料的空气氧化温度 T_0 为660℃~710℃。复合石墨材料的空气氧化温度 T_0 在合适的范围内，可以使复合石墨材料具有更合适的端面和缺陷数量，进一步提升活性离子和电子传输性能，提升二次电池的快速充电性能和低温功率越性能。

在本申请的任意实施方式中，复合石墨材料还包括动力学碳材料。

在本申请的任意实施方式中，动力学碳材料位于本体颗粒中一次颗粒与一次颗粒之间的至少部分界面处。

在本申请的任意实施方式中，动力学碳材料位于包覆层中。

在本申请的任意实施方式中，动力学碳材料同时位于本体颗粒中一次颗粒与一次颗粒之间的至少部分界面处以及包覆层中。

在本申请的任意实施方式中，动力学碳材料原料选自硬碳、微膨胀石墨、膨胀石墨、石墨烯中的一种或几种，动力学碳材料原料（002）晶面的层间距 d_{002}≥0.3358nm。

可选地，动力学碳材料原料（002）晶面的层间距 d_{002} 为 0.3359nm~0.3366nm。

当由上述动力学碳材料原料得到的动力学碳材料均匀分布在复合石墨材料的本体颗粒和/或包覆层中时，有利于活性离子的快速嵌入和脱出，从而提升活性离子和电子的传输性能，进而提升二次电池的快速充电性能和低温功率性能，并且不会带来二次电池能量密度的损失。

在本申请的任意实施方式中，基于复合石墨材料的总质量，动力学碳材料的质量百分含量为 1%~30%。可选地，动力学碳材料的质量百分含量为 8%~15%。动力学碳材料的质量百分含量在合适的范围内，可以使复合石墨材料在具有高克容量的前提下，还具有较高的活性离子固相传输能力以及较高的活性离子和电子电荷交换速度。

在本申请的任意实施方式中，复合石墨材料（002）晶面的层间距 d_{002} 为 0.3355nm~0.3364nm。可选地，复合石墨材料（002）晶面的层间距 d_{002} 为 0.3356nm~0.3361nm。复合石墨材料具有较高的层间距 d_{002}，可以提升活性离子在其中的固相传输能力，提升二次电池的快速充电性能和低温功率性能。

在本申请的任意实施方式中，复合石墨材料的体积平均粒径 Dv50 为 8.5μm~14.5μm。可选地，复合石墨材料的体积平均粒径 Dv50 为 10μm~12μm。复合石墨材料的体积平均粒径 Dv50 在合适范围内，复合石墨材料能具有更好的活性离子和电子传输性能以及快速充电性能，同时复合石墨材料还具有较高的粉体压实密度。

在本申请的任意实施方式中，本体颗粒的体积平均粒径 Dv50 为 7.5μm~13.5μm。可选地，本体颗粒的体积平均粒径 Dv50 为 9.0μm~11.5μm。复合石墨材料的本体颗粒的体积平均粒径 Dv50 在合适范围内，复合石墨材料能在具有更好的活性离子和电子传输性能的前提下，还具有更高的克容量。

在本申请的任意实施方式中，一次颗粒的体积平均粒径 Dv50 与其所组成的二次颗粒的体积平均粒径 Dv50 的比值为 0.45~0.75。可选地，一次颗粒的体积平均粒径 Dv50 与其

所组成的二次颗粒的体积平均粒径 Dv50 的比值为 0.55~0.65。上述比值在合适的范围内，复合石墨材料的本体颗粒能具有较好的二次颗粒程度，有利于在提高复合石墨材料活性离子和电子传输性能的同时，使其具有较高的结构稳定性。

在本申请的任意实施方式中，基于复合石墨材料的总质量，包覆层中无定形碳的质量百分含量为 1%~8%。可选地，包覆层中无定形碳的质量百分含量为 2%~5%。无定形碳的含量在合适范围内，可以使复合石墨材料在具有高克容量的同时，还具有较高的活性离子固相传输能力。

在本申请的任意实施方式中，复合石墨材料在 20000N 作用力下的粉体压实密度为 1.45g/cm^3~1.75g/cm^3。可选地，复合石墨材料在 20000N 作用力下的粉体压实密度为 1.55g/cm^3~1.65g/cm^3。复合石墨材料的粉体压实密度在合适范围内，能使负极膜层具有较高的压实密度，进而二次电池具有较高的能量密度；此外，复合石墨材料在循环过程中维持负极膜层孔道结构的能力较强，负极极片的电解液浸润性更好，因此还有利于提升二次电池的循环性能。

本申请第二方面提供一种用于制备复合石墨材料的方法，包括步骤：S10，提供焦粉末或加有动力学碳材料原料粉末的焦粉末，对所述焦粉末或所述加有动力学碳材料原料粉末的焦粉末进行石墨化处理，以得到本体颗粒，所述本体颗粒为两个以上一次颗粒聚集而成的二次颗粒，所述本体颗粒包括人造石墨；S20，将所述本体颗粒与有机碳源混合，或将所述本体颗粒与有机碳源和所述动力学碳材料原料粉末混合，经碳化处理后在本体颗粒至少一部分表面上形成包括无定形碳的包覆层，以获得所述复合石墨材料。在步骤 S10 和 S20 的至少之一中加入了所述动力学碳材料原料粉末，动力学碳材料原料选自硬碳、微膨胀石墨、膨胀石墨、石墨烯中的一种或几种，动力学碳材料原料（002）晶面的层间距 d_{002}≥0.3358nm。

所得的复合石墨材料的空气氧化温度 T_0 为 630℃~730℃，所述空气氧化温度 T_0 为在所述复合石墨材料的热重曲线上分别对应于 500℃和 T_1 温度的两点处的两条切线的交点所对应的温度，所述 T_1 温度为所述复合石墨材料的微分热重曲线中最大面积峰的峰顶温度，所述热重曲线和所述微分热重曲线可通过在如下条件下进行的热重分析获得：样品质量 10±0.05mg、吹扫气为空气且气流速率为 60mL/min、升温速率为 5℃/min、测试温度范围为 35℃~950℃。

本申请的复合石墨材料的制备方法操作简单、成本可控，可以进行大规模工业生产。本申请的方法可以获得端面和缺陷含量适中的复合石墨材料，进而二次电池可在具有高能量密度的前提下，还具有大幅提升的快速充电性能和低温功率性能。

在本申请的任意实施方式中，动力学碳材料原料（002）晶面的层间距 d_{002} 为 0.3359nm~0.3366nm。

在本申请的任意实施方式中，基于所获得的复合石墨材料的总质量，在步骤 S10、S20 加入的动力学碳材料原料粉末的总质量百分含量为 1%~30%。可选地，在步骤 S10、S20 加入的动力学碳材料原料粉末的总质量百分含量为 8%~15%。

在本申请的任意实施方式中，焦粉末的体积平均粒径 Dv50 为 6μm~12μm。可选地，焦粉末的体积平均粒径 Dv50 为 8μm~10μm。

在本申请的任意实施方式中，动力学碳材料原料粉末的体积平均粒径 Dv50 为3μm~12μm。可选地，动力学碳材料原料粉末的体积平均粒径 Dv50 为 4μm~9μm。

在本申请的任意实施方式中，焦粉末的体积平均粒径 Dv50 与动力学碳材料原料粉末的体积平均粒径 Dv50 之比为 1.05~1.75。可选地，焦粉末的体积平均粒径 Dv50 与动力学碳材料原料粉末的体积平均粒径 Dv50 之比为 1.2~1.5。焦粉末的体积平均粒径 Dv50 与动力学碳材料原料粉末的体积平均粒径 Dv50 之比在合适的范围内，可以使复合石墨材料的本体颗粒具有较好的二次颗粒程度。

在本申请的任意实施方式中，所述方法还包括步骤：在 S10 中加入粘结剂，将粘结剂与焦粉末混合后进行造粒，再进行石墨化处理，以得到本体颗粒，或将粘结剂与加有动力学碳材料原料粉末的焦粉末混合后进行造粒，再进行石墨化处理，以得到本体颗粒。加入粘结剂可以使复合石墨材料的本体颗粒具有较好的二次颗粒程度，有利于在提高复合石墨材料活性离子和电子传输性能的同时，使其具有较高的结构稳定性。

在本申请的任意实施方式中，基于所获得的复合石墨材料的总质量，粘结剂的质量百分含量为 3%~12%。可选地，粘结剂的质量百分含量为 5%~8%。粘结剂的含量在合适的范围内，可以避免颗粒过度团聚，使复合石墨材料的本体颗粒具有较好的二次颗粒程度。

在本申请的任意实施方式中，粘结剂选自沥青。

在本申请的任意实施方式中，造粒后所获得的颗粒的体积平均粒径 Dv50 为8μm~14μm。可选地，造粒后所获得的颗粒的体积平均粒径 Dv50 为 9.5μm~12μm。

在本申请的任意实施方式中，在 S20 中，有机碳源选自煤沥青、石油沥青、酚醛树脂、椰壳中的一种或几种。可选地，有机碳源选自石油沥青。

在本申请的任意实施方式中，基于所获得的复合石墨材料的总质量，有机碳源的加入量为使得有机碳源碳化后得到的无定形碳的质量百分含量为 1%~8%。可选地，有机碳源的加入量为使得有机碳源碳化后得到的无定形碳的质量百分含量为 2%~5%。有机碳源的加入量在合适范围内，可以使复合石墨材料在具有高克容量的同时，还具有较高的活性离子固相传输能力。

本申请第三方面提供一种负极极片，所述负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜层，所述负极膜层包括根据本申请第一方面的复合石墨材料，或根据本申请第二方面的方法制备的复合石墨材料。

在本申请的任意实施方式中，负极膜层还包括添加剂，添加剂选自硬碳、微膨胀石墨、膨胀石墨、石墨烯中的一种或几种，添加剂（002）晶面的层间距 d_{002}≥0.3358nm。这些添加剂具有较好的活性离子和电子传输性能，可以使二次电池在具有高能量密度的前提下，还具有大幅提升的快速充电性能和低温功率性能。

在本申请的任意实施方式中，添加剂（002）晶面的层间距 d_{002} 为0.3359nm~0.3366nm。

在本申请的任意实施方式中，基于负极膜层的总质量，添加剂的质量百分含量为1%~20%。可选地，添加剂的质量百分含量为 3%~8%。添加剂的质量百分含量在合适的范围内，可以使二次电池在具有高能量密度的前提下，还具有大幅提升的快速充电性能和低温功率性能。同时，添加剂的质量百分含量在合适的范围内，在循环过程中维持负

极膜层孔道结构的能力更好，负极极片的电解液浸润性更好，二次电池还可兼具良好的循环性能。

本申请第四方面提供一种二次电池，其包括本申请第三方面的负极极片。

本申请第五方面提供一种电池模块，其包括本申请第四方面的二次电池。

本申请第六方面提供一种电池包，其包括本申请第四方面的二次电池、第五方面的电池模块中的一种。

本申请第七方面提供一种用电装置，其包括本申请第四方面的二次电池、第五方面的电池模块、第六方面的电池包中的至少一种。

本申请的二次电池能在具有高能量密度的前提下，还具有大幅提升的快速充电性能和低温功率性能。本申请的电池模块、电池包和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，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 是本申请的复合石墨材料的一实施方式的示意图。

图 2 是本申请的复合石墨材料的另一实施方式的示意图。

图 3 是本申请的复合石墨材料的又一实施方式的示意图。

图 4 是本申请的二次电池的一实施方式的示意图。

图 5 是本申请的二次电池的一实施方式的分解示意图。

图 6 是本申请的电池模块的一实施方式的示意图。

图 7 是本申请的电池包的一实施方式的示意图。

图 8 是图 4 的分解图。

图 9 是本申请的二次电池用作电源的用电装置的一实施方式的示意图。

图 10 是实施例 3 和对比例 2 的复合石墨材料的热重曲线和微分热重曲线图。

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复合石墨材料及其制备方法、负极极片、二次电池、电池模块、电池包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。

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，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。

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 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）。

在本申请中，“微膨胀石墨”是指膨胀前后松装体积变化（即膨胀倍数）为 80~200 的石墨；“膨胀石墨”是指膨胀前后松装体积变化（即膨胀倍数）＞200 的石墨。

在本申请中，“焦原料”是指可以经处理得到“焦”的组分，即用于制备焦的原料；“焦”是指焦原料经焦化处理得到的产物，“焦粉末”与“焦”在组成上完全一致，“焦粉末”是指以一定颗粒尺寸的粉末形式存在的“焦”，“焦”经破碎等处理后得到“焦粉末”。

在本申请中，“动力学碳材料原料”和“动力学碳材料原料粉末”在组成上完全一致，“动力学碳材料原料粉末”是指以一定颗粒尺寸的粉末形式存在的“动力学碳材料原料”。“动力学碳材料”是指“动力学碳材料原料”或“动力学碳材料原料粉末”经石墨化处理和/或碳化处理后的产物。

在本申请中，“无定形碳”指石墨化晶化程度很低，近似非晶形态（或无固定形状和周期性的结构规律）的过渡态碳材料。在本申请中，“无定形碳”是指有机碳源碳化处理后的产物。

提升二次电池快速充电性能的关键在于提升负极极片以及负极活性材料的性能。现有技术为了提高二次电池的快速充电性能，通常采用的做法选择硬碳作为负极活性材料，

但是硬碳的克容量和压实密度较低，二次电池难以具有高能量密度，电动汽车的续航里程大幅缩减。使用石墨作为负极活性材料，二次电池可具有较高的能量密度，但是二次电池的快速充电性能和低温功率性能较差。

发明人经过大量研究，提出一种新型的复合石墨材料，其能使二次电池在具有高能量密度的前提下，还具有大幅提升的快速充电性能和低温功率性能。

复合石墨材料

本申请实施方式的第一方面提供一种复合石墨材料，所述复合石墨材料包括本体颗粒以及位于本体颗粒至少一部分表面上的包覆层，所述本体颗粒为两个以上一次颗粒聚集而成的二次颗粒，所述本体颗粒包括人造石墨，所述包覆层包括无定形碳，所述复合石墨材料的空气氧化温度 T_0 为 630℃~730℃。空气氧化温度 T_0 为在所述复合石墨材料的热重曲线上分别对应于500℃和 T_1 温度的两点处的两条切线的交点所对应的温度，所述 T_1 温度为所述复合石墨材料的微分热重曲线中最大面积峰的峰顶温度，所述热重曲线和所述微分热重曲线可通过在如下条件下进行的热重分析获得：样品质量 10±0.05mg、吹扫气为空气且气流速率为 60mL/min、升温速率为 5℃/min、测试温度范围为 35℃~950℃。

空气氧化温度 T_0 可根据包括如下步骤的热重分析确定：将复合石墨材料在称重质量为 10±0.05mg、吹扫气为空气且气流速率为 60mL/min、升温速率为 5℃/min、测试温度范围为35℃~950℃的条件下进行热重测试，得到热重曲线（也称为TG曲线）和微分热重曲线（也成为 DTG 曲线），从微分热重曲线上读取最大面积峰的峰顶温度 T_1，并在热重曲线上确定分别对应于 500℃和 T_1 温度的两点处的两条切线的交点，该交点对应在所述热重曲线上的温度即为复合石墨材料的空气氧化温度 T_0。

石墨的端面和缺陷数量越多，石墨中能够脱嵌活性离子的位点数量越多，二次电池的快速充电性能和低温功率性能越好。发明人意外发现，石墨的端面和缺陷数量与石墨空气氧化开始失重时的温度密切相关。石墨空气氧化开始失重时的温度越低，石墨的端面和缺陷数量越多，进而二次电池的快速充电性能和低温功率越性能越好。

发明人意外发现，热重曲线上分别对应于500℃和最大面积峰的峰顶温度 T_1 的两点处的两条切线的交点对应的温度，即石墨的空气氧化温度 T_0，可以准确地表示石墨空气氧化开始失重时的温度，进而可以准确地反应出石墨的端面和缺陷数量。本申请第一方面的复合石墨材料的空气氧化温度 T_0 为630℃~730℃，此时，复合石墨材料包含的端面和缺陷数量适中，复合石墨材料具有良好的活性离子和电子传输性能，活性离子和电子在复合石墨材料表面电荷交换速度较快，且活性离子在复合石墨材料内部固相传输能力较高，因此二次电池可在保持高能量密度的前提下，具有大幅提升的快速充电性能和低温功率性能。发明人还发现，现有的石墨层间距较小，且端面和缺陷数量也较少，空气氧化温度 T_0 均很高，难以使二次电池的具有更好的快速充电性能和低温功率越性能。

在一些实施方式中，复合石墨材料的空气氧化温度 T_0 为 630℃~730℃，640℃~730℃，650℃~730℃，660℃~730℃，670℃~730℃，680℃~730℃，690℃~730℃，700℃~730℃，710℃~730℃，720℃~730℃，630℃~720℃，640℃~720℃，650℃~720℃，660℃~720℃，670℃~720℃，680℃~720℃，690℃~720℃，700℃~720℃，710℃~720℃，630℃~710℃，640℃~710℃，650℃~710℃，660℃~710℃，670℃~710℃，680℃~710℃，690℃~710℃，700℃~710℃，630℃~700℃，640℃~700℃，650℃~700℃，660℃~700℃，670℃~700℃，

680℃~700℃，690℃~700℃，630℃~690℃，640℃~690℃，650℃~690℃，660℃~690℃，670℃~690℃，680℃~690℃，630℃~680℃，640℃~680℃，650℃~680℃，660℃~680℃，或 670℃~680℃。

复合石墨材料的空气氧化温度 T_0 在合适的范围内，可以使复合石墨材料具有更合适的端面和缺陷数量，进一步提升活性离子和电子传输性能，提升二次电池的快速充电性能和低温功率越性能。

在一些实施方式中，所述复合石墨材料还包括动力学碳材料在一些实施方式中，动力学碳材料位于本体颗粒中一次颗粒与一次颗粒之间的至少部分界面处。此时，负极活性材料的本体颗粒包括人造石墨一次颗粒以及位于一次颗粒之间的动力学碳材料。

在一些实施方式中，动力学碳材料位于包覆层中。此时，所述包覆层同时包括无定形碳和动力学碳材料。

在一些实施方式中，动力学碳材料同时位于本体颗粒中一次颗粒与一次颗粒之间的至少部分界面处以及包覆层中。

图 1 至图 3 是本申请的复合石墨材料的不同实施方式的示意图。参照图 1 至图 3，复合石墨材料包括本体颗粒以及位于本体颗粒至少一部分表面上的包覆层 102，所述本体颗粒为两个以上一次颗粒 101 聚集而成的二次颗粒。参考图 1，动力学碳材料 103 可位于本体颗粒中一次颗粒 101 与一次颗粒 101 之间的至少部分界面处；参考图 2，动力学碳材料 102 还可位于包覆层 102 中；参考图 3，动力学碳材料 103 还可同时位于本体颗粒中一次颗粒 101 与一次颗粒 101 之间的至少部分界面处以及包覆层 102 中。

在一些实施方式中，基于复合石墨材料的总质量，动力学碳材料的质量百分含量为 1%~30%。例如，动力学碳材料的质量百分含量为 3%~30%，3%~25%，3%~20%，3%~15%，5%~30%，5%~25%，5%~20%，5%~15%，8%~30%，8%~25%，8%~20%，8%~15%，或 8%~12%。动力学碳材料的质量百分含量为位于本体颗粒中一次颗粒与一次颗粒之间的至少部分界面处的动力学碳材料的质量百分含量与位于包覆层中的动力学碳材料的质量百分含量之和。

动力学碳材料的质量百分含量在合适的范围内，可以使复合石墨材料在具有高克容量的前提下，还具有较高的活性离子固相传输能力以及较高的活性离子和电子电荷交换速度，进而二次电池在具有高能量密度的前提下，还具有大幅提升的快速充电性能和低温功率性能。同时，动力学碳材料的质量百分含量在合适的范围内，在循环过程中维持负极膜层孔道结构的能力更好，负极极片的电解液浸润性更好，二次电池还可兼具良好的循环性能。

在一些实施方式中，动力学碳材料原料选自硬碳、微膨胀石墨、膨胀石墨、石墨烯中的一种或几种。

可选地，硬碳在 1V 以下的克容量≥320mAh/g，且硬碳在 20000N 作用力下的粉体压实密度≥1.05g/cm^3。

可选地，动力学碳材料原料选自微膨胀石墨、膨胀石墨中的一种或几种。特别地，动力学碳材料原料选自膨胀石墨。

在一些实施方式中，动力学碳材料原料（002）晶面的层间距 d_{002}≥0.3358nm。可选地，动力学碳材料原料（002）晶面的层间距 d_{002} 为 0.3359nm~0.3366nm。

上述动力学碳材料原料的层间距 d_{002} 均大于常规石墨，当由其得到的动力学碳材料均匀分布在复合石墨材料的本体颗粒和/或包覆层中时，有利于活性离子的快速嵌入和脱出，从而提升活性离子和电子的传输性能，进而提升二次电池的快速充电性能和低温功率性能，并且不会带来二次电池能量密度的损失。

上述动力学碳材料原料还具有较高的抗压性能，在循环过程中维持负极膜层孔道结构的能力较强，负极极片的电解液浸润性更好，因此还有利于提升二次电池的循环性能。

在一些实施方式中，复合石墨材料（002）晶面的层间距 d_{002} 为0.3355nm~0.3364nm。可选地，复合石墨材料（002）晶面的层间距 d_{002} 为 0.3356nm~0.3361nm。

复合石墨材料具有较高的层间距 d_{002}，可以提升活性离子在其中的固相传输能力，提升二次电池的快速充电性能和低温功率性能。

在一些实施方式中，复合石墨材料的体积平均粒径 Dv50 为 8.5μm~14.5μm。可选地，复合石墨材料的体积平均粒径 Dv50 为 10μm~12μm。

复合石墨材料的体积平均粒径 Dv50 在合适范围内，复合石墨材料能具有更好的活性离子和电子传输性能以及快速充电性能，同时复合石墨材料还具有较高的粉体压实密度。

在一些实施方式中，本体颗粒的体积平均粒径 Dv50 为 7.5μm~13.5μm。可选地，本体颗粒的体积平均粒径 Dv50 为 9.0μm~11.5μm。

复合石墨材料的本体颗粒的体积平均粒径 Dv50 在合适范围内，复合石墨材料能在具有更好的活性离子和电子传输性能的前提下，还具有更高的克容量。

在一些实施方式中，一次颗粒的体积平均粒径 Dv50 与其所组成的二次颗粒（即本体颗粒）的体积平均粒径Dv50的比值为0.45~0.75。可选地，一次颗粒的体积平均粒径Dv50与其所组成的二次颗粒的体积平均粒径 Dv50 的比值为 0.55~0.65。

一次颗粒的体积平均粒径 Dv50 与其所组成的二次颗粒的体积平均粒径 Dv50 的比值在合适的范围内，复合石墨材料的本体颗粒能具有较好的二次颗粒程度，有利于在提高复合石墨材料活性离子和电子传输性能的同时，使其具有较高的结构稳定性。同时本体颗粒在循环过程中维持负极膜层孔道结构的能力较强，负极极片的电解液浸润性更好，因此还有利于提升二次电池的循环性能。

在一些实施方式中，基于复合石墨材料的总质量，包覆层中无定形碳的质量百分含量为 1%~8%。可选地，包覆层中无定形碳的质量百分含量为 2%~5%。

无定形碳的含量在合适范围内，可以使复合石墨材料在具有高克容量的同时，还具有较高的活性离子固相传输能力。

在一些实施方式中，本体颗粒表面至少一部分被包覆层包覆。可选地，复合石墨材料包括本体颗粒以及包覆在本体颗粒表面至少80%的包覆层。特别地，复合石墨材料包括本体颗粒和包覆在本体颗粒表面至少 90%的包覆层。

在一些实施方式中，复合石墨材料在 20000N 作用力下的粉体压实密度为 1.45g/cm^3~1.75g/cm^3。可选地，复合石墨材料在 20000N 作用力下的粉体压实密度为 1.55g/cm^3~1.65g/cm^3。

复合石墨材料的粉体压实密度在合适范围内，能使负极膜层具有较高的压实密度，进而二次电池具有较高的能量密度。复合石墨材料的粉体压实密度在合适范围内，在循环过程中维持负极膜层孔道结构的能力较强，负极极片的电解液浸润性更好，因此还有利于提升二次电池的循环性能。

在本申请中，材料的体积平均粒径 Dv50 为本领域公知的含义，其表示材料累计体积分布百分数达到50%时所对应的粒径，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 19077-2016 粒度分布激光衍射法，采用激光粒度分析仪方便地测定，如英国马尔文仪器有限公司的 Mastersizer 2000E 型激光粒度分析仪。

在本申请中，材料的层间距 d_{002} 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。例如可以参考 JIS K 0131-1996、JB/T 4220-2011，使用 X 射线粉末衍射仪（例如 PANalytical X'pert PRO）测出 d_{002}。

在本申请中，材料的粉体压实密度为本领域公知的含义，可以用本领域已知的仪器及方法进行测定。例如可以参照标准 GB/T24533-2009，通过电子压力试验机（例如 UTM7305 型）测定。示例性测试方法如下：称取 1g 材料，加入底面积为 1.327cm^2 的模具中，加压至 2000kg（相当于 20000N），保压 30s，然后卸压，保持 10s，然后记录并计算得到材料在 20000N 作用力下的粉体压实密度。

在本申请中，材料的克容量为本领域公知的含义，可以采用本领域已知的方法测试。示例性测试方法如下：将待测材料、导电剂炭黑（Super P）、粘结剂聚偏氟乙烯（PVDF）按质量比91.6:1.8:6.6与溶剂N-甲基吡咯烷酮（NMP）中混合均匀，制成浆料；将制备好的浆料涂覆于铜箔集流体上，于烘箱中干燥后备用。以金属锂片为对电极，聚乙烯（PE）薄膜作为隔离膜。将碳酸亚乙酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）按体积比 1:1:1 混合，然后将 $LiPF_6$ 均匀溶解在上述溶液中得到电解液，$LiPF_6$ 的浓度为 1mol/L。在氩气保护的手套箱组装成 CR2430 型扣式电池。将所得扣式电池静置 12 小时后，在 25℃下，以 0.05C 恒流放电至 0.005V，静置 10 分钟，以 50μA 的电流再恒流放电至 0.005V，静置 10 分钟，以 10μA 再恒流放电至 0.005V；然后以 0.1C 恒流充电至 2V，记录充电容量。充电容量与材料质量的比值即为该材料的克容量。

<u>复合石墨材料的制备方法</u>

本申请实施方式的第二方面提供了一种用于制备复合石墨材料的方法。所述方法包括步骤：S10，提供焦粉末或加有动力学碳材料原料粉末的焦粉末，对所述焦粉末或所述加有动力学碳材料原料粉末的焦粉末进行石墨化处理，以得到本体颗粒，所述本体颗粒为两个以上一次颗粒聚集而成的二次颗粒，所述本体颗粒包括人造石墨；S20，将所述本体颗粒与有机碳源混合，或将所述本体颗粒与有机碳源和所述动力学碳材料原料粉末混合，经碳化处理后在本体颗粒至少一部分表面上形成包括无定形碳的包覆层，以获得所述复合石墨材料。

在步骤 S10 和 S20 的至少之一中加入了所述动力学碳材料原料粉末，动力学碳材料原料选自硬碳、微膨胀石墨、膨胀石墨、石墨烯中的一种或几种，动力学碳材料原料（002）晶面的层间距 $d_{002}\geq0.3358$nm。

所得复合石墨材料的空气氧化温度 T_0 为 630℃~730℃，所述空气氧化温度 T_0 为在所述复合石墨材料的热重曲线上分别对应于 500℃和 T_1 温度的两点处的两条切线的交点所对

应的温度，所述 T_1 温度为所述复合石墨材料的微分热重曲线中最大面积峰的峰顶温度，所述热重曲线和所述微分热重曲线可通过在如下条件下进行的热重分析获得：样品质量10±0.05mg、吹扫气为空气且气流速率为60mL/min、升温速率为5℃/min、测试温度范围为35℃~950℃。

具体地，空气氧化温度 T_0 可根据包括如下步骤的热重分析确定：将复合石墨材料在称重质量为 10±0.05mg、吹扫气为空气且气流速率为 60mL/min、升温速率为 5℃/min、测试温度范围为 35℃~950℃的条件下进行热重测试，得到热重曲线和微分热重曲线，从微分热重曲线上读取最大面积峰的峰顶温度 T_1，并在热重曲线上确定分别对应于 500℃和 T_1 温度的两点处的两条切线的交点，该交点对应在所述热重曲线上的温度即为复合石墨材料的空气氧化温度 T_0。

本申请的复合石墨材料的制备方法操作简单、成本可控，可以进行大规模工业生产。

本申请的方法可以获得端面和缺陷含量适中的复合石墨材料，进而二次电池可在具有高能量密度的前提下，还具有大幅提升的快速充电性能和低温功率性能。

在一些实施方式中，硬碳在 1V 以下的克容量≥320mAh/g，且硬碳在 20000N 作用力下的粉体压实密度≥1.05g/cm^3。

在一些实施方式中，动力学碳材料原料选自微膨胀石墨、膨胀石墨中的一种或几种。可选地，动力学碳材料原料选自膨胀石墨。

在一些实施方式中，动力学碳材料原料（002）晶面的层间距 d_{002} 为0.3359nm~0.3366nm。

在一些实施方式中，提供焦粉末的方法包括步骤：将焦原料焦化处理得到焦，对得到的焦进行粉碎、整形、分级处理，获得焦粉末。

在一些实施方式中，焦可以直接商购获得。

可选地，所述焦原料可选自石油系原料、煤系原料中的一种或几种。作为示例，石油系原料选自重油、渣油、减压渣油中的一种或几种，煤系原料主要选自煤沥青。重油、渣油、减压渣油通常是在石油炼油工艺产生，煤沥青通常是在煤干馏工艺产生。

在一些实施方式中，焦包括石油系非针状焦、石油系针状焦、煤系非针状焦、煤系针状焦中的一种或几种。可选地，焦包括石油系非针状焦（例如石油煅后焦、石油系生焦）、石油系针状焦中的一种或几种。特别地，焦包括石油系生焦。采用合适的焦能使所制备的复合石墨材料具有合适数量的端面和缺陷，进而具有较好的活性离子和电子传输性能以及较高的结构稳定性，因此能提高二次电池的快速充电性能、低温功率性能和循环性能。

可选地，焦原料的焦化处理在延迟焦化装置中进行。延迟焦化装置包括加热炉和焦炭塔，延迟焦化工艺是指将焦原料先在加热炉中快速加热到所需焦化处理温度，然后进入焦炭塔，并在焦炭塔中经过预热、冷焦等工艺生成焦。

可以采用本领域已知的设备和方法对焦进行破碎，例如气流磨、机械磨、辊压磨或其他破碎设备。

破碎后所得焦粉末的形貌可包括块状、球状和类球状中的一种或几种。破碎完成后，再通过整形以便将焦粉末的棱角打磨。整形程度越大，粉末颗粒越接近球形，这样能增

加复合石墨材料表面的脱嵌活性离子位点。整形处理还有利于后续的造粒工艺，使所得复合石墨材料中的二次颗粒具有较高的结构稳定性。

可以采用本领域已知的设备和方法对焦粉末进行整形处理，例如整形机或其他整形设备。

破碎和整形过程中常常会产生较多的过小颗粒，有时还会存在过大颗粒，因而可根据需求进行分级处理，以除去粉末中的过小颗粒和过大颗粒。分级处理后能得到具有较好的粒径分布的焦粉末，以便于后续的造粒和包覆工艺。分级处理可以采用本领域已知的设备和方法进行，例如分级筛、重力分级机、离心分级机等。

在一些实施方式中，焦粉末的体积平均粒径 Dv50 为 6μm~12μm。可选地，焦粉末的体积平均粒径 Dv50 为 8μm~10μm。

在一些实施方式中，提供动力学碳材料原料粉末的方法包括步骤：对动力学碳材料原料进行粉碎、整形、分级处理，得到动力学碳材料原料粉末。粉碎、整形、分级处理的方法与上述焦的粉碎、整形、分级相同。

在一些实施方式中，动力学碳材料原料粉末的体积平均粒径 Dv50 为 3μm~12μm。可选地，动力学碳材料原料粉末的体积平均粒径 Dv50 为 4μm~9μm。

在一些实施方式中，焦粉末的体积平均粒径 Dv50 与动力学碳材料原料粉末的体积平均粒径 Dv50 之比为 1.05~1.75。可选地，焦粉末的体积平均粒径 Dv50 与动力学碳材料原料粉末的体积平均粒径 Dv50 之比为 1.2~1.5。焦粉末的体积平均粒径 Dv50 与动力学碳材料原料粉末的体积平均粒径 Dv50 之比在合适的范围内，可以使复合石墨材料的本体颗粒具有较好的二次颗粒程度。

在一些实施方式中，在加有动力学碳材料原料粉末的焦粉末中，焦粉末与动力学碳材料原料粉末的质量比为 1~20:99~80。可选地，焦粉末与动力学碳材料原料的质量比为 3~12:97~88。焦粉末与动力学碳材料原料粉末的质量比在合适范围内，有利于获得端面和缺陷含量适中复合石墨材料，进而二次电池可在具有高能量密度的前提下，还具有大幅提升的快速充电性能和低温功率性能。

在一些实施方式中，基于所获得的复合石墨材料的总质量，在步骤 S10、S20 加入的动力学碳材料原料粉末的总质量百分含量为 1%~30%。例如，3%~30%，3%~25%，3%~20%，3%~15%，5%~30%，5%~25%，5%~20%，5%~15%，8%~30%，8%~25%，8%~20%，8%~15%，或 8%~12%。

在一些实施方式中，所述方法还包括步骤：在 S10 中加入粘结剂。将粘结剂与焦粉末混合后进行造粒，再进行石墨化处理，以得到本体颗粒，或将粘结剂与加有动力学碳材料原料粉末的焦粉末混合后进行造粒，再进行石墨化处理，以得到本体颗粒。

加入粘结剂可以使复合石墨材料的本体颗粒具有较好的二次颗粒程度，有利于在提高复合石墨材料活性离子和电子传输性能的同时，使其具有较高的结构稳定性。

可选地，基于所获得的复合石墨材料的总质量，粘结剂的质量百分含量为 3%~12%。进一步可选地，粘结剂的质量百分含量为 5%~8%。粘结剂的含量在合适的范围内，可以避免颗粒过度团聚，使复合石墨材料的本体颗粒具有较好的二次颗粒程度。

可选地，所述粘结剂选自沥青。可选地，所述沥青的软化点为 200℃以上。

可选地，所述沥青选自煤沥青、石油沥青中的一种或几种。

可选地，造粒后所获得的颗粒的体积平均粒径 Dv50 为 8μm~14μm。特别地，造粒后所获得的颗粒的体积平均粒径 Dv50 为 9.5μm~12μm。

可以采用本领域已知的设备和方法进行造粒，例如造粒机。造粒机通常包括搅拌反应釜和对反应釜进行温度控制的模块。通过调控造粒过程中的搅拌转速、升温速率、造粒温度、降温速率等，能调控造粒程度和颗粒的结构强度，能使最终制备得到的复合石墨材料的本体颗粒的体积平均粒径 Dv50 在所需范围内。

在一些实施方式中，在 S10 中，石墨化处理温度可为 2800℃~3200℃。可选地，石墨化处理温度可为 2900℃~3100℃。石墨化处理可以使本体颗粒具有合适的石墨化度，进而复合石墨材料具有较高的克容量，石墨化处理还使本体颗粒在脱嵌活性离子过程中的晶格膨胀较低，石墨化处理还能有效消除本体颗粒的体相结构缺陷，提高二次电池的循环性能。

在一些实施方式中，在 S10 中，石墨化处理时间为 10 天~15 天。

可以采用本领域已知的设备和方法进行石墨化，例如石墨化炉，特别地采用艾奇逊石墨化炉。在石墨化处理结束后，还可以通过筛分除去造粒产物在石墨化处理过程中团聚形成的少量过大颗粒，这样可以防止过大颗粒影响复合石墨材料的加工性能，如负极浆料的稳定性、涂布性能等。

在一些实施方式中，在 S10 中，所得到本体颗粒的体积平均粒径 Dv50 为 7.5μm~13.5μm。可选地，所得到本体颗粒的体积平均粒径 Dv50 为 9.0μm~11.5μm。

在一些实施方式中，在 S20 中，有机碳源选自煤沥青、石油沥青、酚醛树脂、椰壳中的一种或几种。可选地，有机碳源选自石油沥青。可选地，所述煤沥青、石油沥青的软化点为 250℃以下。

在一些实施方式中，基于所获得的复合石墨材料的总质量，有机碳源的加入量为使得有机碳源碳化后得到的无定形碳的质量百分含量为 1%~8%。可选地，有机碳源的加入量为使得有机碳源碳化后得到的无定形碳的质量百分含量为 2%~5%。有机碳源的加入量在合适范围内，可以使复合石墨材料在具有高克容量的同时，还具有较高的活性离子固相传输能力。

在一些实施方式中，在 S20 中，碳化处理温度为 700℃~1800℃。可选地，碳化处理温度为 1000℃~1300℃。碳化处理温度在合适的范围内，可使有机碳源（以及可选的动力学碳材料原料）碳化，并在人造石墨的至少一部分表面形成包含无定形碳的包覆层。

在一些实施方式中，在 S20 中，碳化处理时间为 1h~6h。

在一些实施方式中，所述复合石墨材料的制备方法包括步骤：S10，提供焦粉末和动力学碳材料原料粉末，将粘结剂与焦粉末、动力学碳材料原料粉末混合后进行造粒，再进行石墨化处理，以得到本体颗粒，所述本体颗粒为两个以上一次颗粒聚集而成的二次颗粒，所述本体颗粒包括人造石墨；S20，将本体颗粒与有机碳源混合，经碳化处理后在本体颗粒至少一部分表面上形成包括无定形碳的包覆层，得到复合石墨材料。

在一些实施方式中，所述复合石墨材料的制备方法包括步骤：S10，提供焦粉末，将粘结剂与焦粉末混合后进行造粒，再进行石墨化处理，以得到本体颗粒，所述本体颗粒为两个以上一次颗粒聚集而成的二次颗粒，所述本体颗粒包括人造石墨；S20，将本体颗

粒与有机碳源、动力学碳材料原料粉末混合，经碳化处理后在本体颗粒至少一部分表面上形成包括无定形碳的包覆层，得到复合石墨材料。

在一些实施方式中，所述复合石墨材料的制备方法包括步骤：S10，提供焦粉末和动力学碳材料原料粉末，将粘结剂与焦粉末、动力学 30 碳材料原料粉末混合后进行造粒，再进行石墨化处理，以得到本体颗粒，所述本体颗粒为两个以上一次颗粒聚集而成的二次颗粒，所述本体颗粒包括人造石墨；S20，将本体颗粒与有机碳源、动力学碳材料原料粉末混合，经碳化处理后在本体颗粒至少一部分表面上形成包括无定形碳的包覆层，得到复合石墨材料。

在本申请的制备方法中，对焦粉末或加有动力学碳材料原料粉末的焦粉末进行石墨化处理后得到本体颗粒，且本体颗粒为两个以上一次颗粒聚集而成的二次颗粒。经粉碎、整形等处理后所得到焦粉末以单一颗粒为主，从形貌上看，焦粉末是一次颗粒（或一次粒子）；焦粉末或加有动力学碳材料原料粉末的焦粉末经造粒、石墨化处理后所得到本体颗粒是多个上述一次颗粒的团聚体，因此从形貌上看，本体颗粒是二次颗粒。

在本申请的制备方法中，通过调节焦粉末的体积平均粒径 Dv50 及其加入量、动力学碳材料原料粉末的体积平均粒径 Dv50 及其加入量、粘结剂加入量、有机碳源加入量等，可以得到具有不同空气氧化温度 T_0 的复合石墨材料。

二次电池

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

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

[负极极片]

在本申请的二次电池中，负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面的负极膜层。例如，负极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面，负极膜层设置在负极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。

负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。作为金属箔片的示例，可采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层以及形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。作为示例，金属材料可选自铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银、银合金中的一种或几种。作为示例，高分子材料基层可选自聚丙烯（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。

负极膜层通常包含负极活性材料、可选的粘结剂、可选的导电剂以及其他可选的助剂。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。负极浆料涂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。

在一些实施方式中，负极活性材料可包括本申请实施方式第一方面的复合石墨材料、根据本申请实施方式第二方面的方法制备的复合石墨材料中的一种。

在一些实施方式中，负极活性材料还可包括本领域公知的用于二次电池的其它负极活性材料。作为示例，其它负极活性材料可包括天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料、钛酸锂中的一种或几种。硅基材料可包括单质硅、硅氧化物、硅碳复合物、硅氮复合物、硅合金材料中的一种或几种。锡基材料可包括单质锡、锡氧化物、锡合金材料中的一种或几种。本申请并不限定于这些材料，还可以使用其他可被用作二次电池负极活性材料的其它传统公知的材料。这些其它负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。

在一些实施方式中，导电剂可包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维中一种或几种。在一些实施方式中，粘结剂可包括丁苯橡胶（SBR）、水溶性不饱和树脂SR-1B、水性丙烯酸树脂（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）、羧甲基壳聚糖（CMCS）中的一种或几种。在一些实施方式中，其他可选的助剂可包括增稠剂（例如，羧甲基纤维素钠CMC-Na）、PTC热敏电阻材料等。

在一些实施方式中，所述负极膜层还可包括添加剂。此时，可将添加剂、复合石墨材料、可选的导电剂、可选的粘结剂以及其他可选的助剂分散于溶剂中并搅拌均匀形成负极浆料，再将负极浆料涂布在负极集流体上，经干燥、冷压，形成负极膜层。添加剂选自硬碳、微膨胀石墨、膨胀石墨、石墨烯中的一种或几种，添加剂（002）晶面的层间距 d_{002}≥0.3358nm。这些添加剂具有较好的活性离子和电子传输性能，可以使二次电池在具有高能量密度的前提下，还具有大幅提升的快速充电性能和低温功率性能。

可选地，硬碳在1V以下的克容量≥320mAh/g，且硬碳在20000N作用力下的粉体压实密度≥1.05g/cm^3。

可选地，添加剂选自微膨胀石墨、膨胀石墨中的一种或几种。特别地，添加剂选自膨胀石墨。

可选地，添加剂（002）晶面的层间距 d_{002} 为0.3359nm~0.3366nm。

可选地，基于负极膜层的总质量，添加剂的质量百分含量为1%~20%。例如，添加剂的质量百分含量为1%~20%，1%~18%，1%~15%，1%~12%，1%~10%，1%~8%，1%~5%，2%~20%，2%~18%，2%~15%，2%~12%，2%~10%，2%~8%，2%~5%，3%~20%，3%~18%，3%~15%，3%~12%，3%~10%，3%~8%，或3%~5%。添加剂的质量百分含量在合适的范围内，可以使二次电池在具有高能量密度的前提下，还具有大幅提升的快速充电性能和低温功率性能。同时，添加剂的质量百分含量在合适的范围内，在循环过程中维持负极膜层孔道结构的能力更好，负极极片的电解液浸润性更好，二次电池还可兼具良好的循环性能。

在一些实施方式中，负极膜层的面密度为0.035kg/m^2~0.125kg/m^2。可选地，负极膜层的面密度为0.078kg/m^2~0.107kg/m^2。

负极膜层的面密度在上述范围内，能使负极极片在具有较高的可逆容量的同时，还具有较低的传输活性离子和电子的阻抗，从而进一步改善二次电池的能量密度、快速充电性能、低温功率性能和循环性能。

在本申请中，负极膜层的面密度为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法进行测试。例如取单面涂布且经冷压后的负极极片（若是双面涂布的负极极片，可先擦拭

掉其中一面的负极膜层），冲切成面积为 S_1 的小圆片，称其重量，记录为 M_1。然后将上述称重后的负极极片的负极膜层擦拭掉，称量负极集流体的重量，记录为 M_0。负极膜层的面密度=$(M_1-M_0)/S_1$。

在一些实施方式中，负极膜层的压实密度为 1.2g/cm^3~1.75g/cm^3。可选地，负极膜层的压实密度为 1.4g/cm^3~1.6g/cm^3。

负极膜层的压实密度在上述范围内，能使负极极片在具有较高的可逆容量的同时，还具有较低的循环膨胀和良好的动力学性能，从而进一步改善二次电池的能量密度、快速充电性能、低温功率性能和循环性能。

在本申请中，负极膜层的压实密度为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法进行测试。负极膜层的压实密度 = 负极膜层的面密度/负极膜层的厚度。在本申请中，负极膜层的厚度为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法进行测试。例如采用 4 位精度的螺旋测微仪。

在一些实施方式中，负极膜层的孔隙率为 25%~45%。可选地，负极膜层的孔隙率为 28%~35%。

负极膜层的孔隙率在上述范围内，能使负极极片具有适宜的电解液浸润性和良好的反应界面，提高负极在大倍率下的充放电性能，从而能提高二次电池的快速充电性能。同时，负极膜层还能具有适宜的电解液保持量，使得二次电池的质量较低，从而有利于使二次电池具有较高的质量能量密度。

在本申请中，负极膜层的孔隙率为本领域公知的含义，可以用本领域已知的方法进行测定。例如可参考 GB/T24586-2009，采用气体置换法测量。测试方法如下：取单面涂布且经冷压后的负极极片（若是双面涂布的负极极片，可先擦拭掉其中一面的负极膜层），冲切成直径为 14 mm 的小圆片样品；测试负极膜层的厚度（负极极片的厚度-负极集流体的厚度）；按照圆柱体积计算公式，计算负极膜层的表观体积 V_1；使用惰性气体如氦气或氮气作为介质，采用气体置换法，利用真密度测试仪（如 Micromeritics AccuPyc II 1340 型）测得负极极片的真实体积，测试可参考 GB/T 24586-2009；负极极片的真实体积减去负极集流体的体积，得到负极膜层的真实体积 V_2。负极膜层的孔隙率 = $(V_1-V_2)/V_1\times100\%$。可取多片（如 30 片）负极极片样品进行测试，结果取平均值，由此可提高测试结果的准确性。

在一些实施方式中，负极膜层与负极集流体之间的粘结力为 4.5N/m~15N/m。可选地，负极膜层与负极集流体之间的粘结力为 8N/m~12N/m。

负极膜层与负极集流体之间的粘结力在上述范围内，可提高二次电池的快速充电性能和循环性能。负极膜层与负极集流体之间的粘结力较大，使得负极极片具有良好的电子传导能力，这有利于提升活性离子的嵌入速度。并且，负极膜层与负极集流体之间的粘结力还体现了负极极片在循环过程中维持粘接可靠性的能力，有利于二次电池在全生命周期保持良好的电子传导能力，从而能进一步改善二次电池的循环性能。

在本申请中，负极膜层与负极集流体之间的粘结力为本领域公知的含义，可以用本领域已知的方法进行测定。示例性测试方法如下：将负极极片裁成长 100 mm、宽 10 mm 的测试样品；取一条宽度 25mm 的不锈钢板，贴双面胶（宽度 11mm），将测试样品粘贴在不锈钢板上的双面胶上，用 2000 g 压辊在其表面来回滚压三次（300 mm/min）；将测

试样品 180 度弯折，手动将测试样品的负极膜层与负极集流体剥开 25 mm，将该测试样品固定在试验机（例如 INSTRON 336）上，使剥离面与试验机力线保持一致，试验机以 30 mm/min 连续剥离，得到的剥离力曲线，取平稳断的均值作为剥离力 F_0。负极膜层与集流体之间的粘结力= F_0/测试样品的宽度。

在本申请中，负极膜层的相关参数均指的是单面负极膜层的参数。也就是，当负极膜层设置在负极集流体两个表面上时，其中任意一个表面上的负极膜层的参数满足本申请的参数范围，即认为落入本申请的保护范围内。

本申请的二次电池中，负极极片并不排除除了负极膜层之外的其他附加功能层。例如在某些实施方式中，本申请所述的负极极片还包括夹在负极集流体和负极膜层之间、设置于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）。在另外一些实施方式中，本申请所述的负极极片还包括覆盖在负极膜层表面的保护层。

[正极极片]

本申请的二次电池中，正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面且包括正极活性材料的正极膜层。例如，正极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置于正极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。

本申请的二次电池中，正极活性材料可采用本领域公知的用于二次电池的正极活性材料。例如，正极活性材料可包括锂过渡金属氧化物、橄榄石结构的含锂磷酸盐及其各自的改性化合物中的一种或几种。锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其改性化合物中的一种或几种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料及其各自的改性化合物中的一种或几种。本申请并不限定于这些材料，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。

在一些实施方式中，为了进一步提高二次电池的能量密度，正极活性材料可以包括式 1 所示的锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种，

$Li_aNi_bCo_cM_dO_eA_f$ 式 1，

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

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

本申请的二次电池中，正极膜层通常包含正极活性材料以及可选的粘结剂和可选的导电剂。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。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。作为示例，用于正极膜层的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、含氟丙烯酸酯树脂中的一种或几种。

在本申请的二次电池中，正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。作为金属箔片的示例，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层以及形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。作为示例，金属材料可选自铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银、银合金中的一种或几种。作为示例，高分子材料基层可选自聚丙烯（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。

[电解质]

本申请的二次电池对电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。例如，电解质可以选自固态电解质及液态电解质（即电解液）中的至少一种。

在一些实施方式中，电解质采用电解液。电解液包括电解质盐和溶剂。

本申请对电解质盐的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。在一些实施方式中，作为示例，电解质盐可选自$LiPF_6$（六氟磷酸锂）、$LiBF_4$（四氟硼酸锂）、$LiClO_4$（高氯酸锂）、$LiAsF_6$（六氟砷酸锂）、LiFSI（双氟磺酰亚胺锂）、LiTFSI（双三氟甲磺酰亚胺锂）、LiTFS（三氟甲磺酸锂）、LiDFOB（二氟草酸硼酸锂）、LiBOB（二草酸硼酸锂）、$LiPO_2F_2$（二氟磷酸锂）、LiDFOP（二氟二草酸磷酸锂）及LiTFOP（四氟草酸磷酸锂）中的一种或几种。

本申请对溶剂的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。在一些实施方式中，作为示例，溶剂可选自碳酸乙烯酯（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）及二乙砜（ESE）中的一种或几种。

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

[隔离膜]

采用电解液的二次电池、以及一些采用固态电解质的二次电池中，还包括隔离膜。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，起到隔离的作用。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。在一些实施方式中，隔离膜的材质可以选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的一种或几种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜。隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料相同或不同。

在一些实施方式中，正极极片、隔离膜和负极极片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。

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

本申请对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。如图4是作为一个示例的方形结构的二次电池5。

在一些实施方式中，参照图5，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。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件52。电极组件52封装于所述容纳腔。电解液浸润于电极组件52中。二次电池5所含电极组件52的数量可以为一个或几个，可根据需求来调节。

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

图6是作为一个示例的电池模块4。参照图6，在电池模块4中，多个二次电池5可以是沿电池模块4的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池5进行固定。

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

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

图7和图8是作为一个示例的电池包1。参照图7和图8，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。

本申请的二次电池的制备方法是公知的。在一些实施方式中，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，得到二次电池。

用电装置

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、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。所述用电装置可以但不限于是移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等。

所述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9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高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

作为另一个示例的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，可以采用二次电池作为电源。

实施例

下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容，这些实施例仅仅用于阐述性说明，因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明，以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计，而且实施例中使用的所有试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得，并且可直接使用而无需进一步处理，以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

实施例 1

复合石墨材料的制备

将石油渣油在 490℃~510℃条件下延迟焦化处理，得到石油非针状焦生焦；对生焦进行粉碎、整形、分级处理，得到体积平均粒径 Dv50 为 9.5μm 的焦粉末，以作为复合石墨材料的主体原料。

对层间距 d_{002} 为 0.3363nm 的微膨胀石墨（膨胀倍数为 180）进行粉碎、整形、分级处理，得到体积平均粒径 Dv50 为 7.5μm 的微膨胀石墨粉末。

将焦粉末和微膨胀石墨粉末混合，再与粘结剂煤沥青混合，然后进行造粒，造粒后所获得的颗粒的体积平均粒径 Dv50 约为 13μm。将造粒产物置于石墨坩埚中，然后将石墨坩埚置于艾奇逊石墨化炉，向石墨坩埚周围填入电阻料，通电使电流流经电阻料产生热能，在 3000℃左右进行石墨化处理，得到本体颗粒。

将所获得的本体颗粒与有机碳源石油沥青混合后在轨道窑内进行碳化处理，最高温区约 1150℃，最高温区运行时间约 4h，以在本体颗粒至少一部分表面上形成包覆层，得到复合石墨材料。

基于所获得的复合石墨材料的总质量，加入的微膨胀石墨粉末的质量百分含量为 1%，加入的粘结剂的质量百分含量为 6%，加入的有机碳源的质量为使得有机碳源碳化后得到的无定形碳的质量百分含量为 3%。

负极极片的制备

将上述制备的复合石墨材料作为负极活性材料与粘结剂丁苯橡胶（SBR）、增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC-Na）以及导电剂炭黑（Super P）按重量比 96.2:1.8:1.2:0.8 在适量的溶剂去离子水中充分搅拌混合，形成均匀的负极浆料；将负极浆料均匀涂覆于负极集流体铜箔的表面上，经干燥、冷压后，得到负极极片。负极膜层的面密度为 0.097kg/m^2，压实密度为 1.64g/cm^3。

正极极片的制备

将正极活性材料 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（NCM523）、导电剂碳纳米管（CNT）、导电剂炭黑（Super P）、粘结剂聚偏氟乙烯（PVDF）按重量比 97.5:0.5:0.9:1.1 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。正极膜层的面密度为 0.178kg/m^2，压实密度为 3.4g/cm^3。

隔离膜

采用多孔聚乙烯（PE）膜作为隔离膜。

电解液的制备

将碳酸乙烯酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）按体积比 1:1:1 混合，得到有机溶剂；将 $LiPF_6$ 均匀溶解在上述有机溶剂中得到电解液，$LiPF_6$ 的浓度为 1mol/L。

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；将电极组件放入外包装中，加入上述电解液，经封装、静置、化成、老化等工序后，得到二次电池。

实施例 2

二次电池的制备方法与实施例 1 类似，不同的是基于所获得的复合石墨材料的总质量，加入的微膨胀石墨粉末的质量百分含量为3%，加入的粘结剂的质量百分含量为6%，加入的有机碳源的质量为使得有机碳源碳化后得到的无定形碳的质量百分含量为 3%。

实施例 3

二次电池的制备方法与实施例 1 类似，不同的是基于所获得的复合石墨材料的总质量，加入的微膨胀石墨粉末的质量百分含量为8%，加入的粘结剂的质量百分含量为6%，加入的有机碳源的质量为使得有机碳源碳化后得到的无定形碳的质量百分含量为 3%。

实施例 4

二次电池的制备方法与实施例 1 类似，不同的是基于所获得的复合石墨材料的总质量，加入的微膨胀石墨粉末的质量百分含量为 12%，加入的粘结剂的质量百分含量为 6%，加入的有机碳源的质量为使得有机碳源碳化后得到的无定形碳的质量百分含量为 3%。

实施例 5

二次电池的制备方法与实施例 1 类似，不同的是基于所获得的复合石墨材料的总质量，加入的微膨胀石墨粉末的质量百分含量为 20%，加入的粘结剂的质量百分含量为 6%，加入的有机碳源的质量为使得有机碳源碳化后得到的无定形碳的质量百分含量为 3%。

实施例 6

二次电池的制备方法与实施例 1 类似，不同的是基于所获得的复合石墨材料的总质量，加入的微膨胀石墨粉末的质量百分含量为 30%，加入的粘结剂的质量百分含量为 6%，加入的有机碳源的质量为使得有机碳源碳化后得到的无定形碳的质量百分含量为 3%。

实施例 7

二次电池的制备方法与实施例 3 类似，不同的是使用层间距 d_{002} 为 0.33615nm、体积平均粒径 Dv50 为 5.3μm 的硬碳粉末替代微膨胀石墨粉末。

实施例 8

二次电池的制备方法与实施例 3 类似，不同的是使用层间距 d_{002} 为 0.33638nm、体积平均粒径 Dv50 为 7.2μm 的膨胀石墨粉末（膨胀倍数为 300）替代微膨胀石墨粉末。

实施例 9

二次电池的制备方法与实施例 3 类似，不同的是使用层间距 d_{002} 为 0.33620nm、体积平均粒径 Dv50 为 8.0μm 的石墨烯粉末替代微膨胀石墨粉末。

实施例 10

二次电池的制备方法与实施例 1 类似，不同的是复合石墨材料按照下述方法制备。

将石油渣油在 490℃~510℃条件下延迟焦化处理，得到石油非针状焦生焦；对生焦进行粉碎、整形、分级处理，得到体积平均粒径 Dv50 为 9.5μm 的焦粉末，以作为复合石墨材料的主体原料。

对层间距 d_{002} 为 0.3363nm 的微膨胀石墨（膨胀倍数为 180）进行粉碎、整形、分级处理，得到体积平均粒径 Dv50 为 7.5μm 的微膨胀石墨粉末。

将焦粉末与粘结剂煤沥青混合，然后进行造粒，造粒后所获得的颗粒的体积平均粒径 Dv50 约为 13μm。将造粒产物置于石墨坩埚中，然后将石墨坩埚置于艾奇逊石墨化炉，向石墨坩埚周围填入电阻料，通电使电流流经电阻料产生热能，在 3000℃左右进行石墨化处理，得到本体颗粒。

将所获得的本体颗粒与微膨胀石墨粉末、有机碳源石油沥青混合后在轨道窑内进行碳化处理，最高温区约 1150℃，最高温区运行时间约 4h，以在本体颗粒至少一部分表面上形成包覆层，得到复合石墨材料。

基于所获得的复合石墨材料的总质量，加入的微膨胀石墨粉末的质量百分含量为 8%，加入的粘结剂的质量百分含量为 6%，加入的有机碳源的质量为使得有机碳源碳化后得到的无定形碳的质量百分含量为 3%。

实施例 11

二次电池的制备方法与实施例 1 类似，不同的是复合石墨材料按照下述方法制备。

将石油渣油在 490℃~510℃条件下延迟焦化处理，得到石油非针状焦生焦；对生焦进行粉碎、整形、分级处理，得到体积平均粒径 Dv50 为 9.5μm 的焦粉末，以作为复合石墨材料的主体原料。

对层间距 d_{002} 为 0.3363nm 的微膨胀石墨（膨胀倍数为 180）进行粉碎、整形、分级处理，得到体积平均粒径 Dv50 为 7.5μm 的微膨胀石墨粉末。

将焦粉末和微膨胀石墨粉末混合，再与粘结剂煤沥青混合，然后进行造粒，造粒后所获得的颗粒的体积平均粒径 Dv50 约为 13μm。将造粒产物置于石墨坩埚中，然后将石墨坩埚置于艾奇逊石墨化炉，向石墨坩埚周围填入电阻料，通电使电流流经电阻料产生热能，在 3000℃左右进行石墨化处理，得到本体颗粒。

将所获得的本体颗粒与微膨胀石墨粉末、有机碳源石油沥青混合后在轨道窑内进行碳化处理，最高温区约 1150℃，最高温区运行时间约 4h，以在本体颗粒至少一部分表面上形成包覆层，得到复合石墨材料。

基于所获得的复合石墨材料的总质量，两次加入的微膨胀石墨粉末的总质量百分含量为 10%，加入的粘结剂的质量百分含量为 6%，加入的有机碳源的质量为使得有机碳源碳化后得到的无定形碳的质量百分含量为 3%。

实施例 12

二次电池的制备方法与实施例 3 类似，不同的是负极极片按照下述方法制备。

将上述制备的复合石墨材料作为负极活性材料与粘结剂丁苯橡胶（SBR）、增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC-Na）以及导电剂炭黑（Super P）按重量比 96.2:1.8:1.2:0.8 混合后，再与上述微膨胀石墨粉末按质量比 96:4 混合，加入适量的溶剂去离子水，充分搅拌混合形成均匀的负极浆料；将负极浆料均匀涂覆于负极集流体铜箔的表面上，经干燥、冷压后，得到负极极片。

实施例 13

二次电池的制备方法与实施例 10 类似，不同的是负极极片按照下述方法制备。

将上述制备的复合石墨材料作为负极活性材料与粘结剂丁苯橡胶（SBR）、增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC-Na）以及导电剂炭黑（Super P）按重量比 96.2:1.8:1.2:0.8 混合后，再与上述微膨胀石墨粉末按质量比 96:4 混合，加入适量的溶剂去离子水，充分搅拌混合形成均匀的负极浆料；将负极浆料均匀涂覆于负极集流体铜箔的表面上，经干燥、冷压后，得到负极极片。

实施例 14

二次电池的制备方法与实施例 11 类似，不同的是负极极片按照下述方法制备。

将上述制备的复合石墨材料作为负极活性材料与粘结剂丁苯橡胶（SBR）、增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC-Na）以及导电剂炭黑（Super P）按重量比 96.2:1.8:1.2:0.8 混合后，再与上述微膨胀石墨粉末按质量比 96:4 混合，加入适量的溶剂去离子水，充分搅拌混合形成均匀的负极浆料；将负极浆料均匀涂覆于负极集流体铜箔的表面上，经干燥、冷压后，得到负极极片。

实施例 15

二次电池的制备方法与实施例 1 类似，不同的是复合石墨材料按照下述方法制备。

将石油渣油在 490℃~510℃条件下延迟焦化处理，得到石油非针状焦生焦；对生焦进行粉碎、整形、分级处理，得到体积平均粒径 Dv50 为 7.0μm 的焦粉末，以作为复合石墨材料的主体原料。

对层间距 d_{002} 为 0.3363nm 的微膨胀石墨（膨胀倍数为 180）进行粉碎、整形、分级处理，得到体积平均粒径 Dv50 为 6.5μm 的微膨胀石墨粉末。

将焦粉末和微膨胀石墨粉末混合，再与粘结剂煤沥青混合，然后进行造粒，造粒后所获得的颗粒的体积平均粒径 Dv50 约为 9μm。将造粒产物置于石墨坩埚中，然后将石墨坩埚置于艾奇逊石墨化炉，向石墨坩埚周围填入电阻料，通电使电流流经电阻料产生热能，在 3000℃左右进行石墨化处理，得到本体颗粒。

将所获得的本体颗粒与有机碳源石油沥青混合后在轨道窑内进行碳化处理，最高温区约 1150℃，最高温区运行时间约 4h，以在本体颗粒至少一部分表面上形成包覆层，得到复合石墨材料。

基于所获得的复合石墨材料的总质量，加入的微膨胀石墨粉末的质量百分含量为 20%，加入的粘结剂的质量百分含量为 6%，加入的有机碳源的质量为使得有机碳源碳化后得到的无定形碳的质量百分含量为 3%。

实施例 16

二次电池的制备方法与实施例 1 类似，不同的是复合石墨材料按照下述方法制备。

将石油渣油在 490℃~510℃条件下延迟焦化处理，得到石油非针状焦生焦；对生焦进行粉碎、整形、分级处理，得到体积平均粒径 Dv50 为 11.5μm 的焦粉末，以作为复合石墨材料的主体原料。

对层间距 d_{002} 为 0.3363nm 的微膨胀石墨（膨胀倍数为 180）进行粉碎、整形、分级处理，得到体积平均粒径 Dv50 为 7.5μm 的微膨胀石墨粉末。

将焦粉末和微膨胀石墨粉末混合，再与粘结剂煤沥青混合，然后进行造粒，造粒后所获得的颗粒的体积平均粒径 Dv50 约为 14.5μm。将造粒产物置于石墨坩埚中，然后将石墨坩埚置于艾奇逊石墨化炉，向石墨坩埚周围填入电阻料，通电使电流流经电阻料产生热能，在 3000℃左右进行石墨化处理，得到本体颗粒。

将所获得的本体颗粒与有机碳源石油沥青混合后在轨道窑内进行碳化处理，最高温区约 1150℃，最高温区运行时间约 4h，以在本体颗粒至少一部分表面上形成包覆层，得到复合石墨材料。

基于所获得的复合石墨材料的总质量，加入的微膨胀石墨粉末的质量百分含量为 1%，加入的粘结剂的质量百分含量为 6%，加入的有机碳源的质量为使得有机碳源碳化后得到的无定形碳的质量百分含量为 3%。

对比例 1

二次电池的制备方法与实施例 1 类似，不同的是使用常规无包覆层的人造石墨作为负极活性材料。人造石墨按照下述方法制备。

将石油渣油在 490℃~510℃条件下延迟焦化处理，得到石油非针状焦生焦；对生焦进行粉碎、整形、分级处理，得到体积平均粒径 Dv50 为 9.5μm 焦粉末。

将焦粉末与粘结剂煤沥青混合，然后进行造粒，造粒后所获得的颗粒的体积平均粒径 Dv50 约为 13μm。将造粒产物置于石墨坩埚中，然后将石墨坩埚置于艾奇逊石墨化炉，向石墨坩埚周围填入电阻料，通电使电流流经电阻料产生热能，在 3000℃左右进行石墨化处理，得到人造石墨。基于所获得的人造石墨的总质量，加入的粘结剂的质量百分含量为 6%。

对比例 2

二次电池的制备方法与实施例 1 类似，不同的是复合石墨材料按照下述方法制备。

将石油渣油在 490℃~510℃条件下延迟焦化处理，得到石油非针状焦生焦；对生焦进行粉碎、整形、分级处理，得到体积平均粒径 Dv50 为 9.5μm 焦粉末，以作为复合石墨材料的主体原料。

将焦粉末与粘结剂煤沥青混合，然后进行造粒，造粒后所获得的颗粒的体积平均粒径 Dv50 约为 13μm。将造粒产物置于石墨坩埚中，然后将石墨坩埚置于艾奇逊石墨化炉，向石墨坩埚周围填入电阻料，通电使电流流经电阻料产生热能，在 3000℃左右进行石墨化处理，得到本体颗粒。

将所得到的本体颗粒与有机碳源石油沥青混合后在轨道窑内进行碳化处理，最高温区约 1150℃，最高温区运行时间约 4h，以在本体颗粒至少一部分表面上形成包覆层，得到复合石墨材料。

基于所获得的复合石墨材料的总质量，加入的粘结剂的质量百分含量为 6%，加入的有机碳源的质量为使得有机碳源碳化后得到的无定形碳的质量百分含量为 3%。

测试部分

负极活性材料的Dv50和粉体压实密度、负极膜层的压实密度的测试按照说明书上述记载的方法进行测试。

（1）复合石墨材料空气氧化温度T_0测试

使用德国耐驰STA 449 F3 同步热分析仪进行测试。首先称取10±0.05mg复合石墨材

料样品于平底Al_2O_3坩埚中，不盖盖子；设置仪器参数：吹扫气为空气且气流速率设置为60mL/min，保护气为氮气且气流速率设置为20mL/min；设置升温速率为5℃/min，测试温度范围为35℃~950℃。在温度低于500℃时，由于该阶段无特征峰，可以进行快速升温，例如升温速率设置为10℃/min。

热重测试结束后得到复合石墨材料的热重曲线（TG）和微分热重曲线（DTG），从微分热重曲线上读取最大面积峰的峰顶温度 T_1，并在热重曲线上确定分别对应于 500℃和 T_1 温度的两点处的两条切线的交点，该交点对应在所述热重曲线上的温度即为复合石墨材料的空气氧化温度 T_0。

（2）复合石墨材料克容量测试

将复合石墨材料、导电剂炭黑（SuperP）、粘结剂聚偏氟乙烯（PVDF）按质量比91.6:1.8:6.6 与溶剂 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中混合均匀，制成浆料；将制备好的浆料涂覆于铜箔集流体上，于烘箱中干燥后备用。以金属锂片为对电极，聚乙烯（PE）薄膜作为隔离膜。将碳酸亚乙酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）按体积比1:1:1 混合，然后将 $LiPF_6$ 均匀溶解在上述溶液中得到电解液，$LiPF_6$ 的浓度为 1mol/L。在氩气保护的手套箱组装成 CR2430 型扣式电池。将所得扣式电池静置 12 小时后，在 25℃下，以 0.05C 恒流放电至 0.005V，静置 10 分钟，以 50μA 的电流再恒流放电至 0.005V，静置 10 分钟，以 10μA 再恒流放电至 0.005V；然后以 0.1C 恒流充电至 2V，记录充电容量。充电容量与复合石墨材料质量的比值即为所制备复合石墨材料的克容量。

（3）二次电池快速充电性能测试

25℃下，将二次电池以 0.33C 恒流充电至充电截止电压 4.4V，之后恒压充电至电流为 0.05C，静置 5min，再以 0.33C 恒流放电至放电截止电压 2.8V，记录其实际容量为 C0。

然后将二次电池依次以 0.5C0、1C0、1.5C0、2C0、2.5C0、3C0、3.5C0、4C0、4.5C0 恒流充电至全电池充电截止电压 4.4V 或者 0V 负极截止电位（以先达到者为准），每次充电完成后需以 1C0 放电至全电池放电截止电压 2.8V，记录不同充电倍率下充电至 10%、20%、30%……80%SOC（State of Charge，荷电状态）时所对应的负极电位，绘制出不同 SOC 态下的倍率-负极电位曲线，线性拟合后得出不同 SOC 态下负极电位为 0V 时所对应的充电倍率，该充电倍率即为该 SOC 态下的充电窗口，分别记为 C10%SOC、C20%SOC、C30%SOC、C40%SOC、C50%SOC、C60%SOC、C70%SOC、C80%SOC，根据公式 (60/C20%SOC + 60/C30%SOC + 60/C40%SOC + 60/C50%SOC + 60/C60%SOC + 60/C70%SOC + 60/C80%SOC) × 10%计算得到该二次电池从 10%SOC 充电至 80%SOC 的充电时间 T（min）。该时间越短，则代表二次电池的快速充电性能越优秀。

（4）二次电池循环寿命测试

25℃下，将二次电池以 0.33C 恒流充电至充电截止电压 4.4V，之后恒压充电至电流为 0.05C，静置 5min，再以 0.33C 恒流放电至放电截止电压 2.8V，记录其初始容量为 C0。然后按照表 1 所述策略进行充电，0.33C 放电，记录每次循环的放电容量 Cn，直至循环容量保持率（即 Cn/C0×100%）为 80%，记录循环圈数。循环圈数越多，则代表二次电池的循环寿命越高。

表 1

二次电池的荷电状态 SOC	充电倍率 (C)
0 ~ 10%	0.33
10% ~ 20%	5.2
20% ~ 30%	4.5
30% ~ 40%	4.2
40% ~ 50%	3.3
50% ~ 60%	2.6
60% ~ 70%	2
70% ~ 80%	1.5
80% ~ 100%	0.33

（5）二次电池低温功率性能测试

25℃下，将二次电池以 0.33C 恒流充电至充电截止电压 4.4V，之后恒压充电至电流为 0.05C，静置 5min，再以 0.33C 恒流放电至放电截止电压 2.8V，记录其初始能量为 P0。再将上述二次电池以 0.33C 恒流充电至充电截止电压 4.4V，之后恒压充电至电流为 0.05C，静置 5min，调节恒温箱温度为-30℃，静置 3h，然后再以 0.33C 恒流放电至放电截止电压 2.5V，记录此时的能量 P1。P1/P0 即为二次电池的放电能量保持率。

表 2 给出实施例 1~16 和对比例 1~2 的复合石墨材料的制备参数。

表 3 给出实施例 1~16 和对比例 1~2 的测试结果。

表 2

序号	本体颗粒的原料以及各原料的特征参数						有机碳源	粘结剂质量百分含量
	主体原料		动力学碳材料原料			粘结剂		
	种类	Dv50 (nm)	种类	d_{002} (nm)	Dv50 (nm)			
实施例 1	石油非针状焦生焦	9.5	微膨胀石墨	0.33630	7.5	煤沥青	石油沥青	6%
实施例 2	石油非针状焦生焦	9.5	微膨胀石墨	0.33630	7.5	煤沥青	石油沥青	6%
实施例 3	石油非针状焦生焦	9.5	微膨胀石墨	0.33630	7.5	煤沥青	石油沥青	6%
实施例 4	石油非针状焦生焦	9.5	微膨胀石墨	0.33630	7.5	煤沥青	石油沥青	6%
实施例 5	石油非针状焦生焦	9.5	微膨胀石墨	0.33630	7.5	煤沥青	石油沥青	6%
实施例 6	石油非针状焦生焦	9.5	微膨胀石墨	0.33630	7.5	煤沥青	石油沥青	6%
实施例 7	石油非针状焦生焦	9.5	硬碳	0.33615	5.3	煤沥青	石油沥青	6%
实施例 8	石油非针状焦生焦	9.5	膨胀石墨	0.33638	7.2	煤沥青	石油沥青	6%
实施例 9	石油非针状焦生焦	9.5	石墨烯	0.33620	8.0	煤沥青	石油沥青	6%
实施例 10	石油非针状焦生焦	9.5	微膨胀石墨	0.33630	7.5	煤沥青	石油沥青	6%

实施例 11	石油非针状焦生焦	9.5	微膨胀石墨	0.33630	7.5	煤沥青	石油沥青	6%
实施例 12	石油非针状焦生焦	9.5	微膨胀石墨	0.33630	7.5	煤沥青	石油沥青	6%
实施例 13	石油非针状焦生焦	9.5	微膨胀石墨	0.33630	7.5	煤沥青	石油沥青	6%
实施例 14	石油非针状焦生焦	9.5	微膨胀石墨	0.33630	7.5	煤沥青	石油沥青	6%
实施例 15	石油非针状焦生焦	7	微膨胀石墨	0.33630	6.5	煤沥青	石油沥青	6%
实施例 16	石油非针状焦生焦	11.5	微膨胀石墨	0.33630	7.5	煤沥青	石油沥青	6%
对比例 1	石油非针状焦生焦	9.5	/	/	/	煤沥青	/	6%
对比例 2	石油非针状焦生焦	9.5	/	/	/	煤沥青	石油沥青	6%

表 3

序号	复合石墨材料						负极膜层压实密度 (g/cm^3)	二次电池性能		
	T_0 (℃)	动力学碳材料质量百分含量	无定形碳含量	Dv50 (μm)	粉体压实密度 (g/cm^3)	克容量 (mAh/g)		充电时间 T (min)	循环圈数	放电能量保持率(%)
实施例 1	721	1%	3%	13	1.6	353.8	1.64	13.90	2056	52
实施例 2	705	3%	3%	13	1.62	354.3	1.65	12.85	2387	59
实施例 3	694	8%	3%	13	1.64	355.8	1.67	11.05	2622	68
实施例 4	673	12%	3%	13	1.65	356.5	1.68	10.75	2406	71
实施例 5	655	20%	3%	13	1.67	357.4	1.70	10.15	2164	73
实施例 6	648	30%	3%	13	1.67	357.7	1.70	10.08	2094	74
实施例 7	709	8%	3%	13	1.60	354.3	1.61	11.65	2032	69
实施例 8	692	8%	3%	13	1.66	356.7	1.69	10.50	2715	70
实施例 9	702	8%	3%	13	1.63	355.5	1.65	10.20	2680	70
实施例 10	684	8%	3%	13	1.63	355.6	1.66	10.90	2731	69
实施例 11	668	10%	3%	13	1.65	356.0	1.67	10.30	2685	71
实施例 12	694	8%	3%	13	1.64	355.8	1.66	10.70	2543	69
实施例 13	684	8%	3%	13	1.63	355.6	1.66	10.55	2577	70
实施例 14	668	10%	3%	13	1.65	356.0	1.66	10.40	2481	71
实施例 15	630	20%	3%	9	1.62	353.5	1.64	9.85	2257	75
实施例 16	730	1%	3%	14.5	1.63	355.3	1.66	14.77	1879	48
对比例 1	782	/	/	11.3	1.71	355.0	1.71	21.48	136	21
对比例 2	740	/	3%	12.1	1.60	353.5	1.63	16.25	672	36

从表 3 的测试结果可以看出，当复合石墨材料的空气氧化温度 T_0 为 630℃~730℃时，能使二次电池在具有高能量密度的前提下，还具有大幅提升的快速充电性能和低温功率性能。此外，二次电池的大倍率循环性能也明显改善。

图 10 是实施例 3 和对比例 2 制备的复合石墨材料的热重曲线和微分热重曲线图。从图 10 可以看出，实施例 3 的复合石墨材料具有较低的空气氧化温度 T_0，进而复合石墨材料包含的端面和缺陷数量适中，可以使二次电池在保持高能量密度的前提下，具有大幅提升的快速充电性能和低温功率性能。

对比例 1 和对比例 2 的复合石墨材料均具有较高的空气氧化温度 T_0，复合石墨材料包含的端面和缺陷数量较少、动力学性能较差，二次电池难以在大倍率充放电条件下使用，且二次电池的低温功率性能也较差。

需要说明的是，本申请不限定于上述实施方式。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 书

1．一种复合石墨材料，包括本体颗粒以及位于本体颗粒至少一部分表面上的包覆层，所述本体颗粒为两个以上一次颗粒聚集而成的二次颗粒，所述本体颗粒包括人造石墨，所述包覆层包括无定形碳，

其中，

所述复合石墨材料的空气氧化温度 T_0 为 630℃~730℃，可选地为 660℃~710℃，

所述空气氧化温度 T_0 为在所述复合石墨材料的热重曲线上分别对应于 500℃和 T_1 温度的两点处的两条切线的交点所对应的温度，所述 T_1 温度为所述复合石墨材料的微分热重曲线中最大面积峰的峰顶温度，所述热重曲线和所述微分热重曲线可通过在如下条件下进行的热重分析获得：样品质量 10±0.05mg、吹扫气为空气且气流速率为 60mL/min、升温速率为 5℃/min、测试温度范围为 35℃~950℃。

2．根据权利要求 1 所述的复合石墨材料，其中，所述复合石墨材料还包括动力学碳材料，

可选地，所述动力学碳材料位于所述本体颗粒中一次颗粒与一次颗粒之间的至少部分界面处，和/或位于所述包覆层中；

可选地，基于所述复合石墨材料的总质量，所述动力学碳材料的质量百分含量为 1%~30%，进一步可选地为 8%~15%。

3．根据权利要求 2 所述的复合石墨材料，其中，所述动力学碳材料原料选自硬碳、微膨胀石墨、膨胀石墨、石墨烯中的一种或几种，所述动力学碳材料原料（002）晶面的层间距 d_{002}≥0.3358nm，可选地为 0.3359nm~0.3366nm。

4．根据权利要求 1-3 中任一项所述的复合石墨材料，其中，

所述复合石墨材料（002）晶面的层间距 d_{002} 为 0.3355nm~0.3364nm，可选 0.3356nm~0.3361nm；和/或，

所述复合石墨材料的体积平均粒径 Dv50 为 8.5μm~14.5μm，可选地为 10μm~12μm；和/或，

所述本体颗粒的体积平均粒径 Dv50 为 7.5μm~13.5μm，可选地为 9.0μm~11.5μm；和/或，

所述复合石墨材料在 20000N 作用力下的粉体压实密度为 1.45g/cm^3~1.75g/cm^3，可选地为 1.55g/cm^3~1.65g/cm^3。

5．根据权利要求 1-4 中任一项所述的复合石墨材料，其中，所述一次颗粒的体积平均粒径 Dv50 与其所组成的二次颗粒的体积平均粒径 Dv50 的比值为 0.45~0.75，可选地为 0.55~0.65。

6．根据权利要求 1-5 中任一项所述的复合石墨材料，其中，基于所述复合石墨材料的总质量，所述包覆层中无定形碳的质量百分含量为 1%~8%，可选地为 2%~5%。

7．一种用于制备复合石墨材料的方法，包括步骤：

S10，提供焦粉末或加有动力学碳材料原料粉末的焦粉末，对所述焦粉末或所述加有动力学碳材料原料粉末的焦粉末进行石墨化处理，以得到本体颗粒，所述本体颗粒为两个以上一次颗粒聚集而成的二次颗粒，所述本体颗粒包括人造石墨；

S20，将所述本体颗粒与有机碳源混合，或将所述本体颗粒与有机碳源和所述动力学碳材料原料粉末混合，经碳化处理后在本体颗粒至少一部分表面上形成包括无定形碳的包覆层，以获得所述复合石墨材料，

其中，在步骤 S10 和 S20 的至少之一中加入了所述动力学碳材料原料粉末，动力学碳材料原料选自硬碳、微膨胀石墨、膨胀石墨、石墨烯中的一种或几种，动力学碳材料原料（002）晶面的层间距 d_{002}≥0.3358nm，可选地，d_{002} 为 0.3359nm~0.3366nm，

所获得的复合石墨材料的空气氧化温度 T_0 为 630℃~730℃，所述空气氧化温度 T_0 为在所述复合石墨材料的热重曲线上分别对应于 500℃和 T_1 温度的两点处的两条切线的交点所对应的温度，所述 T_1 温度为所述复合石墨材料的微分热重曲线中最大面积峰的峰顶温度，所述热重曲线和所述微分热重曲线可通过在如下条件下进行的热重分析获得：样品质量 10±0.05mg、吹扫气为空气且气流速率为 60mL/min、升温速率为 5℃/min、测试温度范围为 35℃~950℃。

8．根据权利要求 7 所述的方法，其中，基于所获得的复合石墨材料的总质量，在步骤 S10、S20 加入的动力学碳材料原料粉末的总质量百分含量为 1%~30%，可选地为 8%~15%。

9．根据权利要求 7-8 中任一项所述的方法，其中，

焦粉末的体积平均粒径 Dv50 为 6μm~12μm，可选地为 8μm~10μm；和/或，

动力学碳材料原料粉末的体积平均粒径 Dv50 为 3μm~12μm，可选地为 4μm~9μm；

可选地，焦粉末的体积平均粒径 Dv50 与动力学碳材料原料粉末的体积平均粒径 Dv50 之比为 1.05~1.75，进一步可选为 1.2~1.5。

10．根据权利要求 7-9 中任一项所述的方法，还包括步骤：在 S10 中加入粘结剂，将粘结剂与焦粉末混合后进行造粒，再进行石墨化处理，以得到本体颗粒，或将粘结剂与加有动力学碳材料原料粉末的焦粉末混合后进行造粒，再进行石墨化处理，以得到本体颗粒；

可选地，基于所获得的复合石墨材料的总质量，所述粘结剂的质量百分含量为 3%~12%，进一步可选为 5%~8%；

可选地，所述粘结剂选自沥青；

可选地，造粒后所获得的颗粒的体积平均粒径 Dv50 为 8μm~14μm，进一步可选为 9.5μm~12μm。

11．根据权利要求 7-10 中任一项所述的方法，其中，在 S20 中，所述有机碳源选自煤沥青、石油沥青、酚醛树脂、椰壳中的一种或几种，可选地为石油沥青；

可选地，基于所获得的复合石墨材料的总质量，所述有机碳源的加入量为使得有机碳源碳化后得到的无定形碳的质量百分含量为 1%~8%，可选地为 2%~5%。

12．一种负极极片，包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜层，其中，所述负极膜层包括根据权利要求 1-6 任一项所述的复合石墨材料，或根据权利要求 7-11 中任一项所述的方法制备的复合石墨材料，

可选地，所述负极膜层还包括添加剂，所述添加剂选自硬碳、微膨胀石墨、膨胀石墨、石墨烯中的一种或几种，所述添加剂（002）晶面的层间距 d_{002}≥0.3358nm，可选地为 0.3359nm~0.3366nm；

可选地，基于负极膜层的总质量，添加剂的质量百分含量为1%~20%，进一步可选为3%~8%。

13．一种二次电池，包括根据权利要求12所述的负极极片。

14．一种电池模块，包括根据权利要求13所述的二次电池。

15．一种电池包，包括根据权利要求13所述的二次电池、根据权利要求14所述的电池模块中的一种。

16．一种用电装置，包括根据权利要求13所述的二次电池、根据权利要求14所述的电池模块、根据权利要求15所述的电池包中的至少一种。

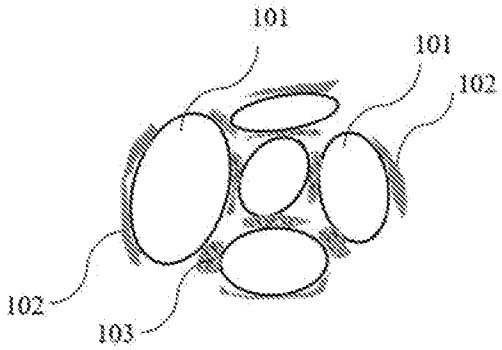

101
101
102
102
103

图 1

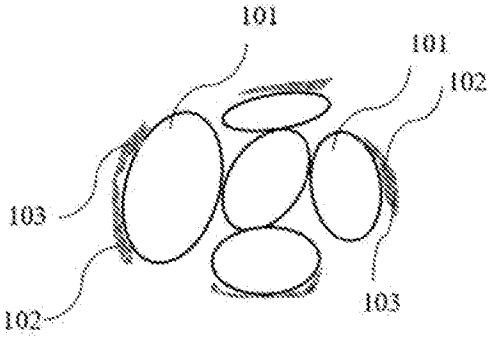

101
101
102
103
102
103

图 2

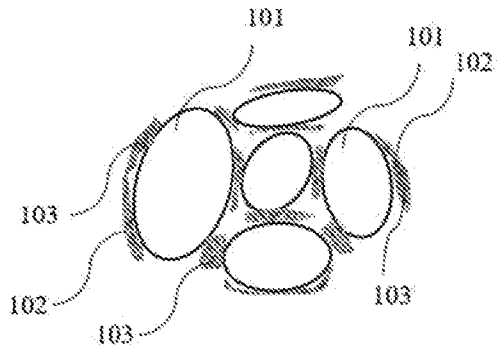

101
101
102
103
102
103
103

图 3

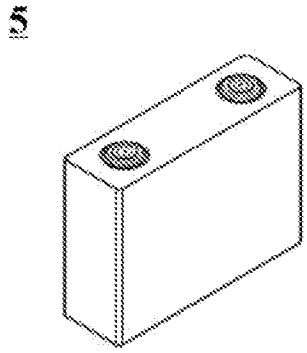


图 4

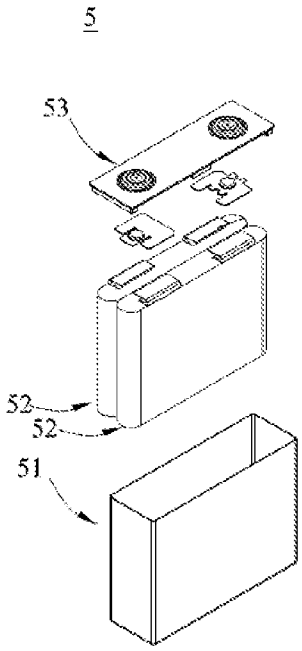


图 5

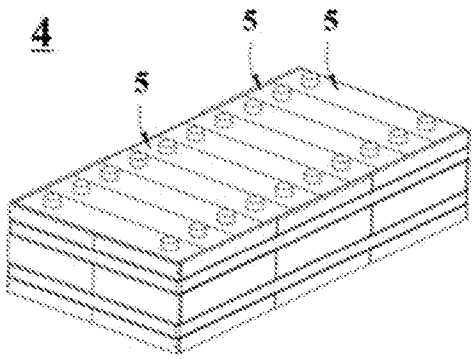


图 6

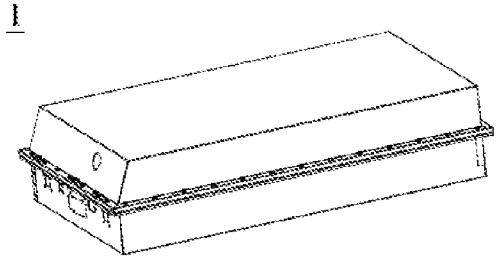


图 7

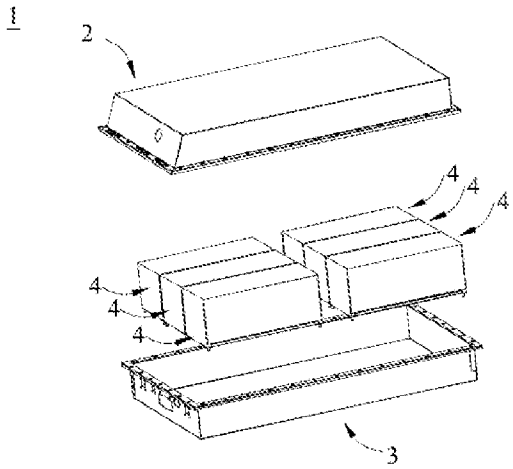


图 8

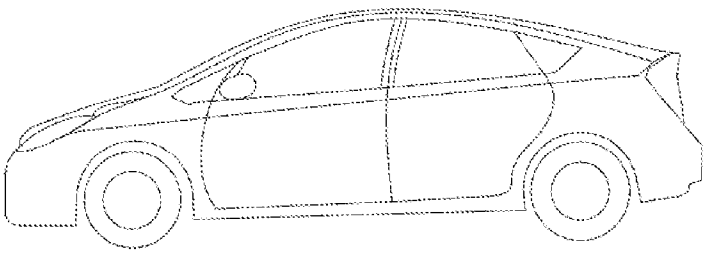


图 9

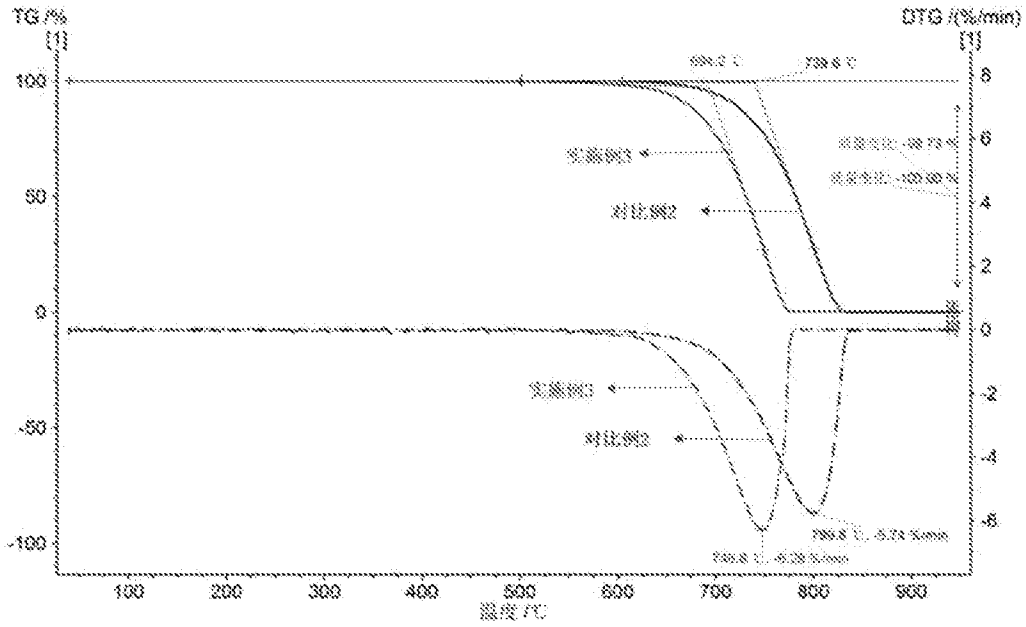

TG /%
DTG /(%/min)
100
50
0
-50
-100
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
100
200
300
400
500
600
700
800
900
温度/℃

图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/093671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/583(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; WPABS; VEN; ENTXT; CNKI: 负极, 阳极, 石墨, 氧化, 温度, 热重, 曲线, 硬碳, 膨胀石墨, 石墨烯, negative electrode, anode, graphite, oxidation, temperature, TG, thermogravimetry, curve, hard carbon, expanded graphite, graphene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1134827 A2 (SONY CORP.) 19 September 2001 (2001-09-19) description, paragraphs 2 and 8-92, and figure 6	1, 4-6, 12-16
Y	EP 1134827 A2 (SONY CORP.) 19 September 2001 (2001-09-19) description, paragraphs 2 and 8-92, and figure 6	2-3, 7-11
Y	CN 111620332 A (EVE ENERGY CO., LTD.) 04 September 2020 (2020-09-04) description, paragraphs 8-54	2-3, 7-11
Y	CN 109748587 A (HUNAN SHINZOOM TECHNOLOGY CO., LTD.) 14 May 2019 (2019-05-14) description, paragraphs 13-33, and figure 1	2-3, 7-11
A	CN 113207316 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 August 2021 (2021-08-03) entire document	1-16
A	CN 106486641 A (NINGBO SHANSHAN NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 March 2017 (2017-03-08) entire document	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 July 2022	**27 July 2022**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2022/093671

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	1134827	A2	19 September 2001	JP	2014099419	A	29 May 2014
				JP	2011258585	A	22 December 2011
				JP	2001332263	A	30 November 2001
				US	2002015888	A1	07 February 2002
				JP	5819148	B2	18 November 2015
CN	111620332	A	04 September 2020		None		
CN	109748587	A	14 May 2019	CN	109748587	B	17 September 2021
CN	113207316	A	03 August 2021	WO	2021108982	A1	10 June 2021
				EP	3923387	A1	15 December 2021
				US	2021399301	A1	23 December 2021
				IN	202217009392	A	11 March 2022
				KR	20220041903	A	01 April 2022
CN	106486641	A	08 March 2017		None		

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/093671

A. 主题的分类

H01M 4/583(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS; CNTXT; WPABS; VEN; ENTXT; CNKI：负极，阳极，石墨，氧化，温度，热重，曲线，硬碳，膨胀石墨，石墨烯，negative electrode, anode, graphite, oxidation, temperature, TG, thermogravimetry, curve, hard carbon, expanded graphite, graphene

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	EP 1134827 A2 (SONY CORP) 2001年9月19日 (2001 - 09 - 19) 说明书第2、8-92段，图6	1、4-6、12-16
Y	EP 1134827 A2 (SONY CORP) 2001年9月19日 (2001 - 09 - 19) 说明书第2、8-92段，图6	2-3、7-11
Y	CN 111620332 A (湖北亿纬动力有限公司) 2020年9月4日 (2020 - 09 - 04) 说明书第8-54段	2-3、7-11
Y	CN 109748587 A (湖南中科星城石墨有限公司) 2019年5月14日 (2019 - 05 - 14) 说明书第13-33段，图1	2-3、7-11
A	CN 113207316 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年8月3日 (2021 - 08 - 03) 全文	1-16
A	CN 106486641 A (宁波杉杉新材料科技有限公司) 2017年3月8日 (2017 - 03 - 08) 全文	1-16

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

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

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

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

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

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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2022年7月13日	2022年7月27日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 梁曼 电话号码 86-(20)-28950885

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/093671

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)
EP	1134827	A2	2001年9月19日	JP	2014099419	A	2014年5月29日
				JP	2011258585	A	2011年12月22日
				JP	2001332263	A	2001年11月30日
				US	2002015888	A1	2002年2月7日
				JP	5819148	B2	2015年11月18日
CN	111620332	A	2020年9月4日		无		
CN	109748587	A	2019年5月14日	CN	109748587	B	2021年9月17日
CN	113207316	A	2021年8月3日	WO	2021108982	A1	2021年6月10日
				EP	3923387	A1	2021年12月15日
				US	2021399301	A1	2021年12月23日
				IN	202217009392	A	2022年3月11日
				KR	20220041903	A	2022年4月1日
CN	106486641	A	2017年3月8日		无		