

氯化镍阳离子添加剂对酸性水系锡负极电化 性能的研究

肖鸿杰

浙江师范大学化学与材料科学学院, 浙江 金华

收稿日期: 2026年4月6日; 录用日期: 2026年4月26日; 发布日期: 2026年5月8日

摘 要

水系锡基电池因安全性高、成本低廉而备受关注, 但锡负极在沉积/溶解过程中易出现“死锡”积累、枝晶生长及析氢副反应等问题, 严重制约其循环寿命。本文以甲基磺酸锡($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$)为锡源、甲基磺酸($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$)为支持电解质, 引入氯化镍(NiCl_2)作为阳离子型添加剂, 系统研究其对锡沉积/溶解行为的影响。实验结果表明, Ni^{2+} 通过静电吸附在锡电极表面形成屏蔽层, 能有效降低成核过电位(降低约5 mV), 促进锡均匀致密沉积。在 10 mA cm^{-2} 、 1 mAh cm^{-2} 条件下, 含 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NiCl}_2$ 的电解液可使Cu//Sn不对称电池稳定循环超过2800次, 平均库伦效率达99.92%。以四氯苯醌(TCBQ)为正极的全电池在10 C倍率下循环3000次后容量保持率为71%。本工作首次将阳离子静电屏蔽策略应用于水系锡负极, 为提升锡基电池的循环稳定性提供了简便有效的电解液设计思路。

关键词

水系锡基电池, 锡负极, 氯化镍添加剂, 静电屏蔽, 电化学可逆性

Study on the Effect of Nickel Chloride Cationic Additive on the Electrochemical Performance of Tin Anode in Acidic Aqueous System

Hongjie Xiao

College of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: April 6, 2026; accepted: April 26, 2026; published: May 8, 2026

Abstract

Aqueous tin-based batteries have attracted considerable attention due to their high safety and low cost. However, the Sn anode suffers from “dead Sn” accumulation, dendrite growth, and hydrogen evolution reaction during the plating/stripping process, which severely limits its cycle life. Herein, nickel chloride (NiCl_2) is introduced as a cationic additive into a tin methanesulfonate ($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$) electrolyte. The results show that Ni^{2+} forms an electrostatic shielding layer on the Sn electrode surface via electrostatic adsorption. This shielding layer effectively reduces the nucleation overpotential (by approximately 5 mV) and promotes uniform and compact Sn deposition. In the Cu//Sn asymmetric cell, the NiCl_2 -containing electrolyte achieves over 2800 stable cycles at 10 mA cm^{-2} and 1 mAh cm^{-2} , with an average Coulombic efficiency of 99.92%. In the TCBQ//Sn full cell, a capacity retention of 71% is maintained after 3000 cycles at 10 C rate. This work demonstrates the first application of cationic electrostatic shielding to aqueous Sn anodes, providing a simple and effective electrolyte design strategy for high-performance Sn-based batteries.

Keywords

Aqueous Tin-Based Battery, Tin Anode, Nickel Chloride Additive, Electrostatic Shielding, Electrochemical Reversibility

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球能源结构加速转型及对可再生能源的需求持续攀升,发展高效、安全、经济的储能技术已成为新能源领域的关键挑战[1][2]。传统锂离子电池虽能量密度高,但其安全隐患、资源稀缺及成本问题促使研究者探索替代方案[3][4]。水系电池因采用水基电解液,兼具高安全、低成本与环境友好等优点,近年来备受瞩目[5][6]。然而,水系电解液化学活性较高,易与金属负极(如 Zn [7]、Fe [8]、Ni [9]、Mn [10]等)发生副反应,导致负极材料严重腐蚀。因此,开发兼具高可逆性与耐腐蚀性的金属负极材料具有重要意义。

铅(Pb)负极因析氢过电位高,是水系电池中典型的耐腐蚀负极[11],但其环境污染风险及缓慢的反应动力学限制了应用[12]。近年来,同属 IVA 族的锡(Sn)引起研究者广泛兴趣[13][14]。金属锡不仅具有与铅相近的高析氢过电位和良好耐蚀性,且安全无毒,已广泛应用于食品包装与电子焊接等领域。更重要的是,锡负极反应动力学快、极化小,具备快速充放电潜力。然而,锡负极实际应用面临两大瓶颈:一是电解液中 Sn^{2+} 易被氧化并发生水解,导致电解液失效;二是 Sn^{2+}/Sn 电对极化极低,电沉积过程中晶粒易长大而非成核,形成尺寸大、分布不均的锡颗粒,进而产生“死锡”和枝晶。针对上述问题,已有研究尝试采用不同酸根阴离子[15]、添加剂[16]及构筑沉积基底[17]等策略,虽一定程度优化了沉积形貌,但锡晶粒仍偏大,难以保持稳定的循环。

本工作采用甲基磺酸锡($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$)作为锡源、甲基磺酸为支持电解质,并且引入氯化镍(NiCl_2)作为阳离子型添加剂。引入的 Ni^{2+} 可以通过静电吸附在锡电极表面形成阳离子屏蔽层(图 1),且不改变 Sn^{2+} 的溶剂化结构,能有效降低成核过电位(约 5 mV),促进锡在铜基底上均匀沉积,同时显著抑制析氢副反

应和“死锡”生成。组装的贫液型 Cu//Sn 不对称电池在 10 mA cm^{-2} 、 1 mAh cm^{-2} 条件下，含 NiCl_2 电解液稳定循环超过 2800 次，平均库伦效率达 99.92%；并且搭配以四氯苯醌(TCBQ)为正极的全电池在 10 C 倍率下，载量(1.5 mg cm^{-2})条件下可以稳定循环 3000 次后容量保持率达 71%；当正极载量提升至 10 mg cm^{-2} 时，循环 8000 次后容量保持率仍达 70%。所设计的以氯化镍为添加剂的电解液为开发高安全性和高性能的锡基电池奠定了坚实的基础。

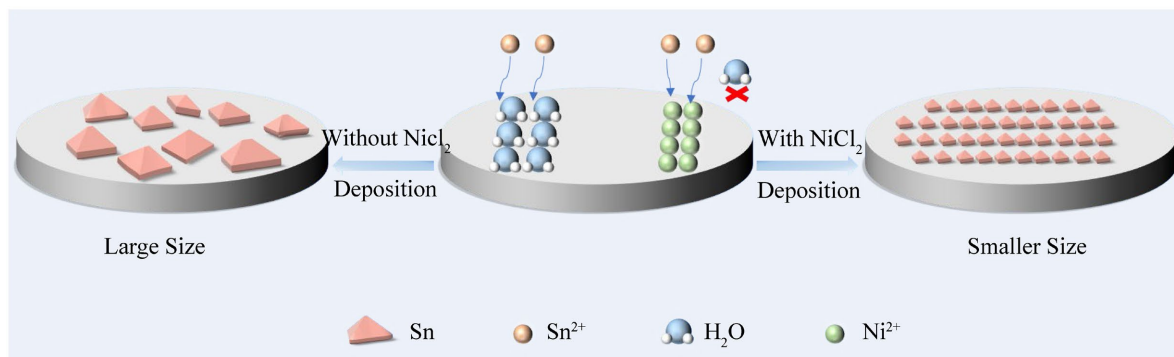


Figure 1. Schematic illustration of Sn deposition morphology without (left) and with (right) NiCl_2 additive
图 1. 不含氯化镍添加剂时的锡沉积形态示意图(左图)以及添加氯化镍添加剂时的示意图(右图)

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

甲基磺酸亚锡(50 wt%水溶液, 上海阿拉丁试剂有限公司), 甲基磺酸(分析纯, 迈瑞尔生化科技有限公司), 氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司), 四氯苯醌(TCBQ, 化学纯, 安耐吉化学技术有限公司), 科琴黑(KB), 聚四氟乙烯分散液(60 wt%, 上海阿拉丁试剂有限公司), 铜箔(0.1 mm, 99.99%, 盛世达金属材料), 锡箔(0.3 mm, 99.99%, 盛世达金属材料)。

LAND CT2001A 型充放电仪(武汉蓝电电子有限公司), VSP300 型电化学工作站(法国 Bio-Logic 公司), Gemini 300 型场发射扫描电子显微镜(德国卡尔蔡司股份公司), ESCALAB 250 Xi 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司), Via-Reflex 型紫外拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司), Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。YM710R 型光学显微镜(苏州越视精密仪器有限公司)。

2.2. 电解液与电极制备

基础负极电解液(BE)组成为: 使用甲基磺酸亚锡和甲基磺酸配制成 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 3 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 。改性负极电解液(BE- NiCl_2)在基础电解液中加入 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NiCl}_2$ 。根据预实验结果, 该浓度在成核过电位和循环稳定性方面表现最佳, 因此后续研究均采用此浓度。所有电解液均用去离子水配制, 室温下搅拌至完全溶解, 最后定容密封保存。

锡电极与铜电极的制备: 采用商用铜箔(0.1 mm)和商用锡箔(0.3 mm)剪成长为 5 cm, 宽为 1.5 cm 的形状, 并用无水乙醇超声干净, 在烘干箱晾干。

分离垫制备: 采用 0.5 mm 规格的氟胶垫剪成 $30 \times 30 \text{ mm}$ 大小, 并使用专业工具在氟胶垫中心处裁成 12 mm 直径的圆。

正极材料的制备: 将四氯苯醌(TCBQ), 科琴黑(KB), 聚四氟乙烯(PTFE)分散剂以 6:3:1 混合擗成约 1.0 cm^2 大小的膜, 并压在钛网上, 放在 40°C 的真空干燥箱中静置 4 h。

2.3. 电池组装

电池组装：在富液 Cu//Sn 或 Sn//Sn 电池体系中进行恒电流锡沉积/剥离测试时，采用典型的双电极结构。工作电极为铜箔/锡箔(几何面积 1.0 cm^2)，对电极与参比电极均为锡箔。电解液盛装于 $30 \times 50 \text{ mm}$ 规格的称量瓶中，加入 15 mL 相应的电解液，确保完全浸没两电极，然后在空气中统一组装；在贫电解液条件下，组装紧凑型 Cu//Sn 或 Sn//Sn 电池进行恒电流锡沉积/剥离测试，该电池是自制的紧凑型结构(如图 2 所示)，其工作电极的几何面积为 1.0 cm^2 ，电解液的用量为 $40 \mu\text{L}$ ，正负极之间用玻璃纤维隔膜隔开，以此防止短路现象的发生；电池被亚克力板密封封装起来，从而规避电解液的挥发，保障测试过程的稳定可靠。

全电池组装：在全电池制作过程中，利用自制的紧凑型电池结构进行全电池组装，其中包含如下共同结构，即以聚苯并咪唑膜当作质子交换隔膜，负极侧为锡箔。正极为 TCBQ 活性膜，用 $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 单独做正极支持电解液，其中所组装的 TCBQ//Sn 全电池的负极电解液用量为 $60 \mu\text{L}$ ，而正极电解液用量为 $65 \mu\text{L}$ (正极活性物质载量控制在 $1\sim 2 \text{ mg cm}^{-2}$)。

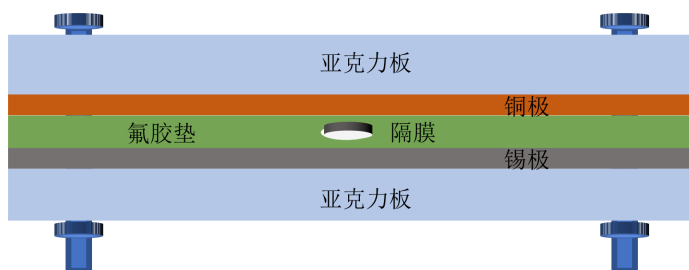


Figure 2. Compact Cu//Sn asymmetric battery
图 2. 紧凑型 Cu//Sn 不对称电池示意图

2.4. 电化学测试

线性扫描伏安测试(LSV)：将铜箔裁成合适的大小(约 $1.5 \times 2.5 \text{ cm}$)，并用压孔器将电镀胶带裁出一个 1.2 cm 直径的孔，然后将其粘在铜表面上，保证铜箔表面在电解液裸露出 1.0 cm^2 面积，然后以该铜箔为工作电极，对电极为锡电极，参比电极为甘汞电极，测试不同电解液的析氢过电位，扫速控制在 5 mV s^{-1} 。其次，组装一个三电极的 Sn//Sn 对称电池，同理控制其反应面积为 1.0 cm^2 ，测试交换电流密度，电压范围设置在开路 $\pm 5 \text{ mV}$ 偏压，扫速 0.1 mV s^{-1} 。

塔菲尔测试(Tafel)：采用三电极体系，以锡箔为工作电极、铂电极为对电极、甘汞电极为参比电极，在不同电解液体系中测试塔菲尔曲线，用于评估添加剂对锡阳极/电解液界面腐蚀行为的影响。测试电压设置在开路电位 $\pm 50 \text{ mV}$ 范围，扫描速率为 0.1 mV s^{-1} 。

循环伏安测试：使用铜箔为工作电极、锡箔为对电极、甘汞电极为参比电极，组成三电极电池。扫描电压区间设置为 $-0.1\sim -0.56 \text{ V}$ (vs. SCE)，扫描速率为 5 mV s^{-1} ，旨在研究添加剂对 Sn^{2+} 成核过电位的影响。

交流阻抗谱测试：通过组装贫液 Sn//Sn 对称电池，将锡电极同时作为正负极，结合相应电解液体系进行测试。电池组装后首先静置 0.5 h ，随后在频率范围 $100 \text{ kHz}\sim 10 \text{ mHz}$ 、振幅 $\pm 10 \text{ mV}$ 的条件下进行 EIS 测量，以分析锡电极/电解液界面的电荷传递动力学行为。

微分电容曲线测试：基于交流阻抗数据，根据公式

$$C = (-2\pi/Z_{\text{im}})^{-1} \quad (1)$$

计算得到 Sn//Sn 对称电池的微分电容随电压变化曲线。式中, C 为电容, Z_{im} 为阻抗虚部, f 为测试频率。

以上电化学测试均在法国 Bio-Logic 公司 VSP300 型多通道电化学工作站室温下完成。

电池的充放电测试: 组装紧凑式的 Cu//Sn 不对称电池或 Sn//Sn 对称电池, 观察电池的库伦效率和长循环性能, 在全电池中, 采用厚度为 30 μm 的锡箔作负极, 活性物质载量为 1~2 mg cm^{-2} 的 TCBQ 膜当作正极, 并对这类电池的电化学性能展开了系统的研究; 所有电池的恒流充放电测试, 都是在武汉蓝电的 CT-2001A 测试系统上完成的。

3. 结果与讨论

3.1. NiCl_2 添加剂对电解液溶剂化结构的影响和吸附机理的探究

为探究 Ni^{2+} 是否参与 Sn^{2+} 的溶剂化结构, 采用拉曼和红外光谱对电解液进行表征。如图 3(a) 所示, 两种电解液的 O-H 伸缩振动峰(约 3000~3600 cm^{-1})完全重叠, 峰位和峰形无明显变化。红外光谱(图 3(b))中 O-H 及 S-O 特征峰亦未发生位移。上述结果表明, Ni^{2+} 未进入 Sn^{2+} 的第一溶剂化鞘层, 添加剂的引入未改变体相电解液的配位环境。

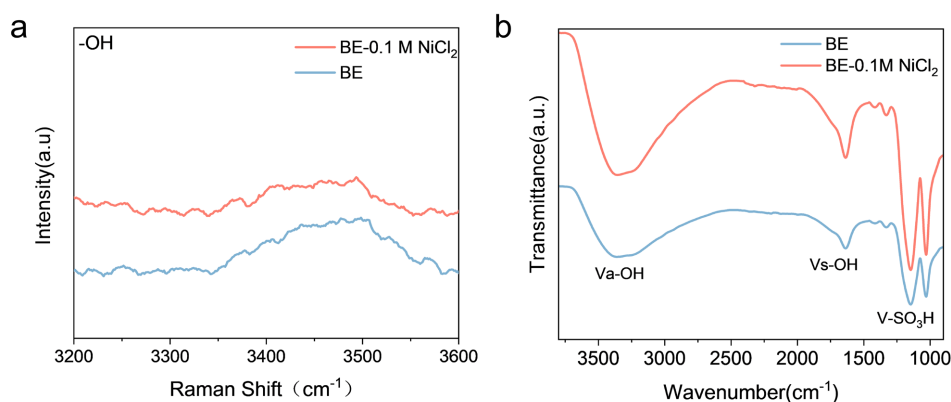


Figure 3. Characterization of solvation of different electrolytes (a) Raman curve; (b) Infrared curve
图 3. 不同电解质溶剂化的特性分析(a)拉曼曲线; (b) 红外曲线

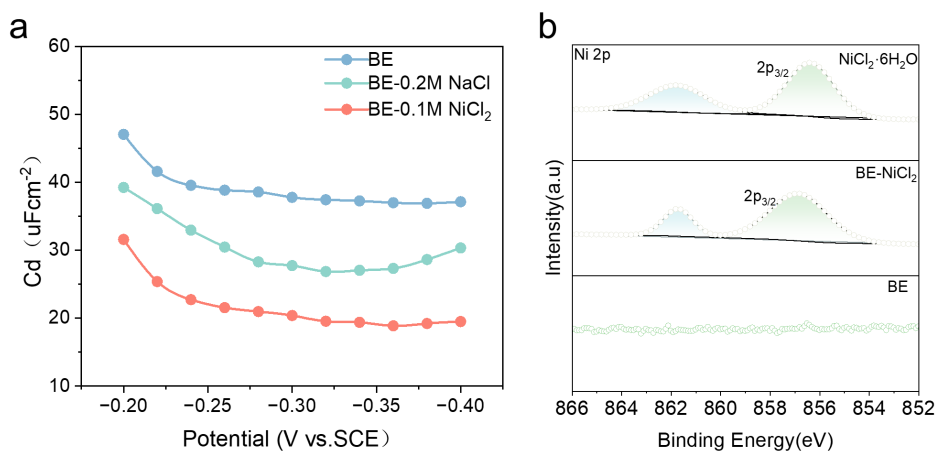


Figure 4. Characterization of adsorption behavior of additives on tin electrodes (a) Differential capacitance curve; (b) XPS spectra

图 4. 添加剂在锡电极上的吸附行为特征(a) 差分电容曲线; (b) XPS 光谱图

随后,对添加剂的吸附行为进行探究。采用阻抗法测量微分电容曲线(图 4(a))显示,与 BE 相比, BE-NiCl₂ 体系的双电层电容显著降低。这一变化归因于 Ni²⁺在锡表面的特异性吸附,而非 Cl⁻的作用(NaCl 对照实验未出现相同程度的电容下降)。X 射线光电子能谱(XPS, 图 4(b))进一步证实,经 BE-NiCl₂ 浸泡后的锡电极表面出现 Ni 2p 特征峰,其结合能略高于纯 NiCl₂ 粉末,但峰位与 Ni²⁺标准谱峰一致,表明 Ni²⁺以二价形式稳定吸附于锡表面,未发生还原沉积。上述结果证实,添加剂不改变电解液的溶剂化结构,而是吸附在电极表面,形成静电屏蔽层。

3.2. 界面动力学行为调控

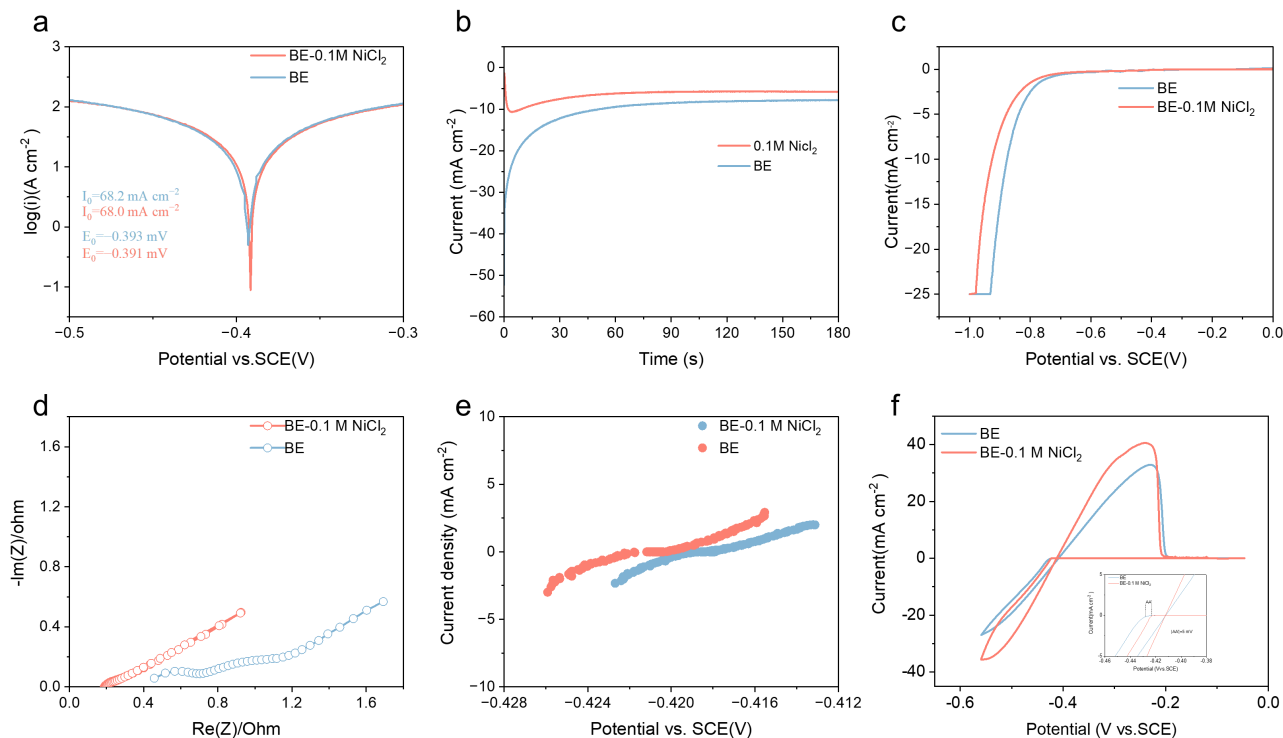


Figure 5. Characterization of interface dynamic behavior (a) Tafel curve; (b) CA curve; (c) LSV curve; (d) EIS curve; (e) Polarization curve; (f) CV curve

图 5. 界面动力学行为表征(a) 塔菲尔曲线; (b) 电流 - 时间曲线; (c) 线性扫描伏安曲线; (d) 电化学阻抗谱曲线; (e) 极化曲线; (f) 循环伏安曲线

随后,探究 NiCl₂ 添加剂对锡电极/电解液界面动力学的影响,进行了一系列电化学表征。Tafel 测试(图 5(a))表明,含 NiCl₂ 电解液的腐蚀电流较空白电解液(BE)略有减小,腐蚀电位正移,说明 NiCl₂ 一定程度提升了锡箔的耐腐蚀能力。计时安培法(CA)表征成核过程(图 5(b))显示, BE 组电流密度在 60 s 后趋于平稳,呈现二维扩散特征;含 NiCl₂ 组 30 s 内达稳态且电流密度较小,符合三维扩散控制。这可能源于吸附的 Ni²⁺对 Sn²⁺扩散的约束。线性扫描伏安(LSV)测试(图 5(c))表明,含 NiCl₂ 组的析氢起始过电位(-0.926 V)比 BE 组(-0.876 V)负移 50 mV,归因于 Ni²⁺吸附层隔离了活性水分子,抑制了析氢。电化学阻抗谱(EIS, 图 5(d))显示,含 NiCl₂ 体系的电荷转移阻抗(R_{ct})明显减小,表明添加剂促进了界面电荷转移。采用线性极化法并通过线性拟合计算出交换电流密度(图 5(e)),其中 BE-NiCl₂ 和 BE 中分别为 10.14 和 10.02 mA cm⁻²,两者相近,说明 NiCl₂ 未阻碍本征电荷转移,与 EIS 结果相一致。循环伏安(CV)测试(图 5(f))表明, BE-NiCl₂ 体系的曲线积分面积更大、氧化还原峰电流更高,说明活性物质参与更多、沉积效率更高。此外, BE-NiCl₂ 的成核过电位比 BE 低约 5 mV,意味着锡还原驱动力减小、活性位点增多,有利

于锡颗粒均匀沉积。成核过电位的下降与交换电流密度略有增大相互印证, 吸附的 Ni^{2+} 可能改变了双电层结构或提供了异质成核中心, 降低了还原能垒。由此可见, NiCl_2 通过界面吸附优化了锡电沉积初期的成核行为, 提升了电极反应动力学。

3.3. 添加剂对电极沉积形貌的影响

前文已表明, NiCl_2 添加剂的引入显著降低了 Sn^{2+} 在铜基底上的成核过电位, 加快了界面处的离子传输动力学, 从而促进了锡的均匀沉积。为进一步验证添加剂对沉积行为的调控作用, 采用扫描电子显微镜(SEM)观察了贫液紧凑型 Cu//Sn 不对称电池中循环后铜电极的表面形貌。如图 6(a)所示, 在含 NiCl_2 的电解液体系中, 铜电极表面沉积的锡颗粒数量明显多于空白电解液组(图 6(b)), 且颗粒尺寸更小、分布更致密; 而空白组中锡颗粒较为稀疏, 粒径偏大。此外, 富液型 Cu//Sn 不对称电池循环 100 圈后的照片(图 6(c))显示, 空白电解液瓶底出现明显的“死锡”脱落, 而含 NiCl_2 的电解液则未见此现象。以上结果表明, 氯化镍添加剂通过降低成核势垒, 促进了锡晶核的快速形成与均匀生长, 抑制了颗粒团聚, 实现了锡生长均匀化, 从而有效改善了锡脱落及“死锡”生成的问题。

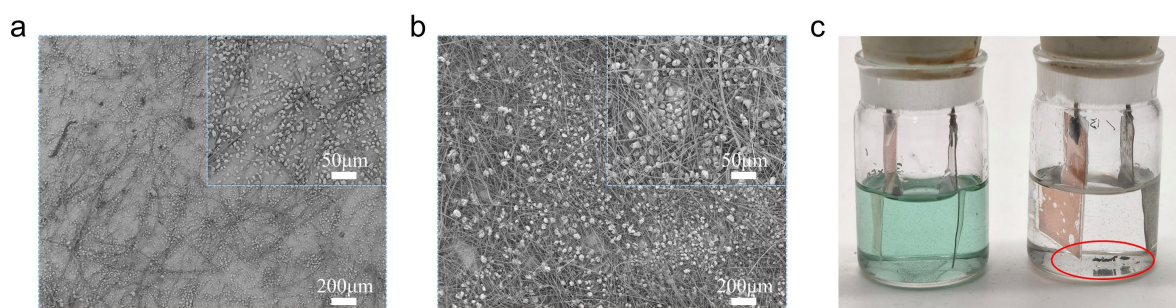


Figure 6. (a) SEM image of the copper electrode after 10 cycles in BE- NiCl_2 electrolyte; (b) SEM image of the copper electrode after 10 cycles in BE electrolyte; (c) Digital photo of the asymmetric cell Cu//Sn after 100 cycles

图 6. (a) 含 BE- NiCl_2 电解液的铜电极循环 10 圈后的 SEM 图; (b) BE 电解液的铜电极循环 10 圈后的 SEM 图; (c) 富液 Cu//Sn 不对称电池循环 100 圈后数码照片

3.4. 添加剂对锡负极电镀/剥离可逆性能的影响

为评估 NiCl_2 添加剂对锡负极电镀/剥离可逆性的改善效果, 组装了紧凑型 Cu//Sn 不对称电池, 以库伦效率(CE)表征锡沉积/溶解的可逆性。如图 7(a), 在 10 mA cm^{-2} 、 1 mAh cm^{-2} 条件下, 含 NiCl_2 电解液稳定循环超过 2800 次, 平均 CE 达 99.92%, 而空白组仅维持约 1500 次(图 7(b))。电流密度升至 20 mA cm^{-2} 时, 含 NiCl_2 电池仍循环超过 5500 次, CE 为 99.93% (图 7(c)), 空白组仅循环 1200 次(图 7(d))。将面容量增至 2 mAh cm^{-2} , 含 NiCl_2 电池可以在 10 mA cm^{-2} 电流密度下循环超过 1200 次, CE 保持 99.93% (图 7(e)), 空白组仅能在 5 mA cm^{-2} 下循环 600 余次(图 7(f))。对称电池倍率测试中, 含 NiCl_2 电池最高可在 40 mA cm^{-2} 下稳定运行, 并且各电流密度下极化均低于空白组, 而空白组在 10 mA cm^{-2} 时即出现电压波动并因枝晶穿透隔膜短路失效(图 8(a))。为探究阳离子型添加剂的普适性, 对比了 MgCl_2 、 NaCl 和 AlCl_3 体系。发现三者均能提升循环稳定性, 证实了静电屏蔽效应的有效性, 但其循环寿命均略逊于 NiCl_2 , 可能由于离子半径、电荷密度及水解行为的差异影响了界面吸附强度与持久性(图 8(b)~(d))。以上测试结果表明, 阳离子型添加剂通过优先吸附形成静电屏蔽层, 调节界面电场, 抑制尖端效应导致的 Sn^{2+} 局部聚集, 促进锡的均匀成核与生长。其中 NiCl_2 在宽电流范围内显著改善了锡负极的可逆性, 抑制了副反应, 为构建高稳定性、长寿命水系锡基电池提供了可行的改性途径。

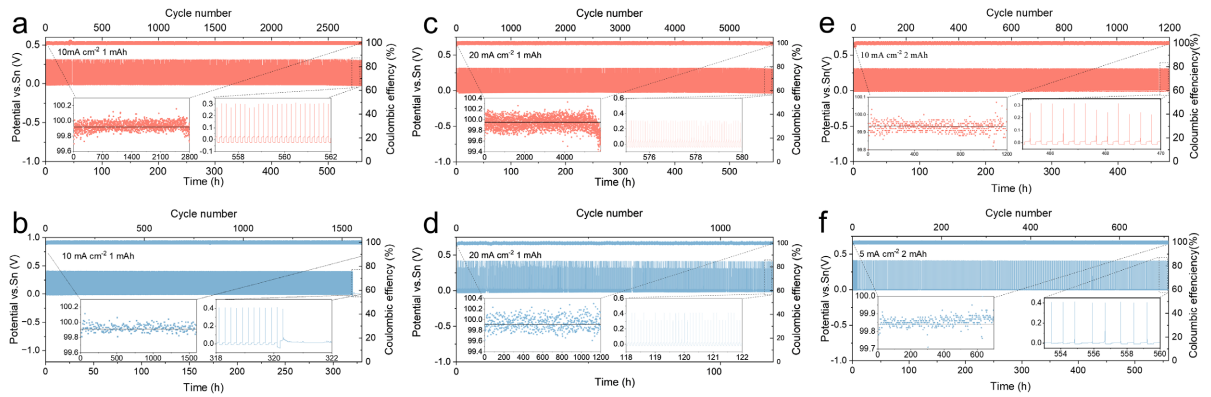


Figure 7. Under the conditions of 10 mA cm^{-2} and 1 mAh cm^{-2} ; the long-term cycling performance of (a) BE-NiCl₂ electrolyte and (b) BE electrolyte, Under the conditions of 20 mA cm^{-2} and 1 mAh cm^{-2} , the long-term cycling performance of (c) BE-NiCl₂ electrolyte and (d) BE electrolyte, Under the conditions of 10 mA cm^{-2} and 2 mAh cm^{-2} , the long-term cycling performance of (e) BE-NiCl₂ electrolyte, Under the conditions of 5 mA cm^{-2} and 2 mAh cm^{-2} ; the long-term cycling performance of (f) BE electrolyte

图 7. 在 10 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 条件下; (a) BE-NiCl₂ 电解液和(b) BE 电解液的长期循环性能, 在 20 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 条件下; (c) BE-NiCl₂ 电解液和(d) BE 电解液的长期循环性能, 在 10 mA cm^{-2} 和 2 mAh cm^{-2} 条件下; (e) BE-NiCl₂ 电解液的长期循环性能, 在 5 mA cm^{-2} 和 2 mAh cm^{-2} 条件下; (f) BE 电解液的长期循环性能

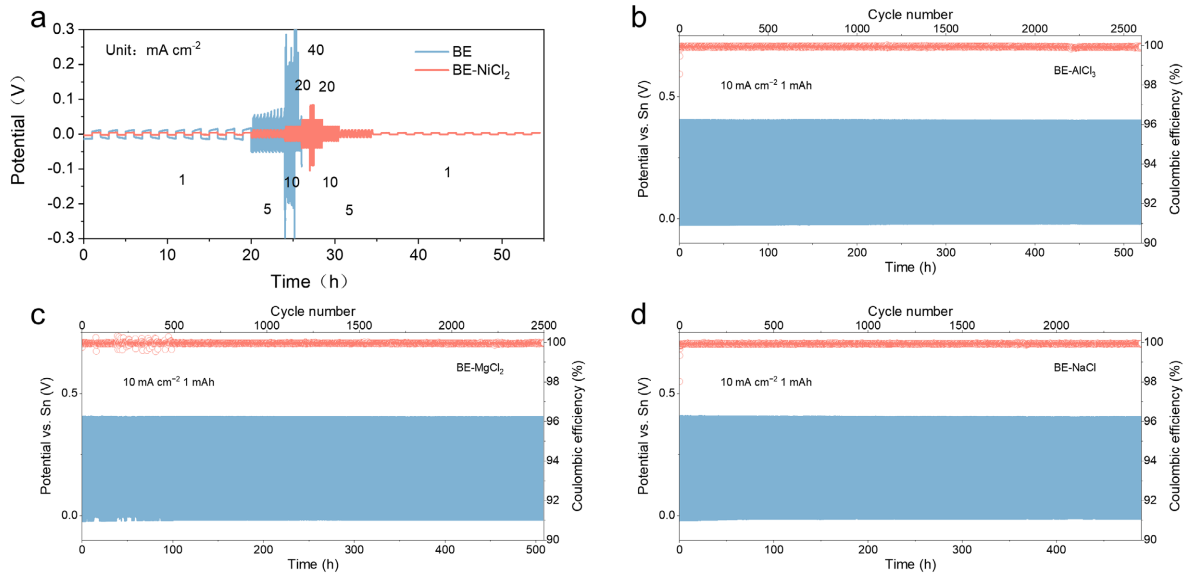


Figure 8. (a) Rate performance of symmetric cells, Under the conditions of 10 mA cm^{-2} and 1 mAh cm^{-2} , the long-term cycling performance of different electrolytes (b) BE-0.1 M AlCl₃ electrolyte; (c) BE-0.1 M MgCl₂ electrolyte; (d) BE-0.1 M NaCl electrolyte

图 8. (a) 对称电池倍率性能图, 在 10 mA cm^{-2} 和 1 mAh cm^{-2} 条件下, 不同电解质(b) 0.1 M AlCl_3 电解液(c) 0.1 M MgCl_2 电解液和(d) 0.1 M NaCl 电解液的长期循环性能

3.5. 添加剂对锡基全电池性能的影响

为评估 NiCl₂ 改性电解液的实际应用潜力, 组装了 TCBQ//Sn 全电池。循环伏安测试(图 9(a))表明, Ni²⁺的引入未改变 TCBQ 正极的质子嵌入/脱出机制, 添加剂的作用集中于负极界面。全电池倍率性能测试(图 9(b))显示, BE-NiCl₂ 体系在 0.2 、 1 、 2 、 6 、 12 A g^{-1} 下的比容量分别为 140 、 133 、 129 、 120 、 110 mAh g^{-1} , 均优于基础电解液组; 当电流密度从 12 A g^{-1} 恢复至 1 A g^{-1} 时, Ni²⁺修饰电池的比容量保留 133

mAh g^{-1} , 高于空白组的 123 mAh g^{-1} , 表明其具有良好的倍率响应和结构恢复能力。此外, 含有添加剂组的充放电曲线保持稳定的放电平台, 大约为 0.83 V , 电压滞后情况也很小, 这表明电极反应动力学非常一致(图 9(c))。而在 10 C 倍率下的长循环中, 含 Ni^{2+} 体系循环 3000 次后容量保持率为 71%, 基础体系仅为 61% (图 9(d)); 在 30 C 倍率下, Ni^{2+} 修饰电池循环 4000 次后容量保持率仍达 74%, 优于空白组的 67% (图 9(e))。将正极活性物质载量提升至 10 mg cm^{-2} 后, Ni^{2+} 修饰的全电池循环 8000 次后比容量仍保持在 104 mAh g^{-1} 左右, 容量保持率 70%, 而基础电解液组在几十圈内即降至 30 mAh g^{-1} 以下(图 9(f))。以上结果表明, NiCl_2 添加剂通过稳定锡负极界面, 显著提升了全电池的倍率性能、循环寿命及高载量适应能力。

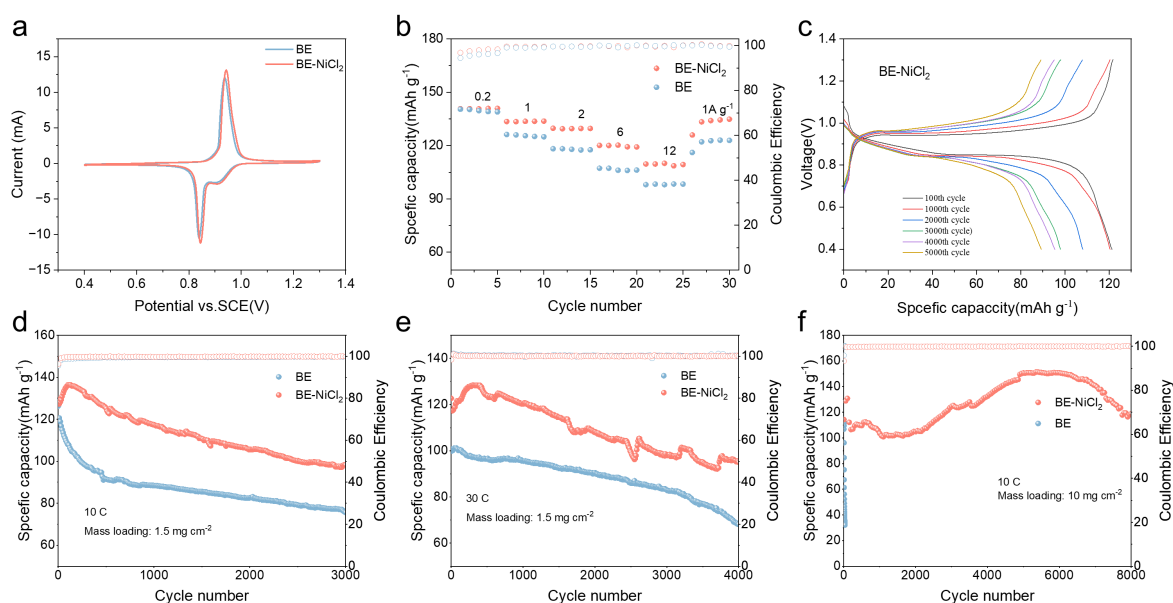


Figure 9. Electrochemical performance of TCBQ//Sn Full battery with BE and BE- NiCl_2 electrolytes (a) CV curve; (b) Rate performance; (c) The GCD diagram of the full cell using BE- NiCl_2 electrolyte, Long cycle performance of TCBQ//Sn full battery (d) Long cycle at 10 C current density; (e) Long cycle at 30 C current density; (f) Long cycle at 10 C current density (positive electrode active loading material 10 mg cm^{-2})

图 9. TCBQ//Sn 全电池在 BE 和 BE- NiCl_2 电解液中的电化学性能(a) CV 曲线; (b) 倍率性能; (c) 使用 BE- NiCl_2 电解液的全电池的 GCD 图, TCBQ//Sn 全电池的长循环性能(d) 在 10 C 电流密度下的长循环; (e) 在 30 C 电流密度下的长循环; (f) 在 10 C 电流密度(正极活性负载材料 10 mg cm^{-2})下的长循环

4. 结论

本工作研究了氯化镍(NiCl_2)作为阳离子型电解液添加剂在水系锡基电池中的作用。光谱分析表明, Ni^{2+} 的调控作用主要集中于电极/电解液界面。微分电容曲线及 X 射线光电子能谱证实, Ni^{2+} 优先吸附于电极表面, 形成稳定的静电屏蔽层, 有效调节界面电场分布, 并改善了锡沉积/溶解过程的反应动力学。在此界面调控机制下, 含 NiCl_2 的 Cu//Sn 不对称电池在 10 mA cm^{-2} 、 1 mAh cm^{-2} 条件下实现了超过 2800 次稳定循环, 平均库伦效率高达 99.92%。在 10 mA cm^{-2} 的大沉积面容量时(2 mAh cm^{-2}), 电池仍能稳定循环超过 1200 次, 库伦效率为 99.93%。另外, Ni^{2+} 的引入使锡颗粒成核密度大幅提高、尺寸细化、分布均匀, 有效抑制了“死锡”的生成。在 TCBQ//Sn 全电池中, 含 NiCl_2 的体系在 10 C 倍率下循环 3000 次后容量保持率达 71%, 优于空白组的 61%; 当正极载量提升至 10 mg cm^{-2} 时, 经 Ni^{2+} 修饰的全电池循环 8000 次后容量保持率仍达 70%。上述结果表明, 阳离子型添加剂 NiCl_2 通过界面静电屏蔽效应, 显著提

升了锡负极的沉积可逆性、循环稳定性及高载量适应能力，为高性能水系锡基电池的电解液设计提供了有效途径。

参考文献

- [1] Dunn, B., Kamath, H. and Tarascon, J. (2011) Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science*, **334**, 928-935. <https://doi.org/10.1126/science.1212741>
- [2] Bauer, C., Burkhardt, S., Dasgupta, N.P., Ellingsen, L.A., Gaines, L.L., Hao, H., *et al.* (2022) Charging Sustainable Batteries. *Nature Sustainability*, **5**, 176-178. <https://doi.org/10.1038/s41893-022-00864-1>
- [3] Lin, D., Liu, Y. and Cui, Y. (2017) Reviving the Lithium Metal Anode for High-Energy Batteries. *Nature Nanotechnology*, **12**, 194-206. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.16>
- [4] Liang, Y. and Yao, Y. (2023) Designing Modern Aqueous Batteries. *Nature Reviews Materials*, **8**, 109-122. <https://doi.org/10.1038/s41578-022-00511-3>
- [5] Liang, Y., Jing, Y., Gheyhani, S., Lee, K., Liu, P., Facchetti, A., *et al.* (2017) Universal Quinone Electrodes for Long Cycle Life Aqueous Rechargeable Batteries. *Nature Materials*, **16**, 841-848. <https://doi.org/10.1038/nmat4919>
- [6] Hao, J., Zhang, S., Wu, H., Yuan, L., Davey, K. and Qiao, S. (2024) Advanced Cathodes for Aqueous Zn Batteries Beyond Zn²⁺ Intercalation. *Chemical Society Reviews*, **53**, 4312-4332. <https://doi.org/10.1039/d3cs00771e>
- [7] Zheng, J., Zhao, Q., Tang, T., Yin, J., Quilty, C.D., Renderos, G.D., *et al.* (2019) Reversible Epitaxial Electrodeposition of Metals in Battery Anodes. *Science*, **366**, 645-648. <https://doi.org/10.1126/science.aax6873>
- [8] Feng, G., Liu, Z., Holoubek, J., Greenburg, L.C., Zhang, G., Li, Y., *et al.* (2025) Hydrotrope-Enabled High Concentration Aqueous Electrolytes for Reversible and Sustainable Iron Metal Anodes. *Nature Communications*, **16**, Article No. 11055. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-65160-w>
- [9] Zhou, D., Guo, X., Zhang, Q., Shi, Y., Zhang, H., Yu, C., *et al.* (2022) Nickel-Based Materials for Advanced Rechargeable Batteries. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article 2107928. <https://doi.org/10.1002/adfm.202107928>
- [10] Wang, M., Zheng, X., Zhang, X., Chao, D., Qiao, S., Alshareef, H.N., *et al.* (2021) Opportunities of Aqueous Manganese-Based Batteries with Deposition and Stripping Chemistry. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article 2002904. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002904>
- [11] Conway, B.E. and Jerkiewicz, G. (2000) Relation of Energies and Coverages of Underpotential and Overpotential Deposited H at Pt and Other Metals to the 'Volcano Curve' for Cathodic H₂ Evolution Kinetics. *Electrochimica Acta*, **45**, 4075-4083. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(00\)00523-5](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(00)00523-5)
- [12] Zhang, Y., Zhou, C., Yang, J., Xue, S., Gao, H., Yan, X., *et al.* (2022) Advances and Challenges in Improvement of the Electrochemical Performance for Lead-Acid Batteries: A Comprehensive Review. *Journal of Power Sources*, **520**, Article 230800. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230800>
- [13] Zhou, W., Ding, S., Zhao, D. and Chao, D. (2023) An Energetic Sn Metal Aqueous Battery. *Joule*, **7**, 1104-1107. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2023.05.024>
- [14] Zhang, H., Xu, D., Yang, F., Xie, J., Liu, Q., Liu, D., *et al.* (2023) A High-Capacity Sn Metal Anode for Aqueous Acidic Batteries. *Joule*, **7**, 971-985. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2023.04.011>
- [15] Yu, Z., Wang, Q., Li, Y., Zhang, F., Ma, X., Zhang, X., *et al.* (2024) Highly Reversible Tin Redox Chemistry for Stable Anode-Free Acidic Proton Battery. *Joule*, **8**, 1063-1079. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2024.03.007>
- [16] Xu, D., Zhang, H., Xie, J., Zhou, L., Yang, F., Ma, J., *et al.* (2024) Highly Reversible Tin Film Anode Guided via Interfacial Coordination Effect for High Energy Aqueous Acidic Batteries. *Advanced Materials*, **36**, Article 2408067. <https://doi.org/10.1002/adma.202408067>
- [17] Xiao, T., Liu, L., Liu, H., Li, T., Cai, D., Lew, W.S., *et al.* (2025) Highly Rechargeable Aqueous Sn-Metal-Based Hybrid-Ion Batteries. *Joule*, **9**, Article 101820. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2025.101820>