

薄层致密 MOFs 复合固态电解质膜形貌 调控促进 Li^+ 传导研究

张诗晨, 李易杭, 何宇晨, 杨雄斌, 齐新鸿*, 姜晓滨, 贺高红

(大连理工大学, 精细化工全国重点实验室, 膜科学与技术研究开发中心, 大连 116024)

摘要: 金属有机骨架(MOFs)具有可调控的孔结构、规则的通道及良好的热/电化学稳定性,因此作为固态电解质的填料受到广泛的关注,但其应用受限于离子电导率和抑制锂枝晶能力之间的权衡。针对这一瓶颈,本研究提出一种区别于传统共混或双侧修饰的界面生长策略,在聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)基膜单侧可控构筑薄层致密 ZIF-67 层,并结合原位聚合制备复合固态电解质膜。通过调控反应时间控制 ZIF-67 层形貌和厚度,提升基膜对前驱液的浸润性,增强电解质/电极界面相容性;利用 ZIF-67 的多孔结构和路易斯酸碱作用限域吸附阴离子促进锂盐的解离,同时致密薄层设计避免了锂离子传导阻力的增加,从而将离子电导率提升至 2.93 mS/cm (30°C)。所组装的磷酸铁锂(LFP)|MOF-0.5|Li 固态锂金属电池具有良好的倍率性能和长循环稳定性, 0.5 C 下循环 560 圈容量保留率达 81.4% ,库仑效率接近 100% ,且具有更低的极化电压。本研究为提升 MOFs 基复合固态电解质膜的离子电导率和抑制锂枝晶能力提供了新思路。

关键词: 复合固态电解质膜; 金属有机骨架; 形貌调控; 锂枝晶抑制

中图分类号: TQ028; TM911.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)02-0013-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.002

锂离子电池在能量储存和动力电池领域得到了广泛应用,迫切需要具有高能量密度的电池来满足不断增长的能源需求^[1-2]。然而,传统的液态电解液易燃、易泄漏,可能导致火灾甚至爆炸和其他严重的安全问题^[3]。固态电池通过固态电解质取代电解液和隔膜,不但具有更高的安全性,还因可以匹配高压正极而具有更高的能量密度,被认为是下一代电池的发展方向^[4]。固态电解质主要分为有机聚合物固

态电解质、无机陶瓷电解质和复合固态电解质几类。有机聚合物固态电解质具有良好的柔韧性和易加工性,但其室温离子电导率低、机械强度低以及电化学稳定性差限制了实际应用。无机陶瓷电解质具有良好的离子电导率和机械强度,但存在固有的脆性和与电极界面相容性差等问题。复合固态电解质结合了有机聚合物电解质和无机陶瓷电解质的优点,被认为是最具发展前景的锂金属电池用固态电解质膜

收稿日期: 2025-12-12; 修改稿收到日期: 2026-03-17

基金项目: 国家自然科学基金(22308041, 22538002); 辽宁省自然科学基金(2025-BS-0044); 中央高校基本科研业务费(DUT25XQLP18)

第一作者简介: 张诗晨(2000-),男,浙江绍兴人,硕士研究生,主要研究方向为固态锂离子电池及固态电解质膜。* 通讯作者, E-mail: qixinhong@dlut.edu.cn

引用本文: 张诗晨,李易杭,何宇晨,等.薄层致密 MOFs 复合固态电解质膜形貌调控促进 Li^+ 传导研究[J].膜科学与技术,2026,46(2):13-23.

Citation: Zhang S C, Li Y H, He Y C, et al. Morphology regulation of thin and dense MOFs-based composite solid electrolyte membranes to promote Li^+ conduction[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 13-23.

的候选之一^[5-6]。

MOFs 作为一种具有良好热/电化学稳定性的多孔材料,在固态电解质领域展现出广阔应用前景^[7]。具有高比表面积和可调孔结构的 MOFs 是复合固态电解质中极具吸引力的填料,多孔结构和路易斯酸碱效应将促进锂盐的解离并加速锂离子的传输^[8]。同时,MOFs 的高机械强度有望抑制锂枝晶的生长^[9]。目前金属有机骨架修饰的复合固态电解质得到了广泛的研究。Zhang 等^[10]提出了一种聚合物-金属有机骨架结构,将聚合物片段通过路易斯酸碱相互作用原位封装在 ZIF-8 颗粒的纳米孔内,提供了定向有序的阳离子迁移通道并提升了界面相容性,提升了电化学稳定性并抑制枝晶生长。Wang 等^[11]提出了一种创新的核壳 MOF (CS-MOF) 涂层聚酰亚胺 (PI) 纤维膜,其中有序的 CS-MOF 层沿着 PI 纤维连续排列。具有介孔和微孔互连网络的 CS-MOF 网络为准固态电解质前驱体提供了有效的渗透途径。Tao 等^[12]采用层状多孔 ZIF-8 基膜修饰的层状沸石纳米管吸附固态电解质前驱液,以提高离子电导率和抑制锂枝晶形成能力。Lin 等^[13]利用 MOFs 中有机配体的可调特性,将异质和空间受限的 MOFs 纳米填料掺入聚-1,3-二氧戊环中,开发了一种分级复合 MOF 电解质,显著提升了离子电导率,25 °C 下达到 0.85 mS/cm。

然而,MOFs 复合固态电解质存在离子电导率提升与锂枝晶抑制之间的权衡问题。当复合固态电解质中增加 MOFs 含量以提升机械强度、抑制锂枝晶时,会阻碍锂离子传输,从而导致离子电导率下降。此外,现有锂离子传输路径曲折迂回,过量 MOFs 填料的掺杂可能增加离子传输阻力。因此,亟需构建具有新型微观结构的 MOFs 基复合电解质,以实现离子电导率提升与锂枝晶抑制能力的精准调控。

本研究提出一种界面生长-原位聚合制备薄层致密 MOFs 基 Janus 复合固态电解质膜的新方案。利用 2-甲基咪唑与聚偏氟乙烯-co-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 通过微相分离法制备具有直通孔结构的基膜;随后利用界面生长法,将金属盐溶液与 2-甲基咪唑溶液置于基膜两侧,通过膜渗透后在膜界面进行反应,实现基膜指状孔侧生长薄层致密的 MOFs 层;最后结合原位聚合电解质制备了兼具高离子电导率和锂枝晶抑制能力的 Janus 复合固态电解质膜。

1 实验

1.1 实验材料

2-甲基咪唑($\geq 98\%$)、聚偏氟乙烯-co-六氟丙烯 (PVDF-HFP, $M_w = 455\ 000$)、六水合硝酸钴、三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI, $\geq 99\%$)、二氟草酸硼酸锂 (LiDFOB, $\geq 99\%$)、聚乙二醇二丙烯酸酯 (PEGDA, $M_w = 600$)、氟乙腈 (FAN, $\geq 98\%$)、偶氮二异丁腈 (AIBN, 重结晶 $\geq 99\%$)、上海阿拉丁生化科技股份有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, $\geq 99\%$)、天津大茂化工有限公司; 聚偏氟乙烯 (PVDF, 分子量 $\sim 110\ 000$)、磷酸铁锂 (LFP)、镍钴锰酸锂 (NCM811, 单晶)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP, 电子级 $\geq 99\%$)、碳酸乙烯酯 (EC, 99.99%)、碳酸二甲酯 (DMC, 99.99%)、CR2025 扣式电池组件、锂片, 东莞科路得新能源科技有限公司; 导电炭黑, 赛博电化学材料有限公司。

1.2 PVDF-HFP@ZIF-67 基膜制备

将 2-甲基咪唑、PVDF-HFP 和 DMF 以 1:2:8 的质量比混合后室温下充分搅拌 6 h, 随后超声脱泡 30 min 得到均一铸膜液。在自动刮膜机上, 利用 200 μm 刮刀将铸膜液平整涂覆到玻璃板上, 随后置于去离子水中进行 10 min 相转化, 即可得到带有直通孔结构的 PVDF-HFP 基膜。

界面生长过程如图 1 所示: 分别配置 0.08 mol/L 的硝酸钴甲醇溶液和 0.64 mol/L 的 2-甲基咪唑甲醇溶液, 将 PVDF-HFP 基膜浸入硝酸钴溶液中 30 min 后用无水甲醇洗涤; 随后将预处理的 PVDF-HFP 基膜置于界面反应器中生长 ZIF-67, 界面反应器两侧分别为硝酸钴溶液与 2-甲基咪唑溶液, 反应时长为 0.5 h、1.0 h。将生长完 ZIF-67 的基膜用甲醇洗涤 3 次以除去表面残留的 ZIF-67, 随后在烘箱中干燥 24 h, 将不生长 ZIF-67 的基膜与反应 0.5 h、反应 1.0 h 的 PVDF-HFP@ZIF-67 基膜分别命名为 MOF-0、MOF-0.5 和 MOF-1。

1.3 正极制备

首先, 将 LFP、PVDF 和导电炭黑以 8:1:1 的质量比混合后在研钵中充分研磨。随后将混合物分散在 NMP 中, 充分搅拌后得到黑色黏稠的正极浆料。在自动刮膜机上用 100 μm 刮刀将混合浆料涂覆在预涂覆导电炭黑的铝箔上。最后, 在 70 °C 的烘箱中干燥 24 h, 得到 LFP 正极。将上述材料中 LFP 替换为同等质量的 NCM811, 以相同方法制备得到 NCM811 正极。

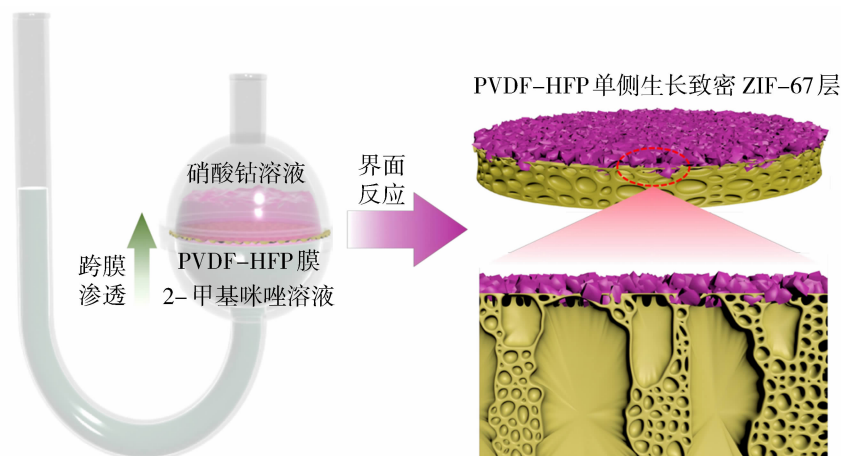


图 1 界面生长法膜制备过程的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of membrane preparation process by interfacial growth method

1.4 固态电解质的制备

固态电解质在隔绝水氧的手套箱中制备。首先将锂盐 LiTFSI 、 LiDFOB ，交联剂 PEGDA，增塑剂 EC、DMC、FAN 以 0.3:0.7:1:2.76:2.24:0.25 的质量比混合后充分搅拌 4 h。随后，将引发剂 AIBN (PEGDA 质量的 1.5%) 加入混合物中搅拌溶解。在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中加热 2 h，通过自由基引发聚合即可得到固态电解质。

1.5 扣式电池制备

扣式电池的组装在手套箱中进行。组装 SS||SS, SS||Li, Li||Li 和 LFP||Li 扣式电池用于电化学测试，其中不锈钢垫片 (SS)、锂片的直径为 16 mm，LFP 正极裁剪为直径 12 mm 的正极片，基膜裁剪为直径 19 mm 圆片。依次将正极片、基膜、负极片、垫片、弹片放入 CR2025 电池壳内，期间在基膜两侧滴加电解质前驱液。最后通过电池封口机 (MSK-110) 封装，并在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中原位聚合 2 h，得到不同种类的扣式电池。

1.6 材料表征

通过场发射扫描电镜 (SEM, SU 5000) 对基膜的表面和断面及循环后锂表面形貌进行表征。由多功能 X 射线衍射仪 (SmartLab 9 kW) 通过 X 射线衍射 (XRD) 检测 MOF 生长情况。使用接触角测试仪 (Basler, acA 1 920~155 μm) 观测电解质前驱液在膜上的接触角。使用电子拉伸测试仪 (AGS-X 200N) 测试膜的应力-应变曲线。使用高级傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, ThermoFisher 6700) 对电解质前驱液和聚合电解质进行表征。

1.7 电化学性能测试

电池的离子电导率、锂离子迁移数以及电化学稳定性窗口通过在电化学工作站 (阿美科特科学仪器, 普林斯顿, PMC 1000) 上进行一系列测试得到。

利用 SS||Li 通过线性扫描伏安法 (LSV) 得到固态电解质的电化学稳定窗口。测试 Li||Li 来计算固态电解质的锂离子迁移数 (t_{Li^+})，通过向 Li||Li 对称电池两端施加 0.01 V 的阶梯电压 (ΔV) 来得到直流极化曲线，同时测量极化前与极化后的 EIS。基于极化前后的 EIS 和直流极化曲线，通过布鲁斯-文森特方程 [式(1)] 计算得出锂离子迁移数。

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_{\text{ss}}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{\text{ss}} R_{\text{ss}})} \quad (1)$$

式中: I_0 和 I_{ss} 分别代表初始电流和稳态电流, A; R_0 和 R_{ss} 分别代表极化前后的界面阻抗, Ω 。

采用电化学阻抗谱 (EIS) 测试 SS||SS 电池中固态电解质的离子电导率，同时通过温度梯度 ($30\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$) 下的阻抗数据拟合阿伦尼乌斯公式计算活化能。测试频率为 $10^6\sim 0.1\text{ Hz}$ ，振幅为 10 mV。固态电解质的离子电导率 (σ) 通过式(2) 计算得到，活化能 (E_a , eV) 由式(3) 计算得出。

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (2)$$

式中: σ 代表离子电导率, S/m; L 表示固态电解质的厚度, m; R 代表固态电解质的阻抗, Ω ; S 为有效接触面积, m^2 。

$$\sigma = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (3)$$

式中: A 为指前因子; e 是自然对数底数; K 为玻尔兹曼常数, $1.38 \times 10^{-23}\text{ J/K}$; T 为开尔文温度, K。

最后,将 LFP||Li 在 30 °C 下以不同电流密度进行恒电流充电与放电,从而在蓝电电池测试系统(LANHE, CT3002A)上获得电池的长循环性能和倍率性能。

2 结果与讨论

2.1 固态电解质膜的结构及形貌表征

图 2 为不同条件下制备的基膜表面与断面的 SEM。从图 2(a1)~2(c1)与 2(a3)~2(c3)可以看出,界面反应过程中 ZIF-67 倾向于在上表面(指状孔侧)形成致密的层状结构。随着反应时间的延长,ZIF-67 先于 0.5 h 形成片状结构,随后继续生长至

1 h 形成致密互生的晶体结构。从断面可以看到这层致密 MOF 均匀生长在指状孔侧表面,界面反应 0.5 h 时 ZIF-67 层厚度为 760 nm,而继续生长至 1 h 时 ZIF-67 层厚度增加至 1.05 μm。该薄层致密 ZIF-67 结构可以有效抑制锂枝晶生长,从而提升电池的循环稳定性^[9]。图 2(a2)~2(c2)表明基膜下表面(致密侧)几乎没有 ZIF-67 生长。基膜的断面图也证明了 PVDF-HFP 直通孔结构的形成,这是由于 2-甲基咪唑与水之间的氢键作用,促进了溶剂(DMF)和非溶剂(水)的快速交换,使得相转化过程高效且形成了丰富的直通结构,减小了传质阻力,有利于离子电导率的提升^[14]。

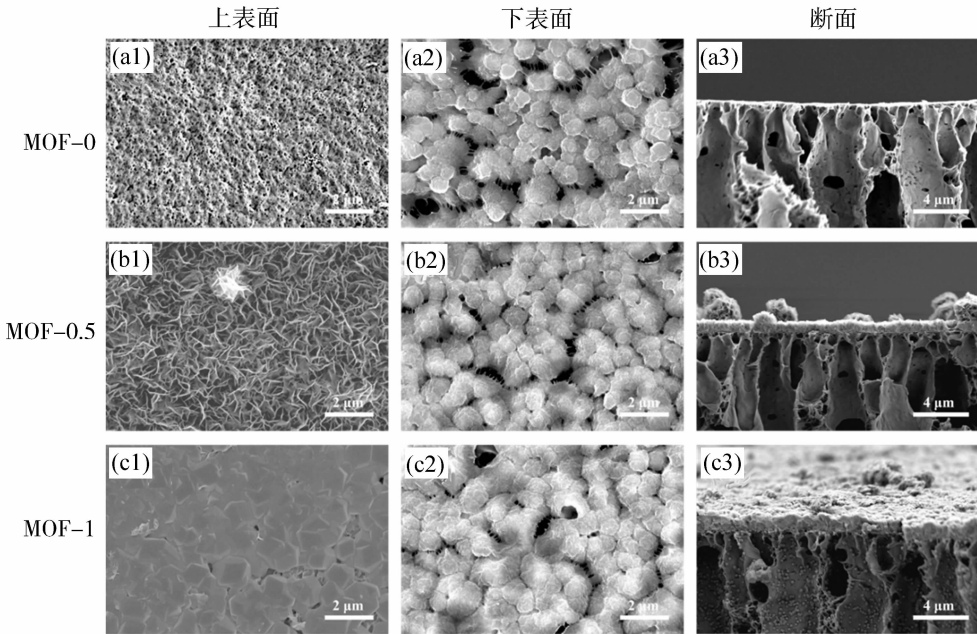


图 2 不同生长条件下基膜的形貌

Fig. 2 The morphology of base membranes under different conditions

图 3 展示了固态电解质的前驱液在不同基膜上的接触角测试结果。其中前驱液在 MOF-0.5 基膜上的接触角为 14.8°,显著低于 MOF-1 基膜上的 33.4°和 MOF-0 基膜上的 50.9°。相比于 MOF-0,生长 ZIF-67 的基膜对前驱液浸润性提升,这是由于 ZIF-67 层中丰富的金属位点和强金属-有机配位键有助于增加表面能,从而增强对液态电解质前驱体的亲和力^[15],而由于 MOF-0.5 形成的致密层相对更加薄且疏松,更有利于前驱液的浸润。电解质前驱液与基膜浸润性的提升可以提升原位聚合过程中的界面相容性,从而降低界面阻抗,提升离子电导率。

图 4(a)为三种基膜的拉伸测试的应力-应变图,结果显示 MOF-0.5 基膜具有 3.5 MPa 的应力

和约 11%的应变能力,表明其机械性能良好。图 4(b)中的 X 射线衍射谱图显示了 MOF-0.5 和 MOF-1 固态电解质中的 PVDF-HFP 和 ZIF-67 衍射峰的叠加,具体而言,2θ=7.5°处的显著衍射峰以及 2θ=10.5°、12.6°处的衍射峰表明 ZIF-67 晶格的存在,证明了 ZIF-67 在基膜上的顺利生长^[16-17]。通过傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱检测,如图 4(c)所示,PEGDA 光谱中在 1 610~1 650 cm⁻¹附近出现的特征峰是 π 键伸缩振动峰,对应于 C=C 键^[18]。该振动峰在聚合后的固态电解质吸收曲线中消失,表明前驱液在三种基膜内均聚合为固态电解质。

2.2 固态电解质膜的电化学性能表征

图 5(a)展示了三种固态电解质的线性扫描伏

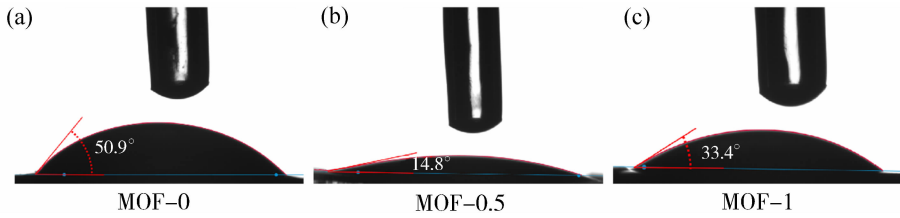


图 3 电解质前驱液在 MOF-0(a)、MOF-0.5(b)和 MOF-1(c)上的接触角

Fig. 3 Contact angle of electrolyte precursor on MOF-0 (a), MOF-0.5 (b) and MOF-1 (c)

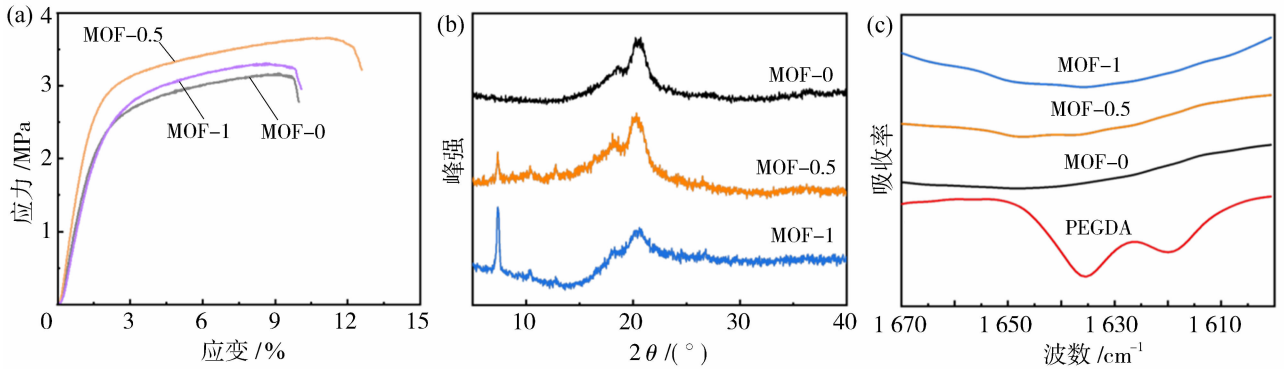


图 4 基膜的应力-应变测试图(a);基膜的 XRD 衍射谱图(b);固态电解质膜和 PEGDA 的反射傅里叶红外光谱(c)

Fig. 4 The strain-stress test result (a); the XRD diffraction patterns (b); FTIR spectrum of solid electrolyte membranes and PEGDA (c)

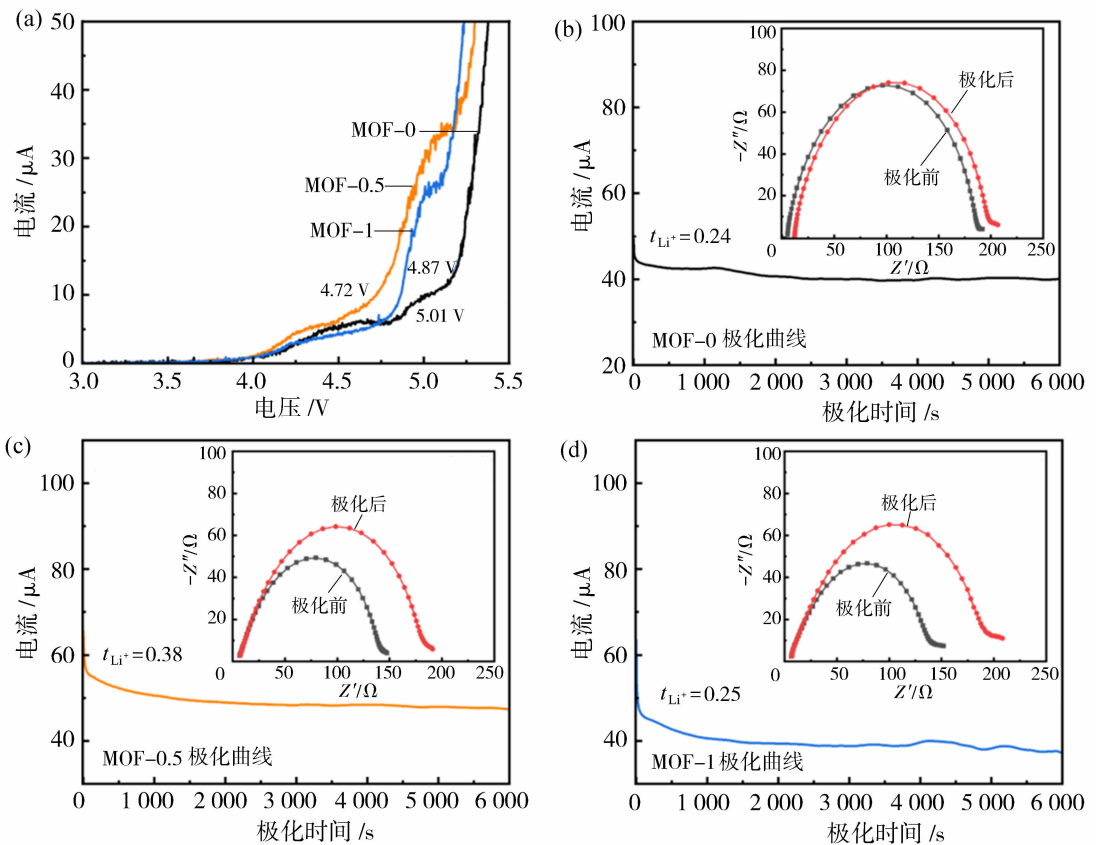


图 5 不同固态电解质的 LSV 曲线(a);MOF-0(b)、MOF-0.5(c)和 MOF-1(d)的直流极化曲线与极化前后阻抗
Fig. 5 LSV curves of different solid electrolytes (a); the direct current polarization curve with EIS before and after polarization of MOF-0 (b), MOF-0.5 (c) and MOF-1 (d)

安(LSV)曲线。电化学稳定窗口通过初始分解电压确定,对应 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ^[19],由于电极表面积为 2 cm^2 ,因此认为 $10 \mu\text{A}$ 对应的电压为电解质的电化学稳定窗口。在 LSV 曲线上读出 MOF-0.5 固态电解质的电化学稳定窗口为 4.72 V ,MOF-0 和 MOF-1 固态电解质的电化学稳定窗口分别为 5.01 和 4.87 V 。可能是由于含薄层 ZIF-67 层的 MOF-0.5 基膜对含低电化学稳定性小分子增塑剂的前驱液有更高的亲和力,从而使电化学稳定窗口相对较低。然而即便如此,MOF-0.5 固态电解质仍能与 LFP 正极及 NCM811 正极相匹配。 Li^+ 迁移数对界面稳定性至关重要,图 5(b)~5(d)分别展示了 MOF-0、MOF-0.5 和 MOF-1 固态电解质的直流极化曲线及其对应的阻抗图,计算得到 MOF-0.5 的 Li^+ 迁移数为 0.38 ,高于 MOF-0 的 0.24 和 MOF-1 的 0.25 。这是由于 ZIF-67 具有 3.4 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) 和 11.6 \AA 的孔径^[20], Li^+ 具有 0.76 \AA 的小尺寸,可以顺利通过,而尺寸较大的 TFSI^- (7.9 \AA) 的运动

则会受到限制,同时 ZIF-67 与 TFSI^- 之间的 Lewis 酸碱作用也会限制阴离子的移动,从而促进锂盐的解离,提升锂离子迁移数^[7]。

离子电导率是固态电解质膜的基本参数,图 6(a)显示了 $30\sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内三种固态电解质 SS||SS 对称电池的阿伦尼乌斯曲线,这是基于图 5(b)~5(d)的 EIS 计算得出的。可以发现,在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 MOF-0.5 固态电解质的离子电导率达到 $2.93 \text{ mS}/\text{cm}$,相比 MOF-0($2.05 \text{ mS}/\text{cm}$)和 MOF-1($2.33 \text{ mS}/\text{cm}$)固态电解质的离子电导率显著提升。相比不生长 ZIF-67 的 MOF-0 而言,单侧生长致密 ZIF-67 层 Janus 复合膜的 MOF-0.5 和 MOF-1 固态电解质膜的离子电导率提升可归因于以下原因。首先 ZIF-67 颗粒具有丰富的孔隙和金属位点,这有助于增强其与聚合物电解质前驱体的亲和力^[15],因此提升了聚合物固态电解质前驱液的浸润性,从而降低了界面阻抗。同时,多孔 ZIF-67 的中心金属位点与 TFSI^- 、 DFOB^- 的路易斯酸碱作用促进了

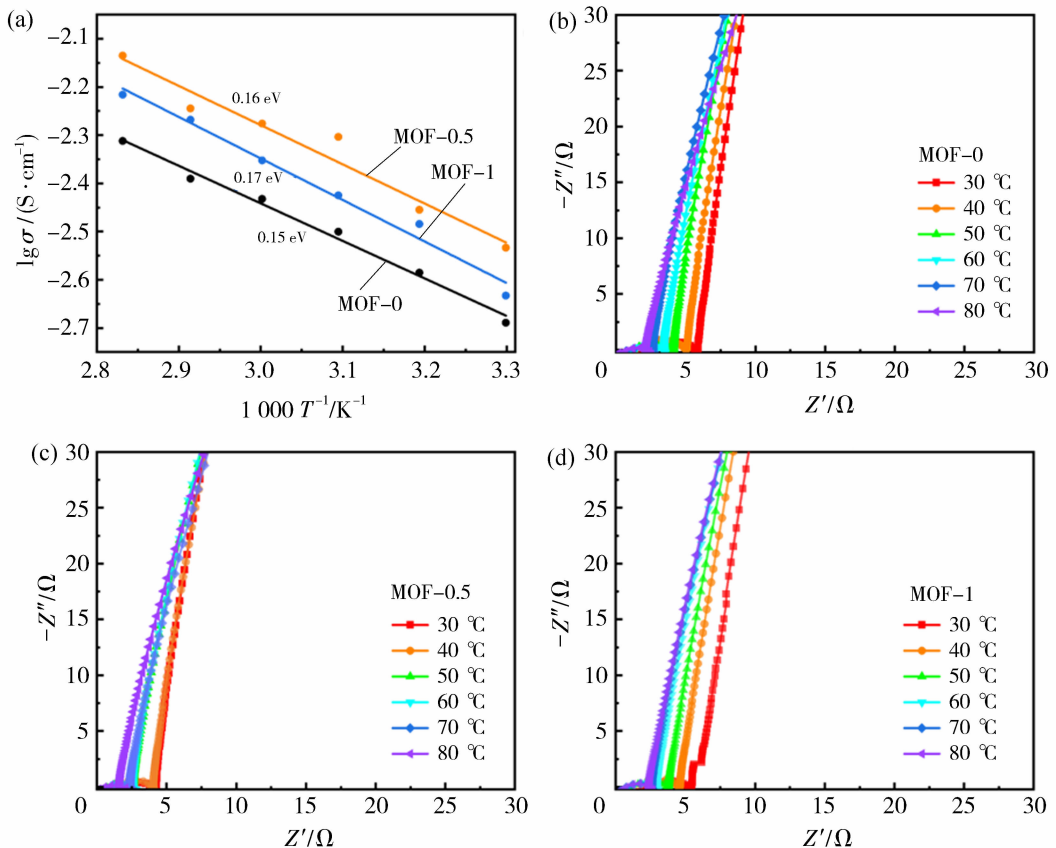


图 6 固态电解质的阿伦尼乌斯图(a);MOF-0(b)、MOF-0.5(c)和 MOF-1(d)的变温 EIS 曲线

Fig. 6 The Arrhenius plots of solid electrolytes (a) ; the EIS plots at different temperature of MOF-0 (b), MOF-0.5 (c) and MOF-1 (d)

锂离子与阴离子的解离,释放更多自由锂离子,提高了离子电导率。而相比于 MOF-1 而言,MOF-0.5 对前驱液的浸润性更优,能够更好地吸附前驱液并促进锂离子传导;同时更薄的 ZIF-67 层也进一步降低了传质阻力,因此其具有更高的离子电导率。图 6(a) 显示随温度上升,三种电解质的离子电导率对数与开尔文温度倒数的关系符合阿伦尼乌斯方程。通过拟合阿伦尼乌斯方程计算出各电解质的活化能,结果表明三种固态电解质的活化能相当,在 $0.15\sim 0.17\text{ eV}$ 之间。

为进一步验证其实际应用潜力,将 MOF-0、MOF-0.5 和 MOF-1 固态电解质与 LFP 正极匹配,组装成固态锂金属电池。图 7(a) 体现了 LFP|MOF-0.5|Li 电池在 0.2 、 0.5 、 1.0 、 2.0 和 5.0 C 下优异的充放电倍率性能,其放电容量分别为 165.3 、 160.3 、 154.7 、 145.7 和 $127.5\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,各倍率下放电比容量均高于 MOF-0 和 MOF-1;当电流密度恢复到 0.2 C 时,放电容量成功回升至 $165.1\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,证明了其优异的倍率性能。

图 7(b)、7(c) 分别展示了三种固态电解质在 0.2 C 活化后 0.5 C 下的长循环性能及库仑效率。LFP|MOF-0.5|Li 表现出优异的循环稳定性,初始放电比容量高于 LFP|MOF-0|Li 和 LFP|MOF-1|Li,并且在 560 次循环后仍具有 81.4% 的容量保留率,高于循环相同圈数后的 MOF-0 (70.5%) 和 MOF-1 (76.6%)。库仑效率在 560 圈后仍接近 100% ,体现了该体系良好的充放电可逆性。图 6(d)~6(f) 详细展示了 LFP|MOF-0|Li、LFP|MOF-0.5|Li 和 LFP|MOF-1|Li 在 0.5 C 下恒电流充放电的电压曲线,可以发现 LFP|MOF-0.5|Li 的极化电压为 0.064 V ,低于 LFP|MOF-0|Li (0.066 V) 和 LFP|MOF-1|Li (0.069 V)。极化电压的降低归因于电化学反应动力学的改善,这有助于提升固态电解质的循环性能。为了全面评估新设计的 MOF-0.5 固态电解质组装固态锂金属电池的性能,图 8 展示了其与近年报道的 MOFs 基 LFP||Li 电池循环性能的比较^[21-30],证明其具有良好的循环稳定性,综合性能较优秀。

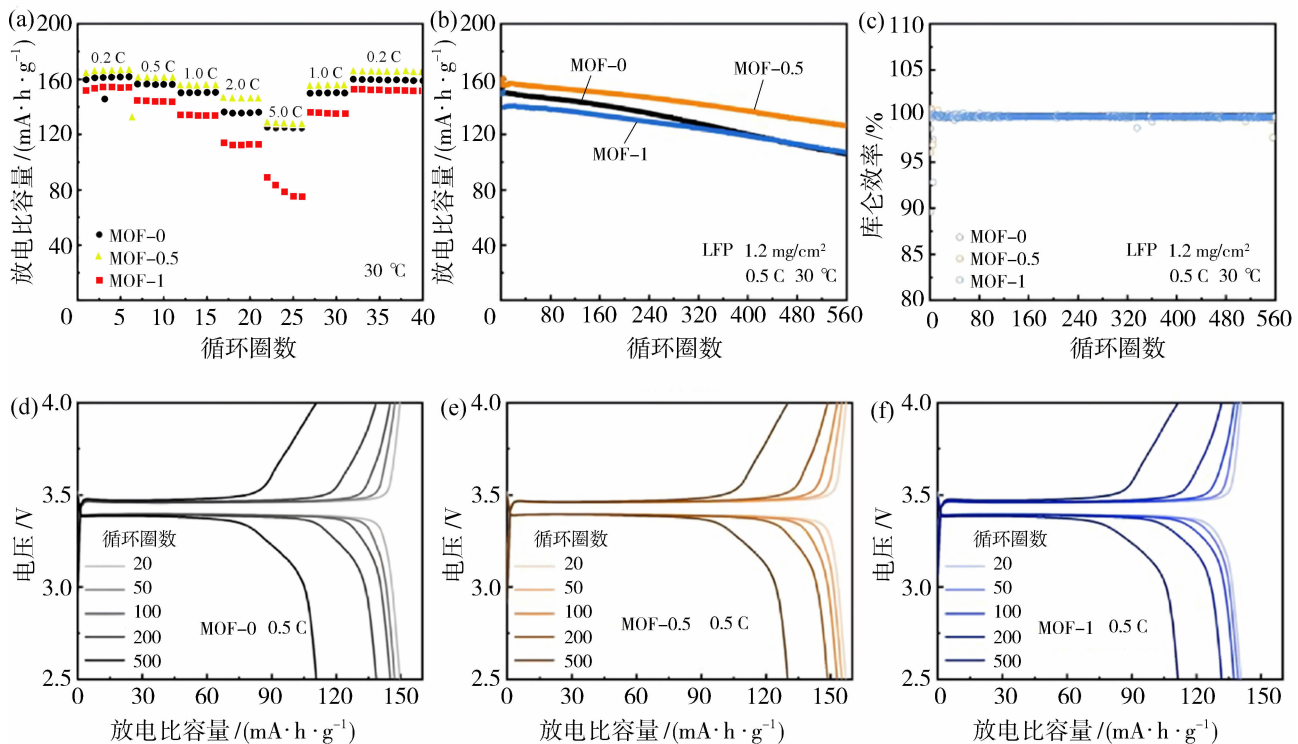


图 7 LFP||Li 的倍率性能(a);LFP||Li 在 0.5 C 下的循环性能(b);LFP||Li 在 0.5 C 下长循环的库仑效率(c);基于 MOF-0(d)、MOF-0.5(e)和 MOF-1(f)基电解质膜的 LFP||Li 电池在不同循环圈数的充放电曲线
Fig. 7 Rate performances of LFP||Li (a); long term cycling performances of LFP||Li at 0.5 C (b); coulombic efficiency at 0.5 C of long cycling of LFP||Li (c); the charge-discharge profiles of LFP||Li batteries with MOF-0 (d), MOF-0.5 (e) and MOF-1 (f) based solid electrolyte at different cycling number

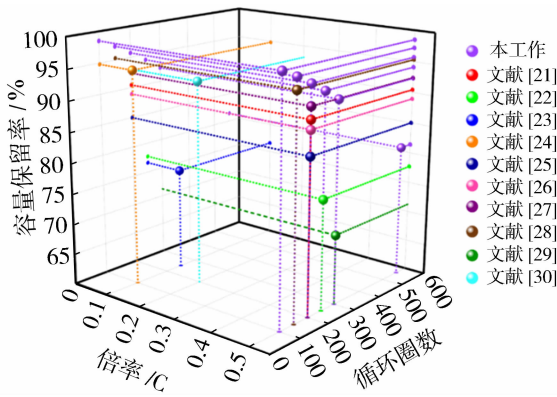


图 8 LFP||Li 电池循环性能对比

Fig. 8 Cycling performance comparisons of LFP||Li batteries

为进一步评估该固态电解质膜与高压正极的适配性,将 MOF-0、MOF-0.5 和 MOF-1 固态电解质与 NCM811 正极匹配,组装成固态锂金属电池。图 9 (a) 展示了三种固态电解质组装的

NCM811||Li 全电池在 0.2 C 活化后 1.0 C 下的长循环性能及库仑效率。其中 NCM811|MOF-0.5|Li 具有更高的放电比容量(157.9 mA·h/g),高于 NCM811|MOF-0|Li 和 NCM811|MOF-1|Li,并且在 100 次循环后放电比容量几乎没有下降。其库仑效率在 100 圈后仍接近 100%,体现了该电池良好的充放电可逆性。为进一步验证薄层 MOFs 对锂枝晶生长的抑制作用,对 1.0 C 下循环 20 圈的 NCM811|MOF-0|Li、NCM811|MOF-0.5|Li 和 NCM811|MOF-1|Li 进行锂表面的 SEM 表征。如图 10 所示,未生长 ZIF-67 层的 MOF-0 电池的锂表面出现了显著的锂枝晶生长;MOF-1 虽然具有最致密的 ZIF-67 结构,但其过厚的 MOFs 层无法促进锂离子的均匀分布,因此出现了部分锂不均匀沉积形貌;而 MOF-0.5 电解质不但可以通过 ZIF-67 层抑制锂枝晶生长,还可以通过促进锂盐解离,均匀锂离子沉积,因此循环后锂表面较平整。

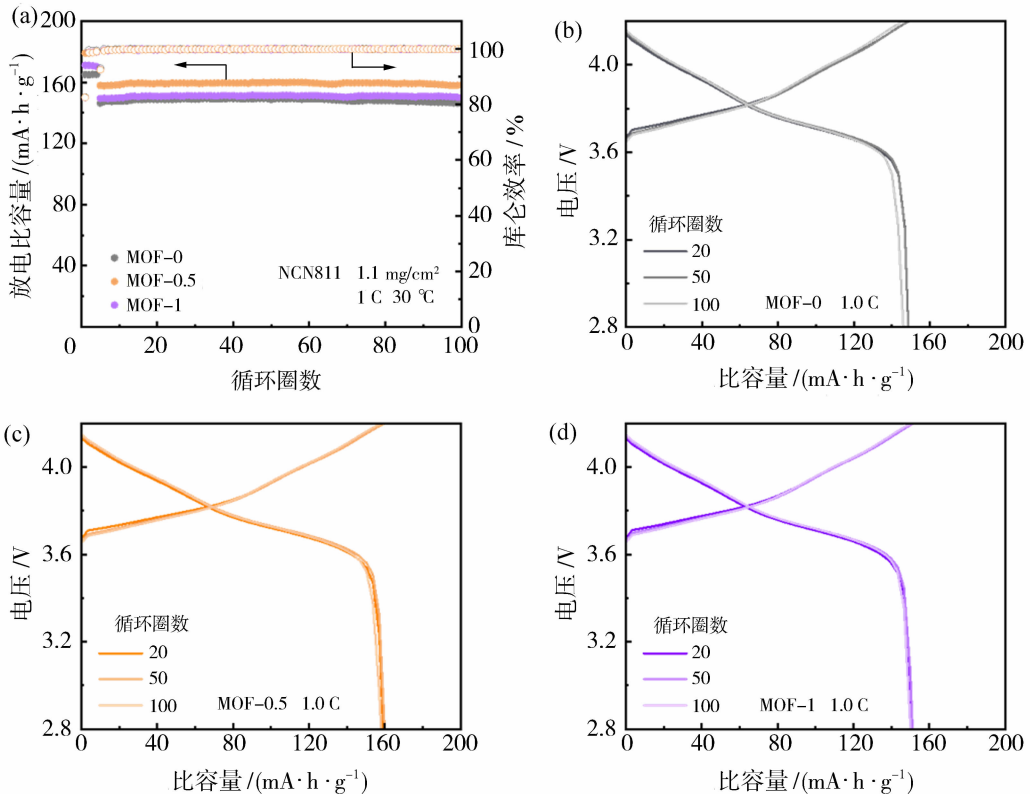


图 9 NCM811||Li 电池在 1.0 C 下的循环性能及库仑效率(a); MOF-0(b)、MOF-0.5(c)和 MOF-1(d)基电解质膜的 NCM811||Li 电池在不同循环圈数的充放电曲线

Fig. 9 Long term cycling performances and coulombic efficiency of NCM811||Li batteries at 1.0 C (a); the charge-discharge profiles of NCM811||Li batteries with MOF-0 (b), MOF-0.5 (c) and MOF-1 (d) based solid electrolyte at different cycling number

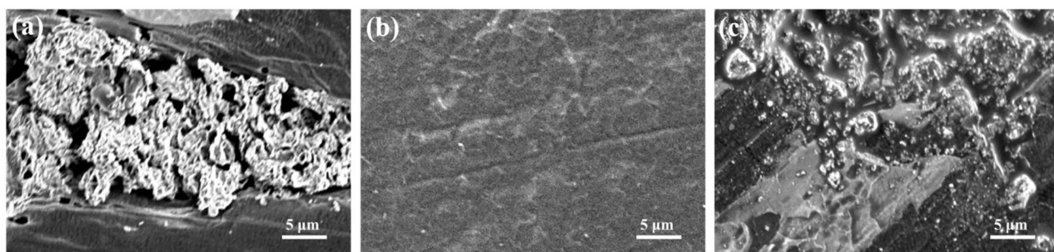


图 10 NCM811|MOF-0|Li (a)、NCM811|MOF-0.5|Li(b)和 NCM811|MOF-1|Li(c)在 1.0 C 下循环 20 圈后锂表面的 SEM 图像

Fig. 10 The SEM images of lithium surface from NCM811|MOF-0|Li (a), NCM811|MOF-0.5|Li (b), NCM811|MOF-1|Li (c) after 20 cycles at 1.0 C

3 结论

综上所述,本研究提出了利用界面生长法制备单侧生长薄层致密 ZIF-67 结构的固态电解质基膜,通过调控反应时间实现 MOF 层结构的精确调控,随后结合原位聚合制备了复合固态电解质膜。最后制备的 MOF-0.5 固态电解质具有良好的前驱液浸润性,提升了界面相容性,适当厚度的 ZIF-67 层可利用其多孔结构和路易斯酸碱作用限域吸附阴离子来促进锂盐的解离,提升锂离子迁移数(0.38)和离子电导率(2.93 mS/cm, 30 °C),同时不会因过厚的致密层增加锂离子的传导阻力。LFP|MOF-0.5|Li 固态锂金属电池具有良好的倍率性能和长循环稳定性,0.5 C 下循环 560 圈容量保留率达 81.4%。本工作为设计用于固态锂电池的 MOFs 基复合固态电解质膜提供了新的思路。

参考文献:

- [1] Hu A, Chen W, Li F, *et al.* Nonflammable polyfluorides-anchored quasi-solid electrolytes for ultra-safe anode-free lithium pouch cells without thermal runaway[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(51): 2304762.
- [2] Li J, Zhu J, Hu H, *et al.* Gravity field induced composite solid electrolytes enabling enhanced Li plus transport kinetics of lithium metal battery[J]. *Chem Eng J*, 2024, 484: 149781.
- [3] Xiao G, Yang K, Qiu Y, *et al.* Dielectric-tailored space charge layer and ion coordination structure for high-voltage polymer all-solid-state lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(20): 2415411.
- [4] Li Z, Zheng Y, Liao C, *et al.* Advanced polymer materials for protecting lithium metal anodes of liquid-state and solid-state lithium batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(42): 2404427.
- [5] Li B, Wang C, Yu R, *et al.* Recent progress on metal-organic framework/polymer composite electrolytes for solid-state lithium metal batteries: Ion transport regulation and interface engineering[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(5): 1854-1884.
- [6] Duan S, Qian L, Zheng Y, *et al.* Mechanisms of the accelerated Li^+ conduction in MOF-based solid-state polymer electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Sci*, 2024, 36(32): 2314120.
- [7] Jiang S, Lyu T, Peng Y, *et al.* MOFs containing solid-state electrolytes for batteries[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(10): 2206887.
- [8] Ruan Q, Yao M, Lu J, *et al.* Mortise-tenon joints reinforced Janus composite solid-state electrolyte with fast kinetics for high-voltage lithium metal battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 54: 294-303.
- [9] Wang Z, Du Z, Liu Y, *et al.* Metal-organic frameworks and their derivatives for optimizing lithium metal anodes[J]. *eScience (China)* 2024, 4(4): 100189.
- [10] Zhang J, Wang Y, Xia Q, *et al.* Confining polymer electrolyte in MOF for safe and high-performance all-solid-state sodium metal batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(16): e202318822.
- [11] Wang G, Li W, Wang X, *et al.* Quasi-solid electrolyte constructed by fiber-guided continuous growth of core-shell MOF architectures for dendrite-free lithium metal batteries[J]. *Chem Eng J*, 2025, 521: 166641.
- [12] Tao F, Wang X, Jin S, *et al.* A composite of hierarchical porous MOFs and halloysite nanotubes as single-ion-conducting electrolyte toward high-performance solid-state lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(29): 2300687.
- [13] Lin R, Jin Y, Li Y, *et al.* Decoupling interfacial stability and ion transport in solid polymer electrolyte by tailored ligand chemistry for lithium metal battery[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(17): 2421880.

- [14] Qi X, Zhang S, Li Y, *et al.* In situ coordinated ultrathin MOF-polymer electrolyte membrane with vertically aligned transfer channels for solid lithium metal batteries[J]. *J Membr Sci*, 2024, 707: 122955.
- [15] Lin R, Jin Y, Zhang X, *et al.* Hierarchical bulk-interface design of MOFs framework for polymer electrolyte towards ultra-stable quasi-solid-state Li metal batteries[J]. *Chem Eng J*, 2024, 479: 147558.
- [16] Liu F, Wang S, Dong X, *et al.* The enhancement effect of core-shell ZIF-8@ZIF-67 nanoparticles on the desulfurization performance of ionic liquid based nanofluid systems[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2025, 726(2): 137882.
- [17] Song X, Ma K, Wang J, *et al.* Three-dimensional metal-organic framework @ cellulose skeleton-reinforced composite polymer electrolyte for all-solid-state lithium metal battery[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(19): 12311-12324.
- [18] Qi S, Li S, Zou W, *et al.* Enabling scalable polymer electrolyte with synergetic ion conductive channels via a two stage rheology tuning UV polymerization strategy[J]. *Small*, 2022, 18(25): 2202013.
- [19] Cai D, Wang D, Chen Y, *et al.* A highly ion-conductive three-dimensional LLZAO-PEO/LiTFSI solid electrolyte for high-performance solid-state batteries[J]. *Chem Eng J*, 2020, 394: 124993.
- [20] Han G, Hu Q, Xia Y, *et al.* Stabilizing dendrite-free lithium metal batteries via an anionphilic ZIF-67 modified separator[J]. *J Alloys Compd*, 2025, 1036: 181713.
- [21] Li S, Chen Y, Leng X, *et al.* Rapid Li⁺ transport within the MOF-based composite solid electrolyte enables high-performance solid-state lithium-ion batteries[J]. *Chem Eng J*, 2024, 500: 157209.
- [22] Zhou J, Wang X, Fu J, *et al.* A 3D cross-linked metal-organic framework (MOF)-derived polymer electrolyte for dendrite-free solid-state lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2024, 20(18): 2309317.
- [23] Mu J, Liao S, Wang S, *et al.* Constructing gradient soft-rigid structure for directed and fast Li-ion transfer channels in composite solid electrolytes[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 36(16): e19281.
- [24] Liu Z, Chen W, Tian L, *et al.* Hierarchical porous metal-organic framework composite with inorganic fillers for high-performance Li⁺ ions transport[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 936: 168364.
- [25] Xu G, Chen T, Zhang H, *et al.* Enhancing the electrochemical properties of polyethylene oxide solid-state electrolytes based on a small nano-sized UiO-66 metal-organic framework[J]. *J Power Sources*, 2024, 623: 235512.
- [26] Wei L, Xu X, Jiang S, *et al.* Zeolitic imidazolate framework upgrading polyethylene oxide composite electrolyte for high-energy solid-state lithium batteries [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 630(A): 232-241.
- [27] Dong W, Zhang Y, Zhu J, *et al.* MOF lamellar membrane-derived LLTO solid state electrolyte for high lithium ion conduction[J]. *J Membr Sci*, 2022, 663: 121041.
- [28] Zhang Z, Huang Y, Gao H, *et al.* MOF-derived multifunctional filler reinforced polymer electrolyte for solid-state lithium batteries [J]. *J Energy Chem*, 2021, 60: 259-271.
- [29] Lyu S, Zhang X, Huang S, *et al.* Long-term stable cycling of dendrite-free lithium metal batteries using ZIF-90@PP composite separator[J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(11): 975.
- [30] Fan W, Huang Y, Gu M, *et al.* Three-dimensional fiber network structure-reinforced composite solid-like electrolyte for lithium-metal batteries [J]. *Energy Fuels*, 2023, 37(20): 16143-16149.

Morphology regulation of thin and dense MOFs-based composite solid electrolyte membranes to promote Li⁺ conduction

ZHANG Shichen, LI Yihang, HE Yuchen, YANG Xiongbin,
QI Xinhong, JIANG Xiaobin, HE Gaohong

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Research and Development Center of Membrane Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) have garnered significant attention as fillers for solid-state

electrolytes due to their tunable pore structures, ordered channels, and favorable thermal and electrochemical stability. However, their application is constrained by the trade-off between ionic conductivity and the ability to suppress lithium dendrites. To address this bottleneck, this study proposed a unilateral interfacial growth strategy distinct from conventional blending or bilateral modification approaches, enabling the controlled construction of a thin, dense ZIF-67 layer on one side of a poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) based membrane, followed by in-situ polymerization to fabricate a composite solid electrolyte membrane. By adjusting the reaction time, the morphology and thickness of the ZIF-67 layer were regulated to enhance the wettability of the precursor solution on the membrane and improve the interfacial compatibility between the electrolyte and the electrodes. The porous structure and Lewis acid-base interactions of ZIF-67 confined and adsorbed anions, promoting the dissociation of lithium salts, while the design of a dense thin layer avoided an increase in lithium-ion transport resistance. Consequently, the ionic conductivity was increased to 2.93 mS/cm (30 °C). The assembled LiFePO_4 (LFP) | MOF-0.5 | Li solid-state lithium metal battery exhibited excellent rate capability and long-term cycling stability, retaining 81.4% of its capacity after 560 cycles at 0.5 C with a coulombic efficiency approaching 100%, along with a lower polarization voltage. This work provides a new strategy for enhancing the ionic conductivity and lithium dendrite suppression capability of MOF-based composite solid electrolyte membranes.

Key words: composite solid electrolyte membrane; metal organic framework; morphology regulation; lithium dendrite inhibition

清华大学黄霞团队 Nat. Commun. : 为何混凝预处理反而加剧反渗透膜污染?

近日,清华大学环境学院黄霞教授团队在国际期刊 Nature Communications 上发表题为“Coagulation pretreatment could deteriorate reverse osmosis membrane fouling”的研究论文。论文直接挑战并颠覆了“混凝预处理可减轻膜污染”的传统工程观点。研究发现,残留的铁、铝混凝剂会改变污染层的物理结构,并显著干扰微生物代谢网络,从而协同加速膜污染进程。这一发现不仅为工业 RO 系统中“越处理越堵”的长期困境提供了新的科学解释,也为 RO 预处理工艺的优化与创新提供了重要理论依据。

实际工业零排放运行过程中,混凝预处理长期被视为 RO 系统中降低膜污染的常规手段。然而,本研究发现,混凝工艺对 RO 膜污染的影响远比传统工程认知更为复杂。这种复杂性并不源于单一运行参数,而在于混凝剂在系统中的持续残留并长期参与污染层的动态演化过程。铁、铝等常用混凝剂通过改变污染层的物质组成和微生物代谢方式,可能引导膜污染沿不同路径发展。这表明,混凝预处理已不只是前端水质调节单元,而是膜污染形成机制中的重要组成环节。

在工程实践中,膜污染控制需立足系统运行的整体框架,统筹预处理前端控制与膜单元过程控制。基于这一思路,黄霞教授团队此前探索了铁盐预混凝调控微生物生境缓解膜污染的相关研究[*Environ. Sci. Technol.* 2025, 59 (21), 10686-10697],并结合数据驱动方法开展了膜性能的长期预测[*Environ. Sci. Technol.* 2025, 59 (33), 17617-17627],进一步通过光谱指纹等手段强化了小样本条件下膜污染风险的运行感知与决策支持能力(Nat. Sustain. 2026),相关工作作为从工程运行层面系统解析膜污染的形成与控制机制提供了新视角,也为现场运行决策优化提供了方法依据。

研究构建了典型的混凝-低压膜滤-RO 工艺体系,对无混凝(Ctrl)、铝盐混凝(Al)和铁盐混凝(Fe)三种工况进行了对比研究。结果显示,在相同运行条件下,混凝预处理显著加剧了 RO 膜通量衰减,且铁盐混凝导致的污染最为严重。膜表面和截面形貌观察表明,混凝后残余金属进入 RO 系统,显著改变了污染层的生长方式和空间结构。

通过电感耦合等离子体发射光谱、二维相关红外光谱以及荧光高分析等手段,系统分析了不同工况下污染层中无机元素和有机官能团的变化。结果表明,铁盐工况中铁元素在膜表面的持续富集显著促进了有机物和生物相关组分的积累,而铝盐工况则表现出较强的无机沉积特征。有机官能团的出现顺序和强度差异,反映了污染层形成机制的根本不同。

基于方差分解分析,研究定量评估了不同污染类型及其耦合作用对 RO 通量衰减的贡献。结果显示,在铁盐混凝工况下,生物-有机-无机三元耦合污染占据主导地位,显著高于无混凝和铝盐工况。同时,高通量测序结果表明,残余混凝剂显著改变了膜表面微生物群落结构,形成了与进水完全不同的生物膜生态位。通过微生物生态互作网络分析,不同混凝工况下微生物网络的拓扑结构存在显著差异。铁盐工况下的微生物网络表现出更高的稳定性和模块化特征,多个与铁代谢、EPS 合成和重金属耐受相关的功能基因显著富集。这种稳定而高效的生态网络为污染层的持续生长和结构致密化提供了生物学基础。

不同类型残留混凝剂导致膜污染层中微生物代谢活动出现显著分化。在铁富集环境中,微生物通过增强铁摄取并激活氨基酸和碳水化合物代谢,加速 EPS 的大量分泌;同时,借助铁激活的铜外排系统,微生物能有效缓解原水中铜离子的胁迫,维持细胞功能,最终加剧生物膜的形成和膜污染发展。而在铝盐工况下,EPS 分泌未明显增强,微生物对铜胁迫的应对能力较弱,且对必需金属的获取受到限制,导致氧化应激加剧,并进一步引发 DNA 损伤和代谢功能受损,从而使膜污染沿不同路径演化。