

# 基于干法电极工艺的硫化物固态电池制备与界面性能研究

崔涵 孔少锋

奇瑞汽车股份有限公司 安徽芜湖 241000

**摘要:** 硫化物固态电解质因其高离子电导率和良好的机械加工性, 被视为实现高能量密度、高安全性全固态电池的关键材料。然而, 传统湿法电极工艺中有机溶剂的使用易与硫化物电解质发生副反应, 导致界面稳定性下降, 制约电池性能提升。干法电极工艺无需溶剂, 可有效避免此类问题, 为构建稳定电极/电解质界面提供了新路径。本研究围绕干法工艺制备硫化物基全固态电池的关键技术, 系统探讨电极组分混合均匀性、界面接触质量及电化学反应之间的关联机制。结果表明, 优化的干法成膜过程显著改善了正极复合电极的致密性和离子/电子传导网络, 同时抑制了界面副反应, 提升了电池的倍率性能与循环稳定性。该工作为硫化物固态电池的绿色、高效制造提供了理论支撑与技术参考。

**关键词:** 硫化物固态电解质; 干法电极工艺; 全固态电池; 界面工程; 离子电导率; 电化学性能

## 引言

随着电动汽车与大规模储能需求的快速增长, 开发兼具高能量密度与本质安全性的下一代电池技术成为全球研究热点。全固态电池采用不可燃的无机固态电解质替代传统液态电解液, 从根本上规避了热失控风险, 其中硫化物体系因室温离子电导率可达  $10^{-2}$  S/cm 量级、且具备良好延展性而备受关注。然而, 硫化物电解质对水分和极性溶剂高度敏感, 在常规湿法电极制备过程中极易发生分解, 生成高阻抗界面相, 严重劣化电极/电解质界面接触与锂离子传输效率。为突破这一瓶颈, 干法电极工艺作为一种无溶剂、低能耗、环境友好的制造技术, 近年来在固态电池领域展现出独特优势。该工艺通过机械混合与直接压制成膜, 避免了溶剂引入带来的化学不兼容问题, 有望实现电极与硫化物电解质间的紧密物理接触与化学稳定性。深入研究干法工艺参数对电极微观结构、界面特性及电池整体性能的影响规律, 对推动硫化物全固态电池的实用化进程具有重要意义。

## 1 干法电极工艺在硫化物固态电池制备中的应用

### 1.1 干法电极工艺的原理

干法电极工艺是一种无需使用有机溶剂的电极制造技术, 其核心在于通过机械力直接实现活性物质、导电剂与固态电解质(或粘结相)的均匀混合与致密成膜。该工艺通常包括三个关键步骤: 首先是干粉预混, 利用高能球磨、剪切混合或气流粉碎等手段, 使正极活性材料(如高镍三元材料或硫化物复合正极)、硫化物固态电解质(如  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  等)以及少量聚合物粘结剂(如 PTFE)在无液相条件下充分分散; 其次是纤维化处理, 尤其当使用 PTFE 作为粘结剂时, 通过高强度剪切使其原纤化, 形成三维网络结构, 赋予混合粉末自支撑能力; 最后是压延成膜, 将混合粉末通过辊压机直接压制为具有一定厚度、孔隙率和机械强度的柔性电极膜, 并可直接与硫化物电解质层热压复合。整个过程在惰性气氛(如氩气)手套箱中进行, 有效隔绝水分和氧气, 避免硫化物电解质的水解与氧化。相较于传统湿法涂布工艺, 干法工艺不仅省去了溶剂回收、干燥等高能耗环节, 更从根本上规避了 NMP 等极性溶剂与硫化物电解质之间的化学不兼容问题, 为构建高稳定性、低界面阻抗的全固态电池提供了绿色、高效的技术路径。

### 1.2 干法电极工艺对硫化物固态电池性能的影响

干法电极工艺对硫化物固态电池的整体电化学性能具有显著的积极影响。首先, 在界面兼容性方面, 由于完全避免了有机溶剂的引入, 有效防止了硫化物电解质在电极制备过程中因溶剂残留而发生的分解反应(如生成  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$  等副产物), 从而大幅降低电极/电解质界面的化学阻抗。其次, 在微观结构层面, 干法工艺通过精确控制压延压力与温度, 可在不破坏活性材料晶体结构的前提下, 实现电极层的高致密化, 提升颗粒间的物理接触, 构建连续的离子与电子传导网络。这种紧密接触显著改善了锂离子在复合电极内部及跨界面的传输效率, 表现为更低的界面电阻和更高的倍率性能。实验研究表明, 采用干法制备的硫化物全固态电池在

0.5C 倍率下可实现超过 90% 的理论容量保持率,且在 1C 以上高倍率下仍具备良好循环稳定性。此外,干法电极具有优异的机械柔韧性及厚度一致性,便于与薄层硫化物电解质膜集成,有利于实现高能量密度电池设计。更重要的是,该工艺具备良好的可扩展性与连续化生产潜力,为未来硫化物固态电池的产业化奠定了工艺基础。

## 2 硫化物固态电池的界面性能研究

### 2.1 界面性能的概述

在硫化物固态电池中,“界面”主要指正极活性材料与硫化物固态电解质之间的物理化学接触区域(正极/电解质界面),以及负极(通常为锂金属)与电解质之间的界面(负极/电解质界面)。这些界面并非理想光滑的平面,而是存在微观形貌起伏、化学成分梯度、空间电荷层及可能的副反应产物层。界面性能的核心指标包括界面接触质量(物理贴合度)、界面离子电导率、化学/电化学稳定性、以及锂枝晶抑制能力。由于固-固接触远不如固-液接触紧密,界面处易出现空隙、裂纹或高阻相,成为限制锂离子传输的主要瓶颈。尤其对于硫化物体系,尽管其本体离子电导率高,但若界面存在  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_x$  等绝缘副产物,或因体积变化导致接触失效,电池内阻将急剧上升,容量快速衰减。因此,界面被视为决定硫化物全固态电池实际性能的“关键战场”,其研究涵盖界面形成机制、失效模式、表征技术(如 TOF-SIMS、XPS、EIS、原位 TEM)及调控策略等多个维度。

### 2.2 界面性能对硫化物固态电池性能的影响

界面性能直接决定了硫化物固态电池的能量效率、功率密度、循环寿命与安全边界。首先,不良的物理接触会导致有效离子传输面积减小,增大界面阻抗,使电池在充放电过程中产生显著极化,降低可用容量与倍率性能。其次,化学不稳定性会引发持续的界面副反应,消耗活性锂并生成高阻界面层(如  $\text{Li}_3\text{P}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$  等),造成容量不可逆损失与内阻累积。在高电压下,部分硫化物电解质(如  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ )可能发生氧化分解,进一步恶化正极界面。而在负极侧,锂金属与硫化物电解质之间虽具有一定润湿性,但在反复沉积/剥离过程中,局部电流密度过高易诱发锂枝晶穿透,引发短路风险。此外,充放电过程中电极材料的体积膨胀/收缩若未被有效缓冲,将导致界面脱粘,形成“死区”,加速性能衰减。因此,构建低阻抗、高稳定、自适应的界面结构,是释放硫化物固态电池高能量密度潜力的前提条件,也是当前研究的

核心焦点。

## 3 硫化物固态电池制备中的界面优化策略

### 3.1 界面优化策略的概述

针对硫化物固态电池界面问题,研究者提出了多种优化策略,总体可分为材料设计、界面工程与工艺调控三大类。在材料层面,开发电化学窗口更宽、与电极材料热力学兼容性更好的新型硫化物电解质(如氧掺杂  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、卤素取代体系)是根本途径。在界面工程方面,常采用人工界面层(interfacial buffer layer)技术,例如在正极颗粒表面包覆  $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  等氧化物,或在电解质表面修饰  $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiF}$  等快离子导体,以阻隔直接接触、抑制副反应并促进锂离子跨界迁移。此外,引入少量柔性聚合物(如 PEO-LiTFSI)或离子液体作为界面“润湿剂”,可改善固-固接触。在工艺层面,热压、放电等离子烧结(SPS)、冷等静压(CIP)等后处理手段可增强界面致密性;而干法电极工艺本身因其无溶剂特性,已成为一种天然的界面友好型制备方法。近年来,原位固化、梯度界面设计、纳米结构调控等前沿策略也展现出良好前景。

### 3.2 界面优化策略对硫化物固态电池性能的影响

有效的界面优化策略可显著提升硫化物固态电池的综合性能。例如,采用  $\text{LiNbO}_3$  包覆高镍正极材料后,与  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  电解质组成的电池在 4.3 V 截止电压下循环 100 次后容量保持率从不足 60% 提升至 85% 以上,界面阻抗降低近 50%。引入  $\text{Li}_3\text{N}$  界面层可将锂金属负极的临界电流密度提高至  $1.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  以上,显著增强枝晶抑制能力。而结合干法电极与热压工艺制备的全电池,不仅界面接触电阻低于  $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,还在  $25^\circ \text{C}$  下实现了  $>150 \text{ mAh/g}$  的可逆容量和  $>99.5\%$  的库仑效率。更重要的是,优化后的界面在长期循环中表现出更强的结构稳定性,有效缓解了因体积变化引起的接触失效问题。这些改进不仅提升了电池的能量密度与功率输出,也延长了使用寿命,增强了安全性。未来,多策略协同(如“包覆+干法+梯度结构”)将成为界面优化的主流方向,推动硫化物全固态电池向实用化迈进。

## 4 硫化物固态电池的制备与界面性能研究的挑战与展望

### 4.1 研究的挑战

尽管干法电极工艺与界面优化策略取得显著进展,硫化物固态电池的制备与界面研究仍面临多重挑战。首先,干法工艺中粉末混合均匀性与 PTFE 纤维化程度高度依赖设备

参数与操作经验, 批次稳定性控制难度大, 且难以适用于高负载厚电极的制备。其次, 硫化物电解质对空气极度敏感, 整个干法流程需在严格惰性气氛下进行, 大幅增加设备成本与工艺复杂度。在界面层面, 现有缓冲层多基于试错法开发, 缺乏普适性理论指导; 部分包覆材料虽提升稳定性, 却牺牲了离子电导率。此外, 原位表征技术对固-固界面动态演化过程的解析能力仍有限, 难以实时捕捉界面反应与锂枝晶生长机制。更关键的是, 实验室级小尺寸电池的优异性能难以在大面积、多层堆叠的软包电池中复现, 界面应力管理、热失控防控等工程问题亟待解决。

#### 4.2 研究的展望

面向未来, 硫化物固态电池的研究应聚焦于“材料—界面—工艺—系统”四位一体的协同创新。在材料端, 发展空气稳定型硫化物电解质或复合电解质是降低制造门槛的关键; 在界面端, 应加强基于第一性原理计算与机器学习的界面相容性预测, 指导高通量筛选高效缓冲层。工艺上, 需开发智能化、连续化的干法电极生产线, 集成在线监测与反馈控制, 提升一致性和产能。同时, 探索干法与其他先进工艺(如气相沉积、激光烧结)的融合, 实现微纳尺度界面精准构筑。在表征方面, 推动原位/工况下多模态联用技术(如同步辐射 XRD-XPS、冷冻电镜)的发展, 深入揭示界面动态演化机制。最终, 应建立从单电池到模组的全链条评价体系, 推动硫化物全固态电池在电动汽车、航空航天等高端领域的示范应用。随着多学科交叉深化与产业链协同推进, 基于干法工艺的高性能硫化物固态电池有望在未来十年内实现规模化商用, 为能源转型提供核心技术支持。

#### 5 结论

干法电极工艺为硫化物固态电池的制备提供了一条高效、绿色且界面友好的技术路径。该工艺通过完全摒弃有机溶剂, 从根本上避免了传统湿法工艺中溶剂与硫化物电解质之间的化学不兼容问题, 有效抑制了界面副反应的发生, 显著提升了电极与固态电解质之间的物理接触质量与化学稳

定性。在此基础上, 优化的干法混合与压延过程能够构建致密、均匀的复合正极结构, 形成连续的离子和电子传导网络, 从而大幅降低界面阻抗, 提高锂离子传输效率。研究表明, 结合干法工艺制备的硫化物全固态电池在室温下展现出优异的电化学性能, 包括高比容量、良好的倍率响应以及稳定的长循环能力, 充分体现了其在释放硫化物体系高能量密度潜力方面的优势。同时, 干法工艺本身具备低能耗、无污染、易连续化生产的工程特点, 契合未来电池制造绿色低碳的发展趋势。然而, 要实现该技术的规模化应用, 仍需在材料空气稳定性、工艺一致性控制、大面积电极制备及多层堆叠界面应力管理等方面持续突破。未来研究应进一步融合材料设计、界面工程与智能制造, 推动干法电极工艺与先进表征、原位调控等技术的深度协同, 系统解决从实验室到产业化过程中的关键瓶颈。随着多学科交叉创新与产业链协同推进, 基于干法工艺的硫化物固态电池有望成为下一代高安全、高能量密度储能系统的核心技术之一, 为电动汽车、智能电网及便携式电子设备等领域提供强有力的能源支撑。

#### 参考文献:

- [1] 段羿, 肖尊球, 任逸伦, 等. 硫化物基全固态电池难点与挑战 [J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(06): 1414-1434.
- [2] 青岛能源所硫化物全固态电池的干法制备取得新突破 [J]. 膜科学与技术, 2024, 44(03): 173.
- [3] 张欣怡. 硫化物电解质界面改性及全固态电池性能研究 [D]. 昌吉学院, 2024.
- [4] 徐若晨. 硫化物电解质制备及其全固态锂离子电池的性能研究 [D]. 浙江大学, 2019.
- [5] 曹毅. 基于硫化物固体电解质的固态锂电池界面改性及其性能研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2020.

**作者简介:** 崔涵(1997—), 男, 汉族, 河南, 奇瑞汽车股份有限公司, 博士, 工程师, 固态电池;

孔少锋, 男, 汉族, 河南, 奇瑞汽车股份有限公司, 硕士, 工程师, 固态电池。