

金属-有机框架材料基固态电解质快离子导体的功能化设计及其在锂金属电池中的应用

陈俊硕, 欧阳远

(广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要: 固态电池与传统的锂离子电池和液态电池相比,在提高能量密度和安全性方面具有更大的潜力。然而,现有的固态电解质在提升电导率和克服锂枝晶产生等问题时遇到不少挑战。为解决此问题,选用 MIL-101(Cr)的金属-有机框架材料(Metal-organic framework, MOF)作为主体材料,将高电导率的有机单体 1,3-二氧戊环(DOL)负载在 MIL-101(Cr)上,设计制备了一种新型固态电解质。该方法不仅解决了 DOL 电化学稳定性差的问题,还充分利用了 MIL-101(Cr)富含不饱和金属位点的特点,限制了阴离子的自由移动,加速了锂离子的解离过程,从而提升锂离子迁移数。结果表明, MIL-101(Cr)@DOL 材料表现出优异的离子电导率($0.92 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$),稳定的电化学窗口(4.65 V)和较高的锂离子迁移数(0.57)。此外,使用 MIL-101(Cr)@DOL 材料组装的 Li//LiFePO₄ 电池也表现出了优异的倍率和循环性能,在 0.2 C 下经过 140 次循环后放电比容量仍然维持在 $128.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率达到 82.9%。将有机单体 DOL 负载在 MIL-101(Cr)上合成的新型固态电解质的方法,对于开发新型的固态电解质材料和寻找新的离子传导机制起到了启发的作用,为提升锂金属电池性能提供了新的途径和可能性。

关键词: 金属-有机框架材料;1,3-二氧戊环;功能化设计;原位聚合;快离子导体;固态电解质;固态电池;锂金属电池

中图分类号:S220.4

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2024)06-1010-06

引文格式:陈俊硕,欧阳远. 金属-有机框架材料基固态电解质快离子导体的功能化设计及其在锂金属电池中的应用[J]. 材料研究与应用,2024,18(6):1010-1015.

CHEN Junshuo, OUYANG Yuan. Functional Design of Metal-Organic Framework Based Solid-State Electrolytes as Superionic Conductors and Their Application in Lithium Metal Batteries[J]. Materials Research and Application,2024,18(6):1010-1015.

0 引言

锂离子电池(LIB)在新能源需求的驱动下,从便携式电气设备的电气化发展到电网储能系统的电气化,在过去的几十年里得到了广泛的应用^[1-2]。然而,以有机电解液+隔膜为电解液、石墨为负极材料的传统商用锂离子电池,其有机电解液的挥发性和可燃性及过充或短路,极易发生电解液泄漏和燃烧等问题越来越突出^[3-4]。此外,传统液体电解质的电化学稳定窗口较窄,也限制了 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄等高压正极材料的应用^[5-6]。因此,开发具有更高能量密度、更长的循环寿命和可接受的安全水平的下一代电池迫在眉睫。锂金属电池(LMB)以锂金属为阳极,具有超高的储能容量、理论比容量($3860 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)及极低的电化学还原电位($-3.04 \text{ V vs. 标准氢电极}$)而备受关注。然而,锂金属负极在充放电的过程中

存在锂离子通量不均匀及产生锂枝晶等问题^[7-8],导致 LMB 循环寿命短、库仑效率(CE)低,以及锂枝晶易刺穿隔膜对 LMB 造成严重的安全问题^[9-10]。为了解决这些问题并减轻电解质的直接降解,人们已经努力减少充放电过程中的极化或缩短锂离子的扩散路径,并在不引起副反应的情况下提高电导率^[11-12]。

由于液态 LMB 在发展方面已达到平台期的局限性,为提高电池安全性和能量密度,固态电池(SSBs)引起了人们的注意。SSBs 以固态电解质(SSEs)作为隔膜和导电介质,取代了传统的绝缘膜和液态电解质,形成了 SSB 的核心,安全性得到显著提高,被认为是未来很有前途的储能装置^[13-14]。金属-有机框架材料(Metal-organic framework, MOF),也被称为多孔配位聚合物,是一类由金属离子/簇和有机配体组装而成的快速发展的多孔晶体无机有机

收稿日期:2024-08-21

作者简介:陈俊硕,硕士研究生,研究方向为金属-有机框架基材料的设计及其在全固态电池中的应用。

Email:19047179655@163.com。

材料^[15-17]。金属节点(离子或簇)与有机连接体的结合,使MOF具有丰富的元素组成和可调的孔隙度。MOF独特的孔隙结构保证了电解质的快速渗透和离子的扩散,可控的结构和可设计的单元不仅使其具有良好的电化学稳定性,而且饱含丰富的电化学反应活性位点^[18]。

本文通过将高电导率的DOL负载在MOF上设计了一种MOF基固态电解质材料(MIL-101(Cr)@DOL),其中MIL-101(Cr)富含的不饱和金属位点能够限制阴离子的移动并有助于Li⁺的解离,而DOL能帮助Li⁺快速传输。与纯DOL相比,MIL-101(Cr)@DOL具有更高的离子迁移数,从而降低了极化对电池带来的影响。至关重要的是,相比于液态电解质DOL,MIL-101(Cr)@DOL所组装的Li//LiFePO₄(LFP)电池能表现出更优异的电化学性能。

1 实验部分

1.1 MIL-101(Cr)的制备

取400 mg的九水硝酸铬和166 mg的对苯二甲酸放入10 mL水热反应釜中,并向反应釜中加入4.9 mL的去离子水,然后向溶液中滴加45 μ L的氢氟酸,超声30 min后将装有混合物的反应釜置于220 $^{\circ}$ C的烘箱中反应8 h。待反应结束后,分别用N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和乙醇洗涤3次,离心收集产物。将产物置于在150 $^{\circ}$ C温度下真空干燥12 h,最终得到金属-有机框架材料MIL-101(Cr)。

1.2 MIL-101(Cr)@DOL的制备

在5 mL的玻璃瓶中先将1 148 mg的双氟磺酸亚胺锂(LiTFSI)溶解于2 mL的DOL单体溶液中,在室温(25 $^{\circ}$ C)下磁力搅拌得到均匀透明的前驱体溶液。称取200 mg的MIL-101(Cr)粉末置于研钵中,向其中滴加180 μ L的DOL前驱体溶液,研磨充分后真空处理30 min,于室温下放置24 h得到MIL-101(Cr)@DOL粉体。将MIL-101(Cr)@DOL粉体与质量分数1%的聚四氟乙烯(PTFE)制膜,并裁成直径16 mm圆片用于组装电池。上述所有步骤和电池组装均在充满氩气(O₂和H₂O的含量均小于0.01 ppm)的手套箱中进行。

1.3 正极材料的制备

将一定量的LFP和导电炭黑(质量比为8:1)混合研磨10 min,再加入质量分数为10%的PVDF(溶于N-甲基吡咯烷酮中)溶液,继续研磨12 h,得到混合均匀的浆料。用厚度为250 μ m的刮刀将浆料均匀涂在铝箔上,随后放置80 $^{\circ}$ C真空烘箱中干燥

12 h,取出后切成直径为12 mm的圆片。经计算,正极载量约为2.8 mg $\cdot$ cm⁻²。

1.4 电池组装及电化学表征

Li//LFP扣式电池(CR2032),在充满氩气的手套箱中进行组装。Li//LFP的倍率性能和循环性能在Neware测试柜中进行,其中工作电压为2.5—4.0 V、电流密度为1 C(170 mA $\cdot$ g⁻¹),MIL-101(Cr)@PDOL作为电解质膜。

固态电解质膜的离子电导率(σ),采用交流阻抗法进行测试。将直径为16 mm的固态电解质膜置于两侧为不锈钢片(SS)的对称电池SS//SS中间,使用AUTOLAB电化学工作站测试交流阻抗(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS),频率范围为1.0 MHz—0.1 Hz、振幅为10 mV。根据

公式 $\sigma = \frac{L}{SR}$,计算得出不同隔膜的离子电导率。其中,

L 为电解质膜的厚度(cm)、 S 为不锈钢的面积(cm²)、 R 为本体电阻(Ω)。固态电解质膜材料的电阻率,在-10—60 $^{\circ}$ C温度范围内进行测试。通过

Arrhenius公式,得到反应速度系数 $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$ 。其中,

k 为温度 T 时的反应速度系数、 A 为指前因子(也称为阿伦尼乌斯常数)、 E_a 为活化能(J $\cdot$ mol⁻¹)、 R 为摩尔气体常数(J $\cdot$ mol⁻¹ $\cdot$ K⁻¹)、 T 为绝对温度(K)。将电导率带入速率系数 k 中,得到电导率与温度相对应的关系式。通过测试不同温度下材料的电导率,经线性拟合后斜率和截距分别对应活化能(E_a)和指前因子(A)。电解质膜的离子迁移数,通过交流阻抗和恒电位极化结合的方法测试。首先组装Li//Li对称电池,随后在10 mV的电压下进行4 000 s的恒电位极化,最后进行EIS测试。根据

公式 $t_{Li^+} = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)}$,计算离子迁移数。其

中, I_0 和 I_s 分别为对称电池极化的初始和稳态电流, R_0 和 R_s 分别为对称电池极化前和极化后的阻抗, ΔV 为极化电压。采用线性扫描伏安法(LSV),考察非对称Li//SS电池的电化学稳定性。其中,扫描速率为5 mV $\cdot$ s⁻¹,应用电位为3.0—5.0 V(vs. Li/Li)。

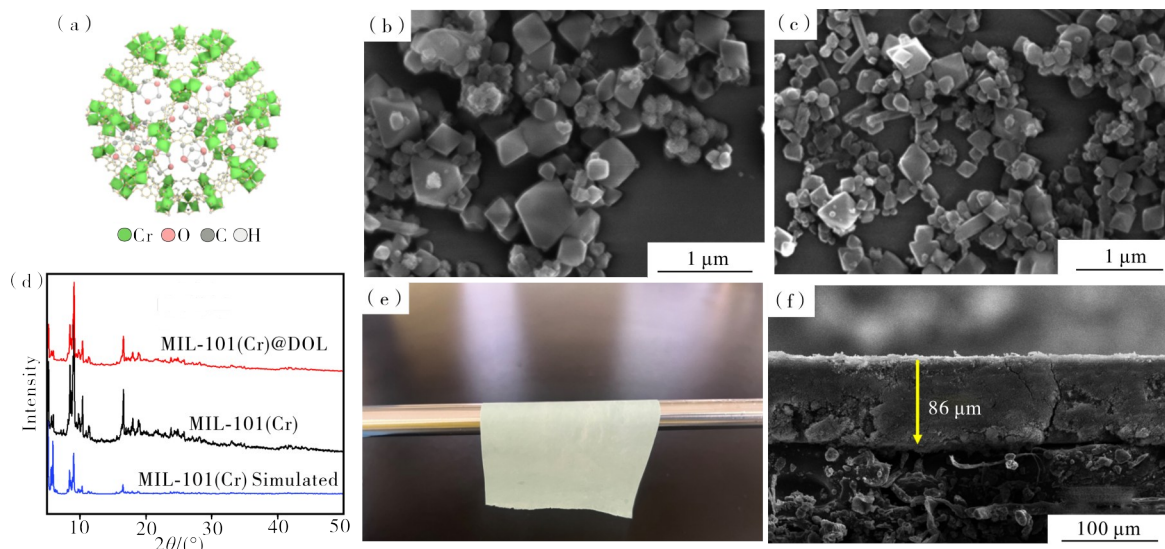
2 结果与讨论

2.1 MIL-101(Cr)@DOL结构及形貌

图1为负载DOL的MIL-101(Cr)基材料在微观层面的晶体结构和制备成膜后的宏观表现图。从图1(a)可见,DOL在MIL-101(Cr)基材中形成了致密的导离子位点。从图1(b)可以看到,MIL-101的纳米颗粒尺寸约为300 nm。从图1(c)可见,负载

DOL后的 MIL-101(Cr) 晶体结构并没有改变。从图 1(d) 可见, MIL-101(Cr)@DOL 的衍射峰与 MIL-101(Cr) 的模拟峰一致。进一步说明, 负载 DOL 后并不会改变 MIL-101(Cr)@DOL 的晶体结构。从

图 1(e) 可见, MIL-101(Cr)@DOL 膜具有良好的延展性和韧性。该膜可以制成具有较高机械强度的大面积膜。从图 1(f) 可见, MIL-101(Cr)@DOL 膜的厚度为 86 μm , 膜的横截面均匀且无明显裂痕。



(a)—MIL-101(Cr)@DOL 的分子结构示意图; (b)—MIL-101(Cr) 的 SEM 图; (c)—MIL-101(Cr)@DOL 的 SEM 图; (d)—MIL-101(Cr), MIL-101(Cr)@DOL 和模拟 MIL-101(Cr) 的 PXRD 图; (e)—柔性 MIL-101(Cr)@DOL 膜的照片; (f)—MIL-101(Cr)@DOL 膜的 SEM 横截面图。

(a)—illustration of the molecular structure of MIL-101(Cr)@DOL; (b)—SEM image of MIL-101(Cr); (c)—SEM image of MIL-101(Cr)@DOL; (d)—PXRD patterns of simulated MIL-101(Cr) and synthesized MIL-101(Cr) and MIL-101(Cr)@DOL; (e)—optical image of the MIL-101(Cr)@DOL membrane; (f)—cross-sectional SEM image of MIL-101(Cr)@DOL membrane.

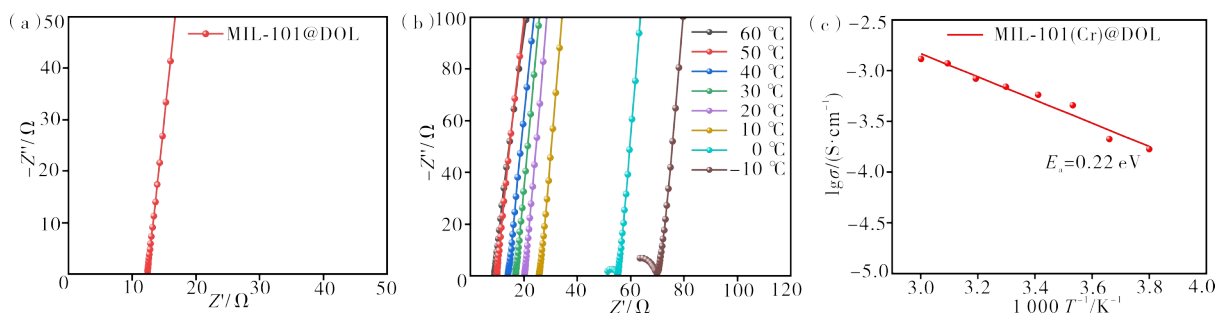
图 1 MIL-101(Cr)@DOL 的晶体结构及 PTFE 膜

Figure 1 Crystal structure and PTFE membrane of MIL-101(Cr)@DOL

2.2 电化学性能表征

通过测试室温下 MIL-101(Cr)@DOL 的电化学阻抗谱来研究合成的电解质的离子电导率(见图 2)。从图 2(a) 可见, MIL-101(Cr)@DOL 的离子电

导率高达 $0.92 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。从图 2(b) 和 (c) 可见, 离子电导率随温度升高而增大。通过计算得出 MIL-101(Cr)@DOL 中锂离子扩散的活化能 (E_a) 为 0.22 eV 。表明, 该电解质离子电导率已接近实用化的需求。



(a)—SS//SS 对称电池室温下的奈奎斯特图; (b)—MIL-101(Cr)@DOL 在 $-10\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的奈奎斯特图; (c)—MIL-101(Cr)@DOL 电解质的阿伦尼乌斯离子电导率曲线。

(a)—Nyquist plots of symmetrical SS//SS cells at room temperature; (b)—Nyquist plots of MIL-101(Cr)@DOL in the temperature range from -10 to $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c)—arrhenius plots of ionic conductivities of MIL-101(Cr)@DOL electrolyte.

图 2 MIL-101(Cr)@DOL 的离子电导率

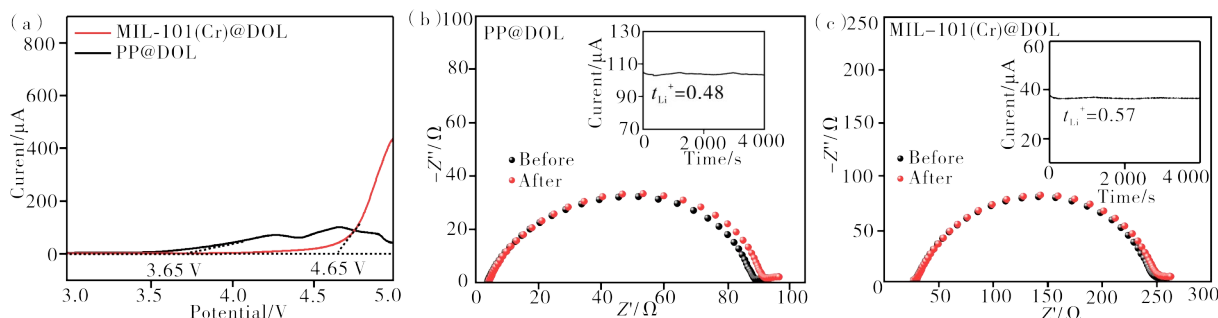
Figure 2 Ionic conductivity of MIL-101(Cr)@DOL

图 3 为 MIL-101(Cr)@DOL 与 PP@DOL 的电化学窗口及锂离子迁移数的比较。通过线性扫描伏

安法测试了 PP@DOL 与 MIL-101(Cr)@DOL 的稳定电压窗口, 其结果如图 3(a) 所示。从图 3(a) 可以

看出, MIL-101(Cr)@DOL 大约在 4.65 V 的电压窗口下保持稳定, 而 PP@DOL 大约在 3.65 V 的电压窗口下保持稳定。结果表明, 将 DOL 负载于 MIL-101(Cr) 上可以显著提升 DOL 的电化学稳定性, 能适配目前绝大部分商用高电压正极。此外, 通过 EIS 与恒电位极化结合的方法, 测试了 PP@DOL 和 MIL-101(Cr)@DOL 的锂离子迁移数, 其结果如图

3(b)和(c)所示。从图 3(b)和(c)可见, 通过始末的极化电流和前后阻抗计算得出 MIL-101(Cr)@DOL 的锂离子迁移数为 0.57, 相对于 PP@DOL (0.48) 有了一定的提升。说明, MIL-101(Cr) 中的开放金属位点可以通过路易斯酸碱相互作用起到促进 Li^+ 的解离和固定 TFSI⁻ 阴离子的作用, 从而提升电解质的锂离子迁移数。



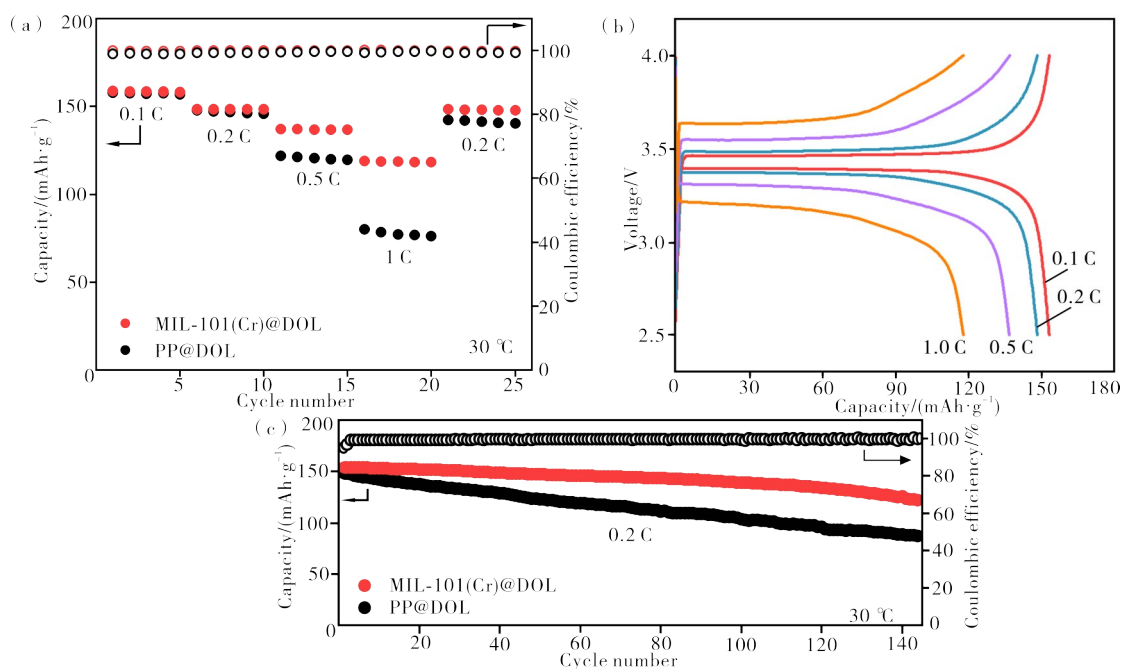
(a)—PP@DOL 和 MIL-101(Cr)@DOL 的 LSV 曲线; (b)—PP@DOL 的恒流极化曲线及极化前后交流阻抗的变化图; (c)—MIL-101(Cr)@DOL 的恒流极化曲线及极化前后交流阻抗的变化图。
(a)—LSV plot of the PP@PDOL and MIL-101(Cr)@DOL electrolyte; (b)—EIS variation before and after polarization of PP@DOL; (c)—EIS variation before and after polarization of MIL-101(Cr)@DOL electrolyte.

图3 MIL-101(Cr)@DOL 与 PP@DOL 电化学性能的比较

Figure 3 Comparison of electrochemical properties of MIL-101(Cr)@DOL with PP@DOL

为了评估 MIL-101(Cr)@DOL 在电池中的实际应用情况, 将 PP@DOL 和 MIL-101(Cr)@DOL 与 LFP 配对组装成 LFP|SSE|Li 固态电池, 该电池的

电化学性能见图 4。从图 4(a)和(b)可见: 由 MIL-101(Cr)@PDOL 固态电解质组装的电池, 在 0.1、0.2、0.5、1.0 C 下的放电比容量分别为 158.4、



(a)—LFP|PP@DOL|Li 和 LFP|MIL-101(Cr)@DOL|Li 固态电池的倍率性能图; (b)—LFP|MIL-101(Cr)@DOL|Li 固态电池倍率性能的充放电曲线; (c)—LFP|MIL-101(Cr)@DOL|Li 固态电池的循环性能图。
(a)—rate performance of the LFP|PP@DOL|Li and LFP|MIL-101(Cr)@DOL|Li cells; (b)—galvanostatic discharge/change curves of the LFP|MIL-101(Cr)@DOL|Li cell; (c)—cycling performance of the LFP|PP@DOL|Li and LFP|MIL-101(Cr)@DOL|Li cells.

图4 LFP|PP@DOL|Li 和 LFP|MIL-101(Cr)@DOL|Li 固态电池的电化学性能

Figure 4 LFP|PP@DOL|Li and LFP|MIL-101(Cr)@DOL|Li Electrochemical properties of solid-state batteries

148.4、136.9和118.6 mAh·g⁻¹;而由PP@DOL固态电解质组装的电池,在0.1、0.2、0.5、1.0 C下的放电比容量分别为157.4、146.7、120.4和77.1 mAh·g⁻¹。表明,MIL-101(Cr)@DOL固态电解质组装的电池在0.1—1.0 C不同倍率下的放电比容量均高于使用PP@DOL组装的电池,特别是高倍率下的放电比容量差距更为明显。MIL-101(Cr)@DOL和PP@DOL组装的电池在0.2 C下进行了长循环测试(见图4(c))。从图4(c)可见:MIL-101(Cr)@DOL电池的初始放电比容量为155.4 mAh·g⁻¹,经过140次循环后放电比容量仍保持为128.9 mAh·g⁻¹,容量保持率为82.9%;而PP@DOL电池经140次循环后放电比容量仅剩88.2 mAh·g⁻¹,容量保持率为56.6%。

3 结论

本文设计了一个主客体识别的金属-有机框架基固态电解质材料,利用稳定的MOF框架构建了具有致密导电离子位点的固态电池。具有丰富不饱和金属位点的MIL-101(Cr)主体为客体DOL电解质提供了阴离子的锚定位点和多种Li⁺的传输通道。MIL-101(Cr)@DOL电解质膜的物理化学性质和电化学性能都十分优异,表现出高离子电导率(0.92 mS·cm⁻¹)、稳定的电化学窗口(4.65 V)和较好的锂离子迁移数(0.57)。此外,MIL-101(Cr)@DOL与LFP阴极具有良好的界面相容性,组装的LFP电池在0.2 C下循环140次后,容量保持率达到82.9%,相比于PP@DOL表现出更优异倍率和循环性能。本研究通过将DOL负载于MIL-101(Cr)上,改善了其电化学稳定性差和锂离子迁移数低的问题,对于未来开发高能量密度新型复合固态电解质具有重要的启发意义。

参考文献:

- [1] ARMAND M, TARASCON J M. Novel analytical method in revealing the solution structure of lithium-ion battery electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 2008, 451: 652-657.
- [2] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M, et al. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334:928-935.
- [3] ETACHERI V, MAROM R, ELAZARI R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review[J]. *Energy Environ Sci*, 2011(4): 3243-3262.
- [4] ZHANG S, UENO K, DOKKO K, et al. Recent advances in electrolytes for lithium-sulfur batteries [J]. *Adv Energy Mater*, 2015(5):1500117.
- [5] XU K, CHEM R. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries [J]. 2004, 104: 4303-4418.
- [6] SANTHANAM R, RAMBABU B, POWER SOURCES J. Research progress in high voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ material [J]. 2010, 195:5442-5451.
- [7] YAO Y X, WAN J, LIANG N Y, et al. Nucleation and growth mode of solid electrolyte interphase in Li-ion batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145:8001-8006.
- [8] ROTH E P, ORENDORFF C J. How electrolytes influence battery safety [J]. *Interface Magazine*, 2012, 21:45-49.
- [9] VAZQUEZ M, LIU M, ZHANG Z, et al. Heinke, structural and dynamic insights into the conduction of lithium-ionic-liquid mixtures in nanoporous metal-organic frameworks as solid-state electrolytes [J]. *Mater Interfaces*, 2021, 13:21166-21174.
- [10] YANG J, WANG C Y, WANG C C, et al. Advanced nanoporous separators for stable lithium metal electrodeposition at ultra-high current densities in liquid electrolytes[J]. *J Mater Chem A*, 2020(8):5095-5104.
- [11] YANG L Y, CAO J H, LIANG W H, et al. Effects of the separator MOF-Al₂O₃ coating on battery rate performance and solid-electrolyte interphase formation [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 13722-13732.
- [12] WOODAHL C, JAMNUCH S, AMADO A, et al. Probing lithium mobility at a solid electrolyte surface [J]. *Nat Mater*, 2023, 22:848-852.
- [13] LIN Y K, WU M C. A high-capacity, longcycling all-solid-state lithium battery enabled by integrated cathode/ultrathin solid electrolyte [J]. *Adv Energy Mater*, 2021,11:2101612.
- [14] WANG L G, LI J, LU G L, et al. Fundamentals of electrolytes for solid-state batteries: Challenges and perspectives[J]. *Front Mater*, 2020(7):111.
- [15] STOCK N, BISWAS S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites [J]. *Chem Rev*, 2012,112:933-969.
- [16] ZHOU H C, LONG J R, YAGHI O M. Introduction to metal-organic frameworks [J]. *Chem Rev*, 2012, 112:673-674.
- [17] FURUKAWA H, CORDOVA K E, ÓKEEFFE M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2013, 341:1230444.
- [18] 陈跃颖, 盘盈滢, 杜文卿, 等. 金属-有机框架在锂离子电池电极材料中的应用[J]. *材料研究与应用*, 2022, 16(1):68-80.

Functional Design of Metal-Organic Framework Based Solid-State Electrolytes as Superionic Conductors and Their Application in Lithium Metal Batteries

CHEN Junshuo, OUYANG Yuan

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Compared to traditional lithium-ion batteries and liquid batteries, solid-state batteries hold greater potential for enhancing energy density and safety. However, existing solid-state electrolytes face numerous challenges in improving electrical conductivity and overcoming the issue of lithium dendrite formation. To solve this problem, MIL-101(Cr) Metal-organic framework (MOF) was selected as the main material, and the organic monomer 1, 3-dioxane (DOL) with high conductivity was loaded on MIL-101(Cr) to design and prepare a new solid electrolyte. This method not only solves the problem of poor electrochemical stability of DOL, but also makes full use of the characteristics of MIL-101(Cr) rich in unsaturated metal sites, which limits the free movement of anions, accelerates the dissociation process of lithium ions, and thus increases the migration number of lithium ions. The results show that MIL-101(Cr)@DOL exhibits excellent ionic conductivity ($0.92 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), stable electrochemical window (4.65 V) and high lithium ion migration number (0.57). In addition, the Li//LiFePO₄ battery assembled with MIL-101(Cr)@DOL also showed excellent rate and cycle performance, maintaining the specific discharge capacity of $128.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 140 cycles at 0.2 C, and the capacity retention rate reached 82.9%. The new solid electrolyte synthesized by loading organic monomer DOL on MIL-101(Cr) is proposed in this study, which plays an inspiring role in the development of new solid electrolyte materials and the search for new ion conduction mechanism, and provides a new way and possibility for improving the performance of lithium metal batteries.

Keywords: metal-organic framework; 1, 3-dioxopentylene; functional design; in situ polymerization; superionic conductor; solid-state electrolyte; solid-state battery; lithium metal battery

(学术编辑:褚欣)