



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114223073 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 30

(21) 申请号 202080005581.1

(22) 申请日 2020.04.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114223073 A

(43) 申请公布日 2022.03.22

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.04.08

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2020/088415 2020.04.30

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/217617 ZH 2021.11.04

(73) 专利权人 宁德时代新能源科技股份有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路2号

(72) 发明人 康蒙 董晓斌 王家政 何立兵

(74) 专利代理机构 北京辰权知识产权代理有限公司 11619
专利代理师 佟林松

(51) Int.Cl.
H01M 4/587 (2006.01)
C01B 32/205 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 107706387 A, 2018.02.16

审查员 甄臻

权利要求书3页 说明书19页 附图3页

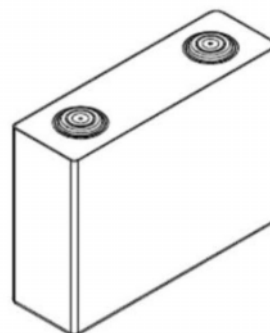
(54) 发明名称

负极活性材料、其制备方法、二次电池及包含二次电池的装置

(57) 摘要

本申请公开了一种负极活性材料、其制备方法、二次电池及包含二次电池的装置。所述负极活性材料包括核和覆盖在所述核表面的包覆层，所述核包括人造石墨，所述包覆层包括无定形碳，所述负极活性材料的粒度一致性(Uniformity)为0.25~0.45。

5



1. 一种负极活性材料,包括核和覆盖在所述核表面的包覆层,所述核包括人造石墨,所述包覆层包括无定形碳,所述负极活性材料的粒度一致性为 $0.25 \sim 0.45$;所述负极活性材料的体积平均粒径 D_{V50} 满足: $8 \mu\text{m} \leq D_{V50} \leq 16 \mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中,所述负极活性材料的粒度一致性为 $0.3 \sim 0.4$ 。

3. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中,所述负极活性材料的粒度一致性为 $0.31 \sim 0.38$ 。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的负极活性材料,其中,所述负极活性材料的粒度比表面积为 $0.3 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.65 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

5. 根据权利要求4所述的负极活性材料,其中,所述负极活性材料的粒度比表面积为 $0.4 \text{ m}^2/\text{g} \sim 0.55 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的负极活性材料,其中,所述负极活性材料满足: $0.8 \leq (D_{V90}-D_{V10})/D_{V50} \leq 1.6$ 。

7. 根据权利要求6所述的负极活性材料,其中,所述负极活性材料满足: $0.9 \leq (D_{V90}-D_{V10})/D_{V50} \leq 1.4$ 。

8. 根据权利要求1~3中任一项所述的负极活性材料,其中,所述负极活性材料中包括二次颗粒,且所述二次颗粒在所述负极活性材料中的数量占比 $\geq 30\%$ 。

9. 根据权利要求8所述的负极活性材料,其中,所述二次颗粒在所述负极活性材料中的数量占比 $\geq 50\%$ 。

10. 根据权利要求1~3中任一项所述的负极活性材料,其中,所述负极活性材料还满足下述(1)~(5)中的一个或几个:

- (1) 所述负极活性材料的体积粒径分布 D_{V10} 满足: $5 \mu\text{m} \leq D_{V10} \leq 10 \mu\text{m}$;
- (2) 所述负极活性材料的体积平均粒径 D_{V50} 满足: $10 \mu\text{m} \leq D_{V50} \leq 14 \mu\text{m}$;
- (3) 所述负极活性材料的石墨化度为 $91.0\% \sim 96.0\%$;
- (4) 所述负极活性材料的克容量为 $345 \text{ mAh/g} \sim 360 \text{ mAh/g}$;
- (5) 所述负极活性材料的振实密度为 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ 。

11. 根据权利要求10所述的负极活性材料,其中,所述负极活性材料的体积粒径分布 D_{V10} 满足: $6.0 \mu\text{m} \leq D_{V10} \leq 8.0 \mu\text{m}$ 。

12. 根据权利要求10所述的负极活性材料,其中,所述负极活性材料的石墨化度为 $92.0\% \sim 94.5\%$ 。

13. 根据权利要求10所述的负极活性材料,其中,所述负极活性材料的克容量为 $348 \text{ mAh/g} \sim 355 \text{ mAh/g}$ 。

14. 根据权利要求10所述的负极活性材料,其中,所述负极活性材料的振实密度为 $0.95 \text{ g/cm}^3 \sim 1.05 \text{ g/cm}^3$ 。

15. 一种二次电池,包括负极极片,所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜层,其中,所述负极活性材料包括根据权利要求1-14中任一项所述的负极活性材料。

16. 根据权利要求15所述的二次电池,其中,所述二次电池还满足下述(1)~(3)中的一个或几个:

- (1) 所述负极膜层的孔隙率为20% ~ 50%;
- (2) 所述负极膜层的压实密度为 $1.45 \text{ g/cm}^3 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$;
- (3) 所述负极膜层的面密度为 $75 \text{ g/m}^2 \sim 130 \text{ g/m}^2$ 。

17. 根据权利要求16所述的二次电池, 其中, 所述负极膜层的孔隙率为25% ~ 40%。

18. 根据权利要求16所述的二次电池, 其中, 所述负极膜层的压实密度为 $1.55 \text{ g/cm}^3 \sim 1.65 \text{ g/cm}^3$ 。

19. 根据权利要求16所述的二次电池, 其中, 所述负极膜层的面密度为 $90 \text{ g/m}^2 \sim 110 \text{ g/m}^2$ 。

20. 根据权利要求15-19中任一项所述的二次电池, 其特征在于, 所述二次电池包括正极极片, 所述正极极片包括正极集流体以及设置在所述正极集流体至少一个表面上且包括正极活性材料的正极膜层, 所述正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物中的一种或几种。

21. 根据权利要求20所述的二次电池, 其特征在于, 所述正极活性材料包括式1所示的锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种,

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

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

22. 一种装置, 包括根据权利要求15-21中任一项所述的二次电池。

23. 一种负极活性材料的制备方法, 包括以下步骤:

a) 提供焦原料, 所述焦原料的体积平均粒径 D_{v50} 为 $6 \mu\text{m} \sim 12 \mu\text{m}$, 所述焦原料的挥发份含量 C_1 满足 $1\% \leq C_1 \leq 12\%$;

b) 对所述焦原料进行整形、分级处理, 得到前驱体, 所述前驱体的粒度一致性 U_1 满足 $0.2 \leq U_1 \leq 0.5$;

c) 对所述前驱体进行造粒, 所述造粒过程加入的粘结剂用量为 C_2 , 所述 C_1 、所述 C_2 及所述 U_1 满足 $21\% \leq (C_1 + C_2) / U_1 \times 100\% \leq 50\%$;

d) 对造粒产物在 $2800^\circ\text{C} \sim 3200^\circ\text{C}$ 的温度下进行石墨化处理, 得到人造石墨, 所述人造石墨的粒度一致性 U_2 满足 $0.22 \leq U_2 \leq 0.48$;

e) 采用有机碳源对所述人造石墨进行包覆, 经热处理, 以在所述人造石墨的至少一部分表面形成无定形碳包覆层, 得到负极活性材料, 所述包覆过程加入的有机碳源用量 C_3 与所述 C_1 、所述 C_2 及所述 U_2 之间满足 $20\% \leq (C_1 + C_2 + C_3) / U_2 \times 100\% \leq 55\%$, 且 $1.5\% \leq C_3 \times \text{残炭率} \leq 2.5\%$;

其中, 所述负极活性材料的粒度一致性为 $0.25 \sim 0.45$; 所述负极活性材料的体积平均粒径 D_{v50} 满足: $8 \mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 16 \mu\text{m}$ 。

24. 根据权利要求23所述的制备方法, 其中, 所述焦原料的挥发份含量 C_1 满足 $5\% \leq C_1 \leq 9\%$ 。

25. 根据权利要求23所述的制备方法, 其中, 所述 C_1 、所述 C_2 及所述 U_1 满足 $31\% \leq (C_1 + C_2) / U_1 \times 100\% \leq 35\%$ 。

26. 根据权利要求23~25中任一项所述的制备方法, 其中, 所述焦原料包括石油系非针

状焦、石油系针状焦中的一种或几种。

27. 根据权利要求26所述的制备方法, 其中, 所述焦原料包括石油生焦。

负极活性材料、其制备方法、二次电池及包含二次电池的装置

技术领域

[0001] 本申请属于二次电池技术领域,具体涉及一种负极活性材料、其制备方法、二次电池及包含二次电池的装置。

背景技术

[0002] 二次电池因具有能量密度高、循环寿命长、且无污染、无记忆效应等优点,已被广泛应用于新能源行业。例如,随着新能源汽车的发展,对二次电池的需求将呈现爆发式增长。

[0003] 然而,二次电池的充电时间较长,会加剧用户的里程焦虑,影响用户的实际体验,因此限制了新能源汽车的快速普及。因此,如何提高二次电池的快速充电性能成为亟待解决的技术问题。

发明内容

[0004] 为了解决上述技术问题,本申请的第一方面提供一种负极活性材料,其包括核和覆盖在所述核表面的包覆层,所述核包括人造石墨,所述包覆层包括无定形碳,所述负极活性材料的粒度一致性(Uniformity)为0.25~0.45。

[0005] 本申请提供的负极活性材料包括核和覆盖在所述核表面的包覆层,所述核包括人造石墨,所述包覆层包括无定形碳,且将负极活性材料的粒度一致性(Uniformity)控制在特定范围内,使采用其的二次电池能在具有较高的能量密度的前提下,获得较高的快速充电性能。进一步地,电池还能同时兼顾较长的循环寿命。更进一步地,电池还能同时兼顾较长的循环寿命和较高的高温存储性能。

[0006] 在本申请的任一实施方式中,负极活性材料的粒度一致性(Uniformity)为0.3~0.4,可选为0.31~0.38。负极活性材料的Uniformity在适当范围内,能使二次电池更好地同时兼顾较高的能量密度、快速充电性能、循环性能和高温存储性能。

[0007] 在本申请的任一实施方式中,负极活性材料的粒度比表面积为 $0.3\text{m}^2/\text{g} \sim 0.65\text{m}^2/\text{g}$,可选为 $0.4\text{m}^2/\text{g} \sim 0.55\text{m}^2/\text{g}$ 。当负极活性材料的粒度比表面积在适当范围内时,能进一步提升电池的快速充电性能和循环性能。负极活性材料具有适当的粒度比表面积,还能使所制得的负极极片的颗粒之间紧密堆积,从而提升电池的体积能量密度。

[0008] 在本申请的任一实施方式中,负极活性材料满足: $0.8 \leq (D_{V90} - D_{V10}) / D_{V50} \leq 1.6$;可选地, $0.9 \leq (D_{V90} - D_{V10}) / D_{V50} \leq 1.4$ 。负极活性材料的 $(D_{V90} - D_{V10}) / D_{V50}$ 适当,能改善负极浆料和负极膜层的加工性能,进而能改善电池的快速充电性能和循环性能。

[0009] 在本申请的任一实施方式中,负极活性材料中包括二次颗粒,且二次颗粒在负极活性材料中的数量占比 $\geq 30\%$;可选地,二次颗粒在负极活性材料中的数量占比 $\geq 50\%$ 。当负极活性材料中包含一定含量的二次颗粒时,其可提供的脱嵌离子通道增多,可进一步改善电池的快速充电性能和循环性能。

[0010] 在本申请的任一实施方式中,负极活性材料的体积粒径分布 D_{V10} 满足: $5\mu\text{m} \leq D_{V10}$

$\leq 10\mu\text{m}$, 可选地, $6.0\mu\text{m} \leq D_{V10} \leq 8.0\mu\text{m}$ 。负极活性材料的 D_{V10} 在所给范围内, 能改善电池的循环性能和高温存储性能。

[0011] 在本申请的任一实施方式中, 负极活性材料的体积平均粒径 D_{V50} 满足: $8\mu\text{m} \leq D_{V50} \leq 16\mu\text{m}$, 可选地, $10\mu\text{m} \leq D_{V50} \leq 14\mu\text{m}$ 。负极活性材料的 D_{V50} 在适当范围内, 能进一步改善电池的快速充电性能, 还能使电池具有较高的循环性能。

[0012] 在本申请的任一实施方式中, 负极活性材料的石墨化度为91.0% ~ 96.0%, 可选为92.0% ~ 94.5%。负极活性材料的石墨化度在所给范围内, 能进一步提高电池的快速充电性能, 同时还能提高电池的循环性能。

[0013] 在本申请的任一实施方式中, 负极活性材料的克容量为345mAh/g ~ 360mAh/g, 可选为348mAh/g ~ 355mAh/g。负极活性材料的克容量在适当范围内, 能使电池具有较高的能量密度和快速充电能力, 还能使电池具有较高的循环性能。

[0014] 在本申请的任一实施方式中, 负极活性材料的振实密度为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.2\text{g}/\text{cm}^3$, 可选为 $0.95\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 。负极活性材料的振实密度在所给范围内, 能提高电池的快充性能和能量密度。

[0015] 本申请的第二方面提供一种二次电池, 其包括负极极片, 所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面上且包括负极活性材料的负极膜层, 其中, 所述负极活性材料包括根据本申请第一方面所述的负极活性材料。

[0016] 在本申请的任一实施方式中, 负极膜层的孔隙率为20% ~ 50%, 可选为25% ~ 40%。负极膜层的孔隙率在上述范围内, 能提高电池的快速充电性能, 同时有利于使电池具有较高的重量能量密度。

[0017] 在本申请的任一实施方式中, 负极膜层的压实密度为 $1.45\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.7\text{g}/\text{cm}^3$, 可选为 $1.55\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。负极膜层的压实密度在所给范围内, 能进一步改善电池的能量密度、快速充电性能和循环性能。

[0018] 在本申请的任一实施方式中, 负极膜层的面密度为 $75\text{g}/\text{m}^2 \sim 130\text{g}/\text{m}^2$, 可选为 $90\text{g}/\text{m}^2 \sim 110\text{g}/\text{m}^2$ 。负极膜层的面密度在所给范围内, 能进一步改善电池的能量密度、快速充电性能和循环性能。

[0019] 在本申请的任一实施方式中, 二次电池包括正极极片, 所述正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面上且包括正极活性材料的正极膜层, 正极活性材料包括橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物中的一种或几种; 可选地, 正极活性材料包括式1所示的锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的一种或几种,

[0020] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_e\text{A}_f$ 式1,

[0021] 式1中, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.5 \leq b < 1$, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $1 \leq e \leq 2$, $0 \leq f \leq 1$, M选自Mn、Al、Zr、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti及B中的一种或几种, A选自N、F、S及Cl中的一种或几种。

[0022] 本申请的第三方面提供一种装置, 其包括本申请第二方面所述的二次电池。本申请的装置包括所述的二次电池, 因而至少具有与所述二次电池相同的优势。

[0023] 本申请的第四方面提供一种负极活性材料的制备方法, 其包括以下步骤:

[0024] a) 提供焦原料, 所述焦原料的体积平均粒径 D_{V50} 为 $6\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$, 所述焦原料的挥发份含量 C_1 满足 $1\% \leq C_1 \leq 12\%$, 可选地, $5\% \leq C_1 \leq 9\%$;

[0025] b) 对所述焦原料进行整形、分级处理,得到前驱体,所述前驱体的粒度一致性(uniformity) U_1 满足 $0.2 \leq U_1 \leq 0.5$;

[0026] c) 对所述前驱体进行造粒,所述造粒过程加入的粘结剂用量为 C_2 ,所述 C_1 、所述 C_2 及所述 U_1 满足 $21\% \leq (C_1 + C_2) / U_1 \times 100\% \leq 50\%$,可选地, $31\% \leq (C_1 + C_2) / U_1 \leq 35\%$;

[0027] d) 对造粒产物在 $2800^\circ\text{C} \sim 3200^\circ\text{C}$ 的温度下进行石墨化处理,得到人造石墨,所述人造石墨的粒度一致性(uniformity) U_2 满足 $0.22 \leq U_2 \leq 0.48$;

[0028] e) 采用有机碳源对所述人造石墨进行包覆,经热处理,以在所述人造石墨的至少一部分表面形成无定形碳包覆层,得到负极活性材料,所述包覆过程加入的有机碳源用量 C_3 与所述 C_1 、所述 C_2 及所述 U_2 之间满足 $20\% \leq (C_1 + C_2 + C_3) / U_2 \times 100\% \leq 55\%$,且 $1.5\% \leq C_3 \times \text{残炭率} \leq 2.5\%$;

[0029] 其中,所述负极活性材料的粒度一致性(Uniformity)为 $0.25 \sim 0.45$ 。

[0030] 在本申请的任一实施方式中,焦原料包括石油系非针状焦、石油系针状焦中的一种或几种;可选地,焦原料包括石油生焦。

附图说明

[0031] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案,下面将对本申请实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据附图获得其他的附图。

[0032] 图1是二次电池的一实施方式的示意图。

[0033] 图2是图1的分解图。

[0034] 图3是电池模块的一实施方式的示意图。

[0035] 图4是电池包的一实施方式的示意图。

[0036] 图5是图4的分解图。

[0037] 图6是二次电池用作电源的装置的一实施方式的示意图。

[0038] 图7是本申请的负极活性材料的一实施方式的扫描电子显微镜(SEM)图像。

具体实施方式

[0039] 为了使本申请的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰,以下结合实施例对本申请进行进一步详细说明。应当理解的是,本说明书中描述的实施例仅仅是为了解释本申请,并非为了限定本申请。

[0040] 为了简便,本文仅明确地公开了一些数值范围。然而,任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围;以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围,同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外,尽管未明确记载,但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而,每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0041] 在本文的描述中,需要说明的是,除非另有说明,“以上”、“以下”为包含本数,“一种或几种”中“几种”的含义是两种及两种以上。

[0042] 本申请的上述发明内容并不意欲描述本申请中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处,通过一系列实施例提供了指导,这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中,列举仅作为代表性组,不应解释为穷举。

[0043] 负极活性材料

[0044] 本申请第一方面的实施方式提供一种负极活性材料,该负极活性材料包括核和覆盖在所述核表面的包覆层,所述核包括人造石墨,所述包覆层包括无定形碳,所述负极活性材料的粒度一致性(Uniformity)为0.25~0.45。

[0045] 负极活性材料的粒度一致性(Uniformity)为本领域公知的含义,可以采用本领域已知的方法测试。具体地,负极活性材料的粒度一致性(Uniformity)可以表征负极活性材料中所有颗粒的粒径偏离负极活性材料的体积平均粒径($D_{v,50}$)的离散程度,其反映了负极活性材料的粒径分布均匀性。

[0046] 在二次电池中,极片中活性离子的液相传导能力和电子传导能力直接影响着电池的快速充电性能。发明人经过大量研究发现,当负极活性材料包括核和覆盖在所述核表面的包覆层,所述核包括人造石墨,所述包覆层包括无定形碳,且负极活性材料的粒度一致性(Uniformity)为0.25~0.45时,采用其的负极极片能在获得紧密的颗粒堆积和较高的压实密度的同时,缩短活性离子在负极膜层中的液相传输路径,减小活性离子的液相传导阻抗,并且负极活性材料颗粒之间、负极活性材料颗粒与负极集流体之间均具有较大的接触面积,使负极极片兼具较高的活性离子固相扩散能力和电子传导能力,从而使二次电池在具有较高的能量密度的前提下,显著提升快速充电性能。

[0047] 进一步地,采用该负极活性材料的负极极片中,负极活性材料颗粒之间、负极膜层与负极集流体之间的粘结性较好,使负极极片不易发生脱膜、掉粉的风险,从而还能使电池兼具较长的循环寿命。尤其是,负极膜层内的孔道通畅,孔隙分布均匀性较好,有利于电解液在负极膜层中充分且均匀地浸润,这样能在改善电池的快速充电性能的同时,改善电池的循环寿命和高温存储性能。

[0048] 本申请的负极活性材料中,负极活性材料的粒度一致性(Uniformity)可以为0.26~0.43,0.28~0.45,0.3~0.45,0.32~0.4,0.3~0.38,0.31~0.38,0.32~0.37,0.3~0.36,或0.33~0.39等。具体地,负极活性材料的粒度一致性(Uniformity)可以为0.26、0.28、0.31、0.33、0.35、0.38、0.4或0.42等。在一些可选的实施方式中,负极活性材料的粒度一致性(Uniformity)可以为0.3~0.4,还可选为0.31~0.38。负极活性材料的Uniformity在适当范围内,能更好地使二次电池同时兼顾较高的能量密度、快速充电性能、循环性能和高温存储性能。

[0049] 本申请的负极活性材料中,所述包覆层包括无定形碳,能使活性离子在负极活性材料颗粒中较快地扩散,从而能改善材料的快速充电能力。同时,无定形碳包覆层还能对核起到保护作用,大大减少核材料因溶剂共嵌入而造成的石墨层剥离,使负极活性材料具有较高的结构稳定性,因此负极活性材料还能具有较高的容量发挥和循环寿命。

[0050] 在一些可选的实施方式中,可以在核的80%~100%的表面覆盖无定形碳包覆层。还可选地,可以在核的90%~100%的表面覆盖无定形碳包覆层。

[0051] 无定形碳包覆层可以是有机碳源经炭化形成的。例如,有机碳源可选自高分子聚

合物,如煤沥青、石油沥青、酚醛树脂、椰壳等高分子材料。

[0052] 本发明人经深入研究发现,当本申请的负极活性材料在满足上述条件的基础上,如果还可选地满足下述参数中的一个或几个时,可以进一步改善二次电池的性能。

[0053] 在一些可选的实施方式中,负极活性材料的粒度比表面积为 $0.3\text{m}^2/\text{g} \sim 0.65\text{m}^2/\text{g}$ 。例如,负极活性材料的粒度比表面积可以为 $0.35\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.38\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.42\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.45\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.48\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.52\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.56\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.58\text{m}^2/\text{g}$ 或 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 。可选地,负极活性材料的粒度比表面积为 $0.4\text{m}^2/\text{g} \sim 0.55\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0054] 需要说明的是,本申请的负极活性材料的“粒度比表面积”与现有技术中负极活性材料的“比表面积”并不相同。目前业界的负极活性材料的比表面积多采用气体吸附BET法得到,其仅用来表征负极活性材料的物理吸附比表面积。而本申请的负极活性材料的“粒度比表面积”是采用激光衍射粒度分析法得到,其可以用来表征负极活性材料的形貌偏离球形度的程度。

[0055] 发明人通过研究发现,当负极活性材料的粒度比表面积在适当范围内时,能进一步改善负极膜层内的脱嵌离子通道,减小电荷交换阻抗,并且使负极膜层获得更为发达的孔隙,降低活性离子的液相传导阻抗;同时,能进一步降低负极极片发生脱膜、掉粉的风险,使负极极片维持良好的电子传导能力,从而进一步提升电池的快速充电性能和循环性能。进一步地,负极极片在循环过程中能保持良好的反应界面,因此能进一步提高电池的循环性能。另外,负极活性材料具有适当的粒度比表面积,还能使所制得负极极片的颗粒之间紧密堆积,提升电池的体积能量密度。

[0056] 在一些可选的实施方式中,负极活性材料中包括二次颗粒,且所述二次颗粒在负极活性材料中的数量占比 Q 满足: $Q \geq 30\%$ 。发明人进一步研究发现,当负极活性材料中包含一定含量的二次颗粒时,其可提供的脱嵌离子通道增多,可进一步改善电池的快速充电性能和循环性能。可选地, $Q \geq 50\%$ 。例如, $55\% \leq Q \leq 100\%$ 、 $65\% \leq Q \leq 95\%$ 、 $75\% \leq Q \leq 100\%$ 、或 $85\% \leq Q \leq 95\%$ 等。

[0057] 在一些可选的实施方式中,负极活性材料满足 $0.8 \leq (D_{V90} - D_{V10}) / D_{V50} \leq 1.6$ 。例如,负极活性材料的 $(D_{V90} - D_{V10}) / D_{V50}$ 可以为 0.85 、 0.9 、 0.95 、 1.0 、 1.05 、 1.1 、 1.15 、 1.2 、 1.25 、 1.3 、 1.35 、 1.4 、 1.45 或 1.5 。还可选地, $0.9 \leq (D_{V90} - D_{V10}) / D_{V50} \leq 1.4$ 。进一步可选地, $1.2 \leq (D_{V90} - D_{V10}) / D_{V50} \leq 1.38$ 。

[0058] 负极活性材料的 $(D_{V90} - D_{V10}) / D_{V50}$ (即粒度跨度)反应了负极活性材料中较大颗粒的粒径和较小颗粒的粒径偏离体积平均粒径(即 D_{V50})的程度。负极活性材料的 $(D_{V90} - D_{V10}) / D_{V50}$ 适当,能改善负极浆料和负极膜层的加工性能,其有利于使负极活性材料在负极浆料中均匀分散,并且能防止负极膜层的涂布过程中出现漏涂、涂布不均等问题。因此,负极活性材料的 $(D_{V90} - D_{V10}) / D_{V50}$ 在适当范围内,能使负极活性材料颗粒在负极膜层中具有较高的分散均匀性,由此使负极极片具有较高的活性离子和电子传输性能,这能进一步提高电池的快速充电性能。进一步地,电池的极化现象得到明显缓解,能提高电池的循环性能。

[0059] 在一些可选的实施方式中,负极活性材料的体积平均粒径 D_{V50} 满足 $8\mu\text{m} \leq D_{V50} \leq 16\mu\text{m}$ 。例如,负极活性材料的 D_{V50} 可以为 $9\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $11\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $13\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m}$ 或 $15\mu\text{m}$ 。可选地, $10\mu\text{m} \leq D_{V50} \leq 14\mu\text{m}$ 。

[0060] 负极活性材料的 D_v50 在适当范围内,能使负极活性材料具有较多的表面活性位,并且使得电子和活性离子在颗粒内部的传输路径较短,还能使采用其的负极极片具有较低的界面电阻,由此能进一步改善电池的快速充电性能。此外,负极活性材料的 D_v50 在所给范围内,还能减少电解液在负极的副反应,使电池具有较高的循环性能。

[0061] 在一些可选的实施方式中,负极活性材料的体积粒径分布 D_v10 满足 $5\mu\text{m}\leq D_v10\leq 10\mu\text{m}$ 。可选地, $6.0\mu\text{m}\leq D_v10\leq 8.0\mu\text{m}$ 。负极活性材料的 D_v10 在所给范围内,使得负极膜层中小颗粒的数量较少,能减少电解液在负极界面的副反应,从而进一步提高电池的循环性能和高温存储性能。

[0062] 在一些可选的实施方式中,负极活性材料的振实密度为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.2\text{g}/\text{cm}^3$,还可选为 $0.95\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 。负极活性材料的振实密度在所给范围内,能使负极膜层具有较高的压实密度,保证负极活性材料颗粒之间形成良好接触,从而能提高电池的快充性能和能量密度。

[0063] 在一些可选的实施方式中,负极活性材料的石墨化度为 $91.0\%\sim 96.0\%$,还可选为 $92.0\%\sim 94.5\%$,进一步可选为 $92.5\%\sim 93.5\%$ 。负极活性材料的石墨化度在所给范围内,能同时兼顾较高的粉末电导性和较大的石墨层间距,从而进一步提高电池的快速充电性能。同时,负极活性材料在充放电过程中的结构稳定性较好,能提高电池的循环性能。

[0064] 在一些可选的实施方式中,负极活性材料的克容量为 $345\text{mAh}/\text{g}\sim 360\text{mAh}/\text{g}$,还可选为 $348\text{mAh}/\text{g}\sim 355\text{mAh}/\text{g}$ 。该负极活性材料在具有较高的克容量的同时,能减小活性离子在其中的迁移路径,提高活性离子的固相扩散速率,从而使电池具有较高的能量密度和快速充电能力。另外,该负极活性材料还能具有较高的结构稳定性,其在受力(如循环膨胀力或冷压的压力等)过程中不易发生解体,且使极片中颗粒之间具有较高的内聚力,从而还使电池具有较高的循环性能。

[0065] 在本申请中,负极活性材料的粒度一致性(Uniformity)可通过激光衍射粒度分析法测定,具体可以用诸如Malvern Mastersizer 3000等激光衍射粒度分析仪直接测量得到。测试可参照GB/T 19077.1-2016。

[0066] 在本申请中,负极活性材料的粒度比表面积、 D_v10 、 D_v50 、 D_v90 均可以用本领域已知的方法进行测定。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(如Mastersizer 3000)方便地测定。

[0067] 其中, D_v10 、 D_v50 、 D_v90 的物理定义如下:

[0068] D_v10 :所述负极活性材料累计体积分布百分数达到10%时所对应的粒径;

[0069] D_v50 :所述负极活性材料累计体积分布百分数达到50%时所对应的粒径;

[0070] D_v90 :所述负极活性材料累计体积分布百分数达到90%时所对应的粒径。

[0071] 在本申请中,一次颗粒和二次颗粒均为本领域公知的含义。其中,一次颗粒是指非团聚态颗粒;二次颗粒是指由两个或两个以上一次颗粒聚集而成的团聚态的颗粒。

[0072] 二次颗粒在负极活性材料中的数量占比可采用本领域已知的方法测试。示例性测试方法如下:将负极活性材料铺设并粘于导电胶上,制成长 $\times$ 宽 $=6\text{cm}\times 1.1\text{cm}$ 的待测样品;使用扫描电子显微镜(如ZEISS Sigma 300)对颗粒形貌进行测试。测试可参考JY/T010-1996。为了确保测试结果的准确性,可在待测样品中随机选取多个(例如20个)不同区域进行扫描测试,并在一定放大倍率(例如1000倍)下,计算各区域中二次颗粒数量占总颗粒数

量的百分比,即为该区域中二次颗粒的数量占比,取多个测试区域的测试结果的平均值作为二次颗粒在负极活性材料中的数量占比。

[0073] 负极活性材料的石墨化度为本领域公知的含义,可以采用本领域已知的方法测试。例如可以使用X射线衍射仪(如Bruker D8 Discover),测试可参考JIS K 0131-1996、JB/T 4220-2011,测出 d_{002} 的大小,然后根据公式 $G = (0.344 - d_{002}) / (0.344 - 0.3354) \times 100\%$ 计算得出石墨化度,其中 d_{002} 是以纳米(nm)表示的石墨晶体结构中的层间距。在X射线衍射分析测试中可以采用铜靶作为阳极靶,以 CuK_α 射线为辐射源,射线波长 $\lambda = 1.5418\text{\AA}$,扫描 2θ 角范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率可以为 $4^\circ/\text{min}$ 。

[0074] 负极活性材料的振实密度为本领域公知的含义,可以采用本领域已知的方法测试。例如可参照标准GB/T 5162-2006,使用粉体振实密度测试仪进行测定。如采用北京钢铁研究总院的FZS4-4B型振实密度仪,测试参数如下:振动频率:250±15次/分钟,振幅:3±0.2mm,振动次数:5000次,量筒:25mL。

[0075] 负极活性材料的克容量为本领域公知的含义,可以采用本领域已知的方法测试。示例性测试方法如下:将制备的负极活性材料、导电剂炭黑(Super P)、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比91.6:1.8:6.6与溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)中混合均匀,制成浆料;将制备好的浆料涂覆于铜箔集流体上,于烘箱中干燥后备用。以金属锂片为对电极,聚乙烯(PE)薄膜作为隔离膜。将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)按体积比1:1:1混合,然后将 LiPF_6 均匀溶解在上述溶液中得到电解液,其中 LiPF_6 的浓度为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°C 下,以0.05C恒流放电至0.005V,静置10分钟,以50 μA 的电流再恒流放电至0.005V,静置10分钟,以10 μA 再恒流放电至0.005V;然后以0.1C恒流充电至2V,记录充电容量。充电容量与负极活性材料质量的比值即为所制备负极活性材料的克容量。

[0076] 接下来说明本申请提供的一种负极活性材料的制备方法,通过该制备方法能够制备得到上述的负极活性材料。

[0077] S10,提供焦原料,所述焦原料的体积平均粒径 D_{v50} 为 $6\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$,所述焦原料的挥发份含量 C_1 满足 $1\% \leq C_1 \leq 12\%$ 。

[0078] S20,对所述焦原料进行整形、分级处理,得到前驱体,所述前驱体的粒度一致性(uniformity) U_1 满足 $0.2 \leq U_1 \leq 0.5$ 。

[0079] S30,对所述前驱体进行造粒,所述造粒过程加入的粘结剂用量为 C_2 ,所述 C_1 、所述 C_2 及所述 U_1 满足 $21\% \leq (C_1 + C_2) / U_1 \times 100\% \leq 50\%$ 。

[0080] S40,对造粒产物进行石墨化处理,得到人造石墨,所述人造石墨的粒度一致性(uniformity) U_2 满足 $0.22 \leq U_2 \leq 0.48$ 。

[0081] S50,采用有机碳源对所述人造石墨进行包覆,经热处理,以在所述人造石墨的至少一部分表面形成无定形碳包覆层,得到负极活性材料,所述包覆过程加入的有机碳源用量 C_3 与所述 C_1 、所述 C_2 及所述 U_2 之间满足 $20\% \leq (C_1 + C_2 + C_3) / U_2 \times 100\% \leq 55\%$,且 $1.5\% \leq C_3 \times \text{残炭率} \leq 2.5\%$ 。

[0082] 在上述制备方法中,在步骤S10,所述焦原料可直接商购获得,或者将焦材料破碎获得。在一些实施方式中,将焦材料破碎处理,得到焦原料。破碎后所得焦原料的形貌可包括块状、球状和类球状中的一种或几种。

[0083] 通过破碎使所得焦原料的 D_v50 为 $6\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$,可选地,破碎后所得焦原料的 D_v50 为 $7\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。焦原料的 D_v50 在适当范围内,能改善后续的造粒工序,使所得负极活性材料具有适当的粒度比表面积、二次颗粒数量占比和 D_v50 。

[0084] 在步骤S10,焦原料的挥发份含量 C_1 满足 $1\% \leq C_1 \leq 12\%$ 。例如,焦原料的挥发份含量 C_1 可以为2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%或11%。焦原料的挥发分含量适当,能使制备的人造石墨具有较高的结构强度,有利于提高负极活性材料的循环稳定性。可选地, $5\% \leq C_1 \leq 9\%$ 。

[0085] 焦原料的挥发分含量可以采用本领域已知的方法测试。例如参照SH/T 0026-1990进行测定。

[0086] 在一些实施方式中,所述焦原料包括石油系非针状焦、石油系针状焦、煤系非针状焦和煤系针状焦中的一种或几种。

[0087] 可选地,所述焦原料选自石油系非针状焦(如石油煅后焦、石油生焦等)和石油系针状焦中的一种或几种。还可选地,所述焦原料包括石油生焦。采用适当的焦原料能使所制备的负极活性材料具有较高的快速传输活性离子的能力和结构稳定性,这有利于提高电池的快速充电性能和循环性能。

[0088] 可以使用本领域已知的设备和方法对焦原料进行破碎,例如气流磨、机械磨或辊压磨。破碎过程常常会产生较多的过小颗粒,有时还会存在过大颗粒,因而在破碎后可根据需求进行分级处理,以除去破碎后粉体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原料,以便于后续的整形和造粒工艺。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。

[0089] 在步骤S20,通过整形以便将焦原料颗粒的棱角打磨。整形程度越大,颗粒越接近球形,这样能增加负极活性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,使所得负极活性材料中的二次颗粒具有较高的结构稳定性。

[0090] 步骤S20中可以采用本领域已知的设备和方法对焦原料进行整形处理,例如整形机或其他整形设备。

[0091] 对焦原料整形处理之后,进一步对焦原料进行分级处理,得到 $0.2 \leq U_1 \leq 0.5$ 的前驱体。通过分级处理以调控前驱体的粒度一致性(uniformity)在适当范围内,以便使所得负极活性材料的粒度一致性(uniformity)在所需范围内。可选地, $0.25 \leq U_1 \leq 0.45$ 。还可选地, $0.3 \leq U_1 \leq 0.45$ 。

[0092] 在步骤S20中可以采用本领域已知的设备和方法进行分级处理,例如分级筛、重力分级机、离心分级机等。

[0093] 在步骤S30,通过对步骤S20处理后的前驱体进行造粒,以便获得二次颗粒。在步骤S30的造粒过程加入的粘结剂用量 C_2 与焦原料的挥发份含量 C_1 、以及前驱体的 U_1 之间满足 $21\% \leq (C_1 + C_2) / U_1 \times 100\% \leq 50\%$,可选地, $30\% \leq (C_1 + C_2) / U_1 \times 100\% \leq 40\%$,还可选地, $31\% \leq (C_1 + C_2) / U_1 \times 100\% \leq 35\%$ 。这样能使人造石墨具有较好的二次颗粒程度(即二次颗粒中一次颗粒的粒径与该二次颗粒的粒径之比),提高负极活性材料的脱嵌离子性能的同时,使其具有较高的结构稳定性。并且,负极活性材料的克容量也得到提升。

[0094] 所述造粒过程加入的粘结剂用量 C_2 是所述造粒过程加入的粘结剂的重量占前驱体总重量的百分比。造粒过程在加入或不加入粘结剂的条件下进行,即 $C_2 \geq 0$ 。进一步地,

$0\% \leq C_2 \leq 16\%$ 。更进一步地, $2\% \leq C_2 \leq 10\%$ 。

[0095] 在一些实施方式中,在步骤S30,所述粘结剂可选地选自沥青。

[0096] 在步骤S30可采用本领域已知的设备进行造粒,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。

[0097] 进一步地,通过调控上述工艺条件还能使造粒所得产物的体积平均粒径 D_{V50} 在所需范围内,还可选地使造粒所得产物的 D_{V10} 、 D_{V50} 和 D_{V90} 均在所需范围内。

[0098] 通过调控步骤S10和/或步骤S30的粒度,能使最终制备得到的负极活性材料的 D_{V50} 、 D_{V10} 和/或 $(D_{V90}-D_{V10})/D_{V50}$ 在所需范围内。

[0099] 在步骤S40,对步骤S30得到的造粒产物在 $2800^{\circ}\text{C} \sim 3200^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行石墨化处理,以获得具有适当的石墨化度的人造石墨。在一些实施方式中,步骤S40进行石墨化处理的温度可选为 $2900^{\circ}\text{C} \sim 3100^{\circ}\text{C}$ 。当将石墨化度控制在所给范围内时,人造石墨具有较高的克容量,同时在脱嵌离子过程中的晶格膨胀较低。

[0100] 在步骤S40可以采用本领域已知的设备进行石墨化,例如石墨化炉,进一步地例如艾奇逊石墨化炉。在石墨化处理结束后,可以通过筛分除去造粒产物在高温石墨化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材料加工性能,如浆料的稳定性、涂布性能等。

[0101] 步骤S40所得人造石墨的粒度一致性(uniformity) U_2 可选地满足 $0.22 \leq U_2 \leq 0.48$;还可选地, $0.26 \leq U_2 \leq 0.43$;进一步可选地, $0.3 \leq U_2 \leq 0.4$ 。步骤S40所得人造石墨的粒度一致性(uniformity)在适当范围内,有利于使最终所得的负极活性材料的粒度一致性(uniformity)在所需范围内。

[0102] 在一些实施方式中,在步骤S50:将步骤S40所得的人造石墨与有机碳源混合,使有机碳源包覆在人造石墨的至少一部分表面;然后在 $700^{\circ}\text{C} \sim 1800^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热处理,使有机碳源碳化,在人造石墨的至少一部分表面形成无定形碳包覆层,得到负极活性材料。可选地,加热处理的温度为 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 。

[0103] 包覆过程加入的有机碳源用量 C_3 与焦原料的挥发份含量 C_1 、造粒过程加入的粘结剂用量 C_2 以及人造石墨的 U_2 之间满足 $20\% \leq (C_1+C_2+C_3)/U_2 \times 100\% \leq 55\%$ 。且有机碳源满足 $1.5\% \leq C_3 \times \text{残炭率} \leq 2.5\%$ 。有机碳源用量 C_3 是所述包覆过程加入的有机碳源的重量占人造石墨的总重量的百分比。残炭率是有机碳源的残炭率,可采用LP-5731煤沥青结焦值测试仪进行测定,测试可参考GB/T268《石油产品残炭测定法》、GB/T8727-2008《煤沥青类产品结焦值的测定方法》。

[0104] 包覆过程加入有机碳源的量满足上述关系,能改善负极活性材料颗粒的造粒程度,从而有利于使负极活性材料的粒度一致性(uniformity),以及粒度比表面积和二次颗粒数量占比在前文所述的范围内。此外,有机碳源用量在所述范围内,包覆层在负极活性材料中具有适当的占比,能使负极活性材料兼顾较好的动力学性能和较长的循环寿命。可选地, $30\% \leq (C_1+C_2+C_3)/U_2 \times 100\% \leq 48\%$, 且 $1.8\% \leq C_3 \times \text{残炭率} \leq 2.4\%$ 。进一步可选地, $40\% \leq (C_1+C_2+C_3)/U_2 \times 100\% \leq 48\%$ 。

[0105] 可选地, $2\% \leq C_3 \leq 8\%$ 。例如, C_3 可以为3%、4%、5%、6%或7%。

[0106] 在一些实施方式中,有机碳源可以选自煤沥青、石油沥青、酚醛树脂、椰壳等中的

一种或几种,可选为煤沥青。

[0107] 二次电池

[0108] 本申请第二方面的实施方式提供一种二次电池。所述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所述的负极活性材料。

[0109] 本申请的二次电池由于采用了本申请第一方面的负极活性材料,因此其能同时兼顾较高的能量密度、快速充电性能、循环性能和高温存储性能。

[0110] 二次电池还包括正极极片和电解质。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。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。

[0111] [负极极片]

[0112] 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,所述负极膜层包括本申请第一方面所述的负极活性材料。

[0113] 作为示例,负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面,负极膜层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

[0114] 本申请的二次电池中,所述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如,可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料(铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯PP、聚对苯二甲酸乙二醇酯PET、聚对苯二甲酸丁二醇酯PBT、聚苯乙烯PS、聚乙烯PE及其共聚物等的基材)上而形成。

[0115] 本申请的二次电池中,所述负极膜层通常包含负极活性材料以及可选的粘结剂、可选的导电剂和其他可选助剂,通常是由负极浆料涂布干燥而成的。负极浆料涂通常是将负极活性材料以及可选的导电剂和粘结剂等分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是N-甲基吡咯烷酮(NMP)或去离子水。

[0116] 作为示例,导电剂可包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中一种或几种。

[0117] 作为示例,粘结剂可包括丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸钠(PAAS)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醇(PVA)、海藻酸钠(SA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)及羧甲基壳聚糖(CMCS)中的一种或几种。

[0118] 其他可选助剂例如是增稠剂(如羧甲基纤维素钠CMC-Na)等。

[0119] 本申请的二次电池中,所述负极膜层除了包括本申请第一方面所述的负极活性材料外,还可选地包括一定量的其它常用负极活性材料,例如,其它人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂中的一种或几种。所述硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮复合物、硅合金中的一种或几种。所述锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物、锡合金中的一种或几种。

[0120] 本发明人经深入研究还发现,当本申请所述二次电池的负极极片在满足上述设计条件的基础上,若还可选地满足下述设计条件中的一个或几个,可以进一步改善二次电池的性能。

[0121] 在一些可选的实施方式中,负极膜层的孔隙率为20%~50%。例如,负极膜层的孔隙率可以为20%、23%、28%、30%、35%、38%或42%。可选地,负极膜层的孔隙率为25%~

40%。

[0122] 负极膜层的孔隙率在上述范围内,能使其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,使得电池的重量较低,从而有利于使电池具有较高的重量能量密度。

[0123] 在一些可选的实施方式中,负极膜层的压实密度为 $1.45\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.7\text{g}/\text{cm}^3$,还可选为 $1.55\text{g}/\text{cm}^3 \sim 1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。负极膜层的压实密度在所给范围内,能使负极极片在具有较高的可逆容量的同时,还具有良好的低循环膨胀性能和动力学性能,从而进一步改善电池的能量密度、快速充电性能和循环性能。

[0124] 在一些可选的实施方式中,负极膜层的面密度为 $75\text{g}/\text{m}^2 \sim 130\text{g}/\text{m}^2$,还可选为 $90\text{g}/\text{m}^2 \sim 110\text{g}/\text{m}^2$ 。负极膜层的面密度在所给范围内,能使负极极片在具有较高的可逆容量的同时,还具有较低的传输活性离子和电子的阻抗,从而进一步改善电池的能量密度、快速充电性能和循环性能。

[0125] 本文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数据范围,即认为落入本申请的保护范围内。

[0126] 另外,本申请的二次电池中,负极极片并不排除除了负极膜层之外的其他附加功能层。例如在某些实施方式中,本申请所述的负极极片还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。

[0127] 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片),冲切成直径为14mm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 $= (V_1 - V_2) / V_1 \times 100\%$ 。可取多片(如30片)极片样品进行测试,结果取平均值,可提高测试结果的准确性。

[0128] 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片),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片擦拭掉,称量负极集流体的重量,记录为 M_0 ,负极膜片面密度 $= (\text{负极极片的重量 } M_1 - \text{负极集流体的重量 } M_0) / S_1$ 。

[0129] 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。负极膜片的压实密度 $= \text{负极膜片的面密度} / \text{负极膜片的厚度}$ 。

[0130] 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。

[0131] [正极极片]

[0132] 正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层,所述正极膜层包括正极活性材料。

[0133] 作为示例,正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面,正极膜层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

[0134] 本申请的二次电池中,所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如,可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料(铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯PP、聚对苯二甲酸乙二醇酯PET、聚对苯二甲酸丁二醇酯PBT、聚苯乙烯PS、聚乙烯PE及其共聚物等的基材)上而形成。

[0135] 本申请的二次电池中,所述正极活性材料可采用本领域公知的用于二次电池的正极活性材料。例如,正极活性材料可包括橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物中的一种或几种等中的一种或几种。但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。这些正极活性材料可以仅单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。其中,锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物(如 LiCoO_2)、锂镍氧化物(如 LiNiO_2)、锂锰氧化物(如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4)、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物(如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM333)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ (NCM211)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811))、锂镍钴铝氧化物(如 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)及其改性化合物等中的一种或几种。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(如 LiFePO_4 (LFP))、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂(如 LiMnPO_4)、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的一种或几种。

[0136] 在一些可选的实施方式中,为了进一步提高电池的能量密度,正极活性材料包括式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,

[0137] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_e\text{A}_f$ 式1,

[0138] 所述式1中, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.5 \leq b < 1$, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $1 \leq e \leq 2$, $0 \leq f \leq 1$; M选自Mn、Al、Zr、Zn、Cu、Cr、Mg、Fe、V、Ti及B中的一种或几种,可选为Mn和Al中的一种或几种; A选自N、F、S及Cl中的一种或几种,可选为F。

[0139] 上述改性化合物可以是对正极活性材料进行掺杂改性和/或表面包覆改性。

[0140] 在一些实施方式中,正极膜层还可选地包括粘结剂。对粘结剂的种类不做具体限制,本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。作为示例,用于正极膜层的粘结剂可以包括聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的一种或几种。

[0141] 在一些实施方式中,正极膜层还可选地包括导电剂。对导电剂的种类不做具体限制,本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。作为示例,用于正极膜层的导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或几种。

[0142] 可按照本领域已知的方法制备正极极片。作为示例,可以将正极活性材料、导电剂和粘结剂分散于溶剂(例如N-甲基吡咯烷酮,简称NMP)中,形成均匀的正极浆料;将正极浆料涂覆在正极集流体上,经烘干、冷压等工序后,得到正极极片。

[0143] [电解质]

[0144] 电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有具体的限制,可根据需求进行选择。例如,电解质可以选自固态电解质及液态电解质(即电解液)中的至少一种。

[0145] 在一些实施方式中,所述电解质采用电解液。所述电解液包括电解质盐和溶剂。

[0146] 在一些实施方式中,电解质盐可选自 LiPF_6 (六氟磷酸锂)、 LiBF_4 (四氟硼酸锂)、 LiClO_4 (高氯酸锂)、 LiAsF_6 (六氟砷酸锂)、 LiFSI (双氟磺酰亚胺锂)、 LiTFSI (双三氟甲磺酰亚胺锂)、 LiTFS (三氟甲磺酸锂)、 LiDFOB (二氟草酸硼酸锂)、 LiBOB (二草酸硼酸锂)、 LiPO_2F_2 (二氟磷酸锂)、 LiDFOP (二氟二草酸磷酸锂)及 LiTFOP (四氟草酸磷酸锂)中的一种或几种。

[0147] 在一些实施方式中,溶剂可选自碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸亚丁酯(BC)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、乙酸乙酯(EA)、乙酸丙酯(PA)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、丁酸甲酯(MB)、丁酸乙酯(EB)、1,4-丁内酯(GBL)、环丁砜(SF)、二甲砜(MSM)、甲乙砜(EMS)及二乙砜(ESE)中的一种或几种。

[0148] 在一些实施方式中,所述电解液中还可选地包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂,也可以包括正极成膜添加剂,还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂,例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温性能的添加剂、改善电池低温性能的添加剂等。

[0149] [隔离膜]

[0150] 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,隔离膜的材质可包括玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的一种或几种。隔离膜可以是单层薄膜,也可以是多层复合薄膜。隔离膜为多层复合薄膜时,各层的材料可以相同或不同。

[0151] 在一些实施方式中,正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

[0152] 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。

[0153] 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。

[0154] 本申请对二次电池的形状没有特别的限制,其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。如图1是作为一个示例的方形结构的二次电池5。

[0155] 在一些实施方式中,参照图2,外包装可包括壳体51和盖板53。其中,壳体51可包括底板和连接于底板上的侧板,底板和侧板围合形成容纳腔。壳体51具有与容纳腔连通的开口,盖板53能够盖设于所述开口,以封闭所述容纳腔。

[0156] 电极组件52封装于所述容纳腔。电解质可采用电解液,电解液浸润于电极组件52

中。二次电池5所含电极组件52的数量可以为一个或几个,可根据需求来调节。

[0157] 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。

[0158] 图3是作为一个示例的电池模块4。参照图3,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。

[0159] 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。

[0160] 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。

[0161] 图4和图5是作为一个示例的电池包1。参照图4和图5,在电池包1中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块4。电池箱包括上箱体2和下箱体3,上箱体2能够盖设于下箱体3,并形成用于容纳电池模块4的封闭空间。多个电池模块4可以按照任意的方式排布于电池箱中。

[0162] 装置

[0163] 本申请的第三方面提供一种装置,所述装置包括本申请第二方面的二次电池。所述二次电池可以用作所述装置的电源,也可以用作所述装置的能量存储单元。所述装置可以但不限于移动设备(例如手机、笔记本电脑等)、电动车辆(例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等)、电气列车、船舶及卫星、储能系统等。

[0164] 所述装置可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

[0165] 图6是作为一个示例的装置。该装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求,可以采用电池包或电池模块。

[0166] 作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化,可以采用二次电池作为电源。

[0167] 实施例

[0168] 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。

[0169] 一、电池的制备

[0170] 实施例1

[0171] 负极活性材料的制备

[0172] 1) 原料破碎:使用机械磨或辊压磨对石油生焦进行破碎。该焦原料中的挥发分含量 C_1 为7%。破碎后进行分级处理,以调控所得焦原料的粒径分布。所述焦原料的 $D_{v50}=7.5\mu\text{m}$ 。

[0173] 2) 整形和分级:使用整形机对步骤1)所得焦原料进行整形,之后进行分级处理,得

到 $U_1=0.24$ 的前驱体。

[0174] 3) 造粒:将步骤2)所得前驱体与粘结剂混合,使用造粒机对前驱体进行造粒。其中,造粒过程加入的粘结剂用量 $C_2=2.5\%$ 。

[0175] 4) 石墨化:将步骤3)所得造粒产物加入石墨化炉中,在 3000°C 下进行石墨化处理,得到人造石墨。其中人造石墨的 $U_2=0.26$ 。

[0176] 5) 包覆:将步骤4)所得人造石墨与有机碳源煤沥青混合,在 1100°C 下热处理,得到负极活性材料。其中包覆过程加入的有机碳源用量 $C_3=2.3\%$ 且 $C_3\times\text{残炭率}=1.56\%$ 。

[0177] 负极极片的制备

[0178] 将上述制备的负极活性材料、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(SuperP)以96.2:1.8:1.2:0.8的重量比在适量的去离子水中充分搅拌混合,使其形成均匀的负极浆料;将负极浆料涂覆于负极集流体铜箔的表面上,经干燥、冷压、分条、裁切,得到负极极片。所述负极极片的压实密度为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$,面密度为 $110.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0179] 正极极片的制备

[0180] 将锂镍钴锰三元活性物质 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)、导电剂炭黑(Super P)、粘结剂PVDF按重量比94:3:3在适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)中充分搅拌混合均匀,使其形成均匀的正极浆料;将正极浆料涂覆于正极集流体铝箔的表面上,经烘干、冷压、分条、裁切,得到正极极片。所述正极极片的压实密度为 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$,面密度为 $174.1\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0181] 隔离膜

[0182] 选用PE薄膜作为隔离膜。

[0183] 电解液的制备

[0184] 将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)按照体积比1:1:1混合,接着将充分干燥的锂盐 LiPF_6 均匀溶解在上述溶液中得到电解液,其中 LiPF_6 的浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$ 。

[0185] 二次电池的制备

[0186] 将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好,并在隔离膜和负极极片之间增加参比电极(其中参比电极用于电池样品后续的性能检测,可选择锂片、锂金属丝等,且参比电极应通过隔离膜隔开,防止和正、负极极片任意一侧接触);经卷绕后得到电极组件;将电极组件装入外包装中,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。

[0187] 实施例2~20和对比例1~6与实施例1的制备方法相似,但是调整了负极极片的组成和产品参数,不同的产品参数详见表1至表2。

[0188] 二、电池性能测试

[0189] (1) 快速充电性能测试

[0190] 25°C 下,将实施例和对比例制备得到的二次电池以1C(即1h内完全放掉理论容量的电流值)恒流充电至4.3V,之后恒压充电至电流为0.05C,静置5min,再以1C恒流放电至2.8V,记录其实际容量为 C_0 。

[0191] 然后将电池依次以 $0.5C_0$ 、 $1C_0$ 、 $1.5C_0$ 、 $2C_0$ 、 $2.5C_0$ 、 $3C_0$ 、 $3.5C_0$ 、 $4C_0$ 、 $4.5C_0$ 恒流充电至4.3V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 $1C_0$ 放电至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 $C_{20\%SOC}$ 、 $C_{30\%SOC}$ 、 $C_{40\%SOC}$ 、 $C_{50\%SOC}$ 、 $C_{60\%SOC}$ 、 $C_{70\%SOC}$ 、 $C_{80\%SOC}$,根据公式 $(60/C_{20\%SOC}+60/C_{30\%SOC}+60/C_{40\%SOC}+60/C_{50\%SOC}+60/C_{60\%SOC}+60/C_{70\%SOC}+60/C_{80\%SOC}) \times 10\%$ 计算得到该电池从10% SOC充电至80% SOC的充电时间T(min)。该时间越短,则代表电池的快速充电性能越优秀。

[0192] (2) 循环性能测试

[0193] 25℃下,将实施例和对比例制备得到的二次电池以1C恒流充电至4.3V,之后恒压充电至电流为0.05C,静置5min,再以1C恒流放电至2.8V,记录其初始容量为 C_0 。然后按照前述过程进行充放电循环,记录每次循环的放电容量 C_n ,直至循环容量保持率($C_n/C_0 \times 100\%$)为80%,记录循环圈数。

[0194] (3) 存储性能测试

[0195] 25℃下,将实施例和对比例制备得到的二次电池以1.0C恒流放电至2.8V;然后以1.0C恒流充电至4.3V,继续恒压充电至电流为0.05C,此时电池为满充状态,即100% SOC。将满充的电池静置5min后,以1.0C恒流放电至2.8V,此时的放电容量为电池1C/1C下的实际容量,记为 C_0 。

[0196] 然后在25℃下,将电池以1 C_0 恒流充电至4.3V,继续恒压充电至电流为0.05C,此时电池为满充状态。将满充状态的电池置于60℃的环境下存储。每隔30天将电池取出,在25℃先将电池以1 C_0 恒流放电至2.8V,然后以1 C_0 恒流充电至4.3V,继续恒压充电至电流为0.05C,静置5min后,以1.0C恒流放电至2.8V,此时的放电容量即为一个存储周期后的可逆容量,记为 C_n ;此存储周期的容量保持率为 $C_n/C_0 \times 100\%$ 。重复存储测试流程,直至容量保持率为80%停止测试,记录此时的存储时间(天)。

[0197] 需说明的是,每次将电池取出测试完容量后,均需将电池以1 C_0 充电至4.3V,之后恒压充电至电流为0.05C,使电池为满充状态,然后置于60℃下存储。

[0198]

表 1

序号	制备参数								负极活性材料		电池性能		
	焦原料	焦原料的挥发份含量C ₁	前驱体的粒度一致性U ₁	造粒过程粘结剂用量C ₂	A1	人造石墨粒度一致性U ₂	包覆过程有机碳源用量C ₃	C ₃ ×残炭率	A2	粒度一致性Uniformity	快速充电性能(min)	循环性能(圈)	存储性能(天)
实施例 1	石油生焦	7.0%	0.24	2.5%	39.6%	0.26	2.3%	1.56%	46.3%	0.27	21.5	1981	600
实施例 2	石油生焦	7.0%	0.38	6.0%	34.2%	0.33	2.6%	1.77%	47.3%	0.31	18.5	2530	690
实施例 3	石油生焦	7.0%	0.44	6.3%	30.2%	0.40	3.0%	2.04%	40.8%	0.38	19.3	2332	780
实施例 4	石油生焦	7.0%	0.49	8.0%	30.6%	0.46	3.5%	2.38%	40.2%	0.43	20.2	2005	660
实施例 5	石油生焦	7.0%	0.44	2.5%	21.6%	0.43	3.0%	2.04%	29.1%	0.40	20.6	1830	840
实施例 6	石油生焦	7.0%	0.44	2.5%	21.6%	0.43	3.5%	2.38%	30.2%	0.38	18.5	2065	690
实施例 7	石油生焦	5.0%	0.40	8.0%	32.5%	0.35	2.6%	1.77%	44.6%	0.33	19.3	2331	690
实施例 8	石油生焦	7.0%	0.38	6.0%	34.2%	0.33	2.5%	1.70%	47.0%	0.32	21	2469	630
实施例 9	石油生焦	9.0%	0.41	6.0%	36.6%	0.37	2.2%	1.50%	46.5%	0.35	20.9	2346	570
实施例 10	石油生焦	12.0%	0.34	2.6%	42.9%	0.31	2.2%	1.50%	54.2%	0.30	20.6	2178	600
实施例 11	石油针状焦	7.0%	0.36	6.0%	36.1%	0.33	2.6%	1.77%	47.3%	0.31	22.9	2201	750
实施例 12	石油针状焦+石油生焦	10.0%	0.38	5.0%	39.5%	0.34	2.6%	1.77%	51.8%	0.31	21.2	2324	720
实施例 13	石油煅后焦	1.0%	0.44	13.0%	31.8%	0.40	2.6%	1.77%	41.5%	0.37	19.3	2198	750
对比例 1	石油生焦	7.0%	0.18	1.0%	44.4%	0.23	1.0%	0.68%	39.1%	0.24	24.6	801	570
对比例 2	石油生焦	7.0%	0.53	9.0%	30.2%	0.48	3.5%	2.38%	40.6%	0.46	23.9	915	540
对比例 3	石油生焦	7.0%	0.24	8.0%	62.5%	0.51	2.3%	1.56%	33.9%	0.46	25.3	672	300
对比例 4	石油生焦	7.0%	0.49	2.5%	19.4%	0.48	3.5%	2.38%	27.1%	0.47	26.1	540	630
对比例 5	石油生焦	7.0%	0.24	1.0%	33.3%	0.26	7.0%	4.76%	57.7%	0.48	24.3	616	210
对比例 6	石油生焦	7.0%	0.49	9.0%	32.7%	0.46	1.8%	1.22%	38.7%	0.46	25.6	470	690

[0199]

表 2

序号	制备参数								负极活性材料		电池性能			
	焦原料	焦原料的挥发份含量 C ₁	前驱体的粒度一致性 U ₁	造粒过程粘结剂用量 C ₂	A1	人造石墨粒度一致性 U ₂	包覆过程有机碳源用量 C ₃	C ₃ ×残炭率	A2	粒度一致性 Uniformity	粒度比表面积 (m ² /g)	快速充电性能 (min)	循环性能 (圈)	存储性能 (天)
实施例 14	石油生焦	7.0%	0.55	6.2%	24.0%	0.36	3.3%	2.24%	45.8%	0.34	0.68	21.5	2145	630
实施例 15	石油生焦	7.0%	0.48	5.7%	26.5%	0.35	2.8%	1.90%	44.3%	0.34	0.62	20.7	2217	690
实施例 16	石油生焦	7.0%	0.43	4.3%	26.3%	0.35	3.2%	2.2%	41.4%	0.34	0.51	18.9	2401	690
实施例 17	石油生焦	7.0%	0.35	4.6%	33.1%	0.33	2.9%	2.0%	43.9%	0.34	0.46	18.7	2524	720
实施例 18	石油生焦	7.0%	0.33	2.2%	27.9%	0.35	3.3%	2.2%	35.7%	0.34	0.42	19.5	2430	660
实施例 19	石油生焦	7.0%	0.24	2.1%	37.9%	0.30	2.9%	1.97%	40.0%	0.34	0.37	20.5	2268	660
实施例 20	石油生焦	7.0%	0.16	0.8%	48.8%	0.26	2.1%	1.43%	38.1%	0.34	0.22	21.7	2196	600

表 1 和表 2 中， $A1 = (C_1 + C_2) / U_1 \times 100\%$ ； $A2 = (C_1 + C_2 + C_3) / U_2 \times 100\%$ 。

[0200] 由实施例1～13和对比例1～6的比较可以看出,本申请实施例的负极活性材料包括核和覆盖在所述核表面的包覆层,所述核包括人造石墨,所述包覆层包括无定形碳,且将

负极活性材料的粒度一致性 (Uniformity) 控制在特定范围内,使得采用其的二次电池在具有较高的能量密度的前提下,获得较高的快速充电性能、较长的循环寿命和良好的高温存储性能。

[0201] 对比例1~6不满足负极活性材料的粒度一致性 (Uniformity) 在特定范围内,二次电池的快速充电性能和循环性能均较差,甚至还会降低了二次电池的存储性能。

[0202] 由实施例14~20的结果可以看出,若负极活性材料的粒度比表面积在适当范围内,能进一步改善电池的快速充电性能、循环寿命和高温存储性能。

[0203] 以上所述,仅为本申请的具体实施方式,但本申请的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内,可轻易想到各种等效的修改或替换,这些修改或替换都应涵盖在本申请的保护范围之内。因此,本申请的保护范围应以权利要求的保护范围为准。

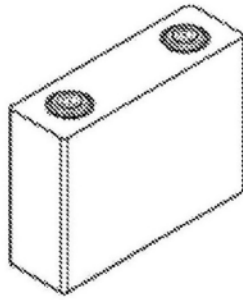
5

图1

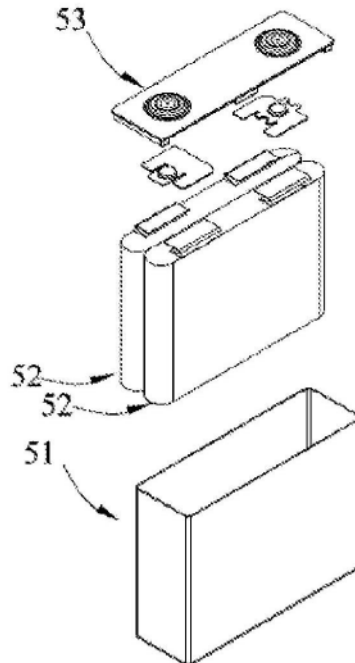
5

图2

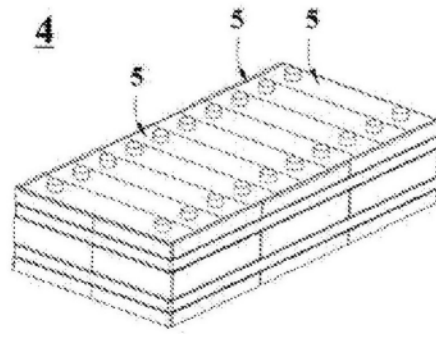


图3

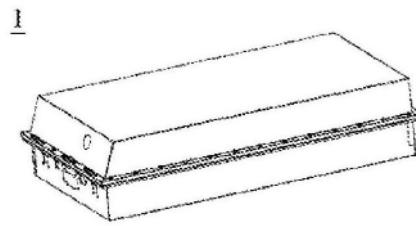


图4

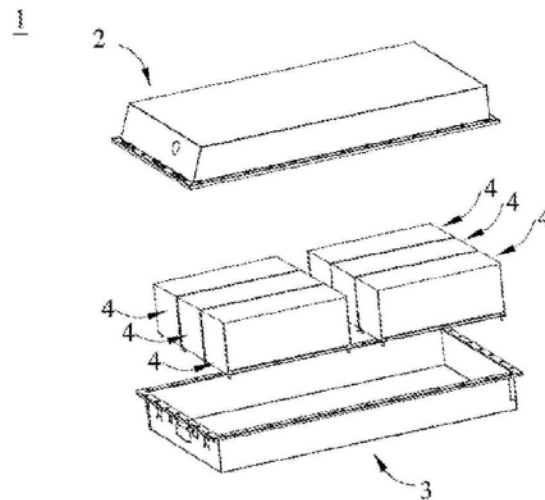


图5

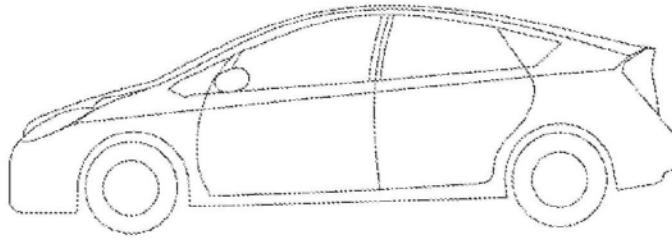


图6

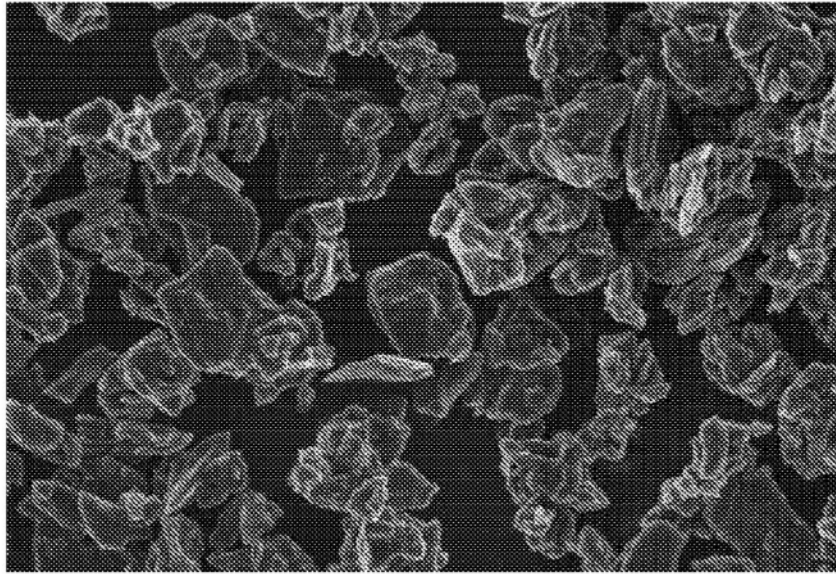


图7