

多尺度 Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C 负极的碳热还原法制备及其储钠性能

李清清¹, 叶诗滢¹, 孙化鹏², 霍延平¹, 许希军¹

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广州 510006; 2. 郴州职业技术学院, 郴州 423000)

摘要: 合金化反应型负极材料具有高能量密度及适宜的氧化还原电位, 然而, 其充放电过程中巨大的体积膨胀易导致结构破坏, 造成容量快速衰减。基于此, 本文采用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 辅助溶胶凝胶法结合碳热还原制备了氮掺杂碳包覆的 Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C 片状复合材料。Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C 由 Bi-Sb 合金纳米颗粒和氮掺杂的碳基底组成, 形成的多级结构可缩短 Na⁺ 扩散距离, 提高电子传输能力, 并缓解合金化/脱合金化过程中的体积应变。Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C 负极表现出优异的储钠性能, 在 0.5 A·g⁻¹ 电流密度下循环 1500 次后仍保持 269.46 mAh·g⁻¹ 的可逆容量, 在 2 A·g⁻¹ 高倍率下仍具有 347.29 mAh·g⁻¹ 的放电容量。优异的性能可归因于 Bi-Sb 合金与碳包覆层的协同作用: Bi/Sb 双金属合金化储钠机制改善了反应动力学性能和稳定性, 而氮掺杂碳片框架构建了连续电子传输网络并缓解了循环过程中的体积变化。本研究为构筑高性能合金化反应型钠离子电池负极材料提供了新的思路。

关键词: 钠离子电池; 负极材料; 铋锑合金; 碳包覆

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

文章编号:

Hierarchical Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C Sheets: Carbothermal Synthesis and Performance as Anode for Superior Sodium-ion Batteries

LI Qingqing¹, YE Shiyong¹, SUN Huapeng², HUO Yanping¹, XU Xijun¹

(1. School of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Chenzhou Vocational and Technical College, Chenzhou 423000, China)

Abstract: Alloying-type anodes have attracted widespread attention owing to their high energy density and suitable redox potential. However, its practical application is impeded by substantial volume expansion during repeated charge/discharge cycling, which inevitably induces severe structural degradation and leads to rapid capacity decay. To address this issue, herein, N-doped carbon-encapsulated Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C composite sheets were synthesized via a polyvinylpyrrolidone (PVP)-assisted Sol-Gel method followed by carbothermal reduction. The Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C architecture consists of Bi-Sb alloy nanoparticles uniformly anchored in the nitrogen-doped carbon framework. This hierarchical structure effectively shortens Na⁺ diffusion pathways, enhances electronic conductivity, and mitigates volumetric strain during alloying/dealloying reactions. Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C anode achieved outstanding Na⁺-storage performance delivering a reversible capacity of 269.46 mAh·g⁻¹ after 1500 cycles at 0.5 A·g⁻¹, and retaining a high discharge capacity of 347.29 mAh·g⁻¹ even at a high current density of 2 A·g⁻¹. The superior electrochemical behavior is attributed to the synergistic interaction between the Bi-Sb alloy and the nitrogen-doped carbon framework. The Bi-Sb alloy endows the electrode with accelerated reaction kinetics and enhanced structural stability, while the N-doped carbon nanosheet framework constructs a continuous conductive network and efficiently buffers the volume variation during cycling. This work offers a feasible design strategy for high-performance alloying-type anodes toward advanced sodium-ion batteries.

Key words: sodium-ion battery; Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C; anode material; carbon framework

收稿日期: 2026-06-15; 收到修改稿日期: 2026-08-09; 网上出版日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金

National Natural Science Foundation of China (52301266)

作者简介: 李清清(2002-), 女, 硕士研究生. E-mail: liqingqing63@mails.gdut.edu.cn

LI Qingqing (2002-), female, master candidate. E-mail: liqingqing63@mails.gdut.edu.cn

通信作者: 许希军, 副教授. E-mail: xuxijun2022@gdut.edu.cn

XU Xijun, associate professor. E-mail: xuxijun2022@gdut.edu.cn

随着太阳能、风能等可再生能源占比不断提高,其间歇性和波动性特征对储能技术提出了更高要求^[1-3]。二次电池因其能量转换效率高、响应快和应用广泛,成为了重要的电化学储能方式。其中,锂离子电池已广泛应用于电子产品、电动汽车和储能系统,但受锂资源储量有限及分布不均的限制,难以完全满足大规模储能需求。相比之下,钠离子电池具有钠资源丰富、分布广和成本低的优点。然而,Na⁺的半径约为 1.02 Å,大于 Li⁺ 的 0.76 Å,使其在电极材料中的嵌入/脱出更为困难,许多成熟锂离子电池负极材料难以直接用于钠离子电池^[4-6]。例如,石墨难以形成稳定的钠插层化合物;硬碳虽可储钠,但其低电位平台接近 0 V,易诱发钠枝晶和安全风险^[4-6]。因此,开发兼具适宜工作电位、高容量且结构稳定的负极材料,是推动钠离子电池发展的关键。

合金化反应型负极材料凭借其高能量密度及适宜的氧化还原电位,被认为是最具潜力的钠离子电池负极材料之一^[7-11]。其中锑(Sb)具有较高的理论容量(为 660 mAh·g⁻¹)和合适的氧化还原电位。然而,Sb 在钠化/脱钠过程中均存在显著体积膨胀,体积膨胀率约 400%^[12-14]。为缓解上述问题,常采用纳米结构设计、碳包覆、多孔结构构筑和合金化调控等策略^[15-17]。此外,近期研究表明,人工涂层或复合中间层能够有效改善电极/电解质界面兼容性,抑制副反应和界面持续劣化,从而建立稳定的离子传输界面^[18-19]。合金化策略则可通过多组分协同调控晶体结构、电子结构和反应路径。

Bi-Sb 合金及其碳复合负极可以发挥合金化调控与碳基导电网络的协同优势^[20-22]。Bi 与 Sb 同属 VA 主族,原子排列相近,可形成任意比例固溶体。同时 Bi 晶体结构较稳定、体积膨胀率较低(约 244%),有助于缓 Sb 在钠化/脱钠过程中的剧烈体积变化^[20, 23-24]。已有研究表明,Bi-Sb 合金化能够改善电极反应动力学并提升倍率性能^[25]。纳米多孔结构可增大电解液接触面积并缓冲体积应变^[26]。BiSb@C 复合结构则可通过碳骨架增强电子传输、稳定界面并缓解循环过程中的应力/应变^[27]。此外,多层 BiSb@Bi₂O₃/SbO_x@C 结构和嵌入多孔碳基体的 Bi-Sb 固溶体均表现出良好的倍率性能和长循环稳定性,进一步证明了 BiSb 合金与碳基网络耦合设计的有效性^[22, 28]。因此,构筑 BiSb 合金/碳复合结构是提升合金型钠离子电池负极循环稳定性和倍率性能的有效途径。

Bi-Sb 合金兼具 Sb 高容量和 Bi 良好电子传输及结构稳定性,通过调控 Bi/Sb 比例有望平衡容量

与循环寿命^[29-32]。基于此,本研究采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)辅助溶胶凝胶法结合真空干燥和高温碳化还原,制备了氮掺杂碳包覆的双金属复合 Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C 材料。其中,Bi-Sb 合金颗粒原位嵌入氮掺杂碳框架,可缩短 Na⁺扩散路径并改善反应动力学;碳框架则可提高电子传输能力并缓冲循环过程中的体积变化,进而改善循环稳定性和倍率性能。

1 实验方法

1.1 试剂

实验所用试剂包括聚乙烯吡咯烷酮(PVP,上海毕得医药科技股份有限公司)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,安耐吉(上海)医药化学有限公司)、Bi(NO₃)₃·5H₂O(上海麦克林生化科技股份有限公司)、SbCl₃(上海麦克林生化科技股份有限公司)、导电炭黑(Super P,合肥科晶材料技术有限公司)、海藻酸钠(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、NaPF₆(苏州多多化学科技有限公司)、乙二醇二甲醚(DME,苏州多多化学科技有限公司)、钠金属片(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、玻璃纤维隔膜、铜箔和 CR2032 型扣式电池壳(东莞科路得新能源科技有限公司)均为分析纯或电池级试剂。除特别说明外,使用前未进一步纯化。

1.2 Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C 复合材料的制备

Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C 复合材料采用 PVP 辅助溶胶凝胶法结合真空干燥和高温碳化处理制备。如图 1(a),首先,将 1.0 g PVP 加入 20 mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,在室温下持续搅拌至完全溶解,得到均一透明溶液。随后加入 1.25 g Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 0.39189 g SbCl₃(Bi:Sb=0.6:0.4(摩尔比)),继续搅拌,使其在 PVP/DMF 体系中充分分散。最后,将混合溶液加热至 85°C 并持续搅拌直至溶剂完全蒸发,得到黄褐色固体前驱体。最后,将干燥后的前驱体粉末置于石英舟中,转移至管式炉,在 700 °C 氩气气氛中处理 2 h,升温速率为 3 °C·min⁻¹。冷却至室温后,得到黑色粉末,即 Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C 复合材料。其他比例样品 Bi_{0.4}Sb_{0.6}@C、Bi_{0.2}Sb_{0.8}@C、Sb@C、Bi@C 均采用相同的制备流程。

1.3 材料表征

采用荷兰 PANalytical B.V.公司的 Empyrean 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品晶体结构和物相组成。采用日本 Hitach 公司的 SU8220 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌。采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 Talos F200S 型透射电子显微镜

(TEM)、高分辨率透射电镜(HRTEM)和高角度环形暗场扫描 TEM(HAADF-STEM)观察微观结构和元素种类分析。采用法国 HORIBA Jobin Yvon 公司的 LabRAM HR Evolution 型显微共焦拉曼光谱仪分析碳结构及 Bi/Sb 相关振动特征。采用美国 PerKin Elmer 公司的 TGA 4000 型热重分析仪和 Anton Paar (Shanghai)公司的 Autosorb IQ-MP 型比表面积测试仪(BET)分析样品碳含量和孔结构。

1.4 电极制备与电池组装

将 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 等材料、Super P 导电剂和海藻酸钠黏结剂按质量比 8 : 1 : 1 混合,加入适量去离子水研磨形成均匀浆料。随后,将浆料均匀涂覆于铜箔集流体表面,并置于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 12 h。干燥后的电极片裁切为 $\phi 12\text{ mm}$ 的圆片备用。不同电极片中活性物质的质量通过涂覆后电极片质量与空白铜箔质量之差计算得到,其中 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 、 $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}@\text{C}$ 和 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}@\text{C}$ 电极的活性物质约为 $1.55\sim 1.95\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。以钠片为对电极,玻璃纤维膜为隔膜, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaPF}_6\text{-DME}$ 为电解液,在充满氩气的手套箱中组装 CR2032 型扣式电池。材料的恒流充放电和恒电流间歇滴定技术(GITT)测试在

LAND2001A 电池测试系统上进行,电压范围为 $0.01\sim 2.0\text{ V}$ 。在美国 Gamry 电化学仪器公司 Interface 1000 型电化学工作站上进行电化学阻抗(EIS)和循环伏安(CV)测试,电压范围为 $0.01\sim 2.0\text{ V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构、形貌与成分分析

图 1 (a)为 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 复合材料的制备过程。图 1 (b~d) 的 SEM 照片表明, Bi-Sb 合金呈纳米颗粒状(约 100 nm)均匀分布于在碳微米片中。这主要归因于 PVP 热解形成的碳网络对合金颗粒的原位包覆和限域作用。图 1(e)的 TEM 照片进一步证实 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$ 纳米颗粒被封装在碳层之中。图 1(f, g)的 HRTEM 照片进一步揭示了表面的非晶氮掺杂碳层及颗粒清晰的晶格条纹,其中 0.336 nm 的晶面间距对应 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}$ 的(012)晶面。HAADF-STEM 照片(图 1(h))及 EDS 元素分布图(图 1(i~l))表明, Bi、Sb、N 和 C 元素分布均匀,且 Bi-Sb 颗粒被氮掺杂碳基体包裹。这些结果证明成功构筑了 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 复合结构。

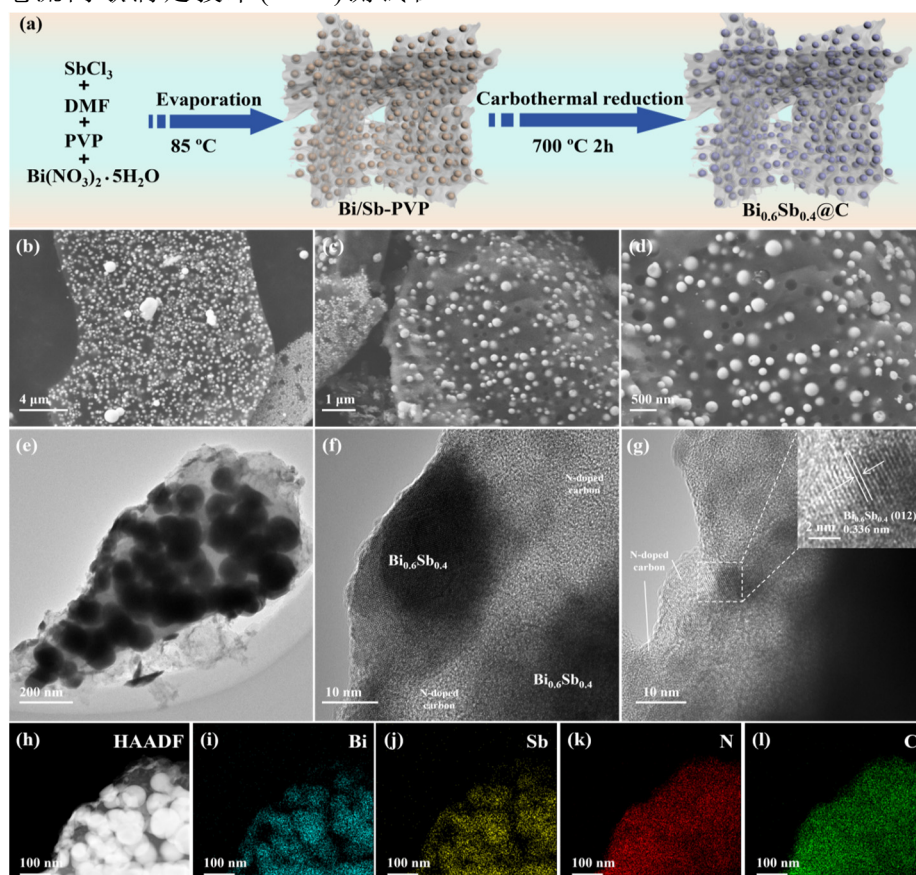


图 1 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 复合材料的制备及结构表征

Fig. 1 Synthesis and structural characterization of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ composite

(a) Schematic illustration of the synthesis; (b-d) SEM images; (e) TEM image; (f, g) HRTEM images; (h) HAADF-STEM image; (i-l) Elemental mappings of Bi, Sb, N and C

进一步对 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 复合材料的进行了微结构表征分析(图 2)。XRD 结果(图 2(a))表明, 样品主要衍射峰与 Bi-Sb 合金标准卡片相匹配, 由于 Sb、BiSb 合金和 Bi 均属于菱方晶系, 衍射峰位置仅因晶格常数差异发生细微偏移。其中 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 最强的衍射峰位于 $2\theta=28.54^\circ$, 介于纯 Bi($2\theta=27.1^\circ$)和纯 Sb($2\theta=28.7^\circ$)之间, 且未见明显杂相峰, 说明材料物相纯度较高并形成了 Bi-Sb 合金相。Raman 光谱图(图 2(b))中低波数区出现 Bi/Sb 相关振动信号, 高波数区出现碳材料 D 峰和 G 峰, I_D/I_G 为 1.02, 表明 PVP 碳化形成了含缺陷的碳层, 有利于电子传输和 Na^+ 扩散。热重分析(TGA)测试结果(图 2(c))分析表明, $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}@\text{C}$ 、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}@\text{C}$ 和 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 中的碳含量分别为 44.02%、38.22%和 37.53%。其中, $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 具有相对合适的碳含量, 可在保证较高活性组分比例的同时, 提高材料的电子导电性并缓冲充放电过程中的体积变化, 从而有利于维持电极结构稳定性。 N_2 吸附-脱附结果(图 2(d))表明, $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 比表面积为 $2.690 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 呈相对致密结构, 孔径大部分在 10 nm 以下, 有利于电解液渗透、 Na^+ 传输及体积变化缓冲。氮掺杂碳片框架构建了连续电子传输网络并可缓解循环过程中的体积变

化, 进而提升材料的循环稳定性和倍率性能。

为进一步分析 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 复合材料的表面元素组成和化学状态, 对样品进行了 XPS 表征(图 S1)。如图 S1(a)所示, 全谱中出现了 Bi4f、Sb4d/Sb3d、C1s、N1s 和 O1s 等特征峰, 证明 Bi、Sb、C、N 和 O 元素共存。C1s XPS 谱图中 284.8 和 289.1 eV 处的峰分别对应 C - C 和 O - C=O, 说明 PVP 碳化形成了含氧官能团的碳层^[29-32]。Bi4f XPS 谱图有两对双峰, 其中 156.60 和 161.84 eV 处的结合能峰分别对应金属态 Bi 的 Bi4f_{7/2} 和 Bi4f_{5/2}, 158.86 和 164.60 eV 处的结合能峰对应 Bi^{3+} , 证实 Bi 元素在复合材料中以 Bi - Bi 键和 Bi - O 键形式存在。Sb4d XPS 谱图中 34.61 eV 处的结合能峰对应金属态 Sb^0 , O1s 和 Sb3d XPS 谱图中可观察到 Sb^{3+} 及 Sb - O/Bi - O 相关峰, 说明材料表面存在轻微氧化^[29-32]。N1s XPS 谱图中 397.76 和 400.19 eV 处的结合能峰分别对应吡啶型氮和吡咯型氮, 证明 PVP 热解形成了氮掺杂的碳框架。吡啶氮和吡咯氮能提供丰富的活性位点, 增强 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 负极的电化学反应活性。

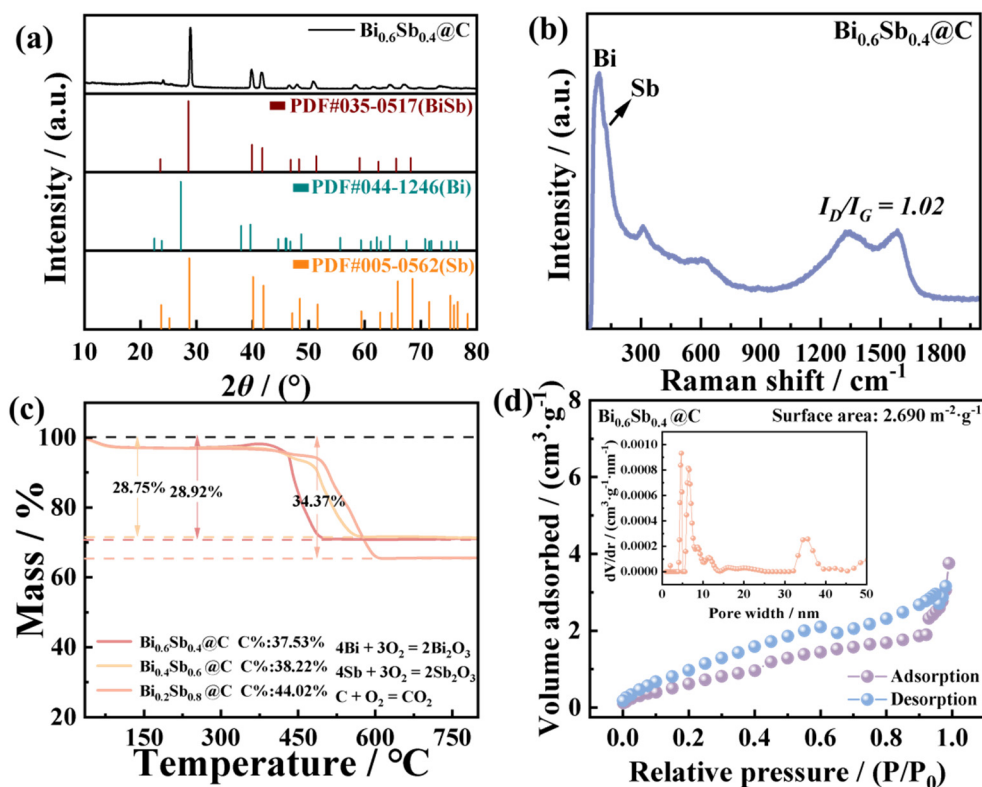


图 2 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 复合材料的结构与物理化学性质表征

Fig. 2 Structural and physicochemical characterization of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ composite

(a) XRD pattern of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$; (b) Raman spectrum of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$; (c) TGA curves of $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}@\text{C}$, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}@\text{C}$ and $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$; (d) Nitrogen adsorption/desorption isotherms and corresponding pore size distribution curve of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$; Colorful figures are available on website

2.2 电化学性能

为了评估 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 作为钠离子电池负极的应用潜力, 对其进行了电化学性能测试。图 3(a) 为 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 在 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的前三圈 CV 曲线。首圈还原峰对应 SEI 膜形成及 Bi/Sb 与 Na 的合金化反应, 氧化峰归属于 Na-Bi/Na-Sb 的脱合金化过程; 第二、三圈曲线高度重合, 表明电极具有良好的可逆性^[33]。其前三圈恒流充放电(GCD)曲线(图 3(b))显示, 首圈库仑效率为 80.51%, 容量损失主要源于固体电解质界面(SEI)膜的形成及不可逆副反应^[34]。第二圈和第三圈的曲线重叠良好, 说明反应过程稳定。倍率性能测试结果(图 3(c, d), 图 S2(a~d))表明, $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 在不同电流密度下充放电, 比容量均优于所制备的其他材料, 在 $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下仍保持 $347.29 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且电流密度恢复后容量明显回升, 体现出优异的倍率性能。该性能得益于 Bi-Sb 合金的双金属共同作用、纳米颗粒缩短了 Na^+ 扩散路径, 以及碳层提供导电网络并缓解体积变化。与已报道 Bi 基、

Sb 基及 Bi-Sb 合金负极相比(图 3(e), 表 S1), $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 在倍率性能方面表现出一定的优势^[35-39]。如图 3(f)所示, $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 负极在 $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下循环 1500 圈后, 仍保持 $269.46 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 优于其他 Bi/Sb 比例的负极材料。此外, 与不同 Bi/Sb 比例的负极材料相比, $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 负极在不同循环圈数下的 GCD 曲线形状相近(图 S2(e~i)), 且平台稳定, 说明其结构稳定性较好。EIS 结果(图 S3, 表 S2)中, $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 电极的 Nyquist 曲线的半圆半径小于其他对比样品, 说明其具有更低的电荷转移阻抗和更快的界面反应动力学。低频区更陡的斜线也表明 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 的 Na^+ 扩散行为更有利, 有助于其在高电流密度下的循环中保持较高比容量。此外, 不同循环测试后的负极片 SEM 结果进一步表明随着循环进行, $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 负极逐渐稳定, 并在循环 100 圈后发生了较小体积膨胀(图 S4 和图 S5)。这说明引入适量 Bi 可改善导电性并缓解 Sb 基负极的体积效应, 从而提升长循环稳定性。

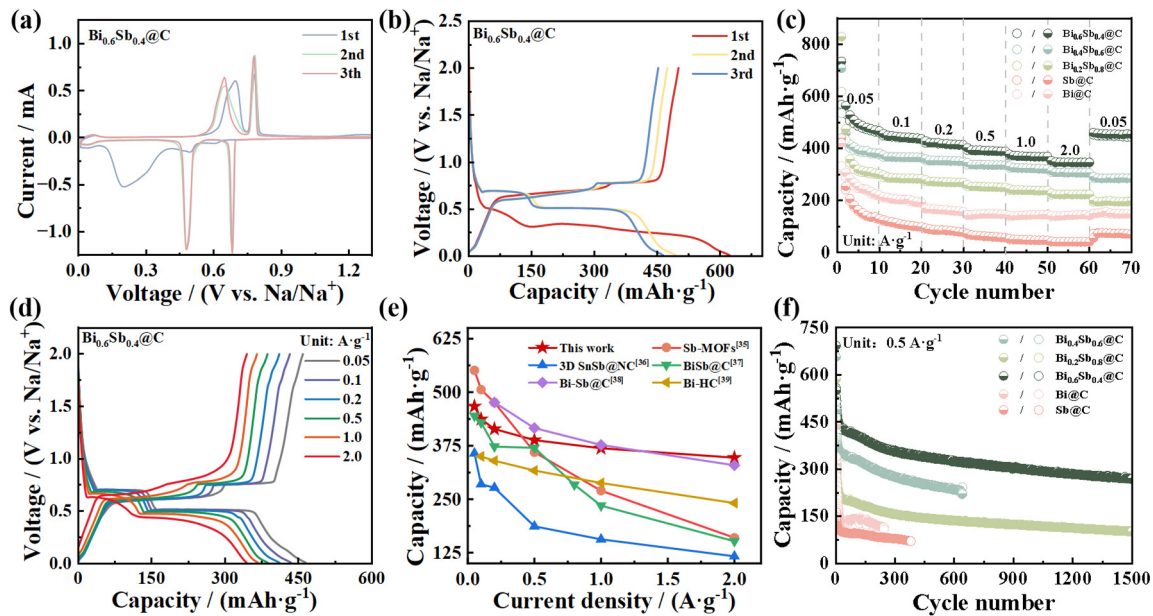


图 3 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 及不同 Bi/Sb 比例复合负极材料的电化学性能

Fig. 3 Electrochemical performance of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ and composite anode materials with different Bi/Sb ratios

(a) Initial three CV curves of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ at a scanning rate of $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) GCD curves of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ at $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (c) Rate performances of different anodes from 0.05 to $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (d) GCD profiles of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ at $0.05 - 2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; (e) Rate capability comparison with reported anode materials^[35-39]; (f) Long-term cycling performances of different anodes at $0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$; Colorful figures are available on website

2.3 储钠动力学分析

为了研究 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 优异电化学性能的原因, 对材料进行了储钠动力学性能分析(图 4)。不同扫描速率下的 CV 曲线(图 4(a))形状相似, 峰位偏移较小, 表明 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 具有良好的反应可逆性和快

速动力学。 $\lg i - \lg v$ 拟合结果(图 4(b))显示, CV 曲线的 O_1 、 O_2 、 O_3 、 R_1 、 R_2 和 R_3 峰的 b 值分别是 0.741、0.824、0.989、0.817、0.729、0.917, 说明电荷存储过程受到电容和扩散共同控制^[20,40]。相应地, 随着

扫描速率由 $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 增加至 $1.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 电容控制贡献率由 55% 逐步提高至 73% (图 4(c)), 表明该电极在较高扫描速率下快速电荷存储行为得到增强。首圈原位电化学阻抗谱(EIS)结果(图 4(d))表明, 首次嵌钠后脱钠过程中电极阻抗逐渐降低, 说明 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{@C}$ 负极被有效活化, 具有良好的反应动力学。通过 DRT 分析(图 4(e, f))进一步解析了界面离子转移与电荷转移动力学。P1 峰代表活性物质与集流体之间的物理接触电阻。P2 峰代表电荷转移电阻, 在初始循环中强度下降, 该行为与形成具有优异电子导电性的中间合金相有关。P3 峰代表与 SEI 膜形

成相关的电阻。随着充放电进行强度迅速下降, 表明 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{@C}$ 负极形成了稳定的 SEI 膜。同时, 循环后负极片的 XPS 结果(图 S6)进一步证明电极表面形成了一层富含 NaF 的 SEI 膜, 该界面膜有助于抑制副反应并稳定电极/电解液界面。GITT 结果(图 4(g))显示, Na^+ 扩散系数处于 $10^{-14}\sim 10^{-10} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 范围, 说明 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{@C}$ 具有较快的 Na^+ 传输能力。这主要归因于 Bi-Sb 合金纳米颗粒缩短了 Na^+ 扩散距离、双金属共同作用调控了反应动力学, 以及碳层提供导电网络抑制了体积膨胀并稳定了电极/电解液界面。

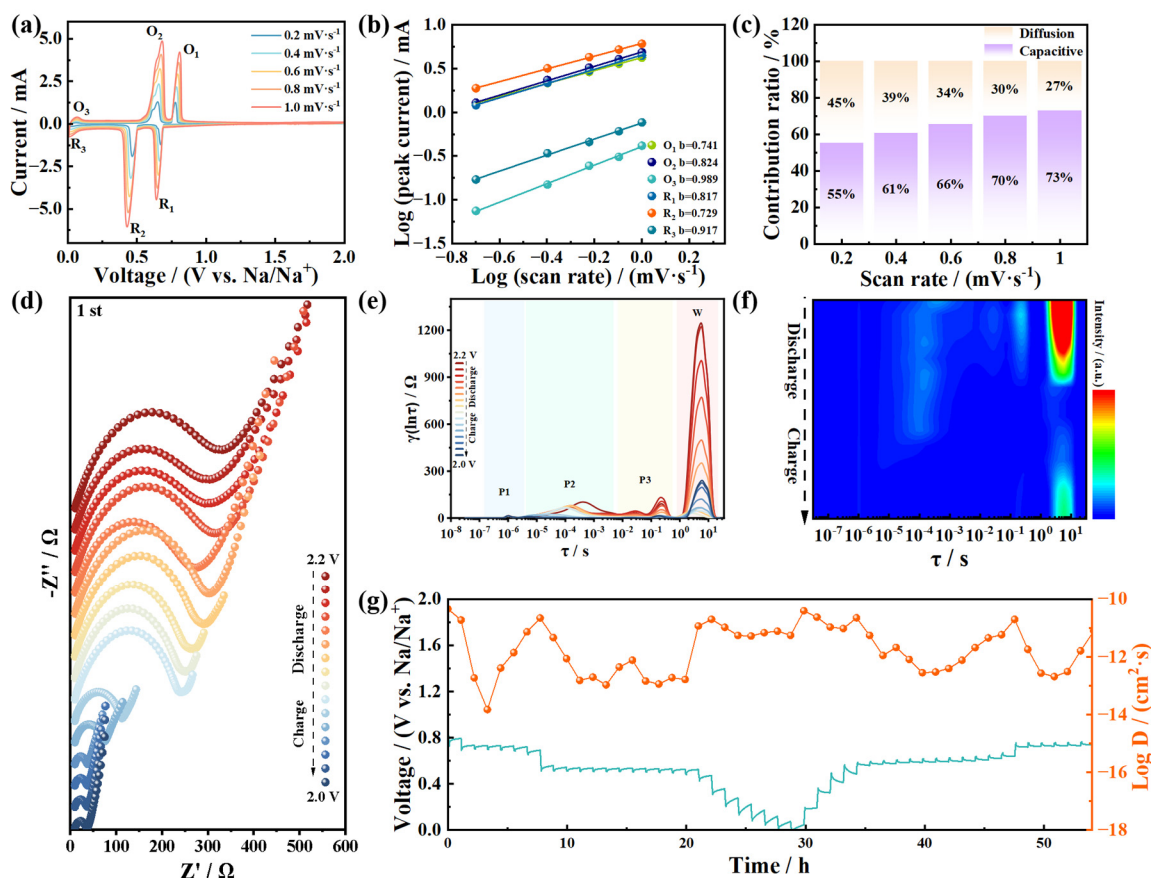


图 4 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{@C}$ 负极的储钠动力学及界面阻抗演化分析

Fig. 4 Na^+ storage kinetics and interfacial impedance evolution analysis of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{@C}$ anodes

(a) CV curves of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{@C}$ at $0.2\text{--}1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) Linear relationship between $\lg i$ and $\lg v$ for different redox peaks; (c) Capacity contribution of pseudocapacitance control and diffusion control of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{@C}$; (d) EIS spectra of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{@C}$ anode at during the initial discharge (2.2–0.1 V) and subsequent charge (0.1–2.0 V); (e) DRT spectra of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{@C}$ anode during the initial discharge (2.2–0.1 V) and subsequent charge (0.1–2.0 V); (f) Two-dimensional DRT contour plots of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{@C}$ anode during cycling; (g) GITT test of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{@C}$

3 结论

本研究采用 PVP 辅助溶胶凝胶法结合碳热还原工艺制备了氮掺杂碳包覆的 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{@C}$ 双金属复合负极材料。Bi-Sb 合金纳米颗粒有效缩短了 Na^+ 扩散距离, 并提供了高容量储钠活性位点, 外部富含缺陷的氮掺杂碳层改善了电子传输能力、缓冲了体

积膨胀并稳定电极界面。电化学测试结果表明, 合金化调控、纳米结构和碳包覆层的协同作用显著提升了储钠性能。 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{@C}$ 负极在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 1500 次后仍保持 $269.46 \text{ mAh g}^{-1}$ 的可逆比容量, 并在 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下保持 $347.29 \text{ mAh g}^{-1}$ 的比容量。动力学性能分析表明, $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{@C}$ 具有优异的 Na^+ 传输能力和可观的赝电容贡献, 从而赋予其优异的电化

学性能。这种双金属合金负极的设计策略,为构筑高性能合金化反应型钠离子电池负极材料提供了新

补充材料:

本文相关补充材料请登录 <https://doi.org/10.15541/jim20260258> 查阅。

参考文献:

- [1] ZHAI M X, YE J J, JIANG Y Q, *et al.* Biomass-derived carbon materials for vanadium redox flow battery: from structure to property. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, **651**: 902.
- [2] LI X, ZHAO L L, YU J Y, *et al.* Water splitting: from electrode to green energy system. *Nano-Micro Letters*, 2020, **12**: 131.
- [3] SU Q, HU C, LI S C, *et al.* Sodium-ion batteries at low temperature: storage mechanism and modification strategies. *Chinese Chemical Letters*, 2025, **36(12)**: 111267.
- [4] WU X F, LI Z J, FENG W C, *et al.* Insights into electrolyte-induced temporal and spatial evolution of an ultrafast-charging Bi-based anode for sodium-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2024, **66**: 103219.
- [5] LI S Q, WANG K, ZHANG G F, *et al.* Fast charging anode materials for lithium-ion batteries: current status and perspectives. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(23)**: 2200796.
- [6] GUO M Y, ZHANG H, HUANG Z, *et al.* Liquid template assisted activation for "egg puff"-like hard carbon toward high sodium storage performance. *Small*, 2023, **19(39)**: 2302583.
- [7] SONG K, LIU C, MI L, *et al.* Recent progress on the alloy - based anode for sodium - ion batteries and potassium - ion batteries. *Small*, 2021, **17(9)**: 1903194.
- [8] BAI J, JIA J H, WANG Y, *et al.* Ideal Bi-based hybrid anode material for ultrafast charging of sodium-ion batteries at extremely low temperatures. *Nano-Micro Letters*, 2025, **17**: 60.
- [9] LIU R Z, LI W X, YANG X J, *et al.* Bismuth nanoparticles confined in multi-walled carbon nanotubes toward enhanced sodium storage anodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **967**: 171660.
- [10] GOU Y Z, LIU N N, YU P, *et al.* Activating redox chemistry of quinones for high energy density aqueous sodium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147(6)**: 4993.
- [11] FANG H, JI H C, ZHAI J J, *et al.* Mitigating Jahn-Teller effect in layered cathode material via interstitial doping for high-performance sodium-ion batteries. *Small*, 2023, **19(35)**: 2301360.
- [12] WATANABE H, USUI H, DOMI Y, *et al.* Effect of composite formation with various metals on improving the anode performance of hematite for Na-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, **7(7)**: 2973.
- [13] PARK J, KIM M, CHOI M, *et al.* Sb/C composite embedded in SiOC buffer matrix via dispersion property control for novel anode material in sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2023, **568**: 232908.
- [14] HAN J S, LIU D M, LIU S Y, *et al.* A collaborative strategy for encapsulating Sb nanoparticles into porous carbon toward high and stable sodium storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **921**: 166054.
- [15] LIAO H, LIU H Z, GOU Q Y, *et al.* Advancement of Sb-based anodes for rechargeable lithium-ion and sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2025, **625**: 235739.
- [16] YOON J M, KIM D G, KIM D H, *et al.* Recent advances in Sb-based anodes for Li/Na/K-ion batteries and all-solid-state Li-ion batteries. *Energy Materials*, 2024, **4**: 400063.
- [17] WANG J F, LIN Y H, LV W, *et al.* Bismuth-antimony alloy nanoparticles embedded in 3D hierarchical porous carbon skeleton film for superior sodium storage. *Molecules*, 2023, **28(18)**: 6464.
- [18] YU Y W, LIU G X, CHEN R B, *et al.* Constructing robust solid electrolyte interphase by coating $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ on silicon anodes for high-performance lithium-ion batteries. *Science China Technological Sciences*, 2025, **68(11)**: 2120101.

的思路。

- [19] ZHANG J H, LIU G X, ZHAI P B, *et al.* Stabilizing the interface of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ and lithium electrodes via an interlayer strategy in solid-state batteries. *Chemical Communications*, 2025, **61(14)**: 2949.
- [20] LIU Y, LIU X, WANG X Y, *et al.* Synergistic bimetallic effects of BiSb anodes enable long-stable sodium storage. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35(6)**: 2415092.
- [21] WANG Z Y, DONG K Z, WANG D, *et al.* Monodisperse multicore-shell $\text{SnSb}@(\text{SnO}_2/\text{SbO}_3)_x/\text{C}$ nanoparticles space-confined in 3D porous carbon networks as high-performance anode for Li-ion and Na-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **371**: 356.
- [22] WANG Z Y, DUAN C Q, WANG D, *et al.* $\text{BiSb}@(\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SbO}_3)_x$ encapsulated in porous carbon as anode materials for sodium/potassium-ion batteries with a high pseudocapacitive contribution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **580**: 429.
- [23] QIU X L, CHEN R J, LUO K R, *et al.* A high-tap-density, particle-nested-bulk bismuth anode for fast-charging sodium-ion batteries. *Chinese Chemical Letters*, 2026, **37(4)**: 110792.
- [24] CHEN M G, HAN X Y, ZHENG X M, *et al.* Facile and scalable pulsed electrodeposition of bi-active Bi-Sb alloy for high performance sodium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2024, **478**: 143867.
- [25] WANG Y, YU R, LUO T, *et al.* Solid solution of Bi and Sb for robust lithium storage enabled by consecutive alloying reaction. *Small*, 2021, **17(38)**: 2102915.
- [26] GAO H, NIU J, ZHANG C, *et al.* A dealloying synthetic strategy for nanoporous bismuth-antimony anodes for sodium ion batteries. *ACS Nano*, 2018, **12(4)**: 3568.
- [27] CHEN A Q, GUO S G, LIU Y, *et al.* Antimony nanoparticles encapsulated in three-dimensional porous carbon frameworks for high-performance rechargeable batteries. *Rare Metals*, 2025, **44(5)**: 3026.
- [28] TANG Z, QIN Z, WANG C, *et al.* Constructing heterojunction interfaces of bismuth-antimony alloys with bimetallic sulfide for ultrafast sodium-ion storage. *Energy Storage Materials*, 2025, **83**: 104747.
- [29] WANG Z Z, WANG J, NI J F, *et al.* Structurally durable bimetallic alloy anodes enabled by compositional gradients. *Advanced Science*, 2022, **9(16)**: 2201209.
- [30] CAO K, WANG Y D, HU Y Y, *et al.* Tuning the composition and structure of Bi-Sb Alloy@C composites for superior potassium-ion storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, **17(21)**: 30853.
- [31] ZHANG F X, XIE J, LIU X H, *et al.* 2D lamellar structured $\text{Bi}_2\text{Sb}_{1-x}\text{@NC}$ toward cycle-stable lithium/sodium-ion storage with high-capacity. *Journal of Energy Storage*, 2025, **137**: 118512.
- [32] WANG X X, FENG B, HUANG L M, *et al.* Superior electrochemical performance of Sb-Bi alloy for sodium storage: understanding from alloying element effects and new cause of capacity attenuation. *Journal of Power Sources*, 2022, **520**: 230826.
- [33] XIONG P X, BAI P X, LI A, *et al.* Bismuth nanoparticle@carbon composite anodes for ultralong cycle life and high-rate sodium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2019, **31(48)**: 1904771.
- [34] XU K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chemical Reviews*, 2014, **114(23)**: 11503.
- [35] CHENG N, ZHAO J G, FAN L, *et al.* Sb-MOFs derived Sb nanoparticles@porous carbon for high performance potassium-ion batteries anode. *Chemical Communications*, 2019, **55(83)**: 12511.
- [36] WANG Z Y, DONG K Z, WANG D, *et al.* A nanosized SnSb alloy confined in N-doped 3D porous carbon coupled with ether-based electrolytes toward high-performance potassium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(23)**: 14309.
- [37] XIONG P X, WU J X, ZHOU M F, *et al.* Bismuth-antimony alloy nanoparticle@porous carbon nanosheet composite anode for high-performance potassium-ion batteries. *ACS Nano*, 2020, **14(1)**: 1018.
- [38] MA W S, YU B, TAN F Q, *et al.* Bismuth-antimony alloy embedded in carbon matrix for ultra-stable sodium storage. *Materials*, 2023, **16(6)**: 2189.
- [39] LIU L L, GUI L, HU R Q, *et al.* Bi-doped commercial hard carbon with enhanced slope capacity to deliver superior rate performance for sodium-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2025, **8(7)**: 4211.
- [40] ZHANG Z Y, GAO S W, MU Y, *et al.* BiSb Alloy in multichannel carbon fibers for high-rate and long-cycling sodium-ion battery. *Small*, 2026, **22(20)**: e14792.

补充材料

多尺度 Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C 负极的碳热还原法制备及其储钠性能

李清清¹, 叶诗滢¹, 孙化鹏², 霍延平¹, 许希军¹

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广州 510006; 2. 郴州职业技术学院, 郴州 423000)

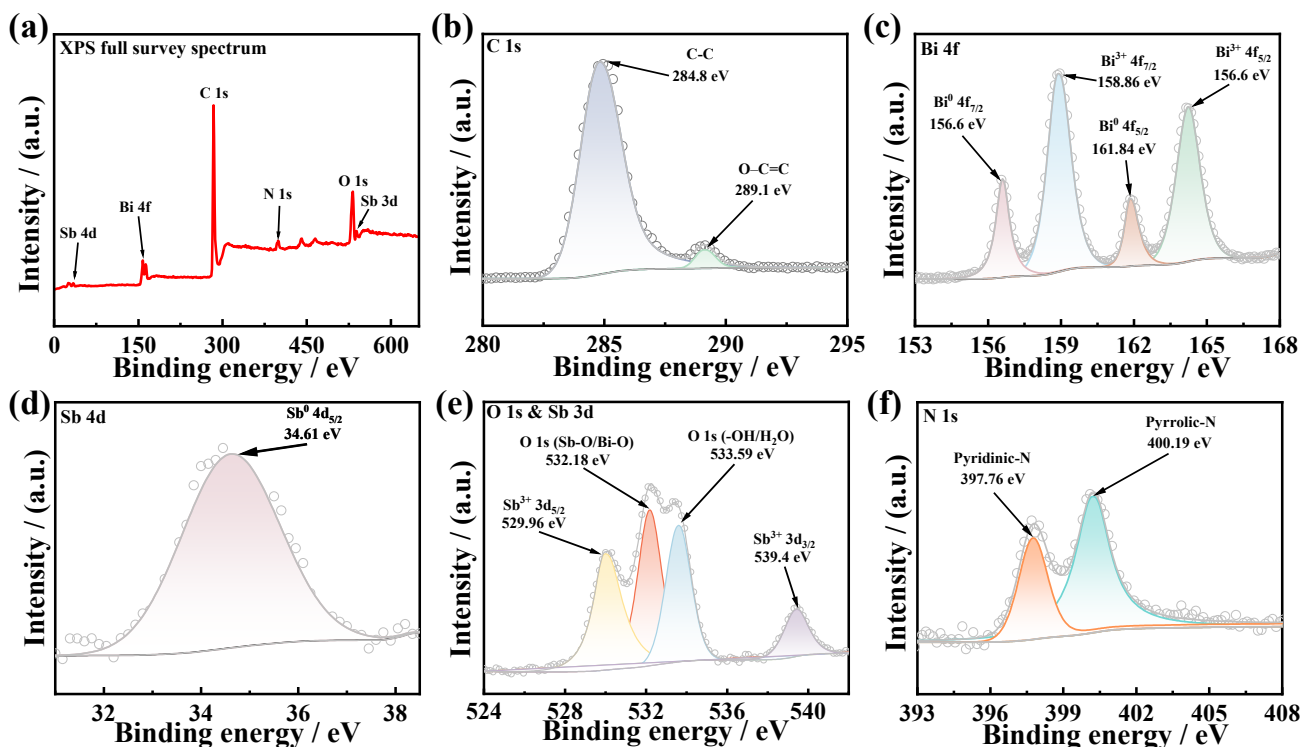


图 S1 Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C 的 XPS 表征

Fig. S1 XPS characterization of Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C

(a) XPS full survey spectrum; (b) high-resolution C1s spectrum; (c) high-resolution Bi4f spectrum;
(d) high-resolution Sb4d spectrum; (e) high-resolution O1s & Sb3d spectrum; (f) high-resolution N1s spectrum

收稿日期: 2026-06-15; 收到修改稿日期: 2026-08-09; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家自然科学基金

National Natural Science Foundation of China (52301266)

作者简介: 李清清(2002 -), 女, 硕士研究生. E-mail: liqingqing63@mails.gdut.edu.cn

LI Qingqing (2002 -), female, master candidate. E-mail: liqingqing63@mails.gdut.edu.cn

通信作者: 许希军, 副教授. E-mail: xuxijun2022@gdut.edu.cn

XU Xijun, associate professor. E-mail: xuxijun2022@gdut.edu.cn

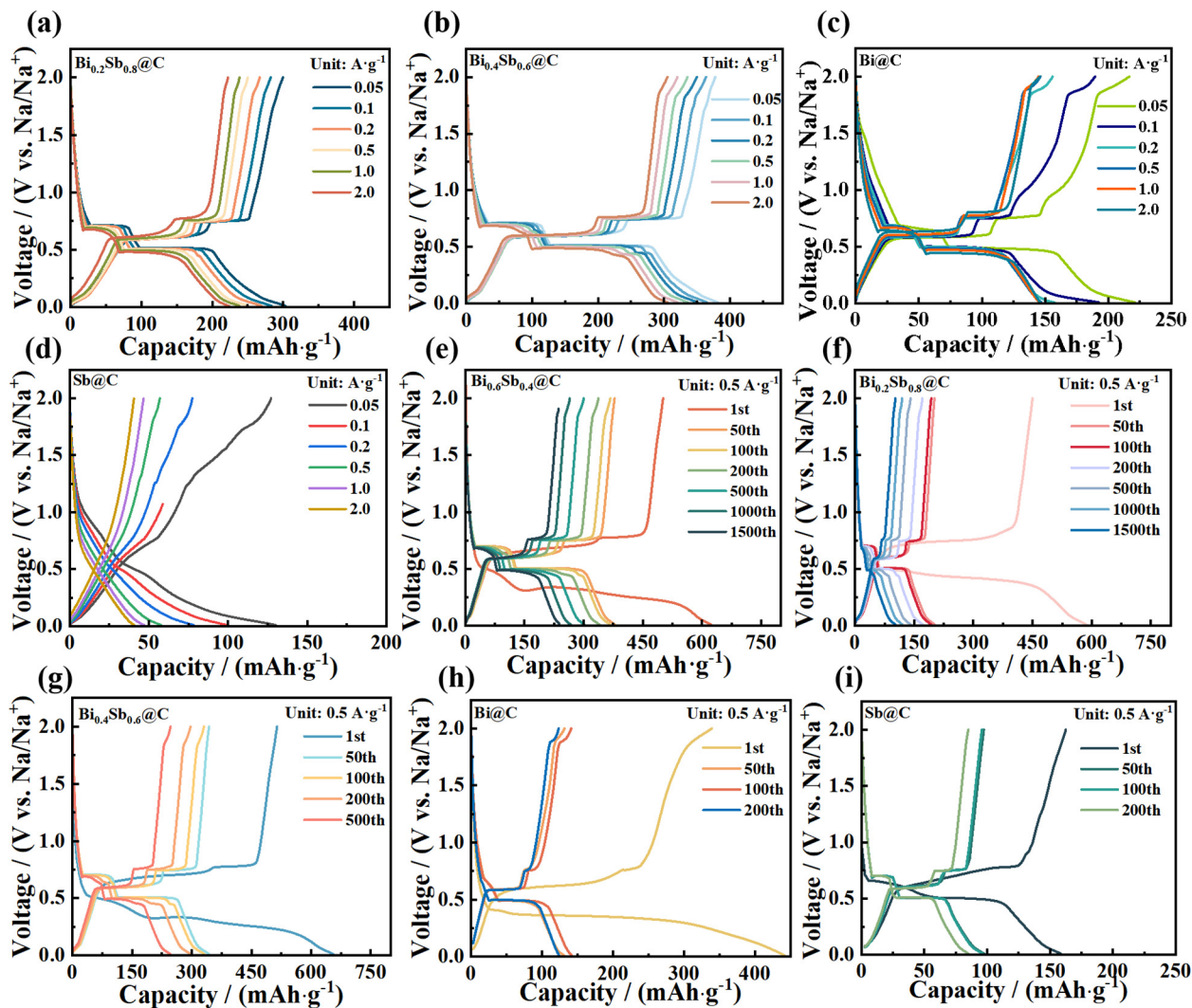


图 S2 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$, $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}@\text{C}$, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}@\text{C}$, $\text{Bi}@\text{C}$ 和 $\text{Sb}@\text{C}$ 负极的电化学性能

Fig. S2 Electrochemical performance of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$, $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}@\text{C}$, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}@\text{C}$, $\text{Bi}@\text{C}$ and $\text{Sb}@\text{C}$ anodes

(a) GCD profiles of $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}@\text{C}$ at $0.05\sim 2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; (b) GCD profiles of $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}@\text{C}$ at $0.05\sim 2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; (c) GCD profiles of $\text{Bi}@\text{C}$ at $0.05\sim 2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; (d) GCD profiles of $\text{Sb}@\text{C}$ at $0.05\sim 2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; (e) GCD profiles of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ at $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; (f) GCD profiles of $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}@\text{C}$ at $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; (g) GCD profiles of $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}@\text{C}$ at $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; (h) GCD profiles of $\text{Bi}@\text{C}$ at $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; (i) GCD profiles of $\text{Sb}@\text{C}$ at $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

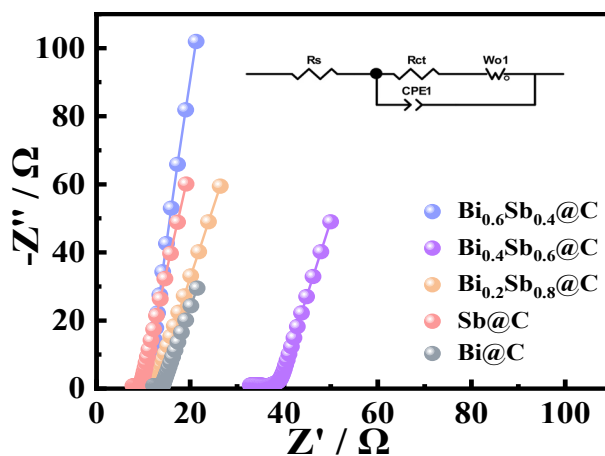


图 S3 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}@\text{C}$ 、 $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}@\text{C}$ 、 $\text{Sb}@\text{C}$ 和 $\text{Bi}@\text{C}$ 的 EIS 谱图

Fig. S3 EIS spectra of $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}@\text{C}$, $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}@\text{C}$ and $\text{Bi}@\text{C}$

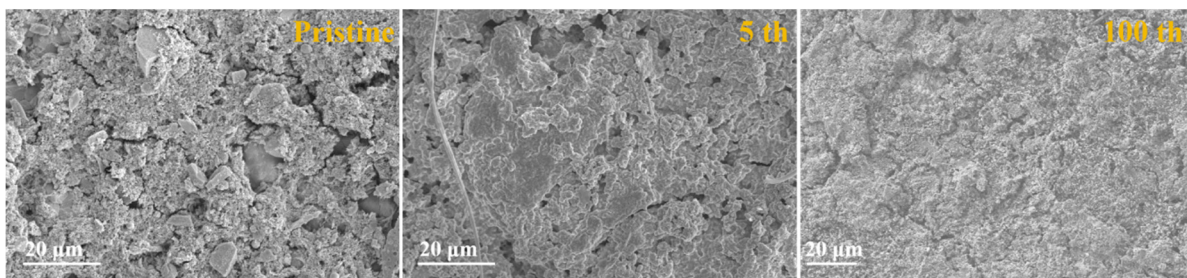


图 S4 不同的循环圈数后 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 负极的 SEM 照片

Fig. S4 Morphological evolution of the $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ electrode after different cycles

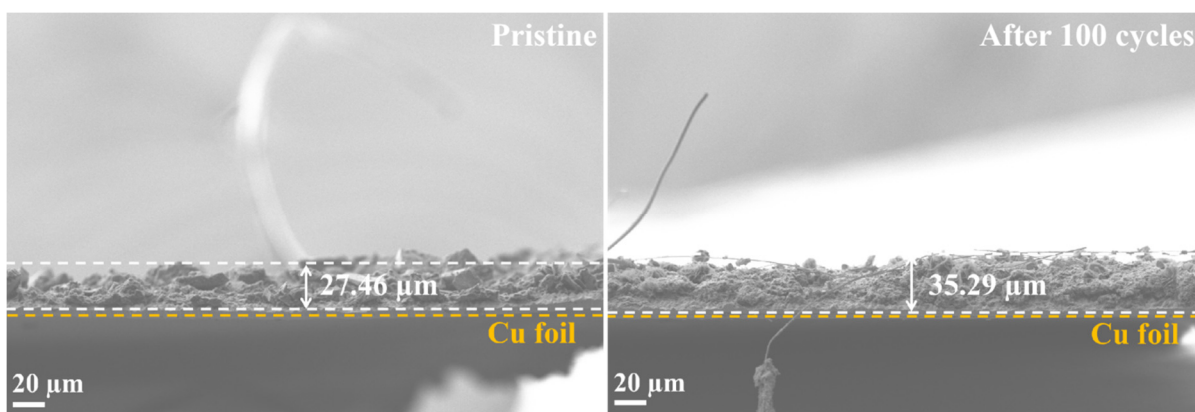


图 S5 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 循环前及循环 80 圈后的截面 SEM 照片

Fig. S5 Cross-sectional SEM images of the $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ electrode in the pristine state and after 100 cycles

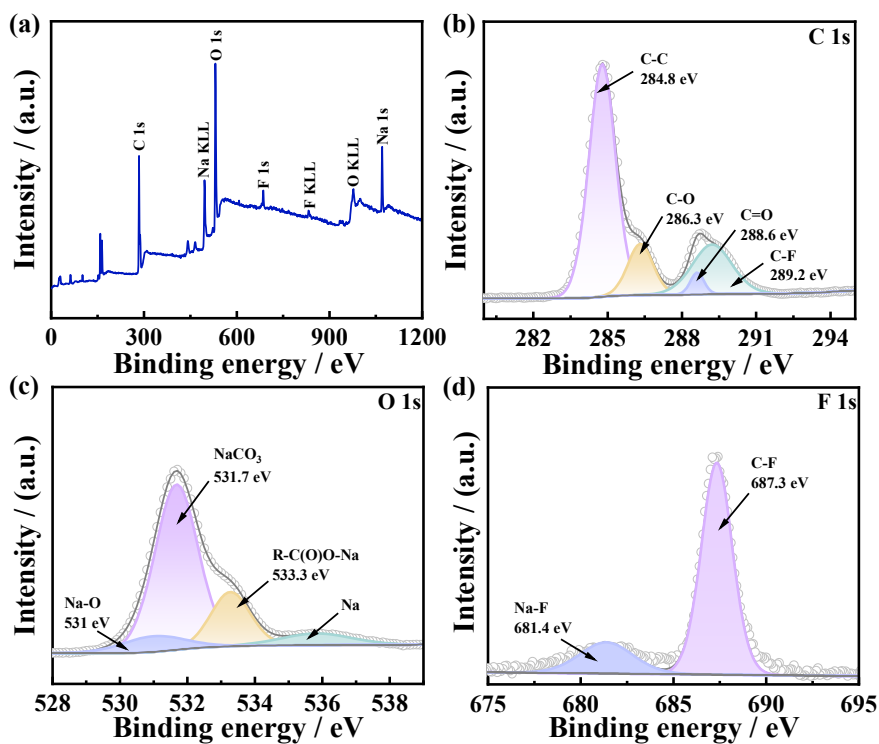


图 S6 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ 负极循环后极片的 XPS 表征

Fig. S6 XPS characterization of the $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}@\text{C}$ anode after cycling

- (a) XPS full survey spectrum; (b) high-resolution C 1s spectrum; (c) high-resolution O 1s spectrum; (d) high-resolution F 1s spectrum

表 S1 与已报道的负极材料倍率性能对比
Table S1 Rate capability comparison with reported anode materials.

Anode material	Current density (A·g ⁻¹)	Specific capacity (mAh·g ⁻¹)	Ref.
Bi _{0.6} Sb _{0.4} @C	2	347.29	This work
Sb-MOFs	2	160	[35]
3D SnSb@NC	2	116.6	[36]
BiSb@C	2	152	[37]
Bi-Sb@C	2	329.3	[38]
Bi-HC	2	241	[39]

表 S2 Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C、Bi_{0.4}Sb_{0.6}@C、Bi_{0.2}Sb_{0.8}@C、Sb@C 和 Bi@C 的 EIS 拟合结果
Table S2 EIS fitting results of Bi_{0.6}Sb_{0.4}@C, Bi_{0.4}Sb_{0.6}@C, Bi_{0.2}Sb_{0.8}@C, Sb@C and Bi@C

Sample	R _s /Ω	R _{CT} /Ω	W ₀₁ /Ω
Bi _{0.6} Sb _{0.4} @C	10.51	0.50187	1.11
Bi _{0.4} Sb _{0.6} @C	30.71	6.02	7.679
Bi _{0.2} Sb _{0.8} @C	7.436	2.405	7.173
Sb@C	5.027	4.212	0.47418
Bi@C	9.732	3.764	1.147