



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117916903 A

(43) 申请公布日 2024.04.19

(21) 申请号 202280058223.6

H01M 4/133 (2006.01)

(22) 申请日 2022.09.30

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2022/123059 2022.09.30

(71) 申请人 宁德新能源科技有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇  
新港路1号

(72) 发明人 严怡 董佳丽 谢远森

(74) 专利代理机构 北京市竞天公诚律师事务所

11770

专利代理师 王康名 陈伟

(51) Int. Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

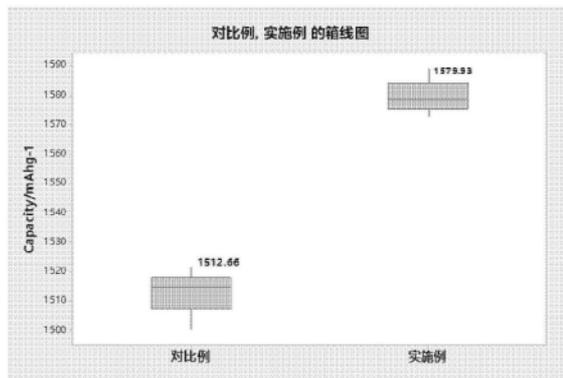
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

负极材料、二次电池和电子装置

(57) 摘要

提供一种负极材料,其包括碳基材料,其中,通过氮气吸附脱附测试,该负极材料满足: $0.004\text{cm}^3/\text{g} \leq S \leq 0.030\text{cm}^3/\text{g}$ ,S为负极材料中孔径为3nm至35nm的孔的吸附体积,且使用以锂作为负极、以该负极材料作为正极的扣式电池进行充放电测试,扣式电池放电至-5mV时,负极材料的克容量为Cap.A,扣式电池放电至5mV时,负极材料的克容量为Cap.B,其中, $10\text{mAh}/\text{g} \leq \text{Cap.A} - \text{Cap.B} \leq 20\text{mAh}/\text{g}$ 。本申请的负极材料的具有高的克容量,进而能够有效提升包括该负极材料的二次电池的能量密度。



1. 一种负极材料,其包括碳基材料,其中,通过氮气吸附脱附测试,所述负极材料满足: $0.004\text{cm}^3/\text{g} \leq S \leq 0.030\text{cm}^3/\text{g}$ ,S为所述负极材料中孔径为3nm至35nm的孔的吸附体积;

且使用以锂作为负极、以所述负极材料作为正极的扣式电池进行充放电测试,所述扣式电池放电至-5mV时,所述负极材料的克容量为Cap.A,所述扣式电池放电至5mV时,所述负极材料的克容量为Cap.B,其中, $10\text{mAh}/\text{g} \leq \text{Cap.A} - \text{Cap.B} \leq 20\text{mAh}/\text{g}$ 。

2. 根据权利要求1所述的负极材料,其中, $0.006\text{cm}^3/\text{g} \leq S \leq 0.025\text{cm}^3/\text{g}$ ;和/或 $14\text{mAh}/\text{g} \leq \text{Cap.A} - \text{Cap.B} \leq 18\text{mAh}/\text{g}$ 。

3. 根据权利要求1所述的负极材料,其中,通过拉曼测试,所述负极材料满足: $0.2 \leq I_d/I_g \leq 0.5$ ,其中, $I_d$ 为拉曼光谱中 $1350\text{cm}^{-1}$ 峰的强度, $I_g$ 为拉曼光谱中 $1580\text{cm}^{-1}$ 处峰的强度;和/或

通过X射线衍射法测试,负极材料沿a轴方向的平均堆积厚度为 $L_a$ , $100\text{nm} \leq L_a \leq 140\text{nm}$ 。

4. 根据权利要求3所述的负极材料,其中, $0.3 \leq I_d/I_g \leq 0.5$ ;和/或 $110\text{nm} \leq L_a \leq 140\text{nm}$ 。

5. 根据权利要求1所述的负极材料,其中,所述负极材料满足如下条件(i)至(iv)中的至少一者:

(i) 所述负极材料的比表面积为 $2\text{cm}^2/\text{g}$ 至 $15\text{cm}^2/\text{g}$ ;

(ii) 所述负极材料的5t粉末压实密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ ;

(iii) 所述负极材料的 $D_{v50}$ 满足: $5\mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 26\mu\text{m}$ ;

(iv) 通过X射线衍射法测试,所述负极材料的004晶面衍射峰面积C004与110晶面衍射峰面积C110的比值满足 $1 \leq C004/C110 \leq 5$ 。

6. 根据权利要求5所述的负极材料,其中,所述负极材料满足如下条件(v)至(viii)中的至少一者:

(v) 所述负极材料的比表面积为 $4\text{cm}^2/\text{g}$ 至 $10\text{cm}^2/\text{g}$ ;

(vi) 所述负极材料的5t粉末压实密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ ;

(vii)  $10\mu\text{m} \leq D_{v50} \leq 20\mu\text{m}$ ;

(viii)  $1 \leq C004/C110 \leq 3$ 。

7. 根据权利要求1所述的负极材料,其中,所述碳基材料的制备原材料包括天然石墨和/或人造石墨。

8. 根据权利要求1所述的负极材料,其中,所述碳基材料的制备方法包括:将石墨材料进行石墨复合材料制备、球形化处理、包覆处理和碳化处理,其中,制备所述石墨材料的原料选自天然石墨或人造石墨材料中的至少一种。

9. 一种二次电池,其包括负极,所述负极包括负极集流体和设置在所述负极集流体的至少一个表面上的负极活性材料层,其中所述负极活性材料层包括权利要求1-8中任一项所述的负极材料。

10. 一种电子装置,包括权利要求9所述的二次电池。

## 负极材料、二次电池和电子装置

### 技术领域

[0001] 本申请涉及储能领域,具体涉及一种负极材料、二次电池和电子装置。

### 背景技术

[0002] 随着电化学装置如锂离子电池成为广泛应用的能源系统,其快速充放电应用已成为一个重要的研究方向。因此,开发具有优越充放电性能的能源系统其在交通工具、电网、风能和太阳能系统中的大规模应用至关重要。

[0003] 但快速充放电会带来一些问题。如在大倍率充放电时,由于电池本身内阻的存在,导致在充放电过程中温度快速上升,对其循环和安全性能带来巨大的损害。现有技术改善电池阻抗主要是通过降低极片的涂布厚度及减小负极活性材料的粒度,但这种方式会明显的降低电池的能量密度,降低电芯的续航能力,且成本高。因此,开发内阻低且能量密度高的负极材料十分必要。

### 发明内容

[0004] 鉴于现有技术存在的上述问题,本申请提供一种负极材料及包括该负极材料的二次电池,以提高负极材料的容量,进而提升包括该负极材料的二次电池的能量密度。

[0005] 在第一方面,本申请提供一种负极材料,其包括碳基材料,通过氮气吸附脱附测试,该负极材料满足: $0.004\text{cm}^3/\text{g} \leq S \leq 0.030\text{cm}^3/\text{g}$ ,S为负极材料中孔径为3nm至35nm的孔的吸附体积,且使用以锂作为负极、以负极材料作为正极的扣式电池进行充放电测试,扣式电池放电至-5mV时,该负极材料的克容量为Cap.A,扣式电池放电至5mV时,该负极材料的克容量为Cap.B,其中, $10\text{mAh}/\text{g} \leq \text{Cap.A} - \text{Cap.B} \leq 20\text{mAh}/\text{g}$ 。3nm至35nm的孔的吸附体积可以表征负极材料结构中介孔的数量多少。吸附体积越大,表明其介孔比例越高,负极材料中孔隙越多,进而可以增加活性离子的吸附嵌锂,提升负极材料的容量。但过多的孔隙会对二次电池的首效、循环等性能产生不利影响。负极材料在Cap.A-Cap.B值与负极材料的缺陷嵌锂相关,本申请通过将负极材料的3nm至35nm的孔的吸附体积与Cap.A-Cap.B值控制在上述范围内,能够进一步提升负极材料的吸附嵌锂和缺陷嵌锂容量,提高二次电池的容量。在一些实施方式中, $0.006\text{cm}^3/\text{g} \leq S \leq 0.025\text{cm}^3/\text{g}$ 。在一些实施方式中, $14\text{mAh}/\text{g} \leq \text{Cap.A} - \text{Cap.B} \leq 18\text{mAh}/\text{g}$ 。

[0006] 在一些实施方式中,通过拉曼测试,负极材料满足: $0.2 \leq I_d/I_g \leq 0.5$ ,其中, $I_d$ 为拉曼光谱中 $1350\text{cm}^{-1}$ 峰的强度, $I_g$ 为拉曼光谱中 $1580\text{cm}^{-1}$ 处峰的强度。 $I_d/I_g$ 比值可以表征负极材料的缺陷度,其值越大,表明缺陷度越高。高的缺陷度可以增加活性离子的脱嵌通道,提高活性离子的脱嵌速度,从而提高负极材料的动力学性能。但过多的缺陷会导致二次电池的首效、循环、储存等性能降低。 $I_d/I_g$ 比值在上述范围内时,二次电池既能表现出良好的动力学,其首效循环等性能也不会明显降低。在一些实施方式中, $0.3 \leq I_d/I_g \leq 0.5$ 。

[0007] 在一些实施方式中,通过X射线衍射法测试,负极材料沿a轴方向的平均堆积厚度为 $L_a$ , $100\text{nm} \leq L_a \leq 140\text{nm}$ 。 $L_a$ 表示负极材料晶体沿a轴方向的平均大小。 $L_a$ 值越大,负极材料

的嵌锂和储锂量就越高,相应地其克容量越高。但La值过高时,虽然负极材料的克容量变大,但其循环性能会降低。本申请负极材料的La值在上述范围内,负极材料具有高克容量的同时循环性能不会明显降低。在一些实施方式中, $110\text{nm} \leq \text{La} \leq 140\text{nm}$ 。

[0008] 在一些实施方式中,负极材料的比表面积为 $2\text{cm}^2/\text{g}$ 至 $15\text{cm}^2/\text{g}$ 。负极材料的比表面积越小,其与电解液接触的面积也越小,从而使得二次电池在首次形成SEI膜时所消耗的活性离子减少,首效增高。但比表面积过小时,电解液浸润和活性扩散变得困难,从而影响二次电池的动力学性能。本申请的负极材料的比表面积在上述范围内,二次电池既具有高的首效,其动力学性能也不会明显降低。在一些实施方式中,负极材料的比表面积为 $4\text{cm}^2/\text{g}$ 至 $10\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0009] 在一些实施方式中,负极材料的5t粉末压实密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。粉末压实密度代表负极材料在压制时可以被压缩的程度,该值越大,代表压制时可以压缩的更多,相应的二次电池的体积能量密度就越高。本申请负极材料的粉末压实密度在上述范围内,包括该负极材料的二次电池具有高的能量密度。在一些实施方式中,负极材料的5t粉末压实密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0010] 在一些实施方式中,负极材料的Dv50满足: $5\mu\text{m} \leq \text{Dv}50 \leq 26\mu\text{m}$ 。负极材料的Dv50越大,相应的克容量越大,但过大会影响其动力学性能。本申请负极材料的Dv50在上述范围内,既能保证负极材料具有较高的克容量,又能保证动力学性能不显著降低。在一些实施方式中, $10\mu\text{m} \leq \text{Dv}50 \leq 20\mu\text{m}$ 。

[0011] 在一些实施方式中,通过X射线衍射法测试,负极材料的004晶面衍射峰面积C004与110晶面衍射峰面积C110的比值满足 $1 \leq \text{C}004/\text{C}110 \leq 5$ 。C004/C110的比值是反映负极材料晶体取向度的一个参数,C004/C110值越大,晶体取向度越高,活性离子在负极材料中脱嵌的面就越局限,C004/C110越小,晶体取向度越低,活性离子可以在负极材料的多个方向进行脱嵌。本申请负极材料的C004/C110在上述范围内,活性离子可以快速在负极材料中脱嵌,从而进一步改善二次电池的放电倍率性能。在一些实施方式中, $1 \leq \text{C}004/\text{C}110 \leq 3$ 。

[0012] 在一些实施方式中,碳基材料的制备方法包括:将天然石墨或人造石墨中的一种或多种进行石墨复合材料制备、球化处理、包覆处理和碳化处理。

[0013] 在一些实施方式中,石墨复合材料的制备过程包括将天然石墨和人造石墨中的一种或多种与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)同时溶解在N-N二甲基甲酰胺(DMF)中,在 $50^\circ\text{C}$ 至 $80^\circ\text{C}$ 温度下搅拌10h至14h,过滤收集沉淀物,用去离子水和乙醇洗涤2至4次, $60^\circ\text{C}$ 至 $90^\circ\text{C}$ 温度下完全干燥得到石墨复合材料前驱体;将石墨复合材料前驱体在管式炉中以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 $16^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 $1000^\circ\text{C}$ 至 $1200^\circ\text{C}$ ,接着在管式炉中通入 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 混合气(比例分别为 $5 \sim 10:5 \sim 10:80 \sim 85$ ),保持8h至12h后自然冷却至室温,从而得到石墨复合材料。

[0014] 在一些实施方式中,球形化处理过程包括:对包含石墨复合材料与分散剂溶液的混合物施加来自转盘、内壁以及颗粒之间连续的冲击力、压缩力和剪断力,使得石墨复合材料球形化。在一些实施方式中,球化的时间为10min至20min。在一些实施方式中,通过使用球形化装置对混合物施加冲击力、压缩力和剪断力,从而进行混合物的碰撞、摩擦、剪切和弯折,由此,去除石墨复合材料棱角同时达到微粉固定到大颗粒上的效果。在一些实施方式中,球形化装置为混合造粒机。在一些实施方式中,球形化装置的转速为30Hz至50Hz。

[0015] 在一些实施方式中,分散剂溶液为羧甲基纤维素(CMC)的水溶液。在一些实施方式

中,分散剂溶液中羧甲基纤维素的质量含量为0.5%至2%。在一些实施方式中,基于石墨复合材料的质量,分散剂溶液的质量含量为5%至20%。

[0016] 在一些实施方式中,包覆处理过程包括:采用沥青对球化后的石墨复合材料进行包覆处理。在一些实施方式中,基于球化后的石墨复合材料的质量,沥青的质量含量为2%至15%。在一些实施方式中,碳化处理的温度为900℃至1500℃。

[0017] 在第二方面,本申请提供了一种二次电池,其包括负极,负极包括负极集流体和设置在负极集流体的至少一个表面上的负极活性材料层,其中,负极活性材料层包括第一方面的负极材料。

[0018] 在一些实施方式中,负极还包括位于负极活性材料层和负极集流体之间的导电涂层。在一些实施方式中,导电涂层包括碳纤维、科琴黑、乙炔黑、碳纳米管和石墨烯中的至少一种。导电涂层能够起到传导电子的作用,电荷转移阻抗显著降低,进而能够进一步提升二次电池的动力学性能。在一些实施方式中,导电涂层的厚度为0.5 $\mu\text{m}$ 至1.2 $\mu\text{m}$ 。

[0019] 在第三方面,本申请提供了一种电子装置,其包括第二方面的二次电池。

## 附图说明

[0020] 图1示出了本申请实施例6和对比例1的锂离子电池的容量。

## 具体实施方式

[0021] 为了简明,本申请仅具体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,每个单独公开的点或单个数值自身可以作为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。

[0022] 在本申请的描述中,除非另有说明,“以上”、“以下”包含本数。

[0023] 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量方法进行测量(例如,可以按照在本申请的实施例中给出的方法进行测试)。

[0024] 术语“中的至少一者”、“中的至少一个”、“中的至少一种”或其他相似术语所连接的项目的列表可意味着所列项目的任何组合。例如,如果列出项目A及B,那么短语“A及B中的至少一者”意味着仅A;仅B;或A及B。在另一实例中,如果列出项目A、B及C,那么短语“A、B及C中的至少一者”意味着仅A;或仅B;仅C;A及B(排除C);A及C(排除B);B及C(排除A);或A、B及C的全部。项目A可包含单个组分或多个组分。项目B可包含单个组分或多个组分。项目C可包含单个组分或多个组分。

[0025] 下面结合具体实施方式,进一步阐述本申请。应理解,这些具体实施方式仅用于说明本申请而不用于限制本申请的范围。

### [0026] 一、负极材料

[0027] 本申请提供的负极材料包括碳基材料,通过氮气吸附脱附测试,该负极材料满足: $0.004\text{cm}^3/\text{g} \leq S \leq 0.030\text{cm}^3/\text{g}$ ,S为负极材料中孔径为3nm至35nm的孔的吸附体积,且使用以锂作为负极、以负极材料作为正极的扣式电池进行充放电测试,扣式电池放电至-5mV时,该

负极材料的克容量为Cap.A,扣式电池放电至5mV时,该负极材料的克容量为Cap.B,其中, $10\text{mAh/g} \leq \text{Cap.A} - \text{Cap.B} \leq 20\text{mAh/g}$ 。3nm至35nm的孔的吸附体积可以表征负极材料结构中中介孔的数量的多少。吸附体积越大,表明其介孔比例越高,负极材料中孔隙越多,进而可以增加活性离子的吸附嵌锂,提升负极材料的容量。但过多的孔隙会对二次电池的首效、循环等性能产生不利影响。负极材料在Cap.A-Cap.B值与负极材料的缺陷嵌锂相关,本申请通过将负极材料的3nm至35nm的孔的吸附体积与Cap.A-Cap.B值控制在上述范围内,能够进一步提升负极材料的吸附嵌锂和缺陷嵌锂容量,提高二次电池的容量。在一些实施方式中,S为 $0.005\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.008\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.011\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.012\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.013\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.014\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.015\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.016\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.017\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.018\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.019\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.021\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.022\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.023\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.024\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.025\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.026\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.027\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.028\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.029\text{cm}^3$ 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中, $0.006\text{cm}^3/\text{g} \leq S \leq 0.025\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0028] 在一些实施方式中,Cap.A-Cap.B为 $10.5\text{mAh/g}$ 、 $11\text{mAh/g}$ 、 $11.5\text{mAh/g}$ 、 $12\text{mAh/g}$ 、 $12.5\text{mAh/g}$ 、 $13\text{mAh/g}$ 、 $13.5\text{mAh/g}$ 、 $14.5\text{mAh/g}$ 、 $15\text{mAh/g}$ 、 $15.5\text{mAh/g}$ 、 $16\text{mAh/g}$ 、 $16.5\text{mAh/g}$ 、 $17\text{mAh/g}$ 、 $17.5\text{mAh/g}$ 、 $18.5\text{mAh/g}$ 、 $19\text{mAh/g}$ 、 $19.5\text{mAh/g}$ 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中, $14\text{mAh/g} \leq \text{Cap.A} - \text{Cap.B} \leq 18\text{mAh/g}$ 。

[0029] 本申请所采用的扣式电池的组成如下:

[0030] 负极:锂片作为负极。

[0031] 正极:97wt%石墨、1.5wt%羧甲基纤维素钠(CMC)和1.5wt%丁苯橡胶(SBR)作为正极活性材料层,铜箔作为集流体。

[0032] 电解液:12.5wt% $\text{LiPF}_6$ ,溶剂为质量比为1:3:3:3的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)并加入2wt%氟代碳酸乙烯酯和2wt%1,3-丙烷磺内酯。

[0033] 本申请使用的扣式电池进行充放电测试流程如下:

[0034] 将扣式电池置于蓝电测试仪上进行测试,测试流程为在0.05C下放电至-5mv,静置5min,在0.05mA下放电至-5mv,在0.01mA下放电至-5mv,在0.1C下充电至2.0V即可得充电容量,最后除以活性物质重量即可得负极材料的克容量Cap.A。充电容量比上放电容量可得首次效率。

[0035] 将扣式电池置于蓝电测试仪上进行测试,测试流程为在0.05C下放电至5mv,静置5min,在0.05mA下放电至5mv,在0.01mA下放电至5mv,在0.1C下充电至2.0V即可得充电容量,最后除以活性物质重量即可得负极材料的克容量Cap.B。充电容量比上放电容量可得首次效率。

[0036] 在一些实施方式中,通过拉曼测试,负极材料满足: $0.2 \leq I_d/I_g \leq 0.5$ ,其中, $I_d$ 为拉曼光谱中 $1350\text{cm}^{-1}$ 峰的强度, $I_g$ 为拉曼光谱中 $1580\text{cm}^{-1}$ 处峰的强度。 $I_d/I_g$ 比值可以表征负极材料的缺陷度,其值越大,表明缺陷度越高。高的缺陷度可以增加活性离子的脱嵌通道,提高活性离子的脱嵌速度,从而提高负极材料的动力学性能。但过多的缺陷会导致二次电池的首效、循环、储存等性能降低。 $I_d/I_g$ 比值在上述范围内时,二次电池既能表现出良好的动力学,其首效循环等性能也不会明显降低。在一些实施方式中, $I_d/I_g$ 为0.23、0.25、0.27、0.29、0.33、0.35、0.37、0.4、0.43、0.45、0.47或这些值中任意两者组成的范围。在一些

实施方式中,  $0.3 \leq Id/Ig \leq 0.5$ 。

[0037] 在一些实施方式中,通过X射线衍射法测试,负极材料沿a轴方向的平均堆积厚度为 $La$ ,  $100\text{nm} \leq La \leq 140\text{nm}$ 。 $La$ 表示负极材料晶体沿a轴方向的平均大小。 $La$ 值越大,负极材料的嵌锂和储锂量就越高,相应地其克容量越高。但 $La$ 值过高时,虽然负极材料的克容量变大,但其循环性能会降低。本申请负极材料的 $La$ 值在上述范围内,负极材料具有高克容量的同时循环性能不会明显降低。在一些实施方式中, $La$ 为 $100\text{nm}$ 、 $103\text{nm}$ 、 $105\text{nm}$ 、 $107\text{nm}$ 、 $110\text{nm}$ 、 $113\text{nm}$ 、 $115\text{nm}$ 、 $117\text{nm}$ 、 $120\text{nm}$ 、 $123\text{nm}$ 、 $125\text{nm}$ 、 $127\text{nm}$ 、 $130\text{nm}$ 、 $133\text{nm}$ 、 $135\text{nm}$ 、 $137\text{nm}$ 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中,  $110\text{nm} \leq La \leq 140\text{nm}$ 。

[0038] 在一些实施方式中,负极材料的比表面积为 $2\text{cm}^2/\text{g}$ 至 $15\text{cm}^2/\text{g}$ 。负极材料的比表面积越小,其与电解液接触的面积也越小,从而使得二次电池在首次形成SEI膜时所消耗的活性离子减少,首效增高。但比表面积过小时,电解液浸润和活性扩散变得困难,从而影响二次电池的动力学性能。本申请的负极材料的比表面积在上述范围内,二次电池既具有高的首效,其动力学性能也不会明显降低。在一些实施方式中,负极材料的比表面积为 $3\text{cm}^2/\text{g}$ 、 $4.5\text{cm}^2/\text{g}$ 、 $5\text{cm}^2/\text{g}$ 、 $5.5\text{cm}^2/\text{g}$ 、 $6\text{cm}^2/\text{g}$ 、 $6.5\text{cm}^2/\text{g}$ 、 $7\text{cm}^2/\text{g}$ 、 $7.5\text{cm}^2/\text{g}$ 、 $8\text{cm}^2/\text{g}$ 、 $8.5\text{cm}^2/\text{g}$ 、 $9\text{cm}^2/\text{g}$ 、 $9.5\text{cm}^2/\text{g}$ 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中,负极材料的比表面积为 $4\text{cm}^2/\text{g}$ 至 $10\text{cm}^2/\text{g}$ 。

[0039] 在一些实施方式中,负极材料的5t粉末压实密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。粉末压实密度代表负极材料在压制时可以被压缩的程度,该值越大,代表压制时可以压缩的更多,相应的二次电池的体积能量密度就越高。本申请负极材料的粉末压实密度在上述范围内,包括该负极材料的二次电池具有高的能量密度。在一些实施方式中,负极材料的5t粉末压实密度为 $1.72\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.74\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.76\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.78\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.82\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.84\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.86\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.88\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.92\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.94\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.96\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.98\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.02\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.04\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.06\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.08\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.12\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.14\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.16\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.18\text{g}/\text{cm}^3$ 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中,负极材料的5t粉末压实密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0040] 在一些实施方式中,负极材料的 $Dv50$ 满足:  $5\mu\text{m} \leq Dv50 \leq 26\mu\text{m}$ 。负极材料的 $Dv50$ 越大,相应的克容量越大,但过大会影响其动力学性能。在一些实施方式中, $Dv50$ 为 $6\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $11\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $13\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $16\mu\text{m}$ 、 $17\mu\text{m}$ 、 $18\mu\text{m}$ 、 $19\mu\text{m}$ 、 $21\mu\text{m}$ 、 $22\mu\text{m}$ 、 $23\mu\text{m}$ 、 $24\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 或这些值中任意两者组成的范围。本申请负极材料的 $Dv50$ 在上述范围内,既能保证负极材料具有较高的克容量,又能保证动力学性能不显著降低。在一些实施方式中,  $10\mu\text{m} \leq Dv50 \leq 20\mu\text{m}$ 。本申请中, $Dv50$ 表示负极材料在体积基准的粒度分布中,50%的颗粒粒径小于该值。

[0041] 在一些实施方式中,通过X射线衍射法测试,负极材料的004晶面衍射峰面积 $C004$ 与110晶面衍射峰面积 $C110$ 的比值满足  $1 \leq C004/C110 \leq 5$ 。 $C004/C110$ 的比值是反映负极材料晶体取向度的一个参数, $C004/C110$ 值越大,晶体取向度越高,活性离子在负极材料中脱嵌的面就越局限, $C004/C110$ 越小,晶体取向度越低,活性离子可以在负极材料的多个方向进行脱嵌。本申请负极材料的 $C004/C110$ 在上述范围内,活性离子可以快速在负极材料中脱嵌,从而进一步改善二次电池的放电倍率性能。在一些实施方式中, $C004/C110$ 为 $1.2$ 、 $1.4$ 、 $1.6$ 、 $1.8$ 、 $2.3$ 、 $2.5$ 、 $2.7$ 、 $3.0$ 、 $3.3$ 、 $3.5$ 、 $3.7$ 、 $4.0$ 、 $4.3$ 、 $4.5$ 、 $4.7$ 、或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中,  $1 \leq C004/C110 \leq 3$ 。

[0042] 在一些实施方式中,碳基材料的制备方法包括:将天然石墨和人造石墨中的一种或多种进行石墨复合材料制备、球形化处理、包覆处理和碳化处理。

[0043] 在一些实施方式中,石墨复合材料的制备过程包括将天然石墨和人造石墨中的一种或多种与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)同时溶解在N-N二甲基甲酰胺(DMF)中,在50°C至80°C温度下搅拌10h至14h,过滤收集沉淀物,用去离子水和乙醇洗涤2至4次,60°C至90°C温度下完全干燥得到石墨复合材料前驱体;将石墨复合材料前驱体在管式炉中以8°C/min至16°C/min的升温速率加热至1000°C至1200°C,接着在管式炉中通入CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>混合气(比例分别为5~10:5~10:80~85),保持8h至12h后自然冷却至室温,从而得到石墨复合材料。

[0044] 在一些实施方式中,球形化处理过程包括:对包含石墨复合材料与分散剂溶液的混合物施加来自转盘、内壁以及颗粒之间连续的冲击力、压缩力和剪断力,使得石墨复合材料球形化。在一些实施方式中,球化的时间为10min至20min,例如为12min、14min、16min或18min。在一些实施方式中,通过使用球形化装置对混合物施加冲击力、压缩力和剪断力,从而进行混合物的碰撞、摩擦、剪切和弯曲折叠,由此,去除石墨复合材料棱角同时达到微粉固定到大颗粒上的效果。在一些实施方式中,球形化装置为混合造粒机。在一些实施方式中,球形化装置的转速为30Hz至50Hz,例如为35Hz、40Hz或45Hz。

[0045] 在一些实施方式中,分散剂溶液为羧甲基纤维素(CMC)的水溶液。在一些实施方式中,分散剂溶液中羧甲基纤维素的质量含量为0.5%至2%,例如为0.7%、1.0%、1.3%、1.5%或1.7%。在一些实施方式中,基于石墨复合材料的质量,分散剂溶液的质量含量为5%至20%,例如为7%、10%、13%、15%、17%或19%。

[0046] 在一些实施方式中,包覆处理过程包括:采用沥青对球形化后的石墨复合材料进行包覆处理。在一些实施方式中,基于球形化后的石墨复合材料的质量,沥青的质量含量为2%至15%,例如为3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%或14%。在一些实施方式中,碳化处理的温度为900°C至1500°C,例如为950°C、1000°C、1050°C、1100°C、1150°C、1200°C、1250°C、1300°C、1350°C、1400°C或1450°C。在一些实施方式中,碳化的时间为3h至10h,例如为4h、5h、6h、7h、8h或9h。

[0047] 二、二次电池

[0048] 本申请提供的二次电池包括负极,负极包括负极集流体和设置在负极集流体的至少一个表面上的负极活性材料层,其中,负极活性材料层包括第一方面的负极材料。

[0049] 在一些实施方式中,负极还包括位于负极活性材料层和负极集流体之间的导电涂层。在一些实施方式中,导电涂层包括碳纤维、科琴黑、乙炔黑、碳纳米管和石墨烯中的至少一种。导电涂层能够起到传导电子的作用,电荷转移阻抗显著降低,进而能够进一步提升二次电池的动力学性能。在一些实施方式中,导电涂层的厚度为0.5μm至1.2μm。在一些实施方式中,导电涂层的厚度为0.6μm、0.7μm、0.8μm、0.9μm、1.0μm、1.1μm或这些值中任意两者组成的范围。

[0050] 在一些实施方式中,负极集流体包括:铜箔、铝箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、覆有导电金属的聚合物基底或其任意组合。

[0051] 在一些实施方式中,负极活性材料层还包括粘结剂和导电剂。在一些实施方式中,粘结剂包括,但不限于:聚乙烯醇、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏1,1-二

氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂或尼龙等。

[0052] 在一些实施方式中,导电剂包括,但不限于:基于碳的材料、基于金属的材料、导电聚合物和它们的混合物。在一些实施例中,基于碳的材料选自天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维或其任意组合。在一些实施例中,基于金属的材料选自金属粉、金属纤维、铜、镍、铝或银。在一些实施例中,导电聚合物为聚亚苯基衍生物。

[0053] 本申请的二次电池还包括正极,正极包括正极集流体和正极活性材料层,正极活性材料层包括正极活性材料、粘结剂和导电剂。

[0054] 根据本申请的一些实施方式,正极集流体可以采用金属箔片或复合集流体。例如,可以使用铝箔。复合集流体可以通过将金属材料(铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子基材上而形成。

[0055] 根据本申请的一些实施方式,正极活性材料包括钴酸锂、镍锰钴酸锂、镍锰铝酸锂、磷酸铁锂、磷酸钒锂、磷酸钴锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂、硅酸铁锂、硅酸钒锂、硅酸钴锂、硅酸锰锂、尖晶石型锰酸锂、尖晶石型镍锰酸锂和钛酸锂中的至少一种。在一些实施例中,粘结剂包括粘合剂聚合物,例如聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚烯烃类、羧甲基纤维素钠、羧甲基纤维素锂、改性聚偏氟乙烯、改性SBR橡胶或聚氨酯中的至少一种。在一些实施例中,聚烯烃类粘结剂包括聚乙烯、聚丙烯、聚烯酯、聚烯醇或聚丙烯酸中的至少一种。在一些实施例中,导电剂包括碳基材料,例如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑或碳纤维;金属材料,例如铜、镍、铝、银等的金属粉或金属纤维;导电聚合物,例如聚亚苯基衍生物;或它们的混合物。

[0056] 本申请的二次还还包括隔离膜,本申请的二次电池中使用的隔离膜的材料和形状没有特别限制,具可为任何现有技术中公开的技术。在一些实施例中,隔离膜包括由对本申请的电解液稳定的材料形成的聚合物或无机物等。

[0057] 例如隔离膜可包括基材层和表面处理层。基材层为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜,基材层的材料选自聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺中的至少一种。具体的,可选用聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。

[0058] 基材层的至少一个表面上设置有表面处理层,表面处理层可以是聚合物层或无机物层,也可以是混合聚合物与无机物所形成的层。无机物层包括无机颗粒和粘结剂,无机颗粒选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铅、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙和硫酸钡中的至少一种。粘结剂选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯烷氧、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的至少一种。聚合物层中包含聚合物,聚合物的材料选自聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯烷氧、聚偏氟乙烯、聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)中的至少一种。

[0059] 本申请的二次还还包括电解液。可用于本申请的电解液可以为现有技术中已知的电解液。

[0060] 根据本申请的一些实施方式,电解液包括有机溶剂、锂盐和可选的添加剂。本申请的电解液中的有机溶剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液的溶剂的有机溶剂。根据

本申请的电解液中使用的电解质没有限制,其可为现有技术中已知的任何电解质。根据本申请的电解液的添加剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液添加剂的添加剂。在一些实施例中,有机溶剂包括,但不限于:碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸亚丙酯或丙酸乙酯。在一些实施例中,有机溶剂包括醚类溶剂,例如包括1,3-二氧五环(DOL)和乙二醇二甲醚(DME)中的至少一种。在一些实施例中,锂盐包括有机锂盐或无机锂盐中的至少一种。在一些实施例中,锂盐包括,但不限于:六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )、四氟硼酸锂( $\text{LiBF}_4$ )、二氟磷酸锂( $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ )、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂 $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)$ (LiFSI)、双草酸硼酸锂 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (LiBOB)或二氟草酸硼酸锂 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (LiDFOB)。在一些实施例中,添加剂包括氟代碳酸乙烯酯和己二腈中的至少一种。

[0061] 根据本申请的一些实施方式,本申请的二次电池包括,但不限于:锂离子电池或钠离子电池。在一些实施例中,二次电池包括锂离子电池。

### [0062] 三、电子装置

[0063] 本申请进一步提供了一种电子装置,其包括本申请第二方面的二次电池。

[0064] 本申请的电子设备或装置没有特别限定。在一些实施例中,本申请的电子设备包括但不限于,笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携CD机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

[0065] 在下述实施例及对比例中,所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明,均可商购获得。

### [0066] 实施例及对比例

#### [0067] 实施例1

#### [0068] 负极材料制备

[0069] 选取95g人造石墨,与5g的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶解在100mL N-N二甲基甲酰胺(DMF),在70°C下搅拌12h。过滤以收集沉淀物,将沉淀物用去离子水和乙醇洗涤2次,80°C完全干燥得到石墨复合材料前驱体;在管式炉中以10°C/min的升温速率加热至1100°C,然后在管式炉中通入 $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 混合气(比例分别为5:10:85),保持10h后自然冷却至室温,从而得到最终的石墨复合材料,将石墨复合材料与10%比例的固含量为1%的CMC水溶液混合,在球形化设备转速为40Hz下球化15分钟,球化后采用5%的沥青进行包覆处理,最后将包覆混合物以5°C/min的速率加热到1000°C,保温5h,保温后自然冷却到室温,即可得到碳基材料,即负极材料。

#### [0070] 负极的制备

[0071] 将上述负极材料、粘结剂丁苯橡胶(简称为SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠(简称为CMC)按照重量比97:1.5:1.5配比,再用适量的去离子水溶剂中充分搅拌混合,使其形成均匀的负极浆料;将此浆料涂覆于导电涂层厚度为1 $\mu\text{m}$ 的集流体Cu箔上,烘干、冷压,即可得到负极极片。

#### [0072] 正极的制备

[0073] 选取钴酸锂(化学式:LiCoO<sub>2</sub>)为正极活性材料,将其与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(简称为PVDF)按重量比96.3:2.2:1.5在适量的N-甲基吡咯烷酮(简称为NMP)溶剂中充分搅拌混合,使其形成均匀的正极浆料;将此浆料涂覆于集流体A1箔上,烘干、冷压,得到正极极片。

[0074] 电解液的制备

[0075] 在干燥的氩气气氛手套箱中,将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)按照质量比为EC:EMC:DEC=1:3:3:3进行混合,接着加入氟代碳酸乙烯酯和1,3-丙烷磺内酯,溶解并充分搅拌后加入锂盐LiPF<sub>6</sub>,混合均匀后得到电解液。其中,LiPF<sub>6</sub>的质量百分含量为12.5%,氟代碳酸乙烯酯的质量百分含量为2%,1,3-丙烷磺内酯的质量百分含量为2%,各物质的质量百分含量为基于电解液的质量计算得到。

[0076] 锂离子电池的制备

[0077] 将正极、隔离膜(聚乙烯多孔聚合物薄膜)、负极按顺序叠好,使隔离膜处于正极和负极之间起到隔离的作用,然后卷绕得到电极组件;焊接极耳后将电极组件置于外包装箔铝塑膜中,将上述制备好的电解液注入到干燥后的电极组件中,经过真空封装、静置、化成、整形、容量测试等工序,获得软包锂离子电池。

[0078] 实施例2至实施例10、对比例1至对比例3

[0079] 负极材料制备

[0080] 负极材料的制备过程与实施例1类似,不同之处在于通过调整制备过程中的碳基材料与PMMA比例、球化设备转速、碳化温度和保温时间等参数来制备相应的负极材料。具体制备参数如表a所示:

[0081] 表a

实施例及 对比例	碳基材料与 PMMA 比例	球化设备转速 /Hz	包覆沥青残 碳比例/%	碳化温度/°C
实施例 1	95:5	40	5	1000
实施例 2	90:10	50	6	950
实施例 3	85:15	45	7	1050
实施例 4	95:5	35	8	1100
实施例 5	90:10	50	9	1150
实施例 6	85:15	45	10	1200
实施例 7	95:5	40	11	1250
实施例 8	90:10	35	12	1300
实施例 9	85:15	50	13	1400
实施例 10	85:15	45	14	1500
对比例 1	100:0	40	5	1000
对比例 2	98:2	40	5	950
对比例 3	50:50	40	5	1500

[0083] 正极、电解液以及锂离子电池的制备同实施例1。

[0084] 实施例11至实施例20

[0085] 负极材料制备

[0086] 负极材料的制备过程与实施例6类似,不同之处在于通过调整包覆沥青残碳比例来调整负极材料的Id/Ig值。实施例11至实施例20的制备过程中,包覆沥青残碳比例分布为14%、12.5%、3.5%、6.5%、9.5%、11%、5%、8%、15%、2%。

[0087] 正极、电解液以及锂离子电池的制备同实施例6。

[0088] 实施例21至实施例30

[0089] 负极材料制备

[0090] 负极材料的制备过程与实施例12类似,不同之处在于通过调整碳化过程的升温速率来调整负极材料的La值。实施例21-30的制备过程中,碳化过程的升温速率分布为9°C/min、9.5°C/min、4.5°C/min、6.5°C/min、8°C/min、2.5°C/min、10°C/min、5°C/min、8.5°C/min、1.5°Cmin。

[0091] 正极、电解液以及锂离子电池的制备同实施例12。

[0092] 实施例31至实施例44

[0093] 负极材料的制备过程与实施例26类似,不同之处在于通过调整沥青结焦值来调整负极材料的比表面积,通过调整CMC溶液的固含量来调整负极材料的C004/C110值,通过调整球形化时间来调整负极材料的压实密度。

[0094] 正极、电解液以及锂离子电池的制备同实施例26。

[0095] 测试方法

[0096] 1、负极材料孔径分布测试

[0097] 1) 称取20至30g负极材料样品进行压片,压片后称取1.5至3.5g装入测试样品管中;

[0098] 2) 将样品在200°C条件脱气处理2h;

[0099] 3) 然后通入高纯氮气,使样品在液氮温度环境吸附氮气直至吸附饱和;

[0100] 4) 将所得N<sub>2</sub>吸脱附曲线按照BJH模型提取数据,得BJH累积孔径体积分布曲线,通过计算可得不同孔径范围内的孔对应的吸附体积。

[0101] 2、负极材料粉末压实密度测试

[0102] 粉末压实密度的测试标准参照GB/T 24533-2009《锂离子电池石墨类负极材料》。具体测试方法为:

[0103] 称量 $1.0000 \pm 0.0500$ g的负极材料样品置于测试模具(CARVER#3619(13mm))中,然后将样品置于测试设备中,测试设备为三思纵横UTM7305测试吨位0.3t、0.5t、0.75t、1.0t、1.5t、2.0t、2.5t、3.0t、4.0t、5.0t,升压速率为10mm/min,升压保持时间为30s,泄压速率为30mm/min,泄压保持时间为10s。

[0104] 本申请中,粉末压实密度均为测试吨位为5t测得的压实密度。压实密度的计算公式为:压实密度=材料质量/(材料受力面积×样品的厚度)。

[0105] 3、负极材料颗粒粒度测试

[0106] 颗粒粒度测试方法参照GB/T 19077-2016。具体流程为称量负极材料样品1g与20mL去离子水和微量分散剂混合均匀,置于超声设备中超声5min后将溶液倒入进样系统Hydro 2000SM中进行测试,所用测试设备为马尔文公司生产的Mastersizer 3000。测试过程中当激光束穿过分散的颗粒样品时,通过测量散射光的强度来完成粒度测量。然后数据用于分析计算形成该散射光谱图的颗粒粒度分布,在负极材料在体积基准的粒度分布中,

从小粒径侧起、达到体积累积50%的粒径即为负极材料的Dv50。测试所用颗粒折射率为1.8,一个样品测试三次,颗粒粒度最终取三次测试的平均值。

#### [0107] 4、负极材料拉曼测试

[0108] 利用激光显微共聚焦拉曼光谱仪(Raman,HR Evolution,HORIBA科学仪器事业部)扫描负极材料,得到该面积范围内所有颗粒的g峰和d峰,采用LabSpec软件对数据进行处理得到每一个颗粒的d峰和g峰的峰强,分别为Id和Ig,Id/Ig以0.02为步长统计Id/Ig的频次得到正态分布图,统计这些颗粒的(Id/Ig)max、(Id/Ig)min,计算Id/Ig平均值,即为负极活性材料的Id/Ig值。拉曼光谱仪的激光波长可处于532nm至785nm的范围内。

[0109] d峰:一般在 $1350\text{cm}^{-1}$ 附近,由芳香环中sp<sup>2</sup>碳原子的对称伸缩振动径向呼吸模式引起(结构缺陷);

[0110] g峰:出现在 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近,由sp<sup>2</sup>碳原子间的拉伸振动引起,它对应布里渊区中心的E<sub>2g</sub>光学声子的振动(碳原子面内振动)。

#### [0111] 5、负极材料XRD测试

[0112] 采用X射线粉末衍射仪(XRD,仪器型号:Bruker D8 ADVANCE)测试负极材料得到XRD测试曲线,其中,靶材为Cu K $\alpha$ ,电压/电流为40KV/40mA,扫描角度范围为5°至80°,扫描步长为0.00836°,每步长时间为0.3s。

[0113] 其中,(004)面的衍射峰(负极材料的XRD图谱中004峰)位于衍射角2 $\theta$ 的范围为52°-57°处,(110)面的衍射峰(负极材料的XRD图谱中110峰)位于衍射角2 $\theta$ 的范围为75°-80°处。积分计算004峰的峰面积值记为C004,积分计算110峰的峰面积值记为C110,以此计算负极材料的C004/C110的比值。

#### [0114] 6、克容量和首效测试

[0115] (1)扣式电池的制备:使用上述实施例制备的负极,锂片,隔离膜,电解液,钢片,泡沫镍以及扣式电池壳组装在一起得到扣式电池,测试前静置6h。

[0116] (2)将扣式电池置于蓝电测试仪上进行测试,测试流程为在0.05C下放电至5mV或-5mV,静置5min,在0.05mA下放电至5mV或-5mV,在0.01mA下放电至5mV或-5mV,在0.1C下充电至2.0V即可得充电容量,最后除以活性物质重量即可得负极材料的克容量。充电容量比上放电容量可得首次效率。

#### [0117] 7、锂离子电池容量测试

[0118] 1) 测试温度为25℃;

[0119] 2) Rest 5min;

[0120] 3) 0.2C DC to 3V;

[0121] 4) Rest 5min;

[0122] 5) 0.5C CC to 4.48V,CV to 0.025C;

[0123] 6) Rest 5min;

[0124] 7) 0.2C DC to 3V;

[0125] 8) Rest 5min;

[0126] 9) 第5步到第8步循环2次;

[0127] 10) 调节炉温至45℃;

[0128] 11) Rest 60min;

[0129] 12) 0.5C CC to 4.48V, CV to 0.025C;

[0130] 13) Rest 5min;

[0131] 14) 0.2C DC to 3.0V;

[0132] 15) Rest 5min;

[0133] 16) 第12步到第15步循环2次;

[0134] 测试结果

[0135] 表1示出了负极材料的负极材料的3nm至35nm累计孔隙体积、负极材料的扣电放电到-5mV的克容量Cap.A与放电到5mV的克容量Cap.B的差值Cap.A-Cap.B的值对锂离子电池性能的影响。其中,表1中的实施例和对比例的Id/Ig为0.354,La为114.1nm,BET为12.4m<sup>2</sup>/g,C004/C110为3.4。

[0136] 表1

[0137]

实施例及 对比例	3至35nm孔 径范围累计 孔隙体积 cm <sup>3</sup> /g	Cap.A-Cap.B mAh/g	锂离子电 池容量 mAh
实施例 1	21.4×10 <sup>-3</sup>	16.7	1579.55
实施例 2	8.2×10 <sup>-3</sup>	15.1	1572.93
实施例 3	28.4×10 <sup>-3</sup>	17.7	1580.99
实施例 4	7.7×10 <sup>-3</sup>	14.4	1569.46
实施例 5	14.7×10 <sup>-3</sup>	15.6	1578.57
实施例 6	20.7×10 <sup>-3</sup>	16.1	1579.93
实施例 7	5.4×10 <sup>-3</sup>	12.7	1562.92
实施例 8	14.0×10 <sup>-3</sup>	15.3	1575.91
实施例 9	10.2×10 <sup>-3</sup>	15.3	1575.05
实施例 10	22.9×10 <sup>-3</sup>	17.6	1580.11
对比例 1	1.4×10 <sup>-3</sup>	0.6	1512.66.
对比例 2	3×10 <sup>-3</sup>	19	1582.65
对比例 3	20×10 <sup>-3</sup>	8	1575.73

[0138] 从表1的数据可以看出,当锂离子电池负极材料满足在3nm至35nm的孔径范围内,其累计孔隙体积为4×10<sup>-3</sup>cm<sup>3</sup>/g至30×10<sup>-3</sup>cm<sup>3</sup>/g,同时其扣电放电到-5mV的克容量Cap.A与放电到5mV的克容量Cap.B的差值Cap.A-Cap.B的值为10mAh/g至20mAh/g时,电池表现出较高的锂离子电池容量。推测是因为具有该特征的石墨负极材料其可嵌锂位点显著增加,从而在放电过程中能够放出更多的容量,使得锂离子电池的能量密度提升。

[0139] 表2在实施例6的基础上进一步研究了负极材料的Id/Ig值对锂离子电池性能的影响。

[0140] 表2

[0141]

实施例	Id/Ig 比值	锂离子电池容量 mAh
实施例 6	0.354	1579.93
实施例 11	0.464	1583.25
实施例 12	0.421	1583.10
实施例 13	0.301	1568.69
实施例 14	0.368	1580.05
实施例 15	0.385	1581.69
实施例 16	0.417	1582.27
实施例 17	0.340	1575.86
实施例 18	0.369	1581.06
实施例 19	0.483	1584.66
实施例 20	0.230	1566.33

[0142] 从表2的数据可以看出,实施例11至实施例20均表现出更高的锂离子电池容量。推测是因为负极材料Id/Ig值在合适的范围,其表面具有更多的缺陷,锂离子嵌入位点更多,嵌锂容量更大,因此活性物质容量高,进而使得锂电电池发挥出良好的容量性能。

[0143] 表3在实施例12的基础上进一步研究了负极材料的La值对锂离子电池性能的影响。

[0144] 表3

[0145]

实施例	La nm	克容量 mAh/g	锂离子电池容 量 mAh
实施例 12	114.1	356.0	1583.10
实施例 21	118.3	356.1	1583.22
实施例 22	111.0	355.9	1578.61
实施例 23	132.1	358.3	1585.85
实施例 24	130.0	358.2	1585.16
实施例 25	124.7	357.3	1584.43
实施例 26	134.8	358.7	1587.65
实施例 27	108.9	354.8	1578.20
实施例 28	131.5	358.2	1585.23
实施例 29	124.6	356.5	1584.14
实施例 30	138.0	358.9	1589.81

[0146] 从表3的数据可以看出,负极材料的La在110nm至140nm范围时,负极材料克容量 $Cap \geq 355 \text{mAh/g}$ ,同时锂离子电池放电容量能够进一步提升。

[0147] 表4在实施例26的基础上进一步研究了负极材料的C004/C110、5t压实密度,BET以及Dv50对锂离子电池性能的影响。

[0148] 表4

实施例	BET/ m <sup>2</sup> /g	粉末压 实密度 g/cm <sup>3</sup>	Dv50μ m	C004/ C110	首次库 伦效率 %	克容量 mAh/g	锂离子电 池容量 mAh
实施例 26	12.4	1.78	8.9	3.4	87.5	356.7	1587.65
实施例 31	3.7	1.72	17.1	3.0	90.1	358.6	1587.99
实施例 32	8.8	1.75	11.7	2.6	89.1	354.4	1587.87
实施例 33	11.8	1.93	12.6	3.7	86.7	354.7	1588.34
实施例 34	10.1	1.84	16.3	2.9	88.3	357.5	1588.63
实施例 35	10.6	1.93	17.9	3.5	87.0	356.8	1588.80
实施例 36	10.1	2.07	18.2	2.1	87.5	356.9	1588.82
实施例 37	9.6	1.89	9.8	1.4	88.6	359.1	1587.76
实施例 38	9.1	1.89	25.4	2.6	89.1	359.1	1588.81
实施例 39	5.9	1.97	11.1	2.9	89.4	354.3	1587.93
实施例 40	4	1.93	14.7	2.0	90.7	356.8	1589.54
实施例 41	8.8	1.91	13.1	2.0	89.3	355.9	1589.97
实施例 42	5.2	1.97	12.8	2.3	90.0	354.7	1590.71
实施例 43	5.9	2.09	14.2	2.5	89.5	354.0	1588.52
实施例 44	6.4	1.94	13.9	2.8	90.7	353.4	1588.57

[0151] 如表4所示,可以发现实施例36和39的锂离子电池容量是优于实施例26的。实施例31-32满足负极活性物BET的范围为4~10m<sup>2</sup>/g,可以看到相比实施例26,其首效提高,锂离子电池容量也有所提升。实施例33-34的5T泄压粉末压实密度满足1.8~2.1g/cc范围,可以看到与实施例26相比,压实密度越高,锂离子电池容量越高。实施例35-36是负极活性物质材料的Dv50满足10至20μm范围,可以看到Dv50在此范围内,克容量相比实施例26提高,与此同时锂离子电池容量也提高。实施例37-38的负极活性物质材料C004/C110在1至3范围内,可以看到锂离子电池容量相比实施例26有一定程度提升。实施例39-44是BET,5T泄压粉末,Dv50和C004/C110比值同时满足的负极活性物质材料,可以发现,锂离子电池容量明显提高,这表明上述对活性材料的限定条件可以进一步改善电池的性能。

[0152] 尽管已经演示和描述了说明性实施例,本领域技术人员应该理解上述实施例不能被解释为对本申请的限制,并且可以在不脱离本申请的精神、原理及范围的情况下对实施例进行改变,替代和修改。

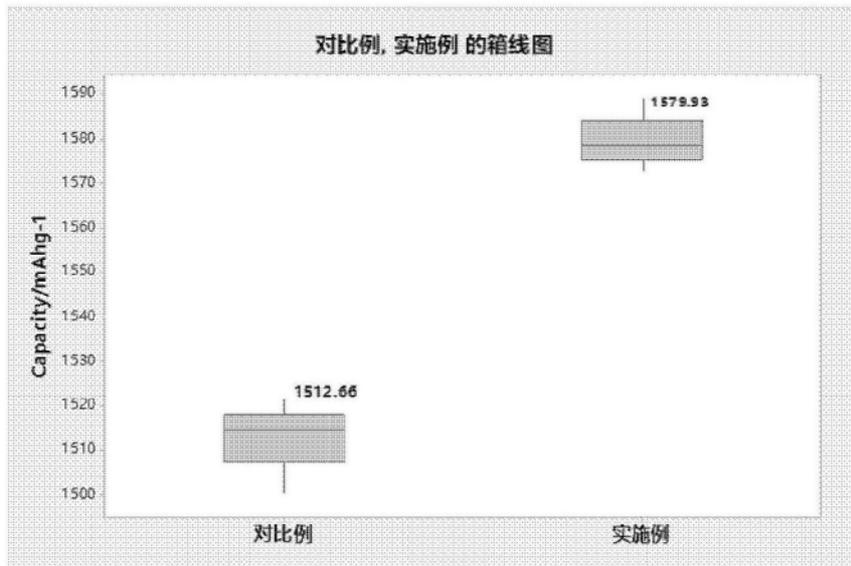


图1