

# 一步固相球磨法制备二硫化钼/石墨 二维复合材料及其储锂性能

谭 讲 谭 希 康文彬 张楚虹\*

(四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

**摘 要** 以商品化二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )和石墨为原料,首次通过一步固相球磨法制备了  $\text{MoS}_2$ /石墨二维复合材料。X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和能谱(EDS)测试结果表明,本体  $\text{MoS}_2$ 和石墨在高速固相球磨过程中同时被剥离成较薄的片层,且剥离后的石墨片层均匀分散在  $\text{MoS}_2$ 片层中。制备的  $\text{MoS}_2$ /石墨复合材料表现出优异的循环稳定性和倍率性能,其中, $\text{MoS}_2$ /石墨(质量比 7:3)复合材料在 100 mA/g 电流密度下,首圈放电比容量 801  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,充放电循环 100 圈后仍保持在 694  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,远优于商品化的本体  $\text{MoS}_2$ (约 110  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ )。这主要归功于球磨后得到的石墨片层不仅能提高复合材料的导电性,还能有效地抑制  $\text{MoS}_2$ 片层团聚,保持材料的结构稳定性。该方法简便易行、成本低,适合于高性能锂离子电池电极材料的规模化制备。

**关键词** 固相球磨;二硫化钼;锂离子电池;负极材料

中图分类号:O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)07-0810-08

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.07.170100

化石能源日益枯竭、环境污染问题日渐突出,这使得人们对清洁能源的需求愈加迫切。锂离子电池具有能量密度高、循环性能好和环境友好等优点,是一种理想的清洁能源,在电动车、储能系统、可穿戴设备等领域具有较好的应用前景。然而,传统石墨负极较低的比容量(372  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ )极大地限制了锂离子电池的应用,无法满足快速发展的现代社会对锂离子电池的要求。因此,寻找高比容量、高循环稳定性的负极材料是锂离子电池发展的迫切需求。二硫化钼( $\text{MoS}_2$ ),作为一类具有类似石墨烯二维结构的层状材料,具有理论比容量高(670  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,是石墨的 1.8 倍)、制备简单、成本低廉等优点<sup>[1]</sup>,已引起了广大科研人员的极大关注,被视为一种极具前景的锂离子电池负极材料。然而,和大多数二维层状材料一样, $\text{MoS}_2$ 存在导电性差、循环过程中容易发生团聚等问题,导致其循环稳定性差,无法满足使用要求<sup>[2-4]</sup>。目前,常用的  $\text{MoS}_2$ 改性方法有两类:其一,制备特殊纳米结构的  $\text{MoS}_2$ ,如  $\text{MoS}_2$ 纳米管、 $\text{MoS}_2$ 纳米花、介孔  $\text{MoS}_2$ 等<sup>[5-7]</sup>,以缩短  $\text{Li}^+$ 嵌入迁出路径,提高  $\text{Li}^+$ 迁移速率,但是这类方法制备的  $\text{MoS}_2$ 在充放电过程中仍存在易团聚以及导电性差等问题;其二,将  $\text{MoS}_2$ 与各类导电材料复合,如石墨烯、碳纳米管、无定形碳、导电聚合物等<sup>[8-12]</sup>,制备复合电极材料,既可以提高电极材料的导电性,又往往可以起到抑制  $\text{MoS}_2$ 片层团聚的作用。其中,六方晶系层状结构的石墨由于其较好的结构稳定性和导电性,已被广泛用于锂离子电池电极材料的复合改性中<sup>[13-15]</sup>。

本文采用一步固相球磨法制备出了薄片状  $\text{MoS}_2$ /石墨二维复合材料,在球磨的过程中实现了  $\text{MoS}_2$ 和石墨二者的同时剥离,剥离后的少数层石墨片层均匀地分散在  $\text{MoS}_2$ 的片层中,既减缓了充放电过程中  $\text{MoS}_2$ 的团聚,又极大地提高了材料的导电性,用作锂离子电池负极材料时,该复合材料展现出了优异的电化学性能。该方法简单、快速、成本低廉,适合规模化生产。

2017-04-01 收稿,2017-04-24 修回,2017-04-28 接受

国家 973 重大科学研究计划青年科学家专题项目(2013CB934700),国家自然科学基金面上项目(51673123),高分子材料工程国家重点实验室自主课题(SKLPME2014-2-07)

通讯联系人:张楚虹,教授;Tel/Fax:028-85402819;E-mail:chuhong.zhang@scu.edu.cn;研究方向:新能源材料、锂离子电池

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二硫化钼(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,纯度 99.5%),石墨(青岛华泰润滑密封科技有限责任公司,纯度 99%),*N*-甲基吡咯烷酮(上海阿拉丁生化科技股份有限公司,电子级),Ar 气(99.999%),无水乙醇(成都市科龙化工试剂厂,分析纯),实验用水为 18.25 MΩ/cm 的超纯水。

PM100CM 型高能行星式球磨机(德国 Retsch 公司);Smart Lab III 型 X 射线衍射仪(XRD,日本 Rigaku 公司),CuKα 辐射源,其波长 λ 为 0.15418 nm,扫描速度为 10°/min,扫描范围 5°~80°;LabRAM HR 型 Raman 测试仪(法国 HORIBA 公司);Land-CT2001A 型电池测试系统(武汉市蓝电电子股份有限公司);VMP3 型电化学工作站(法国 BIO-Logic 公司);LS800S 型手套箱(成都德力斯实业有限公司)。扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能谱(EDS)表征采用 Philips-FEI 公司的 Quanta200F 型超高分辨率 SEM,加速电压为 20 kV。样品制备:取少量样品平铺在样品台的导电胶上,样品固定好后连同样品台一起放入离子溅射仪中真空喷金处理。

1.2 固相球磨法制备 MoS<sub>2</sub>/石墨复合材料

按不同质量比 5:5、7:3、9:1 分别称取 MoS<sub>2</sub>和石墨的混合物 5 g,混合均匀后装入 500 mL 的不锈钢球磨罐中,加入 500 g 直径为 3 mm 的不锈钢球,充满 Ar 气排除空气后置于高能行星式球磨机上以 500 r/min 的速度球磨 24 h。球磨后,抽滤、洗涤并冷冻干燥 24 h,得到的产物分别命名为 MoS<sub>2</sub>/石墨(5:5)、MoS<sub>2</sub>/石墨(7:3)和 MoS<sub>2</sub>/石墨(9:1)。

1.3 电化学性能表征

按质量比 8:1:1 称取 MoS<sub>2</sub>/石墨复合材料、导电炭黑和聚偏氟乙烯(PVDF)的混合物料 0.1 g 于玛瑙研钵中研磨混合均匀后,加入 2~5 mL *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)研磨均匀,制得电极浆料,将其涂覆到铜箔上,在真空干燥箱中 100 °C 干燥 24 h。使用专用模具冲切得到电极片,转移到充满 Ar 气的手套箱中,以金属锂片作为对电极,玻纤滤纸(Glass-fiber, Whatman 1825-025)为隔膜,六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)溶于体积比 1:1 的碳酸乙烯酯(EC)与碳酸二甲酯(DMC)混合溶剂配成的 1 mol/L 溶液为电解液,在手套箱中组装成 CR2032 型纽扣半电池。采用 Land 电池系统对电池的充放电比容量及循环稳定性进行测试,电压范围为 0.001~3 V。电极材料的环伏安曲线(CV)在 VMP3 电化学工作站上测试,测试电压范围为 0.001~3 V,电压扫描速率为 0.2 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 固相球磨法制备 MoS<sub>2</sub>/石墨复合材料的结构与形貌

图 1A 为本体石墨、MoS<sub>2</sub>及高能球磨不同比例 MoS<sub>2</sub>/石墨复合材料的 XRD 谱图。从图 1A 中可以看出,MoS<sub>2</sub>/石墨复合材料同时具有  $2\theta = 14.2^\circ$  MoS<sub>2</sub>[002] 和  $2\theta = 26.6^\circ$  石墨[002] 的特征衍射峰,但是不同比例的 MoS<sub>2</sub>/石墨复合材料中 MoS<sub>2</sub>和石墨的特征衍射峰相对强度不同,对应 MoS<sub>2</sub>/石墨(质量比 5:5、7:3 和 9:1)的复合物,MoS<sub>2</sub>[002] 和石墨[002] 两个特征衍射峰的相对强度分别为 0.44、0.95 和 10.0。随着石墨含量的增加,石墨的特征衍射峰强度逐渐增强,但有意思的是 MoS<sub>2</sub>的特征衍射峰强度并未逐渐减弱。MoS<sub>2</sub>[002] 峰强度的变化往往用来表征该二维层状材料层数的变化,MoS<sub>2</sub>/石墨(7:3)的 MoS<sub>2</sub>的特征衍射峰强度最弱,说明球磨过程中 MoS<sub>2</sub>和石墨比例合适,更有利于 MoS<sub>2</sub>片层剥离<sup>[16]</sup>。我们将只经过简单混合的质量比 7:3 的 MoS<sub>2</sub>/石墨混合物的 XRD 谱图与 MoS<sub>2</sub>/石墨(7:3)高能球磨复合材料相比也发现,前者 MoS<sub>2</sub>与石墨特征衍射峰的相对比值 2.15,远远高于后者的 0.95。

从图 1B 的拉曼光谱图中可以看出,MoS<sub>2</sub>/石墨(7:3)在 375 和 400 cm<sup>-1</sup>附近有两个明显的特征峰,分别对应面内(*E*<sub>2g</sub><sup>1</sup>)和垂直于面内(*A*<sub>g</sub><sup>1</sup>)的拉曼有源振动模式,前者来源于两个 S 原子和中间 Mo 原子沿相反方向在面内振动,而后者来源于 S 原子沿垂直于平面的方向振动,两峰之间的差值为 25 cm<sup>-1</sup>,说明复合材料中有大量 MoS<sub>2</sub>的少数层存在<sup>[15,17-18]</sup>,另外,从图 1B 中可以看到,MoS<sub>2</sub>/石墨(7:3)复合材料

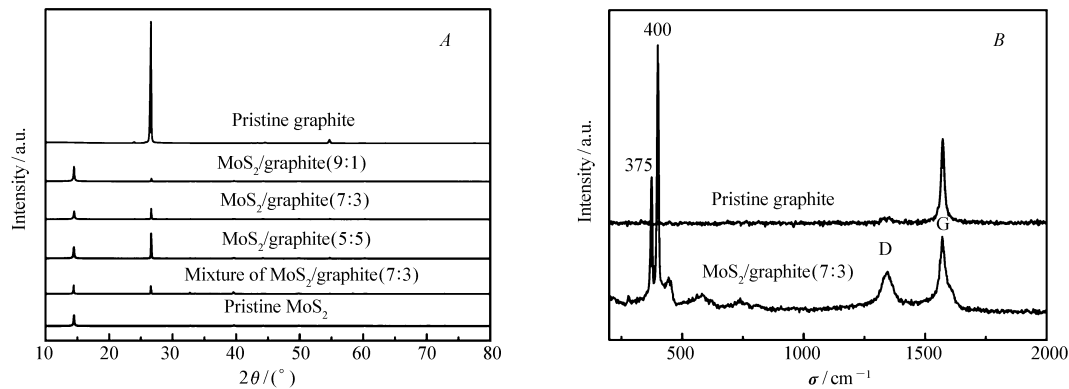


图 1 本体石墨、MoS<sub>2</sub>及高能球磨不同质量比 MoS<sub>2</sub>/石墨复合材料和简单 7:3 MoS<sub>2</sub>/石墨混合物的 XRD 谱图(A);本体石墨和高能球磨 MoS<sub>2</sub>/石墨(7:3)的拉曼光谱图(B)

Fig. 1 XRD patterns of pristine graphite, pristine MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>/graphite composites at various mass ratios prepared by high energy ball-milling and 7:3 mixture of MoS<sub>2</sub> and graphite prepared by simple mixing(A); Raman spectra of pristine graphite and high energy ball-milled MoS<sub>2</sub>/graphite(7:3) composite(B)

中石墨的 D 峰与 G 峰的比值( $I_D/I_G$ )明显大于商品化石墨,说明球磨后得到复合材料中石墨样品的无序度增加,对应更薄的少数层石墨片层含量大大增加。综上分析,MoS<sub>2</sub>/石墨复合材料在经过一步固相球磨后,二者均发生了层间剥离,形成了少数层的 MoS<sub>2</sub>和石墨片层。

图 2 是本体石墨、MoS<sub>2</sub>以及高能球磨不同比例 MoS<sub>2</sub>/石墨复合材料的 SEM 图。从图 2 中可以看出,

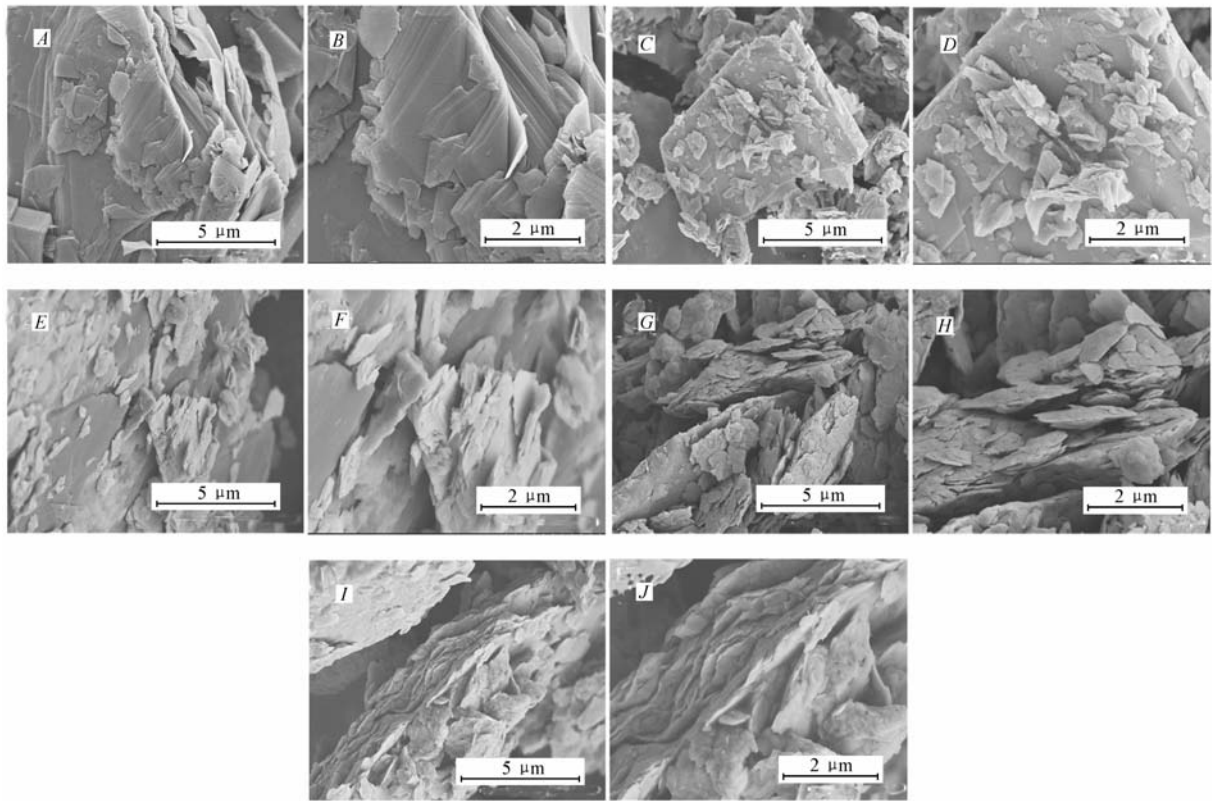


图 2 本体石墨(A,B);本体 MoS<sub>2</sub> (C,D);以及高能球磨不同质量比 MoS<sub>2</sub>/石墨 5:5(E,F); 7:3(G,H); 9:1(I,J)复合材料的扫描电子显微镜照片

Fig. 2 SEM images of pristine graphite(A,B), pristine MoS<sub>2</sub> (C,D) and MoS<sub>2</sub>/graphite composites at different mass ratios of 5:5(E,F), 7:3(G,H) and 9:1(I,J) prepared by high energy ball-milling

石墨和  $\text{MoS}_2$  的微观形貌为大的块状结构,其中石墨的片层大小在  $20 \sim 30 \mu\text{m}$  之间,厚度为  $3 \sim 10 \mu\text{m}$ ,而  $\text{MoS}_2$  的大小也在  $10 \sim 15 \mu\text{m}$ ,厚度在  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  之间。经过高能球磨后,从图 2E ~ 2J 中可以看出,3 个不同比例的  $\text{MoS}_2$  和石墨复合材料均为薄片层状,且片层厚度较薄,表明高速球磨法可以将  $\text{MoS}_2$  和石墨二者同时剥离复合。与 Zhao 等<sup>[15]</sup>曾报道的先将  $\text{MoS}_2$  在行星式球磨机上进行预球磨再与石墨混合球磨制备二者复合物的两步球磨法相比,本文一步法球磨更加简便,并且剥离  $\text{MoS}_2$  和石墨得到的产物均为片层状,与两步法得到的颗粒状产物形貌有很大的不同。主要原因可能是球磨过程中研磨球对物料存在冲击力和剪切力两种作用力, $\text{MoS}_2$  和石墨均是高润滑性材料,一步法球磨时, $\text{MoS}_2$  和石墨相互作用,此时研磨球对物料主要是以剪切力为主,将二者剥离成较薄的片层;而两步法球磨时存在  $\text{MoS}_2$  的预粉粹和剥离,预球磨后的小尺寸  $\text{MoS}_2$  分散在大尺寸的石墨块体中,在球磨过程中主要以冲击力为主,得到的产物形貌为纳米颗粒状。从图 2 可以看出, $\text{MoS}_2$ /石墨(7:3)片层结构尤为明显,且厚度在三者中最薄,说明  $\text{MoS}_2$  与石墨适当比例混合时,有助于在高速球磨下两种层状材料的剥离,这与前面 XRD 图谱表征结果相一致。另外,从图 3 中的  $\text{MoS}_2$ /石墨(7:3)复合材料的 EDS 图谱可以可出,高速球磨后得到的  $\text{MoS}_2$  片层和石墨片层均匀分散,这有利于减缓  $\text{MoS}_2$  的团聚,保持其层状结构的稳定性。

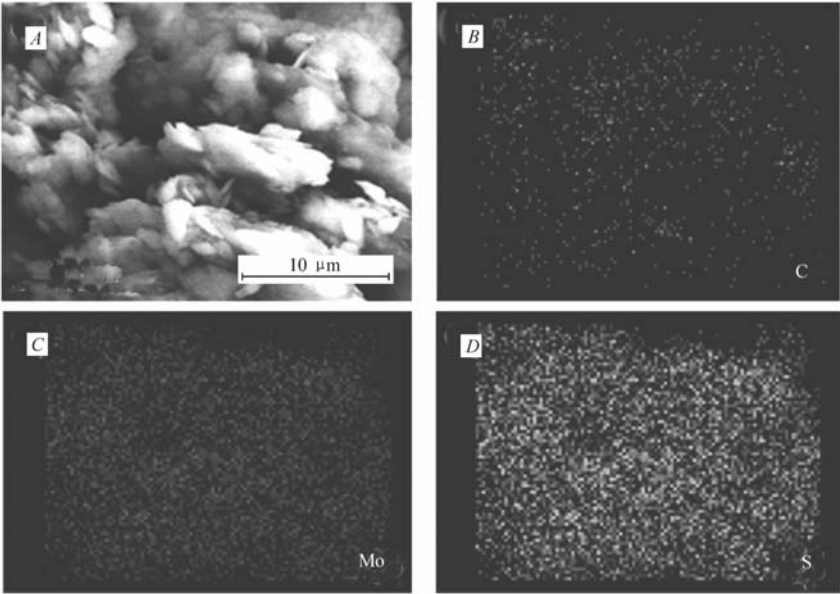


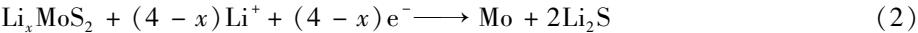
图 3 高能球磨  $\text{MoS}_2$ /石墨(7:3)复合材料的 SEM 照片(A)及对应的 EDS 图谱(B、C、D)

Fig. 3 SEM image of  $\text{MoS}_2$ /graphite(7:3) composite prepared by high energy ball-milling(A) and its corresponding EDS(B,C,D)

B. element C; C. element Mo; D. element S

2.2 固相球磨法制备  $\text{MoS}_2$ /石墨复合材料的电化学性能

图 4A ~ 4D 是商品化  $\text{MoS}_2$  和不同比例高能球磨  $\text{MoS}_2$ /石墨复合材料电极前 3 圈的循环伏安曲线。从图中可以看出,在第 1 圈阴极扫描中本体  $\text{MoS}_2$  及其复合材料在 1.0 和 0.4 V 附近出现了两个明显的还原峰,分别对应  $\text{Li}^+$  嵌入  $\text{MoS}_2$  形成  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$ ,使  $\text{MoS}_2$  的结构由 2H(三棱柱)转变为 1T(八面体)和  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  分解生成  $\text{Li}_2\text{S}$  和金属 Mo 两步反应,如反应式(1)和(2)所示<sup>[19-20]</sup>:



但从第 2 圈开始,这两个强还原峰均消失了,取而代之的是,纯  $\text{MoS}_2$  在 1.4、1.1 和 0.4 V 左右,  $\text{MoS}_2$ /石墨复合材料在 1.9、1.1 和 0.4 V 左右分别出现了 3 个还原峰,其中纯  $\text{MoS}_2$  在 1.4 V 和  $\text{MoS}_2$ /石墨复合材料在 1.9 V 的还原峰对应  $\text{Li}^+$  和 S 反应生成  $\text{Li}_2\text{S}$ (反应式(3))<sup>[19-20]</sup>,而其它还原峰则与  $\text{Li}^+$  的多步嵌入反应相关。同时,CV 阳极扫描过程中,仅在 2.3 V 附近出现了一个强的氧化峰,这与  $\text{Li}_2\text{S}$  氧化

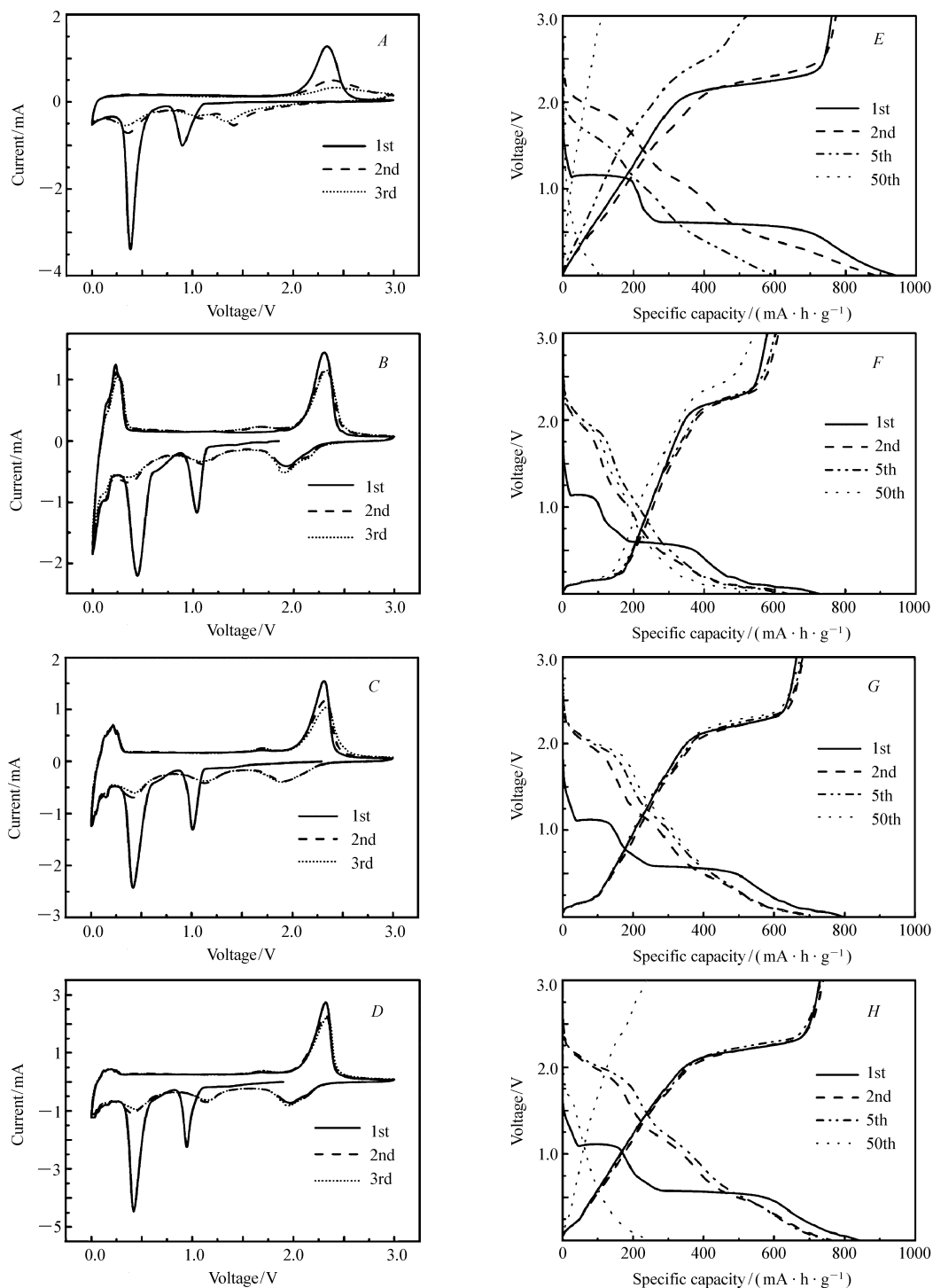


图4 本体 MoS<sub>2</sub> (A) 和高能球磨不同比例 MoS<sub>2</sub>/石墨复合材料 (B ~ D) 的循环伏安曲线及它们在 100 mA/g 电流密度下的充放电曲线 (E ~ H)

Fig.4 Cyclic voltammograms of pristine MoS<sub>2</sub> (A) and MoS<sub>2</sub>/graphite composites prepared by high energy ball-milling (B ~ D) and their charge-discharge profiles at a current density of 100 mA/g (E ~ H)

A, E, bulk MoS<sub>2</sub>; B, F, 5:5; C, G, 7:3; D, H, 9:1

生成单质 S 有关 (反应式 (3) 逆反应)。值得注意的是, 该可逆反应对应的氧化还原峰之间的峰电势差, 复合材料 (2.3 V/1.9 V) 明显小于纯 MoS<sub>2</sub> (2.3 V/1.4 V), 证明了前者具有更好的循环可逆性。另外, 0 ~ 0.2 V 之间的一系列氧化还原峰对与 Li<sup>+</sup> 在石墨层间碳原子上的嵌入/迁出有关。



从图 4 可以看出,本体  $\text{MoS}_2$  在 2.3 V 附近的氧化峰强度随着循环次数的增加,不断减小,几乎消失,表明本体  $\text{MoS}_2$  的电化学容量随着充放电循环次数的增加而不断减小,循环稳定性较差。相反, $\text{MoS}_2$ /石墨复合材料的循环伏安曲线从第 2 圈开始重合性较好,说明在球磨过程中石墨的引入能较好地改善  $\text{MoS}_2$  的循环稳定性。

图 4E~4H 分别是本体  $\text{MoS}_2$  和不同比例高能球磨  $\text{MoS}_2$ /石墨复合材料在 100 mA/g 电流密度下的第 1、2、5 和 50 圈的充放电曲线。可以看出,本体  $\text{MoS}_2$  和  $\text{MoS}_2$ /石墨复合材料的第 1 圈放电曲线上均在 1.1 和 0.6 V 左右出现了两个放电平台,而第 2 圈后的放电平台主要在 1.9 和 1.2 V 左右,这与前面的 CV 分析结果一致。同时,本体  $\text{MoS}_2$  的首圈充放电比容量分别为 762 和 943  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,充放电循环 50 圈后其充放电比容量迅速衰减到 113 和 115  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,表现出了极差的循环稳定性。而  $\text{MoS}_2$ /石墨(5:5、7:3、9:1)复合材料的首圈放电比容量分别为 731、801 和 843  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,首圈充电比容量分别为 579、664 和 729  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,在 50 圈充放电循环后,9:1 复合材料的放电比容量迅速衰减到 251  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,而 5:5、7:3 两种复合材料的放电比容量仍保持在 558 和 691  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,相对应的充电比容量分别为 238、543 和 676  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。可以看出,随着石墨含量的增加,复合材料的初始容量有所下降,但循环稳定性有大幅度改善。其中,以 7:3 的改善效果最好,50 圈循环后容量保持率为 86.3%,远远高于纯  $\text{MoS}_2$  的 12.2% 和其它两个复合材料的 29.8% (9:1) 和 76.3% (5:5)。以上结果表明,石墨的引入对改善  $\text{MoS}_2$  的导电性及其充放电过程中的循环稳定性起着十分重要的作用,但过多的石墨在改善  $\text{MoS}_2$  循环性能的同时,会降低复合材料的比容量。

从图 5A 本体  $\text{MoS}_2$  和几种复合材料在 100 mA/g 电流密度下的循环性能图也可以看出, $\text{MoS}_2$ /石墨复合材料的循环稳定性远远高于本体  $\text{MoS}_2$ ,并且在  $\text{MoS}_2$ /石墨复合材料中,以 7:3 比例的循环性能最好,可逆比容量最高。该复合材料仅在前 5 圈有轻微容量衰减,循环 100 圈后其放电比容量仍有 694  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。而本体  $\text{MoS}_2$  在 100 圈充放电循环中,容量持续衰减,在 40 圈左右就衰减到了 130  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$  左右。本体  $\text{MoS}_2$  容量衰减较快的原因主要是其导电性差且在充放电过程中容易发生团聚所导致<sup>[2]</sup>,而  $\text{MoS}_2$ /石墨复合材料中石墨的加入,在提高电极材料导电性的同时能够有效阻止或减缓  $\text{MoS}_2$  的团聚。另外, $\text{MoS}_2$ /石墨(7:3)复合材料中  $\text{MoS}_2$  与石墨的比例适中,有利于  $\text{MoS}_2$  和石墨的共剥离,且剥离后的  $\text{MoS}_2$  片层与石墨片层均匀复合(见 2.1 节 XRD 和形貌表征),赋予材料更高的电化学容量和良好的循环稳定性。

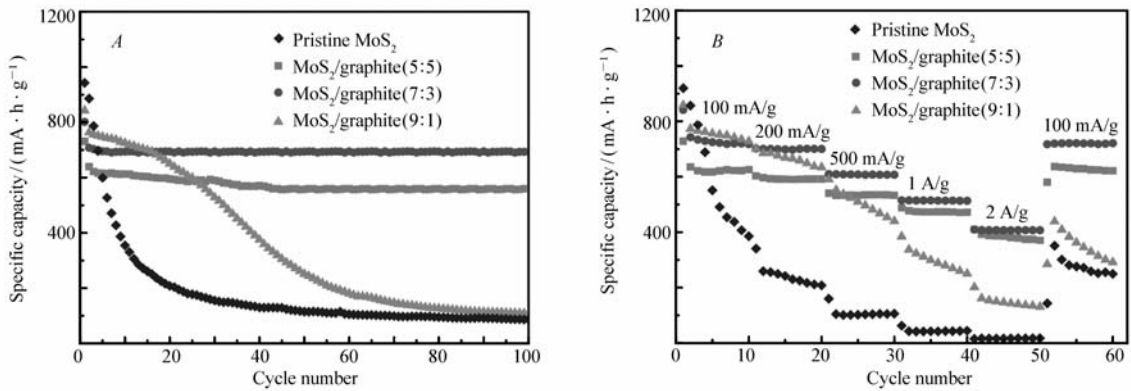


图 5 本体  $\text{MoS}_2$  和高能球磨不同比例  $\text{MoS}_2$ /石墨复合材料在 100 mA/g 电流密度下的循环性能图(A)及倍率图(B)

Fig. 5 Cycling stability at the current density of 100 mA/g(A) and rate capability at various current densities(B) of pristine  $\text{MoS}_2$  and  $\text{MoS}_2$ /graphite composites with various ratios prepared by high energy ball-milling

图 5B 是本体  $\text{MoS}_2$  及高能球磨不同比例  $\text{MoS}_2$ /石墨复合材料的倍率性能图,同样从图中可以看出,在  $\text{MoS}_2$ /石墨 3 个比例的复合物中, $\text{MoS}_2$ /石墨(7:3)的倍率性能仍是最好,在 0.1、0.2、0.5、1 及 2 A/g 电流密度下充放电时,其放电比容量分别为 720、700、608、515 和 408  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,且当电流密度恢复到初始

的0.1 A/g时,其放电比容量能迅速恢复到720 mA·h/g左右,相比本体 MoS<sub>2</sub>展现出了优秀的倍率性能。

### 3 结 论

本文采用一步固相球磨的方法制备了薄片状的 MoS<sub>2</sub>/石墨二维复合材料。高能固相球磨不仅能实现 MoS<sub>2</sub>和石墨片层剥离,还能使剥离后的 MoS<sub>2</sub>片层和石墨片层分散均匀复合。石墨片层在阻止 MoS<sub>2</sub>团聚同时,也极大地提高了材料的导电性,二者的相互作用使 MoS<sub>2</sub>/石墨复合材料表现出了良好的循环稳定性和倍率性能,其中以 MoS<sub>2</sub>/石墨(7:3)复合材料性能最佳:在 100 mA/g 电流密度下,MoS<sub>2</sub>/石墨(7:3)复合材料的首圈放电比容量为801 mA·h/g,循环 100 圈后其放电比容量仍能保持在694 mA·h/g,容量保持率为 86.5%,远远优于商品化的本体 MoS<sub>2</sub>,是极具前景的高性能高比容量负极材料。并且这种方法简便易行、价格低廉,适合规模化制备高性能锂离子电池电极材料。

### 参 考 文 献

- [1] Wang M, Li G, Xu H, *et al.* Enhanced Lithium Storage Performances of Hierarchical Hollow MoS<sub>2</sub> Nanoparticles Assembled from Nanosheets[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, **5**(3):1003-1008.
- [2] Li Z, Xu Z, Tan X, *et al.* Mesoporous Nitrogen-Rich Carbons Derived from Protein for Ultra-High Capacity Battery Anodes and Supercapacitors[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, **6**(3):871-878.
- [3] Yang L, Wang S, Mao J, *et al.* Hierarchical MoS<sub>2</sub>/Polyaniline Nanowires with Excellent Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries[J]. *Adv Mater*, 2013, **25**(8):1180-1184.
- [4] Huang G, Chen T, Chen W, *et al.* Graphene-Like MoS<sub>2</sub>/Graphene Composites: Cationic Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Reversible Storage of Lithium[J]. *Small*, 2013, **9**(21):3693-3703.
- [5] Wang P, Sun H, Ji Y, *et al.* Three-Dimensional Assembly of Single-Layered MoS<sub>2</sub> [J]. *Adv Mater*, 2014, **26**(6):964-969.
- [6] Sen U K, Mitra S. High-rate and High-Energy-Density Lithium-Ion Battery Anode Containing 2D MoS<sub>2</sub> Nanowall and Cellulose Binder[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, **5**(4):1240-1247.
- [7] Liu H, Su D, Zhou R, *et al.* Highly Ordered Mesoporous MoS<sub>2</sub> with Expanded Spacing of the (002) Crystal Plane for Ultrafast Lithium Ion Storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2012, **2**(8):970-975.
- [8] Chang K, Chen W. L-Cysteine-Assisted Synthesis of Layered MoS<sub>2</sub>/Graphene Composites with Excellent Electrochemical Performances for Lithium Ion Batteries[J]. *ACS Nano*, 2011, **5**(6):4720-4728.
- [9] Zhang S, Yu X, Yu H, *et al.* Growth of Ultrathin MoS<sub>2</sub> Nanosheets with Expanded Spacing of (002) Plane on Carbon Nanotubes for High-Performance Sodium-Ion Battery Anodes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(24):21880-21885.
- [10] Liu Y, Jiao L, Wu Q, *et al.* Sandwich-Structured Graphene-Like MoS<sub>2</sub>/C Microspheres for Rechargeable Mg Batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2013, **1**(19):5822-5826.
- [11] Yang L, Wang S, Mao J, *et al.* Hierarchical MoS<sub>2</sub>/Polyaniline Nanowires with Excellent Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries[J]. *Adv Mater*, 2013, **25**(8):1180-1184.
- [12] Yoo E J, Kim J, Hosono E, *et al.* Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries[J]. *Nano Lett*, 2008, **8**(8):2277-2282.
- [13] Yoshio M, Wang H, Fukuda K. Spherical Carbon-Coated Natural Graphite as a Lithium-Ion Battery-Anode Material[J]. *Angew Chem*, 2003, **115**(35):4335-4338.
- [14] Yoshio M, Wang H, Fukuda K, *et al.* Effect of Carbon Coating on Electrochemical Performance of Treated Natural Graphite as Lithium-Ion Battery Anode Material[J]. *Electrochem Soc*, 2000, **147**(4):1245-1250.
- [15] Zhao H, Zeng H, Wu Y, *et al.* Facile Scalable Synthesis and Superior Lithium Storage Performance of Ball-Milled MoS<sub>2</sub> Graphite Nanocomposites[J]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(19):10466-10470.
- [16] Chang K, Chen W, Ma L, *et al.* Graphene-like MoS<sub>2</sub>/Amorphous Carbon Composites with High Capacity and Excellent Stability as Anode Materials for Lithium Ion Batteries[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(17):6251-6257.
- [17] Duan Z Q, Sun Y C, Liu Y T, *et al.* Scalable Production of Transition Metal Disulphide/Graphite Nanoflake Composites for High-Performance Lithium Storage[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(78):41543-41550.
- [18] Lee C, Yan H, Brus L E, *et al.* Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS<sub>2</sub> [J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(5):2695-2700.
- [19] Lu Y, Yao X, Yin J, *et al.* MoS<sub>2</sub> Nanoflowers Consisting of Nanosheets with a Controllable Interlayer Distance as High-Performance Lithium Ion Battery Anodes[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(11):7938-7943.
- [20] Liu G, Feng Y, Li Y, *et al.* Three-Dimensional Multilayer Assemblies of MoS<sub>2</sub>/Reduced Graphene Oxide for High-

Performance Lithium Ion Batteries[J]. *Part Part Syst Charact*, 2014, **32**(4):489-497.

## Two Dimensional Molybdenum Disulfide/Graphite Composites Prepared by Direct All-Solid-State Ball-Milling for Lithium-Ion Batteries

TAN Jiang, TAN Xi, KANG Wenbin, ZHANG Chuhong\*

(*State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

**Abstract** Two dimensional flaky composites of  $\text{MoS}_2$ /graphite are first prepared *via* direct all-solid-state ball-milling using commercial molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) and graphite as raw materials. As evidenced from X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry,  $\text{MoS}_2$  and graphite are exfoliated into thin sheets, which entangle uniformly alleviating the agglomeration of  $\text{MoS}_2$ . Thus as-prepared  $\text{MoS}_2$ /graphite composites exhibit significantly improved cycling stability and rate capability. When tested at the current density of 100 mA/g,  $\text{MoS}_2$ /graphite (mass ratio 7:3) composite shows an initial specific discharge capacity of 801 mA·h/g and retains a reversible specific capacity of 694 mA·h/g after 100 cycles, which is much superior to that of bulk  $\text{MoS}_2$  (about 110 mA·h/g remained after 100 cycles). The outstanding electrochemical performance of ball-milled  $\text{MoS}_2$ /graphite composites could be attributed to following reasons: exfoliated graphite sheets not only improve the electrical conductivity of  $\text{MoS}_2$ /graphite composite, but also prevent the agglomeration of  $\text{MoS}_2$  during the charge/discharge process, which enhances structural stability of the composite electrode. In addition, the technique reported herein also demonstrates a facile and low-cost method for the production of high performance lithium ion battery electrode materials on a large scale.

**Keywords** all-solid-state ball-milling; molybdenum disulfide; lithium ion battery; anode material

Received 2017-04-01; Revised 2017-04-24; Accepted 2017-04-28

Supported by the National Basic Research Program of China (973 program, No. 2013CB934700), the National Natural Science Foundation of China (No. 51673123), the Project of State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering of Sichuan University (No. SKLPME2014-2-07)

Corresponding author: ZHANG Chuhong, professor; Tel/Fax: 028-85402819; E-mail: chuhong.zhang@scu.edu.cn; Research interests: new energy materials, lithium-ion batteries