

表面氧化对商用锌粉在碱性锌镍电池中电化学性能的影响

赖绍志¹, 袁 亮², 王雪花², 李 威^{1*}

¹武汉大学资源与环境科学学院, 湖北 武汉

²深圳市中金岭南科技有限公司, 广东 深圳

收稿日期: 2026年8月2日; 录用日期: 2026年8月31日; 发布日期: 2026年9月14日

摘 要

碱性锌镍二次电池综合性能优异, 应用场景广泛, 锌粉是其负极核心材料。锌易在空气中氧化, 会改变界面性质, 劣化电池电化学性能。本文对商用锌粉开展350℃空气高温氧化实验, 结合多种表征技术分析其形貌、物相等变化, 并通过扣式电池测试电化学性能。研究发现, 高温氧化会让锌粉表面生成羽毛状结构与氧化锌层, 虽增大比表面积, 但厚氧化层会提升界面阻抗, 降低负极活性, 导致电池性能下降。本研究阐明了锌粉表面氧化的危害, 可为锌镍电池锌粉的储运、加工及表面改性提供参考。

关键词

碱性锌镍电池, 商用锌粉, 表面氧化, 微观形貌, 电化学性能

Effect of Surface Oxidation on the Electrochemical Performance of Commercial Zinc Powder in Alkaline Zinc-Nickel Batteries

Shaozhi Lai¹, Liang Yuan², Xuehua Wang², Wei Li^{1*}

¹School of Resource and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan Hubei

²Shenzhen Zhongjin Lingnan Technology Co., Ltd., Shenzhen Guangdong

Received: August 2, 2026; accepted: August 31, 2026; published: September 14, 2026

*通讯作者。

文章引用: 赖绍志, 袁亮, 王雪花, 李威. 表面氧化对商用锌粉在碱性锌镍电池中电化学性能的影响[J]. 材料科学, 2026, 16(9): 11-18. DOI: 10.12677/ms.2026.169178

Abstract

Alkaline zinc-nickel secondary batteries exhibit excellent performance and have a wide range of application scenarios. Zinc powders are the core material of their anode and are susceptible to oxidation in air, which alters interfacial properties and degrades the electrochemical performance of the battery. In this study, commercial zinc powders were subjected to high-temperature oxidation in air at 350°C, and multiple characterization techniques were employed to analyze changes in morphology, phase composition, and other properties, while electrochemical performance was evaluated through coin-cell testing. The results reveal that high-temperature oxidation induces the formation of feather-like structures and a zinc oxide layer on the surface of the zinc powder. Although the specific surface area increases, the thick oxide layer raises the interfacial impedance, reduces anode activity, and ultimately leads to a decline in battery performance. This study elucidates the detrimental effects of surface oxidation on zinc powder and can provide guide for the storage, transportation, processing, and surface modification of zinc powder used in zinc-nickel batteries.

Keywords

Alkaline Zinc-Nickel Battery, Commercial Zinc Powder, Surface Oxidation, Micromorphology, Electrochemical Performance

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

碱性锌镍电池具有比铅酸电池能量密度更高、环境友好, 比锂离子电池成本更低、工艺简单、安全阻燃且材料易回收的优点[1]-[3], 在工业备用电源、小型代步工具、户外储能等场景应用广泛[4] [5]。充电态的碱性锌镍电池以羟基氧化镍为正极、金属锌为负极、高浓度强碱溶液为电解液[6]。在循环过程中, 锌负极的形变、腐蚀、钝化、析气是制约电池循环寿命的主要问题[2] [7]。目前主流改性方式为结构优化与表面包覆, 以此改善电极界面、抑制副反应[8] [9]。现有研究多聚焦人工改性工艺, 而工业生产中商用锌粉不可避免与空气接触发生自然氧化: 室温下锌粉缓慢氧化, 表面形成薄氧化层, 粉末变为浅黄、浅棕色、甚至黑色。该现象对商用锌粉的微观结构、物相组成及对电化学性能的影响尚不明确。基于此, 本文探究不同存放形态、密闭条件下锌粉的高温氧化规律, 借助多种表征分析黑色锌粉的形成原因, 并通过扣式电池测试对比氧化前后锌粉的电化学性能, 为工业锌粉储存、加工与品质管控提供指导。

2. 实验部分

2.1. 实验原料和处理

本实验所使用的活性原料为深圳市中金岭南科技有限公司提供的商业化锌粉, 原始样品为银白色粉末, 纯度满足锌镍电池负极使用要求。实验所用电解液为含饱和 ZnO 的 5.5 M KOH + 1 M LiOH + 0.5 M NaOH 混合碱性溶液, 正极为从商用 Zn-Ni 电池(湖南源达新材料有限公司)中拆下来的羟基氧化镍(NiOOH)正极, 电池壳体选用标准 CR2032 扣式电池壳, 实验所用试剂均为分析纯。

锌粉高温氧化处理过程: 取等量原始商用锌粉置于陶瓷坩埚中, 在空气氛围下升温至 350°C 进行恒温氧化。为探究容器密闭性与物料堆积形态对氧化效果的影响, 设置多组对照实验: 分为坩埚加盖、坩埚

不加盖、平铺在玻璃板上三组；恒温处理相同时间后自然冷却至室温，收集不同条件下的氧化锌粉，标记待测。

2.2. 材料表征测试方法

采用扫描电子显微镜(SEM)观测原始锌粉、室温氧化锌粉与高温氧化锌粉的微观形貌，分析颗粒表面结构变化，探究特殊形貌与粉末颜色的关联。结合能谱仪，检测原始锌粉与高温氧化锌粉表面氧元素相对含量，反映氧化程度差异。采用 X 射线衍射(XRD)对氧化前后的锌粉进行晶体结构分析，判断样品主要物相组成，确定氧化产物的晶体类型。采用激光共焦拉曼光谱对锌粉表面进行微区物相分析，识别表面微量生成物。

2.3. 电化学性能测试

分别采用原始锌粉、室温氧化锌粉、高温氧化锌粉作为负极活性材料，按照相同配比制备负极极片；以 NiOOH 为正极材料制备正极极片；选用上述配置的碱性电解液，完成 CR2032 扣式电池的组装，保证电池的组装工艺、极片厚度、电解液用量、压实密度完全接近。将组装完成的电池静置充分浸润后，在相同环境温度与测试参数下开展循环性能测试，持续监测电池放电容量随循环次数的变化规律，对比两组负极材料对应的电池循环稳定性与容量保持能力。

3. 结果与讨论

3.1. 宏观外观分析

原始商用锌粉为均匀银白色，颗粒分散性良好；室温长期自然氧化后，锌粉表面生成薄氧化层，外观变为浅黄、浅棕色，是锌常规氧化特征。经 350℃ 高温空气氧化后，锌粉呈现黑色或深棕色，如图 1。对照实验表明：坩埚加盖/不加盖对氧化效果、粉末颜色几乎无影响，350℃ 高温下氧气供给充足，密闭容器无法阻挡氧化反应。平铺在玻璃板上的锌粉无明显变色，而坩埚内的堆积锌粉随机呈现发黑或发黄的现象。原因在于锌粉堆积后颗粒间空气流通差、热量聚集，内层氧气渗透缓慢，粉末内外氧化程度不均，局部氧化反应更剧烈，最终颜色加深。物料堆积是加剧锌粉局部高温氧化、颜色变化的重要外部因素。

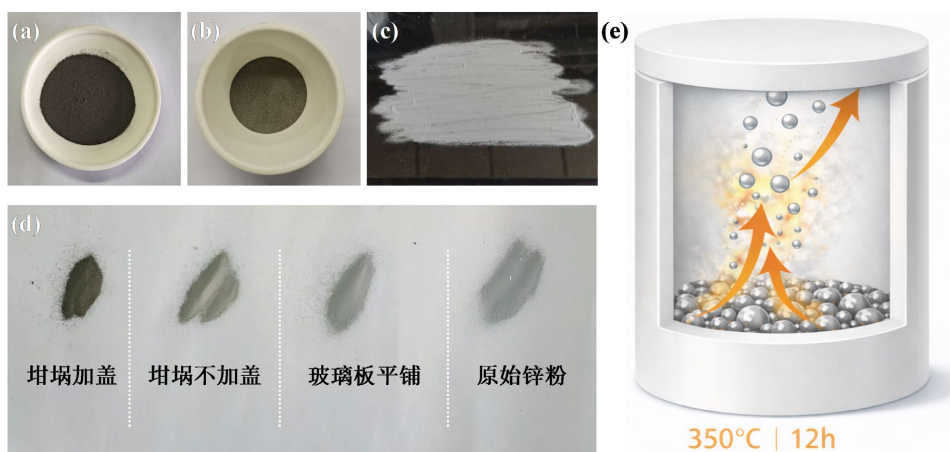


Figure 1. Zinc powder after thermal oxidation in air at 350°C for 12 h inside a muffle furnace under three conditions: (a) covered crucible, (b) uncovered crucible, (c) spread flat on a glass plate; (d) visual comparison of samples prepared via different treatments; (e) schematic diagram illustrating the oxidation process inside the crucible

图 1. 坩埚加盖(a) 坩埚不加盖; (b) 平铺在玻璃板上; (c) 置于马弗炉中 350℃高温空气氧化 12 h 后的锌粉; (d) 不同处理样品的外观对比; (e) 坩埚内氧化过程示意图

3.2. 微观形貌分析

采用 SEM 观察锌粉氧化前后的形貌变化。如图 2 所示, 原始锌粉颗粒表面光滑、轮廓规整。当锌粉在坩埚中加热到 350℃ 时, 锌粉的颜色发生了变化。通过 SEM 观察发现, 350℃ 高温氧化后的黄色锌粉, 表面主要是球状。但是 350℃ 高温氧化后的黑色锌粉颗粒表面, 密集生长出大量羽毛状立体微观结构。从光学角度分析, 这种凹凸交错的特殊结构会对入射光进行多次反射、散射与吸收, 大幅降低光反射率, 这是锌粉宏观呈现黑色的核心原因, 并非产生有色氧化物或碳杂质导致。

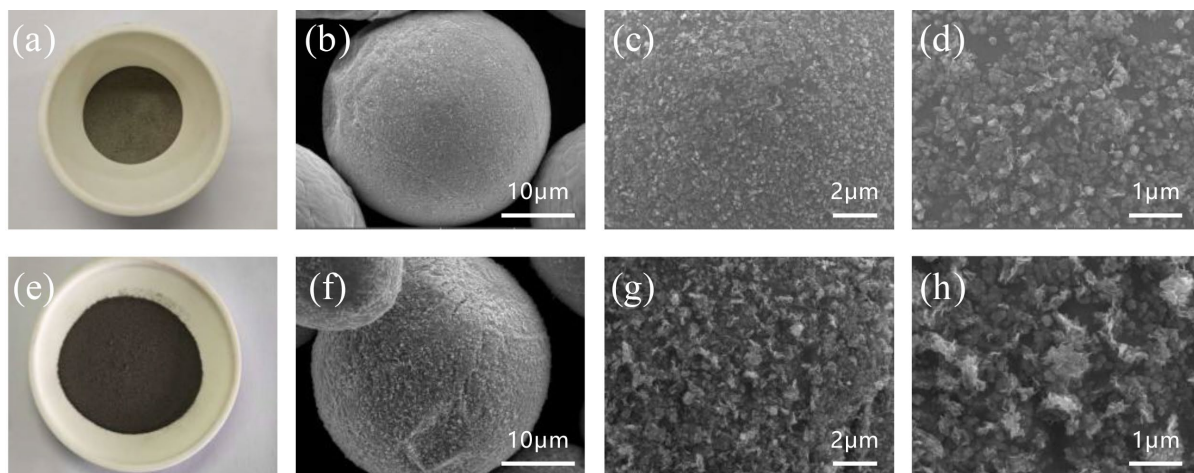


Figure 2. Optical and scanning electron microscopy (SEM) images of yellow zinc powder (a)~(d) and black zinc powder (e)~(h)

图 2. 黄色锌粉(a)~(d)和黑色锌粉(e)~(h)的光学图像和扫描电子显微镜(SEM)图像

3.3. 晶体结构分析

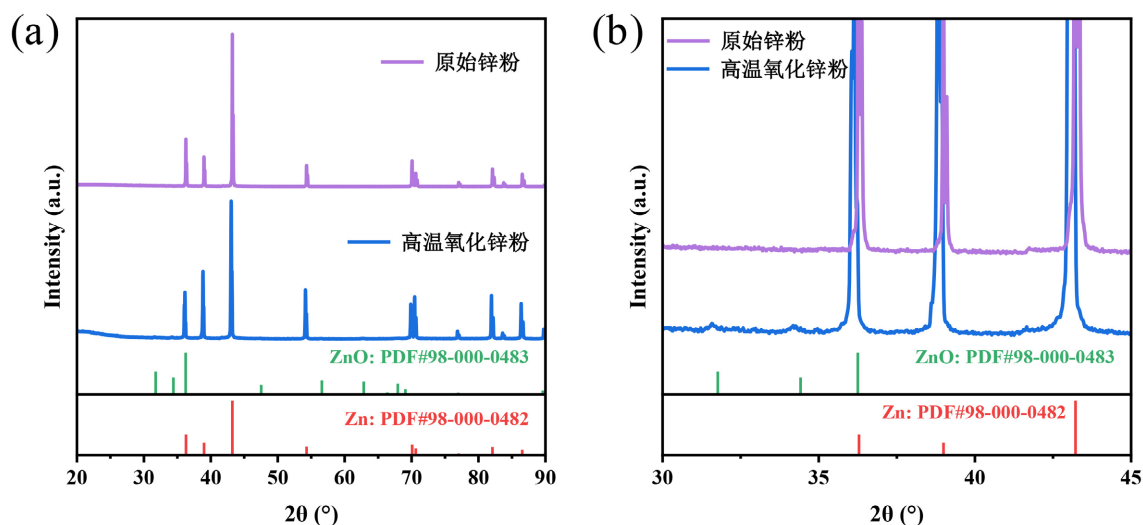


Figure 3. (a)~(b) XRD patterns of pristine zinc powder and high-temperature-oxidized zinc powder: (a) full patterns; (b) enlarged patterns between 30° and 50°

图 3. (a)~(b) 原始锌粉和高温氧化锌粉的 XRD 图谱: (a) 全谱; (b) 30°到 50°区间放大图谱

XRD 图谱(图 3)显示氧化前后样品的主衍射峰均对应单质 Zn, 证明样品基体仍为金属锌。但是, 高

温氧化后锌粉在 31.7° 、 34.4° 、 36.2° 位置出现微弱的 ZnO 特征衍射峰, 与 ZnO 标准卡片(PDF#98-000-0483)匹配, 表明氧化后的锌粉表面生成了少量的 ZnO。同时高温氧化锌粉(002)晶面峰强明显减弱, (100)晶面增强。可能原因是: 锌的(002)晶面的原子扩散和 Zn^{2+} 迁移速率更快, 更容易与 O_2 反应生成 ZnO, 导致基体中的(002)晶面被大量消耗, XRD 峰强度显著降低。另外, (100)晶面的原子扩散势垒更高, Zn^{2+} 难以迁移出来参与反应, 基体中的(100)晶面被保留下来, 因此其相对强度(与未处理样品相比)呈现升高趋势。该结果说明高温氧化仅在锌粉表面生成微量晶态氧化锌, 氧化产物整体以非晶态存在, 锌粉主体晶体结构未发生改变。

3.4. 表面元素含量

图 4 为原始锌粉、室温氧化锌粉、高温氧化锌粉的能谱元素测试(EDS)结果, 能谱元素测试数据直观反映氧化程度。原始商用锌粉(图 4(a)~(b)): 氧元素质量分数仅 0.94%, 锌元素占比 99.06%。黄色的室温氧化锌粉(图 4(c)~(d)): 氧元素质量分数分别为 2.33%, 锌元素占比 97.06%。350℃处理得到的黑色高温氧化锌粉中(图 4(e)~(f)), O 含量升高到 9.77wt%。对比可知, 自然氧化、高温氧化均会使锌粉表面氧含量显著上升, 高温会大幅加速锌的氧化, 在颗粒表面形成含氧氧化层; 原始锌粉氧含量极低, 是其具备优异导电性的基础。

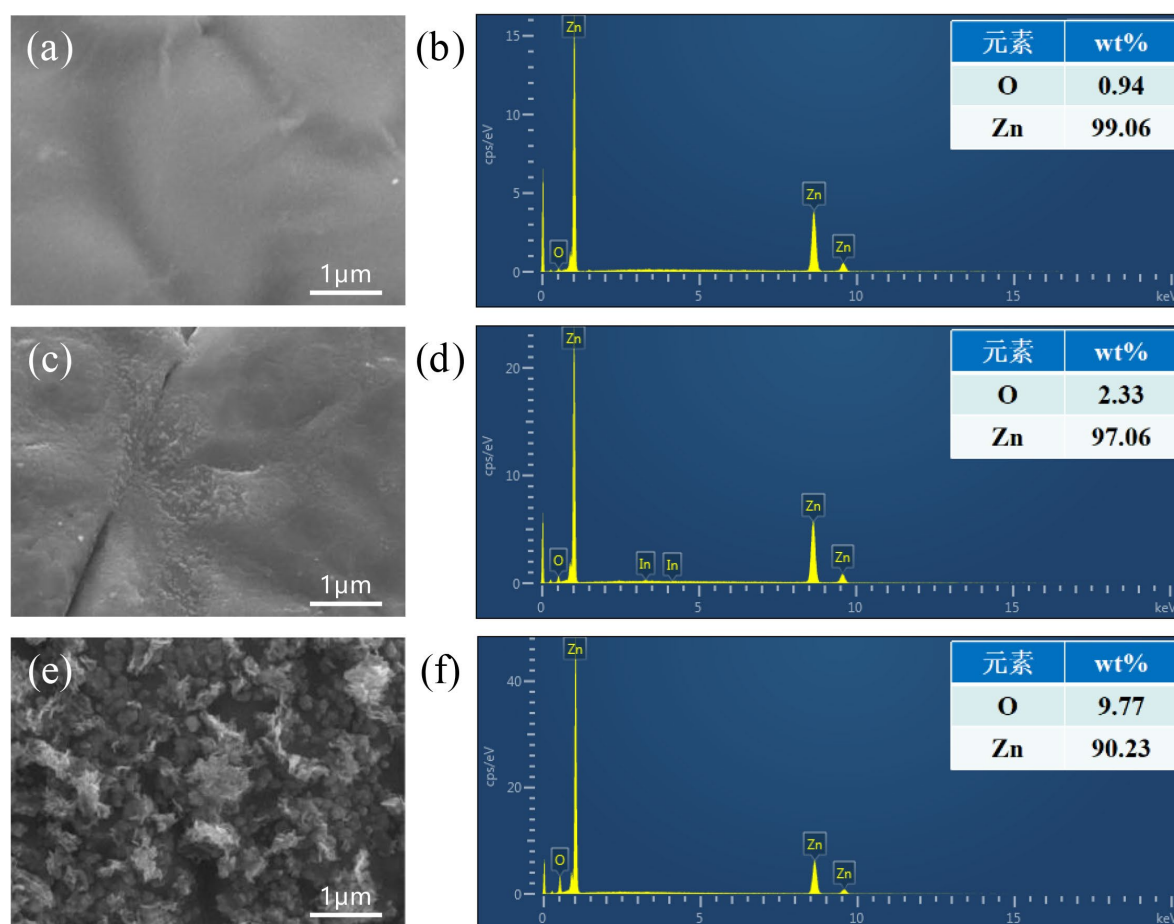


Figure 4. SEM images and EDS elemental analysis results of pristine zinc powder (a)~(b), room-temperature-oxidized zinc powder (c)~(d), and high-temperature-oxidized zinc powder (e)~(f)

图 4. 原始锌粉(a)~(b), 室温氧化锌粉(c)~(d)和高温氧化锌粉(e)~(f)的 SEM 图像和能谱元素测试结果

3.5. 表面物相分析

采用拉曼光谱分析了两种锌粉表面的成分。如图 5 所示, 高温氧化锌粉和室温氧化锌粉的拉曼光谱在 437.4 cm^{-1} 和 546.3 cm^{-1} 处出现两个比较弱的振动峰, 这是典型的 ZnO 特征信号, 进一步证实表面生成少量氧化锌。高温氧化锌粉的 ZnO 信号稍强于室温氧化锌粉, 证明高温氧化的黑色锌粉中 O 含量更高。同时, 在 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 左右并没有发现碳元素特征峰, 彻底排除表面积碳造成粉末发黑的可能性。因此 350°C 空气环境下, 商用锌粉表面生成微量氧化锌与密集羽毛状结构, 导致粉末看起来比较黑, 粉末变黑是特殊形貌的光学效应, 与杂质无关。

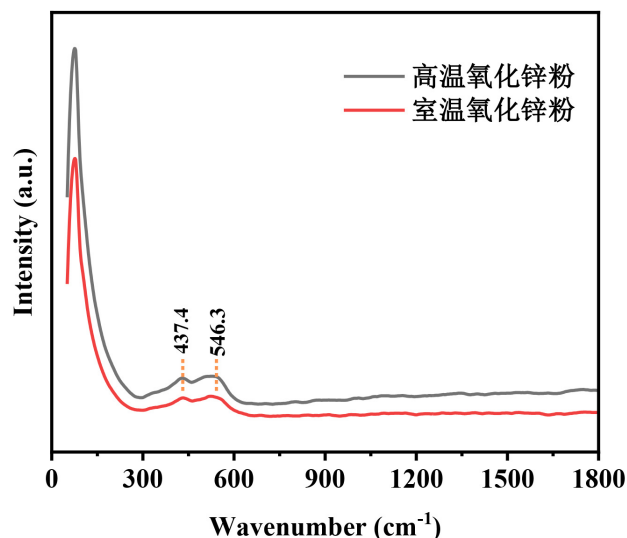


Figure 5. Raman spectra of room-temperature-oxidized zinc powder, and high-temperature-oxidized zinc powder
图 5. 室温氧化锌粉和高温氧化锌粉的拉曼光谱

3.6. 电化学循环性能分析

将原始锌粉、室温氧化锌粉和高温氧化锌粉分别用作负极材料, 组装碱性锌镍扣式电池, 并在 30%DOD 条件下开展循环测试。图 6(a)~(c)显示, 原始锌粉组装电池的放电平台最稳定, 比容量约为 250 mAh/g , 效率高于 90%; 高温氧化锌粉的比容量约为 230 mAh/g , 效率约为 80%; 室温氧化锌粉的比容量最低, 约为 175 mAh/g , 效率低于 70%。循环测试结果表明, 原始锌粉在前 120 次循环中能够释放设定的 30%DOD 容量, 而两种氧化锌粉均未达到该水平。随着循环进行, 三组电池的比容量均逐渐下降, 其中原始锌粉的容量衰减最慢, 循环稳定性最佳, 两种氧化锌粉的容量衰减更为明显。总体而言, 三种锌粉的电化学性能表现为: 原始锌粉 > 高温氧化锌粉 > 室温氧化锌粉。

上述性能差异是表面氧化程度、氧化层结构和表面形貌共同作用的结果。原始锌粉表面氧含量仅为 0.94 wt%, 氧化层较薄, 金属锌基体暴露程度较高, 有利于形成连续的电子传输网络并降低界面极化, 因此表现出最高的放电容量和循环稳定性。室温氧化锌粉的表面氧含量升至 2.33 wt%, 其表面相对平整, 结合较低的放电容量推测, 室温缓慢氧化可能形成了较为连续、致密的氧化层, 限制金属锌与电解液接触, 并阻碍电子和离子传输。相比之下, 高温氧化锌粉虽然氧化程度更高, 但其表面形成了粗糙、疏松的羽毛状结构, 可能增加有效反应面积和电解液浸润通道, 并保留部分通向金属锌基体的反应路径, 从而部分抵消 ZnO 层导电性较低带来的不利影响。因此, 锌粉的电化学性能并不单纯取决于表面氧含量, 氧化层的连续性、致密性及微观形貌同样具有重要影响。

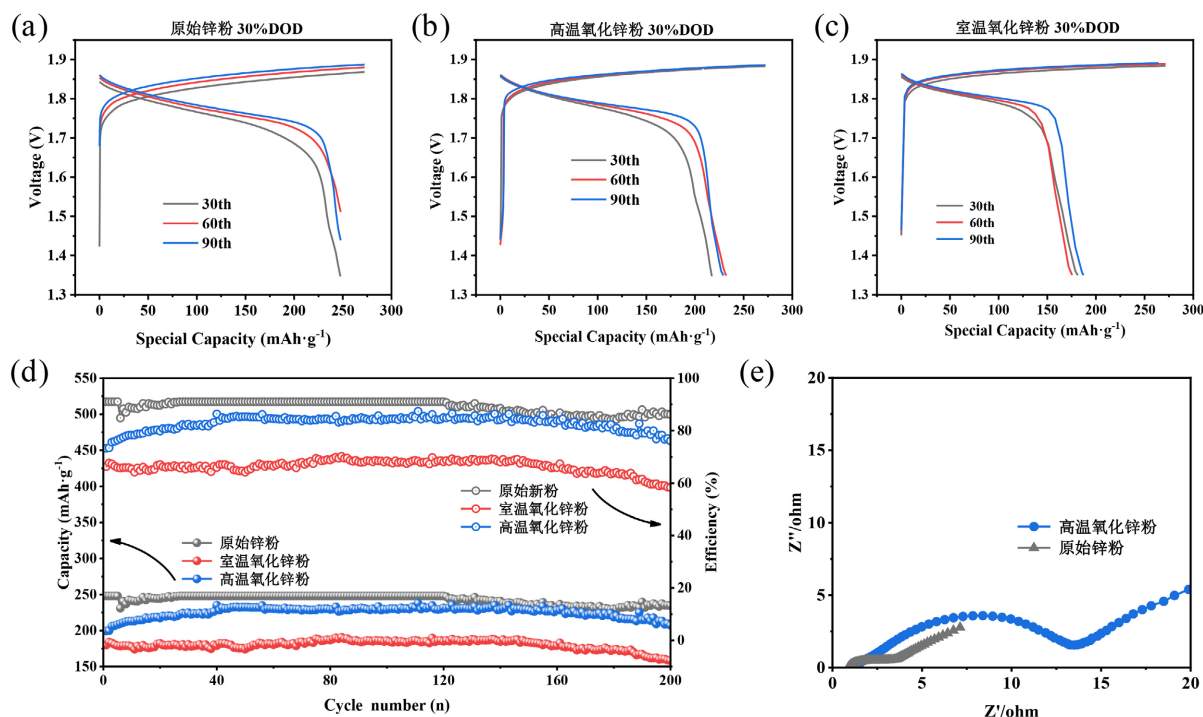


Figure 6. Charge-discharge performance of the pristine zinc powder, high-temperature-oxidized zinc powder, and room-temperature-oxidized zinc powder (a)~(d), and electrochemical impedance spectra of the pristine and high-temperature-oxidized zinc powders (e)

图 6. 原始锌粉、高温氧化锌粉与室温氧化锌粉的充放电性能(a)~(d)及阻抗测试(e)

4. 结论

本研究的主要结论如下：

1) 商用锌粉室温自然氧化呈浅黄/浅棕色；350℃高温氧化后变为黑色，锌粉堆积会加剧局部不均匀氧化、加深颜色。高温氧化使锌粉表面生成密集羽毛状微观结构，这是粉末发黑的根本原因，样品仅生成微量氧化锌。

2) 高温氧化显著提升锌粉表面氧含量，形成高阻氧化锌氧化层，增大电极界面阻抗、阻碍电荷传输，同时覆盖活性位点、引发电极钝化。

3) 电化学测试曲线证明，高温氧化后的黑色锌粉用作负极时，电池初始容量低、循环过程中容量快速衰减，电化学性能远差于原始锌粉；低氧原始锌粉最适配碱性锌镍电池工况。

本研究清晰阐明了高温表面氧化对商用锌粉及锌镍电池性能的负面影响，可为负极材料品质管控、生产工艺优化及长效改性研究提供实验依据。

基金项目

国家自然科学基金(22572149)和湖北省自然科学基金(2025AFB664)。

参考文献

- [1] Cao, W.L., Zhu, J.B., Ni, J.F., *et al.* (2025) Challenges and Perspectives in Aqueous Zinc-Nickel Batteries. *Materials Today Energy*, **51**, Article 101892. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2025.101892>
- [2] 汤锦妍, 杨金政, 罗欣宇, 等. 水系锌镍电池负极的研究进展[J]. 化工新型材料, 2025, 53(z1): 24-28.
- [3] Liu, M.Y., Tian, H., Jiang, Z., *et al.* (2026) Interfacial Coordination-Gradient Regulation of Zn Deposition for Ultrastable

-
- Alkaline Zn-Ni Batteries. *Advanced Functional Materials*, **36**, e75681. <https://doi.org/10.1002/adfm.75681>
- [4] Wen, Q., Fu, H., Cui, R., Chen, H., Ji, R., Tang, L., *et al.* (2023) Recent Advances in Interfacial Modification of Zinc Anode for Aqueous Rechargeable Zinc Ion Batteries. *Journal of Energy Chemistry*, **83**, 287-303. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.03.059>
- [5] 王明煜, 张聪慧, 徐松, 等. 混合动力汽车用圆柱锌镍电池研究[J]. 电源技术, 2023, 47(10): 1281-1285.
- [6] 曹志翔, 毛武涛. 碱性锌电池负极材料的研究进展[J]. 电源技术, 2022, 46(4): 351-355.
- [7] Qiu, D.Y., Li, B.Y., Zhao, C.X., *et al.* (2023) A Review on Zinc Electrodes in Alkaline Electrolyte: Current Challenges and Optimization Strategies. *Energy Storage Materials*, **61**, Article 102903. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.102903>
- [8] Liu, X.R., Wang, H.Z., Fan, X.Y., *et al.* (2023) Stabilizing Zinc Anodes for Long-Lifespan Zinc-Nickel Battery through the *In-Situ* Construction of Zincophilic Interface Layer. *Energy Storage Materials*, **58**, 311-321. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.03.025>
- [9] Li, L.P., Cheng, S., Deng, L.Y., *et al.* (2023) Effective Solution toward the Issues of Zn-Based Anodes for Advanced Alkaline Ni-Zn Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 3953-3960. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c18460>