

锌渣材料在碱性可充电锌镍电池中的应用研究

郑艺臻¹, 赖绍志¹, 袁亮², 王雪花², 刘鹏宇², 肖义亮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29日; 录用日期: 2026年9月22日; 发布日期: 2026年9月30日

摘要

碱性锌镍电池采用氧化锌为负极, 并通过添加锌、氧化铋、氧化钢等添加剂提高性能。锌冶炼副产物锌渣主要成分为氧化锌与金属锌, 且含有铋、钢等功能性微量元素, 可低成本替代商用氧化锌作为负极原料, 实现冶金固废高值化利用。本文通过成分、物相、形貌、电化学测试, 对比分析锌渣与商用氧化锌电极的电化学性能。测试结果表明, 锌渣电极与ZnO化学性质相似, 但是析氢和腐蚀副反应更显著。在30% DOD浅放电条件下, 两种电极循环性能基本一致, 但是在高载量或60% DOD深放电工况下, 锌渣电极容量衰减速率更快。机械球磨可进一步提升锌渣的倍率性能与循环稳定性, 证实锌渣具备作为锌镍电池负极原料的应用潜力。

关键词

锌镍电池, 负极, 锌渣, 电化学性能, 高值化利用

Study on the Application of Zinc Dross Materials in Alkaline Rechargeable Zinc-Nickel Batteries

Yiliu Zheng¹, Shaozhi Lai¹, Liang Yuan², Xuehua Wang², Pengyu Liu², Yiliang Xiao², Wei Li^{1*}

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

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

Received: August 29, 2026; accepted: September 22, 2026; published: September 30, 2026

Abstract

Alkaline zinc-nickel batteries use zinc oxide as the negative electrode, and their performance is

*通讯作者。

文章引用: 郑艺臻, 赖绍志, 袁亮, 王雪花, 刘鹏宇, 肖义亮, 李威. 锌渣材料在碱性可充电锌镍电池中的应用研究[J]. 材料科学, 2026, 16(10): 7-16. DOI: 10.12677/ms.2026.1610185

enhanced by additives such as zinc, bismuth oxide, and indium oxide. Zinc dross, a byproduct of zinc smelting, is mainly composed of zinc oxide and metallic zinc, and contains functional trace elements such as bismuth and indium. It can serve as a low-cost substitute for commercial zinc oxide as the negative electrode material, enabling high-value utilization of metallurgical solid waste. In this work, the electrochemical performance of zinc dross electrodes and commercial ZnO electrodes was comparatively analyzed through composition, phase, morphology, and electrochemical tests. The results show that the zinc dross electrode exhibits similar chemical properties to the ZnO electrode, but with more pronounced hydrogen evolution and corrosion side reactions. Under low discharge depth of 30% DOD, the cycling performance of the two electrodes is essentially comparable; however, under high-loading or deep-discharge conditions at 60% DOD, the zinc dross electrode shows a faster capacity decay rate. Mechanical ball milling further improves the rate capability and cycling stability of zinc dross, confirming its potential as a negative electrode material for zinc-nickel batteries.

Keywords

Zinc-Nickel Battery, Negative Electrode, Zinc Dross, Electrochemical Performance, High-Value Utilization

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. 前言

碱性锌镍电池具有电压高、安全性好、环境友好、功率密度高等优点，在储能领域具有巨大应用潜力[1][2]。碱性锌镍电池在强碱性电解液中循环时，负极易出现腐蚀、析氢、枝晶生长及电极形变等不可逆副反应，导致活性物质损耗、电极极化加剧，造成电池容量衰减、库仑效率下降，从而大幅缩短循环寿命[3]-[5]。因此，优化负极原料、调控界面反应，是突破锌镍电池性能瓶颈、推进其产业化应用的关键。

目前商用氧化锌是锌镍电池负极主流材料，性能稳定、但采购成本较高，且大量消耗会加剧锌矿资源损耗。开发低成本替代锌源对降本增效、资源循环利用具有重要意义。锌渣是冶金行业的大宗含锌固废，主要成分为氧化锌，还富含镧、铈等金属组分[6][7]。传统锌渣回收工艺流程繁琐、能耗高、杂质分离难度大、产品附加值低，无法实现效益最大化。值得注意的是，锌渣中含有的铈、镧是锌负极优质缓蚀组分，可有效抑制析氢与腐蚀，经简单预处理后可直接用于制备负极，既能省去缓蚀剂添加工序、降低生产成本，又能实现冶金固废高值化与稀散金属同步回收[8]-[10]。但相较于高纯商用氧化锌，锌渣存在成分波动大、杂质繁杂、颗粒形貌及粒径不均等问题，会诱发局部副反应，降低电极循环稳定性。基于此，本文对比分析锌渣与商用氧化锌的化学组成及电化学性能，探究锌渣直接用作电池负极原料的可行性，并通过机械球磨改性优化锌渣粉体结构，为含锌冶金固废资源化利用提供理论和技术支撑。

2. 实验方法

2.1. 材料和处理

锌渣来自于深圳市中金岭南科技有限公司，商业化 ZnO 来至于市售。锌渣的改性处理是通过球磨来实现。将原始锌渣置于行星式球磨仪，400 r/min 转速高能球磨 2 h，依靠机械破碎作用细化颗粒、缩小粒径、减少大块团聚体。

2.2. 材料表征

为厘清商用 ZnO 与锌渣在元素组分、晶体结构、微观形貌、表面化学状态、比表面积、粒度分布上的差异,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对两种粉体进行元素定量检测,精确标定 Zn、Al、Bi、In、Fe、Pb 等主次元素质量占比,量化杂质含量差异;采用 X 射线衍射(XRD)分析判断锌渣的结构;采用扫描电子显微镜(SEM)观测原始 ZnO、未球磨锌渣、球磨锌渣微观颗粒形貌、团聚状态与尺寸特征;采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析表面元素种类、锌元素价态,对比粉体表面化学环境区别;采 BET 比表面积测试,分析两种粉体比表面积;采用激光粒度分析仪,测试粉体粒径分布区间、主峰尺寸,量化颗粒粗细与分散均匀程度。

2.3. 负极极片制备和测试

统一采用擗膜法制备电极,以耐腐蚀、导电性能优异的镀锡铜网作为负极集流体。将镀锡铜网裁剪为标准尺寸,有机溶剂清洗去除表面油污,烘干备用。将活性粉体(负极材料:商用 ZnO,或锌渣,或球磨锌渣)、导电剂乙炔黑、粘结剂 PTFE 按照质量比 8:1:1 混合,无水乙醇作为分散介质,充分搅拌混合均匀,然后在对辊机上将粉体材料反复轧制。粉末材料在轧制后被加工成一张具有弹性的薄膜电极材料,然后将薄膜置入真空干燥箱 65℃ 恒温干燥 6~8 h,除去水和乙醇。干燥后薄膜电极经冲片机裁切为直径为 4 mm 标准极片,然后高压压制到集流体上充当负极片。

在三电极体系中,采用上述负极为工作电极, Hg/HgO 为参比电极, Pt 片为对电极, 含有饱和 ZnO 的 5.5 M KOH + 1 M NaOH + 0.5 M LiOH 的强碱体系为电解液,通过采用线性扫描伏安(LSV)、Tafel 曲线、循环伏安(CV)等测试,评价电极电化学反应活性、腐蚀电流、析氢副反应强弱。

2.4. 锌镍电池组装与电化学测试

氢氧化镍作为正极活性材料,按照上述电极制备方法,压到钛网为集流体充当正极。为了保证正极过量,裁切正极直径和面容量比负极大。选用耐碱的玻璃纤维膜为隔膜,采用含有饱和 ZnO 的 5.5 M KOH + 1 M NaOH + 0.5 M LiOH 的混合强碱体系为电解液,分别采用 CR2032 扣式电池和夹具构型电池,同步测试电池的性能。CR2032 扣式电池中负极片、隔膜(加注 140 μ L 电解液)、正极片依次堆叠,添加垫片、弹片后密封压封。夹具式测试电池是将正负极用隔膜隔开,然后放入一个密封袋中,加注 400 μ L 电解液充分浸润电极,然后用两块亚克力板,通过螺纹口夹住密封袋压紧。组装完成后室温静置 2 h,保证电解液完全渗透粉体颗粒与隔膜孔隙,测试温度为 25℃。恒流充放电循环测试分别设置 30%、60%两种放电深度(DOD),倍率性能测试为 0.25C~2C 多梯度倍率充放电。

3. 结果与讨论

3.1. 锌渣与商用 ZnO 物化结构表征分析

3.1.1. 元素组分与晶相特征

首先对锌渣和氧化锌的成分和物相进行了分析。表 1 给出了 ZnO 和锌渣的成分。ICP 定量结果显示,商用 ZnO 中锌元素质量分数 78.94 wt%,杂质 Fe、Al、Bi、In 含量均低于 0.002 wt%,粉体纯度极高。锌渣中锌含量 78.01 wt%,与商用 ZnO 接近,其中含有的杂质元素 Al、Fe、Bi、In 的含量分别为 0.9872 wt%、123 ppm、441 ppm、348 ppm。虽然锌渣含有微量的杂质元素,但是其纯度还是非常高,为其应用提供了基础。从应用角度分析, Bi、In 是碱性锌负极中经典的改性添加剂,可抑制析氢、调控锌成核。锌渣天然携带该类功能性组分,制备电极时无需额外添加,能够降低辅料成本。不过相对较高的 Al 杂质可能在电极表面形成惰性氧化膜或碱性电解液中溶解,诱发局部微电池腐蚀,加剧副反应。

图 1 给出了 ZnO 和锌渣的 XRD 图谱。XRD 图谱表明, 两种粉体衍射峰均与标准 ZnO 卡片(PDF#98-000-0483)匹配, 证明二者主体晶相均为氧化锌, 这是锌渣具备替代 ZnO 电化学基础的依据。商用 ZnO 衍射峰尖锐、无杂峰, 结晶度高、物相单一。相对而言, 锌渣对应衍射峰峰强存在偏移、局部峰形宽化, 无全新主峰体系, 说明仅存在微量杂质伴生相, 未改变主体 ZnO 晶相结构。为了准确分析锌渣中残留的金属锌含量, 在密闭的锥形瓶中, 将硫酸注入到一定的锌渣中, 通过收寄反应产生氢气的体积, 换算成锌的质量。进计算, 锌渣中含有大约 20 wt%的金属锌。

Table 1. Compositions of ZnO and Zn-slag
表 1. ZnO 和 Zn 渣的成分

样品	Zn (wt%)	Fe (wt%)	Al (wt%)	Bi (wt%)	Cu (wt%)	Cr (wt%)	Cd (wt%)	Pb (wt%)	In (wt%)	Ni (wt%)
ZnO	78.9445	0.0016	0.0012	0.0007	0.0006	0.0002	0.0002	0.0001	0	0
Zn 渣	78.0061	0.0123	0.9872	0.0441	0.0005	0.0004	0.0001	0.0002	0.0348	0

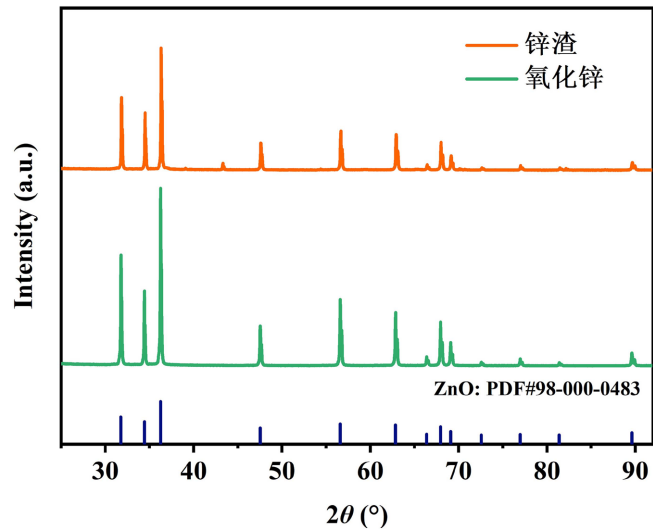


Figure 1. XRD patterns of ZnO and Zn-slag
图 1. ZnO 和 Zn 渣的 XRD 图谱

3.1.2. 微观形貌与表面性质

采用扫描电子显微镜(SEM)观测了 ZnO 和锌渣的微观形貌。如图 2(a)所示, SEM 观测结果表明商用 ZnO 为规整棒状颗粒, 单颗粒尺寸约 500 nm, 分散均匀。图 2(b)显示锌渣颗粒无固定形貌, 大量片状、块状团聚体共存, 颗粒尺寸普遍超过 2 μm, 粗细颗粒混杂。图 2(c)可以看出, 经 400 r/min 球磨 2 h 后, 大块团聚体被破碎, 颗粒转化为类球状, 从图 2(f)可以看出整体粒径明显下降, 但仍大于商用 ZnO。图 2(d)显示商用 ZnO 粒径集中在 0.25~0.45 μm, 粒径区间窄、分散性优异。图 2(e)显示原始锌渣粒径主要在 1.0~1.3 μm, 分布范围拓宽至 0.8~3 μm, 粗颗粒占比高。一般地, 大尺寸颗粒会延长 OH⁻、Zn²⁺扩散路径, 在厚电极、高载量工况下, 离子传输阻力大幅上升, 反应均匀性下降。

采用氮气吸附-脱附表征并计算了 ZnO 和锌渣的比表面积。BET 测试数据表明商用 ZnO 比表面积(4.127 m²/g)与锌渣比表面积(4.030 m²/g)非常接近, 说明两种粉体可提供的电解液接触活性位点总量相近, 初始电化学反应活性差距并非由表面接触面积导致, 主要受颗粒形貌、表面杂质化学环境调控。

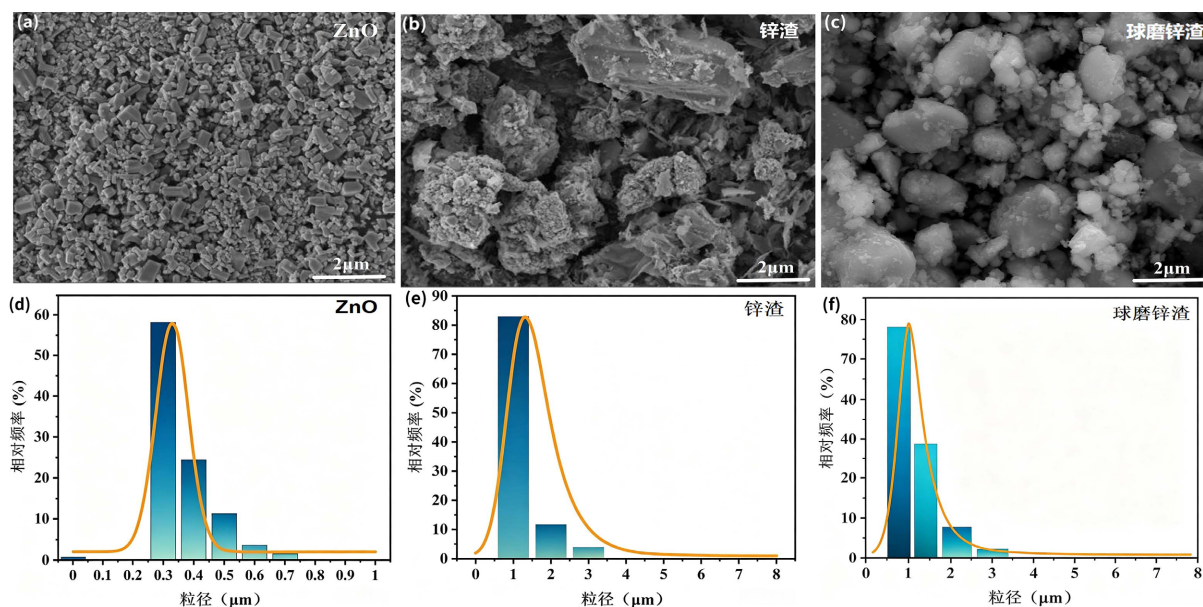


Figure 2. SEM images and corresponding particle-size distributions of commercial ZnO and Zn-slag before and after ball-milling. (a) SEM image of commercial ZnO, (b) SEM image of zinc residue, (c) SEM image of zinc residue after ball-milling, (d) Particle-Size distribution of commercial ZnO, (e) Particle-Size distribution of zinc residue, (f) Particle-Size distribution of zinc residue after ball-milling

图 2. 商业化 ZnO 和锌渣球磨前后的 SEM 照片和对应的粒径分布。(a) 商业 ZnO SEM 图, (b) 锌渣 SEM 图, (c) 球磨后锌渣 SEM 图, (d) 商业 ZnO 粒径分布图, (e) 锌渣粒径分布图, (f) 球磨后锌渣粒径分布图

采用 X 射线光电子能谱(XPS)进一步分析了 ZnO 和锌渣的表面结构。如图 3(a), 图 3(e)所示, XPS 全谱显示, 商用 ZnO 表面仅检出 Zn、O 与微量吸附碳。相比之下, 锌渣除 Zn、O、C 外, 清晰出现 In 3p、Al 2p 特征信号, 证明杂质元素不仅存在于粉体基体, 还大量富集于颗粒表层, 直接参与电极 - 电解液界面反应。图 3(b)和图 3(f)精细谱 Zn 2p 拟合结果: 两种粉体 Zn 2p_{3/2}、Zn 2p_{1/2} 自旋分裂间距均为 23 eV, 证实锌元素均以 Zn²⁺ (ZnO)形式存在。锌渣 Zn 特征峰结合能发生正向偏移, 说明颗粒表层杂质、晶格缺陷改变锌原子配位环境, 界面电化学动力学行为与纯 ZnO 存在固有差异。图 3(c)和图 3(g) C 1s 谱结果显示, 纯 ZnO 样品仅存在 C-O、C=O 等含氧碳官能团; 锌渣样品在 281~283 eV 区间出现 Zn-C 特征信号, 表明锌渣中的金属锌相能够与碳物种形成界面相互作用。图 3(d)和图 3(h) O 1s 谱拟合结果表明, 纯 ZnO 以晶格氧信号为主, 表面缺陷浓度较低; 而锌渣具有更高占比的氧空位以及表面吸附含氧物种, 源于锌渣内部金属锌氧化形成大量非化学计量氧化锌, 显著提升了样品表面缺陷密度。氧空位有利于提升反应动力学, 而大量表面吸附氧会促进电极与电解液之间的副反应, 这也是锌渣电极循环过程中容量衰减更为显著的重要原因。

3.2. 锌渣与商用 ZnO 电化学性能

3.2.1. 电化学动力学测试

对 ZnO 和锌渣进行了线性扫描伏安(LSV)、极化曲线、循环伏安(CV)测试, 分析电极反应特性。如图 4(a)所示, 在相同电流密度下, 锌渣的析氢电位比纯 ZnO 的析氢电位更正, 说明锌渣对析氢反应的抑制效果弱于纯 ZnO。同时, 图 4(b)的 Tafel 曲线表明, 锌渣的腐蚀电流(9.233×10^{-3} A)显著大于纯 ZnO 的 (8.014×10^{-4} A), 而且锌渣的腐蚀电位更负, 证明了锌渣在电解液中腐蚀过程更快, 这与图 4(a)更高的析氢电流相符。图 4(c)和图 4(d)循环伏安曲线对比可见, 锌渣的阴极还原峰与阳极氧化峰电流均明显高于纯 ZnO, 且二者氧化还原电位区间重合, 说明反应机理未发生改变。但是, 锌渣电极 CV 峰形尖锐,

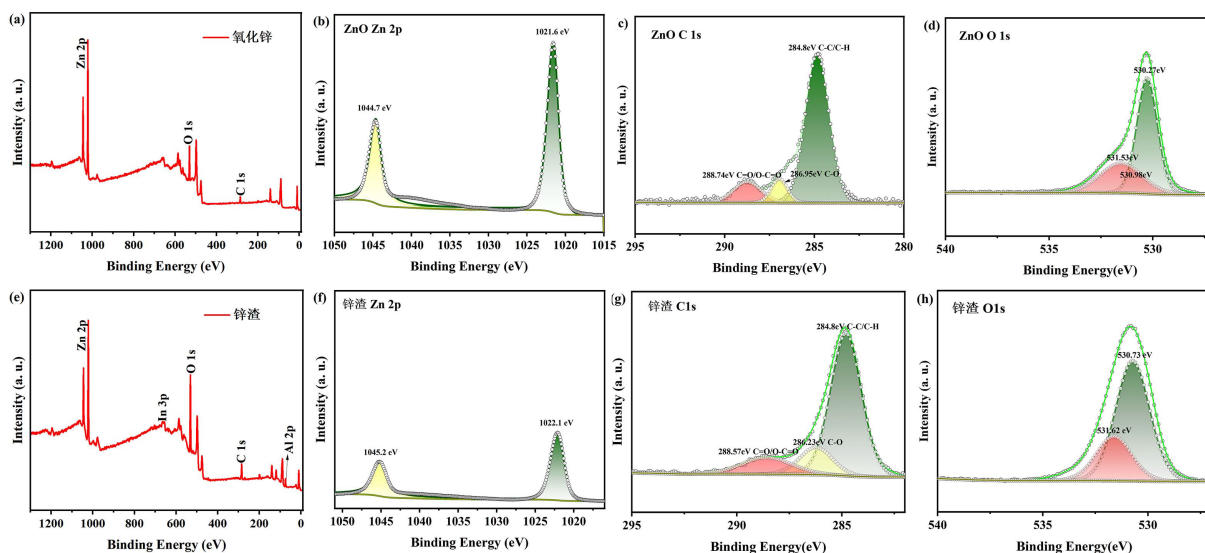


Figure 3. X-Ray photoelectron spectroscopy analysis of ZnO and Zn-slag. (a) Survey spectrum of ZnO, (b) Zn 2p of ZnO, (c) C 1s of ZnO, (d) O 1s of ZnO, (e) Survey spectrum of Zn-slag, (f) Zn 2p of Zn-slag, (g) C 1s of Zn-slag, (h) O 1s of Zn-slag
图 3. ZnO 和锌渣的 X 射线光电子能谱分析。(a) ZnO 总谱图, (b) ZnO Zn 2p, (c) ZnO C 1s, (d) ZnO O 1s, (e) 锌渣总谱图, (f) 锌渣 Zn 2p, (g) 锌渣 C 1s, (h) 锌渣 O 1s

氧化还原电流更大,说明界面电荷传递、锌沉积溶解动力学更优异。以上测试结果表明,锌渣具备和 ZnO 相似的电化学性质,但是锌渣粉体的析氢和腐蚀更加明显。可能原因是,锌渣表面富集的 Al 杂质和较高含量的 Zn 金属在碱性介质中会构建局部微腐蚀回路,加速腐蚀。同时,锌渣中不均匀颗粒造成的高活性界面加速水还原析氢,副反应强度远高于纯 ZnO 电极。这些副反应可能成为长循环容量衰减的主要诱因。

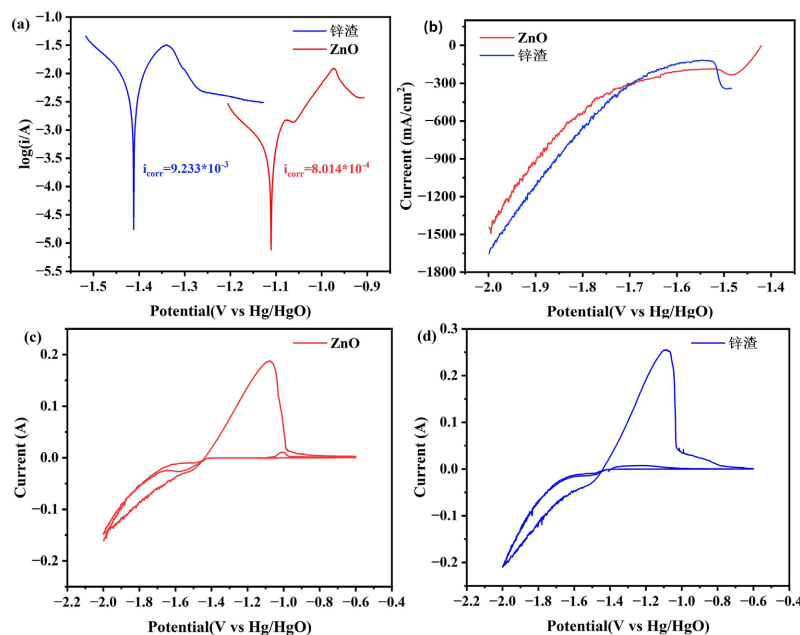


Figure 4. Electrochemical properties of commercial ZnO and Zn-slag. (a) Tafel polarization curves, (b) Linear sweep voltammetry curves, (c) Cyclic voltammetry curve of ZnO, (d) Cyclic voltammetry curve of zinc residue

图 4. 商业化 ZnO 和锌渣的电化学性能。(a) Tafel 极化曲线, (b) 线性扫描伏安曲线, (c) ZnO 的循环伏安曲线, (d) 锌渣的循环伏安曲线

3.2.2. 不同载量下循环性能

图 5 对比纯 ZnO、锌渣两种活性材料，分别在夹具电池与扣式电池两种体系，在低载量(3~4 mg 活性物质)和 30% DOD 浅放电深度工况下的循环充放电性能。在夹具电池体系中，如图 5(a)和图 5(e)所示，纯 ZnO 夹具电池在 300 圈长循环过程中充放电容量高度稳定，充电容量稳定~220 mAh/g、放电容量维持 200 mAh/g，库仑效率较高。锌渣夹具电池在前 100 圈容量保持平稳，但是在 180 圈后放电容量和库仑效率大幅震荡和下滑，整体稳定性不如同体系纯 ZnO 电极。如图 5(c)和图 5(g)所示，在扣式电池体系中，ZnO 和锌渣两种电池的循环性能更差。纯 ZnO 扣式电池仅 80 圈循环就出现持续衰减，充放电容量缓慢下降，库仑效率从初始 90%逐步下降。锌渣扣式电池衰减速度更快，60 圈左右放电容量几乎归零。可以看出，纯 ZnO 电极电化学性能优于锌渣电极，锌渣含杂质，充放电副反应更多，产气与容量衰减问题更突出。在夹具电池中，电解液充足、电池空间可容纳产气，大幅缓解副反应累积与鼓包失效，两种材料循环寿命均显著优于扣式电池。而扣式电池电解液有限、产气无法释放，会加速电极容量快速衰减。锌渣杂质诱发更多副反应与产气，在密闭扣式结构中失效被急剧放大，有限电解液与产气累积加速电池性能衰退，循环寿命远短于夹具电池。

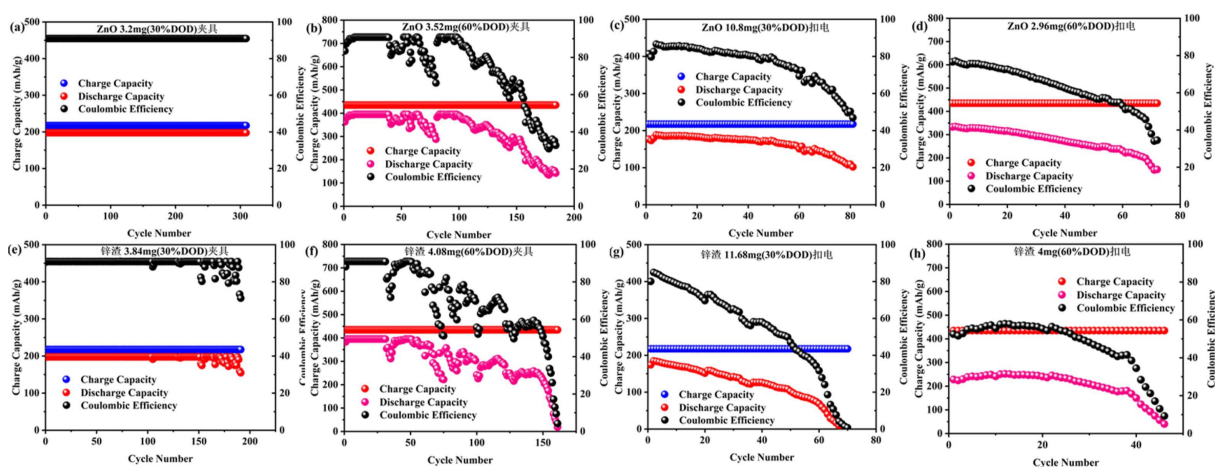


Figure 5. Cycling performance of commercial ZnO and Zn-slag. (a) ZnO in jigsaw-type cell at 30% DOD, (b) ZnO in jigsaw-type cell at 60% DOD, (c) ZnO in coin-type cell at 30% DOD, (d) ZnO in coin-type cell at 60% DOD, (e) Zinc residue in jigsaw-type cell at 30% DOD, (f) Zinc residue in jigsaw-type cell at 60% DOD, (g) Zinc residue in coin-type cell at 30% DOD, (h) Zinc residue in coin-type cell at 60% DOD

图 5. 商业化 ZnO 和锌渣的循环性能。(a) ZnO 夹具电池，30%放电深度，(b) ZnO 夹具电池，60%放电深度，(c) ZnO 扣式电池，30%放电深度，(d) ZnO 扣式电池，60%放电深度，(e) 锌渣夹具电池，30%放电深度，(f) 锌渣夹具电池，60%放电深度，(g) 锌渣扣式电池，30%放电深度，(h) 锌渣扣式电池，60%放电深度

图 5(b)和图 5(f)展示低载量(3~4 mg 活性物质)和 60%高放电深度条件下，锌渣与商用 ZnO 分别在夹具电池、扣式电池中的循环性能。夹具电池中的锌渣电极充放电容量持续下滑，库仑效率大幅波动并快速跌落，两组锌渣夹具电池分别在 90 圈、150 圈完全失效，扣式电池内商用 ZnO 虽容量衰减趋势更平缓，但受限于有限电解液与密闭产气环境，仅 60~80 圈就发生明显性能断崖衰退，整体循环寿命远不及夹具体系。因此，相同 60%高放电深度下，商用 ZnO 循环稳定性优于锌渣电极，锌渣杂质会加剧副反应与产气；夹具电池充足电解液、可释放气体的结构能有效延缓容量衰减，延长循环寿命，密闭少电解液的扣式电池会加速电极失效，高放电深度会进一步放大材料与电池结构带来的性能差距。

但是当电极活性物质载量提，电极厚度增加时，两种电极均出现容量衰减，但锌渣衰减的速度更快。高载量下粉体堆积致密，锌渣大颗粒造成电解液渗透不均、局部电流密度失衡，锌枝晶、钝化、析氢副

反应同步加剧。深放电时活性锌转化程度提升, 杂质诱发的局部腐蚀效应被放大, 活性物质不可逆损耗加剧。如图 5(b), 图 5(d), 图 5(f), 图 5(h)所示, 在 60% DOD 的测试条件下, 锌渣与纯 ZnO 负极展现出差异化的循环特性: 锌渣电极凭借内部原生金属锌相提供的更高电化学活性, 拥有更优的初始放电容量, 但循环中后期放电容量与库仑效率呈加速衰减趋势, 主要源于金属锌持续发生的自腐蚀析氢副反应, 以及锌反复溶解-沉积过程中引发的表面不均匀钝化; 相比之下, 纯 ZnO 电极初始放电容量略低, 但循环全程容量呈平稳线性下降, 无明显剧烈波动, 表现出更优异的长循环稳定性, 其容量衰减主要来源于充放电过程中逐步形成的绝缘氧化锌钝化层。

3.2.3. 锌渣电极循环后性能与形貌

为探究锌渣负极循环过程中的界面动力学演化规律, 对初始、循环 15、30 和 45 圈后的电极开展电化学阻抗测试, Nyquist 曲线如图 6 所示。未循环的锌渣电极电荷转移阻抗较高, 原因是原料内活性锌在存放与制片阶段发生预氧化, 颗粒表面生成了一层 ZnO、碱式锌盐构成的钝化绝缘层, 增大了界面反应阻力。循环初期(15~30 圈), 原有钝化层随锌的溶解-沉积反应逐步被破除, 电解液充分浸润电极并暴露出新鲜活性位点, 电极得到活化, 电荷转移阻抗明显下降。当循环圈数增加至 45 圈, 中频半圆直径再次变大, 电荷转移阻抗回升。长周期循环中单质锌持续发生析氢副反应, 绝缘钝化产物不断堆积, 同时部分活性锌脱离导电网络形成死锌, 最终恶化电化学反应动力学。

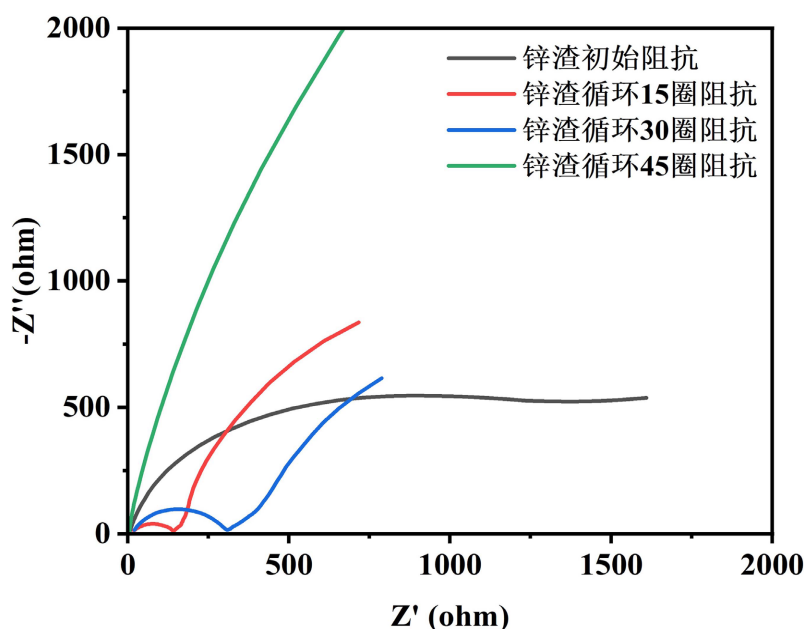


Figure 6. Nyquist plots of zinc-slag electrode after different cycles
图 6. 锌渣电极经过不同循环圈数后的电化学阻抗 Nyquist 曲线

为直观揭示长循环后锌渣负极的界面演化规律, 对循环后电极进行 SEM 表征, 结果如图 7(a)和图 7(b)所示。低倍(图 7(b))与高倍(图 7(a))图像均可观察到经过多次锌沉积-溶解反应, 电极表面生成大量针片状晶体构成的密集花簇状产物, 其为析氢副反应产生的氧化锌、碱式锌盐等钝化产物。该类钝化层会覆盖活性位点, 阻碍电解液接触内部活性物质; 同时蓬松的花簇结构易粉化脱落, 诱发死锌生成。SEM 结果与阻抗测试结论一致, 钝化副产物和死锌的累积提升电荷转移阻抗, 降低锌沉积-溶解可逆性, 最终导致电极循环过程中容量衰减。

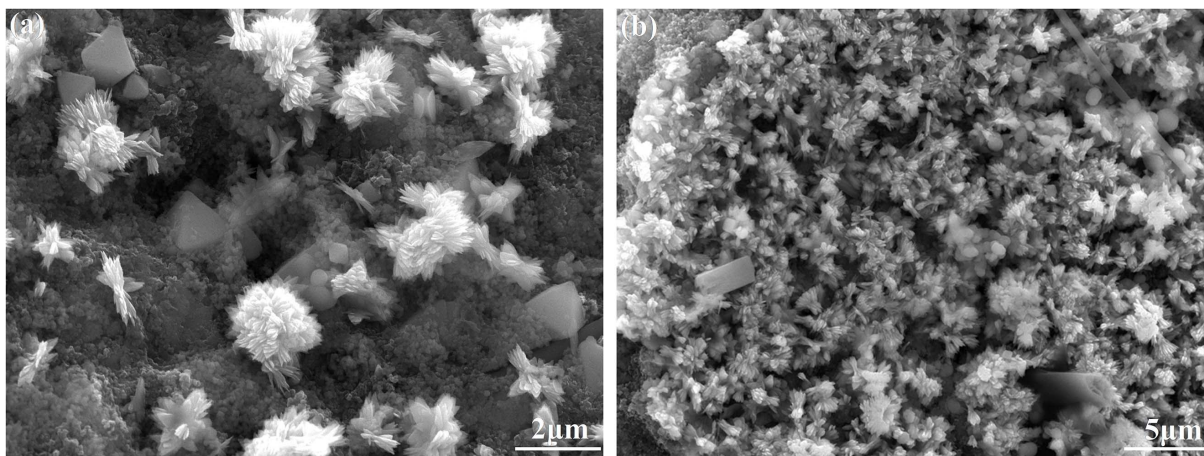


Figure 7. SEM morphologies of zinc-slag anode after long-term cycling. (a) 20 kX magnification, (b) 10 kX magnification
图 7. 长循环后锌渣负极表面的 SEM 形貌图。(a) 放大倍数 20 kX, (b) 放大倍数 10 kX

3.3. 机械球磨对锌渣性能的影响

针对原始锌渣颗粒粗大、粒径分布宽的缺陷,采用高能机械球磨开展粉体改性,从微观结构层面优化电极性能。球磨机械力破碎大块团聚锌渣,颗粒细化、尺寸区间收窄,形成更多微小孔隙,缩短锌离子、氢氧根扩散距离,电极内部导电网络连续性提升。如图 8(a), 图 8(d)所示,球磨后的锌渣在 1.5C、2C 高倍率充放电时电压曲线平稳,无明显波动,倍率性能显著改善。相比之下,原始锌渣高倍率下极化剧烈、电压抖动严重。细化颗粒提升大电流下离子传输效率,电极耐受高倍率充放电能力显著增强。

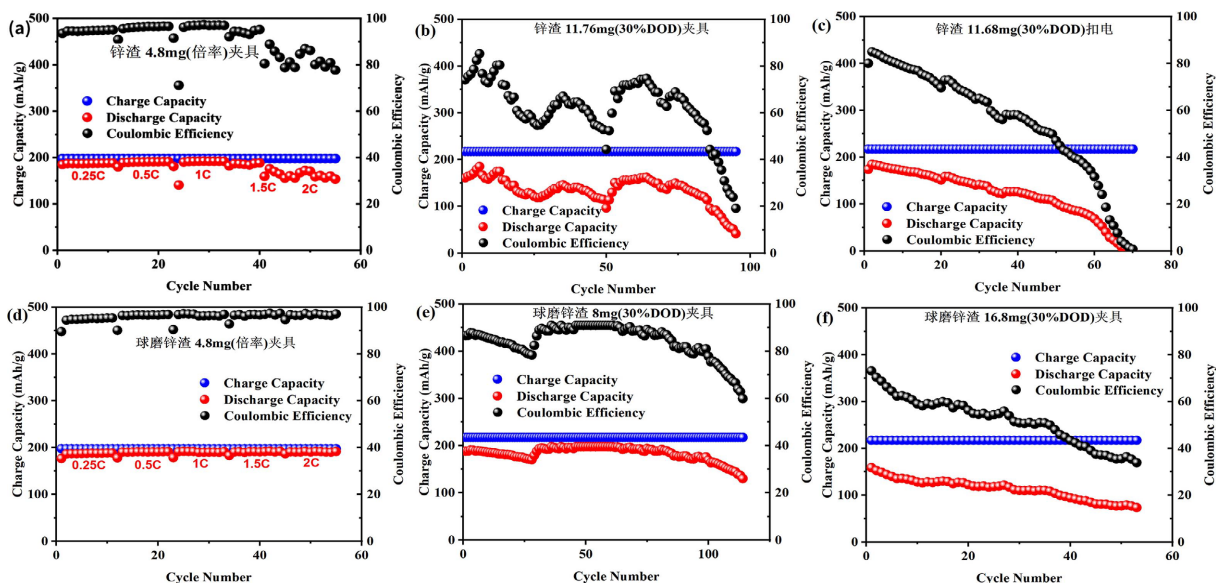


Figure 8. Rate capability and cycling performance tests of Zn-slag before and after ball-milling. (a) Rate performance of zinc residue in jigsaw-type cell, (b) Zinc residue in jigsaw-type cell at 30% DOD, (c) Zinc residue in coin-type cell at 30% DOD, (d) Rate performance of ball-milled zinc residue in jigsaw-type cell, (e), (f) Ball-Milled zinc residue in jigsaw-type cell at 30% DOD
图 8. 锌渣球磨前后的倍率性能和循环性能测试。(a) 锌渣夹具电池, 倍率性能, (b) 锌渣夹具电池, 30%放电深度, (c) 锌渣扣式电池, 30% DOD, (d) 球磨后锌渣夹具电池, 倍率性能, (e), (f) 球磨后锌渣夹具电池, 30%放电深度

为了进一步验证球磨工艺对锌渣稳定性的影响,比较了球磨前后的循环稳定性。图 8(b), 图 8(c), 图

8(e), 图 8(f)结果表明, 球磨后锌渣的循环稳定性提升。在 30% DOD 放电深度下, 球磨锌渣容量衰减速率远平缓于未改性锌渣。颗粒均匀化后电极表面电流分布趋于一致, 有效抑制局部枝晶生长、局部钝化与集中析氢, 大幅降低活性锌不可逆损失, 循环可逆性明显提升。但是, 在高载量或电解液有限的情况下, 电池的容量衰减不可避免。主要原因是, 电极较厚, 电解液无法渗透, 导致极化过大。另外, 在贫电解液的情况下, 电解液的消耗会显著降低电池的稳定性。

4. 结论

1) 锌冶炼副产物锌渣基体以 ZnO 为主, 锌含量 78.01 wt%, 同时天然含有 Bi、In 等可抑制负极析氢腐蚀的功能性微量元素, 具备作为碱性锌镍电池负极的应用基础。

2) 锌渣含有约 20 wt%的金属锌, 其中期 Al、Fe 杂质含量偏高、颗粒粗大, 电化学测试表明其界面析氢、局部腐蚀等副反应更剧烈。低载量、30%浅放电工况下二者循环性能接近; 高载量、厚电极工况中, 锌渣容量衰减速度显著高于商用 ZnO。

3) 机械球磨可以提高锌渣电极的倍率性能和循环可逆性均, 但是无法根除杂质带来的界面副反应问题。后续可通过选择性除杂、包覆界面修饰等复合改性工艺, 协同抑制析氢与腐蚀副反应, 进一步缩小锌渣与商用 ZnO 的循环性能差距。

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] Bonnick, P. and Dahn, J.R. (2012) A Simple Coin Cell Design for Testing Rechargeable Zinc-Air or Alkaline Battery Systems. *Journal of The Electrochemical Society*, **159**, A981-A989. <https://doi.org/10.1149/2.023207jes>
- [2] Hopkins, B.J., Sassini, M.B., Chervin, C.N., DeSario, P.A., Parker, J.F., Long, J.W., et al. (2020) Fabricating Architected Zinc Electrodes with Unprecedented Volumetric Capacity in Rechargeable Alkaline Cells. *Energy Storage Materials*, **27**, 370-376. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.02.005>
- [3] Zhang, Y., Wu, Y., You, W., Tian, M., Huang, P., Zhang, Y., et al. (2020) Deeply Rechargeable and Hydrogen-Evolution-Suppressing Zinc Anode in Alkaline Aqueous Electrolyte. *Nano Letters*, **20**, 4700-4707. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01776>
- [4] Zhou, W., Zhu, D., He, J., Li, J., Chen, H., Chen, Y., et al. (2020) A Scalable Top-Down Strategy toward Practical Metrics of Ni-Zn Aqueous Batteries with Total Energy Densities of 165 Wh kg⁻¹ and 506 Wh l⁻¹. *Energy & Environmental Science*, **13**, 4157-4167. <https://doi.org/10.1039/d0ce01221a>
- [5] Wang, C., Zhu, G., Liu, P. and Chen, Q. (2020) Monolithic Nanoporous Zn Anode for Rechargeable Alkaline Batteries. *ACS Nano*, **14**, 2404-2411. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b09669>
- [6] Li, J., Zhao, T., Shangguan, E., Li, Y., Li, L., Wang, D., et al. (2017) Enhancing the Rate and Cycling Performance of Spherical ZnO Anode Material for Advanced Zinc-Nickel Secondary Batteries by Combined *In-Situ* Doping and Coating with Carbon. *Electrochimica Acta*, **236**, 180-189. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.164>
- [7] Long, W., Yang, Z., Fan, X., Yang, B., Zhao, Z. and Jing, J. (2013) The Effects of Carbon Coating on the Electrochemical Performances of ZnO in Ni-Zn Secondary Batteries. *Electrochimica Acta*, **105**, 40-46. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.162>
- [8] Parker, J.F., Chervin, C.N., Nelson, E.S., Rolison, D.R. and Long, J.W. (2014) Wiring Zinc in Three Dimensions Rewrites Battery Performance—Dendrite-Free Cycling. *Energy & Environmental Science*, **7**, 1117-1124. <https://doi.org/10.1039/c3ee43754j>
- [9] Parker, J.F., Pala, I.R., Chervin, C.N., Long, J.W. and Rolison, D.R. (2015) Minimizing Shape Change at Zn Sponge Anodes in Rechargeable Ni-Zn Cells: Impact of Electrolyte Formulation. *Journal of the Electrochemical Society*, **163**, A351-A355. <https://doi.org/10.1149/2.1001602jes>
- [10] Turney, D.E., Gallaway, J.W., Yadav, G.G., Ramirez, R., Nyce, M., Banerjee, S., et al. (2017) Rechargeable Zinc Alkaline Anodes for Long-Cycle Energy Storage. *Chemistry of Materials*, **29**, 4819-4832. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00754>