

三维多孔结构及与铟合金化协同提升 锑电极储钠性能

孙雨涵, 敬茂森, 赵宝雁, 鲍晓冰, 罗巧梅, 苟 蕾, 樊小勇

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710061)

摘要 锑因高达 $660 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的理论储钠容量, 被认为是钠离子电池的理想负极材料之一, 然而其在充放电循环过程中会发生巨大的体积变化, 导致活性材料粉化脱落, 限制了其实际应用. 为了解决此问题, 本文采用简单的电沉积方法, 在具有微米级孔的三维(3D)多孔铜集流体上构筑了 InSb 合金(3D Cu@InSb). 引入的 In 元素能够有效抑制 Sb 电极的团聚现象, 同时减少了副反应的发生, 提升了首次库仑效率; 三维多孔结构提供了较大的比表面积和丰富的活性位点, 不仅有助于增加储钠容量、提高离子扩散速率, 还能为体积膨胀提供缓冲空间, 进而增强材料的结构稳定性. 在 In 合金元素和三维多孔结构协同作用下, 3D Cu@InSb 展现出较高的首次库仑效率(80.7%)、良好的循环稳定性(在 10 A/g 电流密度下循环 400 次容量保持率为 97.6%)和倍率性能(在 20 A/g 电流密度下比容量为 $225.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$).

关键词 钠离子电池; 负极; 铟锑合金; 三维多孔铜; 电沉积

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250034

Sodium Storage Performance of Antimony Electrodes Synergistically Enhanced by Three-dimensional Porous Structure and Alloying with Indium

SUN Yuhan, JING Maosen, ZHAO Baoyan, BAO Xiaobing,

LUO Qiaomei, GOU Lei, FAN Xiaoyong*

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract Antimony (Sb) is considered as an ideal anode for sodium-ion batteries due to its high theoretical sodium storage capacity of $660 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. However, its commercial application is impeded by significant volume changes during charge-discharge cycling, which lead to the pulverization and shedding of the active materials. To address these issues, this study employed a simple electro-deposition method to fabricate an InSb alloy on a three-dimensional porous copper current collector with micrometer-sized pores (3D Cu@InSb). The introduced indium (In) element effectively suppresses the aggregation of Sb electrodes, the occurrence of irreversible reactions, and thus enhances the initial Coulombic efficiency. Meanwhile, the three-dimensional porous structure provides a large specific surface area and abundant active sites, which not only increase the sodium storage capacity and ion diffusion rate but also offer enough buffer space for volume expansion, thereby enhancing the structural stability of the material. Under the

收稿日期: 2025-02-04. 网络首发日期: 2025-04-15.

联系人简介: 樊小勇, 男, 博士, 教授, 主要从事锂/钠/锌离子电池关键电极材料和三维多孔集流体方面的研究. E-mail: xyfan@chd.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22179011)、西藏自治区重点研发项目(批准号: XZ202401ZY0104)和陕西省国资委项目(批准号: ZXZJ-2024-018)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 22179011), the Key Research and Development Projects in Tibet Autonomous Region, China(No. XZ202401ZY0104) and the Project of Shaanxi State-owned Assets Supervision and Administration Commission, China(No. ZXZJ-2024-018).

synergistic effect of the In element and the three-dimensional porous structure, the 3D Cu@InSb electrode exhibits a high initial Coulombic efficiency of 80.7%, good cycling stability (a capacity retention rate of 97.6% after 400 cycles at a current density of 10 A/g), and excellent rate performance (a specific capacity of 225.4 mA·h/g at a high current density of 20 A/g).

Keywords Sodium-ion battery; Anode; InSb alloy; Three-dimensional porous copper; Electrodeposition

钠离子电池(SIBs)具有与锂离子电池(LIBs)相似的电化学反应机制,且钠资源在地壳中的储量远高于锂资源,因此在大规模储能系统中展现出巨大的应用潜力^[1].目前,常用的钠离子电池负极材料包括碳材料、合金型材料和金属化合物等^[2-5].锑(Sb)作为一种合金型负极材料,因其较高的理论比容量(660 mA·h/g)和较低的工作电位(约0.5 V),被认为是理想的钠离子电池负极材料之一^[6].然而,Sb基负极的实际应用仍面临诸多挑战.首先,Sb在充放电过程中会发生巨大的体积膨胀,导致活性材料粉化脱落,与集流体失去电接触,最终储钠容量迅速衰减^[7].其次,因体积膨胀而新暴露的电极表面和电解液产生较多的副反应,在电极表面形成较厚的固体电解质界面(SEI)膜,阻断了电子和离子的传输通道^[8].这些因素共同导致了Sb电极的低初始库仑效率(ICE约为70%),且在循环过程中容量快速衰减.

为了解决Sb基负极材料在钠离子电池中面临的问题,研究主要集中在通过纳米化^[9]、碳包覆^[10]、电解液优化^[11]、与其它金属或非金属元素形成合金^[12]、氧化物^[13]、硫化物^[14]或复合物^[15]等方法来改善其电化学性能.其中,引入具有储钠活性的金属元素形成合金被认为是一种极具潜力的策略.合金化策略具有多方面的显著优势.首先,通过与其它金属元素形成合金,可以实现任意摩尔比的合金化,从而赋予材料组成和结构的高度可调控性,为优化材料性能提供了广阔的空间.其次,合金化能够有效优化工作电压和导电性,这对于提升电池的整体性能至关重要.此外,合金化还可以有效缓解电极材料在充放电过程中的体积膨胀问题,减少结构应力,从而显著提高电极的循环稳定性.最后,合金化能够充分发挥各组分之间的协同作用,进一步提升材料的电化学性能^[16].InSb合金因优异的电化学性能已被广泛研究,并应用于LIBs^[17,18]和镁离子电池(MIBs)^[19]中.Usui等^[20]将InSb合金与其它金属类似物(InSb, Sb₂Se₃, FeSb₂和LaSb)进行了比较,发现InSb合金展现出更高的ICE(77.6%)和更优的电化学性能.但在长循环过程中,因体积膨胀导致的容量衰减问题依然存在.Blondeau等^[21]发现InSb在与Mg的合金化反应中显示出In和Sb的协同效应,但简单的InSb合金仍然面临扩散动力学缓慢和高电流密度下容量有限的挑战.因此,抑制体积膨胀并提升离子和电子导电性是优化InSb合金性能的关键.

构建三维多孔导电框架被认为是解决上述问题的有效途径^[22-24].三维多孔结构具有丰富的孔隙和较大的比表面积,能够显著增加电极材料与电解液的接触面积,从而提高离子传输效率和电化学反应速率.此外,这种结构为电极材料在充放电过程中的体积变化提供了充足的自由空间,有效缓解了因体积膨胀导致的结构破坏.多孔结构中的孔道还可以作为离子传输的快速通道,显著降低离子扩散阻力,进一步提升电池的整体性能^[25-28].基于这些显著优势,人们开发了多种三维多孔结构(如Cu/Ni泡沫、多孔碳框架、聚合物主体等),以期进一步提高钠离子电池的电化学性能^[29-33].如Jing等^[34]采用化学氧化和化学蚀刻相结合的方法,构建了一种孔径可控的NP Cu@Sb,该电极可以稳定循环300次,且可逆容量高达602.4 mA·h/g.我们课题组^[35]曾使用由核壳Cu@Sb纳米线阵列组装的三维多孔铜集流体(3D Cu),在330 mA/g的电流密度下进行200次循环后,其作为SIB的阳极显示出561.1 mA·h/g的可逆比容量.

鉴于以上分析,本文通过简单的电沉积方法在具有微米级孔的三维多孔铜集流体上构筑了纳米级的InSb合金(3D Cu@InSb),表征了其结构和形貌及电化学性能,并研究了其储钠性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硫酸镍(NiSO₄·6H₂O)、五水合硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)、二水合柠檬酸三钠(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O)、氯化钯(PdCl₂)、一水合次亚磷酸钠(NaH₂PO₂·H₂O)、硼酸(H₃BO₃)、氢氧化钠(NaOH)、氢氧化

钾(KOH)、酒石酸($C_4H_6O_6$)、一水合柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)、四水合三氯化铟($InCl_3 \cdot 4H_2O$)、氯化铋($SbCl_3$)、铜箔(Cu)、铝箔(Al)、金属钠(Na)、盐酸(HCl)和乙醇(CH_3CH_2OH),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;磷酸钒钠(NVP)、碳纳米管(CNT)、聚偏氟乙烯(PVDF)和*N*-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;1.0 mol/L高氯酸钠($NaClO_4$)溶于碳酸丙烯酯(PC)(100%,体积分数)和5%(质量分数)氟代碳酸乙烯酯(FEC)溶液(NC-013),电池级,苏州多多化学科技有限公司;超纯水(电阻率18.2 $M\Omega \cdot cm$).

Versa STAT3型电化学工作站,美国阿美特克普林斯顿公司;LAND 2001A型电池测试仪,武汉巴特锐科技有限公司;CT-3008型全自动电池程控测试仪,深圳市新威尔电子有限公司;CHI660E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;S4800型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;AXS D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司.

1.2 实验过程

1.2.1 电极的制备 首先,采用化学镀方法制备了孔径为几微米的三维多孔铜(3D Cu)^[35].然后,以3D Cu为工作电极,镀铂钛网为对电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,在含有40 g/L $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, 40 g/L $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$, 4 g/L $InCl_3 \cdot 4H_2O$ 和5 g/L $SbCl_3$ 的镀液中,分别在-1.0, -1.2和-1.4 V的恒定沉积电位下进行300 s的恒电位沉积,形成3D Cu@InSb电极.

Cu@InSb电极的制备与3D Cu@InSb电极制备的条件相似,将铜箔作为工作电极.并通过适当延长电沉积时间,使其活性物质的质量与3D Cu@InSb电极相近,控制在约0.28 mg/cm^2 ,厚度控制在5 μm 左右.

Cu@Sb电极的制备是将电镀液中的 $InCl_3 \cdot 4H_2O$ 试剂除去,其它条件与Cu@InSb电极的制备条件相同.

1.2.2 电化学性能测试 采用CR2025型扣式电池对材料的电化学性能进行评估.半电池的组装使用Cu@Sb, Cu@InSb和3D Cu@InSb分别作为工作电极,金属钠作为对电极,玻璃纤维作为隔膜,1.0 mol/L $NaClO_4$ +PC+5%FEC作为电解液.全电池则使用3D Cu@InSb作为负极,使用磷酸钒钠(NVP)电极(将NVP, CNT和PVDF按质量比75:15:10和适当的NMP组成的浆料涂覆在铝箔上,然后在100 $^\circ C$ 下真空干燥12 h,制备NVP电极)作为正极进行组装.所有电池均在充满高纯氩气(O_2 和 H_2O 含量小于 0.1×10^{-6})的手套箱中组装.半电池在0.01~1.50 V的电压范围内进行循环和倍率测试,而在全电池循环之前,在使用Na电极的半电池中对3D Cu@InSb电极进行了5次预钠化,然后在2.0~3.5 V电压范围内进行测试.循环伏安(CV)测试在Versa STAT3型电化学工作站上进行,电压范围为0.01~1.50 V,扫描速率为0.1 mV/s.电化学阻抗谱(EIS)测试在CHI660E型电化学工作站上进行,频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz,幅度为5 mV.

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌与结构表征

如图1(A)所示,3D Cu具有相互贯通、孔径约为5 μm 的3D多孔结构.通过Image J软件对3D Cu和3D Cu@InSb的孔隙率进行了估算(孔隙率=孔隙面积/总面积),结果显示,3D Cu的孔隙率约为44.5%,而3D Cu@InSb的孔隙率约为35.0%,明显低于3D Cu的孔隙率.孔隙率的降低主要是由于InSb的沉积导致孔径减小.以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,以-1.0, -1.2和-1.4 V沉积电位在三维多孔铜内沉积InSb合金,其SEM照片及相应能量色散谱(EDS)元素分布如图1(B)~(D)所示.可见,InSb合金粒子均匀沉积于三维多孔铜的孔壁上,且随着沉积电位的降低(过电位增大),三维多孔铜的孔壁上的InSb合金颗粒逐渐增大,合金层逐渐增厚,逐渐堵塞孔结构.这一现象可能源于在较高过电位下,阴极附近发生了严重的浓差极化,导致镀层晶粒的生长速度过快^[36].EDS元素分布图显示,In和Sb元素均匀分布在三维多孔铜的孔壁上,且随着沉积过电位增大,Sb元素的含量逐渐增加,而In元素的含量相对减少[图2(A)].综合以上实验结果,最终选择了在-1.0 V电位下获得的3D Cu@InSb合金

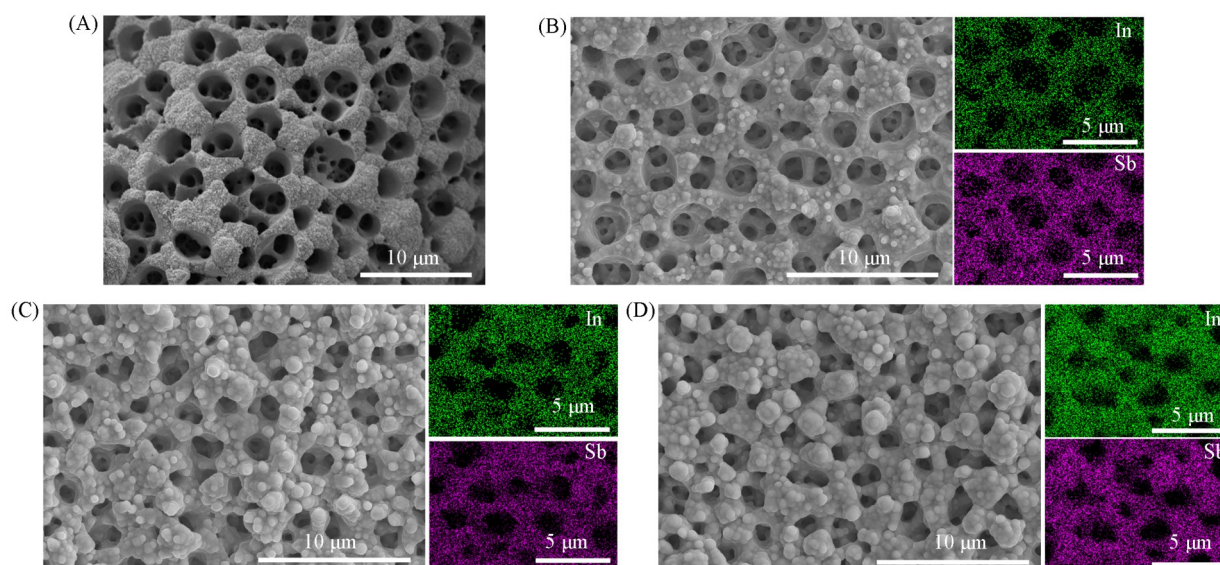


Fig. 1 SEM image of 3D Cu(A), SEM images and corresponding EDS elemental distribution maps of 3D Cu@InSb prepared at -1.0(B), -1.2(C) and -1.4 V(D)

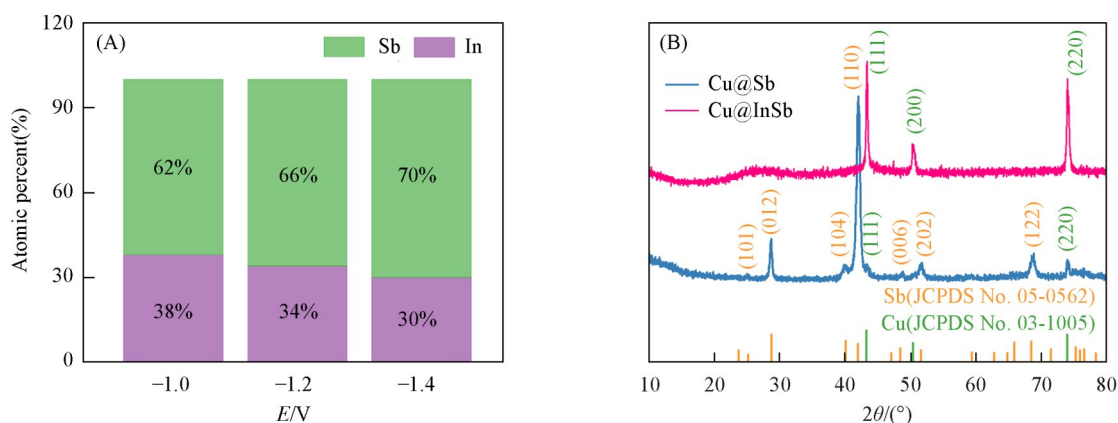


Fig. 2 Atomic percentage of each element in 3D Cu@InSb alloy at different deposition potentials(A) and XRD patterns of Sb and InSb alloy(B)

作为研究对象. 图 2(B)展示了 Sb 和 InSb 合金的 XRD 谱图. Cu@Sb 电极在 $2\theta=25.2^\circ$, 28.7° , 40.1° , 41.9° , 48.4° , 51.6° 和 68.5° 处的特征衍射峰, 分别对应于六方晶系 Sb(JCPDS No. 05-0562)的(101), (012), (104), (110), (006), (202)和(122)晶面. 此外, 在 $2\theta=43.2^\circ$, 50.3° 和 74.3° 处观察到来自于基底 Cu 的特征衍射峰, 分别对应于 Cu(JCPDS No. 03-1005)的(111), (200)和(220)晶面. 然而, 在 Cu@InSb 电极中除了 Cu 基底衍射峰外, 未观察到 In, Sb 和 InSb 的特征衍射峰, 只在 $2\theta=18^\circ\sim 32^\circ$ 范围内观察到了一个宽而低的“馒头”峰, 这一特征峰的存在表明, 电沉积得到的 InSb 合金层具有较低的结晶度, 呈现出近非晶结构特征, 该特征有利于缓解脱/嵌钠过程中由于晶格变化造成的应力和容量衰减^[37].

2.2 样品的电化学性能

为了研究 Cu@Sb, Cu@InSb 和 3D Cu@InSb 电极的脱/嵌钠行为, 对其进行了循环伏安(CV)测试, 电压窗口为 0~1.5 V, 扫描速率为 0.1 mV/s. 由图 3(A)可见, Cu@Sb 电极在首次阴极扫描过程中, 在 0.38 和 0.13 V 处出现了两个较宽的峰, 分别对应于钠离子插入 Sb 中形成 Na_xSb ($x\leq 3$), 再进一步转变为 Na_3Sb 的过程^[38]. 在随后的循环中, 还原峰由两个转变为 3 个, 反映了 Sb 和 Na 逐步合金化的过程: 无定形的 Na_xSb ($x\leq 3$) 首先被还原为立方-六方相 Na_3Sb 的混合物, 进而转变为六方相 Na_3Sb ^[39]. 由图 3(B)可见, Cu@InSb 电极在首次阴极扫描中, 位于 0.64 V 处的峰与 InSb 的钠化反应相关, 对应于

形成 Na_xSb ; 第二个位于 0.36 V 处的峰归因于钠化过程中 NaIn 的形成 ($\text{In} + \text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NaIn}$)^[40]. 在随后的阳极扫描中, 分别位于 0.74 和 0.47 V 处的峰分别对应于 Na_xSb ($x \leq 3$) 和 NaIn 的脱钠反应. 从后续的扫描开始, CV 曲线显著重叠, 这表明 InSb 合金电极具有良好的结构稳定性和较高的可逆性. 3D Cu@InSb 电极在首次阴极扫描过程中, 由于三维多孔结构显著提升了离子传输速率, 仅在 0.31 V 处出现一个强峰 [图 3(C)], 归因于 InSb 与 Na 的钠化过程 [$\text{InSb} + (x+y)\text{Na}^+ + (x+y)\text{e}^- \rightarrow \text{Na}_x\text{Sb} + \text{Na}_y\text{In}$ ($x \leq 3$, 且 $y \geq 1$)]^[41]. 在阳极扫描中, 分别在 0.63 和 0.89 V 处出现两个宽峰, 对应于可逆的脱钠过程. 在第二次阴极扫描中, 由于循环过程中 InSb 发生了结构重组, 又在 0.64 和 0.31 V 处出现双峰, 分别对应于 Na_xSb ($x \leq 3$) 和 Na_yIn ($y \geq 1$) 的形成.

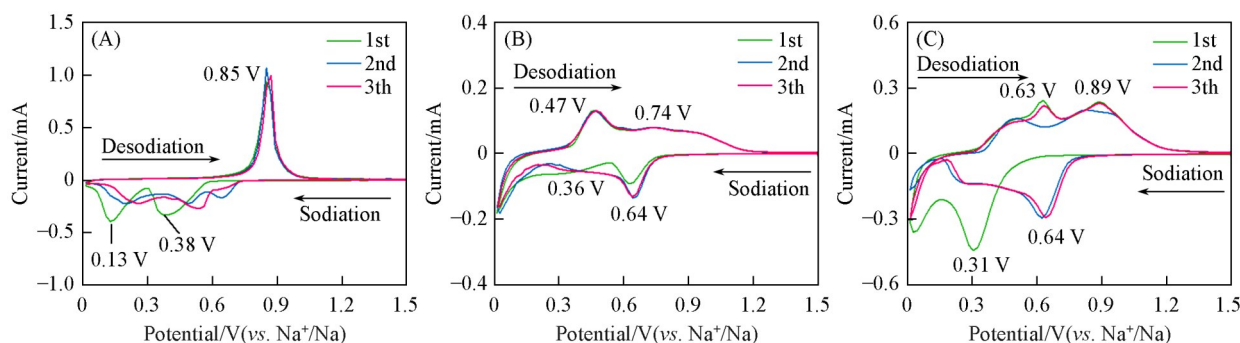


Fig. 3 CV curves of Cu@Sb (A), Cu@InSb (B) and 3D Cu@InSb (C) at a scanning rate of 0.1 mV/s

3D Cu@InSb 电极显示与 Cu@InSb 相似的氧化还原峰 [图 2(C)], 但其积分面积有所增大. 这可能是由于多孔结构显著增大了电极材料的比表面积, 提供了更多的活性位点, 增强了电化学反应的活性^[42].

分别测试了 Cu@Sb , Cu@InSb 和 3D Cu@InSb 电极材料在不同扫描速率下的 CV 曲线. 如图 4(A) 所示, Cu@Sb 电极的 CV 曲线中氧化峰的电流值明显高于还原峰, 表明该反应的可逆性较差. 可能是由于发生了一些不可逆的反应. 相比之下, Cu@InSb [图 4(B)] 和 3D Cu@InSb 电极 [图 4(C)] 的 CV 曲线则呈现出较好的上下对称性. 进一步根据公式 $I = av^b$ 分析峰值电流 (I) 与扫描速率 (v) 的关系 [图 4(D)~(F)],

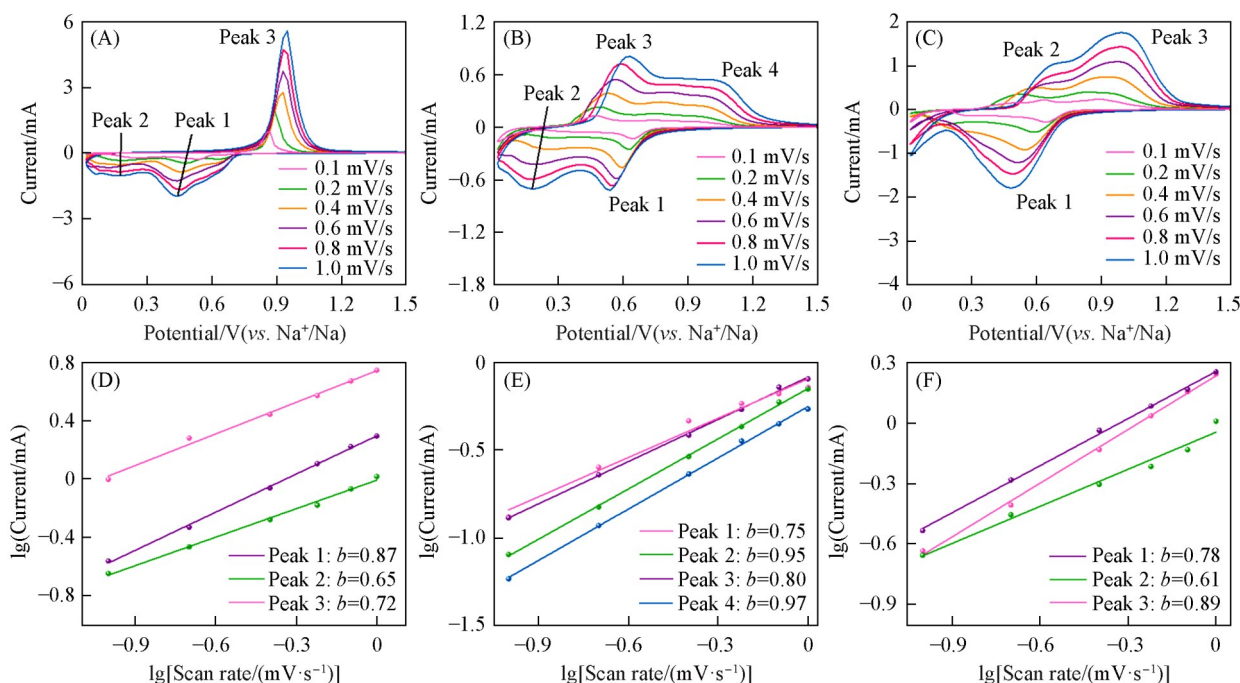


Fig. 4 CV curves of Cu@Sb (A), Cu@InSb (B) and 3D Cu@InSb (C) under the conditions from 0.1 mV/s to 1.0 mV/s and corresponding fitting of the b -values(D-F)

其中, b 值接近 0.5 时表明为扩散控制过程, 接近 1 时则指示为电容控制过程^[43]. 结果显示, 在引入 In 元素和三维多孔结构后, b 值增大, 接近于 1, 这一趋势表明 Cu@InSb 和 3D Cu@InSb 电极主要受电容控制. 电容控制的 3D Cu@Bi 电极能够迅速吸附和释放 Na^+ , 有利于提升电极的高倍率性能^[44].

为了探究 In 合金元素的引入以及三维多孔结构对 Sb 电极储钠性能的影响, 对 Cu@Sb, Cu@InSb 和 3D Cu@InSb 电极进行了恒流充放电测试. 首先, Cu@Sb 电极在首次放电时可以观察到一个位于 0.45 V 处的长电压平台和一个位于 0.22 V 处的短电压平台[图 5(A)], 归因于 Sb 首先转化为非晶态 Na_xSb , 随后转化为立方-六方相 Na_3Sb 的混合物, 最终形成六方相 Na_3Sb ^[45]. 其首次放电比容量为 $698.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 但在随后的循环中容量迅速衰减. 这种快速衰减是由于 Sb 在充放电过程中的体积膨胀过大导致的活性材料粉化脱落^[46]. 相比之下, Cu@InSb 电极的首次放电比容量为 $515.9 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ [图 5(B)]. 尽管其比容量较 Cu@Sb 电极有所降低, 但电极的容量衰减得到了一定程度的控制, 可归因于 In 元素的引入有效缓解了 Sb 的部分应力, 减小了体积膨胀, 进而有助于维持电极结构的稳定性. 从图 5(C) 可见, 3D Cu@InSb 电极的首次放电比容量提升至 $665.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 相较于二维 Cu@InSb 电极表现出明显的提升. 并且该电极的极化减小, 容量衰减速率显著放缓, 循环 200 次仍旧稳定. 这种性能提升主要得益于其特殊的三维多孔结构. 三维多孔结构不仅增大了比表面积, 提供了丰富的反应活性位点, 还为 Sb 材料的体积变化提供了充足的缓冲空间, 有效缓解了体积膨胀的问题, 同时防止了电极的粉化和活性物质的脱落, 进一步提升了电极的储钠容量和循环稳定性.

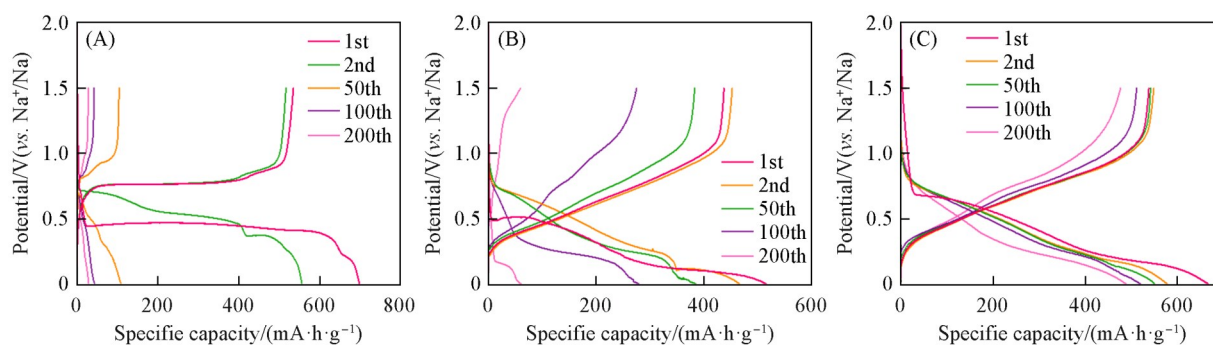


Fig. 5 Charge-discharge curves of Cu@Sb(A), Cu@InSb(B) and 3D Cu@InSb(C) at 0.3 A/g

The charging and discharging symbols are solid and hollow, respectively.

如图 6(A) 所示, Cu@Sb, Cu@InSb 和 3D Cu@InSb 电极在 0.3 A/g 电流密度下的长循环性能表现出显著差异, 其 ICE 分别为 76.7%, 84.7% 和 80.7%. 这说明, In 的引入减少了因电解液分解导致的不可逆容量损失^[20], 提高了 ICE. 相比之下, 多孔结构的高比表面积虽然为离子扩散提供了更多通道, 但也增加了电极材料与电解液的接触面积, 导致电极表面更易发生不可逆的副反应, 略降低了 ICE^[11]. 经过 300 次循环后, 3D Cu@InSb 电极仍能释放出 $356.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量, 容量保持率为 66.2%, 展现出优异的循环稳定性. 如图 6(B) 所示, 即使在 10 A/g 高电流密度下, 该电极循环 400 次后仍能

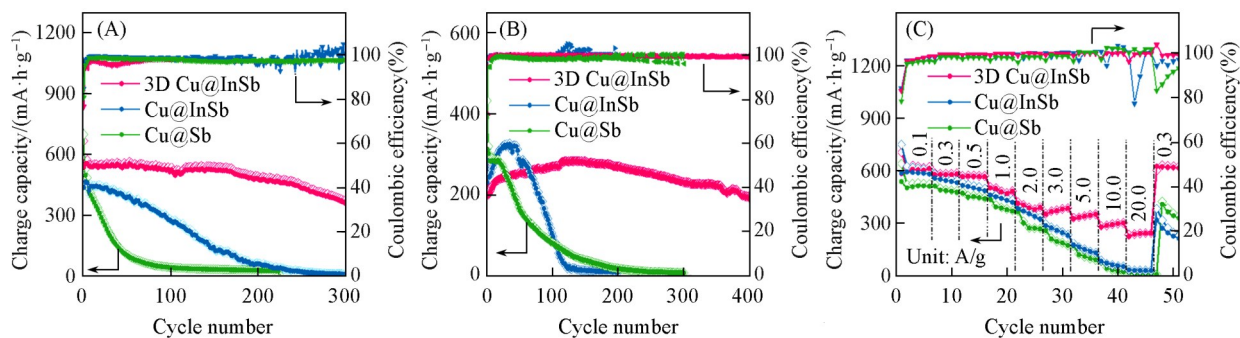


Fig. 6 Long cycle performance at 0.3 A/g(A) and 10.0 A/g(B), rate performance at different current densities(C) of Cu@Sb, Cu@InSb and 3D Cu@InSb

释放出 $190.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量, 容量保持率为 97.6% (相对于首次充电比容量 $195.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)。这表明, 三维多孔结构可以有效缓冲 Sb 的体积变化, 从而显著提升电极的循环稳定性。图 6(C) 展示了 3 种电极在不同电流密度下的循环曲线, 可见, 随着电流密度的增大, Cu@Sb 电极的容量迅速衰减, Cu@InSb 电极的容量衰减情况较 Cu@Sb 电极有所改善。相比之下, 3D Cu@InSb 电极由于引入了三维多孔结构, 倍率性能得到了显著提升, 即使在高达 20 A/g 的电流密度下, 3D Cu@InSb 电极仍能释放出 $225.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的比容量, 容量保持率为 37.9% , 远高于 Cu@InSb (1.9%) 和 Cu@Sb (0.28%)。这些结果表明, In 元素的引入缓解了 Sb 在充放电过程中材料内部的部分应力; 三维多孔结构不仅提供了更大的比表面积和更多的活性位点, 从而增加了储钠容量和反应速率, 还为体积变化提供了缓冲空间, 进而提高了结构稳定性。

2.3 失效现象

为了揭示 In 元素和三维多孔结构对 Sb 电极循环过程中形貌的影响, 对循环不同次数的电极进行了 SEM 表征。由图 7(A) 可见, 循环前, InSb 颗粒均匀分布于 3D Cu 的孔壁上。经过 100 次循环后, InSb 颗粒的表面由于钠离子的嵌入和脱出而形成类似于纳米花状的表面粗糙颗粒 [图 7(B)]。颗粒间有明显的缝隙, 且没有团聚现象的发生, 说明 In 的引入可以有效减小 Sb 的内部应力并阻止颗粒团聚。经过 200 次循环后 [图 7(C)], 电极表面变得更加粗糙, 仍保留有许多高比表面积的孔洞和孔隙, 活性物质与集流体之间始终保持良好的接触。相比之下, Cu@Sb 电极中的 Sb 颗粒呈现出紧密堆积的状态 [图 7(D)]。经过 100 次循环后, Sb 颗粒发生了明显的团聚 [图 7(E)], 出现严重的体积膨胀、开裂和脱落现象。这可能是由于在循环过程中, Sb 的体积膨胀导致颗粒之间的应力增加, 较大的应力会使颗粒相互靠近并发生团聚^[47]。200 次循环后, 体积膨胀进一步加剧 [图 7(F)]。由断面的 SEM 照片可见, 部分 Sb 颗粒已经与集流体分离, 说明电极的结构完整性遭到严重破坏 [图 7(G)], 最终导致电化学性能的恶化。这些 SEM 结果表明, In 元素的引入能够有效防止 Sb 颗粒的团聚, 而三维结构的设计对于提高 Sb 电

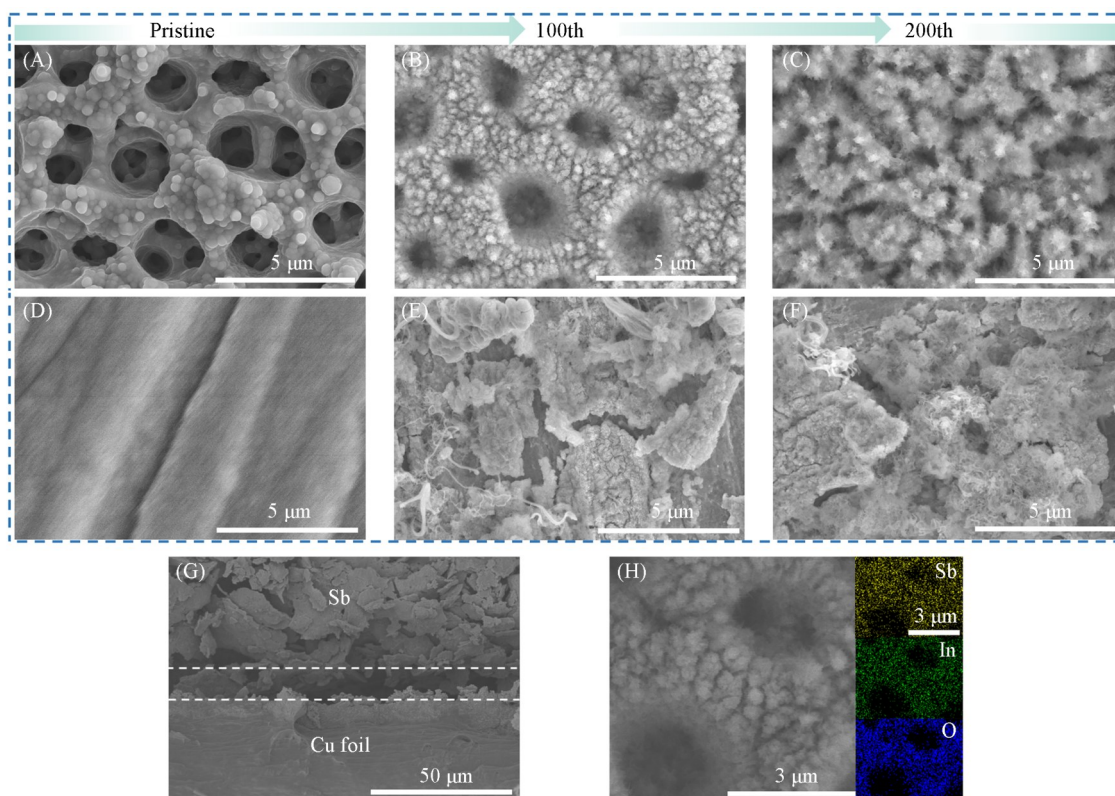


Fig. 7 SEM images of 3D Cu@InSb before cyclin(A), after 100(B) and 200 cycles(C), Cu@Sb before cycling(D), after 100(E) and 200 cycles(F), cross-sectional SEM image of the Cu@Sb electrode after 100 cycles(G), SEM and EDS images of the 3D Cu@InSb after 100 cycles at a current density of 5 A/g (H)

极在循环过程中的结构稳定性起到了至关重要的作用。

为了进一步观察 3D Cu@InSb 电极在循环 100 次后的元素组成和分布情况, 对其进行了 EDS 表征. 如图 7(H) 所示, In 元素和 Sb 元素仍然均匀地分布在多孔铜集流体的骨架上. 均匀分布的元素可以有效地分散应力, 减少材料的机械损伤^[48]. 能谱图中出现的氧元素可能是由于待测电极片在空气中暴露而发生了氧化.

此外, 还对 Cu@Sb, Cu@InSb 和 3D Cu@InSb 3 种电极在不同循环次数后的电化学阻抗谱进行了测试. 在 EIS 谱图中, 高频区域的半圆通常与电荷转移阻抗相关, 而低频区域的直线则与离子扩散过程相关. 从图 8 可看出, 循环 100 次后, Cu@InSb 电极的电荷传递阻抗最大. 相比之下, 3D Cu@InSb 电极在高频区域的半圆半径较小. 经过 200 次循环后, Cu@InSb 和 3D Cu@InSb 电极的电荷传递阻抗均有所增加, 但 3D Cu@InSb 电极展现出更低的电荷传递阻抗和更大的斜率. 这一结果表明, 三维结构不仅有利于减少电荷转移阻抗, 而且还能加快离子在电极中的扩散速率, 从而进一步提升电极的电化学性能.

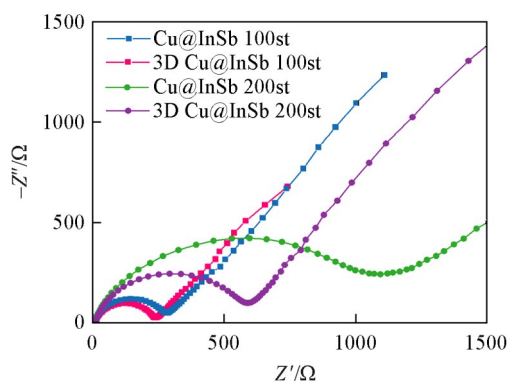


Fig. 8 Electrochemical impedance spectra(EIS) of Cu@Sb and 3D Cu@InSb electrodes after 100 and 200 cycles

2.4 全电池性能

为了全面评估 3D Cu@InSb 作为负极材料在实际应用中的性能, 将其与 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) 正极材料组装成钠离子全电池, 负极材料相对于正极材料的容量比例(N/P)为 1.37, 并以负极材料的质量为基准进行性能测试. 图 9(A) 展示 NVP//3D Cu@InSb 全电池在 500 mA/g 电流密度下的首次放电比容

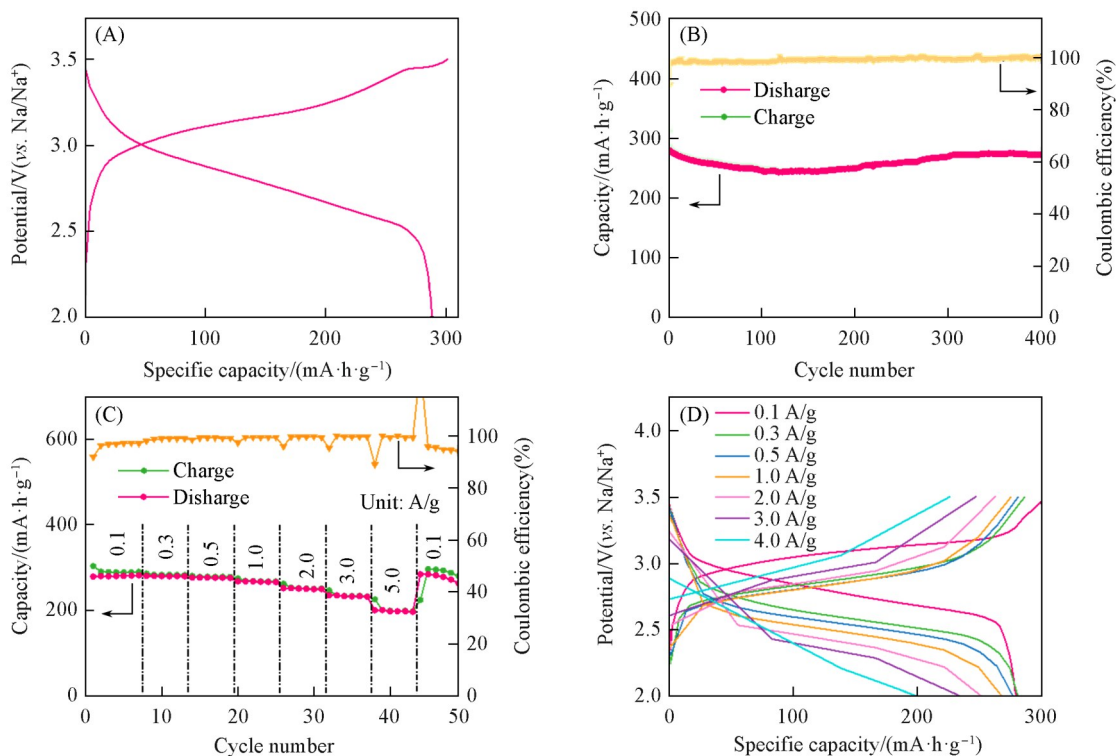


Fig. 9 First charge-discharge curves(A) and cycling performance curves(B) of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ //3D Cu@InSb at 500 mA/g, cycling curves at different current densities(C) and corresponding charge-discharge curves(D) of the full cell using 3D Cu@InSb as the anode

量为 288.9 mA·h/g, 稳定地循环 400 次后, 放电容量仍可保持在 272.6 mA·h/g[图 9(B)], 容量保持率为 94.4%, 显示出良好的循环稳定性. 此外, 该全电池还显示出良好的倍率性能, 在 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 和 5.0 A/g 不同电流密度下, 分别显示 279.5, 281.2, 277.3, 268.5, 252.5, 235.8 和 201.4 mA·h/g 的可逆比容量[图 9(C)]. 即使在 5 A/g 电流密度下, 仍然具有 72.1% 的容量保持率. 图 9(D)展示了不同电流密度下的充放电曲线, 进一步证实了全电池在各种电流密度下都具有良好的稳定性和可逆性.

3 结 论

通过简单的电沉积法构筑了一种具有三维多孔结构的 3D Cu@InSb 电极. 引入 In 元素有效抑制了 Sb 电极的团聚现象, 同时减小了电极和电解液接触发生的副反应, 提升了 ICE; 三维多孔结构的设计提供了较大的比表面积和丰富的活性位点, 这不仅有助于增加储钠容量和离子扩散速率, 还能为体积变化提供缓冲空间, 进而增强材料的结构稳定性. 在 In 元素和三维多孔结构的协同作用下, 电极展现出了卓越的电化学性能. 首次库仑效率达到 80.7%, 在 10 A/g 的电流密度下循环 400 次后达到 97.6% 的容量保持率, 即使在 20 A/g 的高电流密度下仍能释放出 225.4 mA·h/g 的比容量. 研究结果为 Sb 基负极材料在高性能 SIBs 系统中的应用提供了有效途径.

参 考 文 献

- [1] Rehman A. U., Saleem S., Ali S., Abbas S. M., Choi M., Choi W., *Energy Mater.*, **2024**, 4(6), 2—64
- [2] Mamoor M., Li Y., Wang L., Jing Z. X., Wang B., Qu G. M., Kong L. T., Li Y. Y., Guo Z. P., Xu L. Q., *Green Energy Resour.*, **2023**, 1(3), 100033
- [3] Zhang L. L., Dong H. H., He X. X., Li L., Li L., Wu X. Q., Chou S. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(1), 20220620(张玲玲, 董欢欢, 何祥喜, 李丽, 李林, 吴星樵, 俞术雷. 高等学校化学学报, **2023**, 44(1), 20220620)
- [4] Yang C. Y., Yang C. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(5), 20220728(杨翠云, 杨成浩. 高等学校化学学报, **2023**, 44(5), 20220728)
- [5] Bai Y., Feng R., Yan T., Liu Y., Cui L., Wang K., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, 39(6), 1100—1105
- [6] Yang Z., Kang Q. L., Rui W., Yan L. J., Meng X. H., Ma T. L., *Rare Met.*, **2024**, 43(10), 4777—4806
- [7] Liao H., Liu H. Z., Gou Q. Y., Zeng R. L., Zhao D., Yuan X. P., Chen F. Y., Xie G., Hou Y. Q., *J. Power Sources*, **2025**, 625, 235739
- [8] Xu Z., Lu X. X., Li L. Y., Shen K. F., Liu X., Xia Y., Cai Y. R., Wang X. S., *J. Electroanal. Chem.*, **2024**, 961, 118252
- [9] Nguyen A. G., Le H. T. T., Verma R., Vu D. L., Park C. J., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 429, 132359
- [10] Yang K., Tang J., Liu Y., Kong M., Zhou B., Shang Y., Zhang W. H., *ACS Nano*, **2020**, 14(5), 5728—5737
- [11] He H., Sun D., Tang Y. G., Wang H. Y., Shao M. H., *Energy Storage Mater.*, **2019**, 23, 233—251
- [12] Orzech Marcin W., Mazzali F., McGettrick J. D., Pleydell-Pearce C., Watson T. M., Voice W., Jarvis D., Margadonna S., *J. Mater. Chem.*, **2017**, 5(44), 23198—23208
- [13] Kong M., Liu Y., Zhou B., Yang K., Tang J., Zhang P., Zhang W. H., *Small*, **2020**, 16(43), 2001976
- [14] Yao S. S., Cui J., Deng Y., Chong W. G., Wu J. X., Ihsan Ul Haq M., Mai Y. W., Kim J. K., *Energy Storage Mater.*, **2019**, 20, 36—45
- [15] Zhao N., Qin J., Chu L. J., Wang L. Z., Xu D., Wang X. J., Yang H. J., Zhang J. J., Li X. F., *Nano Energy*, **2020**, 78, 105345
- [16] Yao Y., Zong R. Q., Cai J. L., *Energy Storage Sci. Technol.*, **2024**, 13(8), 2649—2664(姚远, 宗若奇, 盖建丽. 储能科学与技术, **2024**, 13(8), 2649—2664)
- [17] Li W. Y., Liu T. T., Zhang J. D., Peng N., Zheng R. T., Yu H. X., Bai Y., Cui Y. H., Shu J., *Sustainable Energy Fuels*, **2019**, 3(10), 2668—2674
- [18] Wang S., Liu C. Z., Zhao M. Q., Song R., Lu Y., Gou L., Gong F., Fan X. Y., Li D. L., *J. Power Sources*, **2024**, 614, 234960
- [19] Peng X. H., Yuan Y., Gu D. C., Zheng X. W., Li D. J., Wu L., Huang G. S., Wang J. F., Pan F. S., *Small*, **2024**, 20(38), 2400967
- [20] Usui H., Domi Y., Takada N., Sakaguchi H., *Cryst. Growth Des.*, **2020**, 21(1), 218—226
- [21] Blondeau L., Foy E., Khodja H., Gauthier M., *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 123(2), 1120—1126
- [22] Mao Q. L., Jia Y. X., Zhu W. H., Gao L. J., *J. Solid State Electrochem.*, **2023**, 27(6), 1433—1441
- [23] Ma W. S., Guo Z. Y., Xu Y. Z., Bai Q. G., Gao H., Wang W. M., Yang W. F., Zhang Z. H., *Electrochim. Acta*, **2021**, 399, 139429
- [24] Zang R., Li P., Wang G. X., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2020**, 36(3), 431—438
- [25] Liu X. Y., Tian Y., Cao X. Q., Li X. R., Le Z. Y., Zhang D. Q., Li X. Y., Nie P., Li H. X., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, 1(11), 6381—6387

- [26] Jing W. T., Zhang Y., Gu Y., Zhu Y. F., Yang C. C., Jiang Q., *Matter.*, **2019**, *1*(3), 720—733
- [27] He Z. Y., Zhang W., Li M. Q., *RSC Adv.*, **2023**, *13*(24), 16643—16650
- [28] Ma G., Xu C., Zhang D. Y., Che S., Wang Y., Yang J. H., Chen K. Y., Sun Y., Liu S., Fu J. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **2024**, *673*, 26—36
- [29] Zhang D., Dai A., Fan B. F., Li Y. G., Shen K., Xiao T., Hou G. Y., Cao H. Z., Tao X. Y., Tang Y. P., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*(28), 31542—31551
- [30] Liu Y. H., Huang H. X., Xiong G. Y., Li S. R., Xing Y. L., Zhang S. C., *Electrochem. Commun.*, **2024**, *163*, 107702
- [31] Zhao H., Lei D., He Y. B., Yuan Y. F., Yun Q. B., Ni B., Lv W., Li B. H., Yang Q. H., Kang F. Y., *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*(19), 1800266
- [32] Fan X. Y., Zhu Y. Q., Wu Y., Zhang S., Xu L., Gou L., Li D. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(4), 20210861(樊小勇, 朱永强, 毋妍, 张帅, 许磊, 苟蕾, 李东林. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(4), 20210861)
- [33] Wang S., Sun Y. H., Gao X., Song R., Zhao M. Q., Lu Y., Bao X. B., Luo Q. M., Gou L., Fan X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(6), 20240122(王帅, 孙雨涵, 高欣, 宋瑞, 赵铭钦, 卢垚, 鲍晓冰, 罗巧梅, 苟蕾, 樊小勇. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(6), 20240122)
- [34] Jing M. S., Fan X. Y., Wang S., Zhang L. L., Li J. L., Wang K. X., Gou L., Li D. L., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *456*, 141040
- [35] Fan X. Y., Han J. X., Ding Y. L., Deng Y. P., Luo D., Zeng X. T., Jiang Z., Gou L., Li D. L., Chen Z. W., *Adv. Energy Mater.*, **2019**, *9*(28), 1900673
- [36] Monnens W., Billiet N., Binnemans K., Franssaer J., *J. Solid State Electrochem.*, **2024**, *28*(10), 3755—3768
- [37] Zhang J. W., Li Y., Chen Z., Liu Q., Chen Q. G., Chen M. H., *Energy Environ. Mater.*, **2023**, *6*(6), e12573
- [38] Allan P. K., Griffin J. M., Darwiche A., Borkiewicz O. J., Właderek K. M., Chapman K. W., Morris A. J., Chupas P. J., Monconduit L., Grey C. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*(7), 2352—2365
- [39] Zeng F. X., Liu C., Cao Y. L., *J. Inorg. Mater.*, **2021**, *36*(11), 1137—1145(曾凡鑫, 刘创, 曹余良. 无机材料学报, **2021**, *36*(11), 1137—1145)
- [40] Usui H., Domi Y., Yamagami R., Fujiwara K., Nishida H., Sakaguchi H., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, *1*(2), 306—311
- [41] Mohammad I., Blondeau L., Foy E., Leroy J., Leroy E., Khodja H., Gauthier M., *Sustain. Energy Fuels*, **2021**, *5*(15), 3825—3835
- [42] Jeon J. H., Kim J. E., Kim T. H., Park C. S., Jung K., Yoon J., Kim J., Kim Y. H., Kang K. S., *Electrochem. Commun.*, **2024**, *160*, 107668
- [43] Huang Y. X., Wang Z. H., Jiang Y., Li S. J., Wang M., Ye Y. S., Wu F., Xie M., Li L., Chen R. J., *Adv. Sci.*, **2018**, *5*(10), 1800613
- [44] Mishra S. R., Gadore V., Yadav G., Ahmaruzzaman M., *Next Energy*, **2024**, *2*, 100071
- [45] Fan X. Y., Jiang Z., Huang L., Wang X. X., Han J. X., Sun R. B., Gou L., Li D. L., Ding Y. L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*(18), 20344—20353
- [46] Zheng X., Zhang Z., Li Z. Q., Shi C. H., Zhao J. Q., Tang J., *ChemSusChem*, **2024**, *18*(2), e202401271
- [47] Qiu J. X., Li S., Su X. T., Wang Y. Z., Xu L., Yuan S. Q., Li H. M., Zhang S. Q., *Chem. Eng. J.*, **2017**, *320*, 300—307
- [48] Ding F. X., Ji P. X., Han Z., Hou X. Y., Yang Y., Hu Z. L., Niu Y. S., Liu Y., Zhang J., Rong X. H., Lu Y. X., Mao H. C., Su D., Chen L. Q., Hu Y. S., *Nature Energy*, **2024**, *9*(12), 1529—1539

(Ed.: Y, K, S)