储能材料与器件

粒径级配对干法电极阴极材料结构和性能的影响

谷婧瑜[1]，陈小龙[1]，陈海英[1]，陈康龙[1]，徐凯琪[2]，彭 冲[2]，胡 玉[2]，游 腾[2]
（[1]广东电网有限责任公司湛江供电局，广东 湛江 524000；[2]广东新型储能国家研究院有限公司，广东 广州 510080）

摘 要：随着高能量密度、低成本和绿色制造锂离子电池发展需求的持续提升，干法电极因具有省去溶剂使用和干燥环节、工艺流程短、能耗低以及适于制备厚电极等优势而受到关注。然而，磷酸铁锂干法厚电极在高压实条件下容易形成高曲折度孔隙结构，导致电解液浸润不足、离子扩散路径延长和界面极化加剧，降低了其倍率性能与循环稳定性。针对干法磷酸铁锂厚电极中能量密度与传输动力学难以兼顾的问题，采用活性物质粒径级配策略调控电极微观结构。通过干粉混合、聚四氟乙烯原位剪切纤维化、多次辊压成膜及热压复合等无溶剂工艺，制备了粒径级配磷酸铁锂自支撑干法厚电极。形貌与结构表征结果表明，级配颗粒能够形成“大颗粒构建主体骨架、小颗粒填充颗粒间隙”的多模态密堆积结构，减少无效孔隙和局部闭塞孔，改善颗粒间接触状态并构筑连续的离子/电子传输通道。同时，小颗粒提高了局部接触面积和锚固位点密度，使聚四氟乙烯纤维在不同尺度颗粒之间形成更稳定的多点互锁网络，从而提高电极结构完整性。电化学测试结果显示，粒径级配电极在0.2 C下初始放电比容量达到161.6 mAh/g，高于单一粒径电极的150.8 mAh/g；在1 C、3 C、5 C和10 C下分别保持156.9 mAh/g、147.9 mAh/g、138.4 mAh/g和107.9 mAh/g的放电比容量，均优于对照电极。微分容量与阻抗分析表明，级配粒径电极的充放电极化电位差由0.22 V降低至0.17 V，初始电荷转移阻抗由约390 Ω降至约210 Ω，循环200圈后仍保持较低界面阻抗。在0.2 C下循环200圈后，级配粒径电极容量保持率为94.2%，明显高于单一粒径电极的81.3%。结果表明，粒径级配能够有效重塑干法厚电极孔隙网络，降低传输阻抗并提升结构稳定性，为高负载量、高动力学性能磷酸铁锂干法电极的结构设计提供了依据。

关键词：干法电极；正极材料；磷酸铁锂；粒径级配；循环性能；比容量
doi：10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0586
中图分类号：TM 911.3 **文献标志码：**A **文章编号：**2095-4239（2026）09-3613-09

Effect of particle size grading on the structure and performance of dry electrode cathode materials

GU Jingyu[1], CHEN Xiaolong[1], CHEN Haiying[1], CHEN Kanglong[1], XU Kaiqi[2], PENG Chong[2], HU Yu[2], YOU Teng[2]
([1]Zhanjiang Power Supply Bureau of Guangdong Power Grid Co., Ltd., Zhanjiang 524000, Guangdong, China; [2]National Institute of Guangdong Advanced Energy Storage Co., Ltd., Guangzhou 510080, Guangdong, China)

Abstract: With the increasing demand for lithium-ion batteries with high energy density, low cost, and green manufacturing processes, dry electrode technology has attracted

收稿日期：2026-07-07；**修改稿日期：**2026-07-16。
基金项目：南方电网公司科技项目（030800KC24090007）。
第一作者：谷婧瑜（1985—），女，本科，研究方向为电力系统自动化技术，E-mail：gujingyu0316@163.com；**通信作者：**游腾，硕士，研究方向为热电半导体与器件，E-mail：18669756251@163.com。
引用本文：谷婧瑜, 陈小龙, 陈海英, 等. 粒径级配对干法电极阴极材料结构和性能的影响[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(9): 3613-3621.
Citation：GU Jingyu, CHEN Xiaolong, CHEN Haiying, et al. Effect of particle size grading on the structure and performance of dry electrode cathode materials[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(9): 3613-3621.

considerable attention because it eliminates solvent use and drying procedures, shortens the manufacturing process, reduces energy consumption, and enables the fabrication of thick electrodes. However, dry-processed lithium iron phosphate (LFP) thick electrodes are prone to forming highly tortuous pore structures under high compaction, resulting in insufficient electrolyte infiltration, prolonged ion diffusion pathways, and intensified interfacial polarization, which restrict their rate capability and cycling stability. To address the trade-off between energy density and transport kinetics in dry-processed LFP thick electrodes, a particle-size grading strategy was adopted to regulate the electrode microstructure. Freestanding dry-processed LFP thick electrodes with graded particle sizes were fabricated through a solvent-free process involving dry powder mixing, in situ shear-induced fibrillation of polytetrafluoroethylene, repeated roll pressing, and hot-press lamination. Morphological and structural characterizations reveal that graded particles form a multimodal close-packed architecture, in which large particles construct the primary framework while small particles occupy the interparticle voids. This architecture reduces inactive voids and blocked pores, improves interparticle contact, and establishes continuous ion and electron transport pathways. Meanwhile, the introduction of small particles increases the local contact area and density of anchoring sites, enabling polytetrafluoroethylene fibrils to form a stable multipoint interlocking network among particles of different sizes, thereby enhancing the structural integrity of the electrode. Electrochemical results show that the graded-particle electrode delivers an initial discharge specific capacity of 161.6 mAh/g at 0.2 C, higher than the 150.8 mAh/g achieved by the single-particle-size electrode. At 1 C, 3 C, 5 C, and 10 C, the graded-particle electrode maintains discharge capacities of 156.9, 147.9, 138.4, and 107.9 mAh/g, respectively, outperforming the control electrode at all tested rates. Differential capacity and impedance analyses further demonstrate that the charge-discharge polarization voltage gap decreases from 0.22 to 0.17 V, while the initial charge-transfer resistance decreases from ~ 390 to 210 Ω. After 200 cycles, the graded-particle electrode continues to exhibit a low interfacial resistance. At 0.2 C, its capacity retention after 200 cycles reaches 94.2%, markedly higher than the 81.3% achieved by the single-particle-size electrode. These results indicate that particle-size grading effectively restructures the pore network of dry-processed thick electrodes, lowers transport resistance, and improves structural stability, providing a practical microstructural design strategy for high-loading LFP dry electrodes with enhanced kinetic performance.

Keywords: dry electrode; cathode material; lithium iron phosphate; particle-size grading; cycling performance; specific capacity

随着全球对高能量密度与长循环寿命锂离子电池需求的日益增长，电极制造工艺的创新已成为学术界与工业界关注的焦点[1]。传统的湿法涂覆工艺因涉及高能耗的溶剂烘干过程并存在潜在环境污染问题[如*N*-甲基吡咯烷酮（NMP）的使用]，逐渐难以满足未来大规模低成本制造电极的要求[2-3]。干法电极技术凭借其无需溶剂、工艺流程简化以及易于制备超厚电极的显著优势，被认为是突破现有电池制造瓶颈的关键路径[4-5]。然而，干法工艺在磷酸铁锂（LFP）体系的应用中面临着严峻的动力学挑战。干法电极通常依赖高压实工序以确保自支撑膜的机械强度，这往往导致电极内部孔隙结构被极度压缩，曲折度大幅升高[6-7]。对电子导电性及离子扩散速率较低的LFP材料而言，高曲折度会产生高的

电化学极化，这严重降低了厚电极倍率性能[8]。解决上述问题的传统手段多集中于导电剂网络的构建[如引入一维碳纳米管（CNTs）[9-10]]或黏结剂改性[如聚四氟乙烯（PTFE）的纤维化调控[11]]。

但近期研究表明，从活性物质本身的物理性质（粒径级配）入手，是优化干法电极微观结构的另一有效方法[12-14]。合理的粒径级配不仅能通过大颗粒构建骨架、小颗粒填充间隙的密堆积效应提升电极的压实密度，更重要的是，它能重塑电极内部的孔隙分布。研究发现，单一粒径的LFP在干法压延过程中极易形成分布不均的紧密堆积区，而经过科学配比的多模态粒径分布可以有效调节电极的曲折度[15]。通过在体系中引入不同尺度的LFP颗粒，能够诱导形成具有层级结构的连通孔道，从而在保持高能量密度的同时，为锂离子的横向与纵向迁移提供快速通道。此外，粒径级配还能改善导电剂在颗粒间的分布状态，利用小颗粒的高比表面积构建更致密的局部导电网络，从而降低欧姆阻抗[16]。

本研究针对干法LFP厚电极在动力学输运与能量密度之间的矛盾，提出了一种基于粒径级配的电极结构优化策略。通过对比不同配比（大/小粒径）对干法自支撑薄膜形貌、孔径分布及机械强度的影响，系统分析了粒径分布对电极曲折度的调控规律。结合电化学动力学测试分析，揭示了粒径级配在提升厚电极倍率性能与循环稳定性中的作用机制。本工作为开发兼具高负载量与高动力学特性的干法锂离子电池电极提供了新的结构设计思路。

1　实验方法与材料

1.1　电极制作

将$LiFePO_4$(LFP)粉末、Super P炭黑导电剂、PTFE黏结剂和碳纳米管按质量比为80∶9.5∶5∶5.5加入混合设备中，将混合粉末置于60~80℃双辊机中挤压剪切，使PTFE纤维化形成三维网状结构，经反复折叠辊压（5~10次）成团。随后经热辊压（80~120℃，5~20 MPa）将其延展成50~150 μm厚的自支撑电极膜，并与集流体热压贴合，即得干法LFP电极。

1.2　电池的制备

CR2032硬币电池组装在一个充氩气手套箱中，水氧含量<0.01×10^{-6} μL/L。电解液为1 mol/L $LiPF_6$在碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯（EC/DEC=体积比为1∶1，）中，并加入10%（体积分数）氟代碳酸乙烯酯（FEC）。

1.3　电化学性能测试

实验在25℃恒温条件下，使用电池测试系统（武汉蓝电Land CT2001A）在电压2~3.8 V内完成相关测试。采用电化学工作站（上海辰华仪器有限公司CHI660E）进行电化学阻抗谱（EIS）测试，测试条件设置为：交流振幅5 mV，扫描频率范围0.01~100 kHz。

1.4　材料表征

本实验使用扫描电子显微镜（SEM日立SU-8010）进行样品表征。采用透射电子显微镜FEI公司Tecnai G2 F20 S-TWIN开展样品测试工作，仪器工作电压设定为200 kV。

2　结果与讨论

2.1　G-LFP干法电极制备流程

本研究采用无溶剂的干法工艺制备磷酸铁锂厚电极，具体工艺流程主要包括干粉混合、原位纤维化、压延成膜及热压复合4个阶段。级配粒径电极（G-LFP）与对照组电极（LFP）均采用相同的工艺流程制备（图1）。

首先，将活性物质（级配粒径的G-LFP或单一粒径的纯相LFP）、导电剂（碳纳米管/炭黑）以及粉末状聚四氟乙烯黏结剂按照质量比进行准确称量。将上述粉体加入机械混合设备中进行低速干

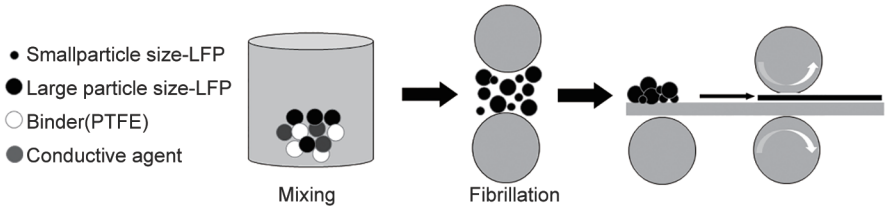


图 1　合成LFP和G-LFP的电极示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the electrodes for synthesizing LFP and G-LFP

混，以确保活性颗粒、导电剂与黏结剂在宏观尺度上达到均匀分散状态。

将干混均匀的粉体转移至研磨或捏合设备中，施加高强度的机械剪切力。在剪切力作用下，PTFE 颗粒发生塑性形变并被拉伸，产生原位原纤化效应。生成的纳米级 PTFE 纤维网络将 LFP 颗粒与导电剂紧密缠绕和锚固，形成具有一定黏弹性的干法混合物料。收集纤维化处理后的干混物料，将其均匀送入辊压机中。通过逐步减小辊间隙并施加恒定的径向压力对物料进行多次反复压延。在机械挤压与 PTFE 纤维网络的支撑下，粉体物料逐渐致密化，最终压延成型为厚度均匀、表面平整且具有一定机械强度的自支撑电极薄膜。将制备所得的干法自支撑薄膜与集流体（如涂碳铝箔）对齐叠放，随后一并送入加热的热辊压机中进行热压复合处理，在热力与压力的协同作用下，自支撑薄膜与集流体实现紧密物理贴合，有效降低了电极的界面接触电阻，最终制备得到目标面载量的高压实干法正极极片。

2.2 微观形貌与结构表征

利用扫描电子显微镜对制备的 LFP 和 G-LFP 样品的表面形貌进行了观察。如图 2(a)所示，原始 LFP 样品呈现出不规则的颗粒堆积形态，颗粒尺寸分布不均，且存在较为明显的团聚现象。这种团聚可能会增加电解液浸润的难度，并延长锂离子的扩散路径。相比之下，级配后的 G-LFP 样品[图 2(b)]在形貌上表现出更好的一致性，颗粒之间的分散性得到改善，团聚程度明显降低。这种更为均匀且疏松的微观结构有利于构建高效的离子/电子传输网络，从而提升材料的倍率性能。如图 2(e)所示，单一粒径 LFP 的 D_{10}、D_{50} 和 D_{90} 分别为 0.350 μm、0.777 μm 和 2.19 μm，而 G-LFP 对应值分别为 0.382 μm、1.04 μm 和 4.04 μm。G-LFP 呈现出更宽的粒径分布，说明大、小颗粒之间形成了有效的粒径级配。较大颗粒主要构建稳定的颗粒堆积骨架，而较小颗粒填充大颗粒之间的孔隙，从而提高颗粒堆积效率并优化极片内部孔隙结构。

为了进一步探究 G-LFP 的精细结构，采用透射电子显微镜和高分辨透射电子显微镜进行了深入分析。图 2(f)的 TEM 图像清晰地展示了 G-LFP 颗粒的近球形形貌，其粒径为 300~400 nm。在图 2(g)的 HRTEM 图像中，可以观察到清晰且连续的晶格条纹，经测量其间距符合 $LiFePO_4$ 的典型特征。这表明改性过程并未破坏 LFP 原有的晶体结构，材料保持了良好的结晶度。同时，在颗粒边缘观察到一层均匀且极薄的包覆层，这有助于保护活性物质免受电解液腐蚀，并增强颗粒间的界面导电性。此外，通过 EDS 面扫描对 G-LFP 中的元素分布进行了分析[图 2(h)]。结果显示，Fe、P、O 以及 Li 在所选区域内分布高度均匀，未出现明显的元素偏析现象。这充分证明了通过本实验采用的粒径级配策略没有改变 LFP 基体元素分布，这对实现材料电化学性能的整体提升至关重要。

2.3 电化学性能测试

为了验证上述粒径级配结构对干法电极实际传输动力学的改善效果，本研究对级配粒径电极（G-LFP）与纯相电极（LFP）的电化学性能进行了系统评估。图 3(a)展示了 G-LFP 电极与 LFP 电极在 0.2 C 倍率下的初始恒流充放电曲线。G-LFP 电极展现出 161.6 mAh/g 的放电比容量，明显高于纯相 LFP 电极（150.8 mAh/g）。同时，从充放电电压平台可以看出，G-LFP 电极的电位差更小，表明其内部的极化程度较小。这一结果证实，粒径级配设计通过优化干法电极的颗粒堆积状态，有效降低了电荷转移阻抗，优化了电极的基础反应动力学。图 3(b)对比了两种电极在 0.2~10 C 下的倍率性能。G-LFP 电极在 0.2 C、1 C、3 C、5 C 和 10 C 下的平均放电比容量分别约为 161.6 mAh/g、156.9 mAh/g、147.9 mAh/g、138.4 mAh/g 和 107.9 mAh/g。在所有测试倍率下，G-LFP 的容量均高于纯相 LFP 电极（150.8 mAh/g、146.1 mAh/g、137.3 mAh/g、127.9 mAh/g 和 97.8 mAh/g），且在 10 C 高倍率下两者的容量差距进一步扩大。完成高倍率测试后，电流密度重新恢复至 0.2 C，对应容量恢复率为 99.7%；相比之下，LFP 电极的容量恢复率为 98.2%。G-LFP 在高倍率测试后仍能基本恢复其初始容量，表明高倍率充放电未造成明显的不可逆结构损伤，同时说明颗粒级配能够改善极片内部的传输动力学和结构稳定性。图 3(c)进一步给出了 G-LFP 在不同倍率下的充放电曲线。结果显示，即使在 5 C 和 10 C 的大电流充放电条件下，G-LFP 仍能维持较为明显的充放电电压平台。这表明大、小颗粒的混合级配成功在厚电极内部构建了低曲折度的离子/电子传输通道，有效提升了高倍率条件下

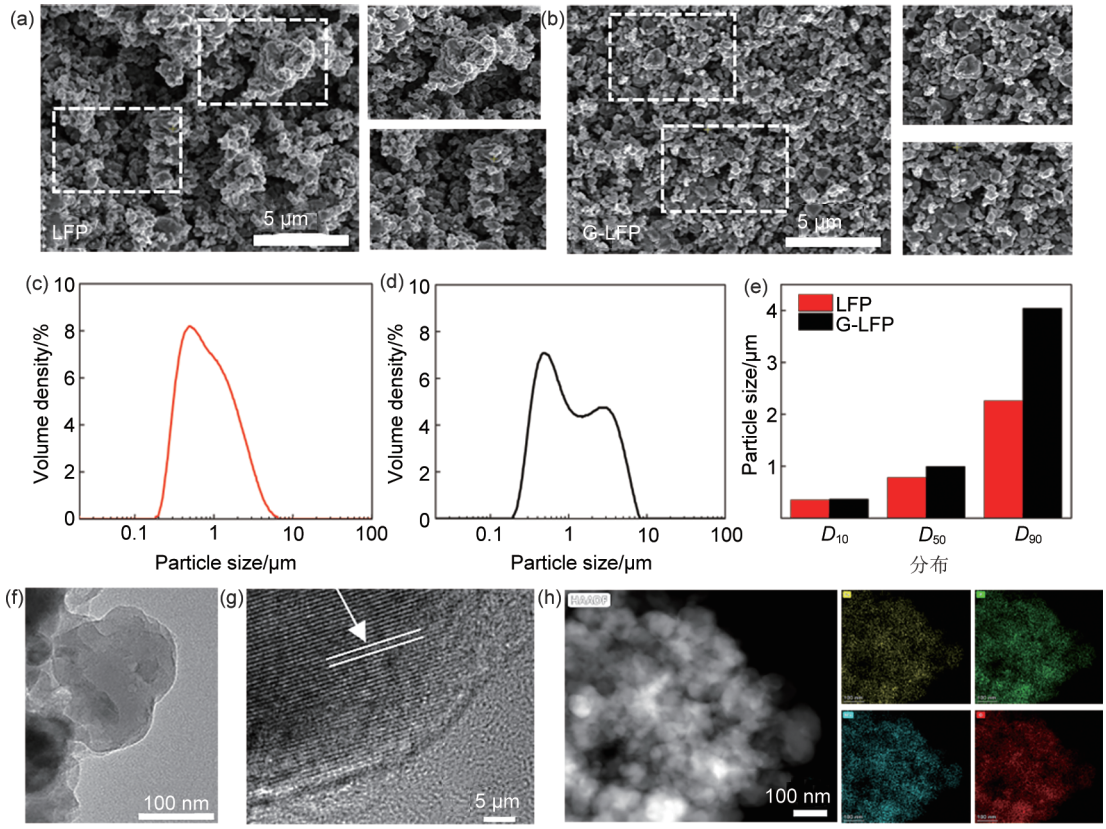


图 2　LFP (a) 与G-LFP (b) 的SEM图像及其局部放大图；LFP (c) 和G-LFP (d) 粒径分布以及对比图 (e)；G-LFP的TEM图像 (f)；高分辨透射电镜（HRTEM）图像 (g)，以及高角度环形暗场扫描透射电子显微镜（HAADF-STEM）图像与相应的能量色散X射线谱（EDS）元素分布映射图 (h)

Fig. 2　SEM images and the corresponding magnified views of LFP (a) and G-LFP (b), LFP (c) particle size distribution and G-LFP (d) particle size distribution, (e) comparison chart TEM image (f), HRTEM image (g), and HAADF-STEM image (h) with the corresponding EDS elemental mappings of G-LFP

的活性物质利用率。图3(d)和图3(e)分别展示了电极的中、长周期循环稳定性特征。在图3(d)所示的100圈循环测试中，G-LFP电极的容量稳定在约147.5 mAh/g，未观察到明显的容量衰减，有着99.2%的容量保持率；而LFP电极的容量则随着循环次数增加呈现持续下降趋势，保持率为94.1%。在200圈长循环测试中[图3(e)]，G-LFP电极依然保持优异的结构稳定性，循环200圈后容量稳定在150 mAh/g以上，保持率在94.2%；相比之下，LFP电极在100圈后出现加速衰退现象，200圈后容量已降至约125 mAh/g，保持率为81.3%。循环数据的对比表明，粒径级配网络能够有效缓冲干法电极在反复脱嵌锂过程中的体积应力，维持了电极微观结构的完整性，从而显著延长了电池的长期循环寿命。

2.4　极片形貌表征测试

为了探究粒径级配对干法电极微观结构的影响，对纯相电极（LFP）和级配粒径电极（G-LFP）的截面形貌进行了扫描电子显微镜表征。

如图4所示，纯相LFP与G-LFP干法厚电极均表现出明显不同的截面堆积结构与颗粒组织形貌。图4(a) (d)为两种电极的截面SEM图像，可以观察到纯相LFP电极整体结构相对疏松，而G-LFP电极截面则更加均匀致密。结合局部放大区域进一步分析，图4(b) (c)显示纯相LFP电极主要由单一粒径颗粒随机堆积形成，由于颗粒尺寸分布较窄，颗粒之间难以实现有效空间填充，电极内部保留了较多不规则孔隙及局部闭塞孔结构。尽管干法工艺诱导PTFE黏结剂发生原纤维化，但均一颗粒体系中的颗粒接触点数量有限，PTFE纤维主要以跨颗粒桥接形式存在，纤维与颗粒之间的有效锚固位点较少，因此难以形成连续稳定的三维互锁网络。相比之下，图4(e) (f)所示的G-LFP电极呈现出明显的级配颗粒堆积特征。较大尺寸的LFP颗粒首先构建

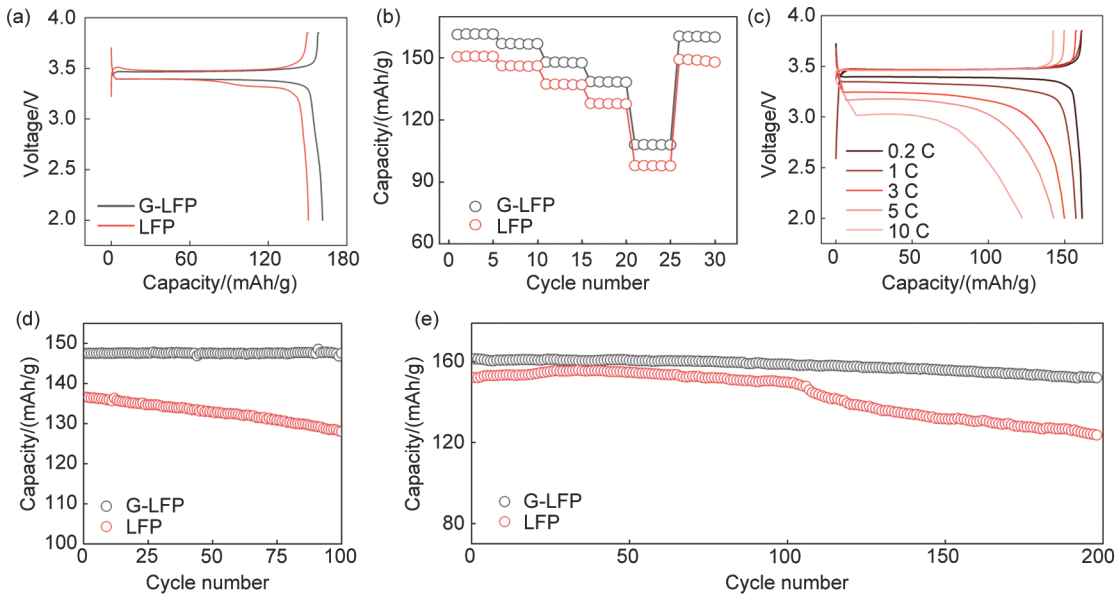


图 3 (a) LFP 与 G-LFP 的充放电曲线；(b) LFP 与 G-LFP 在 0.2~10 C 下的倍率性能；(c) 不同倍率下的充放电曲线；LFP 与 G-LFP 分别在 1 C (d) 与 0.2 C (e) 下的长循环性能对比

Fig. 3 (a) Charge and discharge profiles of LFP and G-LFP, (b) rate capability of LFP and G-LFP from 0.2 C to 10 C, (c) charge and discharge curves at various rates, cycling performance of LFP and G-LFP at 1 C (d) and 0.2 C (e)

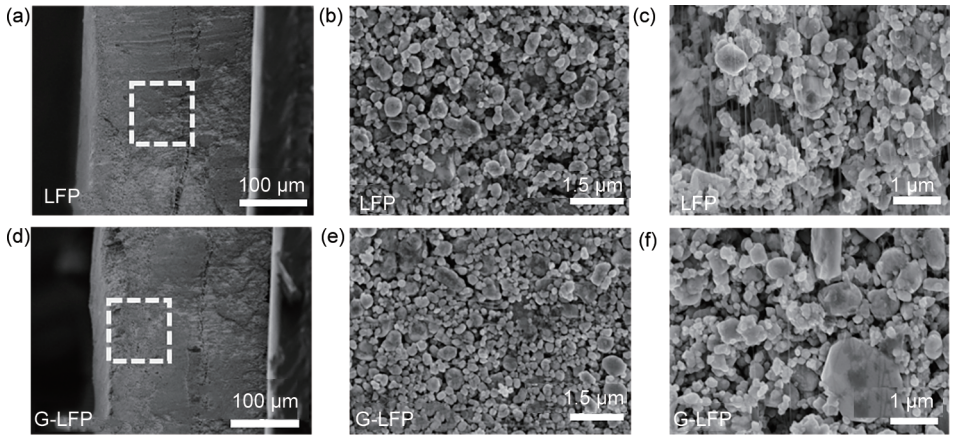


图 4 LFP (a)~(c) 和 G-LFP (d)~(f) 的截面 SEM 图像以及结构形貌 SEM 图像

Fig. 4 The cross-section plane SEM images and structural morphology SEM imags of LFP (a)~(c) and G-LFP (d)~(f)

电极主体骨架，而小尺寸颗粒进一步填充于大颗粒之间的孔隙区域，从而提高了颗粒堆积效率并减少了无效孔隙。从局部高倍率形貌可以观察到，小颗粒不仅填补了宏观孔隙，还增加了颗粒间接触界面面积，使 PTFE 原纤维能够在不同尺度颗粒之间形成更加连续的穿插与缠绕结构。相较于纯相 LFP 电极中相对分散的桥接方式，G-LFP 电极内部形成了更加均匀且高密度的颗粒-纤维互锁网络，有利于提升电极整体结构稳定性。

图 5 为级配粒径结构对干法厚电极电子/离子传输行为与结构稳定性影响示意图。对于纯相 LFP 电极，由于均一颗粒随机堆积，形成了较高孔结构曲折度，锂离子在液相中的迁移路径更加曲折，局部死孔与不连续孔道进一步增加了离子扩散阻力。在厚电极条件下，这种结构容易导致电解液浸润不充分及浓差极化加剧，从而限制电池高倍率充放电性能。相比之下，G-LFP 电极通过“大颗粒构建传输骨架、小颗粒填充孔隙”的级配设计，在提高压实密度的同时保留了连续贯通的层级孔道结构。小颗粒的填充有效降低了孔径分布的不均一性，使离子迁移路径更加连续，降低了电极内部的传输曲折度，有利于提升 Li^+ 在厚电极中的扩散效率。

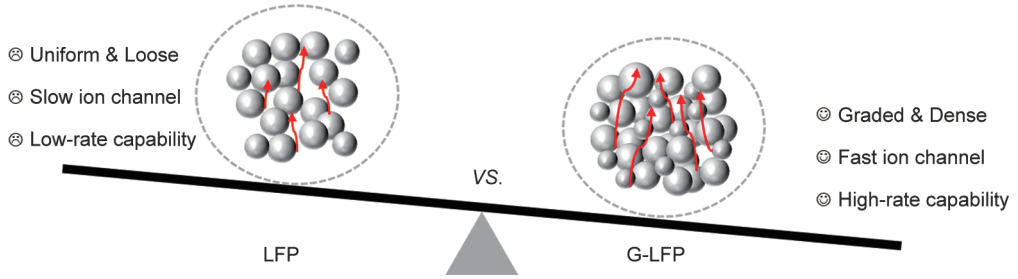


图 5　离子传输动力学差异机理示意图

Fig. 5　Schematic illustration of the mechanism for differences in ionic transport kinetics

此外，图5还表明，级配结构增强了PTFE原纤维网络与颗粒之间的多点锚固作用。小颗粒的引入提高了局部接触面积与接触频率，使PTFE纤维能够在颗粒之间形成更稳定的机械互锁结构，从而提高了电极在压延及循环过程中的结构完整性。同时，致密级配堆积使导电剂与细颗粒能够更加均匀附着于大颗粒周围，缩短局部电子传输路径并降低界面接触阻抗。因此，G-LFP电极在离子传输、电子导通及机械稳定性之间实现了更优异的协同作用，为干法厚电极在高负载量条件下获得优异倍率性能与循环稳定性提供了结构基础。

2.5　动力学测试

为了深入揭示粒径级配结构对干法电极相变动力学与电荷传输行为的影响，对纯相LFP电极与G-LFP电极进行了微分容量（dQ/dV）及电化学阻抗谱分析。如图6(a) (b)所示，两种电极均呈现出一对明显的氧化/还原特征峰，对应充放电过程中Fe^{2+}/Fe^{3+}的可逆相变反应。相比于纯相LFP，G-LFP电极的氧化峰与还原峰更加尖锐，峰形对称性更高，表明其相变过程具有更好的反应一致性与动力学可逆性。进一步对比循环过程中的峰位变化可以发现，经过200圈循环后，G-LFP电极的氧化峰与还原峰位置基本保持稳定，而纯相LFP的峰间距则明显增大。通常，氧化峰与还原峰之间的电位差（ΔV）能够反映电极反应过程中的电化学极化程度，较小的ΔV代表更低的界面阻抗与更快的电荷传输动力学。

其中，G-LFP电极的峰间电位差仅为0.17 V，明显低于纯相LFP的0.22 V，表明其在循环过程中能够维持更低的极化水平和更优异的电化学可逆性。

如图6(c) (d)所示，两种样品的Nyquist曲线均由高频区截距、半圆弧以及低频区斜线组成，分别对应溶液/界面欧姆阻抗（R_s）、电荷转移阻抗（R_{ct}）以及Li^+扩散过程。相比于原始LFP，G-LFP在初始状态及循环后均表现出更小的阻抗半径和更陡的低频Warburg斜线，表明其界面电荷传输与离子扩散动力学得到明显改善。由图6(e)可知，在初始状态下，LFP的R_s约为15 Ω，而G-LFP的R_s降低至约5 Ω，下降约66.7%；同时，LFP的R_{ct}高达390 Ω，而G-LFP的R_{ct}仅约210 Ω，降低约46.2%。较低的R_s说明G-LFP具有更优异的导电性和界面接触特性，而显著减小的R_{ct}表明其电荷转移动力学明显加快，有利于Li^+与电子协同传输[16-17]。经过200次循环后[图6(f)]，两种样品的阻抗均有所降低，但G-LFP依然保持更低的界面阻抗。其中，LFP的R_s约为8 Ω，而G-LFP的R_s约为3 Ω；LFP的R_{ct}约为160 Ω，而G-LFP的R_{ct}约为120 Ω，仍降低约25%。这一结果说明G-LFP在长期循环过程中能够维持更稳定的界面结构和更快速的电荷传输[2, 7, 18]。此外，G-LFP在低频区展现出更接近垂直的斜线特征，说明其Li^+扩散阻力较小，离子扩散过程更加顺畅。结合dQ/dV分析中其更小的峰间电位差（0.17 V），可以进一步证明G-LFP有效降低了电化学极化程度，提高了反应可逆性和界面动力学性能[19]。上述性能提升主要来源于粒径级配结构对电极微观传输网络的优化作用。一方面，小尺寸颗粒能够有效填充大颗粒之间的孔隙，提高颗粒间的堆积致密性与界面接触效率；另一方面，多尺度颗粒协同构建了更加连续的电子传输路径与离子扩散通道，从而增大了活性颗粒与导电网络之间的有效接触面积。该结构有效缓解了厚电极内部因局部导电不均匀或离子传输受限所引起的电荷积累与浓差极化，使电流分布更加均匀，最终促进了Fe^{2+}/Fe^{3+}相变反应的快速与可逆进行[20]。

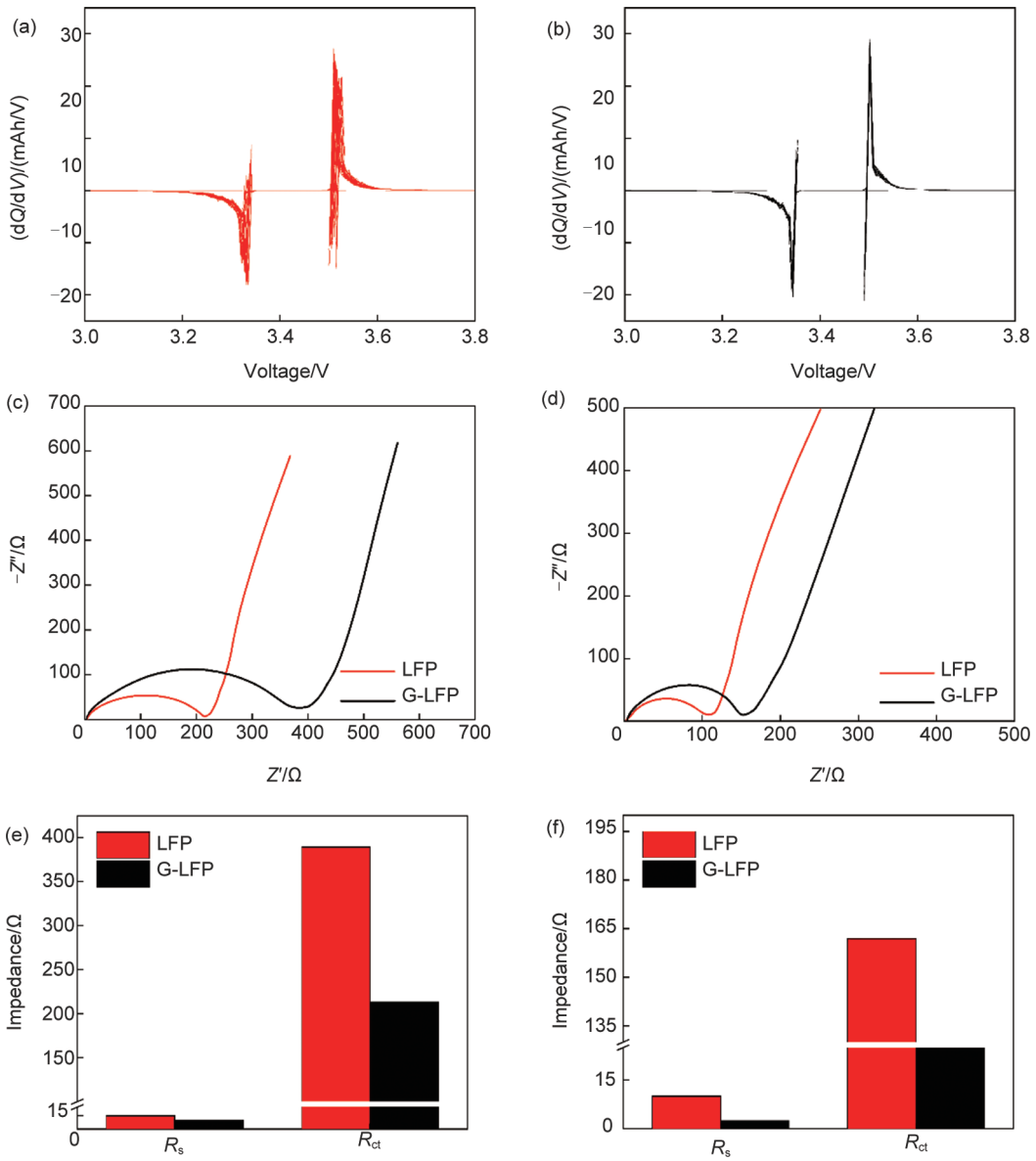


图 6　LFP (a) 与 G-LFP (b) 在 1~200 圈循环期间的 d*Q*/d*V* 微分容量曲线；LFP 与 G-LFP 在循环前 (c) 与循环 200 圈后 (d) 的电化学交流阻抗谱（Nyquist 图）；循环前 (e) 与循环 200 圈后 (f) 的拟合阻抗值（R_s 与 R_{ct}）柱状对比图

Fig. 6　d*Q*/d*V* curves of LFP (a) and G-LFP (b) during 1 to 200 cycles, Nyquist plots of LFP and G-LFP before cycling (c) and after 200 cycles (d), comparison of the fitted impedance values (R_s and R_{ct}) for LFP and G-LFP before cycling (e) and after 200 cycles (f)

3　结　论

本工作针对干法 LFP 厚电极离子/电子传输受限的动力学问题，验证了粒径级配优化策略。通过大颗粒建骨架、小颗粒填充间隙的策略减少了微观孔隙，构建出低曲折度传输网络，使电位差从 0.22 V 降至 0.17 V。同时，小颗粒促使 PTFE 纤维形成多点互锁结构，增强了膜机械强度并缓冲了循环体积应力。基于结构与动力学双重提升，G-LFP 电极在 0.2 C 下比容量达 161.6 mAh/g，200 圈循环保持率高达 94.2%。本研究证明粒径级配是突破干法电极制造瓶颈的有效路径。

参 考 文 献

[1] ZHANG Q M, WANG J, CHU Y Q, et al. Intralattice-bonded phase-engineered ultrahigh-Ni single-crystalline cathodes suppress strain evolution[J]. Nature Energy, 2025, 10(8): 1001-1012. DOI:10.1038/s41560-025-01827-4.

[2] WANG J R, WANG M M, SI J T, et al. Introducing low-tortuosity

channels in thick electrode for high-areal-capacity solid polymer battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138651. DOI:10.1016/j.cej.2022.138651.

[3] NIU X Y, LU Y Y, CHEN P C, et al. Taming transport gradients: Engineered microstructures for fast-charging thick electrodes[J]. Small, 2026, 22(38): e14943. DOI:10.1002/smll.202514943.

[4] CAO K, JI J Q, ZHAO Y L, et al. Green and economically viable dry-electrode manufacturing for high-energy-density lithium batteries[J]. Energy Storage Materials, 2025, 82: 104649. DOI: 10.1016/j.ensm.2025.104649.

[5] NAM Y J, OH D Y, JUNG S H, et al. Toward practical all-solid-state lithium-ion batteries with high energy density and safety: Comparative study for electrodes fabricated by dry- and slurry-mixing processes[J]. Journal of Power Sources, 2018, 375: 93-101. DOI:10.1016/j.jpowsour.2017.11.031.

[6] KIM B, KIM D K, YU J, et al. Conductive agent-controlled tortuosity in solvent-free thick-film electrodes for high-energy lithium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Materials, 2025, 8(5): e70019. DOI:10.1002/eem2.70019.

[7] ZHENG J S, XING G G, JIN L M, et al. Strategies and challenge of thick electrodes for energy storage: A review[J]. Batteries, 2023, 9(3): 151. DOI:10.3390/batteries9030151.

[8] LU Y, ZHAO C Z, YUAN H, et al. Dry electrode technology, the rising star in solid-state battery industrialization[J]. Matter, 2022, 5 (3): 876-898. DOI:10.1016/j.matt.2022.01.011.

[9] KIM H, LIM J H, LEE T, et al. Ozone-treated carbon nanotube as a conductive agent for dry-processed lithium-ion battery cathode [J]. ACS Energy Letters, 2023, 8(8): 3460-3466. DOI: 10.1021/acsenergylett.3c00936.

[10] BAUER W, NÖTZEL D, WENZEL V, et al. Influence of dry mixing and distribution of conductive additives in cathodes for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 288: 359-367. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.081.

[11] LEE T, KIM S, CHUNG W J, et al. Multifunctional liquefiable oligomer additive for dry electrode process[J]. ACS Energy Letters, 2026, 11(4): 3496-3505. DOI: 10.1021/acsenergylett. 6c00232.

[12] PARK S E, PARK N Y, KIM D W, et al. Fabricating high-energy-density bimodal cathodes using radially oriented rod-shaped primary particles[J]. Energy Storage Materials, 2026, 84: 104761. DOI:10.1016/j.ensm.2025.104761.

[13] LIN C H, PARTHASARATHI S K, BOLLOJU S, et al. Synthesis of micron-sized $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ and its application in bimodal distributed high energy density Li-ion battery cathodes[J]. Energies, 2022, 15(21): 8129. DOI:10.3390/en15218129.

[14] ZHANG J, QIAO J S, SUN K N, et al. Balancing particle properties for practical lithium-ion batteries[J]. Particuology, 2022, 61: 18-29. DOI:10.1016/j.partic.2021.05.006.

[15] SHEU S P, YAO C Y, CHEN J M, et al. Influence of the $LiCoO_2$ particle size on the performance of lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 1997, 68(2): 533-535. DOI: 10.1016/S0378-7753(97)02623-2.

[16] LIM D A, SHIN Y K, SEOK J H, et al. Cathode electrolyte interphase-forming additive for improving cycling performance and thermal stability of Ni-rich $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ cathode materials[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(49): 54688-54697. DOI:10.1021/acsami.2c15685.

[17] SUN S J, ZHAO X Y, YANG M, et al. Hierarchically ordered mesoporous Co_3O_4 materials for high performance Li-ion batteries [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 19564. DOI:10.1038/srep19564.

[18] NARA H, MORITA K, MUKOYAMA D, et al. Impedance analysis of $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ cathodes with different secondary-particle size distribution in lithium-ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2017, 241: 323-330. DOI:10.1016/j.electacta.2017.04.153.

[19] WANG H, ZHANG Z Z, et al. Boosting Na^+Storage and thermal stability of $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$ *via* high-entropy engineering[J]. ACS Nano, 2025, 19(49): 41824-41835. DOI: 10.1021/acsnano. 5c15785.

[20] KO E, LEE S, KIM J, et al. Conformal CEI formation induced by oxygen-functionalized conductive agents on Mn-rich olivine cathodes[J]. Chemical Communications, 2025, 61(61): 11473-11476. DOI:10.1039/d5cc02422f.