

不同导电剂对锂离子电池正极材料 磷酸钒锂电化学性能的影响

李娜丽 蒲春蕾 同艳维 崔旭梅 张雪峰

(攀枝花学院钒钛学院 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 研究了导电剂种类和导电剂含量对磷酸钒锂电化学性能的影响。以 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 为正极材料,研究了石墨烯、乙炔黑和 Super P Li 三种导电剂对磷酸钒锂电化学性能的影响。恒电流充放电和电化学阻抗测试结果表明,不同的导电剂对电极的电化学性能有显著的影响。以 Super P Li 为导电剂的磷酸钒锂正极材料表现出最高的放电比容量和最优异的倍率性能,交流阻抗值小。在此基础上探究了 Super P Li 含量对磷酸钒锂电化学性能的影响,结果表明添加质量分数 10% Super P Li 的电池具有较小的阻抗和较高的放电比容量、循环性能和倍率性能。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 磷酸钒锂; 导电剂; Super P Li; 电化学性能

中图分类号: TF841.3 TM911

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)01-0041-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.01.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of Conductive Agents on Electrochemical Performances of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Cathode Material for Lithium Ion Batteries

Li Nali Pu Chunlei Tong Yanwei Cui Xumei Zhang Xuefeng

(College of Vanadium and Titanium Panzhihua University Panzhihua 617000 Sichuan China)

Abstract: In this paper, the effects of conductive agents on the electrochemical properties of lithium vanadium phosphate were investigated. The influences of graphene, acetylene black and Super P Li on the electrochemical properties of lithium vanadium phosphate were studied using $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as the cathode material. The results of galvanostatic charge/discharge and electrochemical impedance tests show that different conductive agents have a significant effect on the electrochemical properties of the electrodes. The lithium vanadium phosphate cathode material using Super P Li as the conductive agent exhibits the highest discharge specific capacity and the most excellent rate performance, with a small AC impedance value. On basis of the above results, the effect of the content of Super P Li on the electrochemical performances of lithium vanadium phosphate was further investigated. The results show that the battery using 10% Super P Li as conductive agent has a smaller internal resistance and a higher discharge specific capacity, a superior cycle performance and rate performance.

Key words: lithium ion battery; cathode material; lithium vanadium phosphate; conductive agent; Super P Li; electrochemical properties

0 引言

锂离子电池由于具有比能量高、工作电压高、循

环寿命长、无记忆效应及污染少等优点,现已得到广泛应用,包括应用于动力电池。然而,随着新能源汽车的快速发展,人们对锂离子电池的性能提出了更

收稿日期: 2018-09-25

基金项目: 攀枝花市科技计划项目(2014CY-G-18), 钒钛资源综合利用四川省重点实验室开放项目(ZD2014003)。

作者简介: 李娜丽(1985—),女,福建泉州人,博士,讲师,主要研究方向为新能源材料。E-mail: 279151359@qq.com。

高的要求,希望能找到更有潜力的电极正极材料。具有高比容量(197 mAh/g)、高平台电压(3.6~4.5 V vs. Li/Li⁺)和循环结构稳定性好等优点的单斜 Li₃V₂(PO₄)₃ 正极材料成为国内外能源材料研究的热点。

目前制约 Li₃V₂(PO₄)₃ 商业化的主要障碍之一就是由于其本身固有结构导致电子电导率太低(10⁻⁸ cm/s)。因此,国内外针对 Li₃V₂(PO₄)₃ 的改性研究主要集中于提高其电子电导率,改性的主要途径为:包覆或掺杂高导电性物质^[1-3]、离子掺杂^[4-7]和细化晶粒^[8]。从锂电池的充放电原理可知,充放电过程是锂离子和电子共同参与的,因此电池的电极反应一般都只能发生在电解液、导电剂和活性物质的结合处。但是正极材料和负极材料的导电性都较差,加入导电剂是必要的。作为活性材料的磷酸钒锂,其自身电导率低,在经过碳包覆、掺杂等改进之后,电池的内阻仍然很大,活性物质的利用率低,放电比容量差,因此选取合适的导电剂对改善磷酸钒锂的性能有着重要的意义。

传统的锂离子电池导电剂主要有乙炔黑、超导电炭黑等,它们与活性物质粒子通过点对点的方式接触,产生较大的热阻抗,给锂离子电池带来较大的安全隐患,已经不能满足动力锂离子电池的需求,因此急需开发新型的导电剂材料。自从2004年英国曼彻斯特大学的物理学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫^[9]成功地在实验室制备出石墨烯并因此获得了2010年的诺贝尔物理学奖后,在全球引起了研究石墨烯的热潮。石墨烯是一种碳原子以 sp² 杂化轨道组成的六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜,只有一个碳原子厚度的单层片状结构的新材料。石墨烯独特的结构赋予了其优良的性能。它具有超高的电子迁移率,电子的运动速度达到了光速的三分之一。石墨烯是迄今为止电阻率最小的材料,其电阻约为 10 Ω·cm^[10]。自2010年 Su 等^[11]率先将石墨烯作为导电剂用于锂离子电池中以来,大量研究者针对不同的锂离子电池材料体系进行了石墨烯导电剂的研究工作。Su 等^[11]发现在当石墨烯导电剂的添加量为 2%时, LiFePO₄ 在 0.05C 的充放电比容量及 0.1 C 时的循环性能优于使用 20%导电碳黑时的性能。Tang 等^[12]研究发现在 LiCoO₂ 中添加由仅 0.2%的石墨烯纳米片和 1%的 Super P 组成的二元导电剂时,可以构建有效的导电网络通过构建有效的导电网,制备的电池具有出色的循环稳定性。

Zhang 等^[13]将石墨烯作为导电剂引入钛酸锂负极,发现当石墨烯用量为 5%时,钛酸锂的电化学性能高于使用 15%碳黑的性能。目前针对石墨烯作为磷酸钒锂正极材料导电剂的研究较少,因此笔者分别以石墨烯(G)、乙炔黑(AB)、Super P Li(SP)作为导电剂,对比研究不同导电剂及其含量对锂离子电池正极材料磷酸钒锂的电化学性能的影响。

1 试验

1.1 Li₃V₂(PO₄)₃/C 正极材料的制备

按化学计量比 3:1:3:2 称取 LiOH·H₂O、V₂O₅·NH₄H₂PO₄·C₆H₈O₇·H₂O,置于球磨罐中,加入无水乙醇作为介质以及球料比 10:1 的 ZrO₂ 球,在行星式球磨机中以 300 r/min 的转速球磨 8 h,所得料浆在 80 ℃下烘干,再放入管式炉中,在 N₂ 保护气氛的管式炉中、350 ℃的温度条件下预烧 4 h,随炉冷却至室温。将预烧后的产物在玛瑙研钵中研磨 30 min,再次在 N₂ 保护气氛的管式炉中、850 ℃的温度条件下高温煅烧 10 h,随炉冷却后,即得到所需要的 Li₃V₂(PO₄)₃/C 正极材料。

1.2 正极片的制备与扣式电池的组装

按质量分数比 8:1:1 将活性物质、导电剂和粘结剂配成浆料。用分析天平称取活性物质 Li₃V₂(PO₄)₃/C 320 mg、导电剂 40 mg 在玛瑙研钵中研磨 30 min,将聚偏氟乙烯(PVDF,AR) 1 g 放入 25 mL 试剂瓶中并加入 19 g N-甲基吡咯烷酮(NMP,AR)搅拌溶解,配成 5%的 PVDF-NMP 溶液。再将活性物质与乙炔黑的混合物加到小称量瓶中,加入 800 mg 5%的 PVDF-NMP 溶液,最后将小称量瓶置于磁力搅拌器上搅拌 12 h,制成浆料。将 20 μm 厚的铝箔放置在平滑的玻璃板上,用 SZQ 制备器将浆料涂覆在铝箔上,在 80 ℃干燥后再在 120 ℃真空干燥 8 h。用冲片机将电极片冲压成直径为 14 mm 的圆片。以金属锂片为负极,Celgard2500 膜(美国产)为隔膜,1 mol/L LiPF₆/EC + DMC + EMC(体积比为 1:1:1)为电解液。在氩气气氛手套箱中组装成 LIR2016 型扣式电池,并在干燥的环境中静置 24 h。通过电化学性能测试找到最优的导电剂后改变该导电剂的比例,研究其含量对 Li₃V₂(PO₄)₃/C 正极材料的电化学性能的影响。

1.3 材料的结构分析和电化学性能测试

用丹东浩元 DX-2700 射线衍射仪分析合成材料的晶体结构,CuKα,管电压 40 kV,管电流 30 mA,

步长为 0.05° , 扫描速率为 $3(^\circ)/\text{min}$ 。用武汉蓝电 CT2001A 电池测试系统进行恒流充放电测试, 电压范围为 $3.0\sim 4.3\text{ V}$, 充放电倍率依次为 0.2 C 、 0.5 C 、 1 C 、 2 C 和 0.2 C , 每个倍率循环 15 次。采用上海辰华 CHI660C 电化学工作站对电池进行电化学阻抗测试, 测试的频率范围为 $0.01\sim 10\,000\text{ Hz}$, 振幅为 0.01 mV 。

2 试验结果与分析

2.1 X 射线衍射结果分析

图 1 为所制备的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的 XRD 图谱。该样品是以 850°C 烧结, 保温时间为 10 h 所制备的磷酸钒锂正极材料。

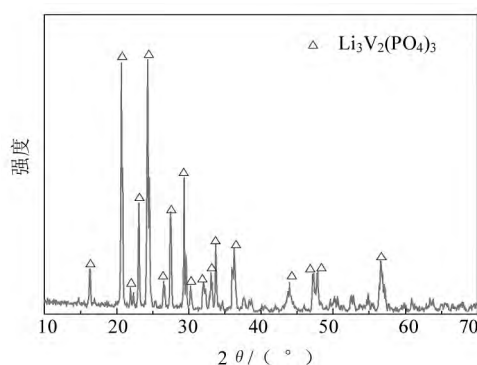


图 1 850°C 10 h 制得的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ samples synthesized at 850°C for 10 h

根据所得到的 XRD 图谱与单斜磷酸钒锂的标准图谱一致, 各个峰都吻合, 没有杂质峰出现, 表明该样品材料以 850°C 保温 10 h 所烧结出来的磷酸钒锂正极为单斜晶系结构, 材料的晶型完整。

2.2 不同导电剂对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料电化学性能的影响

2.2.1 充放电性能分析

为了研究不同导电剂对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料电化学性能的影响, 对以乙炔黑、石墨烯和 Super P Li 为导电剂的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品进行了充放电曲线测试。图 2 为不同导电剂的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 样品的首次充放电曲线。从图 2 可知, 不同导电剂的正极材料都有三个非常明显的充放电平台, 并且充电平台电压明显高于放电平台电压。在整个过程中只有两个锂离子的脱嵌, 出现三个平台是因为第一个锂离子脱去时是分成两步, 先脱去 0.5 个锂离子, 再脱

去 0.5 个锂离子, 在充电时, 电池的正极发生阳极极化, 负极发生阴极极化, 这使得充电电压高于平衡电压; 在放电时, 电池的正极发生阴极极化, 负极发生阳极极化, 这使得放电电压低于平衡电压。

由图 2 可以看出, 在 0.2 C 倍率下, 三种不同导电剂的正极材料的首次充放电比容量的变化还是较大的, 以 SP、AB 和 G 为导电剂的正极材料首次放电比容量分别为 110 、 102.8 、 99.2 mAh/g 。以 AB 和 G 为导电剂的正极材料首次放电比容量比较接近, 而以 SP 为导电剂的正极材料首次放电比容量明显高于其它两种。

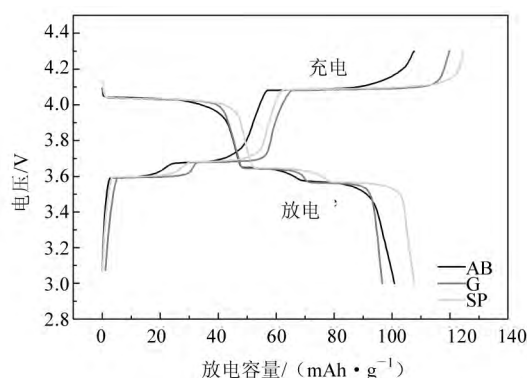


图 2 不同导电剂的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料在电压范围 $3.0\sim 4.3\text{ V}$ 和 0.2 C 倍率下的首次充放电曲线

Fig.2 Initial charge/discharge curves of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ samples with different conductive agents at the rate of 0.2 C in the voltage range of $3.0\sim 4.3\text{ V}$

不同导电剂 (AB、G 和 SP) 的电池在 $3.0\sim 4.3\text{ V}$ 电压平台下, 分别在 0.2 C 、 0.5 C 、 1 C 、 2 C 和 0.2 C 的倍率下进行充放电循环测试, 每个倍率都循环 15 次。图 3 为不同导电剂的电池的倍率性能曲线。由图 3 可知, 以 SP 为导电剂的正极材料在不同倍率下充放电的性能都比较好。以 SP 为导电剂的正极材料在 0.2 C 、 0.5 C 、 1 C 、 2 C 倍率下的首次放电比容量分别为 110 、 108.4 、 106 、 101.4 mAh/g , 当恢复到 0.2 C 倍率时, 放电比容量为 109.2 mAh/g , 与首次放电比容量仅仅相差 0.8 mAh/g , 表明以 SP 为导电剂的正极材料的可逆性好, 结构稳定。在 2 C 下循环 15 次后, 放电比容量仍有 101.7 mAh/g , 与 0.2 C 下的首次放电比容量相比, 保持率仍有 92.5% , 放电比容量下降的比较少, 而以 AB 和 G 为导电剂的正极材料的比容量都下降得比较多, 容量保持率只有 85.5% 和 71.0% , 这表明以 SP 为导电剂的正极材料的

倍率性能明显优于其它两个样品。石墨烯在该工况下并没有表现出优异的导电性能,这可能是因为在电极制备过程中石墨烯的片层分散问题导致的,目前对于新型的石墨烯导电剂真正的单层分散尚没有特别有效的解决办法。

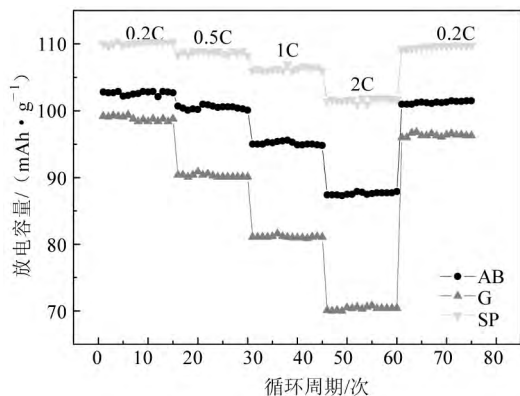


图3 不同导电剂的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料在电压范围 3.0~4.3 V 的倍率性能曲线

Fig.3 Rate performances of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ samples with different conductive agents in the voltage range of 3.0~4.3 V

2.2.2 交流阻抗分析

图4是不同导电剂的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的交流阻抗。从图4可以看出,两种样品的阻抗谱图曲线都是由一个高频区到中频区的半圆和一条低频区的斜线构成,其中的半圆对应的是氧化还原反应的电荷转移过程,而半圆的半径近似等于电荷转移阻抗 R_{ct} , R_{ct} 越小,电化学反应的速度越快,使得活性材料的电化学性能更好。低频区的斜线代表 Warburg 阻抗 (Z_w),它和 Li^+ 在 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料中的扩散有关,斜率越大锂离子扩散系数越大。从图4可以看出以 SP 为导电剂的正极材料的半圆最小,其电化学阻抗最小。

总之,对三种不同导电剂的正极材料经过一系列的电化学性能测试,可得出以 SP 为导电剂的正极材料的首次放电比容量为 110 mAh/g,相比于以导电剂 AB 和 G 的正极材料具有较好的循环性能和倍率性能,交流阻抗值小,表现出的电化学性能最好。

2.3 不同 SP 含量的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的电化学性能分析

2.3.1 充放电性能分析

图5为不同 SP 含量的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的首次充放电曲线。

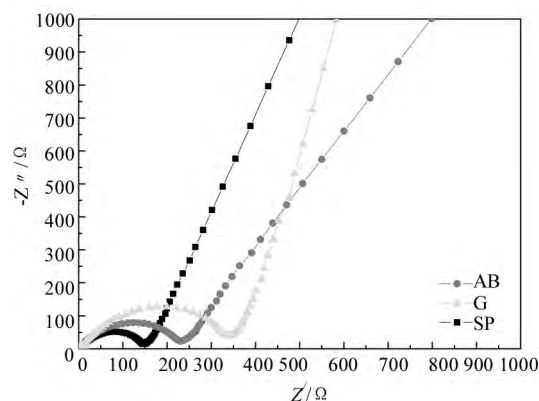


图4 不同导电剂的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的交流阻抗曲线
Fig.4 The AC impedance curves of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ samples with different conductive agents

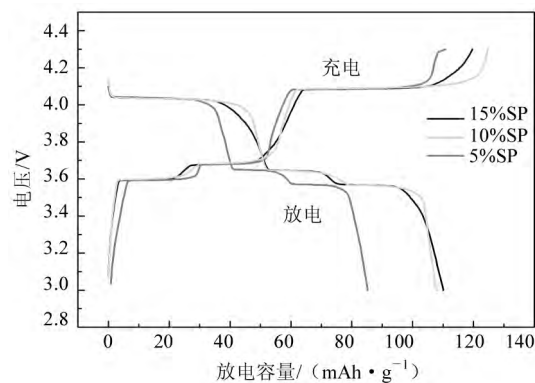


图5 不同 SP 含量的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料在电压范围 3.0~4.3 V 和 0.2 C 倍率下的首次充放电曲线
Fig.5 Initial charge/discharge curves of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ samples with different contents of SP at the rate of 0.2 C in the voltage range of 3.0~4.3 V

图6为不同 SP 含量的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的倍率性能曲线。从图5、6能看到明显的充放电平台,在 4.1 V 左右,以 5%SP、10%SP 和 15%SP 为导电剂的正极材料的充放电平台差分别为 0.045 90、0.038 18、0.040 85 V,10%SP 导电剂的正极材料平台差小,极化就小,可逆性就好。以 5%SP、10%SP 和 15%SP 为导电剂的正极材料在 0.2 C 倍率下所测得首次放电比容量分别为 87.2、110、110.8 mAh/g,5%SP 样品的放电比容量比较低,而以 10%SP 和 15%SP 为导电剂的正极材料的首次放电比容量值相差不大。这是因为导电剂在电池中是为锂离子提供导电通道的,导电剂的含量过少,锂离子的通道就减少,不利于锂离子的传输,使电池的活性物质的利用率降低,从而导致电池的放电比容量比较低,而添加 10%SP 和

15%SP 导电剂能够为锂离子提供足够的通道,充分利用活性物质,因而放电比容量好。

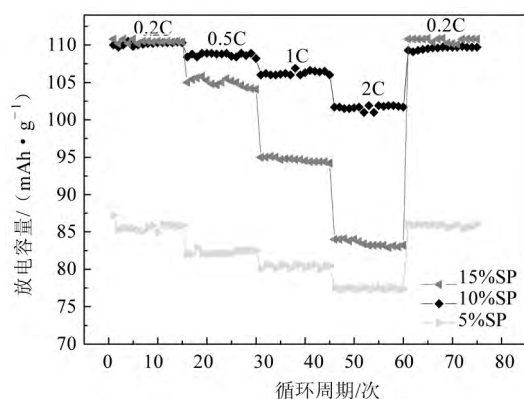


图 6 不同 SP 含量的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料在电压范围 3.0~4.3 V 下的倍率性能曲线

Fig.6 Rate performances of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ samples with different contents of SP in the voltage range of 3.0~4.3 V

由图 6 可知,以 5%SP、10%SP 和 15%SP 为导电剂的正极材料在 0.2C 倍率下所测得首次放电比容量分别为 87.2、110、110.8 mAh/g;当充放电倍率增加至 0.5 C、1 C、2 C 时,相比加入 5%和 15%的 SP,加入 10%SP 的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料表现出较高的放电比容量和较好的倍率性能。因为当导电剂的含量偏低时,在 0.2 C 充放电时,导致电极中电子的导电通道减少,使活性物质的利用率降低,从而比容量下降,并且出现局部区域的电流密度变大,电极的衰减速度增加,循环性能也因此下降;而当导电剂含量过高时,电极片的电子通道多,电极片的容量也比较好的,但是导电剂含量高会降低电极片的体积密度,并且也会导致电极片中的活性物质相对含量的降低,放电比容量会低一些。添加 5%SP、10%SP 和 15%SP 的正极材料在 2C 倍率循环 15 次后,其放电比容量分别为 77.4、101.7、83.2 mAh/g,与 0.2 C 时的放电比容量相比,分别下降了 9.8、8.3、27.6 mAh/g。添加 10%SP 的正极材料在高倍率下的放电比容量下降的少,而添加 15%SP 样品的下降的比较多,这可能是因为导电剂含量相对过高,使电解液都富集在正极处,导致另一极的锂离子的传输过程缓慢,极化程度高,在高倍率下的比容量就下降的比较陡;而添加 10%SP 的含量适当,能够很好的保持电解液的平衡,减少极化现象的出现,能够在高电流的充放电的情况下,电池的充放电比容量都能相对比较稳定,变化不是很大。

2.3.2 交流阻抗分析

为了进一步验证 SP 含量对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的电化学性能的影响,对三种不同含量的 SP 的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料进行了交流阻抗测试,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出三个交流阻抗图谱的半圆直径是不一样的,表明添加不同含量 SP 的电荷转移阻抗都是有差异的。导电剂添加量为 5%SP、10%SP 和 15%SP 的电荷转移阻抗分别为 400、145、175 Ω ,添加 10%SP 和 15%SP 导电剂的正极材料的电荷转移阻抗都较小,这可能是因为较高含量的导电剂增加了活性物质的接触导电性,加速了电子的移动速率,而导电剂含量过低,不利于电子的移动,电极电阻就大。总的来说添加 10%SP 的正极材料的电化学阻抗相对小一些,也进一步说明了它的电化学性能最好。

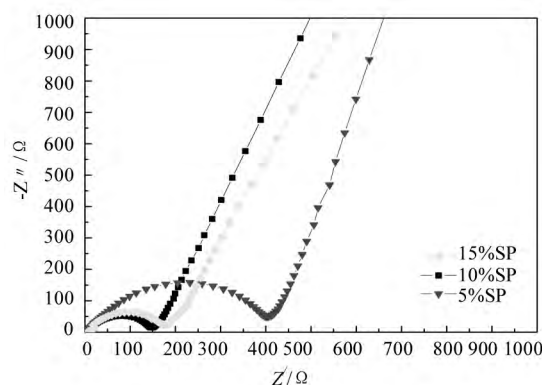


图 7 不同 SP 含量的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的交流阻抗曲线

Fig.7 The AC impedance curves of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ samples with different contents of SP

3 结论

以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用碳热还原法获得磷酸钒锂正极材料,通过添加三种不同导电剂(分别采用乙炔黑、石墨烯和 Super P Li)和改变导电剂的含量,制成不同的电极片并组装成纽扣电池,进行性能测试。本试验的主要结论如下:

1) 以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用碳热还原法在 850 $^\circ\text{C}$ 烧结,保温 10 h 可以制得结晶性良好的单斜磷酸钒锂。

2) 以乙炔黑、石墨烯和 Super P Li 分别作为导电剂的电池测试结果表明:以 Super P Li 为导电剂

的磷酸钒锂正极材料表现出最高的放电比容量和最优异的倍率性能。交流阻抗结果表明其交流阻抗值小,有较低的电荷转移电阻。

3) 从充放电测试和交流阻抗的结果可以得出磷酸钒锂正极材料、导电剂和 PVDF 的质量比为 8 : 1 : 1 时电池的电化学性能最好。

参考文献

- [1] Sun D ,Li J ,Mai J *et al.* Application of monoclinic graphene-decorated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanocrystals as an ultra-high-rate cathode for lithium-ion batteries [J]. *Ceramics International* 2016 42(6) : 7390-7396.
- [2] Sun H B ,Zhang L L ,Yang X L *et al.* Effect of Fe-doping followed by C+ SiO_2 hybrid layer coating on $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Ceramics International* 2016 42(15) : 16557-16562.
- [3] Zhang R ,Yang X ,Gao Y *et al.* In-situ preparation of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ and carbon nanofibers hierarchical cathode by the chemical vapor deposition reaction [J]. *Electrochimica Acta* 2016 188: 254-261.
- [4] Liu J. B-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material with high rate capability for lithium-ion batteries [J]. *Ceramics International* , 2017 43(2) : 2573-2578.
- [5] Luo Y Z. ,He L H ,Liu X H. Effect of Mg doping on electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for lithium ion batteries [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2015 25(7) : 2266-2271.
- [6] Zuo Z L ,Deng J Q ,Pan J *et al.* High energy density of $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material with high rate cycling performance for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources* 2017 357: 117-125.
- [7] Zhang Y ,Su Z ,Ding J. Synthesis and electrochemical properties of Ge-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds* 2017 702: 427-431.
- [8] Pan A ,Liu J ,Zhang J G *et al.* Nano-structured $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$ composite for high-rate lithium-ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications* 2010 12(12) : 1674-1677.
- [9] Novoselov K S ,Geim A K ,Morozov S V *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science* 2004 306(5296) : 666-669.
- [10] Wei Qiufang ,Yang Xuesong ,Zhang Zheng. Research progress in application of graphene electrical conductivity [J]. *Liaoning Chemical Industry* 2014 43(9) : 1192-1194.
(魏秋芳 杨雪松 张 政. 石墨烯导电性能的应用研究进展 [J]. *辽宁化工* 2014 43(9) : 1192-1194.)
- [11] Su F Y ,You C H ,He Y B *et al.* Flexible and planar graphene conductive additives for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry* 2010 20(43) : 9644-9650.
- [12] Tang R ,Yun Q B ,Lü W *et al.* How a very trace amount of graphene additive works for constructing an efficient conductive network in LiCoO_2 -based lithium-ion batteries [J]. *Carbon* 2016 103: 356-362.
- [13] Zhang B ,Yu Y ,Liu Y *et al.* Percolation threshold of graphene nanosheets as conductive additives in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes of Li-ion batteries [J]. *Nanoscale* 2013 5(5) : 2100-2106.

编辑 杨冬梅

宝鸡 2018 年钛产业总产值预计突破 450 亿元

从陕西省新材料产业发展推进会上获悉: 2018 年宝鸡钛产业总产值预计突破 450 亿元。

此次推进会由陕西省工信厅、宝鸡市政府主办,宝鸡高新区管委会协办。新材料产业是宝鸡市“十三五”期间重点打造的千亿产业集群之一。近年来,宝鸡市先后建立 6 家区域创新中心、13 个国家级公共服务平台、2 个国家级企业中心,并建立了钛谷交易中心,让钛产业博览会永久性落户宝鸡。目前,全市形成了以宝钛为引领、民营钛企业蓬勃发展的钛产业集群。2017 年,宝鸡市钛产业实现总产值 371 亿元,钛材及钛制品供应量约占全国的 60%、占全世界的 20%。2018 年,宝鸡钛产业总产值预计突破 450 亿元。下一步,宝鸡市将围绕“丝路钛谷、智造宝鸡”目标,以环太公湖经济圈为重点,完善产业集群,加快创建国家新材料产业发展新高地,为国家战略性新兴产业和中国制造贡献宝鸡“钛”元素。

<http://sn.people.com.cn/n2/2019/0108/c378288-32502244.html>