

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

复合导电剂 CNTs/Gr 混合比例对正极浆料分散特性的影响

王志龙¹, 李炳佳¹, 杨潇¹, 陆建行¹, 张佳锐¹, 朱泓舟¹, 孙博¹, 赵桐^{1,2}, Irfan Bahiuddin³

(¹ 西安理工大学机械工程学院, 陕西 西安 710048; ² 新疆工程学院机电与自动化学院, 新疆 和田 848000; ³ 加查马达大学机械工程系, 印度尼西亚 日惹 55281)

摘要: 复合导电剂是决定锂离子电池正极浆料导电网络构筑质量与分散特性的核心组分, 其总含量与复配比例直接影响电池的电子传输效率与循环稳定性。本文以钴酸锂 (LiCoO_2) 正极体系为研究对象, 设置 $\varphi_{\text{com1}}=0.3\%$ 、 $\varphi_{\text{com2}}=0.5\%$ 、 $\varphi_{\text{com3}}=0.7\%$ 、 $\varphi_{\text{com4}}=0.9\%$ 共 4 个碳纳米管/石墨烯 (CNTs/Gr) 复合导电剂总含量梯度, 每个梯度匹配 $m_{\text{CNTs}}: m_{\text{Gr}}=0: 5$ 、 $1: 4$ 、 $2: 3$ 、 $3: 2$ 、 $5: 0$ 共 6 组 CNTs 与 Gr 质量配比, 通过电化学阻抗谱 (EIS) 系统研究了复合导电剂参数对正极浆料分散特性的影响规律。通过实验得出: 当复合导电剂总含量为 0.5%、CNTs 与 Gr 质量比为 $m_{\text{CNTs}}: m_{\text{Gr}}=4: 1$ 时, 正极浆料综合性能最优, 此时浆料电子传导阻抗最低、导电网络连续性最好、分散均匀性与长期沉降稳定性最佳。在此基础上建立了正极浆料的流电耦合数值模型, 开展了不同导电剂参数下浆料阻抗特性与导电网络演化的仿真分析, 仿真结果与实验测试结果高度一致, 验证了复合导电剂对浆料分散特性调控规律的准确性与可靠性。本文明确了 CNTs/Gr 复合导电剂的最优配比与含量阈值, 为高性能锂离子电池正极浆料的导电体系优化设计提供了系统的理论依据与可落地的工艺指导。

关键词: 锂离子电池; 复合导电剂; 正极浆料; 导电网络

中图分类号:

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-14

Effect of CNTs/Gr composite conductive additive loading and ratio on cathode slurry dispersion characteristics

WANG Zhilong¹, LI Bingjia¹, YANG Xiao¹, LU Jianhang¹, ZHANG Jiatan¹, ZHU Hongzhou¹, SUN Bo¹, ZHAO Tong^{1,2}, IRFAN Bahiuddin³

(¹ School of Mechanical Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, Shaanxi, China; ² School of Mechatronics and Automation, Xinjiang Institute of Engineering, Xinjiang 848000, Hotan, China; ³ Department of Mechanical Engineering, Gadjah Mada University, Sleman 55281, Yogyakarta Indonesia)

Abstract: Composite conductive additives are the core components that determine the construction quality of conductive network and dispersion characteristics of lithium-ion battery cathode slurry. Their total loading and mixing ratio directly affect the electron transport efficiency and cycling stability of the battery. In this paper, taking lithium cobalt oxide (LiCoO_2) cathode system as the research object, we set 4 total loading gradients of carbon nanotube/graphene (CNTs/Gr) composite conductive additives ($\varphi_{\text{com1}}=0.3\%$ 、 $\varphi_{\text{com2}}=0.5\%$ 、 $\varphi_{\text{com3}}=0.7\%$ 、 $\varphi_{\text{com4}}=0.9\%$), and matched 6 groups of CNTs to Gr mass ratios $m_{\text{CNTs}}: m_{\text{Gr}}=0: 5$ 、 $1: 4$ 、 $2: 3$ 、 $3: 2$ 、 $5: 0$ for each gradient. The

收稿日期: 2026-06-12 修回日期: 2026-07-27

通信作者: 赵桐(1982-), 男, 教授, 博士生导师, tongzhao@xaut.edu.cn

第一作者: 王志龙(1988-), 男, 博士研究生, 讲师, zlw@xaut.edu.cn

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2026JC-YBMS-0557); 西安理工大学国际科技合作促进项目(2024GHCJ007)

引用本文: 王志龙, 李炳佳, 杨潇, 陆建行, 张佳锐, 朱泓舟, 孙博, 赵桐, Irfan Bahiuddin. 复合导电剂 CNTs/Gr 混合比例对正极浆料分散特性的影响[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-14

Citation: WANG Zhilong, LI Bingjia, YANG Xiao, LU Jianhang, ZHANG Jiatan, ZHU Hongzhou, SUN Bo, ZHAO Tong, IRFAN Bahiuddin. Effect of CNTs/Gr composite conductive additive loading and ratio on cathode slurry dispersion characteristics[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-14

influence law of composite conductive additive parameters on the dispersion characteristics of cathode slurry was systematically studied through electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It was concluded through experiments that when the total loading of composite conductive additive is $\varphi_{\text{com2}}=0.5\%$ and the mass ratio of CNTs to Gr is $m_{\text{CNTs}}:m_{\text{Gr}}=4:1$, the cathode slurry has the optimal comprehensive performance, with the lowest electron conduction impedance, the best continuity of conductive network, and the optimal dispersion uniformity and long-term sedimentation stability. On this basis, a hydrodynamic-electric coupling numerical model of cathode slurry was established, and the simulation analysis of slurry impedance characteristics and conductive network evolution under different conductive additive parameters was carried out. The simulation results are highly consistent with the experimental test results, which verifies the accuracy and reliability of the regulation law of composite conductive additives on the dispersion characteristics of slurry. This paper clarifies the optimal ratio and loading threshold of CNTs/Gr composite conductive additives, and provides a systematic theoretical basis and practicable process guidance for the optimal design of conductive system for high-performance lithium-ion battery cathode slurry.

Keywords: lithium-ion battery; composite conductive additive; cathode slurry; conductive network

引 言

复合导电剂通过构筑正极浆料的电子传输通道,是提升锂离子电池倍率性能与循环寿命的关键组分之一。正极体系中,导电剂的总添加量及不同形貌导电相的配比将直接决定导电网络的连通性、稳定性与界面传输阻抗;当导电剂含量偏低时,活性颗粒间难以形成连续的电子通路,电极极化加剧并导致容量发挥受限;而过量添加又会挤占活性物质比例,使电极压实密度与体积能量密度下降,并可能恶化浆料流变与涂布一致性^[1]。因此,在保证高导电性的同时实现低添加量与高结构效率,是高能比正极设计中的重要科学与工程问题。

近年来,基于异质导电剂的复配策略被认为是提高导电网络“结构效率”的有效途径。典型的一维碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)与二维石墨烯(Graphene, Gr)具备显著的几何互补性: CNTs 可提供长程贯通的“桥联”通道, Gr 则可形成面接触导电片层并改善颗粒间的接触面积;二者协同有望抑制单一导电相的团聚与堆叠,构建多尺度、三维贯穿的导电骨架,从而同时提升电子传导与离子传输动力学。

当前,大量研究针对 CNTs 与 Gr 的复合导电体系及其在锂电中的增效机制展开了深入探索,主要聚焦于微观拓扑结构构筑、复合工艺优化及电化学响应评估。在空间网络构筑与协同效应方面,众多研究证实了一维与二维碳材料在空间维度上的优势互补。例如, Wang 等人^[2]构建了 SnO₂/CNTs-Gr 三维气凝胶,利用石墨烯骨架与碳纳米管桥联协同

提升导电性;何湘柱^[3]等引入 SP/CNTs/Gr 三元复合体系,通过显微结构表征证实其能在极片内形成三维梯度分布的连续导电网络,大幅提升了循环稳定性。在复合工艺与界面修饰方面,高坡^[4]等利用球磨法发现极低添加量即可实现优异倍率性能; Zhang^[5]等采用原位自组装策略制备氮掺杂气凝胶,利用共价键与氮掺杂使复合材料电导率提升了 38%; Liu 等人^[6]则开发了跨尺度优化孔隙结构的泡沫材料,大幅提高了电解液渗透效率。在组分配比与阻抗优化方面,曾子元^[7]与黄锦朝等人^[8]的研究均证实,特定配比的复合体系在降低内阻与提升容量方面的协同增效作用远超单一导电剂。

尽管上述研究已充分证实 CNTs/Gr 复合体系在宏观电化学性能上的优越性,但该复合体系的网络形成高度依赖其混合总量与配比参数。不同含量梯度下导电网络拓扑结构可能发生重构,进而改变浆料的分散状态、黏弹特性及后续电极微结构与电化学响应^[9]。当前研究在正极浆料制备环节仍存在显著的科学空白。首先,针对正极浆料制备过程中复合导电剂的具体分散规律、微观作用机制及其对流变特性的调控规律尚未明晰。其次,关于复合体系“含量配比—分散状态—网络结构”之间的定量关联缺乏系统梳理,复合组分混合后极易出现的相分离、颗粒聚集等异常分散现象未能得到有效干预。最后,当前研究对微观结构的级联效应关注不足,鲜有研究系统追踪浆料分散均质度缺陷如何演变为最终极片孔隙拓扑结构劣化及电池组内单体性能差异性增大的问题。

基于上述问题,为打通“材料配方-浆料分散-

极片结构-电化学性能”的关键链路,本文将实验研究与数值模拟相结合,通过系统设置 CNTs/Gr 复合导电剂的混合含量梯度与配比参数,深入探究其对正极浆料分散特性(如电化学行为、表观形貌特性等)与三维导电网络构筑行为的微观调控机制。本文旨在阐明复合体系在浆料分散过程中的跨尺度协同机制,为高比能锂离子电池正极浆料的导电剂配方寻优与均质化制备工艺提供坚实的理论依据与量化指导。

1 实验设计

1.1 实验设备

在实验过程中运用到的实验设备有高精度电子天平、耐高温研钵、研磨棒、烧杯、调速搅拌器、玻璃搅拌棒、烘干培养皿、不锈钢取样勺等。其中玻璃材质烧杯作为容器承载复合导电剂分散液与正极浆料的制备及储存,高精度电子天平可以精准控制实验材料的质量,研钵和搅拌棒用来研磨粘结剂聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride, PVDF)以消除粘结剂中的块状颗粒,以为后续 PVDF 更好的溶于 N 甲基吡咯烷酮(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)有

机溶剂。可调速搅拌器的调速间隔速度最小为 1rpm,搅拌器的叶片为不锈钢材质,形状为十字偏螺旋状,叶片直径为 40mm。搅拌器可以将导电剂、活性物质以及 PVDF-NMP 粘结溶液进行充分搅拌,使得浆料内各组分混合均匀,搅拌混合过程中的转速和时间,根据实验需求进行灵活设定调节。

在完成正极浆料制备后,采用四电极法进行电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)表征。测试系统由铝箔集流体、精密电感-电容-电阻(Inductance-Capacitance-Resistance, LCR)测试仪(配备四探针开尔文夹)、防静电工作台及数据采集终端构成。具体操作流程如下:将两片间隔 10mm 的铝箔电极对称固定于玻璃容器内壁,通过开尔文夹建立电极-仪器连接通道,整个测试系统置于防静电工作台以消除环境干扰。采用扫频采集阻抗谱数据,通过配套软件进行数据处理。完成电化学测试后,保留部分湿浆样品进行真空干燥固化处理,所得固体样品采用 Sigma500 型高分辨率场发射扫描电子显微镜进行微观形貌分析。图 1 为实验所需的设备,包括(a)浆料制备设备、(b)电脑及 LCR 阻抗测量仪和(c)扫描电子显微镜。

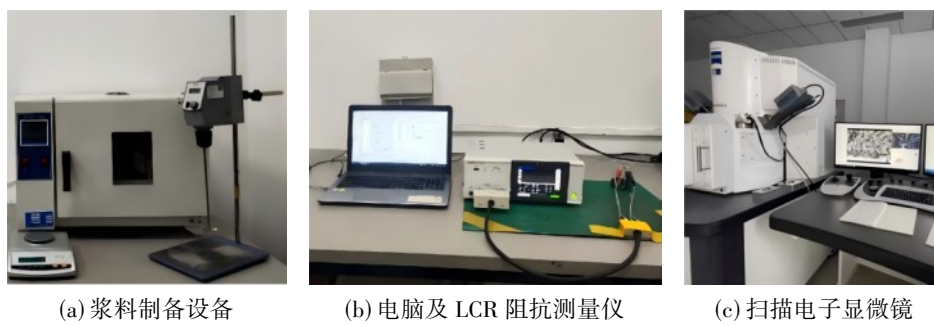


图1 实验所需设备

Fig.1 The equipment required for the experiment

图 1 实验装置中各关键设备的详细技术参数已系统归纳于表 1 的仪器配置对照表中。

表1 实验设备型号和生产厂家

Table 1 Model type and manufacturer of experimental equipment

设备	级别/型号	量程/精度	生产厂家
电子天平	WTC2003	0.001/g	杭州万特衡器有限公司
搅拌器	LC-ES-200SH	50-2200rpm/10rpm	上海力辰邦西仪器科技有限公司
LCR 阻抗测量仪	IM3536	4Hz-8MHz/f	日本日置公司
电热恒温鼓风干燥箱	101-008	10-300℃/1℃	绍兴市严氏风机有限公司
扫描电子显微镜	Sigma500	0.8nm@15kv/1.6nm@1kv	卡尔蔡司光学有限公司

1.2 实验条件

在实验过程中所需要的材料有:钴酸锂(lithium cobalt oxide, LiCoO_2)正极活性物质作为储能载体, CNTs与Gr构成复合导电网络, PVDF作为结构粘结剂, 以及以NMP为溶剂^[10]。该实验方案分为四大组, 每一大组内又根据不同配比分出六种复合比例, 正极浆料中每组复合导电剂的混合含量为 $\varphi_{\text{com1}}=0.3\%$ 、 $\varphi_{\text{com2}}=0.5\%$ 、 $\varphi_{\text{com3}}=0.7\%$ 、 $\varphi_{\text{com4}}=0.9\%$ 。每组所需复合导电剂固含量由公式(1)计算得出, 每种含量下复合导电剂中CNTs与Gr的混合比例为 m_{CNTs} : $m_{\text{Gr}}=(0.5:1.4:2.3:3.2:4.1:5.0)$, 按照此六种不同的复合比例在3:2的复合比例下分别制备共4组正极浆料实验样本。

$$\frac{x}{35.2 + 1.6 + x} \times 100\% = y \quad (1)$$

式中:

x ——复合导电剂整体质量;

y ——复合导电剂固含量百分比。

实验过程中均保持其他材料的质量不变, 仅仅改变复合导电剂的质量与复合比例。为减小每组实验数据的误差, 遂将实验过程中的外界宏观条件, 如温度、湿度、压力等保持一致。在不同混合条件下制备正极浆料过程中, 采用 $n_1=n_2=1320\text{rpm}$ 、 $t_1=5\text{min}$ 、 $t_2=6\text{min}$ 的实验条件。之后对制备留存的各个浆料样品进行EIS测量。并由最终实验结果, 对在复合导电剂CNTs/Gr不同混合含量和比例下制备的正极浆料的分散性能进行分析研究。

1.3 实验方法

在开始实验前需将原材料提前进行烘干处理, 主要是为了去除各原材料中的水分, 以防止其对后续称量精度的影响, 以及对实验测量结果产生影响^[11]。首先将作为活性材料的 LiCoO_2 颗粒(直径为 $10\mu\text{m}$)和作为粘结剂的PVDF粉状颗粒放入耐高温烧杯中, 在恒温鼓风干燥箱中以 120°C 高温烘烤2h, 以能够尽力去除粉状材料在空气中所吸收的水分^[12]。将导电剂CNTs和导电剂Gr盛取适量放置在小烧杯之中, 之后放在鼓风干燥箱中以 180°C 高温烘烤3h。

为了明确复合导电剂CNTs/Gr的混合含量、比例对正极浆料分散性能产生的影响, 遂根据公式(1), 分别计算出各含量下所需要的复合导电剂总质量, 即 $m_{\text{com}}=0.11\text{g}$ 、 0.18g 、 0.26g 、 0.33g , 之后根据 m_{CNTs} : $m_{\text{Gr}}=3:2(0.5:1.4:2.3:3.2:4.1:5.0)$ 不同的复合比例, 计算出每一含量、比例下的CNTs与Gr的材料

质量, 实验过程中所需各种材料的质量如表2所示, 不同比例下的材料质量如表3所示。

表2 实验所需材料质量表

Table 2 Quality table of the materials required for the experiment

实验材料	质量
活性材料(LiCoO_2)	35.2 g
复合导电剂(CNTs/Gr)	0.11 g、0.18 g、0.26 g、0.33 g
粘结剂(PVDF)	1.6 g
有机溶剂(NMP)	38.4 g

利用电子天平量取各种材料的质量, 其中 LiCoO_2 、CNTs/Gr及PVDF均采用内壁光滑均质的烧杯存放。NMP溶剂具有腐蚀性强、挥发性高的理化特性, 基于该特性, 实验中NMP溶液的称量与存放操作需采用耐腐蚀材质制备的带盖小型量杯^[13]。完成全部粉体原料称量后, 设置定速搅拌设备转速 $n_1=1320\text{rpm}$ 、搅拌时长 $t_1=5\text{min}$; 向NMP溶剂中依次投入CNTs与Gr两种导电剂, 采用不锈钢取样勺对粉体进行浸润预分散, 避免导电粉体在搅拌过程中飞溅, 完成二元复合导电溶液的制备。同时, 将PVDF粉体置于预热处理后的研钵中研磨, 研磨过程中分多次少量添加NMP溶剂, 持续研磨至PVDF粉末完全溶解, 得到澄清均一、无肉眼可见大气泡、黏度稳定的PVDF-NMP溶液^[14]。待两类前驱液制备完成后, 将 LiCoO_2 活性粉体、二元复合导电溶液与PVDF-NMP溶液共同投入搅拌装置, 调节搅拌转速 $n_2=1320\text{rpm}$ 、混合搅拌时长 $t_2=6\text{min}$, 充分混匀制得各组实验对应的锂离子电池正极浆料。浆料制备完成后, 对所得样品开展EIS测试表征。

2 复合导电剂混合比例对正极浆料分散特性的影响研究

2.1 正极浆料电化学特性的影响规律分析

图2和图3分别是在复合导电剂混合含量为 $\varphi_{\text{com1}}=0.3\%$ 、 $\varphi_{\text{com2}}=0.5\%$ 、 $\varphi_{\text{com3}}=0.7\%$ 、 $\varphi_{\text{com4}}=0.9\%$ 下, 不同 m_{CNTs} : $m_{\text{Gr}}=0.5:1.4:2.3:3.2:4.1:5.0$ 条件下正极浆料的Nyquist图和Bode图。由四组不同混合含量下不同混合比例的复合导电剂复合结果表明, 无论复合导电剂混合含量为 $\varphi_{\text{com1}}=0.3\%$ 、 $\varphi_{\text{com2}}=0.5\%$ 、 $\varphi_{\text{com3}}=0.7\%$ 还是 $\varphi_{\text{com4}}=0.9\%$, 正极浆料的高频区域半圆半径均在 m_{CNTs} : $m_{\text{Gr}}=4:1$ 时为最小值。表明复合导电剂在 m_{CNTs} : $m_{\text{Gr}}=4:1$ 比例下复合的导电效果均优于其它

表3 不同混合含量及配比下导电剂用量表

Table 3 Table of required quality of conductive agent at different content ratios

复合导电剂 混合含量	复合导电剂混合比例 $m_{\text{CNTs}} : m_{\text{Gr}}$	质量/g
$\varphi_{\text{com1}}=0.3\%$	0:5、1:4、2:3、3:2、4:1、5:0	0:0.11、0.02:0.09、0.04:0.07、0.07:0.04、0.09:0.02、0.11:0
$\varphi_{\text{com2}}=0.5\%$	0:5、1:4、2:3、3:2、4:1、5:0	0:0.18、0.04:0.14、0.07:0.11、0.11:0.07、0.14:0.04、0.18:0
$\varphi_{\text{com3}}=0.7\%$	0:5、1:4、2:3、3:2、4:1、5:0	0:0.26、0.05:0.21、0.1:0.16、0.16:0.1、0.21:0.05、0.26:0
$\varphi_{\text{com4}}=0.9\%$	0:5、1:4、2:3、3:2、4:1、5:0	0:0.33、0.07:0.26、0.13:0.2、0.2:0.13、0.26:0.07、0.33:0

复合比例,且复合导电剂的导电效果均优于单一的CNTs、Gr导电剂。在 $m_{\text{CNTs}} : m_{\text{Gr}}=4:1$ 的比例下所制备的正极浆料的阻抗值较小、复合导电剂分散复合较

好,此时正极浆料内导电剂与活性材料分散均匀,浆料的整体分散性能较好。

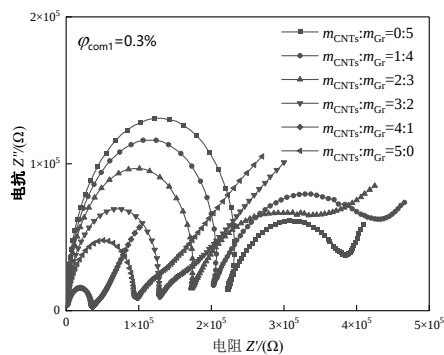
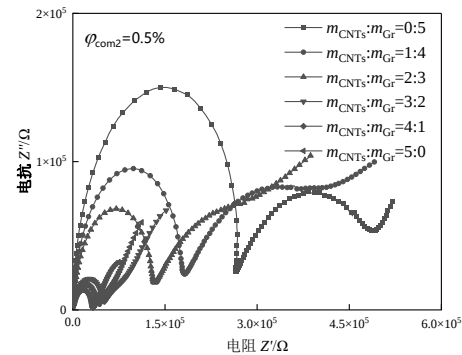
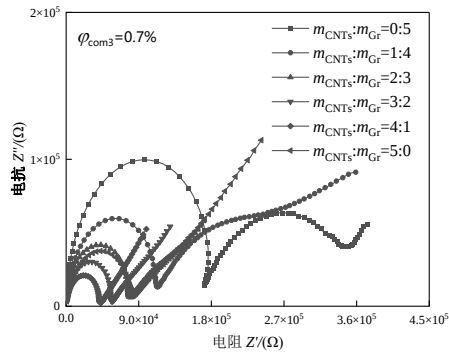
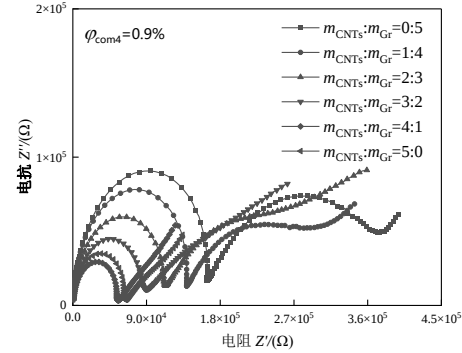
(a) $\varphi_{\text{com1}}=0.3\%$ Nyquist图(b) $\varphi_{\text{com2}}=0.5\%$ Nyquist图(c) $\varphi_{\text{com3}}=0.7\%$ Nyquist图(d) $\varphi_{\text{com4}}=0.9\%$ Nyquist图

图2 复合导电剂不同含量和比例下正极浆料Nyquist图

Fig.2 Nyquist cathode slurry at different contents and proportions of composite conductive agent

图3 Bode图中的不同复合导电剂混合含量和比例下,正极浆料的高频峰值频率 $f_{\text{peak,high}}$ 对应的变化趋势如图4所示。从图4可知,无论当CNTs/Gr混合含量为 $\varphi_{\text{com1}}=0.3\%$ 、 $\varphi_{\text{com2}}=0.5\%$ 或者为 $\varphi_{\text{com3}}=0.7\%$ 、 $\varphi_{\text{com4}}=0.9\%$ 时,复合导电剂混合比例均在 $m_{\text{CNTs}} : m_{\text{Gr}}=4:1$ 时,正极浆料高频峰值频率 $f_{\text{peak,high}}$ 均为最大值^[15]。并且最高的高频峰值频率 $f_{\text{peak,high}}$ 出现在 $\varphi_{\text{com2}}=0.5\%$ 且

$m_{\text{CNTs}} : m_{\text{Gr}}=4:1$ 的情况下。因此,当 $\varphi_{\text{com2}}=0.5\%$ 、 $m_{\text{CNTs}} : m_{\text{Gr}}=4:1$ 时,添加了复合导电剂的正极浆料内部电荷恢复平稳分布所需要的时间最短。为了更进一步研究正极浆料内部的电化学特性,采用先前提出的10参数等效电路拟合 $\varphi_{\text{com2}}=0.5\%$ 条件下的Nyquist图,获得了如图5所示的PVDF-NMP溶液电阻 R_{SO} 、PVDF-LiCoO₂导电通路传导电阻 R_p 、PVDF-复合导

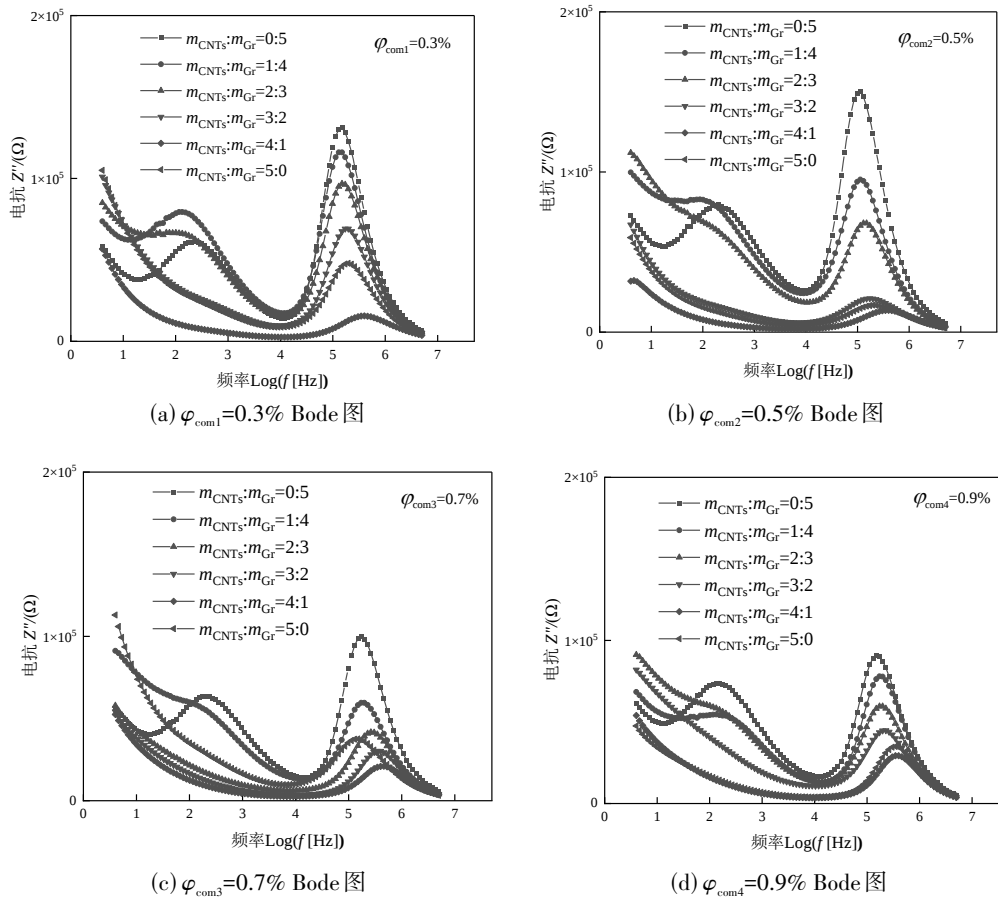
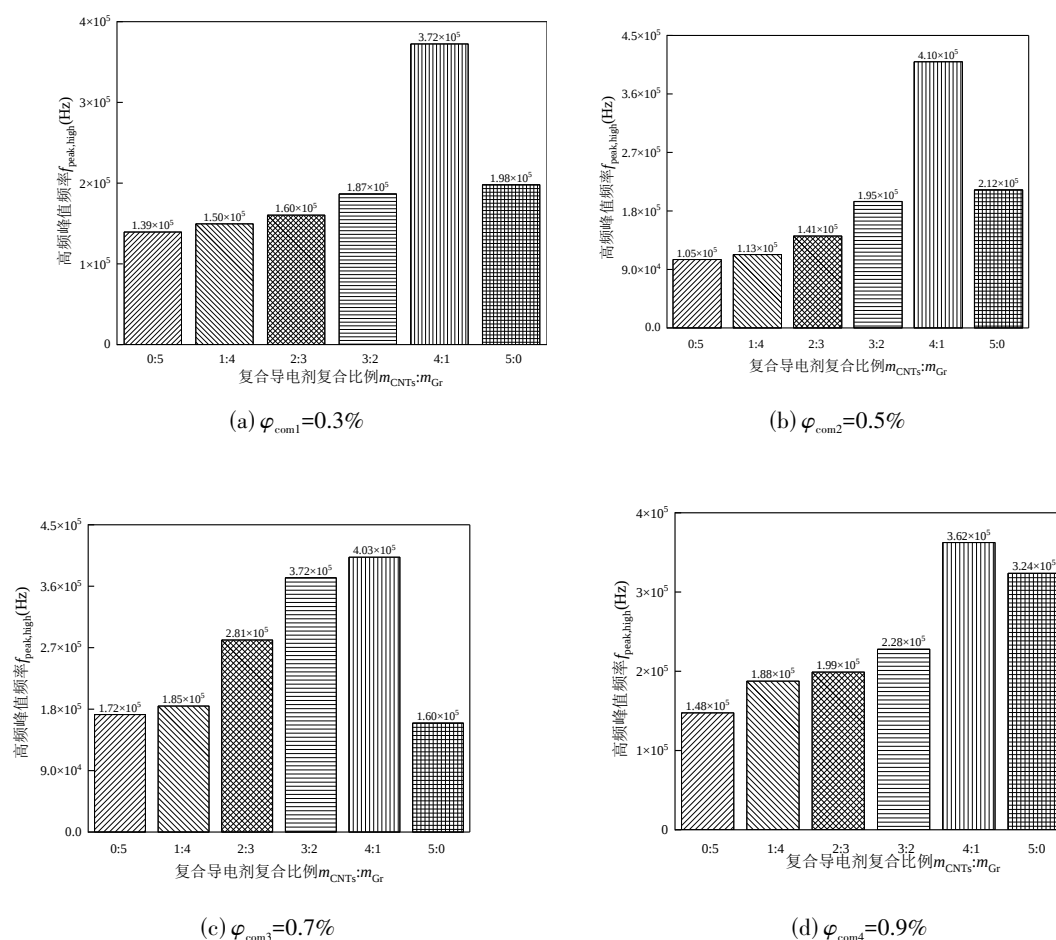


图3 复合导电剂不同含量和比例下正极浆料Bode图

Fig.3 Bode cathode slurry at different contents and proportions of composite conductive agent

电剂界面双电层电阻 R_{dl} 以及PVDF-复合导电剂界面双电层电容 C_{dl} 随 $m_{CNTs}:m_{Gr}$ 的变化规律。与 $m_{CNTs}:m_{Gr}=0:5, m_{CNTs}:m_{Gr}=1:4, m_{CNTs}:m_{Gr}=2:3, m_{CNTs}:m_{Gr}=3:2$ 以及 $m_{CNTs}:m_{Gr}=5:0$ 条件下拟合的各参量相比, 当 $m_{CNTs}:m_{Gr}=4:1$ 时, R_{SO}, R_p 以及 R_{dl} 的拟合值均相对较小; 同时 C_{dl} 的拟合值相对较大^[15]。另外, 固定复合导电剂总掺量 $\varphi_{com2}=0.5\%$, 计算了6种CNTs/Gr质量配比 $m_{CNTs}:m_{Gr}=4:1$ 下, PVDF-NMP溶液电阻 R_{SO} 、PVDF-LiCoO₂导电通路传导电阻 R_p 、PVDF-复合导电剂界面双电层电阻 R_{dl} 三类核心阻抗组分对总等效电阻 ($R_{SO}+R_p+R_{dl}$) 的贡献占比。定量结果表明: 固定复合导电剂总掺量 $\varphi_{com2}=0.5\%$, 当复合导电剂配比 $m_{CNTs}:m_{Gr}$ 由 0:5 提升至 4:1 时, 导电路径电阻 R_p 下降 91.85%, 其在总等效电阻中的占比由 51.53% 降低至 33.33%, 是浆料整体阻抗降低的核心原因; 与之相比 R_{SO} 和 R_{dl} 分别下降 73.21% 与 90.14%; 其中 R_{SO} 在总电阻中的占比由 21.37% 升高至 45.45%, 而 R_{dl} 在总电阻中的占比由 27.10% 小幅下降至 21.21%。

上述结果表明, CNTs引入后构建的复合导电网络显著削弱了导电通路与界面电荷传递阻力, 随着体系整体电阻大幅降低, 胶液本体电阻 R_{SO} 逐渐成为阻抗体系中的主导组分。该结果证明, 宏观导电网络连通性优化是 $m_{CNTs}:m_{Gr}=4:1$ 配比获得优异电化学特性的关键。最后, 固定复合导电剂总掺量 $\varphi_{com2}=0.5\%$, 低CNTs配比 ($m_{CNTs}:m_{Gr}=1:4$) 下, 石墨烯片层受范德华力作用堆叠团聚, 仅在LiCoO₂颗粒表面形成间断短程导电通路, 体系未达到逾渗阈值, R_p 较高。 $m_{CNTs}:m_{Gr}=4:1$ 时, 高长径比CNTs穿插隔离石墨烯片层, 抑制片层堆叠并搭建导电桥梁, 构筑连续三维长程导电网络; 填料达到最优逾渗阈值, 实现石墨烯短程包覆与碳管长程导通的协同效果。纯CNTs体系 ($m_{CNTs}:m_{Gr}=5:0$) 中过量碳管相互缠结, 导电网络均匀性劣化, R_p 再度升高。综合表明, 在 $\varphi_{com2}=0.5\%$ 下, $m_{CNTs}:m_{Gr}=4:1$ 的CNTs/Gr配比更有利于降低界面与传导阻抗并提升界面电容响应。

图4 不同混合含量及比例下浆料的高频峰值频率 $f_{peak,high}$ Fig.4 High frequency peak frequency $f_{peak,high}$ of slurry at different mixing contents and proportions

如图6(a)所示,当 $m_{CNTs}:m_{Gr}=4:1$ 时,Gr 完整包覆 $LiCoO_2$ 颗粒,一维 CNTs 纵向支撑石墨烯片层并搭建连续三维导电网络,颗粒间连通性优异,显著加快电荷传输。如图6(b)所示, $m_{CNTs}:m_{Gr}=1:4$ 时,Gr 占比过高,CNTs 支撑不足,碳材料大量团聚,活性颗粒分散受阻,浆料均一性大幅劣化。不当 CNTs/Gr 配比会破坏浆料微观分散状态,采用 4:1 复配方案可兼顾导电剂分散均匀度与导电网络完整性,优化正极浆料微观结构与传导性能。

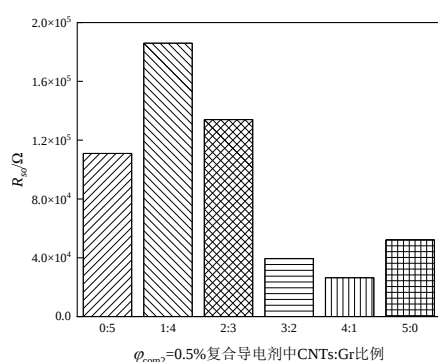
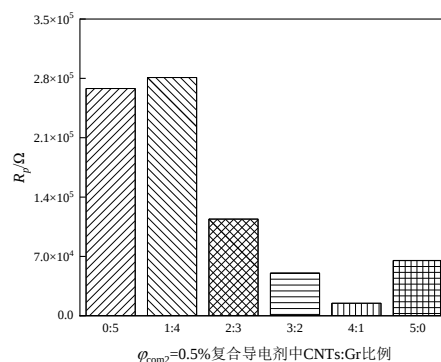
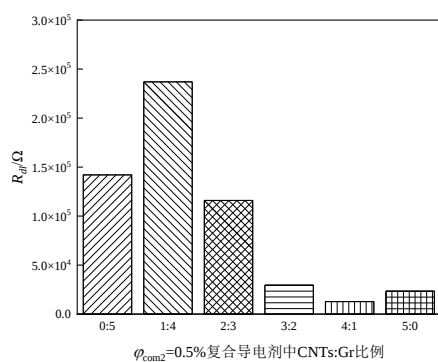
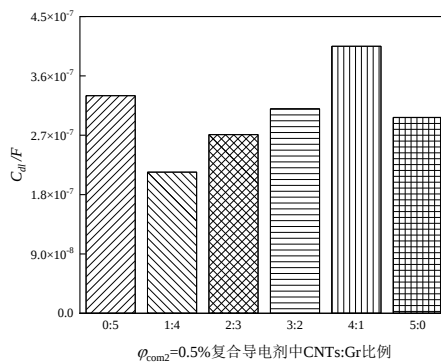
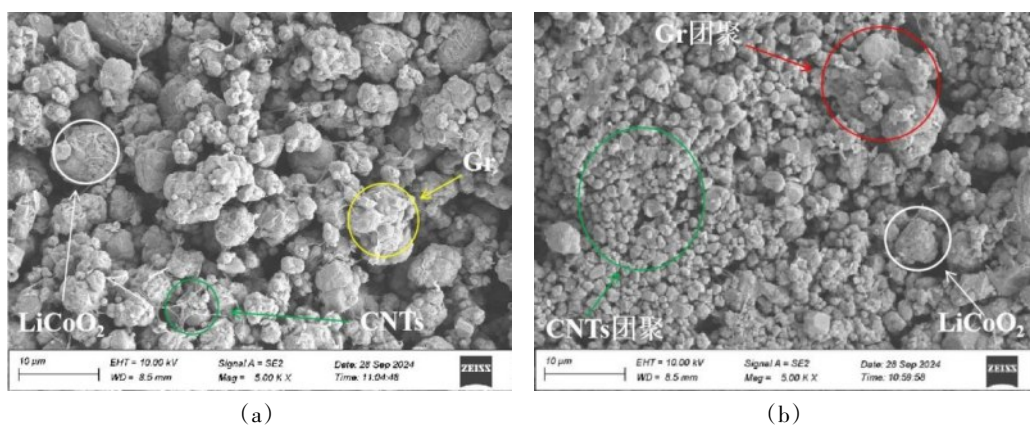
综上,总含量 $\varphi_{com}=0.3\% \sim 0.9\%$ 范围内, $m_{CNTs}:m_{Gr}=4:1$ 配比综合性能优于其余各组,CNTs 与石墨在 PVDF-NMP 体系中分散均匀,经 PVDF 粘结形成稳定导电骨架,完整导电网络可全方位包覆 $LiCoO_2$ 颗粒^[15];该配比同时实现最小界面阻抗 R_{il} 与最大双电层电容 C_{dl} ,石墨提供充足界面接触面积,碳管发挥空间隔离作用,协同优化界面电荷转移。单一导电剂均存在分散缺陷:纯 CNTs 长径比大、易缠绕团

聚,与活性颗粒结合松散^[16],纯石墨片层支撑性不足,分散后易二次堆叠^[17];二者复配可互补长短程导电优势,一维 CNTs 支撑隔离石墨以抑制团聚^[18],构筑连续复合导电网络,相比单一组分导电性能更优,还能减少导电剂添加量、改善正极浆料分散性,预留更多活性材料负载空间,提升电极整体性能^[19]。

3 正极浆料分散特性的流电耦合数值模拟与验证

3.1 不同复合导电剂 CNTs/Gr 混合含量下正极浆料的流电耦合数值模拟

3.1.1 建立不同复合导电剂 CNTs/Gr 混合含量下正极浆料的几何模型 锂离子电池正极浆料具有多组分特性,其中活性物质与导电剂均为微纳米级颗粒,其粒径微小且分布密度极高^[20]。若在数值建模中直接还原真实颗粒的几何特征与数量规模,将导

(a) PVDF-NMP 溶液电阻 R_{so} (b) PVDF-LiCoO₂ 导电通路传导电阻 R_p (c) PVDF-复合导电剂界面双电层电阻 R_{dl} (d) PVDF-复合导电剂界面双电层电阻 C_{dl} 图5 在 $\varphi_{com2}=0.5\%$ 条件下,不同 CNTs/Gr 比例的浆料实验结果拟合图Fig.5 Fitting of slurry experimental results for $\varphi_{com2}=0.5\%$ different CNTs and Gr ratio Fig

(a)

(b)

图6 不同 $m_{CNTs} : m_{Gr}$ 下正极浆料的SEM图(a) $m_{CNTs} : m_{Gr} = 4:1$ (b) $m_{CNTs} : m_{Gr} = 1:4$ Fig.6 SEM images of cathode slurries under different $m_{CNTs} : m_{Gr}$ (a) $m_{CNTs} : m_{Gr} = 4:1$ (b) $m_{CNTs} : m_{Gr} = 1:4$

致模型复杂度指数级增长,显著增加计算负荷。为此,本研究采用等效粒子替代策略,通过单个宏观粒子表征多个真实颗粒的集合效应,实现模型复杂度与计算效率的平衡优化。实验中所用到的CNTs粒子管径约为3~15 nm,管长约为15~30 μm,密度

为1.5 g/cm³;LiCoO₂粒子粒径约为10~20 μm,密度为4.9 g/cm³;Gr粒子粒径约为3~5 μm,厚度为1~5 nm,密度为2.267 g/cm³[21]。

基于质量与密度参数体系,采用体积比法估算粒子总数。受模型空间约束及计算效率考量,设定

LiCoO₂活性粒子为固定30颗粒,而导电剂CNTs与Gr颗粒数量则根据不同组分含量梯度进行动态调整。经由二者质量比计算出各自粒子的总体积,之后采取等比放大数倍的方法,来确定各个固含量下模型中CNTs和Gr粒子的数目^[22]。例如:复合导电剂混合含量在 $\varphi_{\text{com1}}=0.3\%$ 下 $m_{\text{CNTs}}:m_{\text{Gr}}=0.09\text{ g}:0.02\text{ g}$ 时,根据计算导电剂总体积比为 $V_{\text{CNTs}}:V_{\text{Gr}}=60\text{ mm}^3:9\text{ mm}^3$,设定二者每单位体积下的所有粒子为一个集合体,而每一个集合体相当于模型中的1.5倍的粒子数量,在每种含量下根据导电剂CNTs和导电剂Gr质量的不同,粒子体积会发生变化,则模型中的各粒子数目也会产生相应的变化,粒子计算结果如表4所示。另外,对于 $m_{\text{CNTs}}:m_{\text{Gr}}=4:1$ 系列: $\varphi_{\text{com1}}=0.3\%$:CNTs 90个、Gr 14个; $\varphi_{\text{com2}}=0.5\%$:CNTs 140个、Gr 27个; $\varphi_{\text{com3}}=0.7\%$:CNTs 210个、Gr 33个; $\varphi_{\text{com4}}=0.9\%$:CNTs 270个、Gr 47个。

在三维静态仿真模型中,由一个半径为25 mm,高度为40 mm的均质玻璃材质的圆柱形容器,来替代实验过程中用到的烧杯。分别在圆柱形容器的

表4 $\varphi_{\text{com1}}=0.3\%$ 下粒子数目计算结果Table 4 Results of particle number calculation at $\varphi_{\text{com1}}=0.3\%$

粒子名称	密度(g/cm ³)	质量(g)	粒子数目(个)
LiCoO ₂	4.9	35.20	30
CNTs	1.5	0.09	90
Gr	2.267	0.02	14

内壁上,紧密贴合两条铝型材质的电极片,以作为仿真过程中的正极和负极,其中铝制电极片的尺寸为长40 mm和宽3 mm,厚度为1 mm。模型中的水蓝色球体用来表示浆料中理想状态下的LiCoO₂颗粒,其尺寸半径为2.5 mm;模型中的CNTs粒子则以中空细长的小圆柱体表示,其尺寸为内圆半径0.3 mm,外圆半径0.35 mm,长5 mm;模型中的绿色圆形薄片状的粒子表示的是Gr导电粒子,其尺寸为半径1 mm,厚度为0.335 mm,模型中的其余空间则填充的是PVDF-NMP均质溶液^[23]。为清晰呈现模型关键组件的几何结构,图7展示了对应模型参数示意图。

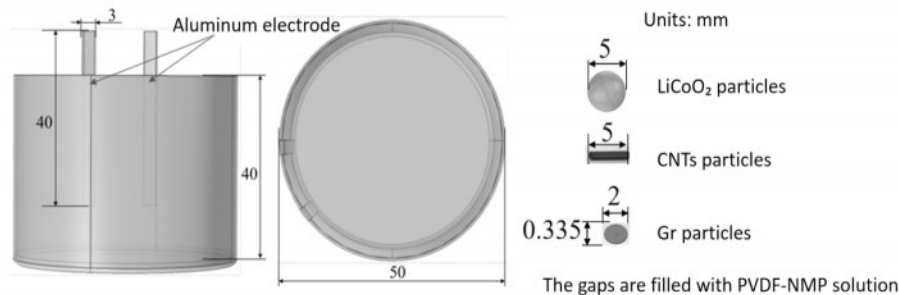


图7 几何模型尺寸示意图

Fig.7 Geometric model dimensions

3.1.2 正极浆料几何模型的网格无关性验证 完成三维建模后,进入网格划分阶段。采用非结构化网格策略,针对不同物理场域分别选用三角形面网格与四面体体网格进行离散化处理,以平衡计算精度与效率。通过网格独立性分析确定最优网格密度阈值,在保证模型收敛性(相对误差<2%)的前提下,显著降低计算资源消耗。该验证流程有效规避了网格过度细化引发的冗余计算问题,确保计算结果可靠性^[24]。图7中模型的相关网格信息如表5所示,不同网格划分密度对数值模拟结果的敏感性较低。为兼顾计算精度与运算效率,本文对模型采用595289个结构化网格单元数目,该网格规模在确保关键物理场解析精度的同时,显著缩短了数值求解

器的迭代收敛时间。

表5 网格信息

Table 5 Grid information

单元数(个)	边界单元数(个)	边单元数(个)	阻抗值(Ω)
331798	73268	7040	9258.6
595289	110219	8948	9244.7
2576190	285682	18822	9244.6
7434340	656016	31542	9244.4

3.1.3 边界条件设置 基于EIS测试原理,仿真中同步对体系施加激励电流信号,通过求解AC/DC模块耦合场方程获取系统响应电压。该物理场遵循电流守恒定律(式2),其控制方程精确表征了激励电流密度与电势分布的动态平衡关系。

$$\nabla \cdot J = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (2)$$

式中: J ——电流密度矢量, A/m^2 ; ρ ——空间电荷密度, C/m^3 ; t ——时间/s。

数值模拟体系配置采用AC/DC模块的自动边界条件生成功能,内置电绝缘约束(边界电流密度为零)及初始电势参数(默认 $\Phi_0=0V$)。特别地,内部边界的电势不连续性需通过手动设置接触对其进行耦合。电流输入端口“终端1”与“终端2”分别施加 $\pm 0.5mA$ 电流激励信号,扫描频段覆盖 $4Hz \sim 5MHz$ ($N=201$ 采频点),该设置与实验EIS测试参数严格对标^[25-26]。基于电流连续性方程(式2)的数值解,提取宽频域阻抗响应数据,构建Nyquist/Bode频谱图,与实验数据进行频域特性匹配度分析,实现多方位模型验证闭环。

3.2 不同复合导电剂CNTs/Gr混合比例下正极浆料的流电耦合数值模拟

3.2.1 建立不同复合导电剂CNTs/Gr混合比例下正极浆料的几何模型 基于静态建模框架,针对复合导电剂CNTs/Gr体系构建四组含量梯度模型($\varphi_{com1}=0.3\%$ 、 $\varphi_{com2}=0.5\%$ 、 $\varphi_{com3}=0.7\%$ 、 $\varphi_{com4}=0.9\%$),并设置六种质量配比方案($m_{CNTs}:m_{Gr}=0:5$ 、 $m_{CNTs}:m_{Gr}=1:4$ 、 $m_{CNTs}:m_{Gr}=2:3$ 、 $m_{CNTs}:m_{Gr}=3:2$ 、 $m_{CNTs}:m_{Gr}=4:1$ 、 $m_{CNTs}:m_{Gr}=5:0$)。以 $\varphi_{com1}=0.3\%$ 为例,如图8所示,建立了6组(依次为 a_1 , b_1 , c_1 , d_1 , e_1 , f_1)几何模型,其余18组各质量配比方案类似:当 $\varphi_{com2}=0.5\%$ 时,几何模型依次为 a_2 , b_2 , c_2 , d_2 , e_2 , f_2 ;当 $\varphi_{com3}=0.7\%$ 时,几何模型依次为 a_3 , b_3 , c_3 , d_3 , e_3 , f_3 ;当 $\varphi_{com4}=0.9\%$ 时,几何模型依次为 a_4 , b_4 , c_4 , d_4 , e_4 , f_4 。同时,图8表示了当 $\varphi_{com1}=0.3\%$ 时六种数值模拟模型中的颗粒数量参数,具体数目如表6所示。基于文献数据^[27],对图8模型中的材料设定材料关键物性参数(相对介电常数、电导率及密度),具体数值详见表7。

3.2.2 正极浆料几何模型的网格无关性验证 完成三维建模后,进入网格划分阶段。采用非结构化网格策略,针对不同物理场域分别选用三角形面网格与四面体体网格进行离散化处理,以平衡计算精度与效率。通过网格独立性分析确定最优网格密度阈值,在保证模型收敛性(相对误差 $<2\%$)的前提下,显著降低计算资源消耗。该验证流程有效规避了网格过度细化引发的冗余计算问题,确保计算结果可靠性。图7中模型 a_1 的相关网格信息如表8所示。

如表8的网格单元数分析所示,不同网格划分密度对数值模拟结果的敏感性较低。为兼顾计算精度与运算效率,本文对模型 a_1 采用516614个结构化网格单元数目。仿真边界条件设置如3.1.3所述。

3.2.3 数值模拟结果与分析 图9和图10展示了四种含量($\varphi_{com1}=0.3\%$ 、 $\varphi_{com2}=0.5\%$ 、 $\varphi_{com3}=0.7\%$ 、 $\varphi_{com4}=0.9\%$)下六种CNTs/Gr配比($m_{CNTs}:m_{Gr}=0:5$ 、 $1:4$ 、 $2:3$ 、 $3:2$ 、 $4:1$ 、 $5:0$)模型的仿真阻抗谱(Nyquist/Bode图),与同工况实验实测谱图形成实验对照。谱图演化规律揭示:随CNTs占比提升,高频区半圆曲率半径呈现非线性收缩趋势,证实复合导电剂配比对正极浆料界面电荷传输动力学存在逾渗阈值效应,与实验观测的浆料电化学变化机制相一致。

在固定复合导电剂混合含量($\varphi_{com1}=0.3\%$ 、 $\varphi_{com2}=0.5\%$ 、 $\varphi_{com3}=0.7\%$ 、 $\varphi_{com4}=0.9\%$)条件下,通过等比例缩减粒子数量的仿真模型(虽存在简化但保持比例一致性)对 $m_{CNTs}:m_{Gr}$ 不同复合比例进行数值模拟,在对比了仿真与实验中Nyquist图及Bode图的响应特性后仿真与实验数据均显示,当 $m_{CNTs}:m_{Gr}=4:1$ 时,Nyquist图高频区的半圆半径与高度显著低于其他比例 $m_{CNTs}:m_{Gr}=0:5$ 、 $1:4$ 、 $2:3$ 、 $3:2$ 、 $5:0$ 时的,尤其在 $\varphi_{com2}=0.5\%$ 条件下该比例呈现最小半圆参数,表明此时正极浆料在模拟体系中达到最优阻抗特性与分散

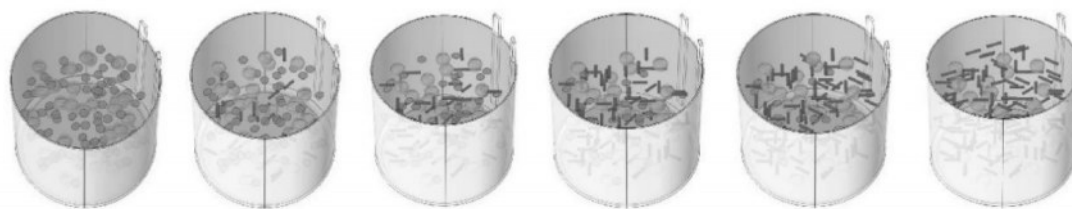


图8 $\varphi_{com1}=0.3\%$ 不同 $m_{CNTs}:m_{Gr}$ 粒子数目的仿真模型图

Fig.8 $\varphi_{com1}=0.3\%$ Different $m_{CNTs}:m_{Gr}$ a simulation model diagram of the number of particles

a_1	b_1	c_1	d_1	e_1	f_1
$m_{CNTs}:m_{Gr}=0:5$	$m_{CNTs}:m_{Gr}=1:4$	$m_{CNTs}:m_{Gr}=2:3$	$m_{CNTs}:m_{Gr}=3:2$	$m_{CNTs}:m_{Gr}=4:1$	$m_{CNTs}:m_{Gr}=5:0$

表6 $\varphi_{com1}=0.3\%$ 时模型中颗粒数量参数表
Table 6 Table of particle number parameters in the model in the case of $\varphi_{com1}=0.3\%$

粒子名称 模型	a_1	b_1	c_1	d_1	e_1	f_1
LiCoO ₂	30	30	30	30	30	30
Gr	74	60	47	27	14	0
CNTs	0	20	41	71	90	110

表7 数值模拟模型中材料属性参数
Table 7 Material properties in the numerical simulation model

材料名称	介电常数(-)	电导率(S/m)	密度(kg/m ³)
LiCoO ₂	19	1×10^{-4}	4.90×10^3
Gr	4.5	1×10^6	2.27×10^3
CNTs	3	1×10^6	1.50×10^3
PVDF-NMP	32.2	1×10^{-6}	1.85×10^3

表8 模型网格信息
Table 8 Information on the model grid

单元数(个)	边界单元数(个)	边单元数(个)	阻抗值(Ω)
187669	36988	4067	9998.5
329004	70103	5121	9958.7
516614	101351	6476	9898.1
1492194	195953	10750	9897.4

性能。Bode图模拟与实验数据趋势的一致性进一步验证了该结论,揭示了复合导电剂混合比例变化对浆料电化学行为的系统性影响:当CNTs与Gr复配时,其协同作用通过Nyquist图高频区半圆形态的动态变化得以表征,具体表现为电阻分量(半圆半径)与电抗分量(半圆高度)随配比调整产生规律性改变,这本质上反映了不同导电剂比例对浆料内部电荷传输路径与界面极化特性的差异化调控机制。数值模拟结果进一步验证了浆料分散特性的可靠性,模拟结果变化趋势与实验所获结果相一致。

在固定复合导电剂混合含量 $\varphi_{com2}=0.5\%$ 条件下,通过等比例缩减粒子数量的仿真模型(虽存在简化但保持比例一致性)对 $m_{CNTs}:m_{Gr}$ 不同复合比例进行数值模拟,对比了仿真与实验中Nyquist图及Bode图的响应特性。仿真与实验数据均显示,当 $m_{CNTs}:m_{Gr}=4:1$ 时,Nyquist图高频区的半圆半径与高度显著低于其他比例 $m_{CNTs}:m_{Gr}=0:5、1:4、2:3、3:2、5:0$ 时的,表明此时正极浆料在模拟体系中达到最优阻抗特性与分散性能。Bode图模拟与实验数据趋势的一致性进一步验证了该结论,揭示了复合导电剂混合比例

变化对浆料电化学行为的系统性影响:当CNTs与Gr复配时,其协同作用通过Nyquist图高频区半圆形态的动态变化得以表征,具体表现为电阻分量(半圆半径)与电抗分量(半圆高度)随配比调整产生规律性改变,这本质上反映了不同导电剂比例对浆料内部电荷传输路径与界面极化特性的差异化调控机制^[28]。数值模拟结果进一步验证了正极浆料分散特性的可靠性,模拟结果变化趋势与实验所获结果相一致。

4 结论

本文联合EIS和SEM方法,系统探究CNTs/Gr复合导电剂添加量、CNTs-Gr质量比对钴酸锂正极浆料分散与电化学特性的调控规律,结合等体积等效粒子数值仿真完成机理验证,提炼具有工程指导意义的核心结论如下:

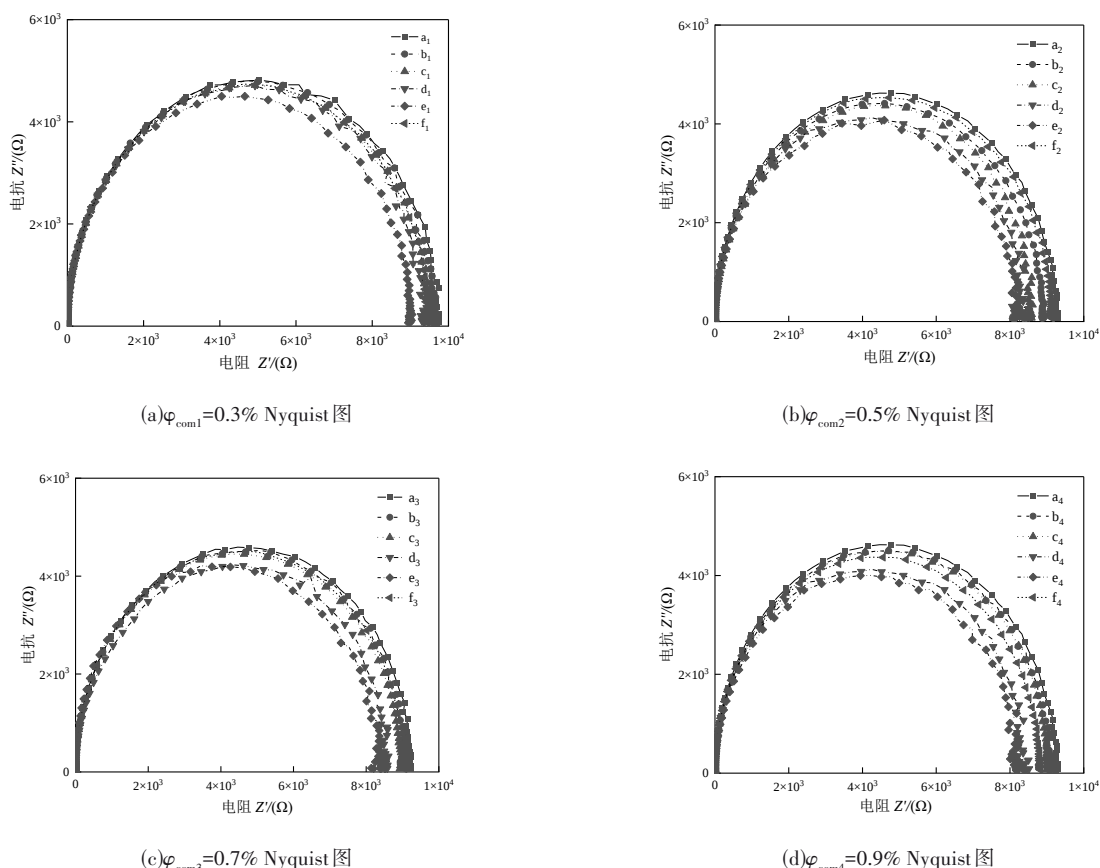
(1) 复合导电剂存在 $\varphi_{com2}=0.5\%$ 质量分数最优添加窗口,偏离该区间浆料综合性能显著劣化。当 $\varphi_{com2}=0.5\%$ 时,PVDF-复合导电剂膜可完整包覆LiCoO₂颗粒,浆料阻抗处于最低水平,颗粒分散与胶体稳定性最优。添加量低于 $\varphi_{com2}=0.5\%$ 时导电填料不足,活性颗粒包覆不完全,界面阻抗上升;添加量高于 $\varphi_{com2}=0.5\%$ 会因范德华力引发导电剂大规模团聚,破坏导电逾渗骨架,最终造成电荷传输阻力增大、浆料沉降稳定性大幅衰减。

(2) 本LiCoO₂浆料体系下 $m_{CNTs}:m_{Gr}=4:1$ 为导电网络结构效率最优配比,可从几何协同、界面电化学两层形成通用导电剂复配规律。在几何层面:一维高长径比CNTs穿插隔离石墨烯片层,抑制片层 $\pi-\pi$ 堆叠,同时搭建长程电子传导通路,二维Gr实现活性颗粒短程全面包覆,二者协同构筑连续三维导电网络。在界面电化学层面:该配比可形成均匀完整PVDF-复合导电剂双电层结构,大幅提升双电层电容 C_{dl} 、降低界面转移阻抗 R_{ct} ,优化电极界面电荷传递动力学。若配比偏离4:1,Gr占比过高易生成二次团聚体,直接截断连续导电通路。

(3) 本文EIS实测Nyquist和Bode图谱与等效粒子数值模拟结果变化趋势高度吻合,验证了该多物理场仿真模型的可靠性。该建模框架可迁移拓展至磷酸铁锂、三元等其他锂离子正极浆料体系,仅替换活性材料本征物性参数即可快速预筛选复合导电剂最优添加窗口与CNTs/Gr配比,大幅缩短浆

图9 复合导电剂不同含量和比例下正极浆料仿真 Nyquist图

Fig.9 Simulated Nyquist plots of cathode slurry under different contents and proportions of composite conductive agent



料配方试验周期,为高稳定性正极浆料工业化配方开发提供低成本数值预测手段,具备良好工程推广价值。

综合最优添加量与最优配比条件($\varphi_{\text{com}2}=0.5\%$ 、 $m_{\text{CNTs}}:m_{\text{Gr}}=4:1$)可同步实现浆料微观均匀分散与优异电化学传导性能,是钴酸锂正极浆料 CNTs/Gr 复合导电剂的优选工艺组合。

符号说明:

CNTs —— 碳纳米管(Carbon nanotubes)
 C_{dl} —— PVDF-复合导电剂界面双电层电容, F
 EIS —— 电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy)
 $f_{\text{peak,high}}$ —— 正极浆料高频峰值频率
 Gr —— 石墨烯(Graphene)
 J —— 电流密度矢量, A/m^2
 LCR 测试仪 —— 电感-电容-电阻(Inductance-Capacitance-Resistance)测试仪
 LiCoO_2 —— 钴酸锂(lithium cobalt oxide)
 m_{CNTs} —— 碳纳米管质量, g

m_{Gr} —— 石墨烯质量, g
 m_{com} —— 复合导电剂质量, g
 $m_{\text{com}1}$ —— 当 $\varphi_{\text{com}1}=0.3\%$ 时复合导电剂质量, g
 $m_{\text{com}2}$ —— 当 $\varphi_{\text{com}2}=0.5\%$ 时复合导电剂质量, g
 $m_{\text{com}3}$ —— 当 $\varphi_{\text{com}3}=0.7\%$ 时复合导电剂质量, g
 $m_{\text{com}4}$ —— 当 $\varphi_{\text{com}4}=0.9\%$ 时复合导电剂质量, g
 N —— 采频点

NMP —— N 甲基吡咯烷酮

n_1 —— 复合导电剂分散时间, rpm

n_2 —— 阴极浆料搅拌时间, rpm

PVDF —— 聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride)

R_{dl} —— PVDF-复合导电剂界面双电层电阻, Ω

R_p —— PVDF- LiCoO_2 导电通路传导电阻, Ω

R_{s0} —— PVDF-NMP 溶液电阻, Ω

t —— 时间, s

t_1 —— 复合导电剂分散时间, min

t_2 —— 阴极浆料搅拌时间, min

x —— 复合导电剂整体质量, g

y —— 复合导电剂固含量百分比, %

ρ —— 空间电荷密度, C/m^3 ;

φ_{com} —— 正极浆料中复合导电剂的混合含量, %

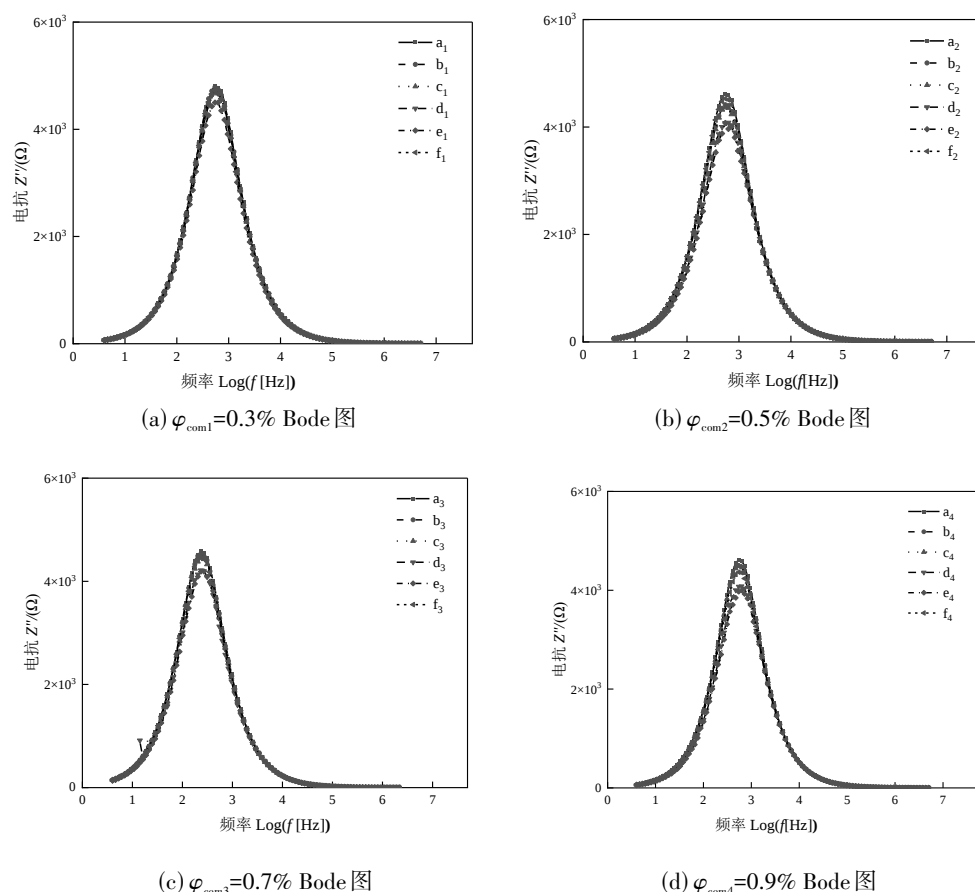


图 10 复合导电剂不同含量和比例下正极浆料仿真 Bode 图

Fig.10 Simulated Bode plots of cathode slurry under different contents and proportions of composite conductive agent

φ_{com1} ——当 $m_{com}=0.11g$ 时正极浆料中复合导电剂的混合含量, %

φ_{com2} ——当 $m_{com}=0.18g$ 时正极浆料中复合导电剂的混合含量, %

φ_{com3} ——当 $m_{com}=0.26g$ 时正极浆料中复合导电剂的混合含量, %

φ_{com4} ——当 $m_{com}=0.33g$ 时正极浆料中复合导电剂的混合含量, %

参考文献

- [1] 袁佩玲, 丁星星, 郭鹏, 等. 新能源电池领域导电剂技术的研究与产业化[J]. 过程工程学报, 2023, **23**(8): 1118–1130.
Yuan P L, Ding X X, Guo P, et al. Research and industrialization of conductive additive technology in the field of new energy batteries[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2023, **23**(8): 1118–1130.
- [2] Wang M S, Wang Z Q, Yang Z L, et al. Carbon nanotube-graphene nanosheet conductive framework supported SnO_2 aerogel as a high performance anode for lithium ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2017, **240**: 7–15.
- [3] 何湘柱, 胡焱, 邓忠德, 等. 石墨烯复合导电剂 SP/CNTs/G 对 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 锂离子电池性能影响[J]. 电子元件与材料,

2016, **35**(11): 77–82.

He X Z, Hu Y, Deng Z D, et al. Effect of graphene composite conductive agent SP/CNTs/G on performance of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ lithium-ion battery[J]. Electronic Components & Materials, 2016, **35**(11): 77–82.

- [4] 高坡, 张彦林, 颜健. 石墨烯/碳纳米管复合导电剂对 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 的影响[J]. 电池, 2017, **47**(6): 339–342.
Gao P, Zhang Y L, Yan J. Effects of graphene/carbon nanotube composite conductive agent to $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ [J]. Battery Bimonthly, 2017, **47**(6): 339–342.
- [5] Zhang J D, Yu M, Li S M, et al. Transparent conducting oxide-free nitrogen-doped graphene/reduced hydroxylated carbon nanotube composite paper as flexible counter electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Power Sources, 2016, **334**: 44–51.
- [6] Liu A R, Yu S H, Lu X J, et al. Confining $NiCo_2O_4$ nanoparticles in nitrogen doped carbon nanotubes embedded in 3D porous graphene aerogels for superior lithium storage[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2023, **942**: 117565.
- [7] 曾子元, 王畅, 万伟华, 等. 复合导电剂对锂离子电池性能的影响[J]. 电池, 2020, **50**(3): 245–248.
Zeng Z Y, Wang C, Wan W H, et al. Effects of mixture conductive agents on the performance of Li-ion battery[J]. Battery Bimonthly, 2020, **50**(3): 245–248.
- [8] 黄锦朝, 郭子霆, 肖青梅, 等. 石墨烯和碳纳米管二元复合导电

- 剂对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 锂离子电池性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2023, **14**(3): 355–362.
- Huang J C, Guo Z T, Xiao Q M, et al. Effect of binary composite conductive agent with graphene and carbon nanotube on performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ lithium-ion battery[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2023, **14**(3): 355–362.
- [9] Kamkar M, Sadeghi S, Arjmand M, et al. Structural characterization of CVD custom-synthesized carbon nanotube/polymer nanocomposites in large-amplitude oscillatory shear (LAOS) mode: effect of dispersion characteristics in confined geometries[J]. Macromolecules, 2019, **52**(4): 1489–1504.
- [10] 刘方正, 赵姝, 尉海军. 锂离子电池材料微区结构相场模拟的应用与展望[J]. 科学通报, 2025, **70**(9): 1264–1283.
- Liu F Z, Zhao S, Yu H J. Applications and prospects of phase field simulations of local structures in lithium-ion battery materials[J]. Chinese Science Bulletin, 2025, **70**(9): 1264–1283.
- [11] Zapata Dominguez D, Xu J H, Boudjema Y, et al. Influence of the mixing speed in the rheology of NMC622-based Li-ion battery electrode slurries[J]. Journal of Power Sources Advances, 2024, **26**: 100141.
- [12] 杨时峰, 薛孟尧, 曹新龙, 等. 锂离子电池浆料合浆工艺研究综述[J]. 电源技术, 2020, **44**(2): 291–294.
- Yang S F, Xue M Y, Cao X L, et al. Research review on slurry mixing technologies for lithium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2020, **44**(2): 291–294.
- [13] 孙晓辉, 曾红燕, 李景康. 浅谈锂离子电池正极浆料的制备方法及其特性[J]. 浙江化工, 2022, **53**(3): 12–16.
- Sun X H, Zeng H Y, Li J K. Discussion on the preparation method and characteristics of lithium ion battery cathode slurry[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2022, **53**(3): 12–16.
- [14] 楼振泽, 邵丽萍, 彭建文, 等. 锂离子电池正极浆料分散技术研究进展[J]. 浙江化工, 2024, **55**(10): 26–30.
- Lou Z Z, Shao L P, Peng J W, et al. Research progress on positive electrode slurry dispersion technology for lithium-ion batteries[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2024, **55**(10): 26–30.
- [15] Wang Z L, Li B J, Yang X, et al. Elucidation of the dispersion characterization of lithium-ion battery slurry under effects of both composite conductive agent amount and carbon nanotubes to graphene mass ratio[J]. Particuology, 2026, **115**: 35–46.
- [16] 梅铭, 黄金, 向黔新, 等. 碳纳米管导电剂在锂离子电池中的应用研究[J]. 广东化工, 2022, **49**(6): 52–54, 25.
- Mei M, Huang J, Xiang Q X, et al. Multi-layer carbon nano tube applied in lithium battery study[J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, **49**(6): 52–54, 25.
- [17] 文芳, 杨波, 黄国家, 等. 石墨烯复合导电剂在锂离子电池中的应用研究进展[J]. 电子元件与材料, 2019, **38**(5): 6–13.
- Wen F, Yang B, Huang G J, et al. Progress in application research of graphene-based conductive additive in lithium ion batteries[J]. Electronic Components and Materials, 2019, **38**(5): 6–13.
- [18] 戴一鸣, 袁军伟. 石墨烯/碳纳米管复合导电剂对锂离子电池正极性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2019, **38**(4): 11–15.
- [19] 徐波, 冯兵, 郑剑, 等. 石墨烯复合导电剂(SP/CNTs/G)对锂离子电池性能的影响[J]. 电源技术, 2020, **44**(2): 238–241.
- [20] 王辉, 李委. 锂离子电池正极浆料特性研究[J]. 化工设计通讯, 2022, **48**(5): 49–50, 90.
- Wang H, Li W. Characteristics of cathode slurry for lithium ion battery[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2022, **48**(5): 49–50, 90.
- [21] Babkin A V, Kubarkov A V, Drozhzhin O A, et al. Single-, double-, and multi-walled carbon nanotubes as electrically conductive additives to lithium-ion battery cathodes[J]. Doklady Chemistry, 2023, **508**(1): 10216.
- [22] 赵真真. CB与Gr复合导电剂对锂离子电池阴极浆料导电网络分布的影响研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2024.
- Zhao Z Z. Study on the Influence of CB-Gr Composite Conductive Agent on Conductive Network Distribution of Cathode Slurry for Lithium-ion Batteries [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2024.
- [23] Barreras Uruchurtu J A, Besnard N, Paul C, et al. Effect of polyvinylidene fluoride binder distribution on dry spray-coated graphite electrodes for lithium-ion batteries for electric vehicle applications[J]. ECS Meeting Abstracts, 2024, MA2024-02(67): 4403.
- [24] Lee K, Das M, Pitell M, et al. Surfactant induced catastrophic collapse of carbon black suspensions used in flow battery application[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, **633**: 712–722.
- [25] Wang Z L, Zhao T, Kanzawa M, et al. Evaluation of particle dispersion behaviours in Lithium-ion battery slurry by electrical impedance spectra-tomography method[J]. Transactions of the Institute of Measurement and Control, 2020, **42**(4): 704–715.
- [26] Wang Z L, Lu J H, Zhang J T, et al. Clarification of network structure of lithium-ion battery slurry under effects of composite conductive agent amount and carbon black to graphene mass ratio [J]. Particuology, 2025, **99**: 47–59.
- [27] Wang Z L, Zhao T, Takei M. Clarification of particle dispersion behaviors based on the dielectric characteristics of cathode slurry in lithium-ion battery (LIB) [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, **166**(2): A35–A46.
- [28] Shariq M, Nemec D. Modelling approaches of the dispersion process for conductive slurries in chemical process industries[J]. Advanced Engineering Materials, 2024, **26**(21): 2401089.