



负极材料 LTO/G 和 LTO/Ag-G 的合成及其电化学性能

朱继平, 张阳阳, 程方圆, 张文蓝, 祝杰, 王娟, 王杰

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘要: 采用溶剂热法制备锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{graphene}(\text{LTO}/\text{G})$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag-graphene}(\text{LTO}/\text{Ag-G})$ 。通过 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、透射电子显微镜(TEM) 和电池测试系统对合成的样品进行结构、形貌及电化学性能表征。结果表明: Ag 纳米粒子(20~50 nm)均匀分布在石墨烯表面, 在石墨烯和银微粒的协同作用下, LTO/Ag-G 复合材料具有优良的电化学性能。该材料在 0.2C 和 1C 倍率下首次放电比容量为 205.3 mA·h/g 和 179.3 mA·h/g; 在 1C 倍率下, 循环 40 次后放电比容量仍为 149.6 mA·h/g。因此, LTO/Ag-G 复合材料具有较好的倍率性能和循环性能, 是一种理想的锂离子动力电池负极材料。

关键词: 石墨烯; 钛酸锂; 锂离子电池; 负极材料

文章编号: 1004-0609(2018)-02-0319-08

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

目前市场上主要使用碳材料作为锂离子电池负极材料, 虽然该材料储量大, 成本低廉, 但存在比容量低、首次充放电效率不高、溶剂共嵌入等问题^[1-2]。尖晶石型结构钛酸锂材料, 在充放电过程中仅有 0.3% 体积变化, 且具有很好的循环性能和安全性能; 但该材料存在电导率(1×10^{-13} S/cm)和离子扩散速率($1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-13}$ cm²/s)低等缺点, 从而阻碍了其实际应用^[3]。

针对钛酸锂材料存在的缺点, 科研工作者做了很多改进工作。1) 合成纳米尺寸或具有特殊形貌的钛酸锂材料, 缩短锂离子扩散距离, 增大电极材料与电解液的接触面积, 提高电化学性能^[4-5]。NUGROHO 等^[6]利用超临界甲醇合成了一种纳米级的多孔 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 微粒, 孔的大小为 1~2 nm; 该材料在 1C 下循环 400 次后比容量仍然保持在 134.9 mA·h/g; 2) 利用金属或非金属离子对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 进行掺杂, 通过改变晶体结构, 使晶格产生一定的缺陷和空穴空位来增大材料的电导率和离子扩散速率^[7-9]; WANG 等^[10]通过液相法合成了 N 元素掺杂的钛酸锂纳米片(NLTO), 该材料具有较小的粒径(50~200 nm), 在 10C 时放电容量达到 151.8 mA·h/g; 3) 引入第二种导电相来改善材料的导电性, 通常为各种碳材料和金属材料^[11]。石墨烯是由碳原子组成的二维材料, 导电导热性能良好, 是一种理想的

钛酸锂改性材料^[12]。XUE 等^[13]通过一步溶胶-凝胶法合成了 LTO/G 复合材料, 该材料具有较低的阻抗和较好的倍率性能, 在 20C 下放电比容量达到 126 mA·h/g。

本文作者采用液相法合成钛酸锂材料, 并在此基础上以无水乙醇作为溶剂, 通过溶剂热法还原制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}(\text{LTO}/\text{G})$ 及 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag-G}(\text{LTO}/\text{Ag-G})$ 复合材料。该方法有利于除去氧化石墨烯表面的含氧官能团^[14], 实现石墨烯与钛酸锂材料的紧密结合; 同时纳米级的银粒子分布在石墨烯片层间还可以阻止石墨烯的堆叠, 使材料具有更多的储锂位点^[15-16]。

1 实验

1.1 LTO 的水热法合成

采用钛酸丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)和氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)作为反应物, 氢氧化锂和钛酸丁酯的摩尔比为 4.3:5(过量的氢氧化锂弥补高温煅烧过程中 Li 源的损失)。将 17 mL $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 溶于无水乙醇中, 两者体积比为 1:1, 搅拌后形成溶液 A; 再将 2 mol/L 的 LiOH 溶液逐滴加入到溶液 A 中形成白色乳浊液 B, 大力搅拌 1 h 后将乳浊液 B 转移至反应釜中于 180 °C 下反应 24 h。待反应完成后, 将白色沉淀进行离心、洗涤、干燥, 最后

在 700 °C 下煅烧 8 h, 得到白色钛酸锂(LTO)。

1.2 LTO/Ag-G 和 LTO/G 复合材料的合成

氧化石墨(GO)由改进的 Hummer 方法制取^[17], LTO/Ag-G 复合材料的制备过程如下: 首先, 取 2 g 白色 LTO 放入 20 mL 的无水乙醇中, 在室温下快速搅拌 0.5 h, 然后将配置的 2.0 g/L 的 GO 溶液(先进行 1 h 的超声处理, 使氧化石墨片层分离)、葡萄糖溶液、硝酸银溶液和氢氧化钠溶液慢慢滴加到上述溶液中, GO 和 AgNO₃ 加入量均为 3%(质量分数), 葡萄糖的用量是 AgNO₃ 物质的量的两倍。随后将分散均匀的上述溶液转移至聚四氟乙烯反应釜中, 在 120 °C 连续反应 16 h; 待温度自然冷却到室温后进行洗涤干燥, 最终得到灰黑色的 LTO/Ag-G 复合材料。

LTO/G 的合成过程与上述方法相似, 只是制备过程中没有添加葡萄糖溶液、硝酸银溶液和氢氧化钠溶液。

1.3 材料的表征与电化学性能的测试

采用型号为 Rigakur D/Max-2500 型的 X 射线衍射仪对材料进行结构和物相表征, 辐射源为 Cu K_α (λ=0.15406 nm); 以场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, SU8020, 日本)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F, 日本)对样品的微观形貌、尺寸分布进行观察; 采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB250XI, 美国)对材料进行元素组成分析。

将已合成样品作为活性材料制成工作电极, 按照质量比为 80:10:10 称取活性材料、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF), 混合均匀后滴加适量的 N-甲基吡啶烷酮(NMP)以形成浆料, 随后均匀涂敷在铝箔上, 放在真空干燥箱中于 120 °C 干燥 12 h, 待温度自然冷却后冲成圆形电极片作为半电池的正极, 以金属锂片作为对电极, 在氩气环境中进行组装; 采用 Celgard2400 多孔聚乙烯隔膜和 1.0 mol/L 的 LiPF₆/EC+DMC(EC 和 DMC 体积比为 1:1)电解液, 采用型号为 CR2032 的半电池和型号为 CT3008W 的电池测试系统, 以恒流充电/放电的方式进行不同倍率的循环性能测试, 电压测试范围为 1.0~2.5 V。采用电化学工作站(CHI660e, 深圳)对材料进行交流阻抗测试。

2 结果与讨论

通过两步法合成 LTO/G、LTO/Ag-G 复合材料。首先采用水热法合成 LTO 材料, 然后通过溶剂热法,

以无水乙醇作为溶剂, 还原制备 LTO/G 和 LTO/Ag-G 复合材料, 其制备原理如图 1 所示。

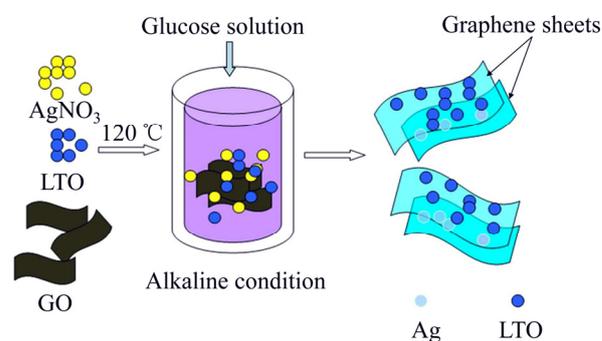


图 1 LTO/Ag-G 复合材料制备过程原理图

Fig. 1 Schematic diagram of preparing LTO/Ag-G composites

为了验证 GO 和 AgNO₃ 被还原的效果, 实验中在不添加钛酸锂的情况下分别做了两组对比实验; 一组为单独利用溶剂热法还原 GO(实验一), 另一组为在碱性条件下同时还原 GO 和 AgNO₃(实验二)。图 2(a)所示为利用改进的 Hummer 方法制取的氧化石墨的 XRD 谱。其中(001)衍射峰为氧化石墨的标准峰, 表明通过 Hummer 方法得到了氧化石墨。图 2(b)所示为实验一还原后得到的石墨烯的 XRD 谱。从图 2(b)可以明显发现石墨烯的(002)衍射峰^[12, 17]。但石墨烯(002)晶面的衍射峰变低变宽, 说明石墨烯中仍有部分含氧官能团残存于碳层中, 从而使石墨烯的层间距(0.36 nm)稍大于结晶度较高的石墨材料(0.34 nm)的层间距。图 2(c)所示为碱性条件下还原得到的 Ag-G 的 XRD 谱。图 2(c)中有石墨烯(002)晶面的衍射峰, 同时在 38.29°、44.32°、64.46°分别出现了 Ag 的(111)、(200)、(220)衍射峰(PDF 卡片 #04-0783), 说明 AgNO₃ 和 GO 经过还原后生成了 Ag-G 复合材料。同时, 在图 2(c)中还发现了少许 AgNO₃ 的杂质峰, 表明产物中还有少量的 AgNO₃ 未被还原。葡萄糖在碱性条件下还原硝酸银的具体化学反应如下:

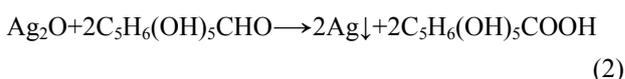


图 3 所示为合成的 LTO、LTO/G 和 LTO/Ag-G 样品的 XRD 谱。3 种样品的峰形和衍射角均一致, 与 LTO 标准图谱相比较, 其中位于 18.44°、35.59°、43.40° 和 62.92° 的衍射峰分别对应钛酸锂的(111)、(311)、(400)和(440)晶面, 属于立方晶系尖晶石结构。这说明通过水热法成功合成了结晶良好的 LTO 材料, 且后续处

理对钛酸锂的结构影响不大。图 3 中之所以没有检测到石墨烯或 Ag 的衍射峰, 可能是由于其含量少的缘故。

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)来观测样品形貌。图 4(a)所示为单独还原制取的石墨烯(G)的 FE-SEM 像。由图 4(a)中石墨烯片层清晰可见, 说明溶剂热法还原制取石墨烯非常有效。图 4(b)所示为同时还原 AgNO₃ 和 GO 后得到的 Ag-G 复合材料的 FE-SEM 像。由图 4(b)可以看出, 银粒子均匀分散在石墨烯片层上, 无堆积现象, 银粒子的粒径为 20~50 nm。石墨烯片层由于存在巨大的比表面积, 在表面能

和层间力的作用下容易发生团聚, 而片层上 Ag 粒子的存在恰好可以有效防止石墨烯片层间的聚集, 从而增大石墨烯的比表面积。而且, Ag 微粒的引入还可以弥补石墨烯片层在垂直方向导电性差的缺点, 在石墨烯片层之间构起一座电子传输通道, 提高了材料的导电性, 这对改善钛酸锂导电性差的缺陷具有很大帮助。图 5(a)所示为水热法合成的纯 LTO 颗粒的 SEM 像, 从图 5(a)可以看出, 钛酸锂部分颗粒团聚较严重, 且颗粒尺寸大小不一。由图 5(b)可知, 经过溶剂热处理的 LTO/G 复合材料颗粒大小和粒径分布得到了很大地改善, 钛酸锂颗粒较好地分布在石墨烯片层上。溶剂热处理, 一方面将氧化石墨烯还原成石墨烯, 同时在范德华力和静电力的作用下使得钛酸锂和石墨烯之间贴合地更加紧密牢固; 另一方面水热釜的高温高压环境将许多大颗粒的钛酸锂破碎成微小颗粒。图 5(c)所示为 LTO/Ag-G 复合材料的 FE-SEM 像。从图 5(c)可以看出银粒子的加入进一步阻止了钛酸锂颗粒的堆积和聚集。图 5(d)和(e)所示为 LTO/Ag-G 材料的 TEM 像。由图 5(d)和图 5(e)可以明显地看到 LTO、Ag 微粒和石墨烯的存在, 且 LTO 和 Ag 都分布在石墨烯片层上, 其中 LTO 具有良好的结晶度, 在(111)晶面上的晶格间距为 0.48 nm。图 6 所示为 LTO/Ag-G 复合材料的 EDS 谱。从图 6 也可以明显地观察到 Ag 元素的存在, 而且均匀分布在 LTO 材料表面。

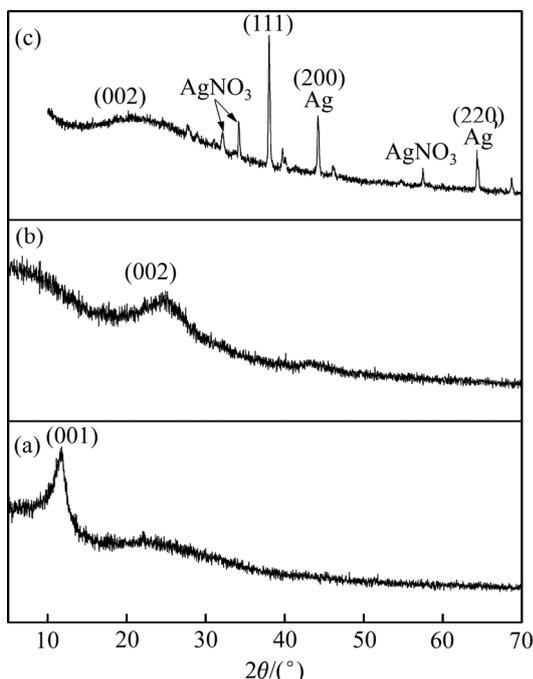


图 2 GO、G 和 Ag-G 的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of GO(a), graphene(b) and Ag-G(c)

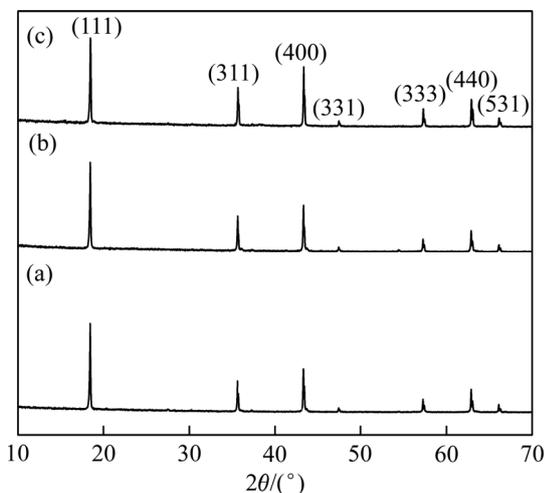


图 3 LTO、LTO/G 和 LTO/Ag-G 的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of LTO(a), LTO/G(b) and LTO/Ag-G(c)

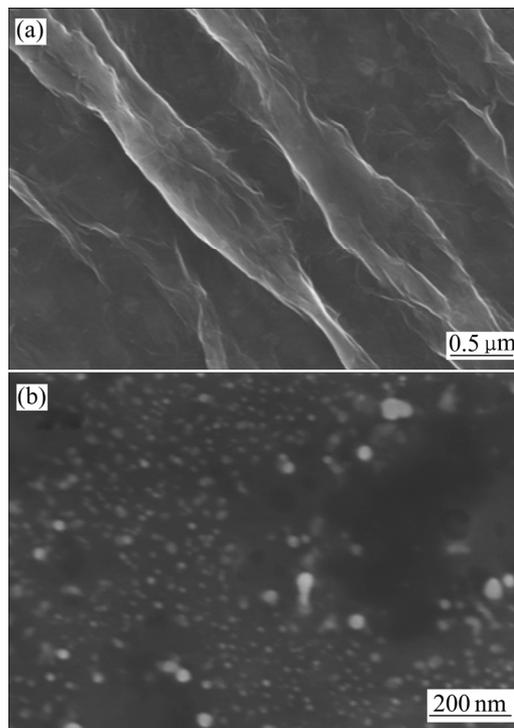


图 4 G 和 Ag-G 材料的 FE-SEM 像
Fig. 4 FE-SEM images of graphene(a) and Ag-G materials(b)

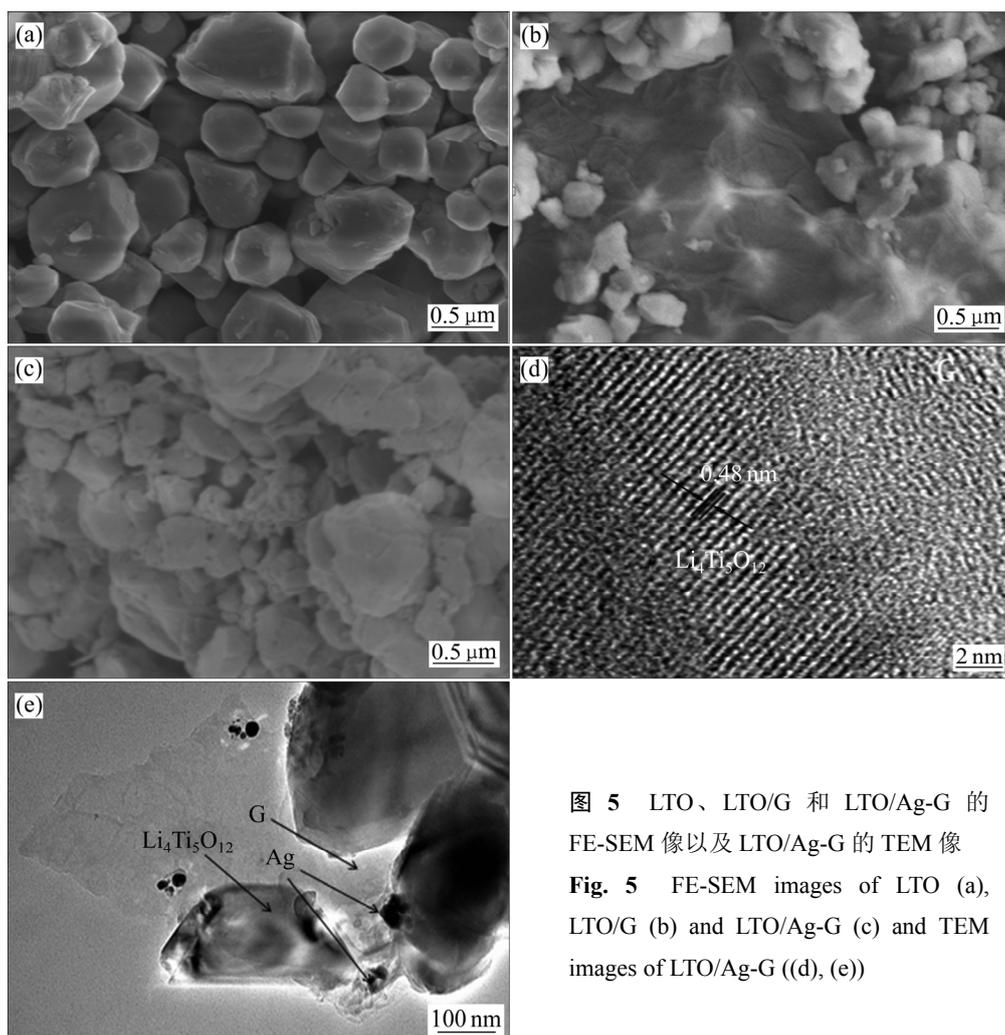


图 5 LTO、LTO/G 和 LTO/Ag-G 的 FE-SEM 像以及 LTO/Ag-G 的 TEM 像
Fig. 5 FE-SEM images of LTO (a), LTO/G (b) and LTO/Ag-G (c) and TEM images of LTO/Ag-G ((d), (e))

采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对材料进行元素组成分析(见图 7)。图 7(a)所示为 LTO/Ag-G 复合材料的全谱,显示该材料包含碳、氧、钛、银元素;在 458 eV 和 464 eV 存在两个明显的峰(见图 7(b)),分别对应 LTO 中的 $Ti^{4+} 2p_{3/2}$ 和 $Ti^{4+} 2p_{1/2}$,表明该材料中含有钛酸锂,与前面的 XRD 分析结果相一致。图 7(c)所示为 C 1S 的高分辨 XPS 谱,图中的曲线清晰地显示了材料表面所形成的官能团,在结合能为 284.8eV 处存在一主峰,经分析为 SP^2 杂化的 C—C 键,峰形较高,面积较大,表明 C—C 键含量较高;另外两个峰分别对应 C—O 和 C=O 键,相比于 C—C 键含量较低,说明经过溶剂热法还原之后,大量的 C—O 和 C=O 键被除去,氧化石墨烯得到较好地还原^[18-19],这与 XRD 谱的分析相吻合。

采用纽扣电池,以 Li 片作为对电极来研究 LTO, LTO/G 和 LTO/Ag-G 材料的电化学性能。图 8(a)所示为 3 种电极材料在放电倍率为 0.2C 的充/放电曲线图。从图 8(a)可见,3 种样品的充放电平台都很稳定,充

放电电压都集中在 1.5~1.6 V 之间,电压差均在 0.1 V 以内,极化较小,平台容量高,说明在低倍率下各样品的电化学性能优越。通过引入石墨烯和银微粒后,复合材料的放电性能有了大幅度提高,各样品在 0.2C 下的首次放电比容量分别为 165.7、184.2 和 205.3 mA·h/g,其中 LTO/Ag-G 材料的放电比容量比 LTO 材料的提升了近 40 mA·h/g,超过纯钛酸锂理论比容量 (175 mA·h/g),说明 LTO/Ag-G 复合材料相比于纯相钛酸锂具有更多的储锂位点。但由于在还原过程中石墨烯片层容易发生团聚,导致比表面积下降,而 Ag 的加入可以有效防止石墨烯片层间的聚集,增大石墨烯的比表面积,使石墨烯更好地分散在 LTO 表面,因而对提高容量非常有效。而且,石墨烯和 Ag 微粒的加入也会大幅度提高材料的电导率,改善材料的倍率性能。图 8(b)所示为这 3 种材料在 1C 的首次放电性能曲线,从图 8(b)明显可以看出随着放电倍率地提高,各种材料的比容量虽有所下降,但 LTO/Ag-G 复合材料的 1C 倍率下首次放电比容量高达 179.3 mA·h/g,倍

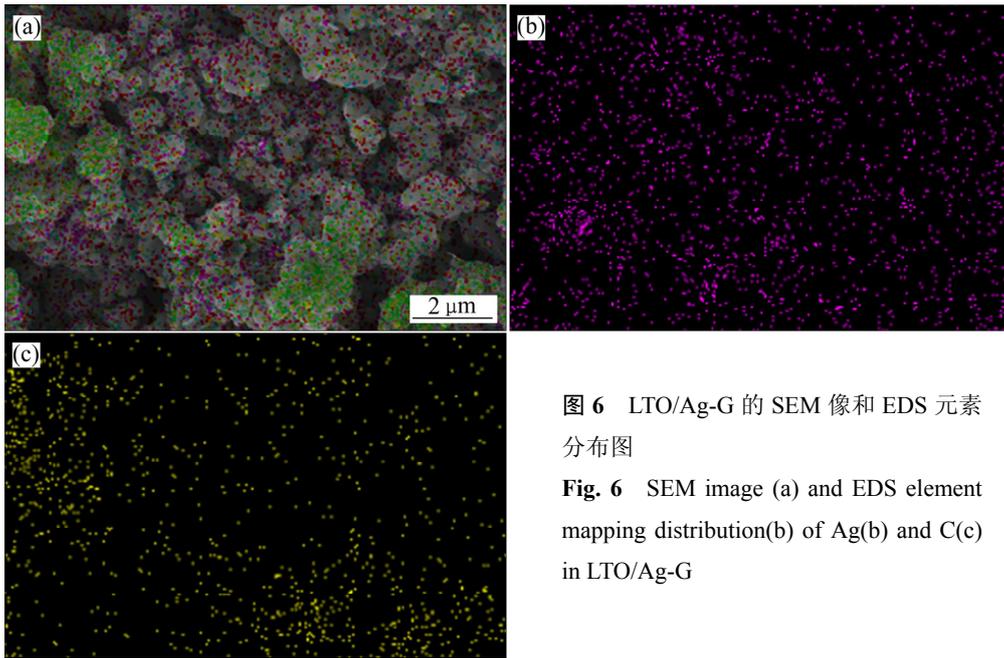


图 6 LTO/Ag-G 的 SEM 像和 EDS 元素分布图

Fig. 6 SEM image (a) and EDS element mapping distribution (b) of Ag (b) and C (c) in LTO/Ag-G

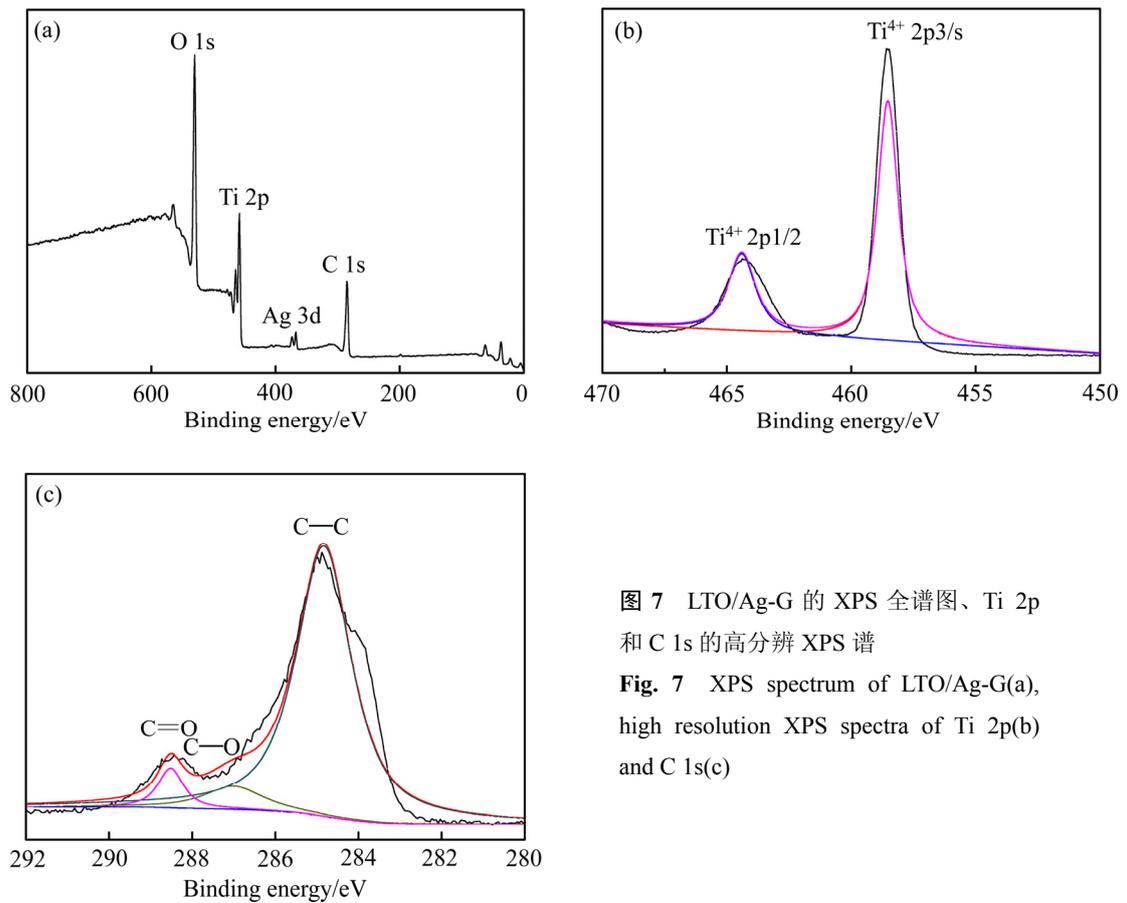


图 7 LTO/Ag-G 的 XPS 全谱图、Ti 2p 和 C 1s 的高分辨 XPS 谱

Fig. 7 XPS spectrum of LTO/Ag-G(a), high resolution XPS spectra of Ti 2p(b) and C 1s(c)

率性能较好。图 9 所示为 LTO、LTO/G 和 LTO/Ag-G 材料在 1C 的循环图。从图 9 可以看出, LTO/Ag-G 复合材料在 1C 时首次放电比容量为 179.3 mA·h/g, 循环 40 次后容量依然达到 149.6 mA·h/g, 容量保持率较高,

可见其是一种很有前景的锂离子电池负极材料。

图 10 所示为 LTO、LTO/G 和 LTO/Ag-G 材料的交流阻抗谱。从图 10 可以看出, 3 条谱线均是由一个半圆和一条直线组成, 高频区的半圆对应电极材料在

电化学反应过程中的电荷转移阻抗, 低频区的斜线表示 Li^+ 在活性材料中扩散引起的 Warburg 阻抗, 其规律是半圆的直径越小, 斜线的斜率越大, 则材料的阻抗就越小。从图 10 可以看出, LTO/Ag-G 材料的半圆直

径小于 LTO/G 和 LTO 的, 说明通过后续地改进处理材料的阻抗得到有效降低; 而且斜线的斜率较大, 表示 Li^+ 在 LTO/Ag-G 材料中的扩散较快。

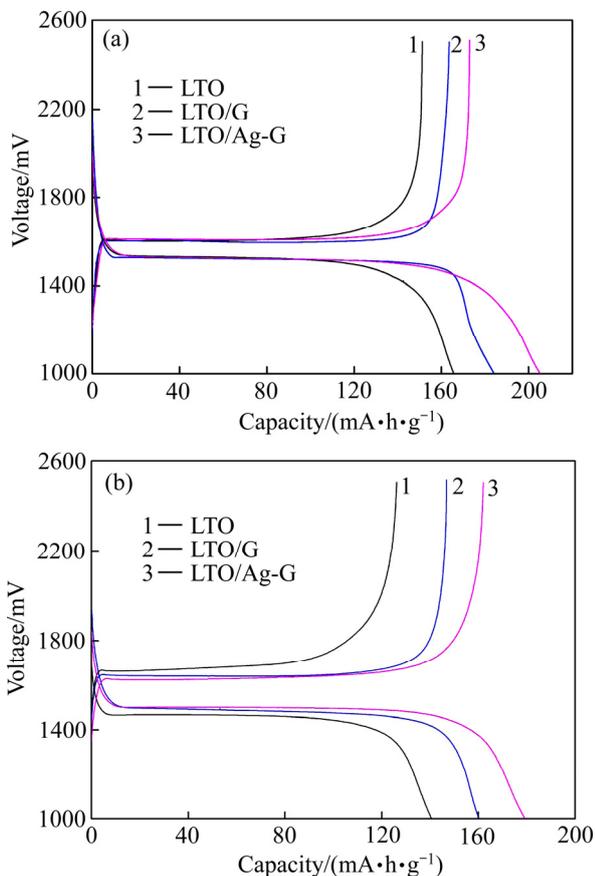


图 8 LTO、LTO/G 和 LTO/Ag-G 在 0.2C 和 1C 倍率下的首次充/放电曲线

Fig. 8 Initial charge/discharge curves of LTO, LTO/G and LTO/Ag-G at 0.2C (a) and 1C (b)

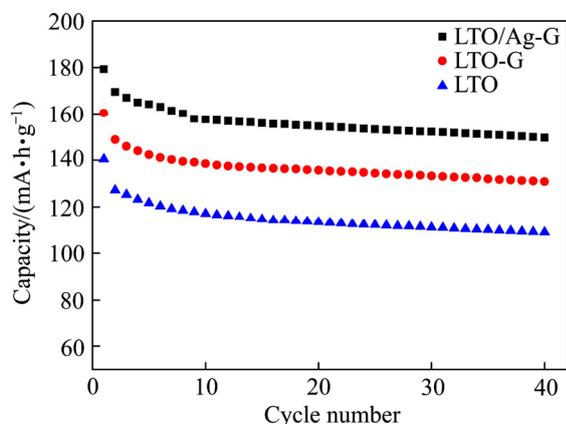


图 9 LTO、LTO/G 和 LTO/Ag-G 在 1C 倍率时的循环性能曲线

Fig. 9 Cycling performance curves of LTO, LTO/G and LTO/Ag-G at 1C

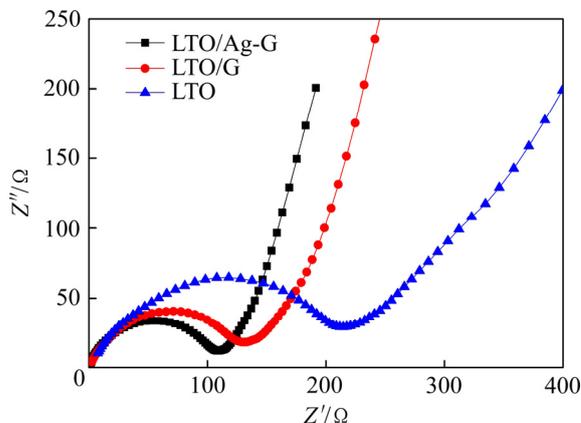


图 10 LTO、LTO/G 和 LTO/Ag-G 的交流阻抗谱

Fig. 10 AC impedance spectra of LTO, LTO/G and LTO/Ag-G

3 结论

1) 采用溶剂热法合成的 LTO/G 和 LTO/Ag-G 复合材料, 具有与 LTO 相同的结构, 结晶度良好。

2) FE-SEM 和 TEM 测试结果表明: 粒径为 20~50 nm 的 Ag 颗粒均匀分布在石墨烯表面, 在石墨烯和银微粒的协同作用下, 弥补钛酸锂材料的固有缺陷, 使 LTO/Ag-G 复合材料具有较好的导电性和离子扩散速率, 从而提高该材料的电化学性能。

3) LTO/Ag-G 复合材料在 0.2C 倍率下, 首次放电比容量达到 205.3 mA·h/g, 远高于纯钛酸锂的理论比容量; 在 1C 倍率下, 首次放电比容量达到 179.3 mA·h/g, 循环 40 次后, 放电比容量为 149.6 mA·h/g。这说明该材料在锂离子动力电池领域有着良好的应用前景。

REFERENCES

- [1] 杨娟, 赖延清, 李劫, 邹幽兰, 唐晶晶, 周向阳. 掺杂金属对天然鳞片石墨电化学嵌/脱锂性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1661-1673.
YANG Juan, LAI Yan-qing, LI Jie, ZOU You-lan, TANG Jing-jing, ZHOU Xiang-yang. Effect of metal particles on electrochemical intercalation/deintercalation Li performances of natural flake graphite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1667-1673.
- [2] ZHU Ji-ping, DUAN Rui, ZHANG Sheng. The application of

- graphene in lithium ion battery electrode materials[J]. Springer Plus, 2014, 3: 585–593.
- [3] WANG Jin, LIU Xiao-min, YANG Hui. Synthesis and electrochemical properties of highly dispersed $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanocrystalline for lithium secondary batteries[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(3): 613–620.
- [4] SUN Li, WANG Jia-ping, JIANG Kai-li, FAN Shou-shan. Mesoporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoclusters as high performance negative electrodes for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 248(1): 265–272.
- [5] GE H, CHEN L, YUAN W, ZHANG Y, FAN Q Z, HANNAH O, DANIEL M, SONG X M, WU G. Unique Mesoporous spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets as anode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 297: 436–441.
- [6] NUGROHO A, SU J K, CHANG W Y, KYUNG Y C, JAEHOON K. Facile synthesis of hierarchical mesoporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ microspheres in supercritical methanol[J]. Journal of Power Sources, 2013, 244(SI): 164–169.
- [7] HU Guo-rong, ZHANG Xin-long, PENG Zhong-dong. Preparation and electrochemical performance of tantalum-doped lithium titanate as anode material for lithium-ion battery[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(10): 2248–2253.
- [8] 宋刘斌, 李新海, 王志兴, 郭华军, 肖忠良, 唐朝辉. Fe^{3+} 掺杂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的结构及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1351–1355.
- SONG Liu-bin, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, XIAO Zhong-liang, TANG Zhao-hui. Structure and electrochemical performance of Fe^{3+} -doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1351–1355.
- [9] 朱继平, 张 胜, 辛智强, 许全保, 苏 徽. 改性 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的合成及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(4): 974–980.
- ZHU Ji-ping, ZHANG Sheng, XIN Zhi-qiang, XU Quan-bao, SU Hui. Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ modified cathode materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(4): 974–980.
- [10] WANG Bao-feng, WANG Jun-sheng, CAO Jie, GE Hong-hua, TANG Yu-feng. Nitrogen-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets with enhanced lithium storage properties[J]. Journal of Power Sources, 2014, 266: 150–154.
- [11] FANG Wei, CHENG Xin-qun, ZUO Peng-jian, MA Yu-lin, YIN Ge-ping. A facile strategy prepare nano-crystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ anode material via polyvinyl alcohol as carbon source for high-rate rechargeable Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 93: 173–178.
- [12] 曹 亮, 王安安, 艾立华, 贾 明, 刘业翔. 石墨烯在锂离子电池材料性能优化中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4): 807–820.
- CAO Liang, WANG An-an, AI Li-hua, JIA Ming, LIU Ye-xiang. Application of graphene in performance optimization of lithium ion battery materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(4): 807–820.
- [13] XUE Rong, YAN Jing-wang, JIANG Liang, YI Bao-lian. Fabrication of lithium titanate/graphene with high rate capability as electrode materials for hybrid electrochemical supercapacitors[J]. Materials Chemistry and Physics, 2015, 160: 375–382.
- [14] CHUA C K, PUMERA M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43: 291–312.
- [15] PASRICHA R, GUPTA S, VANISH K S. A facile and novel synthesis of Ag-graphene-based nanocomposites[J]. Small, 2009, 20: 2253–2259.
- [16] SHEN Jian-feng, SHI Min, Li Na, YAN Bo, MA Hong-wei, HU Yi-zhe, YE Ming-xin. Facile synthesis and application of Ag-Chemically converted graphene nanocomposite[J]. Nano Research, 2010, 3(5): 339–349.
- [17] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. J Am Chem Soc, 1958, 80(6): 1339–1339.
- [18] TANG Hai-xiong, EHLERT G J, LIN Yi-rong, SODANO H A. Highly efficient synthesis of graphene nanocomposites[J]. Nano Letters, 2012, 12(1): 84–90.
- [19] HUANG Zhen-dong, ZHANG Biao, OH S W, ZHENG Qing-bin, LI Xiu-yi, YOUSEFI N, KIM J K. Self-assembled reduced graphene oxide/carbon nanotube thin films as electrodes for supercapacitors[J]. J Mater Chem, 2012, 22: 3591–3599.

Synthesis and electrochemical properties of LTO/G and LTO/Ag-G anode materials

ZHU Ji-ping, ZHANG Yang-yang, CHENG Fang-yuan, ZHANG Wen-lan, ZHU Jie, WANG Juan, WANG Jie

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The lithium ion batteries anode materials $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene(LTO/G), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Ag-graphene(LTO/Ag-G) were fabricated by solvothermal method. X-ray diffractometry(XRD), field emission scanning electron microscopy(FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM) and battery testing system were employed to characterize the structure, morphology and electrochemical properties of the as-prepared materials. The results show that Ag nanoparticles (20–50 nm) disperse well on the surface of graphene, the LTO/Ag-G composites deliver the outstanding electrochemical performance, which is attributed to the synergetic effect of the Ag particles and graphene. The electrochemical tests present that the initial specific discharge capacities of LTO/Ag-G composites are 205.3 mA·h/g and 179.3 mA·h/g at 0.2C and 1C, respectively, and maintain at 149.6 mA·h/g after 40 cycles at 1C, which indicates that the LTO/Ag-G composite is a promising anode material for lithium ion batteries with higher rate capability and cycling stability.

Key words: graphene; lithium titanate; lithium ion batteries; anode material

Foundation item: Project(21373074) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (20161035907) supported by the National Undergraduate Training Program for Innovation and Entrepreneurship

Received date: 2016-11-29; **Accepted date:** 2017-04-26

Corresponding author: ZHU Ji-ping; Tel: +86-551-62901362; E-mail: jpzhu@hfut.edu.cn

(编辑 龙怀中)