

晶态/玻璃 MOF 复合电解质制备与固态电池性能

朱俊澎, 李吉嘉, 姜广申*, 安百钢*

(辽宁科技大学 化工学院, 鞍山 114051)

摘要: 金属有机框架(MOF) 材料因其结构高度可调、配体组成多样而备受关注, 然而其在固态电解质中的应用受到两方面限制: 一是晶界引入的额外电阻; 二是阴离子迁移率较高导致浓差极化使 Li^+ 迁移率下降。本研究提出了一种混合 MOF 玻璃电解质膜的制备策略, 即以晶态 MOF 作为填料引入玻璃态 MOF 基质中。该设计协同整合了 MOF 玻璃相与晶相的优势: 玻璃相消除了晶界阻力, 促进离子快速传导, 其长程无序结构也有助于离子均匀迁移, 从而抑制枝晶生长; 晶相填料则保留了 MOF 固有的传质通道。在优化 ZIF-62 与 ZIF-8 质量比 (9:1) 的条件下, 所得 ZIF-62 基电解质 GZ-90 表现出 $4.727 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的 Li^+ 电导率和良好的电极界面相容性。基于该电解质的 LiFePO_4 准固态电池在 25°C 、1 C 倍率下初始容量为 $140.57 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 经 980 次循环后容量保持率达 82.74%。

关键词: 固态电解质; 金属有机框架; MOF 玻璃; 晶界缺陷; 复合电解质

中图分类号: TM911.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)02-0119-12

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.013

固态锂金属电池 (SLMBs) 凭借其高能量密度和高安全性在电动汽车、规模化储能等产业中受到广泛关注, 但受制于固态电解质离子电导率低和电极/电解质界面稳定性差, 导致固态锂金属电池具有较差的快充性能和循环稳定性等问题^[1-2]。固态电解质是固态电池的核心, 其性能直接决定了电池的整体表现。尽管固态氧化物、硫化物展现了高离子电导率, 但是其与电极发生严重副反应制约了其应用。近年来, 金属有机框架 (MOF) 材料因其高度有序的孔道结构^[3]、高比表面积以及可精准调控的化学环境^[4], 被视为极具前景的固态电解质候选材料。例如, HKUST-1^[5]、 $\text{UiO}-66$ ^[6]、 $\text{MIL}-101$ ^[7] 和 $\text{MOF}-74$ ^[8] 等 MOF 材料已被用作固态电解质。

MOF 材料开放的孔结构可为离子传输提供传输通道, 而丰富的官能团则有利于与锂盐相互作用, 促进锂离子解离与迁移^[9-11]。然而, 晶态 MOF 固态电解质由于其多晶特性拥有显著的晶界电阻, 阻碍离子的长程传导, 同时 MOF 框架对阴离子的束缚作用较弱, 导致阴离子迁移率过高, 这会引发严重的浓差极化并降低锂离子迁移数, 从而损害电池的倍率性能与循环寿命^[12-13]。因此在实际应用中, 面临晶体材料中固有的晶界所带来的界面电阻和阴离子迁移率过高导致的浓差极化等问题。

为了克服晶界电阻, 研究人员将目光转向了 MOF 玻璃。MOF 玻璃可以通过晶态 MOF 以熔融淬火^[14]或其他多种方法^[15-16]得到, 在这一过程中,

收稿日期: 2026-02-04; 修改稿收到日期: 2026-03-05

基金项目: 国家自然科学基金(52371224); 辽宁省科学技术计划项目(2025-MS-132); 辽宁科技大学高层次人才计划项目(6003000341)

第一作者简介: 朱俊澎(2000-), 男, 辽宁鞍山人, 硕士研究生, 研究方向为 MOF 玻璃固态电解质。* 通讯作者, 姜广申, E-mail: jianggsh@ustl.edu.cn; 安百钢, E-mail: baigang73@126.com

引用本文: 朱俊澎, 李吉嘉, 姜广申, 等. 晶态/玻璃 MOF 复合电解质制备与固态电池性能[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(2): 119-130.

Citation: Zhu J P, Li J J, Jiang G S, et al. Preparation of crystalline/glassy MOF composite electrolytes and performance in solid-state batteries[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 119-130.

MOF 晶体由固态最终转化为无定形态^[17-19]。MOF 玻璃继承了 MOF 的配位网络与多孔特性,但因其长程无序的玻璃态结构而彻底消除了晶界^[20],有望实现各向同性的离子快速传输^[21]。此外,MOF 玻璃材料的高化学稳定性使其具有宽的电化学稳定窗口,确保了电池在高压环境下的可靠运行^[22]。近年,MOF 玻璃在电解质应用方面得到了一系列进展。2021 年,Jiang 等^[23]首次突破传统晶态 MOF 基电解质的思路,通过加热熔融与快速淬火制备出玻璃态 ZIF-4,并将其用作准固态电解质基质。该研究仅添加少量锂盐(0.12%,质量分数)与溶剂(19.4%,质量分数),即实现了长循环寿命与高安全性的准固态锂电池,推动了该领域的快速发展。Yang 等^[24]采用自上而下策略制备了具有分级孔道和交联离子通道的自支撑 MOF 玻璃膜,通过调控孔结构获得多种孔隙构型。所得多孔 MOF 玻璃基凝胶聚合物电解质(PMG-GPEs)表现出优异的锂离子传输性能,其离子电导率达 1.9 mS/cm,锂离子迁移数为 0.70。此外,Li 等^[12]提出通过配体电子工程与玻璃化相结合的策略优化 MOF 电解质性能:在 ZIF-62 的苯并咪唑连接体中引入吸电子 -Cl 基团,借助电子诱导效应调节 Zn²⁺ 节点的电荷分布,增强对 TFSI⁻ 阴离子的静电锚定,从而将锂离子迁移数提升至 0.80;同时,MOF 玻璃的无晶界与各向同性特性保障了高离子电导率(6.11×10^{-4} S/cm)。该工作表明,在分子水平调控 MOF 玻璃

的电子结构是同步提高离子电导率与迁移数的有效途径。然而,完全非晶化的 MOF 玻璃有时会损失部分源自晶体结构的有序传质通道。

如何协同整合 MOF 玻璃相的无晶界特性与晶相的有序通道的优势,设计兼具高离子电导率、高锂离子迁移数及优异界面稳定性的复合电解质,是本领域一个富有挑战性的课题。基于此,本研究提出了一种新型的晶态 MOF@玻璃态 MOF 复合电解质膜的设计与制备策略。以经典的沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-62 作为玻璃形成基质,并将具有高稳定性的晶态 ZIF-8 作为功能性填料引入其中。由于 ZIF-8 的熔融温度高于其分解温度(>450 °C),无法通过熔融淬火方法获得 ZIF-8 玻璃,因此在共混熔融淬火后,所得材料中仍保留有晶态 ZIF-8 结构分散于玻璃态 ZIF-62 (GZ-62) 基底中。通过将 ZIF-62 与 ZIF-8 共混并进行熔融淬火处理,成功制备了含 ZIF-8 晶态填料的 ZIF-62 玻璃复合材料,从而实现了上述设计策略。该设计实现了两者优势互补,消除晶界的玻璃态 ZIF-62 基质提供均匀的离子迁移环境;而分散于其中的晶态 ZIF-8 填料则拥有有序离子传输通道,可以在复合体系中保留高效的传质路径,最终构筑出具有快速 Li⁺ 传输通道的电解质膜(图 1)。系统研究了 ZIF-62 与 ZIF-8 的质量比对复合电解质结构、离子传输行为及界面稳定性的影响。通过对优化后的 GZ-90 电解质进行系统的材料表征、电化学测试及界面机理

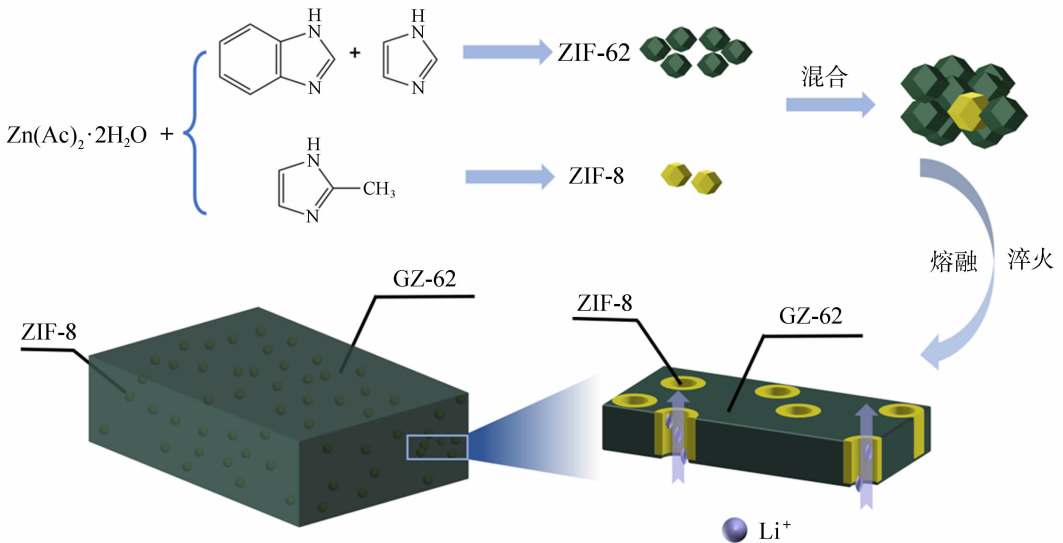


图 1 混合 MOF 玻璃电解质膜的设计与玻璃态基质离子传输机理示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the design and lithium-ion transport mechanism of the hybrid MOF-glass electrolyte membrane

分析,验证了其在离子电导率、迁移数、电化学窗口、临界电流密度上的优越性,为开发高性能、高安全性且易于加工的准固态电池电解质提供了新的思路。

1 实验

1.1 材料与试剂

二水合乙酸锌 $[Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O]$ 购自国药化学试剂有限公司;咪唑(Im)、苯并咪唑(BIm)、2-甲基咪唑(HmIm)购自阿达玛斯科学有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)购自润华有限公司;二乙二醇二甲醚(DEGDME)、碳酸丙烯酯(PC)、双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)购自多多化工有限公司;导电剂炭黑(Super P)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)购自深圳科晶集团;聚四氟乙烯分散体(PTFE)、磷酸铁锂(LiFePO₄)购自郑州景弘新能源技术有限公司。所有化学试剂均可直接使用,无需进一步纯化。

1.2 晶态 MOF 及玻璃态材料的制备

晶态 ZIF-62 与 ZIF-8 均采用溶剂热法合成。具体步骤如下:将 $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ (0.1 mol)、咪唑 (0.0175 mol) 与苯并咪唑 (0.002 5 mol) 溶解于 DMF 中,在 150 °C 条件下水热反应 7 d。反应结束后,自然冷却至室温,所得产物经乙醇离心洗涤数次,随后于 160 °C 真空环境中干燥 24 h,即获得晶态 ZIF-62,记为 CZ-100。晶态 ZIF-8 的制备方法与此类似,仅调整配体组成与比例。随后,将所得晶态 ZIF-62 与 ZIF-8 按质量比 9 : 1 混合,置于行星式球磨机中球磨 1 h,得到混合晶态样品,记为 CZ-90。将该混合晶态材料置于管式炉中,在氩气气氛下从室温以一定升温速率升至 450 °C,保温适当时间后迅速淬火,使其熔融并转变为复合玻璃态材料,相应产物标记为 GZ-90。采用相同工艺,仅调整 ZIF-62 与 ZIF-8 的质量比分别为不添加 ZIF-8、7 : 3 和 1 : 1,可制得玻璃态样品 GZ-100、GZ-70 与 GZ-50。

1.3 电解质膜的制备

将上述玻璃态材料 GZ-90、GZ-70 及 GZ-50 分别与聚四氟乙烯(PTFE)黏结剂按质量比 8 : 1 混合,充分研磨均匀后,采用压片机压制厚度约 70 μm 的薄膜。随后将薄膜切割为直径 19 mm 的圆片备用。所有膜片在使用前均在 120 °C 真空条件下干燥 12 h,以去除残余水分及溶剂。在电池组装

过程中,向正极与电解质膜间滴加 6 μL 电解液,该电解液由 PC 与 DEGDME 按体积比 1 : 1 混合作为溶剂,并溶解 1 mol/L LiTFSI 和 0.2 mol/L LiDFOB 配制而成。

1.4 正极片的制备

将活性物质 LiFePO₄ (LFP)、导电剂炭黑与黏结剂 PVDF 按质量比 8 : 1 : 1 置于 NMP 中,混合搅拌制成匀质浆料。随后,将浆料均匀涂覆于铝箔集流体表面,置于 80 °C 真空烘箱中干燥 8 h。将干燥后的极片冲裁为直径 12 mm 的圆片,用于电池组装。每个极片的活性物质面负载量约为 2.0 mg/cm²。

1.5 材料表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 ADVANCE) 分析材料在熔融淬火处理前后的物相结构变化。利用差示扫描量热仪 (DSC, TA Instruments Q500) 在 N₂ 气氛下测试材料的玻璃化转变温度,测试温度范围为 0 ~ 450 °C,升温速率为 10 °C/min。使用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Bruker ALPHA II) 表征材料的化学结构与官能团,扫描波数范围为 400 ~ 4 000 cm⁻¹。采用数码高清光学显微镜 (重庆美测科技有限公司) 观察材料宏观形貌。通过 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Kratos AXIS-SUPRA) 分析样品表面元素组成及其化学态。利用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-6700F) 观察样品的微观形貌。通过高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, FEI Talos F200X) 在 200 kV 加速电压下进一步分析样品的微观结构。

1.6 电化学测试

1.6.1 离子电导率

采用不锈钢对称电池 (SS | 电解质 | SS), 通过电化学阻抗谱 (EIS) 法测定固态电解质膜的离子电导率。EIS 测试在 25 °C 下进行,频率范围为 1 MHz ~ 1 Hz。

离子电导率 (σ , S/cm) 计算公式如下:

$$\sigma = \frac{d}{S \times R_b} \quad (1)$$

式中: d 为电解质膜的厚度, μm; S 为不锈钢片的有效接触面积, cm²; R_b 为从 EIS 谱图中通过等效电路拟合获得的电解质膜体电阻, Ω。

1.6.2 离子迁移数

锂离子迁移数通过直流极化结合交流阻抗法进行测定。使用锂对称扣式电池 (Li | 电解质 | Li), 首

先在开路状态下进行电化学阻抗谱(EIS)测试以获得初始界面电阻(R_0),随后施加 50 mV 的恒定直流电压进行持续 4 h 的恒电位极化。待电流达到稳态后,再次进行 EIS 测试以获得稳态界面电阻(R_s)。EIS 测试的频率范围为 1 MHz~1 Hz。

锂离子迁移数 t_{Li^+} 计算公式如下:

$$t_{Li^+} = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)} \quad (2)$$

式中: I_0 和 I_s 分别为初始电流与稳态电流, mA; ΔV 为施加的极化电压, V; R_0 和 R_s 分别为由 EIS 获得的初始电阻与稳态电阻, Ω 。

1.6.3 电化学稳定窗口测试

采用线性扫描伏安法评估固态电解质的电化学稳定窗口。组装电池结构为 Li|准固态电解质|SS,并滴加 6 μ L 电解液(溶剂为 PC/DEGDME,体积比 1:1;锂盐为 1 mol/L LiTFSI 和 0.2 mol/L LiDFOB)。LSV 测试在新威电池测试系统上进行,扫描电压范围为 -0.5~7.0 V(vs. Li^+/Li),扫描速率为 0.5 mV/s。

1.6.4 对称电池循环性能测试

为评估锂沉积/剥离的界面稳定性,在氩气气氛手套箱中组装 CR2025 型锂对称扣式电池(Li|电解质|Li),并添加与 1.6.3 节相同的 6 μ L 电解液。在新威电池测试系统上,于不同恒定电流密度下进行周期 2 h 的循环充放电测试,考察其长循环性能。

1.6.5 全电池电化学性能测试

在氩气气氛手套箱中组装 CR2025 型扣式全电池。以金属锂片(厚度 0.58 mm)为负极,以 LFP 为正极。全电池的恒电流充放电测试在室温下进行,使用新威电池测试系统。LFP 全电池的电压测试窗口设置为 2.5~4.0 V(vs. Li^+/Li)。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 2 展示了晶态与玻璃态材料的物理化学性质表征结果。如图 2(a)所示,通过 X 射线衍射(XRD)对三种晶态样品进行分析,其衍射谱图特征峰与模拟 ZIF-8 及 ZIF-62 谱图吻合良好,未观察到杂晶衍射峰,表明所合成样品纯度较高且结晶性良好。图 2(b)为 GZ-50 和 GZ-90 的傅里叶变换红外(FTIR)光谱。3 016 cm^{-1} 处归属于咪唑及苯并咪唑中 N-H 键的伸缩振动吸收峰,在两种复合 MOF 样品中均完全消失,同时在 427 cm^{-1} 附近出

现了 Zn-N 键的特征振动峰,这证实了配体与金属锌离子之间成功发生了配位作用。

图 2(c)展示了经热处理后所得材料的 X 射线衍射(XRD)图谱。由图可知,随着 ZIF-8 填料含量的增加,所得复合材料的无定形程度逐渐降低。其中,GZ-90 样品仅呈现出两个宽化的衍射峰,表明其具有高度的无定形特征。值得注意的是,该样品并未检测到归属于 ZIF-8 的特征衍射峰。这一现象的出现可能归因于 GZ-90 样品晶态组分含量较低,其衍射信号强度较弱,易被玻璃态基体的非相干散射背景所掩盖;同时,在 ZIF-62 熔融及随后冷却形成玻璃的过程中,由于热处理温度未达到 ZIF-8 晶体的熔点,掺入的 ZIF-8 颗粒保持晶态被包覆于玻璃基体中,导致其在 XRD 下的相干散射行为被进一步削弱,从而未能显现出特征衍射峰。与此同时,GZ-70 与 GZ-50 的谱图中仍可观察到 ZIF-8 的特征衍射峰,说明在这两种复合材料中保留了部分 ZIF-8 的晶型结构。

图 2(d)为三种材料的差示扫描量热(DSC)曲线。结果显示,所有样品均呈现出明显的玻璃化转变行为。其中,GZ-90 的玻璃化转变温度(T_g)为 358.4 $^{\circ}C$,而 GZ-70 和 GZ-50 的 T_g 分别为 361.6 $^{\circ}C$ 和 391.0 $^{\circ}C$,这进一步证实了材料中玻璃态结构的存在。

图 3(a)为 GZ-90 电解质膜的扫描电子显微镜(SEM)图像,可以观察到电解质膜表面基本平整光滑,电解质材料均匀分布。通过光学显微镜观察[图 3(b)],可见 GZ-90 为外观透明的非规则固态片状物。扫描电子显微镜(SEM)及相应能量色散谱(EDS)mapping 结果[图 3(c)]表明,在 GZ-90 样品中,C、N、Zn 三种元素均呈现均匀分布状态,说明材料组分在微观尺度上具有良好的均一性。

鉴于 GZ-90 表现出良好的高压耐受性,进一步采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)在 200 kV 加速电压下对其微观结构进行解析。如图 4(a)所示,GZ-90 的 HRTEM 图像观察到少量有序的晶格衍射条纹与大量呈现扭曲且无序的微观形貌。如图 4(b)所示,GZ-90 的 SAED 图像呈现弥散的晕环,证明了 GZ-90 材料 ZIF-62 基底的玻璃态特性及少量 ZIF-8 填料的晶态特性。图 4(c)为 GZ-50 的 HRTEM 图像,可以观察到图像中有明显的晶格条纹。图 4(d)为 GZ-50 的 SAED 图谱,在图像中可以观察到微弱衍射斑点的存在,这说明 GZ-50 中同时存在晶态与非晶态区域,与 XRD 结果一一对应。

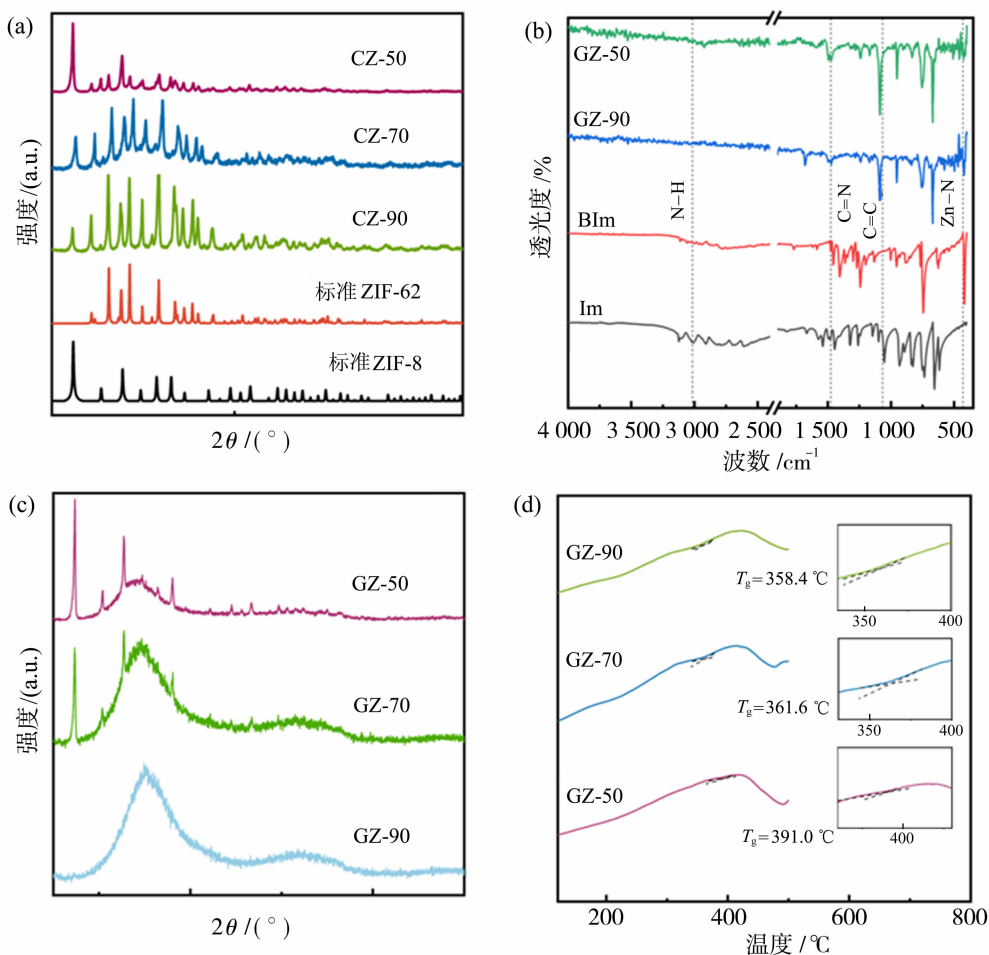


图 2 CZ-90、CZ-70、CZ-50 以及模拟 ZIF-62 和 ZIF-8 的 XRD 图谱(a);咪唑、苯并咪唑、GZ-90 与 GZ-50 的 FTIR 光谱(b); GZ-90、GZ-70 和 GZ-50 的 XRD 图谱(c);GZ-90、GZ-70 和 GZ-50 的 DSC 曲线(d)

Fig. 2 XRD patterns of CZ-90, CZ-70, CZ-50, and simulated ZIF-62 and ZIF-8 (a); FTIR spectra of imidazole, benzimidazole, GZ-90, and GZ-50 (b); XRD patterns of GZ-90, GZ-70, and GZ-50 (c); DSC curves of GZ-90, GZ-70, and GZ-50 (d)

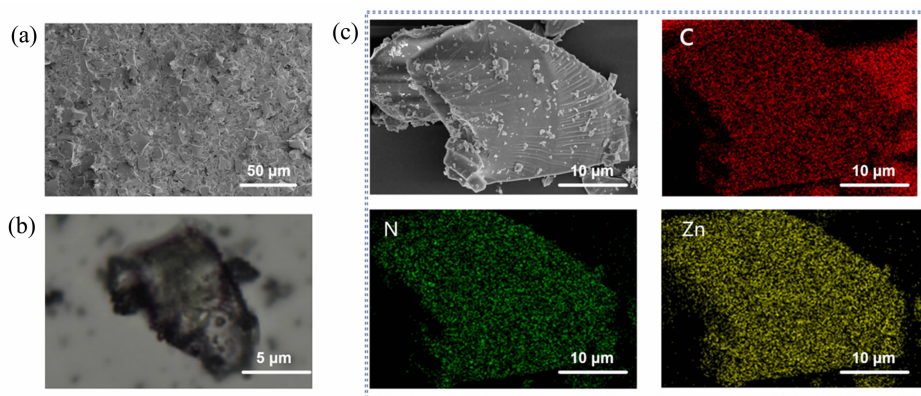


图 3 GZ-90 电解质膜的扫描电子显微镜(SEM)图像(a);研磨后 GZ-90 的光学显微图像(b); GZ-90 的扫描电子显微镜(SEM)图像及对应能量色散谱(EDS)元素分布图(c)

Fig. 3 SEM image of the GZ-90 electrolyte membrane (a); optical microscopy image of GZ-90 after grinding (b); scanning electron microscopy (SEM) image and the corresponding energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) elemental mappings of GZ-90 (c)

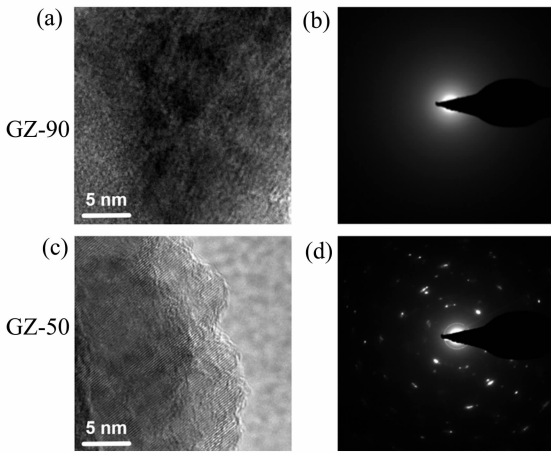


图 4 GZ-90 和 GZ-50 的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像 [(a)、(c)] 及相应选区电子衍射 (SAED) 图谱 [(b)、(d)]

Fig. 4 High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images [(a), (c)] and the corresponding selected-area electron diffraction (SAED) pattern [(b), (d)] of glassy GZ-90 and glassy GZ-50

2.2 固态电解质的电化学性能表征

通过电化学阻抗谱 (EIS) 对材料的离子传输特性进行了系统研究。基于不锈钢对称电池的测试结果 [图 5(a)], GZ-90、GZ-100、GZ-70 及 GZ-50 的界面阻抗值分别为 8.66Ω 、 10.5Ω 、 12.2Ω 和 14.7Ω , 计算得到其相应的离子电导率依次为 $4.727 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 $3.899 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 $3.355 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 和 $2.785 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。由于非晶态结构不存在晶界阻隔且具有各向同性的传输通道, GZ-90 与 GZ-100 在常温下表现出相对较高的离子电导率, GZ-90 由于结合了晶态的部分传质通道, 离子电导率高于纯玻璃态材料 GZ-100。随着材料中结晶相比例的增加 (从 GZ-90 至 GZ-50), 离子电导率呈逐渐下降趋势, 说明过量晶态结构不利于离子快速迁移。图 5(b) 展示了温度对 GZ-90 离子电导率的影响: 其电导率随温度升高而持续提升, 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最高值 $8.388 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 符合典型离子导体的 Arrhenius 行为。锂离子迁移数是评价固态电解质

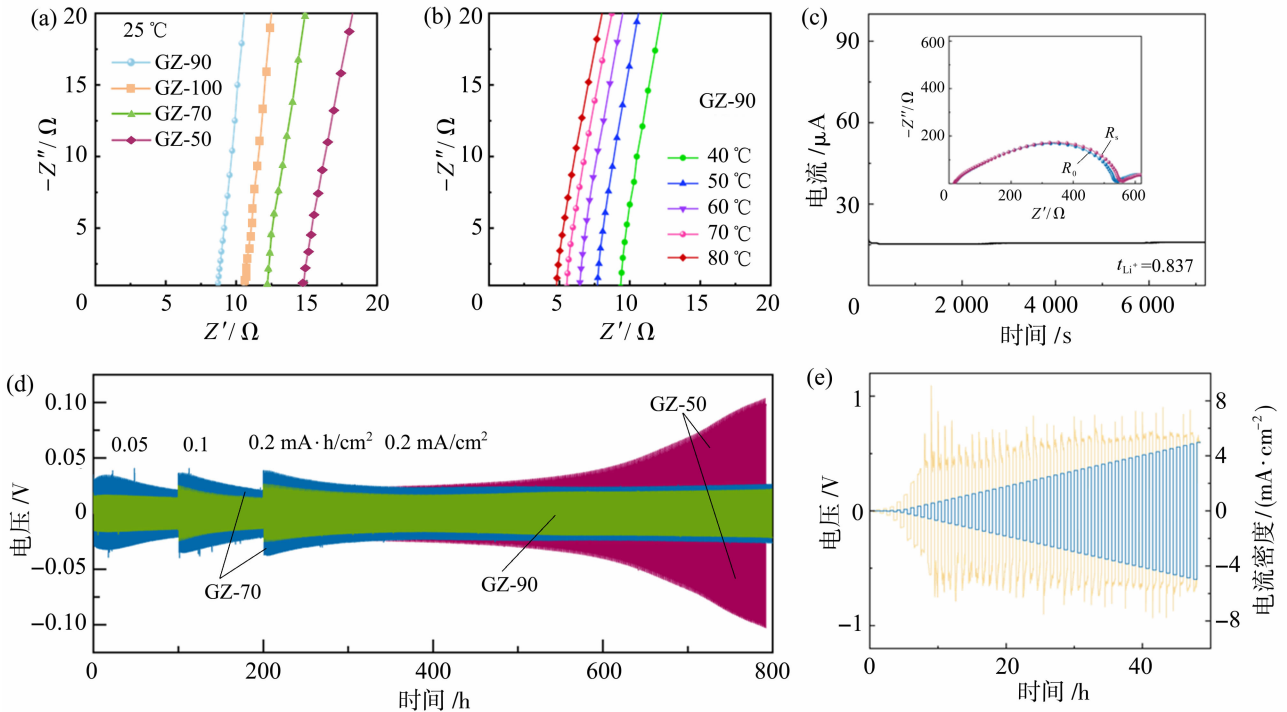


图 5 SS|电解质|SS 电池的 Nyquist 图 (a); SS|GZ-90|SS 电池在 $40 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间的 Nyquist 图 (b); Li|GZ-90|Li 对称电池在 50 mV 极化下的电流-时间曲线 (插图 为初始与稳态下的电化学阻抗谱) (c); Li|电解质|Li 对称电池在 0.05 、 0.1 和 0.2 mA/cm^2 下的长循环性能 (d); Li|GZ-90|Li 电池的临界电流密度 (CCD) 测试 (e)

Fig. 5 Nyquist plots of the symmetric SS|electrolyte|SS cells (a); Nyquist plots of the SS|GZ-90|SS cell measured at temperatures ranging from $40 \text{ }^\circ\text{C}$ to $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (b); current-time curve of the Li|GZ-90|Li symmetric cell under a 50 mV polarization (inset: electrochemical impedance spectra at the initial and steady states) (c); long-term cycling performance of Li|electrolyte|Li symmetric cells at current densities of 0.05 , 0.1 , and 0.2 mA/cm^2 (d); critical current density (CCD) test of the Li|GZ-90|Li cell (e)

性能的另一关键参数,它直接反映了锂离子在电场驱动下的迁移能力,较高的迁移数有助于降低电解质中的浓度梯度效应,从而减轻充放电过程中的浓差极化现象。如图 5(c)所示,GZ-90 的锂离子迁移数高达 0.837,表明该材料中离子传输以锂离子为主导,极化程度低,结合晶态保留的传质通道,具备优异的锂离子传导选择性。

为深入探究锂金属负极的界面稳定性,组装了 Li|Li 对称电池并进行长循环测试。如图 5(d)所示,在电流密度为 0.05 mA/cm^2 和面容量为 $0.05 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ 、电流密度为 0.1 mA/cm^2 和面容量为 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ 的条件下分别循环 100 h;随后在电流密度为 0.2 mA/cm^2 和面容量为 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ 的条件下持续循环。采用 GZ-90 电解质的对称电池在 800 h 循环过程中极化电压稳定在 27.1 mV 左右;相比之下,GZ-50 的初始极化电压为 38.2 mV,并在 800 h 循环后逐渐增至 103.2 mV。这

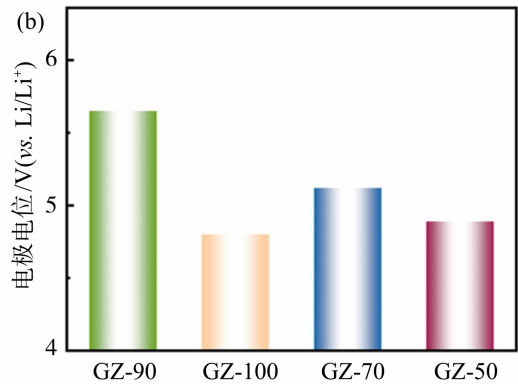
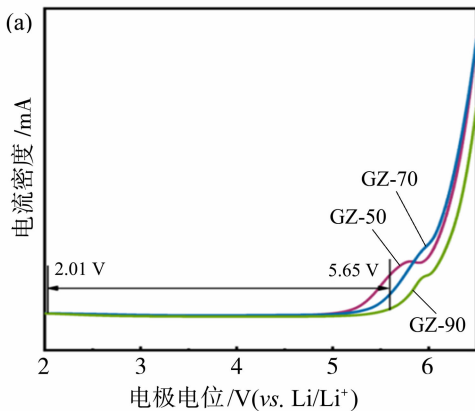


图 6 Li|电解质|SS 电池的线性扫描伏安(LSV)曲线(a);GZ-90、GZ-100、GZ-70 及 GZ-50 的电化学稳定窗口对比(b)

Fig. 6 Linear sweep voltammetry (LSV) curves of the Li|electrolyte|SS cells (a); comparison of the electrochemical stability windows for GZ-90, GZ-100, GZ-70, and GZ-50 (b)

2.3 全电池性能

为系统评估 GZ-90 作为固态电解质的电化学性能,以 LiFePO_4 (LFP) 为正极、金属锂为负极,组装 LFP|GZ-90|Li 全电池,并对其进行了长循环充放电测试与倍率性能测试,以考察电池的循环寿命、容量保持率及高倍率下的性能表现。

长循环测试结果如图 7(a)~7(c)所示。其中,1 C 倍率测试前在 0.1 C 条件下活化两圈;3 C 倍率测试前依次在 0.1 C、0.5 C、1 C 和 2 C 下各活化两圈;5 C 倍率测试前依次在 0.1 C、0.5 C、1 C、2 C 和 3 C 下各活化两圈。图 7(a)中,GZ-90 电解质电池在 0.1 C 倍率下经过两个周期的初始活化后,其放

一对比充分说明 GZ-90 具有更优异的界面相容性,结合玻璃态各向同性结构能均匀镀锂,有效抑制锂枝晶的生长,从而保障电池的长循环稳定性与安全性。临界电流密度(CCD)是表征电解质膜耐受最大电流密度能力的重要指标。从图 5(e)可知,GZ-90 的 CCD 值为 4.8 mA/cm^2 ,说明基于该电解质的电池可在较高电流密度下稳定运行,有利于加速界面电荷转移过程,从而提高电池的充放电速率与功率密度。

通过线性扫描伏安法(LSV)测试评估了材料的电化学稳定窗口。结果显示[图 6(a)],GZ-90 的起始氧化电位高达 5.65 V,相较于其他三种材料具有更宽的电化学稳定窗口[图 6(b)],表明其具有较强的抗氧化能力。宽电化学窗口有助于匹配高电压正极材料,从而提升全电池的能量密度,这进一步验证了 GZ-90 在高电压条件下优异的电化学稳定性。

电比容量达到 $140.57 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。随后在 1 C 倍率下进行长期循环,经过 980 次循环后,容量保持率仍高达 82.74%,显示出优异的循环稳定性。作为对比,采用 GZ-70 与 GZ-50 电解质的全电池,其初始容量、循环寿命及容量保持率均显著低于 GZ-90 体系,其中 GZ-70 与 GZ-50 全电池分别在第 230 次循环与 400 次循环处发生较大容量衰减,这充分说明 GZ-90 电解质在长期循环过程中具有更高的结构稳定性与界面相容性,从而保证了电池更长的使用寿命。此外,在 3 C 及 5 C 不同倍率下,LFP|GZ-90|Li 全电池的库仑效率始终稳定在接近 100% 的水平,进一步证实了电池在循环过程中没有明显的

副反应或不可逆容量损失,体现了良好的电化学可逆性。倍率性能测试结果如图 7(d) 所示。LFP|GZ-90|Li 全电池在不同放电倍率下均展现出较高

的可逆容量。

值得注意的是,即使在高达 8 C 的倍率下,电池仍能保持可观的电化学性能[图8(a)],其容量显著

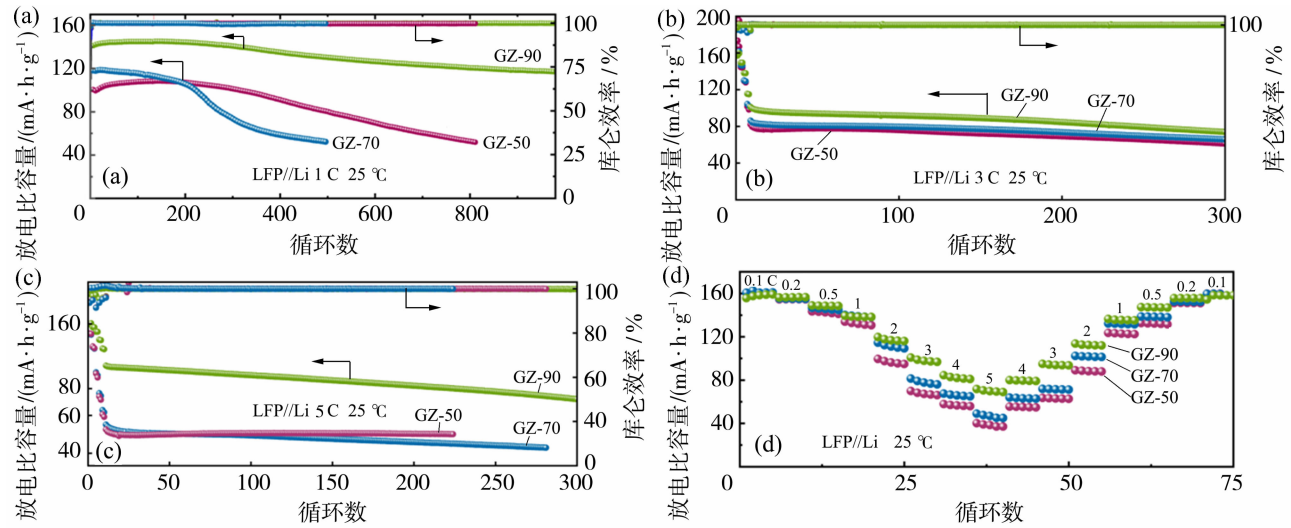


图 7 LFP|电解质|Li 电池在 25 °C 下分别在 1 C、3 C 和 5 C 倍率下的循环性能[(a)~(c)];LFP|电解质|Li 电池的倍率性能(d)
Fig. 7 Cycling performance of LFP|electrolyte|Li full cells at 25 °C under rates of 1 C, 3 C, and 5 C, respectively [(a)~(c)];rate capability of the LFP|electrolyte|Li cells (d)

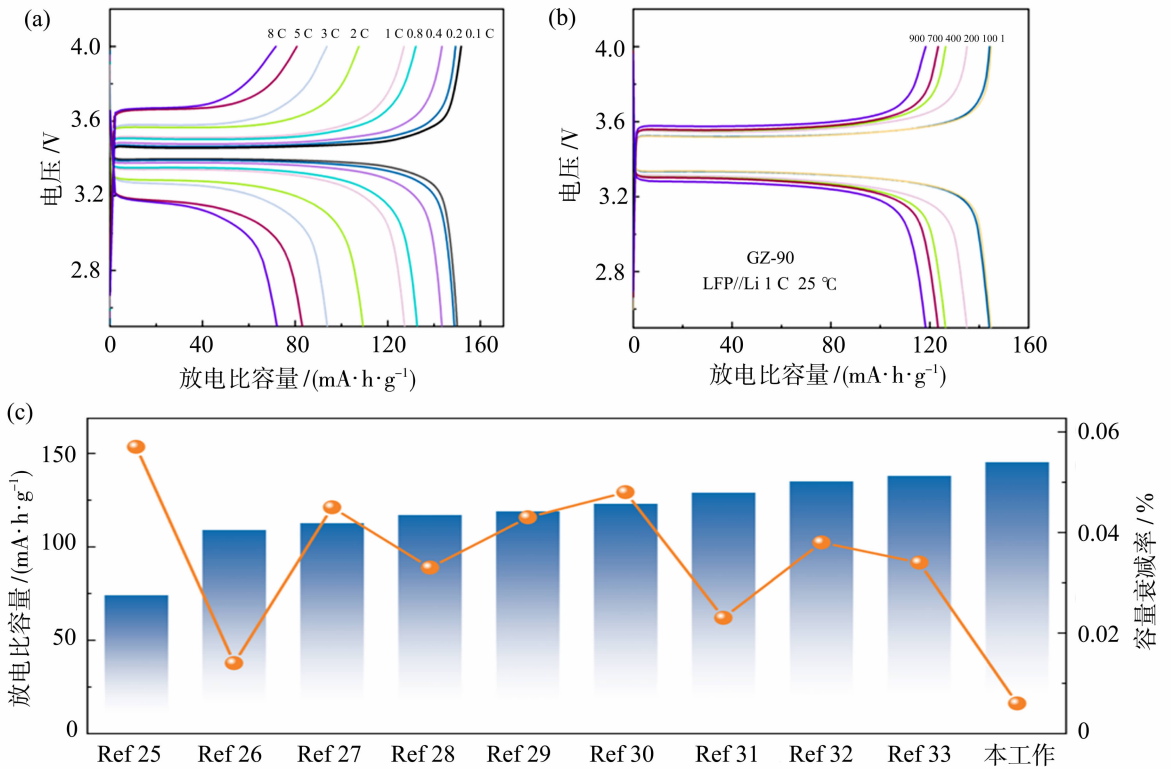


图 8 LFP|GZ-90|Li 电池在不同倍率下的充放电曲线(a);LFP|GZ-90|Li 电池在 1 C 下的充放电曲线(b);
1 C 倍率下本研究与文献报道^[25-33]的放电比容量及容量衰减率对比(c)

Fig. 8 Charge/discharge profiles of the LFP|GZ-90|Li cell at various C-rates (a); charge/discharge profiles of the LFP|GZ-90|Li cell at 1 C (b);comparison of the discharge specific capacity and capacity decay rate in this work with those reported in the literature^[25-33] at 1 C (c)

优于在相同测试条件下的其他对比组全电池[图 7 (d)]。这表明 GZ-90 电解质具有优异的离子传输动力学和结构稳定性,能够有效支持电池在高倍率下的快速充放电,体现出良好的快充能力。

图 8(b)展示了全电池在室温下的典型充放电曲线。电池表现出平坦且稳定的电压平台,充放电过程中未出现明显的电压波动或容量衰减,进一步印证了电解质玻璃态基体的各向同性和晶态填料的传质通道使 GZ-90 具有较高的锂离子迁移数(t_{Li^+})和高效的离子传输能力,这些特性共同促成了其优异的电化学性能。图 8(c)对比了近年国内外先进电解质^[25-33]的性能,本工作所制备的 GZ-90 电解质具有优异的电化学性能。

2.4 电极界面演化与稳定性机理研究

为探究 GZ-90 电解质电池优异循环稳定性的内在机理,采用 X 射线光电子能谱(XPS)对长循环后的 LiFePO₄ (LFP) 正极及金属锂负极进行了表征,系统分析了正极电解质界面(CEI)与固体电

质界面(SEI)的化学组成与演变规律。电极/电解质界面的稳定性是决定电池长循环性能的关键。图 9 展示了循环后电极界面的 XPS 分析结果。C 1s 与 Li 1s 谱图分析表明,GZ-90 与对比样 GZ-50 所形成的 CEI 层,其化学组成均包含无机组分(如 LiF 和 Li₂O) 以及有机组分(如 ROCO₂Li 和 RCO₂Li),后者主要源于二乙二醇二甲醚、碳酸丙烯酯及锂盐 LiTFSI 的分解。在 C 1s 光谱中[图 9(a)],两者均检测到 C-C、C-O、C=O、O-C=O 及 -CF 等特征官能团。然而,定量分析揭示,相较于 GZ-50, GZ-90 的 CEI 层中含有更高比例的 C-O 与 C=O 官能团。适量的此类有机组分有助于提升 CEI 的机械韧性,从而在锂化/脱锂过程中有效缓冲电极材料的体积变化,抑制界面破裂,增强结构完整性。同时,GZ-90 的 CEI 层中 LiF 相对含量更高[图 9(b)],这表明在循环过程中其 CEI 层经历了动态的修复与重组过程,并伴随 LiTFSI 的持续消耗。

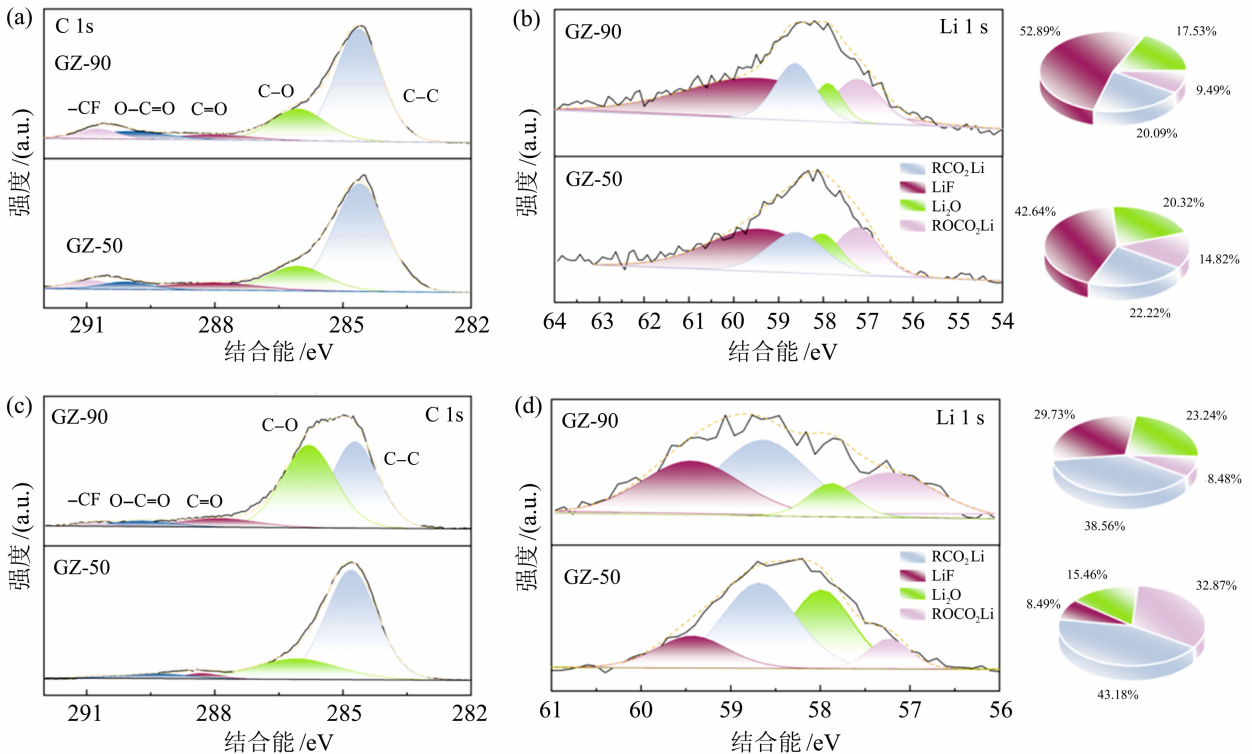


图 9 循环后电极界面的 XPS 分析:正极电解质界面(CEI)的 C 1s 谱(a);CEI 层的 Li 1s 谱(b);
固体电解质界面(SEI)的 C 1s 谱(c);SEI 层的 Li 1s 谱(d)

Fig. 9 XPS analysis of post-cycled electrode interfaces: C 1s spectrum of the cathode electrolyte interphase (CEI) (a); Li 1s spectrum of the CEI layer (b); C 1s spectrum of the solid electrolyte interphase (SEI) (c); Li 1s spectrum of the SEI layer (d)

对负极侧 SEI 层的进一步分析[图 9(c)、9(d)]显示,其同样主要由羧酸盐、LiF 和 Li_2O 构成。其中, Li_2O 被认为有助于促进锂离子传导并提升库仑效率。对 SEI 组分的定量统计(基于 Li 1s 谱图分峰拟合)结果表明:GZ-90 体系中 Li_2O 的相对含量为 23.24%,高于 GZ-50 的 15.46%;其 LiF 含量更是高达 29.73%,显著超过 GZ-50 的 8.49%。SEI 层的性能,包括离子电导率和对负极的保护能力,在很大程度上取决于 Li_2O 与 LiF 等无机组分的总含量。在 GZ-90 中,二者总占比达到 52.97%,较高的无机含量确保了锂离子在 SEI 层中的快速迁移。这意味着 GZ-90 所形成的 SEI 层,巧妙地结合了 LiF 与 Li_2O 的高离子电导率及机械刚性,以及适量有机组分提供的弹性,这一特性与 GZ-90 电池出色的倍率性能相互印证。同时,如前所述,CEI 中适度的有机成分增强了界面韧性,有助于维持其在循环中的结构完整。值得注意的是,有机组分含量需保持平衡:过量的有机组分可能因其分子链段的热运动而阻碍离子传输路径,从而降低整体离子迁移效率。综上所述,GZ-90 在 CEI/SEI 的无机与有机组分比例上实现了优化。这种优化的界面组成与结构,使其在倍率性能与长期界面稳定性方面均显著优于 GZ-50,从而为 GZ-90 电池整体优异的电化学性能提供了合理的机理阐释。

3 结论

本工作成功设计并制备了一种基于混合 MOF 玻璃的准固态电解质膜。通过将晶态 ZIF-8 作为功能性填料引入玻璃态 ZIF-62 基质中,构建了兼具玻璃相与晶相优势的复合体系。玻璃相消除了晶界阻力并提供了各向同性的离子传输通道,其无序结构使阴离子在介质中迁移路径更加曲折,提高了阴离子的迁移能垒,从而降低了阴离子迁移率。而保留的晶相则贡献了固有的有序传质路径。系统表征与机理分析进一步揭示,GZ-90 能在电极界面诱导形成无机相(LiF、 Li_2O) 占比更高、且有机-无机组分比例更优的稳定 CEI/SEI 层。该界面层兼具高离子电导率、良好的机械韧性与对阴离子的排斥性,从而有效促进了锂离子传输、降低了阴离子的迁移率,抑制了浓差极化及锂枝晶生长,并显著提升了界面相容性。修饰后的 GZ-90 电解质展现出优异的综合性能:其在室温下具有 $4.727 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 的高离子电导率和 0.837 的锂离子迁移数,宽达

5.65 V 的电化学稳定窗口,以及高达 4.8 mA/cm^2 的临界电流密度。基于 GZ-90 的准固态电池表现出卓越的长循环稳定性,LFP 电池在 1 C 下循环 980 次容量保持率 82.74%,并具有优异的倍率性能及良好的环境适应性。本研究为开发高性能、高稳定性且易于规模化加工的固态电解质提供了一种新颖有效的策略。

参考文献:

- [1] Lee Y G, Fujiki S, Jung C, *et al.* High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver-carbon composite anodes[J]. *Nat Energy*, 2020, 5(4): 299-308.
- [2] 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 Mater*, 2024, 36(32): 2314120.
- [3] He W, Li D, Guo S, *et al.* Redistribution of electronic density in channels of metal-organic frameworks for high-performance quasi-solid lithium metal batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 47: 271-278.
- [4] Yan Y, Liu Z, Li W, *et al.* Bioinspired design of vascularized glassy metal-organic frameworks electrolyte for quasi-solid-state sodium batteries [J]. *Energy Storage Mater*, 2025, 74: 103892.
- [5] Wang T, Yuan H, Wang H, *et al.* Unlocking fast ionic transport in sub-nano channels of MOF-based electrolytes for next-generation batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(45): 2405699.
- [6] Li Y, Chen W, Lei T, *et al.* Reconstruction suppressed solid-electrolyte interphase by functionalized metal-organic framework[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 59: 102765.
- [7] Xu R, Xu S, Wang F, *et al.* Double crosslinked polymer electrolyte by C-S-C Group and metal-organic framework for solid-state lithium batteries[J]. *Small Struct*, 2023, 4(3): 2200206.
- [8] Dong P, Zhang X, Hiscox W, *et al.* Toward high-performance metal-organic-framework-based quasi-solid-state electrolytes: Tunable structures and electrochemical properties[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(32): 2211841.
- [9] Huang W, Wang S, Zhang X, *et al.* Universal F4-modified strategy on metal-organic framework to chemical stabilize PVDF-HFP as quasi-solid-state electrolyte[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(52): 2310147.

- [10] Xiao C, Liu X, Li W, *et al.* Enhancing high voltage stability via fluorination of functionalized metal organic framework electrolyte in lithium metal batteries [J]. *Batter Supercaps*, 2024, 7(7): e202400078.
- [11] Xu L, Xiao X, Tu H, *et al.* Engineering functionalized 2D metal-organic frameworks nanosheets with fast Li⁺ conduction for advanced solid li batteries [J]. *Adv Mater*, 2023, 35(38): 2303193.
- [12] Li L, Jiang G, Wang K, *et al.* Engineering electronic inductive effect of linker in metal-organic framework glass toward fast-charging and stable-cycling quasi-solid-state lithium metal batteries [J]. *Adv Funct Mater*, 2025: 2505700.
- [13] Kong O, Jiang G, Wang K, *et al.* Elucidation of Li⁺ conduction behavior in MOF glass electrolyte toward long-cycling and high C-rate lithium metal batteries [J]. *Adv Energy Mater*, 2025, 15(22): 2405593.
- [14] 宋昊, 张雅婷, 金花, 等. MOF 玻璃膜研究进展 [J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(6): 132-144, 157.
- [15] 叶茂, 奥德, 孙玉绣, 等. 新型自支撑 ZIF 玻璃膜的制备及气体分离性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(8): 2545-2552.
- [16] 乔昂, 郭超慧, 王雷冲. 一种透明块体 MOF 玻璃的制备方法: 中国, 202411164329.1 [P]. 2025-01-07.
- [17] Lin R, Chai M, Zhou Y, *et al.* Metal-organic framework glass composites [J]. *Chem Soc Rev*, 2023, 52(13): 4149-4172.
- [18] Frentzel-Beyme L, Kloß M, Kolodzeiski P, *et al.* Meltable mixed-linker zeolitic imidazolate frameworks and their microporous glasses: from melting point engineering to selective hydrocarbon sorption [J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(31): 12362-12371.
- [19] Bennett T D, Tan J C, Yue Y, *et al.* Hybrid glasses from strong and fragile metal-organic framework liquids [J]. *Nat Commun*, 2015, 6(1): 8079.
- [20] Sun M, Li J, Yuan H, *et al.* Fast Li⁺ transport pathways of quasi-solid-state electrolyte constructed by 3D MOF composite nanofibrous network for dendrite-free lithium metal battery [J]. *Mater Today Energy*, 2022, 29: 101117.
- [21] Chai S, Chang Z, Zhong Y, *et al.* Regulation of interphase layer by flexible quasi-solid block polymer electrolyte to achieve highly stable lithium metal batteries [J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(27): 2300425.
- [22] Tu M, Xia B, Kravchenko D E, *et al.* Direct X-ray and electron-beam lithography of halogenated zeolitic imidazolate frameworks [J]. *Nat Mater*, 2021, 20(1): 93-99.
- [23] Jiang G, Qu C, Xu F, *et al.* Glassy metal-organic-framework-based quasi-solid-state electrolyte for high-performance lithium-metal batteries [J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(43): 2104300.
- [24] Xiang Y, Yu N, Li J, *et al.* Carving metal-organic-framework glass based solid-state electrolyte via a top-down strategy for lithium-metal battery [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 137(14): e202424288.
- [25] 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.
- [26] Chen G, Jin B, Sun S, *et al.* Surface-functionalized metal-organic framework with high specific surface area optimizing composite solid electrolyte for high-performance solid-state lithium metal batteries [J]. *Chem Eng J*, 2024, 501: 157704.
- [27] 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.
- [28] Liu H, Pan H, Yan M, *et al.* Extraordinary ionic conductivity excited by hierarchical ion-transport pathways in MOF-based quasi-solid electrolytes [J]. *Adv Mater*, 2023, 35(26): 2300888.
- [29] Wu Z, Yi Y, Hai F, *et al.* A metal-organic framework based quasi-solid-state electrolyte enabling continuous ion transport for high-safety and high-energy-density lithium metal batteries [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(18): 22065-22074.
- [30] 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.
- [31] Xu M, Liang S, Shi H, *et al.* High-strength MOF-based polymer electrolytes with uniform ionic flow for lithium dendrite suppression [J]. *Small*, 2024, 20(46): 2406007.
- [32] Li Z, Liu Q, Gao L, *et al.* Quasi-solid electrolyte membranes with percolated metal-organic frameworks for practical lithium-metal batteries [J]. *J Energy Chem*, 2021, 52: 354-360.
- [33] Cui M, Zhao H, Qin Y, *et al.* Regulation of lithium-

ion flux by nanotopology lithiophilic boron-oxygen
dipole in solid polymer electrolytes for lithium-metal

batteries[J]. *Energy Environ Mater*, 2024, 7(4):
e12659.

Preparation of crystalline/glassy MOF composite electrolytes and performance in solid-state batteries

ZHU Junpeng, LI Jijia, JIANG Guangshen, AN Baigang

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology, Anshan 114051, China)

Abstract: Metal-organic framework (MOF) has garnered significant interest due to their high structural tunability and diverse ligand compositions. However, their application in solid-state electrolytes remains limited by two primary challenges; additional resistance arising from grain boundaries, and diminished Li^+ mobility caused by the high migration rate of anions. In this study, a hybrid MOF-glass electrolyte membrane fabricated by incorporating crystalline MOF as fillers into a glassy MOF matrix was proposed. This design synergistically combined the advantages of the glassy and crystalline phases; the glassy phase eliminated grain-boundary resistance, facilitating rapid ion transport, while its long-range disordered structure promoted homogeneous ion migration, thereby suppressing dendrite growth. Meanwhile, the crystalline fillers preserved the intrinsic mass-transport pathways of the MOF. With an optimized mass ratio of ZIF-62 to ZIF-8 (9 : 1), the as-prepared ZIF-62-based electrolyte (denoted as GZ-90) achieved a high Li^+ conductivity of 4.727×10^{-4} S/cm along with favorable electrode interfacial compatibility. When applied in a quasi-solid-state LiFePO_4 battery, the electrolyte enabled an initial capacity of 140.57 mA · h/g at 1 C and 25 °C, with a capacity retention of 82.74% after 980 cycles.

Key words: solid-state electrolyte; metal-organic framework; MOF glass; grain boundary defects; hybrid electrolyte

(上接第 111 页)

were systematically investigated. To mitigate common issues such as membrane rupture and catalyst peeling, a hybrid CCM-S (catalyst-coated substrate and membrane) approach was developed. Detailed analysis of polarization characteristics and cell output facilitated the comprehensive optimization of the fabrication protocol, ultimately leading to superior performance in AEM-DAFC. The hybrid CCM-S fabrication protocol developed in this study offers a universal solution to mitigate interfacial instability in MEAs, providing significant technical insights for the advancement of low-temperature ammonia fuel cells.

Key words: ammonia; anion exchange membrane; direct ammonia fuel cells; membrane electrode assembly; fabrication process

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告