科学通报 2026 年 第 71 卷 第 26 期: 6143 ~ 6156
进 展
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

离子筛分框架材料在水系锌离子电池负极保护中的应用研究进展

刘小琦[1], 魏麟骄[1], 刘子阳[1], 张誉[2*], 阎子峰[1*]

1. 中国石油大学(华东)化学化工学院, 重质油全国重点实验室, 青岛 266580
2. 中国海洋大学化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术重点实验室, 青岛 266100
* 联系人, E-mail: yu.zhang@ouc.edu.cn; zfyancat@upc.edu.cn

2026-01-06 收稿, 2026-02-03 修回, 2026-02-22 接受, 2026-03-04 网络版发表
国家自然科学基金(22209206, 52277229)、国家重点研发计划(2022YFA1503402)和山东省自然科学基金(ZR202103040238)资助

摘要 水系锌离子电池(AZIBs)凭借其高安全性、低成本和高体积能量密度, 在大规模储能领域十分具有应用潜力. 然而, 金属锌负极在水系电解液中存在枝晶和副反应等问题, 严重制约了其商业化进程. 传统的界面保护策略往往难以兼顾离子通量均匀化与溶剂化结构调控. 近年来, 基于沸石(zeolites)、金属有机框架物(MOFs)和共价有机框架物(COFs)的“离子筛分框架”材料, 凭借其亚纳米至纳米级的规则孔道、可调的化学环境及独特的筛分效应, 为解决锌负极界面问题提供了新路径. 本文系统综述了该领域的最新研究进展, 深入剖析了物理限域、去溶剂化效应及离子筛分传输的微观机理, 详细分析了各类框架材料的构效关系, 并对其在人工界面层、功能化隔膜及固态电解质中的应用策略进行了全面总结.

关键词 水系锌离子电池, 离子筛分框架, 锌负极, 枝晶, 副反应

随着全球能源结构中可再生能源占比的持续攀升, 其固有的间歇性与波动性特征给能源供给体系带来了巨大挑战, 因此, 开发兼具高安全性、低成本与高能量密度的大规模储能技术具有重要的战略意义[1~3]. 目前广泛应用的锂离子电池虽然性能优异, 但其有机电解液的易燃性和锂资源的稀缺性限制了其在电网级储能中的大规模部署[4]. 与之相比, 水系锌离子电池(AZIBs)采用成本低廉、环境友好的锌金属和水系电解液, 具有更高的体积能量密度和优异的安全性能, 还展现出快速充放的特点, 在大规模储能领域中展现出极具竞争力的发展潜力[5].

然而, 锌负极在实际应用中面临着严峻的界面稳定性问题. 在反复的充放电循环中, 负极表面非均匀的电场及离子浓度分布会诱导锌优先在局部凸起处沉积, 导致锌枝晶不可控生长, 最终可能刺穿隔膜引发内部短路[6]. 此外, 从热力学角度看, 锌在水系电解液中处于不稳定状态, 其工作电位接近析氢反应的平衡电位. 由于Zn^{2+}的强水合效应及界面极化作用, 负极表面的水分子活性增强, 使得析氢反应在热力学允许且动力学可行的条件下更易发生, 造成界面腐蚀和局部pH升高, 进而引发如碱式硫酸锌等绝缘副产物的生成与堆积, 阻碍Zn^{2+}的均匀沉积, 最终导致电池容量衰减和循环性能下降[7]. 尽管存在上述挑战, 但鉴于AZIBs巨大的商业应用前景, 研究人员正积极探索有效的优化策略.

针对上述挑战, 研究者们提出了多种策略, 包括电解液改性[8~10]、负极结构化设计[11~13]及界面保护层构建[14~16]等, 在一定程度上缓解了枝晶生长与副反应, 但其作用往往停留在成分调节或被动阻挡层面, 难以突破高离子选择性与高通量传输之间的矛盾. 例如, 电解

引用格式: 刘小琦, 魏麟骄, 刘子阳, 等. 离子筛分框架材料在水系锌离子电池负极保护中的应用研究进展. 科学通报, 2026, 71: 6143–6156
Liu X, Wei L, Liu Z, et al. Research progress on ion-sieving frameworks for anode protection in aqueous zinc-ion batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 6143–6156, doi: 10.1360/CSB-2026-0033

© 2026《中国科学》杂志社

液改性虽能通过降低水活度或重构溶剂化结构抑制副反应，却难以矫正界面处的局部电场畸变与离子流分布不均. 而常规的惰性涂层虽然能物理阻隔活性水分子，但往往会牺牲离子电导率，加剧浓差极化. 相比之下，离子筛分框架超越单一的物理屏障，可以通过孔道拓扑与孔内化学环境的协同设计，实现对界面处物质传输的主动调控. 这一策略的典型代表包括无机的沸石[17]、金属–有机框架(MOFs)[18]和共价有机框架(COFs)[19]. 它们不仅能够利用高度有序的纳米级孔道对Zn^{2+}传输进行精确的“筛分”与“引导”，还可以通过物理限域、静电相互作用或化学位点吸附等方式调控Zn^{2+}的溶剂化结构，阻挡有害的阴离子和活性水分子，从而实现对沉积行为与副反应的同步抑制，为实现锌负极的长循环稳定性提供了新途径. 基于此，如图1所示，本文系统综述离子筛分框架材料在水系锌离子电池锌负极保护领域的最新研究进展，深入剖析物理限域、去溶剂化效应及离子筛分/选择性传输的微观机理，详细梳理沸石、金属–有机框架与共价有机框架等典型材料的构效关系，并对其在人工界面层、功能化隔膜及固态电解质中的集成与应用策略进行系统总结，最后展望该方向面向规模化与实用化的关键挑战与发展趋势.

1 离子筛分框架的负极保护机理

离子筛分框架在锌负极保护中的作用远超简单的物理屏障，其核心机制在于通过孔道结构与化学环境的协同作用，实现对界面处物质传输的原子/分子级精准调控[20].

1.1 均匀离子通量

在水系锌离子电池中，锌负极表面的“尖端效应”是诱发枝晶生长的物理根源. 微观不平整的表面导致电场在突起处集中，驱使Zn^{2+}优先向这些高曲率区域聚集，在裸锌表面，失效的本质在于沉积动力学与表面扩散动力学的失配：由于吸附态锌原子的二维(2D)表面扩散长度有限，其横向迁移速率难以耗散由尖端效应带来的局部高离子通量. 这种表面扩散受限导致锌物种无法通过迁移寻找低能位点，而是在高通量区域直接发生垂直堆积，从而诱发不可控的枝晶生长[30]. 相比之下，离子筛分框架材料凭借其刚性、排列规则且贯通的孔道结构，起到了调控离子通量分布的关键作用. 其核心机制在于重塑离子的传输路径，框架材料的纳米级孔道将Zn^{2+}的传输严格限制在三维(3D)的孔道内部，有效地屏蔽了电极表面的不均匀电场，将宏观上杂乱的离子流分割成无数微细且均匀的离子束，从源头上消除了局部浓度梯度，从而在动力学上规避了因表面扩散受限导致的非均匀沉积.

在无机沸石体系中，孔道的几何构型与排列方式对通量均化效果起决定作用. 例如，Yu等人开发的具有垂直取向孔道的ZnQ(锌离子交换片状BPH拓扑沸石)

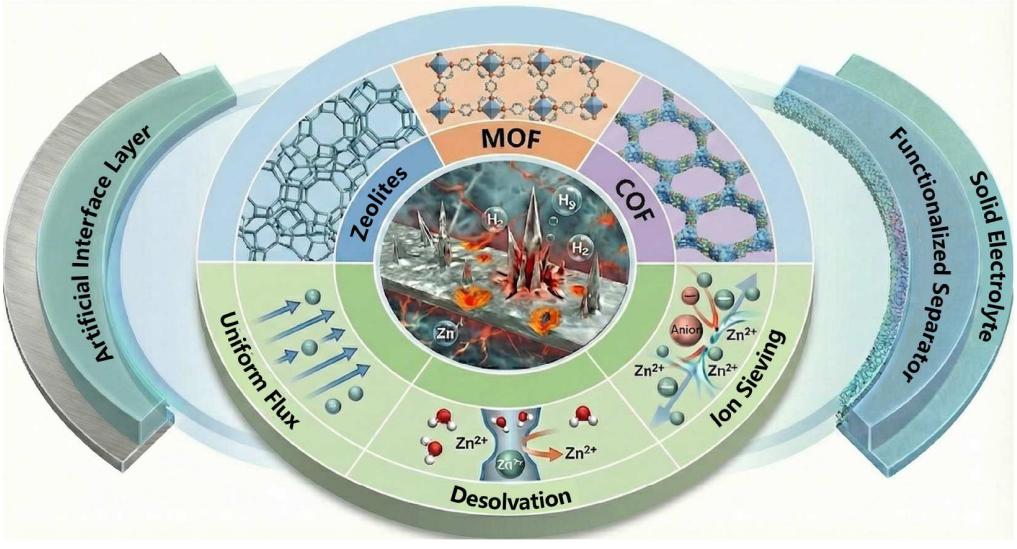


图 1 (网络版彩色)利用离子筛分框架材料的特性进行高性能AZIBs锌负极保护的总体示意图

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of high-performance Zn anode protection in AZIBs leveraging the unique properties of ion-sieving frameworks

保护层[21]. 传统的无序多孔涂层往往具有较高的孔道曲折度, 增加了离子传输的阻力. 相比之下, 如图2(a)所示, ZnQ 沸石沿 *c* 轴方向拥有笔直的12元环孔道, 涂覆时片状沸石会平铺于锌箔表面(图S1(a)), 构建了低曲折度的超快离子传输通道. 计时电流法测试证明其能限制Zn^{2+}的横向扩散(图S1(b)), 迫使离子严格沿垂直电极方向传输与沉积, 从而成功抑制枝晶.

在MOF和COF体系中, 均匀离子通量的实现常与晶体取向及化学位点调控耦合. 例如, Zhang等人研究发现[22], 与随机取向的ZIF-8层相比, 表面活性剂诱导生长的、具有特定晶面取向的ZIF-8层, 其孔道排列高度有序、连通性更佳, 能减少离子传输的晶界阻碍与无效扩散(图2(b)). 这种规则排列的孔道能将电解液离子流分化为均匀的离子束, 不仅能屏蔽不均匀浓度场, 还能诱导锌以热力学更稳定的(002)晶面进行外延生长(图S1(c)), 从根本上抑制枝晶. 此外, 绝缘的COF-320N展示了“电场屏蔽”与“主动泵送”的协同机制[23]. COF骨架作为介电屏蔽层能够平滑锌箔表面的电场分布, 抑制枝晶生长. 同时, 其孔道内壁修饰的亲锌吡啶氮位点可以通过化学吸附−脱附的跳跃机制加速Zn^{2+}在孔道内的传输(图2(c)). 这种设计结合了物理孔道的空间均化与化学位点的动力学加速, 确保了在大电流密度下界面离子浓度的供需平衡. 有限元模拟证实, 采用该膜的电极表面电场与离子浓度分布极为均匀(图S1(d)). 通过物理结构实现通量均化仅仅是第一步, 为了进一步消除界面副反应, 必须深入调控离子的溶剂化结构, 这引出了离子筛分框架的另一关键机理——去溶剂化效应.

1.2 去溶剂化效应

这是离子筛分框架区别于普通聚合物涂层的最关键特征. 在水系电解液中, Zn^{2+}通常以六水合离子簇$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$的形式存在, 其高脱溶剂化能垒是导致界面反应动力学迟缓及副反应频发的热力学主因[31]. 离子筛分框架材料能利用其独特的孔道限域环境, 在Zn^{2+}抵达负极表面之前强制剥离其溶剂化水鞘, 将高风险的去溶剂化步骤从电化学活性的锌表面转移至化学惰性的框架界面, 从而切断了界面副反应的发生路径[32].

经典的无机沸石凭借其刚性的铝硅酸盐骨架和埃米级(Å)精度的孔径, 为阐释“孔径筛分”机制提供了理想模型. 例如, Fan等人利用孔径约5.5 Å的ZSM-5沸石构建的准固态电解质体系[24], 如图2(d)所示, 其孔径恰好介于裸Zn^{2+}(~1.48 Å)与完全水合离子簇(~8.6 Å)之间, 为了进入孔道, Zn^{2+}必须脱去配位水分子. 图S1(e)的拉曼光谱证实, ZSM-5孔道内的锌离子水合数显著降低. 更进一步地, Yang等人利用分子动力学模拟证明这种脱水过程并非一蹴而就[25], 而是表现为连续的脱水动力学. $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$接近ZIF-7时由于空间位阻效应, 先剥离掉部分水分子, 使其配位数初步降低. 随后在孔表面亲水位点的诱导下, 剩余的水分子被孔壁进一步脱去(图2(e)). 密度泛函理论(DFT)计算展示了锌离子在孔道传输过程中配位水分子数量随着深入孔道而逐级减少, 最终以近乎离子的状态抵达负极表面(图S1(f)). 这种孔道空间限域和界面吸附的协同机制(图S1(g)和图S1(h)), 有效地将去溶剂化的高能垒化整为零, 加速了跨界面的离子传输动力学.

然而, 单纯依赖微孔的物理筛分往往伴随着界面阻抗的升高. 因此, 现代离子筛分框架的设计思路已从单一的“尺寸排阻”演进为“动力学调控”, 以平衡脱溶深度与传输速度. 例如, Chao等人提出的Janus介孔二氧化硅结构[26] , 串联了上层亲水(−OH)、下层疏水(−F)的介孔通道(图2(f)). 利用亲水端降低离子进入能垒, 随后疏水端强制挤出水分, 将原本38.16 kJ mol^{-1}的脱溶能垒降低至7.66 kJ mol^{-1}(图S1(i)). 此外, 结合微孔ZSM-5(深度脱溶)与介孔MCM-41(快速传输)的分级孔道设计也被证明能有效兼顾抑制副反应与保障倍率性能[33](图S1(j)). 这种分级孔道的设计理念表明, 理想的离子筛分框架并非孔径越小越好, 而是需要多尺度孔道与化学环境的协同设计, 精准调控溶剂化结构, 从而在微观尺度上实现对界面化学环境的重塑. 除了针对溶剂分子的筛分, 离子筛分框架还可以对电解液中的阴阳离子进行选择性调控, 从而实现更深层次的电化学环境重塑.

1.3 离子筛分与传输调控

在传统水系电解液中, 阴离子(如SO_4^{2-}、$CF_3SO_3^-$)与阳离子(Zn^{2+})遵循电场驱动的双极性扩散, 导致不参与沉积的阴离子在负极界面积聚, 形成空间电荷层, 引发浓差极化与局部pH剧烈波动[34]. 离子筛分框架通过引入“单离子导体”理念, 利用静电排斥或物理阻挡效应, 从根本上重塑传输过程[35].

Chen等人开发了磺酸盐功能化的COF膜[27](图2(g)), COF的一维孔道内固定有带负电荷的磺酸根(SO_3^-)基团, 排斥自由阴离子, 而Zn^{2+}则作为平衡阳离

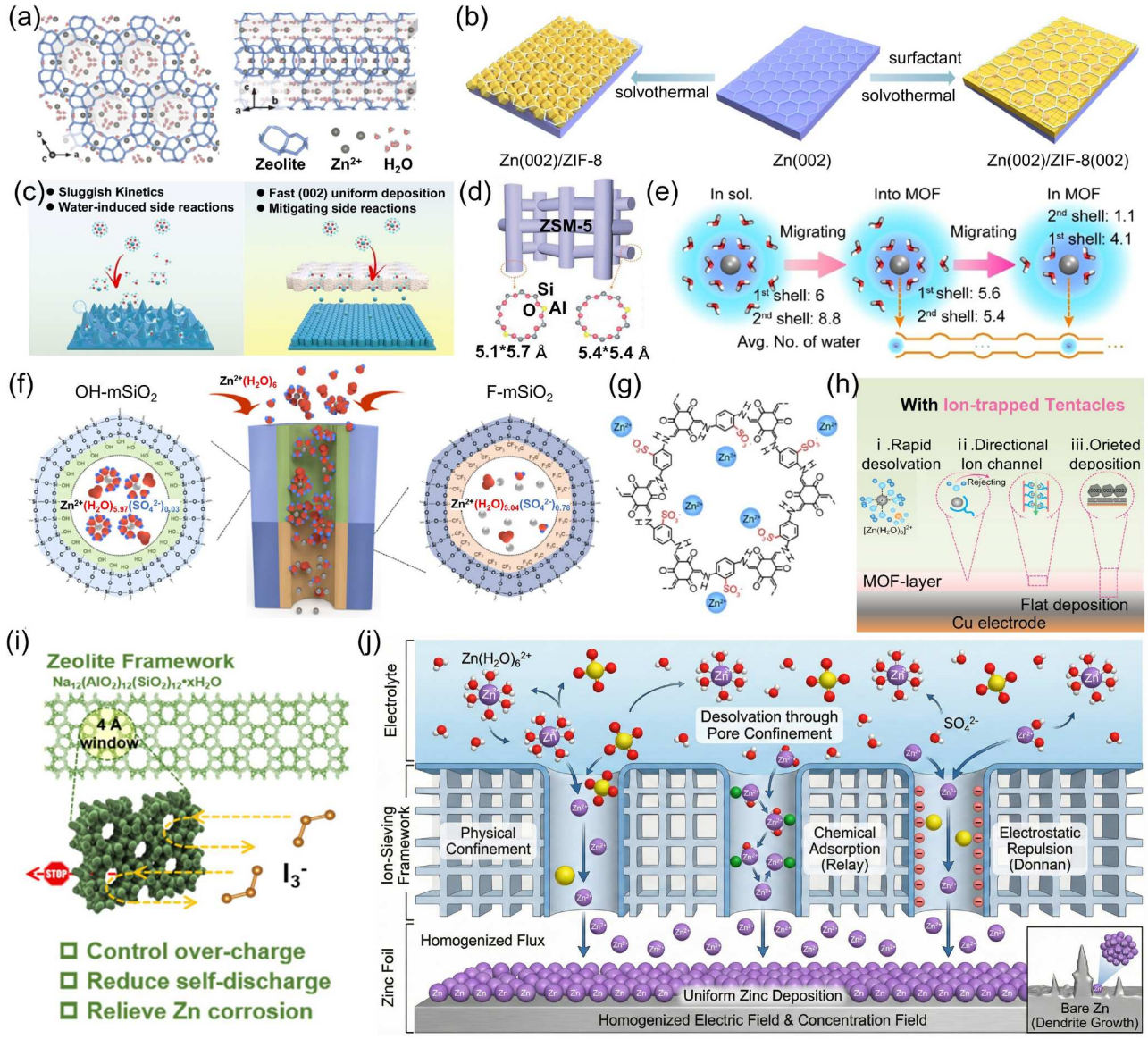


图 2 (网络版彩色)离子筛分框架保护锌负极的机理. (a) 具有12MR和8MR通道的ZnQ(锌离子交换片状沸石)结构示意图[21]. Copyright © 2024 Peking University, Published by Elsevier B.V. (b) ZIF-8在Zn箔表面水热合成示意图[22]. Copyright © 2025, Wiley-VCH GmbH. (c) COF-320N稳定锌负极示意图[23]. Copyright © 2025, Wiley-VCH GmbH. (d) ZSM-5的三维通道结构[24]. Copyright © 2022, Wiley-VCH GmbH. (e) 从溶液向MOF通道迁移过程中, 每层Zn^{2+}的平均水分子数的变化[25]. Copyright © 2023, Wiley-VCH GmbH. (f) $Zn^{2+}(H_2O)_6$的串联吸附(OH−$mSiO_2$捕获)和脱溶(F−$mSiO_2$排斥)机理[26]. Copyright © 2024, American Chemical Society. (g) 磺酸盐功能化COF与Zn^{2+}作用示意图[27]. Copyright © 2025, Wiley-VCH GmbH. (h) Zn在MOF-E@Cu上沉积的示意图[28]. Copyright © 2023, Wiley-VCH GmbH. (i) 使用沸石作为隔膜的Zn−I_2电池工作机理示意图[29]. Copyright © 2022, American Chemical Society. (j) 离子筛分框架用于锌负极保护的综合机理示意图

Figure 2 (Color online) Mechanisms of ion-sieving frameworks for Zn anode protection. (a) Schematic diagram of ZnQ (Zn^{2+}-exchanged leaf-like zeolite) structure with 12MR and 8MR channels[21]. Copyright © 2024 Peking University, Published by Elsevier B.V. (b) Schematic diagram of hydrothermal synthesis of ZIF-8 on the surface of Zn foil[22]. Copyright © 2025, Wiley-VCH GmbH. (c) Schematic illustration of COF-320N stabilizing the Zn anode[23]. Copyright © 2025, Wiley-VCH GmbH. (d) Three-dimensional channel structure of ZSM-5[24]. Copyright © 2022, Wiley-VCH GmbH. (e) Changes in the average number of water molecules per Zn^{2+} during migration from the solution into the MOF channels[25]. Copyright © 2023, Wiley-VCH GmbH. (f) Mechanism of tandem adsorption (OH−$mSiO_2$ capture) and desolvation (F−$mSiO_2$ repulsion) of $Zn^{2+}(H_2O)_6$[26]. Copyright © 2024, American Chemical Society. (g) Schematic illustration of the interaction between sulfonate-functionalized COF and Zn^{2+}[27]. Copyright © 2025, Wiley-VCH GmbH. (h) Schematic diagram of Zn deposition on MOF-E@Cu[28]. Copyright © 2023, Wiley-VCH GmbH. (i) Working mechanism schematic of a Zn–I_2 battery using a zeolite as the separator[29]. Copyright © 2022, American Chemical Society. (j) Schematic illustration of the integrated ion-sieving mechanism for Zn anode protection

子在孔道中自由穿梭(图S1(k)). 这种选择性筛分将锌离子的迁移数($t_{Zn^{2+}}$)从常规隔膜的0.66提升至接近理想值的0.87, 有效地消除了由于阴离子积聚导致的浓度梯度, 使得界面处的离子流呈现出高度的均一性(图S1(l)).

除了尺寸筛分, 现代框架设计更趋向于利用化学位点主动加速Zn^{2+}的传输动力学. Zhang等人将强螯合剂乙二胺四乙酸(EDTA)接枝到MOF-808的孔道中[28](命名为MOF-E), 使原本惰性的MOF骨架上伸出了无数个灵活的EDTA“触手”, 利用羧基(−COOH)和胺基(−NH−)对Zn^{2+}的强配位能力, 从电解液中主动捕获游离的锌离子(图2(h)). 图S1(m)的计算模拟表明, Zn^{2+}与EDTA的结合能远高于与H_2O分子的结合能, 因此Zn^{2+}首先会通过与EDTA强化学配位替代部分水分子以完成预脱溶, 随后Zn^{2+}会沿着这些高亲和力的化学位点进行“接力传输”, 降低了离子跨膜的活化能. 最终锌离子沿着水平方向形成了致密无枝晶的金属沉积层(图S1(n)). Li等人进一步将这种位点工程细化到几何构型层面[36], 他们设计的锯齿状(Zigzag)羰基位点排列, 缩短了离子跳跃的物理距离, 优化了传输路径的曲折度(图S1(o)), 从而在大电流密度下展现出极低极化电压.

将视野拓展到全电池尺度, 离子筛分框架还承担着抑制正极活性物质流失的“双向筛分”重任. 在锌−碘($Zn-I_2$)电池体系中, 多碘离子(I^{3-}、I^{5-})的穿梭效应是导致电池容量衰减的罪魁祸首. Li等人利用沸石膜构建的隔膜体系解决了这一难题[29]. 由于沸石的孔窗尺寸小于多碘离子的动力学直径, I^{3-}被严格限制在正极侧, 无法穿过隔膜污染负极, 而尺寸较小的Zn^{2+}依然可以顺畅通过(图2(i)). 这种选择性的双向筛分机制, 既防止了由穿梭的I^{3-}引发的负极腐蚀, 又保障了正极的容量, 实现了一举两得的系统保护. 这表明离子筛分框架已演变为一种能精准调控离子种类、速率及流向的智能界面调节器.

图2(j)直观地描绘了Zn^{2+}从体相电解液穿越离子筛分框架抵达负极表面的全过程调控机制. 首先, 当水合Zn^{2+}接触框架界面时, 受亚纳米孔道的空间限域作用发生强制去溶剂化, 剥离外部的水合鞘层; 随后, 脱溶后的Zn^{2+}进入框架内部, 在物理筛分、化学位点接力传输及静电排斥(道南效应)的协同作用下实现进一步的脱溶和高速离子传输, 同时阴离子与自由水被严格阻挡实现高Zn^{2+}选择性; 最后, 穿过孔道的Zn^{2+}抵达锌负极表面时已被整流为均匀分布的离子束, 有效消除了局部的电场畸变与浓度梯度, 从而诱导锌金属的均匀沉积并从根源上抑制枝晶生长, 全方位保障电池的稳定运行.

2 典型离子筛分框架材料体系

离子筛分框架材料是一个跨越无机与有机的庞大家族, 主要包括无机沸石(zeolites)、金属−有机框架(MOFs)和共价有机框架(COFs). 它们共同的特征是拥有亚纳米至纳米级的规则孔道, 能够通过孔径筛分效应在物理空间上限制溶剂化离子的自由扩散. 但化学组成与拓扑结构的差异使其在锌负极保护中的核心机制与侧重点各不相同(表1), 无机沸石凭借其极高的刚性与热化学稳定性, 侧重于利用埃米级精度的微孔进行强力物理脱溶, 通过严格的尺寸排阻将活性水分子拒之门外, 从热力学上抑制副反应. MOFs材料结合了金属节点的刚性与有机配体的可调性, 侧重于准固态传输通道的构建, 通过疏水孔道与配位位点的协同, 模拟固态电解质的跳跃传输模式, 构建类似人工固态电解质界面(solid electrolyte interphase, SEI)的准封闭环境. COFs材料则利用轻质骨架与精准的官能团修饰能力, 侧重于电荷/位点调控, 通过引入特定官能团(如磺酸根)实现单离子传导或利用亲锌位点加速传输, 从而在动力学上均化离子通量并消除浓差极化. 为了清晰阐释不同材料的构效关系, 表1从孔道特征、核心机制、对锌负极的作用效应及工程化挑战四个维度进行了系统总结.

2.1 无机沸石

无机沸石由硅铝酸盐四面体通过共享氧原子连接而成, 具有极高的机械强度及优异的热/化学稳定性. 其核心优势在于利用埃米级(Å)精度的微孔结构, 对电解液实施严格的物理筛分. Zhou团队利用尺寸介于单个Zn^{2+}与水合锌离子簇之间孔径的3 Å沸石[37], 仅允许Zn^{2+}通过离子交换或跳跃机制传输(图3(a)). 而进入孔道的微量水被强极性的铝硅酸盐骨架通过氢键和范德华力锁定, 如图3(b)所示, 水的自由度急剧下降, 热力学活度被显著抑制. 这种利用无机骨架的刚性限域效应来驯服高活性溶剂的策略, 展示了无机材料在构建高稳定性界面方面的天然优势. 然而, 无机沸石单一的孔道环境往往导致较高的界面极化, 未来的设计重点在于如何通过界面工程解决刚性骨架内的离子传输瓶颈.

表 1 典型离子筛分框架材料的结构特性、机制侧重与工程挑战对比

Table 1 Comparison of structural characteristics, primary mechanisms, and engineering challenges of typical ion-sieving frameworks

维度	无机沸石(zeolites)	金属−有机框架(MOFs)	共价有机框架(COFs)
孔道尺度/拓扑	刚性微孔(Å级精度) 主要为笼型或简单直通孔道, 结构极度刚性, 热稳定性极高	微孔至介孔可调 结合金属节点与有机配体, 晶体拓扑结构丰富, 具有高度几何可设计性	以介孔或大微孔为主 多为二维层状堆积形成的一维垂直孔道, 孔道连通性好, 曲折度低
孔内化学环境	环境相对单一 主要为极性铝硅酸盐骨架(Al−O/Si−O), 富含亲水或特定阳离子交换位点	高度可调 可通过配体交换引入疏水、亲锌或特定化学位点, 实现孔壁化学设计	精确可定制 易于在骨架上共价修饰特定功能基团(如磺酸根、氟原子、含氮基团)
主要机制侧重	物理限域与去溶剂化 侧重利用尺寸排阻效应强力剥离水合鞘层, 并降低受限水分子的热力学活度	准固态传输与化学接力 侧重构建类似SEI的准封闭疏水环境, 并利用配体位点辅助离子进行低能垒跳跃	单离子传导与通量整流 侧重通过固定阴离子基团 (道南排斥)消除浓差极化, 利用低曲折度通道实现通量均化
主要工程挑战	界面阻抗与加工性 刚性骨架导致固−固界面接触差, 且难以制备大面积柔性薄膜	水稳定性与成本 部分MOF在水系环境中易水解结构坍塌; 配体成本较高	规模化合成与成膜 单体合成成本高昂; 大面积、高质量薄膜的制备工艺复杂

2.2 共价有机框架

与无机骨架的物理限域不同, COFs由轻质元素(C、H、O、N)通过强共价键连接, 兼具了晶体有序性与有机官能团的可设计性. 其核心竞争力在于能保持孔道畅通的同时, 在孔壁上精确植入具有独特功能的官能团位点. 例如, 全氟化COF(FCOF)等材料通过在六边形孔道(~0.8 nm)内壁引入强电负性的氟(−F)原子, 构建了极强的疏水排斥场[38]. 当溶剂化离子试图进入孔道时, 庞大的水分子团簇受到疏水氟壁的强力排斥, 被迫在孔口剥离, 而去溶剂化后的Zn^{2+}则能顺畅通过(图3(c)). 这种特殊的化学环境改变了锌的沉积热力学, 使得锌负极即使在80 mA cm^{-2}的超高电流密度下也可以实现无副反应循环(图3(d)). 这一工作证明, COF材料可以通过精准的化学修饰, 在亚纳米尺度上实现对反应热力学和传输动力学的双重调控.

2.3 金属−有机框架

MOF材料结合了金属节点的刚性与有机配体的官能团可调性. 在应对水系电解液的腐蚀挑战时, 具有疏水性微孔的MOF材料展现出了独特的优势. Zhou等人开发的超薄ZIF-7x-8疏水膜[39], 其孔径仅为0.3 nm左右, 构成了对水合锌离子的绝对物理屏障. 不同于柔性的聚合物链段, MOF的刚性晶格不会随电解液溶胀, 保证了筛分性能的长期稳定. 如图3(e)所示, 这种完美的微观结构配合MOF骨架本身的疏水性, 使得水分子无法穿透膜层接触锌负极, 只有脱溶后的Zn^{2+}能通过晶格跳跃传输. 电化学测试显示, 实现了超过2200小时的超长循环寿命(图3(f)). 该工作证明了, 通过精确调控MOF的孔径尺寸与成膜质量, 可以在开放的水系环境中构建出类似“固态电解质界面(SEI)”的准封闭保护环境.

3 在锌负极保护中的应用策略

将离子筛分框架材料从微观机理探索推向宏观器件集成, 需构建力学稳固、化学兼容、工艺可行的界面系统. 回顾锌负极保护技术的发展历程, 我们清晰地观察到一条从“被动表面修饰”向“主动结构一体化”演进的技术脉络(图4(a)). 早期的研究主要聚焦于通过物理涂覆或原位生长在锌表面形成固态电解质保护层, 旨在解决锌负极与电解液的直接接触问题; 然而, 过薄的涂层难以承受锌沉积的体积膨胀会破裂失效, 而过厚的涂层则引入了过多的非活性质量与体积, 严重牺牲了全电池的能量密度. 为突破这一瓶颈, 研究重心逐步向功能化隔膜转移, 利用商业隔膜的骨架支撑作用弥补框架材料脆性的短板, 实现了器件组装层面的工艺兼容与双向防护. 而随着对本征安全与能量密度追求的提升, 当前的探索前沿已迈向全固态/准固态电解质体系, 旨在逐步移除自由水, 利用框架孔道实现单离子传导, 从而达成电池安全与性能的终极统一. 本节将沿着这一由液态向固态演进的逻辑路径, 系统阐述离子筛分框架在不同集成形态下的应用策略与工程价值.

3.1 人工固态电解质界面层

直接在锌负极表面构建人工固态电解质界面(SEI)是最直观、最紧凑的保护策略, 能缩短离子传输路径. 然而, 早期的研究多依赖刮涂或旋涂工艺将MOF/COF

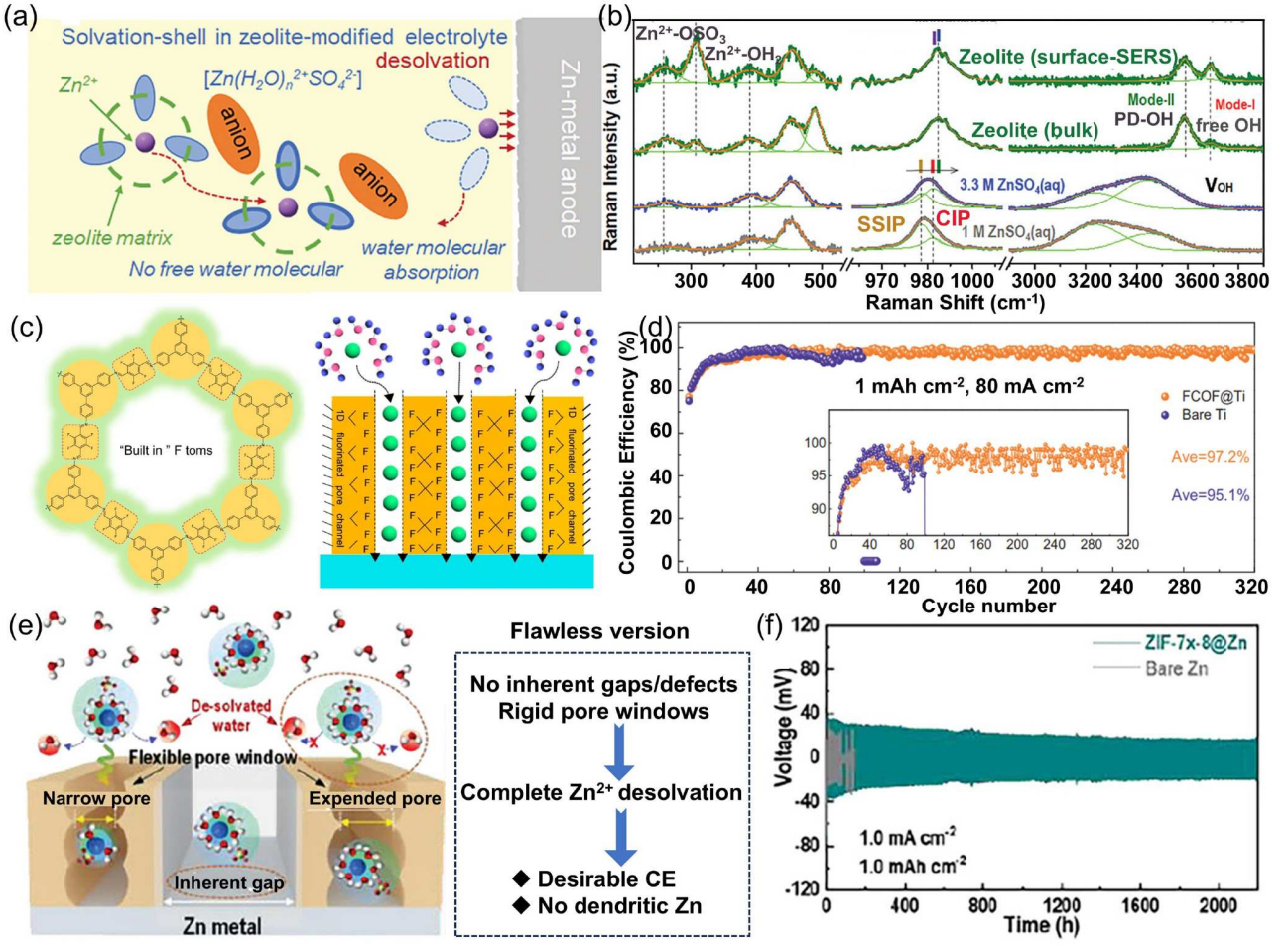


图 3 (网络版彩色)典型离子筛分框架材料. (a) 沸石修饰的电解质中锌沉积过程示意图; (b) $ZnSO_4$水溶液、体相和沸石改性电解质表面的拉曼光谱[37]. Copyright ©2021, Wiley-VCH GmbH. (c) FCOF理化结构及FCOF@Zn锌沉积机理; (d) 1 mAh cm^{-2}、80 mA cm^{-2}下, 在FCOF@Ti上镀锌/剥离的库仑效率(Coulombic efficiency, CE)[38]. Copyright © 2021 the Authors, published by Springer Nature. (e) 刚性超薄无裂纹孔促进锌离子脱溶示意图; (f) 纯锌和ZIF-7x-8@Zn的对称电池在1 mA cm^{-2}、1 mAh cm^{-2}下的时间电压曲线[39]. Copyright © 2023 the Authors, published by Wiley-VCH GmbH

Figure 3 (Color online) Typical ion-sieving framework materials. (a) Schematic diagram of the Zn deposition process in zeolite-modified electrolyte; (b) Raman spectra of aqueous $ZnSO_4$ solution, bulk electrolyte, and zeolite-modified electrolyte surface[37]. Copyright © 2021, Wiley-VCH GmbH. (c) Physicochemical structure of FCOF and the Zn deposition mechanism on FCOF@Zn; (d) Coulombic efficiency of Zn plating/stripping on FCOF@Ti at 1 mAh cm^{-2} and 80 mA cm^{-2} [38]. Copyright © 2021 the Authors, published by Springer Nature. (e) Schematic diagram of rigid ultrathin crack-free pores promoting Zn^{2+} desolvation; (f) time-voltage profiles of symmetric cells with bare Zn and ZIF-7x-8@Zn at 1 mA cm^{-2} and 1 mAh cm^{-2}[39]. Copyright © 2023 the Authors, published by Wiley-VCH GmbH

粉末与聚合物黏结剂混合后覆盖在锌箔上, 绝缘的黏结剂(如聚偏氟乙烯PVDF)会不可避免地堵塞部分筛分孔道, 且涂层与锌基底之间仅靠物理吸附连接, 结合力弱. 当锌负极在沉积/剥离过程中发生体积膨胀时, 刚性的涂层极易脆裂、脱落, 导致保护失效[49]. 因此, 构筑SEI的核心难点是解决"界面结合力"与"孔道有效性"的矛盾.

Yuksel等人摒弃了传统的物理涂覆[40], 通过水热法直接以锌箔为金属源原位生长了一层致密的MOF薄膜(图4(b)). 该薄膜直接扎根于锌基底的晶界之中, 界面附着力强, 能与锌基底协同形变, 保证了长循环中离子通道的稳定性. 另一方面, 原位生长过程本身也是对锌箔表面的一次"化学抛光", 它消耗了表面高活性的缺陷位点, 进一步降低了后续沉积过程中的成核过电位.

除了原位生长, 利用二维材料的超薄自组装特性是另一种有效的工程思路. Park等人利用COF材料的

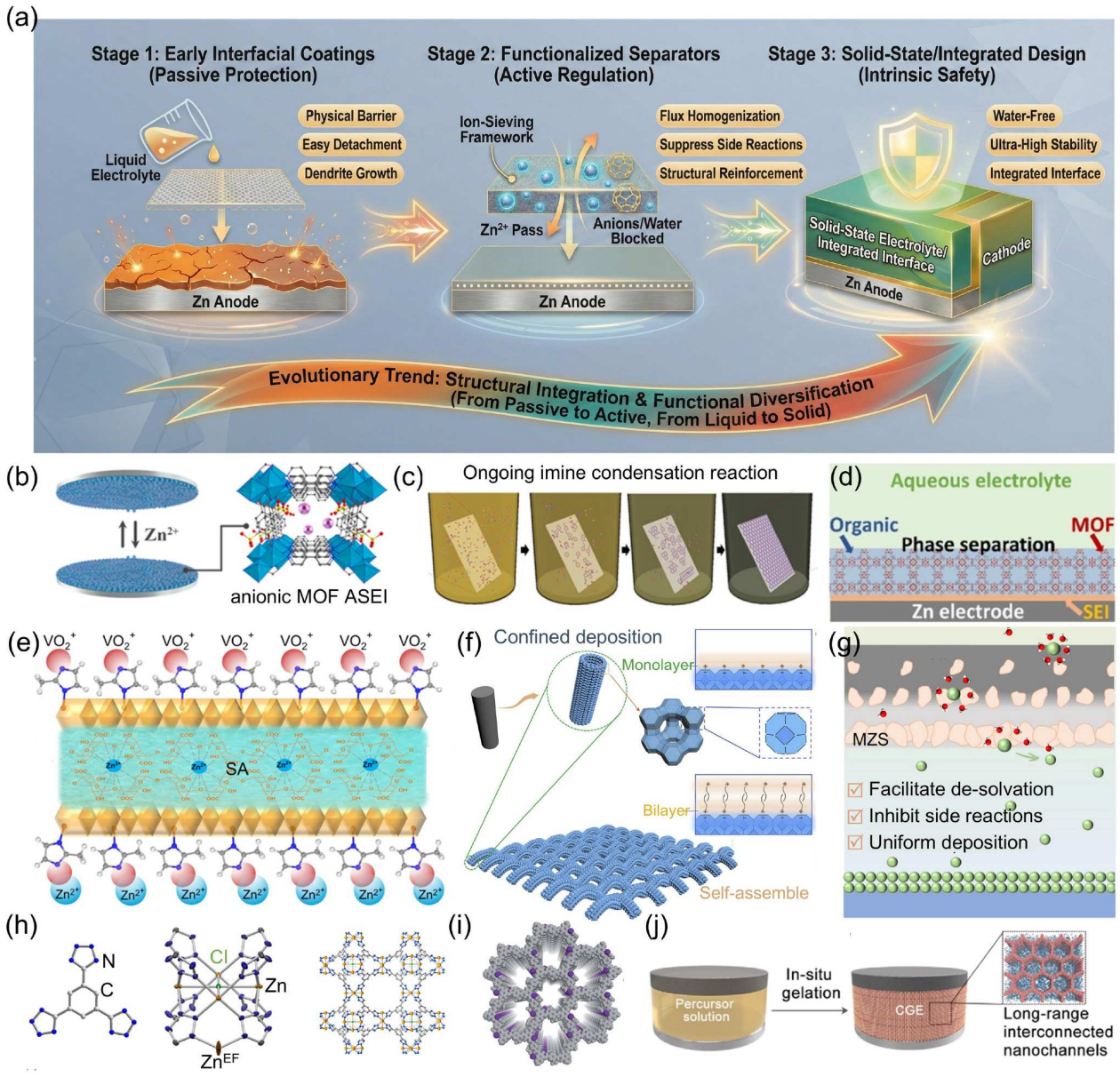


图 4 (网络版彩色)离子筛分框架在锌负极保护中的应用策略. (a) 离子筛分框架应用于锌负极保护的技术演进路线图. (b) 锌负极表面原位生长的阴离子MOF结构示意图[40]. Copyright © 2022, American Chemical Society. (c) COF薄膜在固体衬底上自组装示意图[41]. Copyright © 2021, Wiley-VCH GmbH. (d) MOF限域有机电解质中SEI的形成示意图[42]. Copyright © 2020, Wiley-VCH GmbH. (e) SZ隔膜的工作机理示意图[43]. Copyright © 2024, Wiley-VCH GmbH. (f) ZMT WF沸石基隔膜的制备方法[44]. Copyright © 2022, Elsevier B.V. (g) 用于稳定锌负极的MZS隔膜示意图[45]. Copyright © 2025, Wiley-VCH GmbH. (h) H_3BTT配体, ZnZnBTT的次级结构单元和扩展结构[46]. Copyright © 2023, American Chemical Society. (i) TpPa−$SO_3Zn_{0.5}$的化学结构和模型[47]. Copyright © 2020, The Royal Society of Chemistry. (j) 常规多步法与原位胶凝法制备COFs电解质电池的示意图[48]. Copyright © 2024, American Chemical Society

Figure 4 (Color online) Application strategies of ion-sieving frameworks for Zn anode protection. (a) Evolutionary roadmap of ion-sieving frameworks for Zn anode protection. (b) Schematic diagram of the anionic MOF structure grown in situ on the Zn anode surface[40]. Copyright © 2022, American Chemical Society. (c) Schematic diagram of COF film self-assembly on a solid substrate[41]. Copyright © 2021, Wiley-VCH GmbH. (d) The formation of SEI in a MOF-confined organic electrolyte[42]. Copyright © 2020, Wiley-VCH GmbH. (e) Schematic diagram illustrating the working mechanism of the SZ separator[43]. Copyright © 2024, Wiley-VCH GmbH. (f) Preparation method of the ZMT WF zeolite-based separator[44]. Copyright © 2022, Elsevier B.V. (g) Schematic diagram of the MZS separator for stabilizing Zn anode[45]. Copyright © 2025, Wiley-VCH GmbH. (h) The H_3BTT ligand, the secondary building unit, and the extended structure of ZnZnBTT[46]. Copyright © 2023, American Chemical Society. (i) Chemical structure and model of TpPa−$SO_3Zn_{0.5}$[47]. Copyright © 2020, The Royal Society of Chemistry. (j) Schematic diagram comparing conventional multi-step and in-situ gelation methods for preparing COF electrolyte batteries[48]. Copyright © 2024, American Chemical Society

层状堆积特性[41]，通过简单的浸涂法在锌表面组装了厚度仅为数十纳米的COF薄膜(图4(c))．这种超薄特性至关重要，因为过厚的涂层虽然保护性强，但会引入巨大的界面阻抗，严重削弱电池的功率密度．这种只有几十个原子层厚度的策略在实现有效筛分的同时，能将界面阻抗降至最低，代表了人工SEI层向超薄方向的转变．

此外，界面的动态演化策略也开始受到关注．例如，Wang等人提出的MOF−TEEP体系[42]，在循环初期可以与含氟有机电解液发生反应，原位转化为一层富含ZnF_2和$Zn_3(PO_4)_2$的无机SEI(图4(d))．X射线光电子能谱(XPS)深度剖析图谱显示，随着溅射深度的增加，有机信号逐渐减弱，而无机氟化物的信号逐渐增强(图S2(a))．这种原位生成的无机SEI具有极高的机械模量和导离子性，且与基底实现了原子级的无缝融合．

3.2 隔膜功能化

相较于对负极表面进行直接修饰的人工SEI策略，功能化隔膜致力于在器件组装层面构建选择性传输通道，具有更优的工艺兼容性与机械可靠性．该策略不仅规避了直接改性锌箔可能引入的机械损伤风险，更能利用基底(如玻璃纤维GF)的强度优势弥补筛分材料的脆性，从而实现对正负极化学环境的物理隔离与双向协同调控．

在众多水系锌电池正极材料中，钒基化合物因其高容量备受关注，但其致命弱点在于钒物种(如VO^{2+})极易溶解进入电解液，这不仅导致正极容量的不可逆衰减，溶解的钒离子还会穿过隔膜迁移至负极侧，被还原并在锌表面形成绝缘副产物，引发严重的“穿梭效应”．针对这一难题，Wang等人开发了ZIF基聚合物复合隔膜[43]．在传统的玻璃纤维(GF)隔膜体系中，溶解的VO^{2+}不受限制穿过大孔，直抵负极表面引发副反应．而在SZ隔膜体系中，ZIF颗粒原位生长在柔性的海藻酸钠(SA)基底上，构建了一道致密的离子屏障(图4(e))．ZIF骨架上未配位的富电子氮原子能作为化学锚点，与带正电的VO^{2+}形成稳定的配位键，有效阻断其穿梭．图S2(b)展示了在H型电解池中，当使用普通GF隔膜时，右侧清水室在短时间内即被扩散的钒离子染黄，而使用SZ隔膜时，即使经过长时间静置，右侧依然保持清澈透明，直观证实了该隔膜对钒离子穿梭的绝对阻断能力，确保了全电池在高倍率下的长循环稳定性．

在满足电化学功能的同时，机械稳定性与电解液浸润性的平衡是工程化应用的关键．传统的聚合物膜机械强度尚可，但亲水性极差，导致界面阻抗高，而玻璃纤维(GF)膜虽然亲水，但孔径过大(微米级)，无法阻挡枝晶且机械强度低．为此，Xu等人提出了一种高度有序的三维互锁结构[44]．无数根中空的沸石微管相互交织、缠绕，构建了一个无需聚合物黏结剂支撑的独立网络(图4(f))．中空微管提供了充沛的电解液储存空间和快速的离子传输通道，确保了在循环过程中电极界面的浸润性．而管壁上的沸石孔道则可以选择性筛分Zn^{2+}．交织的刚性骨架赋予了隔膜极高的抗刺穿能力，能有效防止正负极接触短路，从而显著提升了电池的安全性．这种将材料微观结构与宏观力学性能相结合的设计思路，是未来高性能隔膜发展的重要方向．

此外，梯度隔膜设计也是近年来涌现出的创新策略．Chang等人利用MCM-41的重力沉降效应制造了梯度分布的隔膜[45]．在靠近负极的一侧，沸石浓度高，其2.5 nm介孔对Zn^{2+}具有显著的限域与导向作用，极大地降低了离子的去溶剂化能垒，并将杂乱的离子流梳理为垂直于电极表面的均匀束流，从而诱导锌金属形成平整的沉积层，抑制了副反应与枝晶生长．在靠近正极的一侧，聚合物含量高，形成了一道致密且柔韧的屏障，允许小尺寸的Zn^{2+}通过，但对大尺寸的VO^{2+}构成了绝对的物理屏障，将正极活性物质封锁在正极一侧，切断了钒离子的穿梭路径(图4(g))．图S2(c)的SEM图像展示了梯度隔膜的刚性底层(MZS−D)与柔性上层(MZS−U)的结构，图S2(d)的可视化渗透实验直观证实了该隔膜对钒离子穿梭的绝对阻断能力．这种结构梯度的精细设计证明，单一隔膜组件足以通过空间上的功能分级，同时解决负极枝晶与正极穿梭两大难题．

3.3 迈向全固态

液体电解质是水系电池安全隐患(泄漏、气胀)和副反应(析氢、腐蚀)的根源．彻底移除自由水，构建全固态或准固态锌离子电池，是离子筛分框架应用的终极目标．然而，Zn^{2+}具有较高的电荷密度和极强的静电相互作用，使其在固体晶格中的迁移极其困难(相比于一价的Li^+)，导致了“离子电导率低”和“界面接触阻抗大”两个核心挑战[50]．针对这些挑战，最新的研究策略开始深入到晶体结构内部的离子占位与界面原位生长机制，试图在固体中重现液体的离子传输动力学．

在传统的锌基MOF材料中，Zn^{2+}通常作为配位节点被牢牢固定在刚性骨架中无法移动，这使得材料本

身几乎绝缘. Dincă团队通过晶体学工程打破了这一僵局[46], 通过离子交换设计出了一种固态电解质ZnZnBTT. 在其晶体结构中可以观察到两种不同的锌离子, 一种是骨架锌, 它们与氯原子和四唑配体形成强配位, 负责撑起刚性的孔道骨架, 是不可移动的; 另一种则是电荷补偿锌离子, 它们作为骨架负电荷的平衡离子, 以弱相互作用的形式游离在孔道内部(图4(h)). 实验数据表明, 这种"骨架外"的载流子具有极低的迁移活化能(0.317 eV), 能够像在液体中一样在孔道间快速跳跃. 因此, 即便在不添加任何溶剂的全固态条件下, 该材料在室温下仍能达到1.15×10^{-4} S cm^{-1}的高离子电导率(图S2(e)). 这项工作证明刚性的MOF骨架也可以成为Zn^{2+}的优良导体.

在实现了锌离子的本征传导后, 进一步调控离子的迁移模式与选择性对于电池的界面稳定性至关重要. 在传统的聚合物或液态电解质中, 阴离子和阳离子同时移动($t_{Zn^{2+}}$<0.5), 容易在负极表面形成有害的空间电荷层和浓差极化, 诱发枝晶生长. Lee等人开发了一种磺酸基COF电解质(TpPa−SO_3Zn), 利用单离子传导机制完美解决了这一问题, COF的一维直通孔道提供了低阻抗的传输路径, 而孔壁上共价键合的骨架磺酸根阴离子(−SO^{3-})则通过静电作用吸引Zn^{2+}, 使其在相邻位点间进行"吸附−解吸"式跳跃传导[47](图4(i)). 这种机制不仅将Zn^{2+}的迁移数提升至接近理想值的0.9以上(图S2(f)), 还有效降低了脱溶能垒(图S2(g)). 由于只有阳离子在移动, 电解质内部不会建立浓度梯度, 从而从物理根源上消除了枝晶生长的驱动力.

解决电解质与电极之间的固−固接触问题是另一大挑战, 巨大的界面阻抗将严重限制电池性能. Xu等人提出了一种原位凝胶化策略, 首先将含有COF单体和锌盐的液态前驱体注入电池, 利用其低黏度流体特性深入浸润电极材料的微米级孔隙, 从而建立原子级的紧密接触. 随后, 通过加热引发原位聚合反应, 单体在电极内部及表面生长为长程有序的COF骨架网络(图4(j)). 这种原位生成的互穿网络结构构建了低阻抗的连续离子通路[48]. 测试结果表明, 这种准固态电解质的离子电导率高达10.5 mS cm^{-1}, 超过了传统电解液(图S2(h)).

4 总结与展望

水系锌离子电池负极界面工程正经历从宏观阻隔向亚纳米限域精准调控的深刻转变. 如图5所示, 离子筛分框架材料的引入, 使得通过设计孔道尺寸、化学环境及拓扑结构来原子级调控界面电化学行为成为可

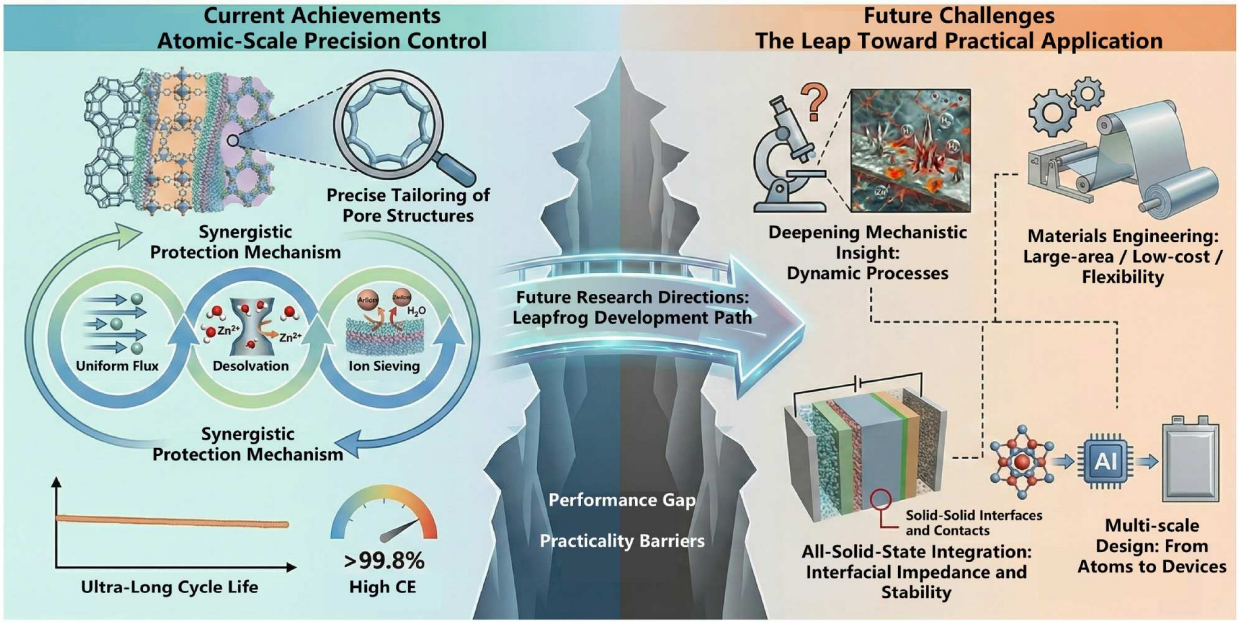


图 5 (网络版彩色)离子筛分框架负极保护策略总结及迈向实用化锌金属电池的前瞻性路线图

Figure 5 (Color online) Summary of ion-sieving framework strategies for anode protection and a prospective roadmap toward practical Zn metal batteries

能. 这类材料展现了多重功能: 利用刚性孔道限域效应重塑溶剂化结构、降低自由水活性; 利用有序通道均化离子通量、诱导均匀沉积; 利用结构可设计性构建单离子传导机制. 这为开发高安全、长寿命的水系锌电池奠定了材料基础.

然而, 推动离子筛分框架走向实际应用仍面临系列挑战. 首先需要进一步厘清真实工况下的微观机理, 当前研究多依赖非原位表征和理想模型计算, 对实际工况下孔道内离子传输、分步脱溶剂化动力学及瞬态相互作用的动态过程缺乏直接证据. 未来需借助先进的工况表征技术, 如原位X射线吸收谱[51]、冷冻电子显微镜[52]以及具有高时空分辨率的界面光谱技术[53], 以捕捉离子在孔道内传输和反应的实时动态, 从而建立更为精确的构效关系模型[54].

其次, 材料制备工艺的可扩展性与成本效益是限制其产业化应用的关键因素. 高性能框架材料的合成常依赖于昂贵的有机配体及复杂的工艺[55], 且成膜过程往往采用难以放大的旋涂或真空抽滤方法. 为了满足大规模储能的应用需求, 未来需开发绿色、低成本、连续的制造工艺, 如卷对卷涂布技术、原位气相沉积(CVD)或无溶剂干法电极技术等, 并探索混合基质膜等复合材料体系, 以平衡加工性能与电化学性能[56].

最后, 构建全固态锌离子电池体系是离子筛分框架应用的终极目标, 但必须克服Zn^{2+} 在固体接触界面迁移困难的物理障碍. 利用原位聚合或原位凝胶化策略, 使前驱体溶液在孔隙内原位生长并固化, 是实现原子级紧密接触、降低接触阻抗的关键路径[57]. 此外, 传统的无机沸石与MOF晶体具有本征刚性与脆性, 难以适应软包电池在实际使用中的弯曲形变及锌负极的体积膨胀. 构建无机骨架与聚合物复合的刚柔并济网络, 利用聚合物基质的柔韧性缓冲应力, 可以防止固体电解质脆裂失效的同时, 解决固态电解质与电极界面接触阻抗过大的问题[58]. 能量密度是实际应用最关注的指标, 未来的优化方向应致力于开发亚微米级甚至单分子层厚度的超薄二维膜组装技术, 在保证筛分效率的同时将非活性质量降至最低. 在材料设计上, 一方面要利用高通量计算与机器学习筛选具有低迁移能垒的新型晶体拓扑结构[59].

随着对限域离子学理解的深入及材料工程技术的进步, 离子筛分框架有望突破从基础研究到器件集成的瓶颈, 成为推动下一代高性能、本质安全水系电池发展的关键组件.

参考文献

1 Zhou J, Shan L, Tang B, et al. Development and challenges of aqueous rechargeable zinc batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3562–3584 [周江, 单路通, 唐博雅, 等. 水系可充锌电池的发展及挑战. 科学通报, 2020, 65: 3562–3584]
2 Tang L, Peng H, Kang J, et al. Zn-based batteries for sustainable energy storage: strategies and mechanisms. Chem Soc Rev, 2024, 53: 4877–4925
3 Kao C, Ye C, Hao J, et al. Achieving high energy density in aqueous zinc-ion batteries. Adv Energy Mater, 2025, 15: 2501201
4 Tang B, Shan L, Liang S, et al. Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries. Energy Environ Sci, 2019, 12: 3288–3304
5 Guo X, He G. Opportunities and challenges of zinc anodes in rechargeable aqueous batteries. J Mater Chem A, 2023, 11: 11987–12001
6 Yang Q, Li Q, Liu Z, et al. Dendrites in Zn-based batteries. Adv Mater, 2020, 32: 2001854
7 Li X, Liu P, Han C, et al. Corrosion of metallic anodes in aqueous batteries. Energy Environ Sci, 2025, 18: 2050–2094
8 Ma W, Wang S, Wu X, et al. Tailoring desolvation strategies for aqueous zinc-ion batteries. Energy Environ Sci, 2024, 17: 4819–4846
9 Liu Z, Feng F, Feng W, et al. Eutectic electrolytes: a new platform for high-safety batteries. Energy Environ Sci, 2025, 18: 3568–3613
10 Bai S, Huang Z, Liang G, et al. Electrolyte additives for stable Zn anodes. Adv Sci, 2024, 11: 2304549
11 Zhang Q, Luan J, Tang Y, et al. Interfacial design of dendrite-free zinc anodes for aqueous zinc-ion batteries. Angew Chem Int Ed, 2020, 59: 13180–13191
12 Zhang X, Zhang L, Jia X, et al. Design strategies for aqueous zinc metal batteries with high zinc utilization: from metal anodes to anode-free structures. Nano-Micro Lett, 2024, 16: 75
13 Zhou X, Ruan T, Xu J, et al. Host-design strategies of zinc anodes for aqueous zinc-ion batteries. RSC Adv, 2024, 14: 23023–23036
14 Guo X, Zhang S, Hong H, et al. Interface regulation and electrolyte design strategies for zinc anodes in high-performance zinc metal batteries. iScience, 2025, 28: 111751
15 He H, Qin H, Wu J, et al. Engineering interfacial layers to enable Zn metal anodes for aqueous zinc-ion batteries. Energy Storage Mater, 2021, 43: 317–336
16 Tao J, Chen Q, Chen Z, et al. Recent advances in interfacial engineering for high-performance Zn anodes: challenges, solutions, and prospects. ACS Appl Energy Mater, 2025, 8: 6829–6844

17 Li M, Chi X, Yu J. Zeolite-based electrolytes: a promising choice for solid-state batteries. PRX Energy, 2022, 1: 031001
18 Baumann A E, Burns D A, Liu B, et al. Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices. Commun Chem, 2019, 2: 86
19 Cao Y, Wang M, Wang H, et al. Covalent organic framework for rechargeable batteries: mechanisms and properties of ionic conduction. Adv Energy Mater, 2022, 12: 2200057
20 Jiang Z, Xie M, Ma Q, et al. MOF/COF-integrated strategies for aqueous zinc batteries: recent progress, modification approaches, and future guidelines. Dalton Trans, 2026, 55: 17–39
21 Li S, Li M, Chi X, et al. High-stable aqueous zinc metal anodes enabled by an oriented ZnQ zeolite protective layer with facile ion migration kinetics (in Chinese). Acta Physico-Chim Sin, 2025, 41: 100003 [李尚华, 李玛琳, 迟茜文, 等. 基于高离子迁移动力学的取向ZnQ分子筛保护层实现高稳定水系锌金属负极的构筑. 物理化学学报, 2025, 41: 100003]
22 Zhao X, Gong Z, Wang G, et al. Preferential texture of surface coating on Zn anodes for advanced aqueous batteries: small change but big gain. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202509952
23 Zhang S, Chen J, Chen W, et al. Regulating water molecules via bioinspired covalent organic framework membranes for Zn metal anodes. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202424184
24 Zhu J, Bie Z, Cai X, et al. A molecular-sieve electrolyte membrane enables separator-free zinc batteries with ultralong cycle life. Adv Mater, 2022, 34: 2207209
25 Jiang Y, Wan Z, He X, et al. Fine-tuning electrolyte concentration and metal–organic framework surface toward actuating fast Zn^{2+} dehydration for aqueous Zn-ion batteries. Angew Chem Int Ed, 2023, 62: e202307274
26 Wang L, Zhang B, Zhou W, et al. Tandem chemistry with Janus mesopores accelerator for efficient aqueous batteries. J Am Chem Soc, 2024, 146: 6199–6208
27 Xu J, Yang Y, Dai Q, et al. Towards ultra-stable wide-temperature zinc-ion batteries by using ion-sieving organic framework membrane. Angew Chem Int Ed, 2025, 64: e202423118
28 Zhang R, Feng Y, Ni Y, et al. Bifunctional interphase with target-distributed desolvation sites and directionally depositional ion flux for sustainable zinc anode. Angew Chem Int Ed, 2023, 62: e202304503
29 Li Z, Wu X, Yu X, et al. Long-life aqueous Zn–I_2 battery enabled by a low-cost multifunctional zeolite membrane separator. Nano Lett, 2022, 22: 2538–2546
30 Yang J, Yin B, Sun Y, et al. Zinc anode for mild aqueous zinc-ion batteries: challenges, strategies, and perspectives. Nano-Micro Lett, 2022, 14: 42
31 Ye B, Wu F, Zhao R, et al. Electrolyte regulation toward cathodes with enhanced-performance in aqueous zinc ion batteries. Adv Mater, 2025, 37: 2501538
32 Wang Y, Liu Y, Wang H, et al. MOF-based ionic sieve interphase for regulated Zn^{2+} flux toward dendrite-free aqueous zinc-ion batteries. J Mater Chem A, 2022, 10: 4366–4375
33 Xu J, Han P, Jin Y, et al. Hybrid molecular sieve-based interfacial layer with physical confinement and desolvation effect for dendrite-free zinc metal anodes. ACS Nano, 2024, 18: 18592–18603
34 Rana A, Paul S, Bhadouria A, et al. Interfacial pH gradients suppress HER at high currents in zinc metal batteries. Joule, 2025, 9: 102167
35 Zhang Y, Zeng Z, Yang S, et al. A nanocellulose-mediated, multiscale ion-sieving separator with selective Zn^{2+} channels for durable aqueous zinc-based batteries. Energy Storage Mater, 2023, 57: 557–567
36 Guo C, Huang X, Huang J, et al. Zigzag hopping site embedded covalent organic frameworks coating for Zn anode. Angew Chem Int Ed, 2024, 63: e202403918
37 Yang H, Qiao Y, Chang Z, et al. Reducing water activity by zeolite molecular sieve membrane for long-life rechargeable zinc battery. Adv Mater, 2021, 33: 2102415
38 Zhao Z, Wang R, Peng C, et al. Horizontally arranged zinc platelet electrodeposits modulated by fluorinated covalent organic framework film for high-rate and durable aqueous zinc ion batteries. Nat Commun, 2021, 12: 6606
39 Xu D, Ren X, Xu Y, et al. Highly stable aqueous zinc metal batteries enabled by an ultrathin crack-free hydrophobic layer with rigid sub-nanochannels. Adv Sci, 2023, 10: 2303773
40 Wang Z, Chen H, Wang H, et al. *In situ* growth of a metal–organic framework-based solid electrolyte interphase for highly reversible Zn anodes. ACS Energy Lett, 2022, 7: 4168–4176
41 Park J H, Kwak M, Hwang C, et al. Self-assembling films of covalent organic frameworks enable long-term, efficient cycling of zinc-ion batteries. Adv Mater, 2021, 33: 2101726
42 Cao L, Li D, Deng T, et al. Hydrophobic organic-electrolyte-protected zinc anodes for aqueous zinc batteries. Angew Chem Int Ed, 2020, 59: 19292–19296
43 Qin Y, Wang X. Preventing dissolution of cathode active materials by ion-anchoring zeolite-based separators for durable aqueous zinc batteries.

Angew Chem Int Ed, 2024, 63: e202315464
44 Zheng L J, Bai P, Yan W F, et al. *In situ* construction of glass-fiber-directed zeolite microtube woven separator for ultra-high-capacity lithium-oxygen batteries. Matter, 2023, 6: 142–157
45 Chang L, Wang D, Ji Y, et al. A bifunctional separator with gradient distribution of MCM-41 zeolite for high-performance aqueous zinc-ion batteries. Adv Funct Mater, 2026, 36: e17715
46 Iliescu A, Andrews J L, Oppenheim J J, et al. A solid Zn-ion conductor from an all-zinc metal–organic framework replete with mobile Zn^{2+} cations. J Am Chem Soc, 2023, 145: 25962–25965
47 Park S, Kristanto I, Jung G Y, et al. A single-ion conducting covalent organic framework for aqueous rechargeable Zn-ion batteries. Chem Sci, 2020, 11: 11692–11698
48 Niu C, Zhao S, Xu Y. *In situ* gelled covalent organic frameworks electrolyte with long-range interconnected skeletons for superior ionic conductivity. J Am Chem Soc, 2024, 146: 3114–3124
49 Culver S P, Koerver R, Krauskopf T, et al. Designing ionic conductors: the interplay between structural phenomena and interfaces in thiophosphate-based solid-state batteries. Chem Mater, 2018, 30: 4179–4192
50 Wang Z, Hu J, Han L, et al. A MOF-based single-ion Zn^{2+} solid electrolyte leading to dendrite-free rechargeable Zn batteries. Nano Energy, 2019, 56: 92–99
51 Dai H, Sun T, Zhou J, et al. Unraveling chemical origins of dendrite formation in zinc-ion batteries via *in situ*/*operando* X-ray spectroscopy and imaging. Nat Commun, 2024, 15: 8577
52 Weng S, Li Y, Wang X. Cryo-EM for battery materials and interfaces: workflow, achievements, and perspectives. iScience, 2021, 24: 103402
53 Zhao X, Yan M, Bi J, et al. Unveiling electrode–electrolyte interface dynamics for aqueous Zn batteries. ACS Energy Lett, 2025, 10: 2400–2409
54 Zhou M, Zhao X, Cheng Z, et al. Research progress on structural regulation and advanced characterization of electric double layer at Zn anode interface of aqueous Zn-ion batteries (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 1247–1263 [周梦奇, 赵学松, 程展翼, 等. 水系锌离子电池负极界面双电层结构调控及先进表征研究进展. 科学通报, 2025, 70: 1247–1263]
55 Li Y, Zhang S, Zhuang X, et al. Mesopore-confined nano-metal-organic frameworks (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 3370–3372 [李媛, 张松涛, 庄晓丽, 等. 介孔限域纳米金属有机框架复合材料. 科学通报, 2025, 70: 3370–3372]
56 Park J, Kim J, Kim J, et al. Sustainable and cost-effective electrode manufacturing for advanced lithium batteries: the roll-to-roll dry coating process. Chem Sci, 2025, 16: 6598–6619
57 Qi R, Tang W, Shi Y, et al. Gel polymer electrolyte toward large-scale application of aqueous zinc batteries. Adv Funct Mater, 2023, 33: 2306052
58 Zhang Y, Li X, Fan L, et al. Ultrathin and super-tough membrane for anti-dendrite separator in aqueous zinc-ion batteries. Cell Rep Phys Sci, 2022, 3: 100824
59 Wang S, Liu J, Song X, et al. Artificial intelligence empowers solid-state batteries for material screening and performance evaluation. Nano-Micro Lett, 2025, 17: 287

补充材料

图S1 离子筛分框架的负极保护机理补充图
图S2 在锌负极保护中的应用策略补充图

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “离子筛分框架材料在水系锌离子电池负极保护中的应用研究进展”

Research progress on ion-sieving frameworks for anode protection in aqueous zinc-ion batteries

Xiaoqi Liu[1], Linjiao Wei[1], Ziyang Liu[1], Yu Zhang[2*] & Zifeng Yan[1*]

[1] *State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, School of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China*
[2] *Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China*
* Corresponding authors, E-mail: yu.zhang@ouc.edu.cn; zfyancat@upc.edu.cn

With the rapid growth of renewable energy sources such as wind and solar power, the demand for large-scale, cost-effective, and safe energy storage systems has received tremendous attention recently. Among these, aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) have emerged as a promising candidate for grid-scale energy storage due to their high volumetric energy density, intrinsic safety, and abundant availability of Zn sources. However, the commercial viability of AZIBs is currently severely hindered by the poor reversibility of the Zn metal anode. In aqueous electrolytes, the Zn anode suffers from uncontrolled dendrite growth caused by non-uniform ion flux as well as parasitic side reactions like hydrogen evolution and corrosion induced by the activity of free water molecules. These coupled degradation processes continuously consume the limited aqueous electrolyte and generate insulating byproducts, inevitably leading to battery swelling, rapid capacity decay, and premature cell failure. Traditional protection strategies such as electrolyte additives and passive interfacial coatings often struggle to simultaneously achieve the homogenization of ion flux and the precise regulation of solvation structures, leading to a trade-off between interfacial stability and ionic conductivity. To address these critical challenges, ion-sieving frameworks including zeolites, metal-organic frameworks (MOFs), and covalent organic frameworks (COFs) have attracted significant attention. Unlike conventional passive barriers, these materials possess sub-nano to nano-scale regular channels that can effectively regulate ionic transport behavior at the molecular level. This review systematically summarizes the latest advances in utilizing ion-sieving frameworks for high-performance Zn anode protection. First, we elucidate the fundamental microscopic mechanisms of ion sieving. Specifically, the sub-nanometer pores of these frameworks physically confine hydrated Zn ions and force them to shed their solvation sheaths, thereby separating active water molecules from the electrode surface and suppressing their side reactions. This critical desolvation process drastically alters the coordination environment, lowering the activation energy barrier for subsequent charge transfer kinetics. Concurrently, the ordered channel arrays rectify the chaotic ion flux into uniform streams, eliminating local concentration gradients and inhibiting dendrite nucleation during prolonged plating and stripping cycles. Furthermore, through electrostatic repulsion or size exclusion, the frameworks facilitate selective ion transport by effectively blocking harmful anions and polysulfides while allowing the rapid migration of Zn ions. Subsequently, the structure-property relationships of three typical framework materials are analyzed. Inorganic zeolites are highlighted for their rigid pores and high thermal stability, making them ideal for physical sieving; MOFs offer tunable pore environments and quasi-solid-state transport channels enriched with versatile metal nodes; while COFs are noted for their lightweight skeletons and precise functional group customization, allowing for the targeted design of highly conductive ion-hopping sites. The application strategies of these materials are then categorized into three levels: constructing artificial solid electrolyte interphase (ASEI) layers for direct surface protection, developing functionalized separators to intercept crosstalk between electrodes, and formulating solid-state/quasi-solid-state electrolytes to achieve intrinsic safety. This review also comprehensively discusses the remaining challenges and future perspectives of this field. The need for advanced in-situ characterization techniques coupled with theoretical computations to unravel the dynamic ion transport mechanisms within the confined channels is strongly emphasized. Furthermore, to bridge the gap between laboratory research and practical application, future efforts must focus on developing scalable, cost-effective, and ultrathin membrane fabrication technologies. Importantly, evaluating these framework-modified anodes under stringent, commercially relevant conditions—such as low negative-to-positive (N/P) capacity ratios, lean electrolyte volumes, and high areal capacities—is crucial for their eventual deployment. We conclude that the evolution from liquid-state to solid-state systems, enabled by ion-sieving frameworks, represents a vital pathway towards the development of next-generation AZIBs with long cycle life and high energy density.

aqueous zinc-ion batteries, ion-sieving frameworks, Zn anode, dendrites, solid-state electrolyte

doi: 10.1360/CSB-2026-0033