锂离子电池石墨烯-LiMPO₄ (M=Fe, V 和 Mn)复合正极材料的研究进展

金玉红^①, 王莉^①, 尚玉明^①, 高剑^①, 李建军^{①③}, 何向明^{①②*}

① 北京市精细陶瓷重点实验室; 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084

② 清华大学汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084

③ 江苏华东锂电技术研究院, 张家港 215600

*通讯作者, E-mail: hexm@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2014-06-23; 接受日期: 2014-11-26; 网络版发表日期: 2015-01-20

doi: 10.1360/N032014-00178

摘要 锂离子电池具有工作电压高、比能量大、循环寿命长和安全性能好等优点, 在电动汽车动力电池领域具有重要发展前景. 开发高性能的正极材料又是动力电池研究的热点. 与已商业化的正极材料钴酸锂相比, 橄榄石结构 LiMPO₄ (M=Fe, V 和 Mn)材料具有理论容量高、成本低、安全性能好和循环性能稳定等优点, 非常适宜发展为电动汽车用锂离子电池正极材料, 但是 LiMPO₄ 材料较低的电子及离子传导性成为其产业化必须克服的难题. 石墨烯是一种只有一个碳原子厚度的二维材料, 其碳原子以 sp² 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格结构. 由于其具有高比表面积、优异的导电性能和化学稳定性, 用于 LiMPO₄ 复合材料时可以很好地控制 LiMPO₄ 粒径, 提高材料导电性能和机械性能. 本文综述石墨烯-LiMPO₄ (M=Fe, V 和 Mn)复合材料在国内外最新研究进展, 重点针对石墨烯-LiMPO₄ (M=Fe, V 和 Mn)复合材料合成方法、形貌控制及电化学性能进行总结和探讨.

关键词

石墨烯

LiMPO₄

锂离子电池

正极材料

1 引言

随着石油资源的逐渐枯竭和全球变暖日趋严重, 电动车成为世界各国高度关注的领域^[1,2]. 发展电动车的关键之一是寻找安全性好、能量密度高和循环性能好的电池. 在目前所有商品化电池中, 锂离子电池具有能量密度高、工作电压高、安全性能稳定、无记忆效应、可快速充电等优点, 是各种电动汽车动力电池的不二之选. 目前, 锂离子电池正极材料主要有钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂和橄榄石结构的聚阴离子型化合物 LiMPO₄ 等, 由其构成的锂离子电池也因这些正极材料物理化学性质的不同而具有很大的差异. 例如, 钴酸锂电池比能量高, 应用最早,

生产技术等相对成熟, 但其安全性无法满足动力电池的要求; 锰酸锂电池充放电循环性能差、容量衰减很快, 其中一个主要原因是 Mn³⁺ 引发的 Jahn-Teller 效应导致材料在充放电过程中发生了不可逆相变^[3~5]. LiMPO₄ 具有理论容量高、成本低和循环性能稳定等优点, 非常适宜发展为电动汽车用锂离子电池正极材料. 但是 LiMPO₄ 材料较低的电子及离子传导性成为其产业化必须克服的难题^[6,7]. 大量研究表明, 碳包覆和金属离子掺杂可以提高材料导电率, 纳米化可以改善锂离子传输通道. 不同的碳包覆原料和工艺, 由于会生成不同结构的碳材料, 对改善材料电子导电率、减少颗粒尺寸、提高材料充放电容量的效果可能会迥然不同^[8]. 石墨烯是一种

只有 1 个碳原子厚度的二维材料, 其碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格结构. 由于其具有高比表面积、优异的导电性能和化学稳定性, 用于 $LiMPO_4$ 复合材料时具有以下优势^[9-11]: (1) 可以与 $LiMPO_4$ 颗粒和集流体形成很好的电接触, 易于电子在集流体和 $LiMPO_4$ 颗粒之间迁移, 从而降低电池内部电阻, 提高输出功率; (2) 优异的机械性能和化学性能赋予石墨烯- $LiMPO_4$ 复合电极材料较好的结构稳定性, 从而提高电极材料循环稳定性; (3) $LiMPO_4$ 在石墨烯负载, 可以有效控制晶粒增长, 使得到的颗粒尺寸控制在纳米级.

本文对不同方法制备的石墨烯-磷酸铁锂、石墨烯-磷酸钒锂和石墨烯-磷酸锰锂复合材料作为锂离子电池正极材料的各项性能进行了综述, 同时对发展前景进行了展望.

2 石墨烯- $LiMPO_4$ 复合材料制备方法

通过不同方法制备的石墨烯- $LiMPO_4$ 复合材料, 在结构、形貌和电化学性能等方面都有差异. 目前石墨烯- $LiMPO_4$ 复合材料的制备方法主要有固相法、液相法、喷雾干燥法和水(溶剂)热法等, 可以使不同形貌的 $LiMPO_4$ 负载在三维或二维石墨烯片上.

2.1 固相合成法

在传统制备 $LiMPO_4$ 材料固相合成方法的基础上加入氧化石墨烯或石墨烯得到石墨烯- $LiMPO_4$ 复合材料. 一般将锂源、铁源、磷源按一定比例分散到有机溶剂或水中通过高能球磨, 加入一定量的氧化石墨烯或石墨烯, 超声分散, 烘干, 然后通过保护气体下高温煅烧, 得到石墨烯- $LiMPO_4$ 复合材料^[12-14]. 固相合成法合成工艺简单, 但是合成温度较高, 煅烧时间较长.

Wang 等^[15]首次通过固相法制备石墨烯含量为 5% 的磷酸铁锂-石墨烯复合材料. 所得复合材料在 0.1 C 时, 容量值是 161 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$. 在 50 C 时, 容量值仍然可达到 70 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$. 使用同样的方法制备石墨烯-磷酸钒锂复合材料^[16], 所得复合材料(还原氧化石墨烯(rGO)含量=3%)在 0.5 C 首次放电容量是 177 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$, 在循环 50 次后容量值保持率是 88%. 另外, 以石墨烯包覆 $FeOOH$ 为原材料, 加入乙酸锂和磷酸二氢铵, 通过固相法制备石墨烯-磷酸铁锂复合材料^[17]. 该复合材料

在 0.1, 5 和 10 C 下, 放电容量值分别是 166.6, 108.6 和 90.6 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$. 在 5 C 充电和 10 C 放电下循环 300 次, 容量值保持率在 91% 以上.

为了提高锂离子和电子传输性能, 通过活化过程使石墨烯表面形成多孔结构, 增大石墨烯比表面积^[18,19]. 按一定比例将活化的石墨烯(CA-graphene)和磷酸铁锂混合, 然后高温煅烧, 得到 CA-graphene 改性磷酸铁锂(CA-G/LFP)复合材料(图 1(a, b)). 磷酸铁锂表面覆盖有活化石墨烯, 且阻止磷酸铁锂纳米颗粒的团聚. 所得复合材料具有很高倍率性能, 在 5000 $mA \cdot g^{-1}$ 下, 放电容量值仍然可保持在初始容量值(147.1 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$ 在 20 $mA \cdot g^{-1}$)的 43% (图 1(c)). 这种优异倍率性能主要是由于: (1) 活性的石墨烯提供了连续导电网络, 将磷酸铁锂纳米颗粒连接到一起, 便于电子转移; (2) 与普通石墨烯片相比, 具有孔状结构的活化石墨烯为锂离子扩散提供了丰富通道. 因此, 活化石墨烯缩短锂离子扩散路径, 为快速充放电反应提供了可能(图 1(d)); (3) 高比表面多孔活化石墨烯在活性物质磷酸铁锂纳米颗粒和附近包围电解质, 提供较大界面接触, 从而增加了电化学反应活性面积.

为了进一步提高石墨烯- $LiMPO_4$ 复合材料电化学性能, 通过固相法可以成功制备碳包覆磷酸钒锂-还原氧化石墨烯(LVP@C/rGO)复合材料^[20]. 表面包覆 8 nm 碳层的磷酸钒锂嵌入在石墨烯表面或者被石墨烯缠绕. 电化学测试结果表明, LVP@C/rGO 复合材料在 0.5 C 下首次放电容量值是 177 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$, 经过 50 次循环后容量值保持率是 96%. 该复合材料具有高倍率性能, 在 10 C 下放电容量值是 96 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$. 在上述实验的基础上, 将石墨烯、蔗糖和磷酸铁锂进行共混, 然后煅烧, 得到蔗糖作为“桥梁”连接石墨烯和磷酸铁锂(G-S-LFP)的复合材料^[21]. 研究发现, 石墨烯含量为 5% 的 G-S-LFP (5G-S-LFP)复合材料, 在 0.5, 1, 2, 5 和 10 C 时, 容量值分别是 165, 151, 146, 133 和 115 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$.

2.2 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法主要工艺流程: (1) 前驱体制备; (2) 溶液-溶胶-凝胶转变; (3) 凝胶干燥和烧结. 溶胶凝胶法具有以下优点: (1) 与固相法相比较, 溶胶凝胶法可以使反应物之间达到分子水平的均匀混合; (2) 由于溶胶-凝胶体系中组分的扩散在纳米范围内, 而固相反应时组分是在微米范围内, 因此溶胶-凝胶法反应容易进行, 温度较低; (3) 易形成三维网状结

图1 (a) 活化石墨烯及其复合材料制备过程示意图; (b) 活化石墨烯-磷酸铁锂复合材料 HRTEM 图; (c) 磷酸铁锂、石墨烯-磷酸铁锂复合材料和活化石墨烯-磷酸铁锂复合材料的倍率性能图; (d) 锂离子在石墨烯和活化石墨烯扩散过程示意图^[18]

构材料^[22-26]。但是, 溶胶-凝胶法也存在一些问题, 如原料成本较高和陈化时间(溶液到凝胶时间)较长。

在石墨烯的水溶液中加入磷酸二氢锂和柠檬酸铁在 70℃ 下搅拌 24 h, 得到凝胶; 在氩气气氛下 700℃ 煅烧 10 h, 得到三维孔状磷酸铁锂-石墨烯 (LFP/G) 复合材料^[27]。为了作对比, 在没有石墨烯加入的前提下, 制备孔状磷酸铁锂。由于在煅烧过程产生 CO 和 CO₂ 气体, 从而形成孔状三维网络结构。与磷酸铁锂材料相比, LFP/G 复合材料具有更高充放电容量和较低电位区间, 且 LFP/G 复合材料具有更加优异的倍率性能。这种电化学性能的差异主要是由于将石墨烯加入到三维孔状磷酸铁锂中, 提高了复合材料导电性能, 从而减弱循环过程中极化损失。

Liu 等^[28]和 Mun 等^[29]通过溶胶-凝胶法成功制备三维孔状自组装磷酸铁锂和磷酸钒锂-石墨烯复合材料。与传统的单一磷酸铁锂和磷酸钒锂材料相比, 所得复合材料具有有效的电子通道和高的介孔结构。具有孔状结构的高导电性石墨烯赋予复合材料高导电性和高电解质渗透率。磷酸铁锂和磷酸钒锂纳米颗粒通过导电石墨烯网络连接, 赋予复合材料优异的电化学倍率性能和循环稳定性能。为了进一步提高纯磷酸钒锂-石墨烯复合材料, 通过静电纺丝和溶胶凝胶法在石墨烯和碳纤维基体中包覆磷酸铁锂纳米颗粒, 制备磷酸铁锂-石墨烯-碳(LiFePO₄/graphene/C)复合材料^[30]。在循环性能和倍率性能方面, 复合材料都表现出很好的电化学性能。通过溶胶-凝胶法将

5~8 nm 介孔碳包覆磷酸钒锂嵌入到还原氧化石墨烯表面上, 所得复合材料(LVP-NC@NPCM@rGO)在电压为 3~4.3 V 和 3~4.8 V 时具有高比容量、稳定循环性能和优异的倍率性能^[31]. 同样, 采用溶胶-凝胶法制备碳包覆磷酸锰锂-石墨烯复合材料^[32]. 热解碳和石墨烯在磷酸锰锂颗粒表面形成有效的三维导电网络, 从而增加复合材料导电性能和锂离子扩散性能. 电化学测试结果表明, 在 0.05 和 0.1 C 下, 所得复合材料的可逆容量值分别是 139 和 119 mA h g⁻¹.

2.3 水(溶剂)热法

水热法指在密闭压力容器中, 以水为溶剂, 在高温高压下的条件下进行化学合成反应. 通过调控水热反应参数(反应时间、反应温度、反应物浓度和反应体系填充度等)可以精确控制所制备材料的形貌和颗粒尺寸. 溶剂热法与水热法比较相似, 只是将水溶剂改为有机溶剂, 或有机-水混合溶剂. 因此, 通过水热法可以制备不同类型的 LiMPO₄ 材料^[33-38].

Wang 等^[39]通过水热反应和后续热处理方法制备石墨烯-磷酸铁锂复合材料. 磷酸铁锂颗粒吸附在石墨烯表面或者嵌入在石墨烯层间. 电化学测试结果表明, 磷酸铁锂/石墨烯(质量比=92:8)复合材料在 0.1 和 10 C 下放电容量值分别是 160.3 和 81.5 mA h g⁻¹. 对比磷酸铁锂和石墨烯-磷酸铁锂复合材料的电化学测试结果表明, 在磷酸铁锂制备过程中加入石墨烯有助于提高材料电化学性能. 这主要是由于石墨烯在磷酸铁锂颗粒之间起到“桥梁”的作用, 有利于电子传递, 从而提高磷酸铁锂电化学倍率性能. 通过原位溶剂热法合成磷酸铁锂-石墨烯颗粒, 以此为前驱体, 通过碳包覆制备磷酸铁锂-石墨烯-碳复合材料^[40]. 相比于磷酸铁锂-碳材料和磷酸铁锂-石墨烯材料, 在石墨烯含量为 2% 时, 磷酸铁锂-石墨烯-碳复合材料具有很好的电化学性能, 在 0.1 和 5 C 下, 容量值分别是 163.7 和 114 mA h g⁻¹. 为了进一步提高石墨烯-磷酸铁锂复合材料的电化学性能, 张校刚课题组^[41]采用水热辅助法合成石墨烯改性的 LiFePO₄ 多孔微球电极材料. 所得复合材料在 1 和 50 C 倍率时的比容量分别是 141 和 105 mA h g⁻¹, 而单纯包碳的 LiFePO₄ 的比容量分别是 137 和 64 mA h g⁻¹. 说明掺杂石墨烯构成的三维导电网络能明显改善 LiFePO₄ 的电化学性能.

另外, 通过水热法和热处理可以成功制备碳包

覆磷酸铁锂-石墨烯(C-LiFePO₄/graphene)复合材料^[42]. 在乙二醇/水介质中, 通过水热法将氧化石墨烯还原同时磷酸铁锂形成, 得到磷酸铁锂-石墨烯复合材料. 然后以柠檬酸作为碳源, 在 Ar-H₂ (95:5)气氛下, 600°C 煅烧 3 h, 在对磷酸铁锂碳包覆的同时提高复合材料结晶度. 所得复合材料表现出超高倍率性能和可观的能量密度, 这主要是由于 LiFePO₄/C 纳米棒嵌入到褶皱的石墨烯纳米片基体上. 这种双重的碳包覆对材料导电性和锂离子扩散性产生很大影响. 所得复合材料在 20 和 50 C 下, 可逆容量值分别是 100 和 80 mA h g⁻¹, 振实密度可以达到 1.76 g cm⁻³.

复旦大学吴宇平课题组^[43]在 FeSO₄·7H₂O、Li₃PO₄、还原剂抗坏血酸中加入氧化石墨烯和葡萄糖(作为碳源), 采用一步微波辅助水热法和后续热处理法制备磷酸铁锂/碳/石墨烯(LiFePO₄/C/graphene)复合材料. 微波辅助水热法合成时间短(15 min), 通过微波可以在磷酸铁锂/碳材料表面形成褶皱的石墨烯原位包覆层(图 2(a)), 溶剂只有水, 无需外加还原剂, 直接通过微波水热法将氧化石墨烯转变为石墨烯. LiFePO₄/C/graphene 复合材料电化学性能明显优于 LiFePO₄/C 材料, 在 0.1 和 10 C 下, 放电容量值分别是 165 和 88 mA h g⁻¹(图 2(b)). 这种优异电化学性能主要是由于碳包覆/磷酸铁锂复合材料和石墨烯之间形成多孔网络结构, 有利于电解质渗入到活性物质表面(图 2(c)). 采用电化学还原法制备电化学剥离氧化石墨(ECGO), 通过原位溶剂热法制备磷酸铁锂-ECGO (LFP/ECGO)复合材料, 以此为前驱体, 葡萄糖作为碳源, 进行碳包覆, 得到碳包覆的 LFP/ECGO (C/LFP/ECGO)复合材料^[44]. 磷酸铁锂通过碳包覆和 ECGO 的共同改性, 所得复合材料导电性能得到大大提高. 电化学测试结果表明, 在 0.1 和 10 C 下, 可逆放电容量分别是 166 和 115 mA h g⁻¹, 循环 100 次后, 容量值保持率分别是 99.35% 和 97.66%. 由此可见, 石墨烯不同制备方法对于石墨烯-LiMPO₄ 复合材料的电化学性能影响很大.

斯坦福大学戴宏杰和崔屹课题组^[45]报道了两步法制备石墨烯-LiMn_{0.75}Fe_{0.25}PO₄ 复合材料. LiMn_{0.75}Fe_{0.25}PO₄ 纳米棒均匀分布在石墨烯表面. 电化学测试结果表明, 所得复合材料具有超高倍率性能, 在 20 和 50 C 下, 容量值分别是 132 和 107 mA h g⁻¹. 这些电化学实验数据均优于已报道的 Fe 掺杂 LiMnPO₄ 材料.

图2 (a) LiFePO₄-碳-石墨烯复合材料 FESEM 二次电子图; (b) LiFePO₄-碳和 LiFePO₄-碳-石墨烯复合材料倍率性能图; (c) 石墨烯, 磷酸铁锂和碳之间结构示意图^[43]

利用表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对氧化石墨烯(GO)进行改性, 得到改性氧化石墨烯(mGO). 分别以 mGO 和 GO 为基体通过溶剂热制备磷酸铁锂改性还原氧化石墨烯(Li₃V₂(PO₄)₃/rmGO)复合材料和磷酸铁锂-还原氧化石墨烯(Li₃V₂(PO₄)₃/rGO)复合材料^[46]. 电化学测试结果表明, Li₃V₂(PO₄)₃/rGO 复合材料(粒径大约是 350 nm)和 Li₃V₂(PO₄)₃/rmGO 复合材料(粒径大约是 200 nm)在 0.1 和 10 C 下, 容量值分别是 170 和 186, 118 和 135 mA h g⁻¹. 与 Li₃V₂(PO₄)₃/rGO 复合材料相比, Li₃V₂(PO₄)₃/rmGO 复合材料具有更高放电容量和倍率性能, 这主要是由于在 rmGO 表面形成的 Li₃V₂(PO₄)₃ 颗粒更小, 使其与 rmGO 接触更加紧密, 这种紧密接触确保电子从石墨烯到磷酸铁锂快速转移.

2.4 喷雾干燥法

喷雾干燥法通过机械作用, 将需要干燥的物料分散成很细的像雾一样的微粒, 与热空气接触, 在瞬间将大部分水分除去, 使物料中的固体物质干燥成粉

末. 喷雾干燥法被认为是低成本制备尺寸形貌均一、高结晶性和高产率正极材料的一种有效方法^[47,48].

宁波材料所刘兆平课题组^[49]通过喷雾干燥和退火过程制备石墨烯改性磷酸铁锂复合材料. 通过水热法制备磷酸铁锂材料, 将氧化石墨烯和磷酸铁锂按质量比 1:10 混合, 加入一定量去离子水, 配成 10% 混合溶液, 超声 5 min, 在 200℃ 下进行喷雾干燥, 形成氧化石墨烯-磷酸铁锂复合材料. 所得复合材料在 600℃、氩气气氛下煅烧 5 h, 形成石墨烯-磷酸铁锂复合材料(LFP/G) (图 3(a)). 同时, 作者以一水合葡萄糖取代氧化石墨烯, 按磷酸铁锂和一水合葡萄糖质量比 5:1, 其他条件与上述制备 LFP/G 复合材料相同, 制备碳包覆磷酸铁锂材料(LFP/C). 以磷酸铁锂:氧化石墨烯:一水合葡萄糖质量比 20:1:2, 制备磷酸铁锂-混合碳(石墨烯+葡萄糖中的碳)复合材料(LFP/(G+C)). 石墨烯纳米片松散地包覆在磷酸铁锂颗粒表面, 形成连续的三维导电网络(图 3(b)). 这种结构有利于电子从磷酸铁锂颗粒表面转移到石墨烯, 从而提高复合材料倍率性能.

图 3 (a) 磷酸铁锂/石墨烯复合材料喷雾干燥制备示意图; (b) 磷酸铁锂/石墨烯复合材料 EELS 元素标示图, 红色代表磷酸铁锂纳米颗粒, 绿色代表石墨烯纳米片; (c) LFP/G, LFP/C 和 LFP/(G+C) 复合材料倍率性能图^[49]

电化学测试表明, 在 60 C 下, 复合材料放电容量是 70 mA h g⁻¹ (图 3(c)). 在 10 C 充电 20 C 放电循环 1000 次, 容量值保持率在 85% 以上. 且 LFP/(G+C) 复合材料的电化学性能优于 LFP/G, 说明在石墨烯-磷酸铁锂复合材料中, 经过碳包覆可以进一步提高复合材料电化学性能.

同样, 通过喷雾干燥法可以成功制备石墨烯-磷酸锰锂复合材料. 所得的磷酸锰锂片厚度是 20~30 nm, 宽度是 100~200 nm^[50]. 电化学测试表明, 在 0.05 C 下, 所得复合材料在电压为 2.5~4.4 V 时可逆容量值是 105.1 mA h g⁻¹. 为了进一步提高石墨烯-LiMPO₄ 复合材料的电化学性能, 以氧化石墨烯和柠檬酸作为碳源, 通过喷雾干燥法制备石墨烯改性的碳包覆磷酸铁锂复合材料^[51]. 柠檬酸形成的无定型碳抑制石墨烯纳米片的堆积, 减少石墨烯片上电子转移的各向异性, 从而有利于在微米级球形二次颗粒电子移动和锂离子扩散. 在 0.1 C 下, 3~4.3 V 和 3~4.8 V 电压区间石墨烯-磷酸铁锂复合材料放电容量值分别是 131.4 和 181.5 mA h g⁻¹. 经过 50 次循环后,

容量值保持率是 84.4%.

2.5 其他方法

除了上述介绍的几种方法外, 目前制备石墨烯-LiMPO₄ 复合材料还有其它方法. 本文对其进行了总结 (表 1). 可根据需要选择不同制备方法, 获得电化学性能优良的电极材料, 提高原料的利用效率.

3 石墨烯在 LiMPO₄ 表面分布状态对其复合材料电化学性能的影响

除了上述制备方法对石墨烯-LiMPO₄ 复合材料电化学性能的影响外, 石墨烯在 LiMPO₄ 材料的分布状态对其复合材料电化学性能的影响也至关重要.

Wei 等^[59]研究了石墨烯包覆磷酸铁锂颗粒类型, 全包覆、部分包覆对石墨烯-磷酸铁锂复合材料电化学性能影响, 发现石墨烯部分包覆在磷酸铁锂颗粒表面可增加材料电导率和加速离子扩散. 这些研究结果说明, 在对磷酸铁锂进行碳包覆时, 应当平衡材

表 1 其他方法制备石墨烯-LiMPO₄ 复合材料电化学性能表

Methods	Samples	Specific capacity (mA h g ⁻¹)	Cycle performance	Reference
Co-precipitation method	LiFePO ₄ /graphene	160 (0.2 C)	97% (80 cycles)	[52]
		109 (10 C)		
Ultrasonic-assisted rheological phase method	Carbon-coated LiFePO ₄ modified with reduced graphene oxide	160.4 (0.2 C) 115.0 (20 C)	90% (1000 cycles)	[53]
Self-assembly	LiFePO ₄ /graphene	105 (10 C) 85.1 (50 C)	91.4% (950 cycles)	[54]
Template	Graphene-LiFePO ₄	141 (0.1 C)	100% (100 cycles)	[55]
		101.8 (10 C)		
Polyol method	Graphene-wrapped LiFePO ₄ nanorod	164.1 (0.2 C) 121.5 (10 C)	98.6% (100 cycles)	[56]
van der Waals forces attraction	Graphene-modified LiFePO ₄	208 (0.1 C)	-	[57]
Modified Pechini method	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ @C/graphene	104 (5 C)	83% (100 cycles)	[58]
		85 (50 C)		

料导电性能和碳包覆层对锂离子扩散位阻效应。

Yang 等^[60]研究了堆积石墨烯(stacked graphene)和单层石墨烯(unfolded graphene)对石墨烯-磷酸铁锂复合材料电化学性能的影响。与堆积石墨烯相比,单层石墨烯能够使磷酸铁锂分布更加均匀,确保磷酸铁锂颗粒尺寸是纳米级,并且每一个磷酸铁锂颗粒通过导电层连接在一起,提高材料导电性。

4 展望与挑战

本文对石墨烯-LiMPO₄(M=Fe,V 和 Mn)复合材料制备及其作为锂离子电池正极材料中的应用进行了总结。研究重点主要集中在石墨烯-LiMPO₄(M=Fe,V 和 Mn)复合材料制备方法及石墨烯和 LiMPO₄(M=Fe,V 和 Mn)之间协同效应。结果表明,在 LiMPO₄(M=Fe,V 和 Mn)材料倍率性能和循环性能方面,通过石墨烯改性确实得到很大提高;同时,对石墨烯-

LiMPO₄(M=Fe,V 和 Mn)复合材料进行碳包覆,以及石墨烯形成的三维导电网络都有益于提高复合材料电化学性能。然而,石墨烯-LiMPO₄(M=Fe,V 和 Mn)复合材料仍然面临很多挑战:(1) 通过石墨的氧化还原制备石墨烯,虽然可以量化生产,但是在生产过程中会产生大量废酸,对环境造成破坏,因此提出一种绿色环保法制备石墨烯成为石墨烯应用发展的关键;(2) 氧化石墨烯的氧化程度对石墨烯-LiMPO₄(M=Fe,V 和 Mn)复合材料形貌及电化学性能的影响尚不清楚;(3) 寻找一种可以控制石墨烯包覆 LiMPO₄ 层数的方法,对于石墨烯-LiMPO₄(M=Fe,V 和 Mn)复合材料的发展很有必要;(4) 可大规模、低成本和形貌可控地制备石墨烯-LiMPO₄(M=Fe,V 和 Mn)复合材料的方法,急需解决。

随着人们对于这些挑战的深入研究,石墨烯-LiMPO₄(M=Fe,V 和 Mn)复合材料必将成为一种具有发展潜力的锂离子电池正极材料。

致谢 本工作得到国家重点基础研究发展计划(2011CB935902, 2013CB934000)、国家高技术研究发展计划(2013AA050903, 2011AA11A257)、科技部国际合作项目(2010DFA72760)、清华大学自主科研计划(2010THZ08116, 2011THZ08139, 2011THZ01004, 2012THZ08129)和汽车安全与节能国家重点实验室基金(ZZ2012-011)资助,特此一并致谢。

参考文献

- 1 Yuan LX, Wang ZH, Zhang WX, Hu XL, Chen JT, Huang YH, Goodenough JB. Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 269-284
- 2 Wang Y, Li H, He P, Hosono E, Zhou H. Nano active materials for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2010, 2: 1294-1305
- 3 Yi T, Dai C, Gao K, Hu X. Effects of synthetic parameters on structure and electrochemical performance of spinel lithium manganese oxide

- by citric acid-assisted sol-gel method. *J Alloy Compd*, 2006, 425: 343–347
- 4 朱彦荣, 周安娜, 伊延锋, 诸荣孙, Shu J. 动力锂离子电池 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料的研究进展. 电源技术, 2009, 33: 523–526
 - 5 Chung SY, Bloking JT, Chiang YM. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat Mater*, 2002, 1: 123–128
 - 6 He P, Yu H, Li D, Zhou H. Layered lithium transition metal oxide cathodes towards high energy lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2012, 22: 3680–3695
 - 7 Wang Y, He P, Zhou H. Olivine LiFePO_4 : development and future. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 805–817
 - 8 Chen L, Zhang M, Wei W. Graphene-based composites as cathode materials for lithium ion batteries. *J Nanomater*, 2013, 2013: 1–8
 - 9 Kucinskis G, Bajars G, Kleperis J. Graphene in lithium ion battery cathode materials: a review. *J Power Sources*, 2013, 240: 66–79
 - 10 Dimesso L, Förster C, Jaegermann W, Khanderi J, Tempel H, Popp A, Enqstler J, Schneider J, Sarapulova A, Mikhailova D, Schmitt L, Oswald S, Ehrenberg H. Developments in nanostructured LiMPO_4 (M=Fe, Co, Ni, Mn) composites based on three dimensional carbon architecture. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 5068–5080
 - 11 Moriguchi I, Nabeyoshi S, Izumi M, Yamada H. 3D-ordered nanoporous LiMPO_4 (M=Fe, Mn)-carbon composites with excellent charging-discharging rate-capability. *Chem Lett*, 2012, 41: 1639–1641
 - 12 Wang L, Huang Y, Jiang R, Jia D. Nano- LiFePO_4 /MWCNT cathode materials prepared by room-temperature solid-state reaction and microwave heating. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: A1015
 - 13 Choi D, Wang D, Bae I, Xiao J, Nie Z, Wang W, Viswanathan V, Lee Y, Zhang J, Graff G, Yang Z, Liu J. LiMnPO_4 nanoplate grown via solid-state reaction in molten hydrocarbon for Li-ion battery cathode. *Nano Lett*, 2010, 10: 2799–2805
 - 14 Zhang SS, Allen JL, Xu K, Jow T. Optimization of reaction condition for solid-state synthesis of LiFePO_4 -C composite cathodes. *J Power Sources*, 2005, 147: 234–240
 - 15 Wang Y, Feng Z, Chen J, Zhang C. Synthesis and electrochemical performance of LiFePO_4 /graphene composites by solid-state reaction. *Mater Lett*, 2012, 71: 54–56
 - 16 Zhu J, Yang R, Wu K. Synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /reduced graphene oxide cathode material with high-rate capability. *Ionics*, 2013, 19: 577–580
 - 17 Xu H, Chang J, Sun J, Gao L. Graphene-encapsulated LiFePO_4 nanoparticles with high electrochemical performance for lithium ion batteries. *Mater Lett*, 2012, 83: 27–30
 - 18 Ha J, Park S, Yu S, Jin A, Jang B, Bong S, Kim I, Sung Y, Piao Y. A chemically activated graphene-encapsulated LiFePO_4 composite for high-performance lithium ion batteries. *Nanoscale*, 2013, 5: 8647–8655
 - 19 Zhu Y, Murali S, Stoller M, Ganesh K, Cai W, Ferreira P, Pirkle A, Wallace R, Cychosz K, Thommes M, Su D, Stach E, Ruoff R. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 2011, 332: 1537–1541
 - 20 Wu K, Yang J. Synthesis of carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /reduced graphene oxide composite for high-performance lithium ion batteries. *Mater Res Bull*, 2013, 48: 435–439
 - 21 Wu Y, Wen Z, Feng H, Li J. Sucrose-assisted loading of LiFePO_4 nanoparticles on graphene for high-performance lithium-ion battery cathodes. *Chem Eur J*, 2013, 19: 5631–5636
 - 22 Hsu K, Tsay S, Hwang B. Synthesis and characterization of nano-sized LiFePO_4 cathode materials prepared by a citric acid-based sol-gel route. *J Mater Chem*, 2004, 14: 2690–2695
 - 23 Hu Y, Doeff M, Kostecki R, Fiñones R. Electrochemical performance of sol-gel synthesized LiFePO_4 in lithium batteries. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A1279–A1285
 - 24 Croce F, D’Epifanio A, Hassoun J, Deptula A, Olczac T, Scrosati B. A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO_4 lithium battery cathode. *Electrochem Solid-State Lett*, 2002, 5: A47–A50
 - 25 Dominko R, Bele M, Gaberscek M, Remskar M, Hanzel D, Goupil J, Pejovnik, Jamnik J. Porous olivine composites synthesized by sol-gel technique. *J Power Sources*, 2006, 153: 274–280
 - 26 Piana M, Cushing B, Goodenough J, Penazzi N. A new promising sol-gel synthesis of phospho-olivines as environmentally friendly cathode materials for Li-ion cells. *Solid State Ion*, 2004, 175: 233–237
 - 27 Yang J, Wang J, Wang D, Li X, Geng D, Liang G, Gauthier M, Li R, Sun X. 3D porous LiFePO_4 /graphene hybrid cathodes with enhanced performance for Li-ion batteries. *J Power Sources*, 2012, 208: 340–344
 - 28 Liu H, Gao P, Fang J, Yang G. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /graphene nanocomposites as cathode material for lithium ion batteries. *Chem Commun*, 2011, 47: 9110–9112
 - 29 Mun J, Ha H, Choi W. Nano LiFePO_4 in reduced graphene oxide framework for efficient high-rate lithium storage. *J Power Sources*, 2014, 251: 386–392

- 30 Toprakci O, Toprakci HAK, Ji L, Lin Z, Gu R, Zhang X. LiFePO₄ nanoparticles encapsulated in graphene-containing carbon nanofibers for use as energy storage materials. *J Renew Sustain Energ*, 2012, 4: 013121
- 31 Rui X, Sim D, Wong K, Zhu J, Liu W, Xu C, Tan H, Xiao N, Hng H, Lim T, Yan Q. Li₃V₂(PO₄)₃ nanocrystals embedded in a nanoporous carbon matrix supported on reduced graphene oxide sheets: binder-free and high rate cathode material for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2012, 214: 171–177
- 32 Zong J, Liu X. Graphene nanoplates structured LiMnPO₄/C composite for lithium-ion battery. *Electrochim Acta*, 2014, 116: 9–18
- 33 Yang S, Zavalij P, Whittingham M. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes. *Electrochem Commun*, 2001, 3: 505–508
- 34 Devaraju M, Honma I. Hydrothermal and solvothermal process towards development of LiMPO₄ (M=Fe, Mn) nanomaterials for lithium-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 284–297
- 35 Chen J, Wang S, Whittingham M. Hydrothermal synthesis of cathode materials. *J Power Sources*, 2007, 174: 442–448
- 36 Wang L, He X, Sun W, Wang J, Li Y, Fan S. Crystal orientation tuning of LiFePO₄ nanoplates for high rate lithium battery cathode materials. *Nano Lett*, 2012, 12: 5632–5636
- 37 Zhang Y, Wang W, Li P, Fu Y, Ma X. A simple solvothermal route to synthesize graphene-modified LiFePO₄ cathode for high power lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2012, 210: 47–53
- 38 Qin X, Wang X, Xiang H, Xie J, Li J, Zhou Y. Mechanism for hydrothermal synthesis of LiFePO₄ platelets as cathode material for lithium-ion batteries. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 16806–16812
- 39 Wang L, Wang H, Liu Z, Xiao C, Dong S, Han P, Zhang Z, Zhang X, Bi C, Cui G. A facile method of preparing mixed conducting LiFePO₄/graphene composites for lithium-ion batteries. *Solid State Ion*, 2010, 181: 1685–1689
- 40 Su C, Xu X, Liu J, Zhang C. A novel LiFePO₄/graphene/carbon composite as a performance-improved cathode material for lithium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2012, 64: 190–195
- 41 徐科, 申来法, 米常焕, 张校刚. 石墨烯掺杂 LiFePO₄ 电极材料的合成及其电化学性能. *物理化学学报*, 2012, 28: 105–110
- 42 Long Y, Shu Y, Ma X, Ye M. *In-situ* synthesizing superior high-rate LiFePO₄/C nanorods embedded in graphene matrix. *Electrochim Acta*, 2014, 117: 105–112
- 43 Shi Y, Chou S, Wang J, Wexler D, Li H, Liu H, Wu Y. Graphene wrapped LiFePO₄/C composites as cathode materials for Li-ion batteries with enhanced rate capability. *J Mater Chem*, 2012, 22: 16465–16470
- 44 Zhang Y, Chen L, Ou J, Wang J, Zheng B, Yuan H, Guo Y, Xiao D. Improving the performance of a LiFePO₄ cathode based on electrochemically cleaved graphite oxides with high hydrophilicity and good conductivity. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 7933–7941
- 45 Wang H, Yang Y, Liang Y, Cui L, Casalongue H, Li Y, Hong G, Cui Y, Dai H. LiMn_{1-x}Fe_xPO₄ nanorods grown on graphene sheets for ultrahigh-rate-performance lithium ion batteries. *Angew Chem*, 2011, 123: 7502–7506
- 46 Pei B, Jiang Z, Zhang W, Yang Z, Manthiram A. Nanostructured Li₃V₂(PO₄)₃ cathode supported on reduced graphene oxide for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2013, 239: 475–482
- 47 Konarova M, Taniguchi I. Physical and electrochemical properties of LiFePO₄ nanoparticles synthesized by a combination of spray pyrolysis with wet ball-milling. *J Power Sources*, 2009, 194: 1029–1035
- 48 Wu L, Lu J, Zhong S. Studies of xLiFePO₄·yLi₃V₂(PO₄)₃/C composite cathode materials with high tap density and high performance prepared by sol spray drying method. *J Solid State Electrochem*, 2013, 17: 2235–2241
- 49 Zhou X, Wang F, Zhu Y, Liu Z. Graphene modified LiFePO₄ cathode materials for high power lithium ion batteries. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3353–3358
- 50 Jiang Y, Liu R, Xu W, Jiao Z, Wu M, Chu Y, Su L, Cao H, Hou M, Zhao B. A novel graphene modified LiMnPO₄ as a performance-improved cathode material for lithium-ion batteries. *J Mater Res*, 2013, 28: 2584–2589
- 51 Jiang Y, Xu W, Chen D, Jiao Z, Zhang H, Ma Q, Cai X, Zhao B, Chu Y. Graphene modified Li₃V₂(PO₄)₃ as a high-performance cathode material for lithium ion batteries. *Electrochim Acta*, 2012, 85: 377–383
- 52 Ding Y, Jiang Y, Xu F, Yin J, Ren H, Zhuo Q, Long Z, Zhang P. Preparation of nano-structured LiFePO₄/graphene composites by co-precipitation method. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 10–13
- 53 Wang B, Wang D, Wang Q, Liu T, Guo C, Zhao X. Improvement of the electrochemical performance of carbon-coated LiFePO₄ modified with reduced graphene oxide. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 135–144
- 54 Luo W, Chou S, Zhai Y, Liu H. Self-assembled graphene and LiFePO₄ composites with superior high rate capability for lithium ion batteries. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 4927–4931
- 55 Ma Y, Li X, Sun S, Hao X, Wu Y. Synthesize of graphene-LiFePO₄ composite porous microsphere with the enhanced rate performance. *Int J Electrochem Sci*, 2013, 8: 2842–2848

- 56 Oh S, Huang Z, Zhang B, Yu Y, He Y, Kim J. Low temperature synthesis of graphene-wrapped LiFePO_4 nanorod cathodes by the polyol method. *J Mater Chem*, 2012, 22: 17215–17221
- 57 Hu L, Wu F, Lin C, Khlobystov A, Li L. Graphene-modified LiFePO_4 cathode for lithium ion battery beyond theoretical capacity. *Nat Commun*, 2012, 4: 1–7
- 58 Zhang L, Wang S, Cai D, Lian P, Zhu X, Yang W, Wang H. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}/\text{graphene}$ composite with improved cycling performance as cathode material for lithium-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2013, 91: 108
- 59 Wei W, Lv W, Wu M, Su F, He Y, Li B, Kang F, Yang Q. The effect of graphene wrapping on the performance of LiFePO_4 for a lithium ion battery. *Carbon*, 2013, 57: 530–533
- 60 Yang J, Wang J, Tang Y, Wang D, Li X, Hu Y, Li R, Liang G, Sham T, Sun X. LiFePO_4 -graphene as a superior cathode material for rechargeable lithium batteries: impact of stacked graphene and unfolded graphene. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1521–1528

Research progress on graphene- LiMPO_4 (M=Fe, V and Mn) cathode materials in lithium ion batteries

Yuhong Jin¹, Li Wang¹, Yuming Shang¹, Jian Gao¹, Jianjun Li^{1,3}, Xiangming He^{1,2*}

1 Beijing Key Lab of Fine Ceramics; Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

2 State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Tsinghua University, Beijing 100084, China

3 Jiangsu Huadong Institute of Lithium Ion Battery, Zhangjiagang 215600, China

*Corresponding author (email: hexm@mail.tsinghua.edu.cn)

Abstract: Lithium ion battery holds great potential as power sources of electrical vehicles due to high working voltage, large specific capacity, and long cycle life and safety performance. High-performance cathode material is research hotspot for the development of power sources. Compared to commercialized LiCoO_2 cathode material, olivine LiMPO_4 (M=Fe, V and Mn) cathode materials have attracted much attention for the use of electric vehicles because of high theoretical specific capacity, low cost, long cycle lifespan and high safety. However, the low electric conductivity and poor lithium ion diffusion in LiMPO_4 (M=Fe, V and Mn) cathode materials limit their commercialization. Graphene has attracted much interest due to high specific surface area, excellent electric and thermal conductivity, good mechanical properties and stable electrochemical performance. In order to deal with disadvantage of LiMPO_4 (M=Fe, V and Mn) cathode materials, it is a good method that LiMPO_4 (M=Fe, V and Mn) cathode materials are compounded with graphene. With the help of graphene, the size of LiMPO_4 (M=Fe, V and Mn) materials can be controlled at nanoscale level. Moreover, two dimensional graphene nanosheets can improve the electrical and lithium ion diffusion of LiMPO_4 (M=Fe, V and Mn) materials. Therefore, graphene- LiMPO_4 (M=Fe, V and Mn) materials are one of the most potential material for the development of electrical vehicles. In this paper, recent progress on graphene- LiMPO_4 (M=Fe, V and Mn) composite is reviewed. The synthesis methods, morphology regulation and tunable electrochemical properties of graphene- LiMPO_4 (M=Fe, V and Mn) composite as cathode materials for lithium ion batteries are intensively discussed.

Keywords: graphene, LiMPO_4 , lithium ion batteries, cathode materials