

液态合金/二硫化钼自修复负极材料的制备及其电化学性能

朱传晖^{1,2}, 郭 磊^{1,2}, 胡 涛^{1,2}, 龚兴厚^{1,2}, 吴崇刚^{1,2}, 郑 譔^{1,2}

(1. 湖北工业大学材料与化学工程学院, 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 武汉 430068;

2. 湖北隆中实验室, 湖北 襄阳 441002)

摘 要: 二硫化钼在可充电电池等能源存储领域具有广阔的应用前景, 然而其电子导电性较差、充放电过程中易粉化和团聚等问题限制了其发展。采用水热法一步合成了液态合金(LM)和二硫化钼(MoS₂)的复合负极材料(LM@MoS₂)。通过 XRD、SEM 等综合表征方法对复合材料的结构和形态特性进行了研究。结果表明, 液态合金通过静电吸附和配位键等方式有效结合于 MoS₂, 形成稳定的复合结构。此外, 复合材料具有较高的可变形性和化学稳定性, 促进了电极材料裂纹表面的修复, 减少了内部氧化还原反应, 提高了锂离子电池的循环稳定性。当 LM 与 MoS₂ 质量比为 2:1 时, 复合材料表现出最佳性能。在 0.1 A·g⁻¹ 的电流密度下, 经过 100 次循环, 复合材料的比容量稳定在 656.1 mA·h·g⁻¹, 容量保持率达 74.3%, 该研究为锂离子电池电极的裂纹自修复提供了新思路。

关键词: 二硫化钼; 液态合金; 锂离子电池; 负极材料; 自修复

中图分类号: O613.51 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-2024-08

网络出版时间: 2024-05-28



随着电动汽车和便携式电子设备的广泛应用, 社会对高能量密度、长循环寿命和低成本的可充电电池的需求不断增长。然而, 目前商用的锂离子电池负极材料, 如石墨, 其理论容量仅有 372 mA·h·g⁻¹, 这严重限制了锂离子电池的发展^[1-5]。因此迫切需要开发出高能量密度的新型电极材料。

二维过渡金属硫化物(TMDCs)因其独特的“三明治”结构而备受研究人员的关注。作为典型的二维层状过渡金属硫化物, MoS₂ 具有由共价键合的 S—Mo—S 三层结构组成的层状结构, MoS₂ 层中的原子通过共价键结合, 而层间的相互作用则依赖于相对较弱的 The van der Waals 力^[6-9]。这种特殊的 S—Mo—S 层状结构有利于锂离子的快速扩散, 并且在充放电过程中锂离子在层间穿插也不会引起太大的体积变化。然而, MoS₂ 存在着导电性差和结构易于分解等问题, 这严重阻碍了 MoS₂ 电极材料的发展^[10-11]。研究人员已经通过使用金属颗粒或金属氧化物来增强 MoS₂ 的电化学性能。如 Zhu 等^[12]通过 TiO₂ 纳米粒子修饰 MoS₂, 使其表现出良好的储

锂性能(在 0.1 A·g⁻¹ 的电流密度下 100 次循环后可逆容量达 604.0 mA·h·g⁻¹)。Nguyen 等^[13]通过液相剥离等方法将 Ag 纳米粒子修饰在 MoS₂ 上, 使其在 0.1 A·g⁻¹ 的电流密度下循环 100 次后可逆容量达 510.0 mA·h·g⁻¹。Faizan 等^[14]通过高温煅烧将 MoS₂ 与 MoO₃ 混合, 优化的 MoO₃@MoS₂ 混合材料在 100 次循环后保持 564.0 mA·h·g⁻¹ 的容量且其 Coulomb 效率超过 99%, 并在 0.7 A·g⁻¹ 电流密度下保持 278.0 mA·h·g⁻¹ 的容量。然而, MoS₂ 负极材料的商业化需要简单的制造工艺以及稳定性和倍率性能的进一步提高。

液态金属(LM)是一种在常温下处于液态的金属。例如, 镓铟锡合金(GaInSn)的熔点在 9~12 °C, 具有较好的流动性和高导电性等优点。LM 具有高储锂容量和良好的自愈性能, 使其作为锂离子电池负极具有巨大潜力^[15-17]。然而, 由于缺乏离子通道和表面能过高, 其应用依然十分困难。本研究将 LM 与 MoS₂ 材料进行复合。其中, LM 具有优异的离子和电子导电性, 可以提高 MoS₂ 的导电性能。而 MoS₂ 适度的层间距离可以将 LM 液滴限制在框架内, 从

收稿日期: 2023-08-15。 修订日期: 2023-10-08。

基金项目: 湖北省自然科学基金青年项目(2022CFB899); 国家自然科学基金青年科学基金项目(52303081)。

第一作者: 朱传晖(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 郑 譔(1988—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-08-15. Revised date: 2023-10-08.

First author: ZHU Chuanhui (2000—), male, Master candidate.

E-mail: 102210476@hbut.edu.cn

Correspondent author: ZHENG Xuan (1988—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zx88@hbut.edu.cn

而使 LM 更好地发挥其自愈性能, 以此制备出具有自愈能力的负极材料^[18-20]。

1 实验

1.1 LM@MoS₂ 的制备

LM@MoS₂ 的合成机理及流程如图 1 所示, 纯 MoS₂ 的合成同上但无需添加 LM。将 400 mg 的 LM 加入 50 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中, 超声分散后加入一定量的磷钼酸, 同时按照 Mo:S=1.0:2.6 的摩尔配比将所需的硫脲与催化剂 NaBH₄ 在另一烧杯反应。随后将 2 种溶液转移到聚四氟乙烯内衬中, 并将其放入马弗炉中, 在 200 °C 反应 24 h。得到的反应溶液分别用去离子水, N,N-二甲基甲酰胺, 无水乙醇洗涤。最后, 将其放入真空干燥箱中, 在 70 °C 干燥 12 h 得到最终的反应产物。

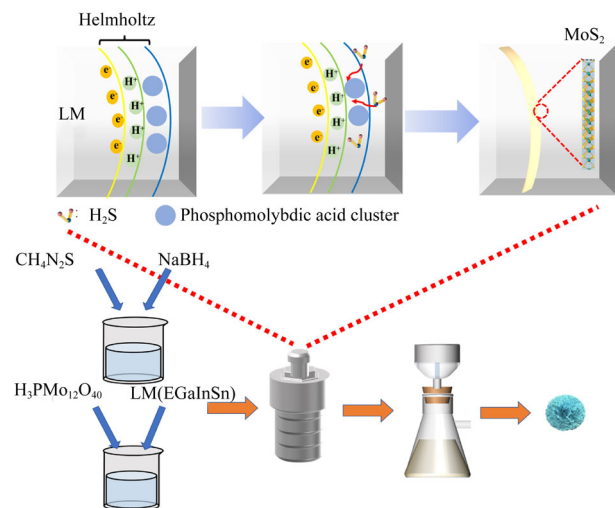
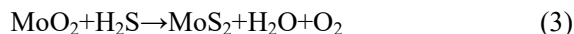
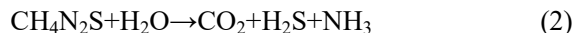
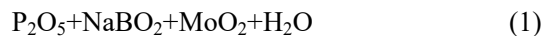
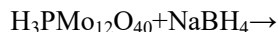


图 1 LM@MoS₂ 的制备流程及其机理示意图

Fig. 1 Preparation process and mechanism diagram of LM(EGaInSn)@MoS₂

其反应机理如下: 当暴露于含氧环境时, 由于氧化镓的 Gibbs 自由能低于氧化铜和氧化锡, 镓基液态金属会在其表面形成一层钝化的镓氧化物层。磷钼酸中的 H⁺ 可以去除氧化物层, 露出液态金属表面, 并促使 LM 和溶剂之间的形成紧密接触, 从而产生反应性界面环境。作为一种金属, LM 表面具有大量电子, 这些电子通过静电作用吸引溶液中的大量 H⁺。随着液态金属和酸性溶液界面的不断氧化, 液态金属表面电位被阴离子中和后, 形成了双电层结构。但固液交界面电位仍然不稳定, 磷钼酸根离子取代了 Helmholtz 外层的阴离子。当硫脲被添加到溶液中时, 吸附在 LM 表面的磷钼酸根离子

与硫脲生成的 H₂S 反应生成 MoS₂ 核^[21-24]。水热反应 24 h 后, MoS₂ 纳米片生长在 LM 表面。其反应方程式如下:



1.2 样品表征

用荷兰锐影 Empyrean 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成, 测试条件: Cu-K_α 射线(λ=0.154 16 nm)为辐射源, 管电压 45 kV, 管电流 40 mA, 扫描角度为 5°~70°, 扫描速率为 5 (°)·min⁻¹。用日本日立 SU8010 型高分辨场发射扫描电子显微镜观察产物的微观形貌及结构。

1.3 电池组装

将活性材料 LM@MoS₂、乙炔炭黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按照 8:1:1 的比例混合, 加入适量溶剂 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)后, 用球磨机充分研磨得到混合均匀的浆料。将浆料均匀的涂覆在铜箔上, 在 70 °C 真空干燥 12 h。然后用切片器将其切片为 φ12 mm 圆片作为电池负极, 在充满氩气的手套箱中将其组装为 CR2016 型纽扣电池(水和氧气含量均低于 0.1%), 其中, 金属锂片为对电极, 聚丙烯多孔膜(Celgard2400)为隔膜, 电解液溶质为 1 mol·L⁻¹ 的 LiPF₆, 溶剂为 1:1:1 比例的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)混合溶液, 泡沫镍为垫片。

2 结果与讨论

2.1 LM@MoS₂ 的结构特性

图 2 为 MoS₂ 和 LM@MoS₂ 的 XRD 谱, 与 MoS₂ 标准谱峰(PDF 37-1492)对比后, 发现纯 MoS₂ 在 2θ 衍射角为 14.0°、33.4°、39.6°、49.4°和 59.2°的特征峰分别归属于 2H-MoS₂ 晶型的(002)、(101)、(103)、(105)和(110)晶面^[25-29]。几乎没有其他杂峰, 表明制备的纯 MoS₂ 纯度较高。但在 LM@MoS₂ 的 XRD 谱中, 发现 MoS₂ 的多个特征峰, 即(002)、(101)和(110)晶面的衍射峰发生明显左移, 根据 Bragg 方程:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

当 nλ 一定、sinθ 减小时, 层间距 d 增大, 表明 LM@MoS₂ 材料中的 MoS₂ 层间距的增大, 这是因为水热合成过程中 LM 进入了 MoS₂ 层间, 导致其层间距增大, 从而更有利于锂离子的嵌入和脱出。而

在 22° 左右的衍射峰, 是氢氧氧镓(GaOOH)的(110)晶面, 这是 LM 中的 Ga 参与反应被氧化为氢氧氧镓(GaOOH)^[30–31]。

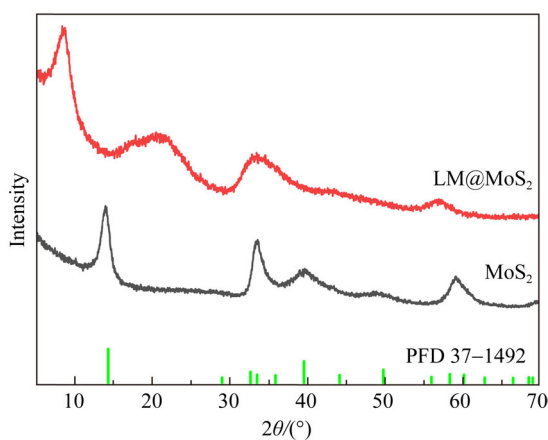
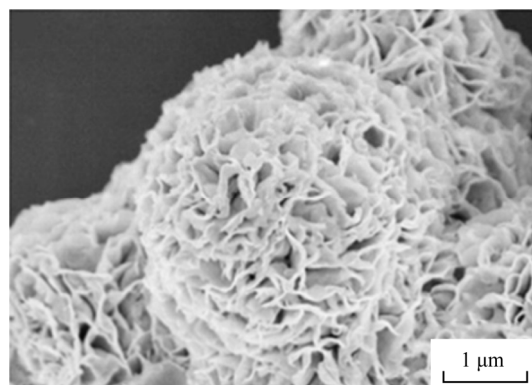


图2 纯 MoS_2 和 LM@MoS_2 的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of pure MoS_2 and LM@MoS_2

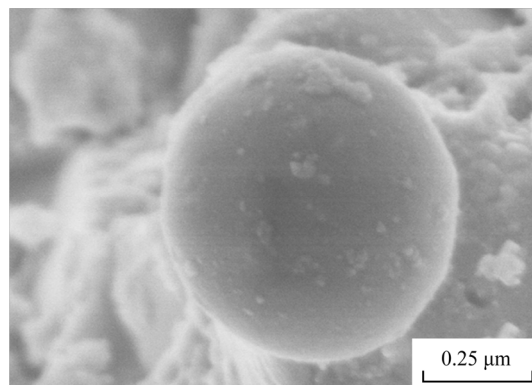
图3为纯 MoS_2 和 LM@MoS_2 的 SEM 表面形貌照片。由图3可见, 液态合金通过静电吸附和配位键等方式有效结合于 MoS_2 , 形成稳定的复合结构。其中, MoS_2 沉积在 LM 表面将其包覆, 从而形成图3c, 而极少部分未被包覆的 LM 则以小液滴的形态存在, 如图3b。水热合成的 MoS_2 呈现为花瓣状球体颗粒。花瓣层之间有较大的层间距, 有利于锂离子的嵌入和脱出。

2.2 电化学性能测试

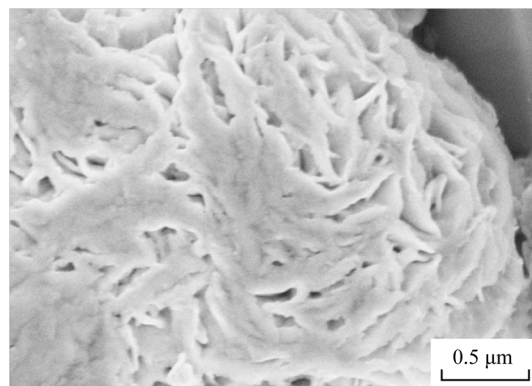
图4为 LM@MoS_2 在测试电压为 0.01~3.00 V、扫描速率为 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 条件下的循环伏安测试曲线(CV)。循环伏安曲线中所呈现的氧化还原峰与纯 LM 和纯 MoS_2 的 CV 曲线(见图4a、图4b)相对应。由图4c可见, 首次循环中, 在 1.0 V 和 0.3 V 处的出现 2 个强还原峰。其中, 1.0 V 处的还原峰对应着 Li^+ 嵌入六边形 MoS_2 晶格中, 相变转化为八面体 Li_xMoS_2 [见式(5)]。随着进一步放电, 0.3 V 处的还原峰可归因于 MoS_2 向金属 Mo 和 LiS_2 转化[见式(6)]。而 0.6 V 处的小还原峰对应着固体电解质膜(SEI)的形成过程。2.3 V 和 1.6 V 2 个氧化峰分别对应锂离子在 MoS_2 层间的脱出过程以及 LiS_2 的氧化过程[见式(7)]^[32–34]。在 0.9、0.8 V 和 0.7 V 处出现的 3 个氧化峰分别 LM 中 3 个组分 GaInSn 与锂离子发生反应, 而 Ga 对应生成的 Li_2Ga_7 [见式(8)]^[35]。第 2 圈开始, 氧化峰的位置基本不变, 还原峰的位置出现在 1.8 V 和 0.7 V。1.8 V 处的峰对应着 LiS_2



(a) MoS_2



(b) Uncoated LM

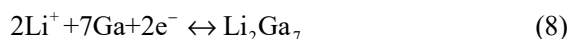
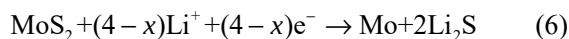


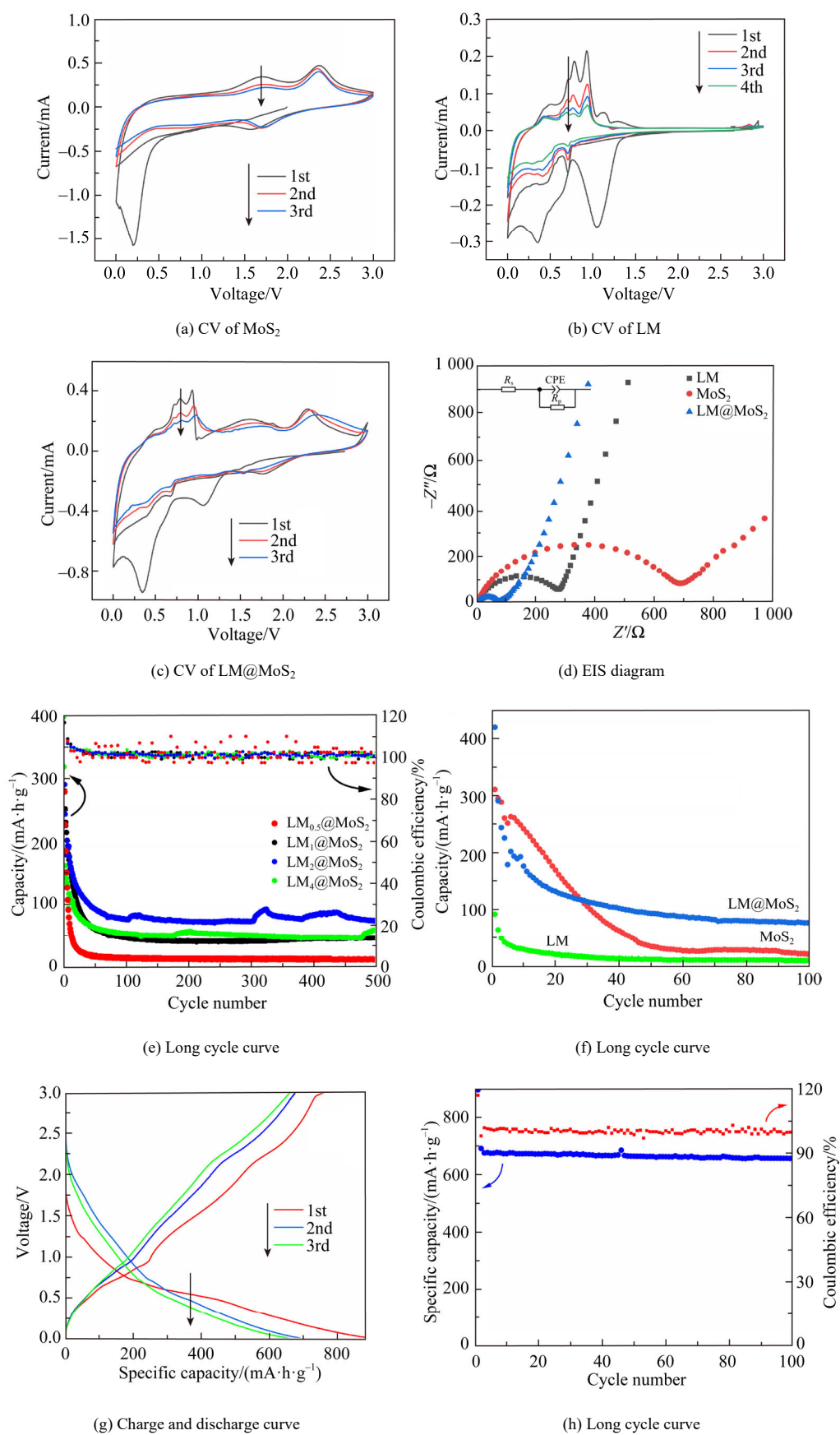
(c) LM@MoS_2

图3 样品表面形貌 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the sample

的还原过程, 0.7 V 处对应的 LM 的还原过程。第 2 圈后, 由于 SEI 膜的形成, 电极氧化还原峰位置基本一致, 表现出良好的循环稳定性。其总反应方程式如下:



图 4 MoS_2 、LM 和 LM@MoS_2 的电化学性能Fig. 4 Electrochemical performance of MoS_2 , LM and LM@MoS_2 nanocomposites

利用电化学阻抗谱(EIS)进一步研究了LM@MoS₂复合材料的锂离子储存动力学。中高频区域半圆表示电荷转移电阻(R_{ct})，低频区域直线表示Li⁺扩散的Warburg阻抗(Z_w)^[36]。Nyquist图与等效电路模型见图4d。相比于纯LM和纯MoS₂，LM@MoS₂复合材料的电荷转移电阻显著降低。这是因为LM进入MoS₂层间，扩大层间距，并为电荷转移提供通道，二者协同作用有效地降低了电荷转移电阻。LM@MoS₂的Warburg阻抗与纯LM的阻抗基本相同，说明Li⁺的扩散主要与LM相关，这是因为MoS₂是半导体，导电性较差，而液态金属的高导电性可以有效改善这一缺陷。

长循环稳定性是锂电池性能最重要的测试指标之一，对不同LM添加量的LM_x@MoS₂(x 为LM与MoS₂的质量比)进行了测试，测试条件是在1 A·g⁻¹的大电流密度和0.01~3.00 V的电压窗口。测试结果如图4e所示。在经过500次充放电循环后，LM_{0.5}@MoS₂、LM₁@MoS₂、LM₂@MoS₂和LM₄@MoS₂的比容量分别为12.2、46.1、73.6 mA·h·g⁻¹和59.5 mA·h·g⁻¹。当LM与MoS₂的理论质量比为2:1时，性能表现最佳。其首次放电容量达631.4 mA·h·g⁻¹，但随着循环次数的增加，LM@MoS₂电极比容量迅速下降，经过500次循环后容量仅有73.6 mA·h·g⁻¹，容量衰减到11.6%。但相较于纯LM和纯MoS₂电极，其性能仍有较大提升(见图4f)。其中LM经过100次循环后其容量由91.1 mA·h·g⁻¹下降到9.7 mA·h·g⁻¹，纯MoS₂经过100次循环后容量由310.3 mA·h·g⁻¹衰减到20.8 mA·h·g⁻¹。

LM@MoS₂在1 A·g⁻¹的大电流密度下的循环稳定性较差，但在0.1 A·g⁻¹的小电流密度下表现出良好的循环稳定性。图4g为LM₂@MoS₂复合材料在0.1 A·g⁻¹电流密度下，前100个循环的充放电曲线。由图4g可见，LM₂@MoS₂复合材料电极的初始放电比容量高达879 mA·h·g⁻¹，这远高于MoS₂的理论容量(670 mA·h·g⁻¹)，也高于LM各个组分的理论容量，其中，镓(Ga)，铟(In)，锡(Sn)^[37–39]的理论容量分别为641、801、791 mA·h·g⁻¹。LM@MoS₂能够超过其理论容量，这是由于负极材料的逐渐活化过程。在循环过程中，锂离子首先与MoS₂表面的液态合金发生脱嵌反应，然后逐渐扩散到MoS₂内部，与MoS₂内部合金发生反应，从而增加存储活性位点。然而，第2圈循环后的放电容量下降为691 mA·h·g⁻¹，这是因为电极材料在首次充放电过程中形成了不可逆的固体电解质相界面膜。经过100圈循环后，其

比容量保持稳定在656 mA·h·g⁻¹，容量保持率达74%。同时观察其放电平台主要在0.5 V附近，这与前面的CV图相对应，可见复合材料的储锂性能与LM高度相关。LM₂@MoS₂电极长循环图如图4h所示，电极从第3圈开始保持良好的稳定性，容量未出现大幅的下降，LM@MoS₂的优秀电化学稳定性与其自愈合特性密切相关。

图5为LM₂@MoS₂的倍率性能测试结果。由图5可见，活性材料的比容量随着充放电电流密度的增大而不断减小，当电流密度恢复到0.1 A·g⁻¹时，放电容量仅恢复到325 mA·h·g⁻¹。这是由于前面的大电流充放电，电极反应速率过快，导致活性材料体积膨胀过快和粉化，活性材料从铜箔表面脱落，造成锂电池容量不可逆损失。

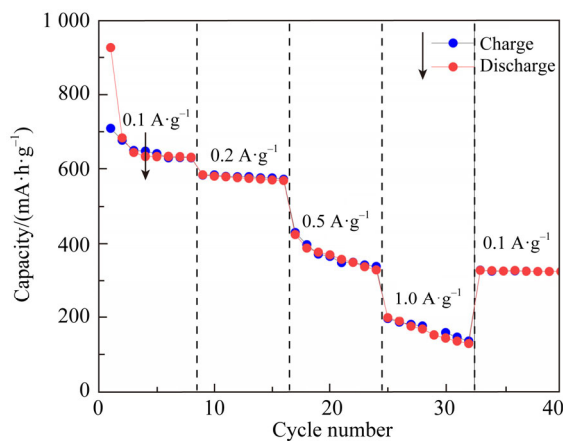


图5 LM₂@MoS₂倍率性能图
Fig. 5 Rate performance of LM₂@MoS₂

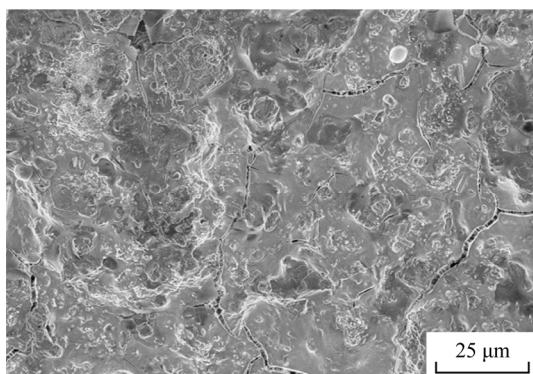
为了研究LM@MoS₂电极材料的自愈特性机理，进行了循环充放电实验，并通过SEM照片观察了电极材料表面在0.1 A·g⁻¹电流密度下循环100次后嵌锂(放电至0.01 V)和脱锂(充电至3 V)时的变化。由图6a和图6b可以看出，在放电至0.01 V后，电极材料表面出现了大量堆积的微小颗粒球，表面变得非常粗糙。同时，由于材料体积的变化，在放电过程中电极表面出现了许多纵横交错的裂痕，导致电解液与电极内部材料接触，降低了电极材料的结构稳定性，从而降低了电池的寿命。然而，当充电至3 V时，裂痕明显减少，电极表面变得相对光滑平整。而纯MoS₂在充放电前后都存在大量裂纹，这表明LM₂@MoS₂电极具有良好的自修复特性，产生这种现象的原因主要有以下2个方面：

1) MoS₂基体的挤压作用：MoS₂基体可以减小锂化过程中LM产生的体积膨胀，从而避免裂纹或

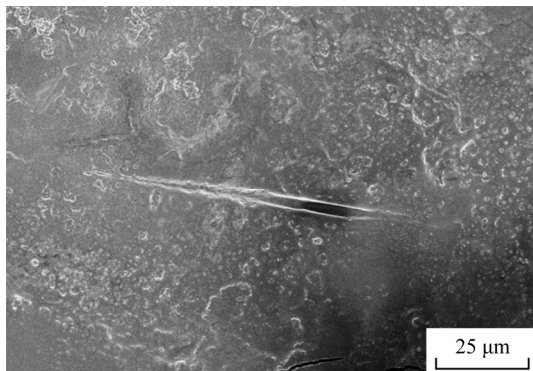
其他问题的发生。当嵌入的 LM 微粒膨胀时, MoS_2 基体会对其施加压力限制过度膨胀, 同时 MoS_2 中的空隙对 LM 的膨胀起到了缓冲作用。此外, 由于 LM 被限制在 MoS_2 内部, 可以减少活性材料与集流体的分离, 从而使得孤立的 Li_xGa 粒子能够有效地还原, 使 LM 得以完全恢复^[41]。

2) LM 液滴的团聚效应: 在 MoS_2 网络中, 体积相对较小的 LM 液滴在充放电反应过程中由于液态金属的流动性和高表面张力而发生部分团聚。当液滴变大后, 它们被约束在 MoS_2 网络中, 这有利于在脱锂过程中恢复由于锂离子嵌入而产生的裂纹^[42-43]。

3) 综上所述, LM@MoS_2 电极材料的导电性和自修复性能得到了改善, 从而保持了较好的电极容量水平。



(a) When discharge to 0.01 V



(b) When charge to 3 V

图 6 循环 100 圈后 SEM 照片

Fig. 6 SEM image after 100 cycles

3 结论

本研究使用水热法成功的制备了具有自愈合特性的锂离子电池负极材料 LM@MoS_2 。通过利用液态合金的流动性和高表面张力, 成功修复了电极在充放电过程中产生的裂纹, 有效提高了电极材料的循环寿命。其中, LM 与 MoS_2 的质量比为 2:1 时,

电极的循环稳定性最好。相较于当前的 MoS_2 基复合电极材料的改性方法(见表 1), 本研究所制备的 LM@MoS_2 可以减少电池的内部氧化还原反应, 从而在锂离子的重复插入和提取过程中改善电池的电化学性能, 减少机械断裂, 并提高电池的电化学性能。但在大电流密度下, 其循环稳定性较差。经过 500 次循环后, 仅有 $73.6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量, 仍有较大的提升空间。

表 1 各种改性 MoS_2 在锂离子电池中的电化学性能
Table 1 Comparison of the electrochemical performance of the modified MoS_2 anodes in LIBs batteries

Anode	Initial capacity/ ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	Current rate/ ($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)	Capacity after 100 cycles/ ($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	References
LM@MoS_2	879.0	0.1	656.1	This work
TiO_2 decorated MoS_2	827.0	0.1	604.0	[12]
Ag decorated MoS_2	-900.0	0.1	510.0	[13]
$\text{MoO}_3\text{@MoS}_2$	721.0	0.1	564.0	[14]
Bare MoS_2	1 038.0	0.1	-300.0	[32]
B_2O_3 on MoS_2	717.0	0.1	451.0	[40]

参考文献:

- [1] CHA E, KIM D K, CHOI W. Advances of 2D MoS_2 for high-energy lithium metal batteries[J]. Front Energy Res, 2021, 9: 645403.
- [2] HUANG G, CAI B, ZHAN C F, et al. Two-dimensional material as anode for lithium ion batteries: Recent progress[J]. Int J Electrochem Sci, 2020, 15(6): 5416-5429.
- [3] WANG T Y, CHEN S Q, PANG H, et al. MoS_2 -based nanocomposites for electrochemical energy storage[J]. Adv Sci, 2016, 4(2): 1600289.
- [4] WU J X, CIUCCI F, KIM J K. Molybdenum disulfide based nanomaterials for rechargeable batteries[J]. Chemistry, 2020, 26(29): 6296-6319.
- [5] GAO F, YUE X G, XU X Y, et al. A N/Co Co-doped three-dimensional porous carbon as cathode host for advanced lithium-selenium batteries[J]. Rare Met, 2023, 42(8): 2670-2678.
- [6] STEPHENSON T, LI Z, OLSEN B, et al. Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS_2) nanocomposites[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(1): 209-231.
- [7] ZHOU J W, QIN J, ZHANG X, et al. 2D space-confined synthesis of few-layer MoS_2 anchored on carbon nanosheet for lithium-ion battery anode[J]. ACS Nano, 2015, 9(4): 3837-3848.
- [8] ZHAO C Y, KONG J H, YANG L P, et al. The dopamine- Mo^{VI} complexation-assisted large-scale aqueous synthesis of a single-layer MoS_2 /carbon sandwich structure for ultrafast, long-life lithium-ion batteries[J]. Chem Commun, 2014, 50(68): 9672-9675.
- [9] ZHANG K, KIM H J, SHI X J, et al. Graphene/acid coassisted synthesis of ultrathin MoS_2 nanosheets with outstanding rate capability for a lithium battery anode[J]. Inorg Chem, 2013, 52(17): 9807-9812.
- [10] WU Y, YU Y. 2D material as anode for sodium ion batteries: Recent progress and perspectives[J]. Energy Storage Mater, 2019, 16:

- 323–343.
- [11] TIAN F L, CHANG M Y, YANG M L, et al. Multi-electron reaction based molybdenum pentasulfide towards high-energy density all-solid-state lithium batteries[J]. *Chem Eng J*, 2023, 472: 144914.
- [12] ZHU X Q, YANG C, XIAO F, et al. Synthesis of nano-TiO₂-decorated MoS₂ nanosheets for lithium ion batteries[J]. *New J Chem*, 2015, 39(1): 683–688.
- [13] NGUYEN T P, KIM I T. Ag nanoparticle-decorated MoS₂ nanosheets for enhancing electrochemical performance in lithium storage[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(3): 626.
- [14] FAIZAN M, HUSSAIN S, ISLAM M, et al. MoO₃@MoS₂ core-shell structured hybrid anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(12): 2008.
- [15] HAN J L, MAYYAS M, TANG J B, et al. Liquid metal enabled continuous flow reactor: A proof-of-concept[J]. *Matter*, 2021, 4(12): 4022–4041.
- [16] HUANG Y F, YANG F, LIU S H, et al. Liquid metal-based epidermal flexible sensor for wireless breath monitoring and diagnosis enabled by highly sensitive SnS₂ nanosheets[J]. *Research*, 2021, 2021: 9847285.
- [17] YANG Z X, YANG D, ZHAO X Z, et al. From liquid metal to stretchable electronics: Overcoming the surface tension[J]. *Sci China Mater*, 2022, 65(8): 2072–2088.
- [18] DESHPANDE R D, LI J C, CHENG Y T, et al. Liquid metal alloys as self-healing negative electrodes for lithium ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2011, 158(8): A845.
- [19] 陈玉, 夏鑫. 锂离子电池液态 GaSn 自修复负极材料的制备及其电化学性能[J]. *纺织学报*, 2021, 42(6): 57–62.
- CHEN Yu, XIA Xin. *J Text Res*, 2021, 42(6): 57–62.
- [20] 罗飞, 郑杰允, 褚赓, 等. 高容量金属镓薄膜和粉体作为锂离子电池负极材料的自修复行为研究[J]. *化学学报*, 2015, 73(8): 808–814.
- LUO Fei, ZHENG Jieyun, CHU Geng, et al. *Acta Chim Sin*, 2015, 73(8): 808–814.
- [21] WANG Y F, MAYYAS M, YANG J, et al. Self-deposition of 2D molybdenum sulfides on liquid metals[J]. *Adv Funct Materials*, 2021, 31(3): 2005866.
- [22] CAREY B J, OU J Z, CLARK R M, et al. Wafer-scale two-dimensional semiconductors from printed oxide skin of liquid metals[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 14482.
- [23] KHAN H, MAHMOOD N, ZAVABETI A, et al. Liquid metal-based synthesis of high performance monolayer SnS piezoelectric nanogenerators[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 3449.
- [24] LUO X A, PENG Z H, WANG Z G, et al. Layer-by-layer growth of AA-stacking MoS₂ for tunable broadband phototransistors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(49): 59154–59163.
- [25] HE Y, LIU C L, XIE Z K, et al. Construction of cobalt sulfide/molybdenum disulfide heterostructure as the anode material for sodium ion batteries[J]. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2023, 6(3): 85.
- [26] JIANG Q, CHEN X, LI L, et al. Synthesis and electrochemical properties of molybdenum disulfide/carbon microsphere composite[J]. *J Electron Mater*, 2017, 46(2): 1079–1087.
- [27] WANG S Q, LI G H, DU G D, et al. Hydrothermal synthesis of molybdenum disulfide for lithium ion battery applications[J]. *Chin J Chem Eng*, 2010, 18(6): 910–913.
- [28] ZOU Z X, LIANG J W, ZHANG X H, et al. Liquid-metal-assisted growth of vertical GaSe/MoS₂ p-n heterojunctions for sensitive self-driven photodetectors[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(6): 10039–10047.
- [29] 陈宣羽. MoS₂/Au 纳米花复合结构的物性研究[J]. *科学技术创新*, 2020(33): 36–37.
- CHEN Xuanyu. *Sci Technol Innov*, 2020(33): 36–37.
- [30] PATIL S B, KIM I Y, GUNJAKAR J L, et al. Phase tuning of nanostructured gallium oxide via hybridization with reduced graphene oxide for superior anode performance in Li-ion battery: An experimental and theoretical study[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(33): 18679–18688.
- [31] SUN C L, YANG M Z, WANG T L, et al. Graphene-oxide-assisted synthesis of GaN nanosheets as a new anode material for lithium-ion battery[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(32): 26631–26636.
- [32] 张雪倩, 侯之国, 敖怀生, 等. 二硫化钼花状纳米颗粒作为高性能锂离子电池负极材料的研究[J]. *中国科技论文*, 2017, 12(16): 1902–1906.
- ZHANG Xueqian, HOU Zhiguo, AO Huaisheng, et al. *China Sci*, 2017, 12(16): 1902–1906.
- [33] 李红玉, 杨树锐, 余学峰, 等. 金属锡复合二硫化钼(Sn/MoS₂)的制备及电化学性能研究[J]. *湖北大学学报(自然科学版)*, 2019, 41(2): 147–152.
- LI Hongyu, YANG Shurui, YU Xuefeng, et al. *J Hubei Univ: Nat Sci*, 2019, 41(2): 147–152.
- [34] STOLYAROVA S G, KOROTEEV V O, BASKAKOVA K I, et al. Anode materials from MoS₂ and multilayered holey graphene for Li-ion batteries[J]. *Fuller Nanotub Carbon Nanostruct*, 2020, 28(4): 328–334.
- [35] LEE Y H, HWANG I S, CHOI J H, et al. Li/Na/K-ion reaction pathways in Ga and high-performance amorphous Ga composite anodes for Li-ion batteries[J]. *J Energy Storage*, 2023, 63: 107067.
- [36] YANG M L, YAO Y, CHANG M Y, et al. High energy density sulfur-rich MoS₆-based nanocomposite for room temperature all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(28): 2300962.
- [37] WU Y P, HUANG X K, HUANG L, et al. Self-healing liquid metal and Si composite as a high-performance anode for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1(4): 1395–1399.
- [38] QU J L, XIAO J W, WANG T S, et al. High rate transfer mechanism of lithium ions in lithium–tin and lithium–indium alloys for lithium batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(45): 24644–24652.
- [39] CHANG C S, LIU L, WANG S L, et al. Influence of morphology and structure on electrochemical performances of Li-ion battery Sn anodes[J]. *Metall Mater Trans A*, 2018, 49(12): 5930–5935.
- [40] NGUYEN T P, KIM I T. Boron oxide enhancing stability of MoS₂ anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Materials*, 2022, 15(6): 2034.
- [41] MARKVICKA E J, BARTLETT M D, HUANG X N, et al. An autonomously electrically self-healing liquid metal-elastomer composite for robust soft-matter robotics and electronics[J]. *Nat Mater*, 2018, 17(7): 618–624.
- [42] HU L, WANG L, DING Y J, et al. Manipulation of liquid metals on a graphite surface[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(41): 9210–9217.
- [43] QI Y Q, SHEN C, HOU Q, et al. A self-healing liquid metal anode for lithium-ion batteries[J]. *J Energy Chem*, 2022, 72: 522–531.

Preparation and Electrochemical Study of Liquid Metal/MoS₂ Self-Repairing Anode Materials for Lithium-Ion Batteries

ZHU Chuanhui^{1,2}, GUO Lei^{1,2}, HU Tao^{1,2}, GONG Xinghou^{1,2}, WU Chonggang^{1,2}, ZHENG Xuan^{1,2}

(1. Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. Hubei Longzhong Laboratory, Xiangyang 441002, Hubei, China)

Extended Abstract

Introduction Two-dimensional transition metal dichalcogenides (TMDCs) have attracted much attention due to their unique “sandwich” structure. As a typical two-dimensional layered transition metal sulfide, MoS₂ has a layered structure composed of S-Mo-S triple layers with covalent bonds. The atoms in MoS₂ layer are combined by covalent bonds, while the interaction between layers depends on the van der Waals forces. This special S—Mo—S layered structure is conducive to the rapid diffusion of lithium ions, and the intercalation of lithium ions between layers during a charging and discharging process does not affect the volume change. However, MoS₂ has some problems such as poor conductivity and easy decomposition of the structure, severely hindering the development of MoS₂ electrode materials. This paper was to composite a liquid metal (LM) with MoS₂ materials. Among them, LM has an excellent ion and electron conductivity, which can improve the conductivity of MoS₂. The moderate interlayer distance of MoS₂ can restrict LM droplets within the framework, thereby allowing LM to better exert its self-healing properties for the preparation of negative electrode materials with self-healing capabilities.

Methods 400 mg of LM was firstly added into 50 mL of N, N-Dimethylformamide (DMF), and then a certain amount of phosphomolybdic acid was added into the LM and DMF under ultrasound. Also, the required thiourea and catalyst NaBH₄ were mixed in a beaker in a molar Mo:S ratio of 1.0:2.6. Afterwards, the two solutions were transferred to a polytetrafluoroethylene liner and reacted at 200 °C for 24 h. The resulting reaction solutions were washed with deionized water, N, N-Dimethylformamide, and anhydrous ethanol, respectively. Finally, the washed materials were dried in a vacuum drying oven at 70 °C for 12 h to obtain the final reaction product. The prepared active material was mixed with acetylene carbon black and polyvinylidene fluoride (PVDF) in a ratio of 8:1:1. The material was fully ground in a ball mill in the presence of an appropriate amount of solvent N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) to obtain a uniformly mixed slurry. The slurry was evenly coated on a copper foil and dried in a vacuum at 70 °C for 12 h. The dried material was cut into 12 mm discs with a slicer as a battery negative electrode, and it was assembled into a CR2016 button battery in a glove box filled with argon. Among them, the metal lithium sheet was a counter electrode, the polypropylene porous membrane (Celgard2400) was a separator, the electrolyte solute was 1 mol·L⁻¹ LiPF₆, the solvent was a mixed solution of ethylene carbonate (EC), dimethyl carbonate (DMC), and ethyl methyl carbonate (EMC) in a ratio of 1:1:1, and the foam nickel was a gasket.

Results and discussion The results show that the liquid metal effectively combines with MoS₂ via electrostatic adsorption and coordination bonds to form a stable composite structure. In addition, the composite material has a higher deformability and a chemical stability, promoting the repair of the crack surface of the electrode material, reducing the internal redox reaction, and improving the cycle stability of the lithium-ion battery. When a mass ratio of LM:MoS₂ is 2:1, the composite material shows the optimum performance. At a current density of 0.1 A·g⁻¹, after 100 cycles, the specific capacity of the composite material is stable at 656.1 mA·h·g⁻¹, the capacity retention rate reaches 74.3%, effectively improving the cycle stability of the electrode material.

Conclusions A lithium-ion battery negative electrode material LM@MoS₂ with self-healing characteristics was prepared by a hydrothermal method. The cracks generated in the electrode during the charging and discharging process were repaired via utilizing the fluidity and high surface tension of liquid metal, effectively improving the cycle life of the electrode material. The optimum cycle stability of the electrode was obtained at a mass ratio of LM:MoS₂ of 2:1. The LM@MoS₂ prepared could reduce the internal redox reaction of the battery, thereby improving the electrochemical performance of the battery in the process of repeated insertion and extraction of lithium ions, reducing mechanical fractures, and improving the electrochemical performance of the battery.

Keywords molybdenum disulfide; liquid metal; lithium-ion battery; anode materials; self-repairing