储能材料与器件

应用于水系锌离子电池的纳米纤维素基隔膜设计策略与研究进展

孙鑫龙[1,2]，王洪坤[2,3]，刘同军[1]
（[1]齐鲁工业大学绿色造纸与资源循环全国重点实验室，山东 济南 250353；[2]浙江大学衢州研究院，浙江 衢州 324000；[3]浙江大学化学工程与生物工程学院，浙江 杭州 310027）

摘 要：水系锌离子电池受制于锌枝晶生长与界面副反应等瓶颈，开发具有离子调控功能的纳米纤维素基隔膜是提升其循环稳定性的关键。针对现有研究中材料宏观形态多收敛于水凝胶一体化、导致分类边界混淆的痛点，本文立足于材料组装调控的“核心主导机制”，系统综述了纳米纤维素基隔膜的多维度设计策略。重点剖析了聚焦分子尺度化学键合的表面化学改性、定位于微纳尺度空间物理限域的孔道结构调控以及跨相界控制活性水的电解液-聚合物协同设计三大策略的科学内涵与差异化路径。最后，展望了该领域在规模化制备、严苛工况适应性及理性定制范式等方向的挑战与工程化前景，以期为高稳定性水系锌电池的设计提供理论参考。

关键词：纳米纤维素；隔膜；水系锌离子电池；设计策略；离子传输；界面调控
doi：10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0388
中图分类号：TM 911.3 文献标志码：A 文章编号：2095-4239（2026）09-3547-12

Design strategies and research progress of nanocellulose-based separators for aqueous zinc-ion batteries

SUN Xinlong[1,2], WANG Hongkun[2,3], LIU Tongjun[1]
([1]State Key Laboratory of Green Papermaking and Resource Recycling, Qilu University of Technology, Shandong Academy of Sciences, Jinan 250353, Shandong, China; [2]Institute of Zhejiang University-Quzhou, Quzhou 324000, Zhejiang, China; [3]College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: Aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) are highly promising candidates for large-scale energy storage owing to their intrinsic safety and cost-effectiveness. However, their practical application is severely hindered by dendrite growth and parasitic side reactions at the anode-electrolyte interface. As a critical component that separates electrodes and regulates ion transport, the separator requires careful structural engineering and interfacial optimization. Nanocellulose has emerged as an ideal building block for high-performance separators owing to its high specific surface area, abundant active sites, and tailorable network topology. To address a common challenge in current research, where diverse separator design strategies exhibit morphological convergence toward integrated hydrogel structures, frequently leading to ambiguous classification, this review moves beyond superficial structural similarities and establishes a rigid, mechanism-driven classification framework. Specifically, we systematically

收稿日期：2026-05-09；修改稿日期：2026-05-23。
基金项目：济南市市校融合发展战略工程项目（JNSX2025030）。
第一作者：孙鑫龙（2001—），男，硕士，研究方向为纳米纤维素基功能材料基复合材料、生物质高值化利用，E-mail：sunxinlong2023@163.com；
通信作者：刘同军，教授，研究方向为木质纤维素生物质转化、微生物活性物质、益生元、生物物质分离等，E-mail：tjliu@qlu.edu.cn。
引用本文：孙鑫龙, 王洪坤, 刘同军. 应用于水系锌离子电池的纳米纤维素基隔膜设计策略与研究进展[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(9): 3547-3558.
Citation：SUN Xinlong, WANG Hongkun, LIU Tongjun. Design strategies and research progress of nanocellulose-based separators for aqueous zinc-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(9): 3547-3558.

elucidate three core design dimensions based on their underlying regulatory mechanisms: (i) surface chemical modification, which relies on molecular or supramolecular chemical interactions; (ii) pore structure regulation, which provides spatial confinement and geometric stabilization; and (iii) electrolyte-polymer synergistic design, which disrupts phase boundaries to reduce free water activity. The distinct scientific mechanisms through which each strategy homogenizes Zn^{2+} flux, optimizes desolvation kinetics, and suppresses side reactions are comprehensively analyzed. Finally, future perspectives and engineering challenges, including scalable manufacturing, adaptability under harsh operating conditions, and life cycle assessment, are discussed to provide comprehensive guidelines for the rational design of stable, long-life AZIBs.

Keywords: nanocellulose; separator; aqueous zinc-ion batteries; design strategies; ion transport; interfacial regulation

近年来，隔膜在水系锌离子电池（aqueous zinc-ion batteries，AZIBs）中的作用已不再局限于物理隔离，其对Zn^{2+}传输行为、界面反应过程及锌负极沉积形貌的调控作用日益受到关注[1]。传统玻璃纤维等商用隔膜虽然具有较好的吸液能力和一定的离子传输性能，但在孔径均一性、界面调控能力和长期结构稳定性等方面仍存在不足[2]，难以有效缓解锌负极在循环过程中出现的枝晶生长[3]、局部浓差极化[4]、析氢反应[5]及腐蚀钝化[6]等问题。尤其在水系环境下，隔膜内部离子通道的均匀性、表面官能团与Zn^{2+}的相互作用以及湿态结构稳定性，都会直接影响电池的循环寿命、倍率性能和安全性[7-8]。

纳米纤维素因具有高比表面积、优异成膜性、丰富表面官能团和易于构筑多级网络结构等特点[9]，为高性能AZIBs隔膜设计提供了新的材料基础。其表面的羟基、羧基等极性基团有利于改善电解液润湿性并促进Zn^{2+}传输[10][图1(a)]，同时又可通过表面功能化、离子化修饰、交联增强及凝胶网络构筑等方式[11]，实现对离子通量分布、溶剂化结构和界面沉积行为的进一步调控[12]，在抑制枝晶生长、降低副反应和提升循环稳定性方面展现出独特优势。然而，纳米纤维素在水系电解液中易溶胀的特性以及由此带来的孔道失稳[13]、湿态力学衰减[14]和长期服役可靠性问题[15]，仍是其实际应用中需要重点解决的关键挑战。基于此，本文围绕纳米纤维素基隔膜在水系锌离子电池中的设计策略与研究进展展开综述，重点总结其在表面改性、孔道结构调控以及电解液-聚合物协同设计等方面的研究现状，并对未来发展方向进行展望。

1 水系锌离子电池隔膜简介

水系锌离子电池因其高安全性、低成本、环境友好性以及锌金属负极的高理论容量（820 mAh/g）[16]和合适的氧化还原电位（−0.76 V *vs.* SHE）[17]，被视为大规模储能系统的理想候选者。然而，其实际应用仍面临严峻挑战，其中隔膜作为电池的核心组件之一，其性能直接决定了电池的循环稳定性、倍率能力和安全性[7]。传统玻璃纤维隔膜虽被广泛使用，但其固有的物理化学缺陷使其无法有效应对AZIBs中的关键失效机制。

隔膜在AZIBs中扮演着多重关键角色：首先，它必须作为物理屏障，防止正负极直接接触导致短路；其次，它需要为Zn^{2+}提供高效、均匀的传输通道[21]；更重要的是，高性能隔膜被赋予了主动调控界面化学环境的功能，以抑制副反应并引导锌的均匀沉积[图1(b)]。然而，传统商业隔膜由于其物理化学特性的局限，难以有效应对水系锌离子电池体系中长期存在的共性难题，其主要面临以下三大调控短板。①缺乏对界面离子流的均化能力，无法有效抑制体系固有的锌枝晶不可控生长。在充放电过程中，由于Zn^{2+}在电极表面的不均匀沉积，容易形成尖锐的枝晶[22]。这些枝晶不仅会刺穿隔膜引发内部短路，造成安全隐患，还会因巨大的比表面积加剧与电解液的副反应，导致活性物质损失和库仑效率下降[23]。传统玻璃纤维隔膜孔径分布宽泛且缺乏对离子流的调控能力，无法均化界面电流密度，从而无法有效抑制枝晶的成核与生长[24]。②缺乏化学活性位点，对水系电解液引发的析氢和腐蚀/钝化

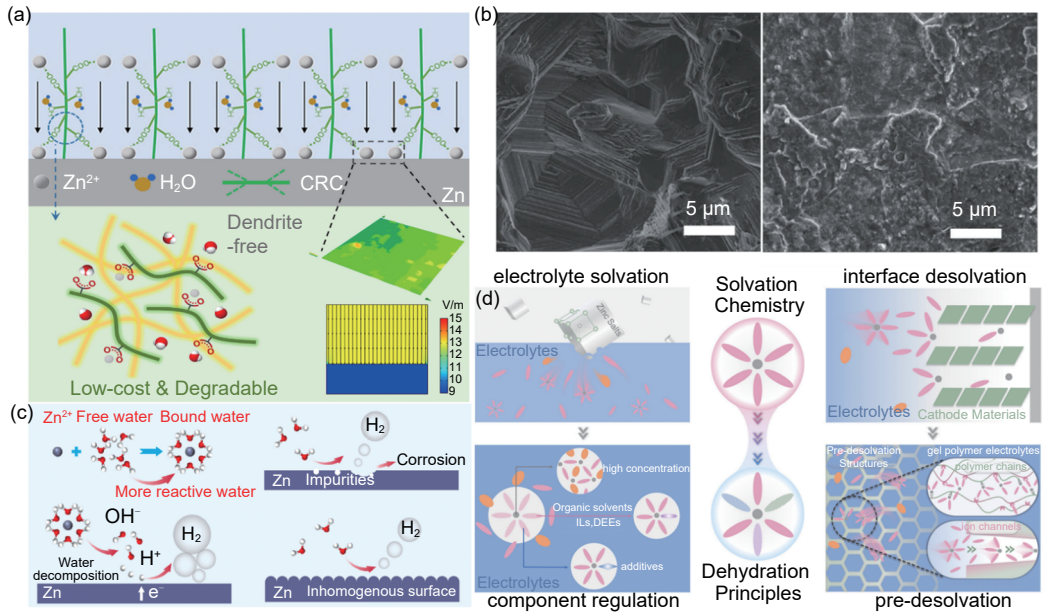

图 1　(a) 纳米纤维素在 AZIBs 中的可调控性[10]；(b) 经过 25 个循环后 Zn 负极表面 Zn^{2+} 均匀/不均匀沉积 SEM 图像[18]；(c) Zn 负极表面的析氢反应、腐蚀和钝化示意图[19]；(d) Zn^{2+} 去溶剂化与脱水过程示意图[20]

Fig. 1　(a) Tunable roles of nanocellulose in aqueous zinc-ion batteries[10]; (b) SEM images of uniform/non-uniform Zn^{2+} deposition on the Zn anode surface after 25 cycles[18]; (c) schematic illustration of hydrogen evolution, corrosion, and passivation on the Zn anode surface[19]; (d) schematic illustration of the desolvation and dehydration processes of Zn^{2+}[20]

副反应几乎无能为力。水分子在锌负极表面的析氢反应（hydrogen evolution reaction，HER）和腐蚀/钝化[19][图 1(c)]是水系电解液的固有局限性。由于水分子在锌负极表面的还原电位高于锌的沉积电位，在充电过程中不可避免地发生析氢[25]，这不仅消耗电解液和活性锌，产生的局部碱性环境还会促使 Zn^{2+} 与 OH^- 结合生成绝缘的 $Zn(OH)_2$ 或 ZnO 钝化层[26]。该钝化层覆盖在锌表面，阻碍 Zn^{2+} 的传输，增大界面阻抗，并进一步恶化沉积的均匀性，形成恶性循环[27]。传统隔膜作为电解液的被动承载体，其骨架呈电化学惰性，无法通过改变 Zn^{2+} 溶剂化结构或限域自由水来降低水分子的热力学活性，导致其在抑制体系析氢腐蚀方面缺乏有效的主动调控手段。③缺乏离子选择性，加剧了体系内缓慢的传输动力学与浓差极化。在水溶液中，Zn^{2+} 以稳定的水合离子形式存在，其去溶剂化过程需要较高的能量，成为限制电池倍率性能的瓶颈[20][图 1(d)]。传统隔膜不仅对 Zn^{2+} 的去溶剂化无促进作用，且对阴离子（如 SO_4^{2-}）缺乏阻挡能力，导致阴离子在电场作用下向负极迁移，加剧了界面处的浓差极化，并可能参与副反应，降低了 Zn^{2+} 的迁移数[28]。低迁移数意味着电流主要由阴离子承载，这不利于形成稳定的电极/电解质界面[29]。更重要的是，石油基隔膜在可持续性方面受到严重挑战，无法满足新一代低碳可持续器件的要求。

2　纳米纤维素简介

纳米纤维素作为一种源自天然纤维素的先进纳米材料，在水系锌离子电池领域展现出巨大的应用潜力。其基本定义是指通过物理、化学或生物方法从植物、细菌或动物来源的纤维素中解离出的具有纳米尺度（通常直径在 1~100 nm，长度可达数微米）的一维或二维结构单元[30]。根据制备方法和形态特征，纳米纤维素主要分为三类：纤维素纳米纤维（cellulose nanofibrils，CNF）、纤维素纳米晶体（cellulose nanocrystals，CNC）和细菌纤维素（bacterial cellulose，BC）[31]。CNF 是由多根原纤组成的柔性长丝，保留了部分无定形区，具有高长径比和优异的成膜性[32]；CNC 则是通过强酸水解去除无定形区后得到的刚性棒状晶体，具有极高的结晶度和杨氏模量（约 150 GPa）[33]；BC 则由微生物合成，具有超纯度、高持水性和独特的三维纳米网络结构[34]。

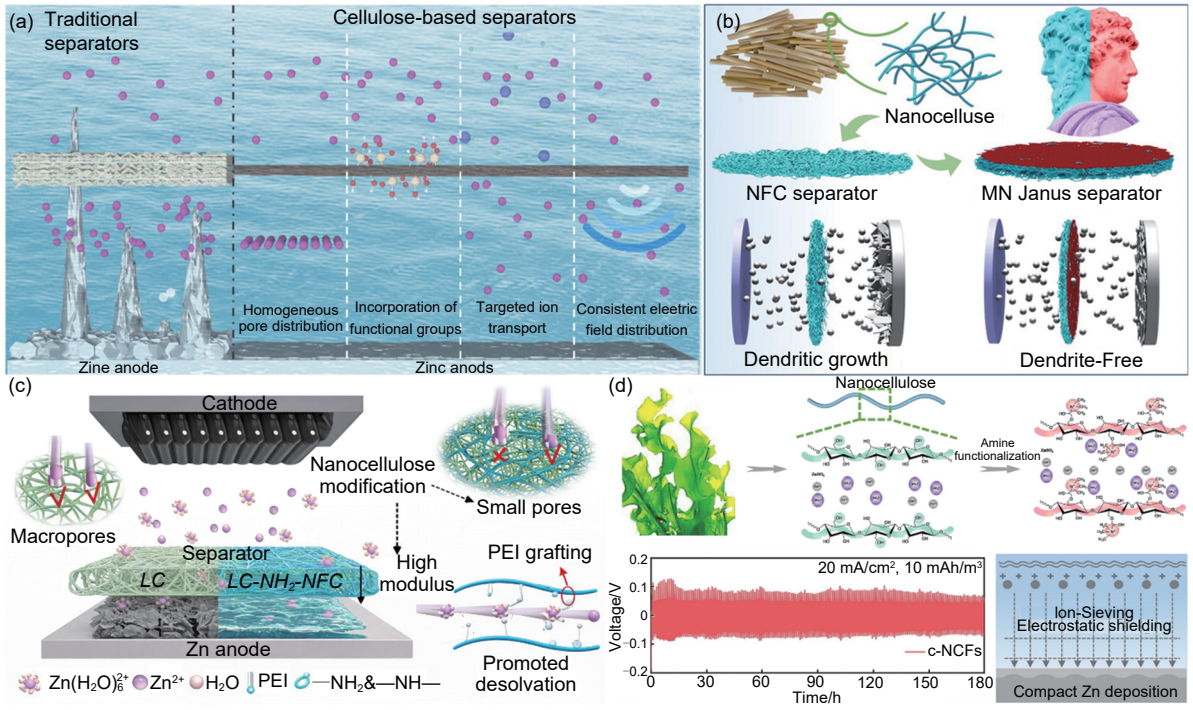

图 2 (a) 纤维素基隔膜在 AZIBs 中的应用优势[35]；(b) Janus 隔膜抑制 Zn 枝晶穿透示意图[36]；(c) 纳米纤维素表面接枝—NH_2 和—NH—促进 Zn^{2+} 去溶剂化示意图[37]；(d) 纳米纤维素表面胺基化后抑制阴离子迁移并提升 Zn^{2+} 迁移数示意图[38]

Fig. 2 (a) Advantages of cellulose-based separators in AZIBs[35]; (b) Schematic illustration of a Janus separator for suppressing Zn dendrite penetration[36]; (c) Schematic illustration of Zn^{2+} desolvation promoted by nanocellulose grafted with —NH_2 and —NH— groups[37]; (d) Schematic illustration of enhanced Zn^{2+} transference number by inhibiting anion migration after amination of nanocellulose[38]

将纳米纤维素应用于 AZIBs 隔膜，其优势是多维度且根本性的[图 2(a)]。首先，其卓越的力学性能为抑制锌枝晶提供了坚实的物理屏障。例如，基于小麦秸秆衍生的 CNF 与 $Ti_3C_2T_x$ MXene 复合构建的 Janus 隔膜，厚度仅为 32 μm，却拥有高达 215.3 MPa 的强度和优异的模量，能有效抵抗枝晶的穿透[图 2(b)][36]。其次，纳米纤维素表面富含大量亲水性羟基（—OH），赋予其与水系电解液的完美浸润性，显著降低了电极/隔膜界面的阻抗[39]，并为 Zn^{2+} 的快速传输提供了连续的亲水通道。更重要的是，这些羟基可作为功能化修饰的平台，通过化学接枝或交联，精准引入特定官能团以实现对界面化学的主动调控。例如，通过聚乙烯亚胺（PEI）接枝引入的—NH_2 和—NH—基团，因其对 Zn^{2+} 的强亲和力，不仅能加速 Zn^{2+} 去溶剂化，还能有效引导 Zn 沿热力学更稳定的（002）晶面沉积，形成致密、无枝晶的镀层[图 2(c)]。此外，通过表面胺基化使纳米纤维素带正电，可利用静电排斥作用有效阻挡 SO_4^{2-} 阴离子的迁移，将 Zn^{2+} 迁移数提升至 0.73，从而确保 Zn^{2+} 成为主要的载流子，稳定界面化学环境[图 2(d)][38]。再者，纳米纤维素本身是一种可持续、低成本、环境友好的生物基材料，其大规模应用符合绿色储能的发展趋势。

3 水系锌离子电池的复合隔膜设计策略

纳米纤维素凭借丰富的表面活性基团、高电荷密度以及易于交联的拓扑网络构筑特性，已成为开发高稳定性水系锌离子电池 AZIBs 隔膜的理想基元材料[40]。然而，由于纳米纤维素固有的亲水性与吸液溶胀特质，无论是基于固态纤维素的表面功能化、微观孔道的拓扑构筑，还是与功能聚合物单体的原位聚合，相关策略在宏观物理形态上多收敛于具有交联网络的水凝胶一体化形态。这种宏观形貌的高度相似性，客观上导致了不同设计策略在逻辑分类上的相交与重叠。为此，本部分摒弃以宏观形态为基准的表象划分，立足于材料组装与化学调控的“设计出发点与核心主导机制”，将现有的调控策略正本清源地归纳为表面化学改性、孔道结构调

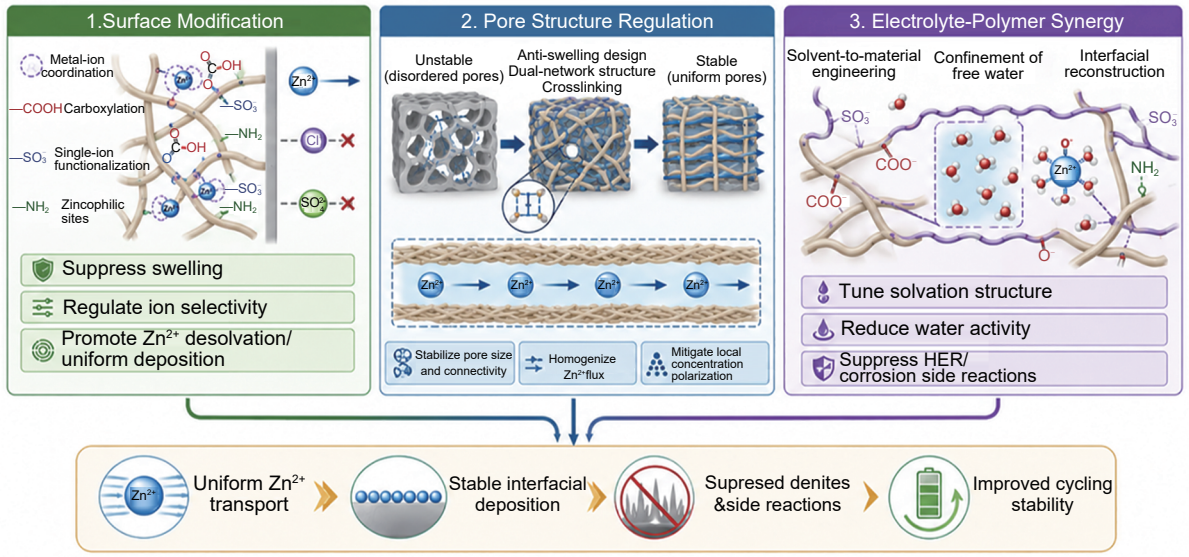

图 3　纳米纤维素基隔膜在水系锌离子电池中的三种设计策略、作用机制及性能提升路径示意图

Fig. 3　Schematic illustration of the three design strategies, working mechanisms, and performance enhancement pathways of nanocellulose-based separators in aqueous zinc-ion batteries

控以及电解液-聚合物协同设计三个核心维度（图 3）。具体而言，表面化学改性设计聚焦于分子或超分子尺度的化学键合与配位，侧重于通过引入特定官能团本征改变骨架表面的电化学窗口并引导 Zn^{2+} 界面反应行为；孔道结构调控则定位于微纳尺度的物理空间几何限域，核心在于通过拓扑网络设计或刚性网络约束，维持长期循环中孔道三维空间结构的物理稳态，确保离子流的空间对称性；而电解液-聚合物协同设计则破除了固-液相界限，其通过聚合物骨架与液体组分间大范围超分子氢键网络的重构，深度调控体相电解液的热力学特性以限制自由水活性。这三类策略由表及里、从局部到整体，共同构成了纳米纤维素基隔膜从固态表面、三维空间至固液协同的多维度调控体系。

3.1　纳米纤维素表面改性设计

纳米纤维素表面富含羟基、羧基等活性位点，为其功能化改性提供了良好基础。通过表面接枝、离子化修饰、金属离子配位或引入亲锌功能基团[41]，可有效改变隔膜对水分子、Zn^{2+} 及阴离子的作用方式，从而实现对界面润湿性、离子选择性和锌沉积行为的主动调控。对于水系锌离子电池而言，未改性纤维素虽然具有良好的亲液性，但过强的亲水性也容易引发网络过度溶胀，进而造成孔结构失稳和局部离子通量失衡。因此，表面改性的核心并非简单削弱亲水性，而是在保证电解液润湿和离子传输的基础上，重构纤维素与水、纤维素与 Zn^{2+} 之间的相互作用关系，使隔膜由被动隔离向主动调控转变。从作用机制来看，当前的表面改性设计已摆脱了早期的单一基团尝试，逐渐形成了层次分明的体系。总体而言，主要可以通过骨架结构稳定化与表面电荷/官能团功能化两种具有差异化路径的机制展开。

3.1.1　骨架结构稳定化机制

多价金属离子配位改性是实现骨架结构稳定化的代表性策略。通过引入高价金属离子（如 Zr^{4+}、Al^{3+} 等）构筑配位交联层，其核心目的在于增强纳米纤维素骨架的机械约束力与抗溶胀能力，从而在物理层面上维持长期循环中离子通道的稳态。Yang 等[42]构筑的抗溶胀纳米纤维素隔膜表明，稳定孔道结构对于维持均匀 Zn^{2+} 通量和长循环过程中的结构完整性具有重要意义[图 4(a)]。Zr^{4+} 在该体系中主要通过与纤维素表面羟基发生配位作用，在纤维之间形成较稳定的 Zr—O 关联，从而削弱水分子与纤维素之间的氢键作用，抑制隔膜在电解液中的过度溶胀，并提高湿态下的孔结构稳定性。以 Chen 等[43]报道的 Zr-CNF/CNT 网络为例，无定形 Zr—O 涂层不仅能够屏蔽纤维素羟基、交联相邻纤维，维持网络形貌和力学完整性，还可改善界面极化、降低离子传输阻力，从而促进 Zn^{2+} 更均匀、更快速地迁移与沉积[图 4(c)]。因此，Zr^{4+} 的作用并不

局限于抗溶胀增强，还同时实现了孔道稳态维持与离子传输优化。这类策略的本质在于利用强配位作用限制纤维素链段运动，抑制水分子过度渗入，减轻吸液膨胀所带来的孔道坍塌和结构松弛。

3.1.2 表面电荷与官能团功能化机制

在维持骨架结构稳定的基础上，通过在纳米纤维素表面引入特定的单离子或功能基团，能够从本质上改变界面的电荷状态与化学反应活性。根据引入基团的化学性质与电化学行为差异，这种功能化策略在具体调控路径上主要呈现出两种不同的演进方向。

一方面，通过构筑配位驱动的亲锌活性位点，能够实现对Zn^{2+}跨膜传输通量与去溶剂化动力学的深度调控。以羧基化（—COO^-）改性为例，作为单离子功能化的一种典型形式，其核心优势在于能够利用含氧基团丰富的孤对电子，与Zn^{2+}之间形成强度适中的可逆配位相互作用。这种化学相互作用不仅能有效取代Zn^{2+}水合壳层中的部分水分子、降低去溶剂化能垒，还可以在跨膜传输过程中提供连续的亲锌位点。通过类似于“接力赛”的离子跳跃机制，羧基化改性能够引导Zn^{2+}沿纤维素骨架均匀通量，为负极界面的无枝晶沉积创造有利的热力学与动力学条件。例如，Song 等[44]通过 TEMPO 氧化、羧甲基化等方式在纤维素表面引入—COOH 或—COO^-基团后，隔膜不仅保留了良好的电解液润湿能力，还能够借助含氧配位位点与Zn^{2+}之间的可逆相互作用，对离子迁移路径和局部传输状态进行调节[图 4(b)]。与单纯依赖物理孔道约束不同，这类方法更强调通过表面化学作用提高隔膜对Zn^{2+}的识别与响应能力，从而在跨膜传输过程中促进离子分布均一化，并为负极界面的均匀沉积创造更有利条件[45]。

另一方面，引入解离度更高、电负性更强的强阴离子基团以构筑单离子导电通道，则是利用静电排斥效应提升Zn^{2+}迁移数的另一种重要路径。区别于侧重配位调控的羧基化策略，通过磺酸基化（—SO_3^-）或磷酸基化等方式对纳米纤维素进行功能化处理，其核心机制在于利用固定电荷引发的 Donnan 排斥效应[46]和静电筛分效应[47]限制SO_4^{2-}等阴离子的跨膜迁移，提高Zn^{2+}在跨膜传输中的主导地位，从而缓解浓差极化及阴离子富集诱发的界面副反应。Ge 等[48]构筑的单离子功能化纳米纤维素隔膜便是典型代表，其通过在纤维素骨架中引入固定磺酸基团[图 4(d)]，赋予隔膜优先Zn^{2+}传导特性，在无需额外改造电极界面的条件下，即可有效抑制锌负极的析氢、腐蚀及枝晶生长，并使电池在贫电解液和深循环条件下仍保持良好的可逆性与稳定性。

3.2 纳米纤维素凝胶电解质的孔道结构调控

在水系锌离子电池中，隔膜内部的微观孔道结构是Zn^{2+}跨膜传输的物理载体。理想的孔道应当具备高孔隙率以确保优异的离子电导率，同时需要具备适当的曲折度与均一的孔径分布，从而将宏观的无序离子流分割限制为微观的均匀通量[49]。因此，本节所述的孔道结构调控，其科学实质在于通过物理空间的几何限域，实现对Zn^{2+}空间通量的机械均化。

然而，纳米纤维素基隔膜在吸液后，其亲水性的网络极易在水分子攻击下发生无序的溶胀[50]。这种在液态电解液中的不稳定性会导致两个严重的孔道失效问题：一是由于溶胀导致物理孔径无序扩大，局部的宽大孔道会引发严重的电流密度集中与浓差极化；二是长期循环中，锌负极的应力挤压与枝晶穿刺会导致局部孔道压实塌陷，阻断离子通道。因此，在孔道调控这一维度下，研究者们引入“双网络设计”或“抗溶胀策略”的根本出发点，在于利用多级物理网络的刚性约束，维持长期循环中三维几何通道的“物理稳态”。Nyamayaro 等[51]的研究表明，CNC 引入后可通过增强氢键和离子复合作用重构水凝胶内部网络，在抑制过度溶胀的同时提升保水能力[图 5(a)]，这说明纳米纤维素能够通过调节网络致密性和含水状态来稳定孔道结构，从而为离子传输通道的均一化提供基础。另外，多金属氧酸盐（polyoxometallates，POMs）交联纳米纤维素隔形成的坚固纳米通道不仅能够抑制网络过度膨胀，还可扰动局部水分子氢键网络，诱导Zn^{2+}部分去溶剂化，并在空间上均化Zn^{2+}通量，从而将“孔道稳定”进一步转化为“传输状态稳定”和“沉积方式稳定”，最终实现更均匀的成核与更有效的枝晶抑制。

许多被归类为水凝胶电解质的研究，在孔道几何稳态的设计上展现出了独特的优势。例如，Zhang 等[52]构筑的双交联纤维素水凝胶电解质表明，化学交联与物理交联的协同作用能够在提升湿态力学稳定性的同时保留连续的多孔离子通道，使

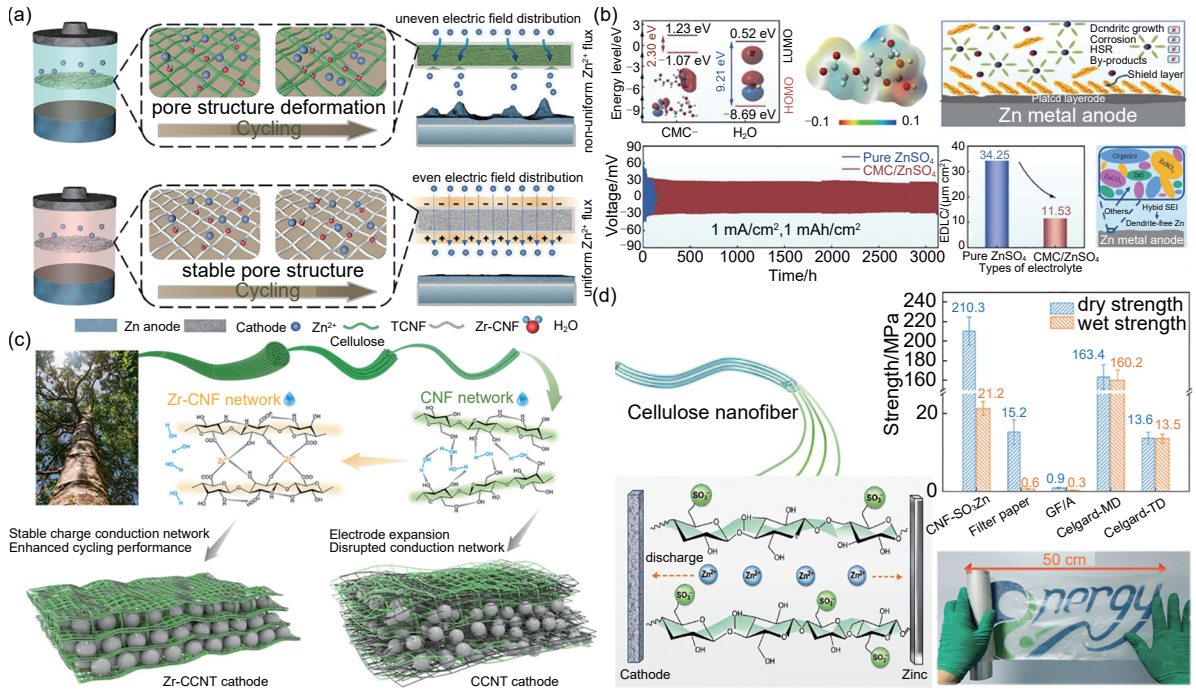

图4　(a) 维持孔道结构对保持均匀Zn^{2+}通量的重要作用[42]；(b) 引入羧基后纤维素对离子迁移路径的调控作用[44]；(c) Zr—O涂层交联纤维网络并维持力学稳定性的示意图[43]；(d) 磺酸基团抑制阴离子迁移并提高Zn^{2+}迁移数的示意图[48]

Fig. 4　(a) Importance of maintaining pore structure for preserving a uniform Zn^{2+} flux[42]; (b) regulation of ion migration pathways by carboxylated cellulose[44]; (c) schematic illustration of Zr—O coating-induced fiber network crosslinking and mechanical stability enhancement[43]; (d) schematic illustration of sulfonic groups suppressing anion migration and increasing the Zn^{2+} transference number[48]

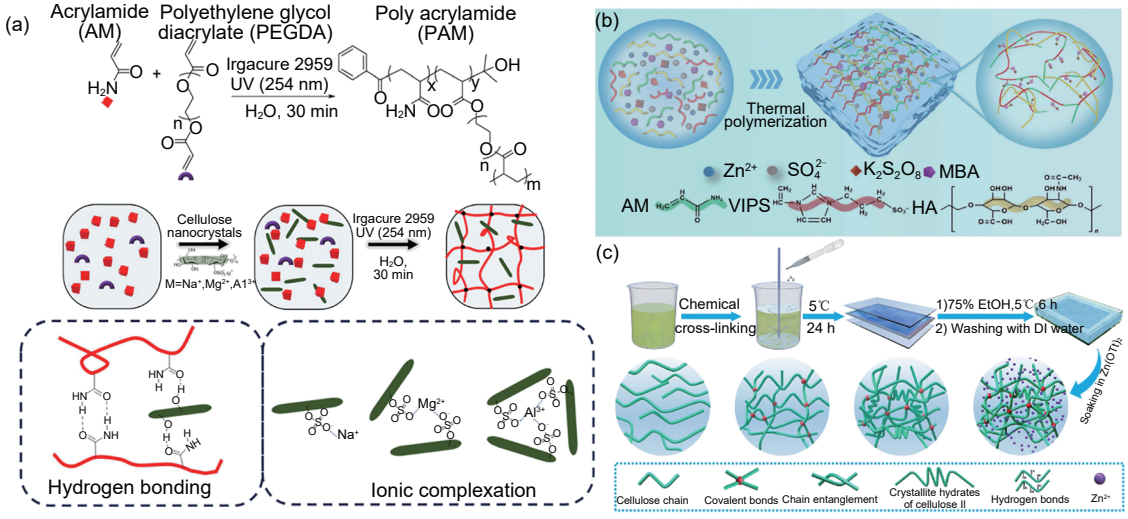

图5　(a) CNC 强氢键与阳离子离子键对隔膜溶胀的抑制作用[51]；(b) 化学交联与物理交联的协同维持离子传输通道的作用[52]；(c) 两性离子交联双网络水凝胶对局部溶剂化环境的调节作用[53]

Fig. 5　(a) Enhanced anti-swelling behavior of the separator induced by strong hydrogen bonds in CNC and ionic bonds with cations[51]; (b) synergistic maintenance of porous ion transport channels by chemical and physical crosslinking[52]; (c) regulation of the local solvation environment by a zwitterionically crosslinked double-network hydrogel[53]

凝胶在高电流密度和长循环条件下仍保持较稳定的Zn沉积/剥离行为[图5(b)]。在这类工作中，双网络设计的引入完全是为了构筑一层坚韧的“物理屏蔽网络”。其通过相互交织的拓扑网络提供了强大的

机械约束力，使隔膜在饱吸电解液后依然能将孔隙率和孔径分布牢牢锁定在纳米尺度。这种对抗溶胀性能的追求，其本征路径是阻止水分子的物理嵌入破坏孔道几何对称性。这种对微观物理空间几何边界的稳定维持，从根本上杜绝了因孔道变形导致的离子流无序偏流，确保了Zn^{2+}的空间各向同性传输。

此外，通过非对称孔道设计或引入多级异质孔结构，也是空间限域调控的重要方向。Shi 等[53]报道的两性离子交联双网络水凝胶电解质正体现了这一点：双网络骨架负责维持孔道形貌和传输路径的连续性，而两性离子基团则进一步调节局部溶剂化环境和离子分布，使Zn^{2+}在凝胶中的迁移与沉积更加均匀[图 5(c)]。综上所述，孔道结构调控的落脚点始终在于“物理空间的拓扑优化与几何结构的长期稳态”。在这一策略下，即便材料最终呈现为凝胶形态，其发挥主导作用的依然是网络对离子的机械屏蔽与限域均化作用。

3.3 电解质-聚合物协同设计

区别于侧重固态骨架本征分子链键合的表面改性以及关注微纳物理空间几何约束的孔道调控，电解液-聚合物协同设计彻底打破了传统的固-液相界限，其核心路径在于实现纳米纤维素固态网络与液态电解液组分的深度化学融合。在这一协同体系中，纳米纤维素网络不再局限于扮演被动传导离子的固态通道或阻绝短路的物理屏障，而是作为液态电解液热力学性质的本征调制器。因此，此类策略虽然在宏观形态上同样收敛于水凝胶一体化形态，但其设计的根本初衷在于利用聚合物骨架与液体组分间大范围的超分子相互作用，实现对电池体相电化学环境的全局调制。

在该协同调控机制中，其首要科学内涵在于利用纳米纤维素复合网络重构电解液的体相氢键网络，从而实现对高活性游离水的深度化学限域。水系锌离子电池体系中严重的析氢、界面腐蚀与钝化等失效行为，均源于体相电解质中高热力学活性的自由水分子。通过引入富含羟基、酰胺基等密集极性官能团的纳米纤维素复合聚合物网络（如聚丙烯酰胺、聚乙烯醇等），能够与水分子建立大范围且强烈的超分子氢键缔合。这种强热力学相互作用打破了原有的水分子聚集状态，将无序游离水高效锚定为“限域结合水”，显著提高了水分子发生电化学分解的能垒，从而在源头上抑制了电解液副反应的发生。例如，Zhang 等[54]提出的“solvent-to-material engineering”理念表明，提升纤维素基电解质稳定性的关键，在于将溶剂微环境、链间相互作用与三维拓扑网络进行全局协同调控；通过对纤维素溶解再生、官能化修饰以及Zn^{2+}迁移微环境的系统优化[图 6(a)]，可实现骨架力学稳态与界面传输动力学的同步增益。此外，改性纳米纤维素表面丰富的极性位点对水合Zn^{2+}具有强亲和力，能通过降低其去溶剂化能垒，进一步加速界面离子传输进程。

此外，固液相的深度化学融合与网络对水分子的强效束缚，赋予了协同体系超越传统物理隔膜的宏观体相多维物化本征特性，主要表现为极高的保水率、宽工作温度窗口及优异的抗冻性能。在长期循环或极端热力学环境下，强氢键网络的重构不仅能够有效阻断水分子的无序蒸发，防止电解质干涸诱发的电池骤死，还可通过打乱水分子本征的冰晶格排布，确保电解质在超低温工况下仍具备高离子电导率。在功能化拓扑方面，Liu 等[55]通过在纤维素侧链引入极性基团构筑了高导电性聚合物电解质[图 6(b)]，该设计利用基团的空间位阻和极性作用削弱了纤维素链间的本征氢键，在拓展离子输运通道的同时，协同实现了枝晶抑制与材料的可回收利用。由此，纳米纤维素基聚合物网络完成了由“液体被动承载体”向“体相微环境主动调制器”的功能转变，在调控Zn^{2+}传输行为、优化去溶剂化动力学以及稳固固液界面中发挥了关键作用。

综上所述，电解液-聚合物协同设计的落脚点始终在于破除固液相界，实现体相化学环境的全局优化。其核心特征在于通过聚合物骨架与液体组分间的全方位超分子协同效应，产生了超越单一组分的本征物化特性。这种全局调制策略成功将传统电池体系中具有破坏性的活性游离水转化为可控、有序的离子输运介质，为开发长寿命、全气候水系锌电池构筑了理想的物质基础。

4 展 望

尽管纳米纤维素基隔膜在水系锌离子电池（AZIBs）中展现出巨大的应用潜力，但其从基础研究走向规模化工程应用仍面临多维度的严峻挑战。首先，在工程化制备层面，实验室级别的精细调控难以直接向规模化生产转化，如何在大面积连

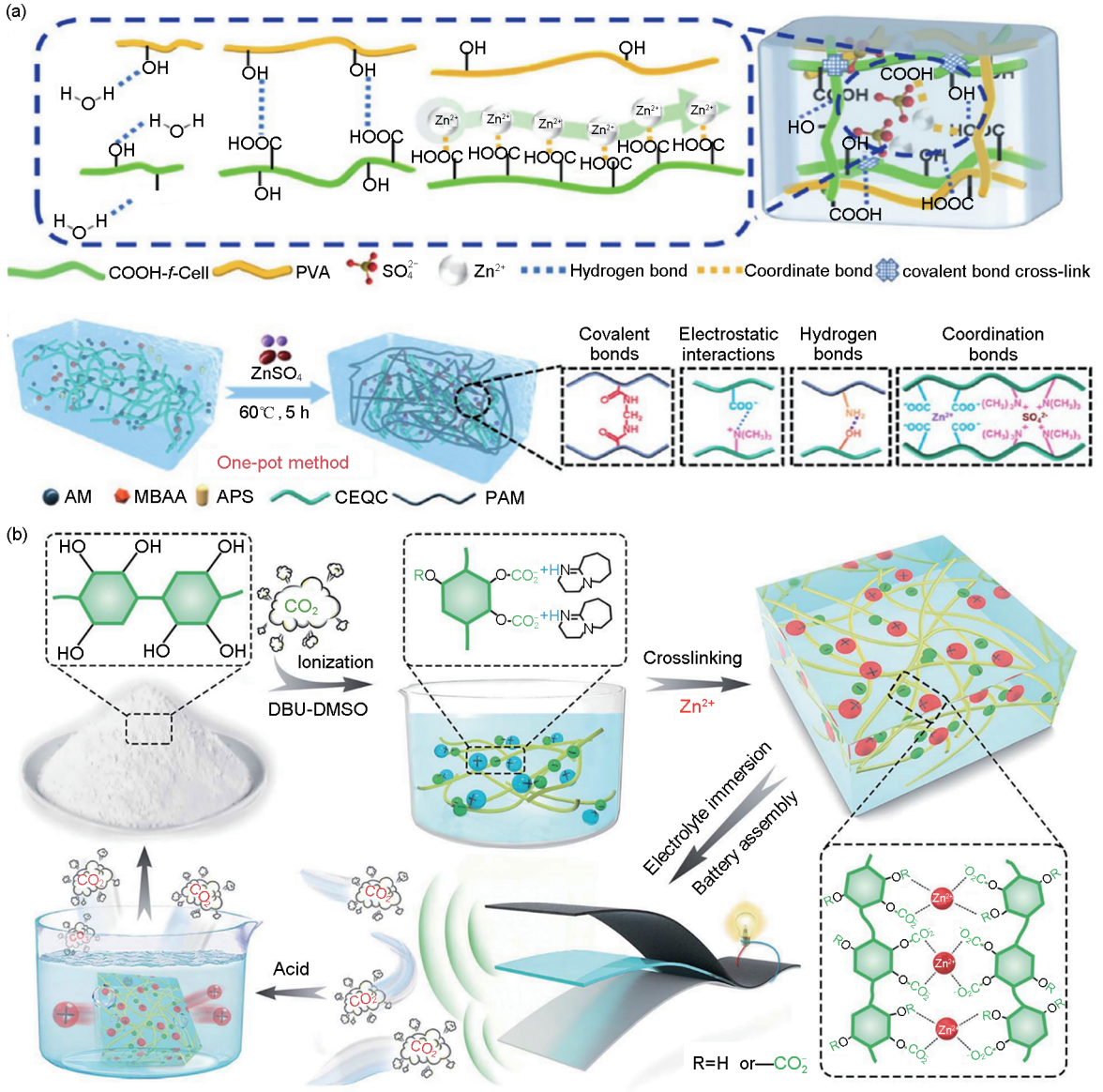

图 6　(a) 电解液−聚合物协同设计的制备过程及内部的多重相互作用示意图[54]；(b) 兼具高导电性和 CO_2 耐受性的纤维素电解质[55]

Fig. 6　(a) Schematic illustration of the fabrication process and multiple internal interactions in the electrolyte-polymer collaborative design[54]; (b) cellulose electrolyte featuring high ionic conductivity and CO_2 tolerance[55]

续成膜过程中兼顾纳米纤维的均匀分散、克服团聚效应并实现缺陷的精准控制，仍是亟待突破的工艺瓶颈。其次，在材料本征稳定性方面，纳米纤维素骨架固有的高亲水性极易引发在水系电解液中的不可控溶胀，进而导致微观孔道拓扑结构失效与力学性能衰减。此外，现有的高性能隔膜多依赖于多步繁琐的化学修饰或复合工艺，不仅推高了制造成本，亦可能引入杂质界面，削弱材料的长期服役可靠性。同时，面对高浓度盐包水（water-in-salt）电解液[56]、宽温域及高电流密度等严苛运行工况，该类隔膜的界面相容性与传输极限仍有待充分验证。更为关键的是，在基础理论层面，隔膜微观拓扑参数与宏观电化学性能之间尚缺乏明晰的定量映射关系，导致现阶段的材料开发在很大程度上仍停留在经验驱动的试错模式。

展望未来，该领域的破局将深度依赖于结构设计、机理解析与工程应用三个维度的协同演进。其一，在材料创制方面，亟需引入机器学习与高通量计算等数据驱动方法，加速功能化纤维素衍生物的筛选与孔道构型优化[57]，推动设计范式由“经验试

错”向“理性定制”转变；同时，结合仿生学理念构筑梯度孔道与定向离子传输拓扑结构，将为Zn^{2+}的极速、有序迁移开辟新路径。其二，在机理探究方面，需深度依托先进的原位/工况表征技术（如operando XRD、原位AFM及拉曼光谱等），以跨尺度、动态的视角直观揭示Zn^{2+}在受限空间内的脱溶剂化动力学演变与固液界面反应机制。其三，在工程实用化方面，应前瞻性地建立涵盖原料获取、绿色低碳制备、长周期服役及回收降解的全生命周期评价（LCA）体系，以系统量化其实际商业化潜力。总体而言，凭借卓越的结构可设计性与功能集成优势，纳米纤维素基隔膜不仅是突破水系锌离子电池技术瓶颈的关键材料，更是引领未来储能器件向柔性化、绿色化与可持续化发展的核心驱动力。

5 结 语

纳米纤维素基隔膜的创制，为攻克水系锌电池负极界面稳态瓶颈提供了重要物质基础。本文立足于机制导向的分类逻辑，明确了形貌相近下的本质科学内涵：表面化学改性确立了分子层面的化学位点控制；孔道结构调控依托物理刚性约束维持了循环中的三维空间几何稳态，实现离子流的机械均化；而电解液-聚合物协同设计则通过超分子氢键重构实现了体相环境的全局调制。三者由表及里、从局部到整体，共同推动了纳米纤维素材料由“被动传导屏障”向“体相微环境主动调制器”的功能转变。随着理性定制范式的演进与工程化放大的突破，该调控体系必将成为引领可持续储能器件发展的核心驱动力。

参 考 文 献

[1] LIU Y, WU Y K, ZHOU X M, et al. All-cellulose-based flexible zinc-ion battery enabled by waste pomelo peel[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 678: 497-505. DOI: 10.1016/j.jcis.2024.09.036.

[2] XU S, SUN Z H, WEI D H, et al. Polypyrrole functionalized cellulose/polypropylene composite membrane with zinc inducing and dendrite resistance for robust zinc-ion batteries[J]. Journal of Membrane Science, 2024, 712: 123230. DOI: 10.1016/j.memsci.2024.123230.

[3] ZHANG J J, MAO L H, XIA Z G, et al. Zincophilic design for highly stable and dendrite-free zinc metal anodes in aqueous zinc-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(2): 2412547. DOI:10.1002/adfm.202412547.

[4] LI Y M, WANG Z W, LI W H, et al. Trinary nanogradients at electrode/electrolyte interface for lean zinc metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2023, 61: 102873. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.102873.

[5] MAGETO T, BHOYATE S D, MENSAH-DARKWA K, et al. Development of high-performance zinc-ion batteries: Issues, mitigation strategies, and perspectives[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 70: 108081. DOI:10.1016/j.est.2023.108081.

[6] WANG F H, LIU H B. Research progress of zinc anode materials for aqueous zinc ion recharge battery[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2019, 35(11): 1999-2012.

[7] YIN X Y, FENG J X, CHEN Y C, et al. Advanced separator engineering strategies for reversible electrochemical zinc storage [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2023, 27(6): 1329-1344. DOI:10.1007/s10008-023-05454-5.

[8] LIU P G, HE C R, CHEN X Y, et al. Rational modulation of cellulose for zinc ion-based energy storage devices[J]. Green Chemistry, 2024, 27(2): 325-351. DOI:10.1039/d4gc03525a.

[9] ZHANG Y, XU M D, JIA X, et al. Application of biomass materials in zinc-ion batteries[J]. Molecules, 2023, 28(6): 2436. DOI: 10.3390/molecules28062436.

[10] LIU W Y, ZHAO S L, LIN J P, et al. Recent advances in cellulose-based separators for zinc ion batteries: A review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 306: 141326. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.141326.

[11] HO V C, YEN NGUYEN THI H, HUONG PHAM T, et al. Functional cellulose interfacial layer on zinc metal for enhanced reversibility in aqueous zinc ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 496: 153845. DOI:10.1016/j.cej.2024.153845.

[12] ZHANG H, LI J B, REN H Z, et al. A bio-based functional separator enables dendrite-free anodes in aqueous zinc-ion batteries[J]. iScience, 2024, 27(7): 110237. DOI: 10.1016/j.isci.2024.110237.

[13] ZHANG X T, LI J X, AO H S, et al. Appropriately hydrophilic/hydrophobic cathode enables high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2020, 30: 337-345. DOI:10.1016/j.ensm.2020.05.021.

[14] TU W B, LIANG S, SONG L N, et al. Nanoengineered functional cellulose ionic conductor toward high- performance all-solid-state zinc-ion battery[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(25): 2316137. DOI:10.1002/adfm.202316137.

[15] YAN W Q, XIAN J L, HUANG S, et al. Scalable and sustainable sulfonated cellulose separators toward practical Ah-level aqueous batteries[J]. Energy Storage Materials, 2025, 76: 104150. DOI:10.1016/j.ensm.2025.104150.

[16] RAN Y, HONG P, REN J, et al. V_2O_5/NaV_6O_{15} nanocomposites synthesized by molten salt method as a high-performances cathode material for aqueous zinc-ion batteries[J]. Nanotechnology, 2022, 33(11): 115402. DOI:10.1088/1361-6528/ac3fe1.

[17] KESAVAN J, KUMAR S, MURUGESAN E, et al. Synergistic design of Mn-based oxide and carbonaceous hybrids for aqueous zinc-ion batteries: Mechanistic insights and material

advances[J]. Journal of Energy Storage, 2026, 141: 119086. DOI: 10.1016/j.est.2025.119086.

[18] WANG D, HU S L, LI T T, et al. Anti-dendrite separator interlayer enabling staged zinc deposition for enhanced cycling stability of aqueous zinc batteries[J]. Nature Communications, 2025, 16: 259. DOI:10.1038/s41467-024-55153-6.

[19] CHEN J P, ZHAO W Y, JIANG J M, et al. Challenges and perspectives of hydrogen evolution-free aqueous Zn-ion batteries [J]. Energy Storage Materials, 2023, 59: 102767. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.04.006.

[20] YANG Y T, TANG Z J, BIAN S Y, et al. Zinc ion transport kinetics in zinc-based batteries and its regulation strategy[J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(38): 2500316. DOI: 10.1002/aenm.202500316.

[21] HU W, JU J G, ZHANG Y X, et al. Deposition behavior regulated by an SPSF@PMIA nanofiber separator for high-performance zinc ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10 (46): 24761-24771. DOI:10.1039/d2ta06830c.

[22] LI Y L, CHEN S H, DUAN W Y, et al. Anode modification of aqueous rechargeable zinc-ion batteries for preventing dendrite growth: A review[J]. Energy Technology, 2024, 12(2): 2300830. DOI:10.1002/ente.202300830.

[23] ZHANG Q, LUAN J Y, TANG Y G, et al. Interfacial design of dendrite-free zinc anodes for aqueous zinc-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(32): 13180-13191. DOI:10.1002/anie.202000162.

[24] YAN L J, ZENG X M, LI Z H, et al. An innovation: Dendrite free quinone paired with $ZnMn_2O_4$ for zinc ion storage[J]. Materials Today Energy, 2019, 13: 323-330. DOI: 10.1016/j. mtener. 2019. 06.011.

[25] LI Y F, YUAN J J, QIAO Y F, et al. Recent progress in structural modification of polymer gel electrolytes for use in solid-state zinc-ion batteries[J]. Dalton Transactions, 2023, 52(34): 11780-11796. DOI:10.1039/d3dt01764h.

[26] LIU S Y, LI Y, LI S J. Effective anode protection for zinc-ion batteries using a covalent-organic framework coating strategy[J]. Electrochimica Acta, 2026, 551: 148191. DOI:10.1016/j.electacta.2026.148191.

[27] LI H Y, LI S J, HOU R L, et al. Recent advances in zinc-ion dehydration strategies for optimized Zn-metal batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53(15): 7742-7783. DOI:10. 1039/d4cs00343h.

[28] LEE Y H, JEOUN Y, KIM J H, et al. Selective ion transport layer for stable aqueous zinc-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(10): 2310884. DOI:10.1002/adfm.202310884.

[29] GU X, WANG J T, ZHAO X B, et al. Engineered nitrogen doping on VO_2(B) enables fast and reversible zinc-ion storage capability for aqueous zinc-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 85: 30-38. DOI:10.1016/j.jechem.2023.05.043.

[30] RANA R, AHMAD W, MISHRA A, et al. Nanocellulose/nanocellulose-based membranes in wastewater treatment: A sustainable path forward for environmental protection[J]. Food Chemistry: X, 2025, 29: 102654. DOI: 10.1016/j. fochx. 2025.102654.

[31] LI X T, WANG L Z, WANG J Y, et al. Preparation of nanocellulose aerogel and its adsorption properties: A review[J]. Cellulose, 2026, 33(3): 1213-1237. DOI:10.1007/s10570-025-06931-y.

[32] YANG C, DUAN G G, ZHANG C M, et al. Preparation and applications of magnetic nanocellulose composites: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2025, 354: 123317. DOI: 10.1016/j.carbpol.2025.123317.

[33] YU K J, YANG L N, ZHANG S Y, et al. Nanocellulose-based aerogels for the adsorption and removal of heavy-metal ions from wastewater: A review[J]. Materials Today Communications, 2025, 43: 111744. DOI:10.1016/j.mtcomm.2025.111744.

[34] AHMAD ALJAFREE N F, NORRRAHIM M N F, SAMSURI A, et al. Advancements in nitrated nanocellulose: From structural insights to energetic applications[J]. Cellulose, 2025, 32(14): 8047-8099. DOI:10.1007/s10570-025-06724-3.

[35] ZHANG Z K, LI Y J, YIN X J, et al. Recent advances in cellulose-based separators for zinc-based batteries: Performances, mechanism and perspectives[J]. Green Energy & Environment, 2025, 10(10): 2029-2046. DOI:10.1016/j.gee.2025.03.010.

[36] WU T, MA H, CHEN M F, et al. Thin and strong Janus separator based on nanocellulose and $Ti_3C_2T_x$ for dendrite-free aqueous zinc-ion batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 73: 108851. DOI:10.1016/j.est.2023.108851.

[37] MA H, CHEN H L, LIU W H, et al. Coupling polyethyleneimine grafting with macropore filling in ultrathin cellulose separator to enable robust aqueous zinc-based batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2026, 114: 826-834. DOI: 10.1016/j. jechem. 2025.11.001.

[38] ZHANG X N, YANG S C, WANG Z H. Cationic, electrostatic shielding, ion-sieving nanocellulose separators stabilize zinc metal anodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 466: 143312. DOI:10.1016/j.cej.2023.143312.

[39] LEE S J, CHOI J H, HWANG I, et al. Interfacial engineering with BN@cellulose separator to suppress dendrite growth and side reactions in aqueous zinc-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2025, 172: 107882. DOI: 10.1016/j. elecom.2025.107882.

[40] GUO D F, LI F Y, ZHANG B. Nano-zinc sulfide modified 3D reconstructed zinc anode with induced deposition effect assists long-cycle stable aqueous zinc ion battery[J]. Advanced Science, 2025, 12(10): 2417323. DOI:10.1002/advs.202417323.

[41] WANG J T, LIU L, LU J H, et al. Multifunctional Zn-complex as interfacial coating for constructing stable and dendrite-free Zn anodes[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 718: 136931. DOI:10.1016/j.colsurfa.2025.136931.

[42] YANG S C, ZHANG Y X, ZHANG Y, et al. Designing anti-swelling nanocellulose separators with stable and fast ion transport channels for efficient aqueous zinc-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(42): 2304280. DOI:10.1002/adfm.

202304280.

[43] CHEN N X, YANG S C, XIE S D, et al. Swelling-resistant conductive nanocellulose network for aqueous zinc-ion batteries [J]. Materials Today Energy, 2026, 55: 102156. DOI: 10.1016/j.mtener.2025.102156.

[44] SONG Y X, LU W Y, YANG H, et al. Ionic-cellulose-adhesive modulated aqueous electrolyte enables water-poor and stable anion-derived electrolyte interphase for durable and dendrite-free zinc metal batteries[J]. Nano Energy, 2024, 120: 109094. DOI:10.1016/j.nanoen.2023.109094.

[45] GONG Y W, JIA M, YUAN Q, et al. Advancements and prospects in cathode materials for aqueous zinc-ion batteries: Mechanisms, challenges and modification strategies[J]. Molecules, 2025, 30 (20): 4143. DOI:10.3390/molecules30204143.

[46] WANG Y T, MU X J, WANG X Y, et al. Effective solar thermal evaporator with high rejection on ammonium wastewater treatment enabled by Donnan effect[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 367: 132894. DOI:10.1016/j.seppur.2025.132894.

[47] CHANG J Q, LIU J H, LIU H M, et al. Mn^{2+}-doped VS_4 enabling charge self-regulation and kinetics enhancement for high-performance aqueous zinc-ion batteries[J]. Journal of Energy Storage, 2026, 147: 119984. DOI:10.1016/j.est.2025.119984.

[48] GE X S, ZHANG W H, SONG F C, et al. Single-ion-functionalized nanocellulose membranes enable lean-electrolyte and deeply cycled aqueous zinc-metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(26): 2200429. DOI:10.1002/adfm.202200429.

[49] YE X, SHANG S S, ZHAO B, et al. Synergistic Rb^{+}-dual-network polymer gel electrolyte enhances stability of dendrite-free Zn^{2+} batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 522: 167946. DOI:10.1016/j.cej.2025.167946.

[50] ZHENG K, ZHANG Y, WANG J L, et al. Custom hydrogen-bond network grants hydrogel superior zinc-anode stability[J]. Chemical Engineering Journal, 2026, 530: 173219. DOI:10.1016/j.cej.2026.173219.

[51] NYAMAYARO K, IWASE T, HATZIKIRIAKOS S G, et al. Cellulose nanocrystal-mediated enhancement of hydrogel anti-swelling and water retention[J]. RSC Sustainability, 2024, 2(5): 1543-1550. DOI:10.1039/d4su00016a.

[52] ZHANG H D, GAN X T, YAN Y Y, et al. A sustainable dual cross-linked cellulose hydrogel electrolyte for high-performance zinc-metal batteries[J]. Nano-Micro Letters, 2024, 16(1): 106. DOI:10.1007/s40820-024-01329-0.

[53] SHI M Y, ZHANG J L, TANG G C, et al. Polyzwitterionic cross-linked double network hydrogel electrolyte enabling high-stable Zn anode[J]. Nano Research, 2024, 17(6): 5278-5287. DOI: 10.1007/s12274-024-6525-5.

[54] ZHANG H D, UNIVERSITY W, CHEN K, et al. Solvent-to-material engineering of cellulose-based electrolytes toward stable aqueous zinc batteries[J]. Accounts of Materials Research, 2025, 6(10): 1232-1245. DOI:10.1021/accountsmr.5c00153.

[55] LIU Q B, OU X, LI L G, et al. Recyclable and CO_2-retardant Zn-air batteries based on CO_2-decorated highly conductive cellulose electrolytes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(22): 12235-12246. DOI:10.1039/d2ta02197h.

[56] SHEN Y H, LIU B, LIU X R, et al. Water-in-salt electrolyte for safe and high-energy aqueous battery[J]. Energy Storage Materials, 2021, 34: 461-474. DOI:10.1016/j.ensm.2020.10.011.

[57] JIA S S, LU Y X, BAI Y, et al. Bionic nanofiber membrane with hierarchical structure for directional sweat transport, photothermal conversion, electromagnetic protection and motion monitoring[J]. Composites Part B: Engineering, 2026, 309: 113088. DOI:10.1016/j.compositesb.2025.113088.