

二维离子导体的简述

崔宏宇^{1,2,3}, 林乔伟^{1,2}, 孙鹏展³, 王大伟^{1,2}, 成会明^{1,2}

(1. 中国科学院深圳先进技术研究院碳中和技术研究所, 广东 深圳 518107; 2. 深圳理工大学材料科学与能源工程学院, 广东 深圳 518107; 3. 澳门大学应用物理及材料工程研究院, 澳门 999078)

摘 要: 二维离子导体作为一种新兴的快离子导体, 具有高离子通量和高离子选择性的特点, 已经在水处理、生物医药、催化、能源存储和转换等领域展现出广泛应用前景。其中纳米/埃米级的二维限域空间以及丰富的表面化学特性为调控离子输运提供了理想化平台。本文简述了二维离子导体内影响离子输运的关键因素以及调控策略。结合二维离子导体的最新进展, 将其分类为二维无机离子导体、二维有机离子导体、二维有机-无机杂化离子导体分别进行讨论, 重点探讨其通道结构、特性、以及应用场景, 并分析了这些材料的纳流离子传输机制与应用表现。最后, 本文归纳了二维离子导体研究中存在的挑战, 并展望了未来在能源技术领域的研究方向。

关键词: 二维离子导体; 纳米限域; 离子输运; 纳流; 能源存储和转换

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)06-1492-18

网络出版时间: 2025-05-12



纳米尺度下离子、分子和流体的输运行为受到研究者的持续关注, 相关研究已经在水处理、生物医药、催化和能源存储和转化等领域取得了重要进展^[1]。二维离子导体材料具有纳米/埃米级尺寸的二维限域通道和丰富的表面化学, 是研究二维限域空间下离子输运行为的良好平台。当传输通道的尺寸在至少 1 个方向上小于 100 nm 时, 通道的尺寸限域作用和通道壁上的表面电荷作用会对通道内离子输运产生调控, 形成纳流传输现象。这种纳米/埃米级二维通道带来的尺寸和表面电荷效应, 显示出与体相溶液中不同的传输特性^[2], 通道尺寸和表面电荷会调控溶剂化离子的运动, 并改变离子之间或与通道表面的相互作用, 从而展现出例如高选择性离子筛分和超快离子传输现象^[3-4]。

二维离子导体的制备工艺通常可以分为“自上而下”和“自下而上”2 种方式, 从而构建含有二维离子输运通道的层状堆叠膜或长程有序的层状晶体材料。自上而下方法有真空抽滤、层层自组装、旋涂等, 通常

用于构建低维离子导体的宏观组装体。自下而上的策略有自组装、界面聚合、Langmuir-Blodgett 法等^[5], 可以从单体前驱体组分跨尺度组装纳流二维离子导体。此外, 自然界中的天然层状材料, 如蛭石和云母, 也被视为出色的二维纳流控材料^[6-7]。因此与电子输运相比, 离子输运系统具有资源丰富的同时能源器件更为安全可靠。理想的二维离子导体应有出色的离子选择性和离子传导速率, 以更好地筛分并调控价态与尺寸相近的不同离子。在实际应用中, 应对复杂的混合离子体系, 需要通过精确控制二维离子导体的通道尺寸和化学环境, 设计出具有适当结构的纳流通道, 并且使通道内的离子传输受表面电荷控制, 从而实现目标离子在二维离子导体中的快速传输^[8]。根据离子种类和应用领域, 可以将离子输运调控类型大致分为以下 3 类: 首先是离子和水分子间筛分, 主要应用于海水淡化和水净化, 以提高效率和降低能耗; 其次是不同价态以及大小的离子筛选, 这对离子的分离、回收和提取至关重要;

收稿日期: 2024-12-31。 修订日期: 2025-01-27。

基金项目: 国家自然科学基金(52188101, 52322319); 深圳市基础研究项目(JCYJ20200109144616617); 澳门科技发展基金(0063/2023/RIA1)。

第一作者: 崔宏宇(1999—), 男, 博士研究生。

通信作者: 王大伟(1982—), 男, 博士, 教授;

成会明(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-31. Revised date: 2025-01-27.

First author: CUI Hongyu (1999-), male, Doctoral candidate.

E-mail: hy.cui@siat.ac.cn

Correspondent author: WANG Da-Wei (1982-), male, Ph.D., Professor.

CHENG Hui-Ming (1963-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: da.wei.wang@outlook.com; hm.cheng@siat.ac.cn

最后是对阳离子和阴离子的选择性,在能源存储和转换中十分关键^[9]。

开发出高效的二维离子导体有望成为提高能源转化与存储等器件性能的重要途径。例如,二维离子导体有望作为一种新兴的室温固态电解质,通过创建连续、快速的面内连续横向或垂直定向离子传输通道,突破现有固态电解质的离子电导率瓶颈。此外,离子可以沿着通道独立传输,从而均匀离子通量,避免电极/电解液界面局部区域的电流密度过大,有效抑制枝晶的生长,在新型固态电池中扮演重要角色^[10]。但目前基于二维离子导体的系统仍存在能量效率和功率密度低的问题。从长远看,还需要进一步探索二维离子导体的设计以及在二维限域空间内的纳米/埃米尺度离子动力学^[11]。在本综述中,首先介绍了二维限域空间的离子运输机制与调控,并基于无机、有机、有机-无机杂化二维离子导体材料(图 1)分别介绍和展望了它们在储能、渗透能发电、离子筛分等领域的应用。通过本文综述介绍,有望为二维离子导体的开发和利用提供参考和指导。

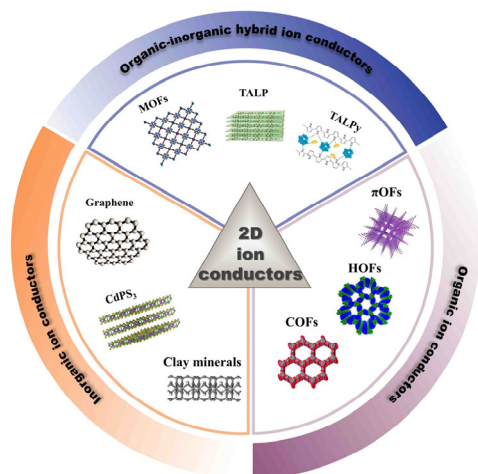


图 1 二维(2D)离子导体的分类与结构^[12-16]

Fig. 1 Classification and structure of 2D ion conductors^[12-16]

1 二维限域空间的离子运输机制与调控

二维限域空间通常存在于二维膜材料或二维层状晶体的二维单层纳米片之间,这种二维纳米片通常具有原子级的厚度和水平尺寸大于 100 nm 的结构,其中层状晶体材料可以通过化学合成直接在基底生长。形成的具有多层纳米或埃米级限域空间的二维通道,通过对其化学性质、形态和尺寸的精确调控,离子传输有望表现出高选择性和高通量的明显优势。二维离子导体常见的离子传输方式主要沿片层平面方向的层内传输,部分出现孔隙或位错等

填充缺陷时也可以沿片层垂直方向跨层传输(图 2a)^[17-18]。这种限域空间下的离子高效传输设计与生物细胞中纳流离子调控机制相似,特别是细胞膜上离子通道对 K^+ 和 Na^+ 浓度梯度的精确调控(图 2b)^[19]。当构建的二维纳米通道尺寸小于 2 倍 Debye 长度(λ_D)时,可在通道内实现经典表面电荷控制的离子传输。Debye 长度取决于溶液的离子强度,可以通过 Debye-Hückel 公式计算^[20]:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{k_B T}{e^2 \sum_i z_i^2 n_i}} \quad (1)$$

其中: k_B 为 Boltzmann 常数; e 表示质子电荷; z_i 和 n_i 分别为离子的电荷和溶液浓度,离子的 Debye 长度与溶液浓度呈负相关。带电荷的通道壁表面会产生静电力,吸引相反电荷的离子(反离子),排斥相同电荷的离子(同离子),为纳米通道中的离子传输提供了理论基础,具有可调节离子传输纳米通道的材料被称为纳流控材料^[21]。本节将首先概述二维限域空间中的离子输运现象和机制,随后探讨调控二维限域空间内离子输运策略。

1.1 离子在限域空间中的运输机制

具有二维方向传输通道的二维离子导体,其中埃米至微米尺度的通道展现出复杂的离子运输机制(图 2c)。二维空间大于 100 nm 时,通常表现为体相自由扩散,此时溶液中离子的输运主要受到 3 个基本机制的调控:扩散、迁移以及对流,输运的驱动力包含浓度差、电势差和外力^[22]。当空间尺寸小于 100 nm 时,受双电层(EDL)控制的离子输运行为会随空间尺寸变化而变化,当尺寸减小到 2 nm 时,会出现量子效应特征,可实现同位素离子分离,通过零点能量差,具有较多中子数的同位素离子会受到更高的阻碍^[3, 23]。

此外,离子与界面之间的静电作用力,以及离子间氢键和 van der Waals 力共同作用,共同赋予离子通道离子门控性、离子整流性、离子选择性和高离子通量。这些特性的综合作用,使得离子通道能够精确调控离子的传输,对于理解和设计高效的离子导体材料至关重要。图 3 为部分常见的二维离子导体关键参数雷达对比图。其中 TMPC (Ternary Transition Metal Phosphorous Chalcogenides)为三元过渡金属磷硫族化合物,代表材料为 $CdPS_3$, LISA (Layered ionic supramolecular aggregation)为层状离子超分子聚集体(由分子或离子通过超分子作用力自组装形成的层状纳流材料),代表材料为聚苯胺-钨酸盐(TALP),这些将在后续章节详细介绍^[24-41]。

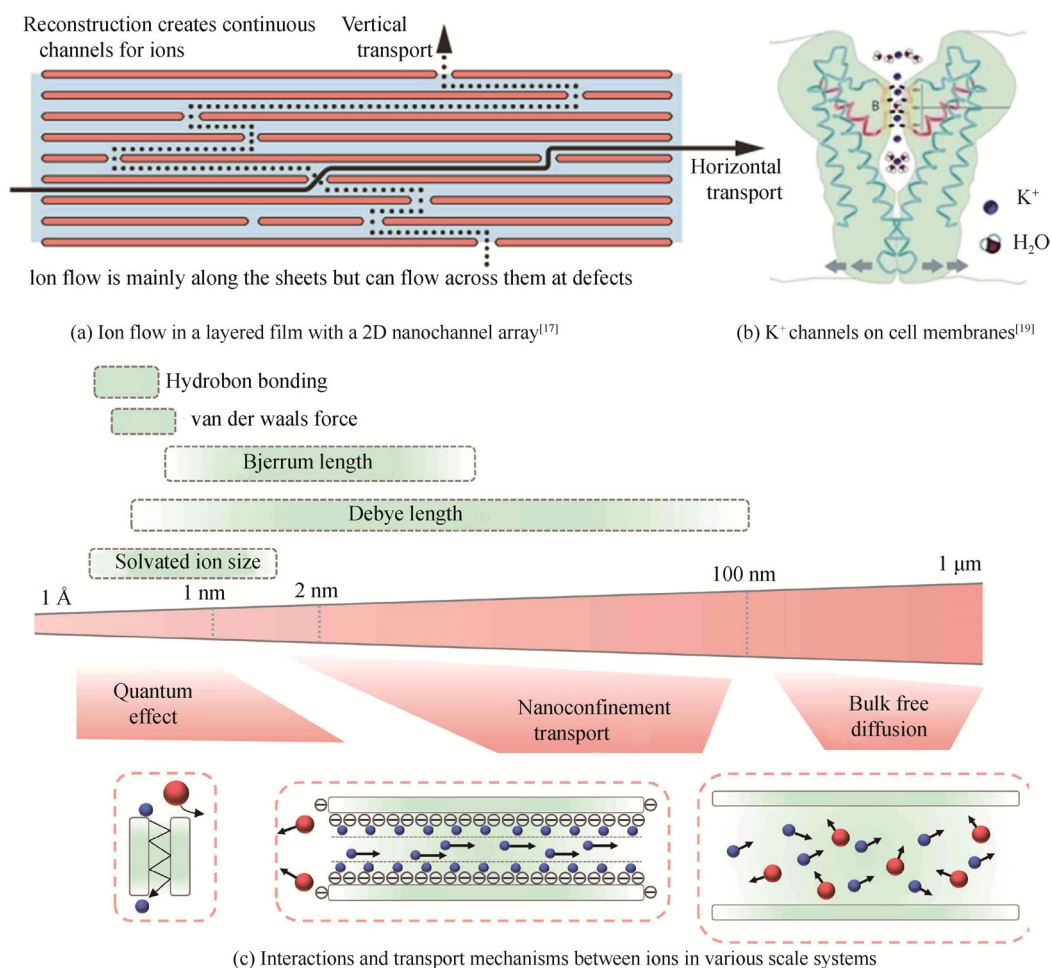


图2 二维限域空间的离子运输基本方式
Fig. 2 Ion transport mechanisms in 2D confined space

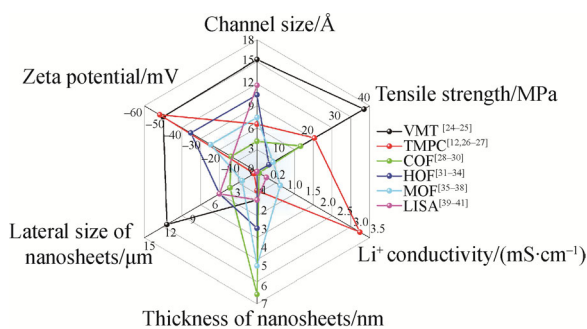


图3 基于不同二维离子导体关键参数的雷达对比图^[12, 24-41]
Fig. 3 A radar chart based on the key parameters of different 2D ion conductors^[24-41]

1.1.1 离子门控性 离子门控性是指通过响应外部刺激，如光、热、电等诱导通道构型的改变来控制其关闭和打开^[42-43]，进而实现对离子运输的精确调控。例如，二维金属有机框架膜(MOF)可以通过光照作用实现离子门控效应。在光照条件下，由于MOFs的电子-空穴对的产生和弛豫所引起的光热

转换，膜表面温度在10 s内迅速升至125℃，使得层间水分子蒸发并生成气泡，从而使通道关闭阻断了离子传输，该系统展现出高达 10^4 的离子门控比，并在光源关闭后能迅速恢复至初始状态，显示出优异的稳定性和可逆性^[42]。另外通过施加外部电压，过渡金属碳化物和氮化物(MXene)层状膜展现出约为10的高电压门控开-关比，离子传输速率随正电压增强而随负电压降低，证实了具有埃米级层间距的膜可以实现高且可调的电压门控功能(图4a)^[43]。除了以上单刺激响应，还有例如pH值和电压^[44]、pH值和光^[45]的多重刺激响应。

1.1.2 离子整流性 离子整流是指纳米通道中的离子单方向传输现象，类似于二极管中电流-电压的不对称性。通常发生于不同二维纳米片所构成的非对称膜中，实现离子整流的关键因素包括内部(纳米通道的形状结构、表面润湿性和表面电荷密度)和外部(浓度或温度梯度)的不对称性^[46]。Zhang等^[47]通过构建基于氧化石墨烯(GO)的异质膜，具有不对称的

电荷分布, 显示出具有整流性的电流-电压响应(图 4b)。Su 等^[48]开发了一种二维石墨烯基聚乙烯对苯二甲酸酯纳米通道, 该通道能够响应阳离子, 实现单价和二价离子传输方向相反的离子整流效应。这种单极离子传输行为主要归因于纳米通道连接处的

离子积累和消耗。非对称纳米通道中相反的电荷极性导致阴离子和阳离子分别富集于正负电荷区域, 施加负偏压时, 离子向双极性界面迁移, 形成离子积累区并产生高离子电流; 而正偏压下, 离子耗尽区的形成降低了离子电导率^[49]。

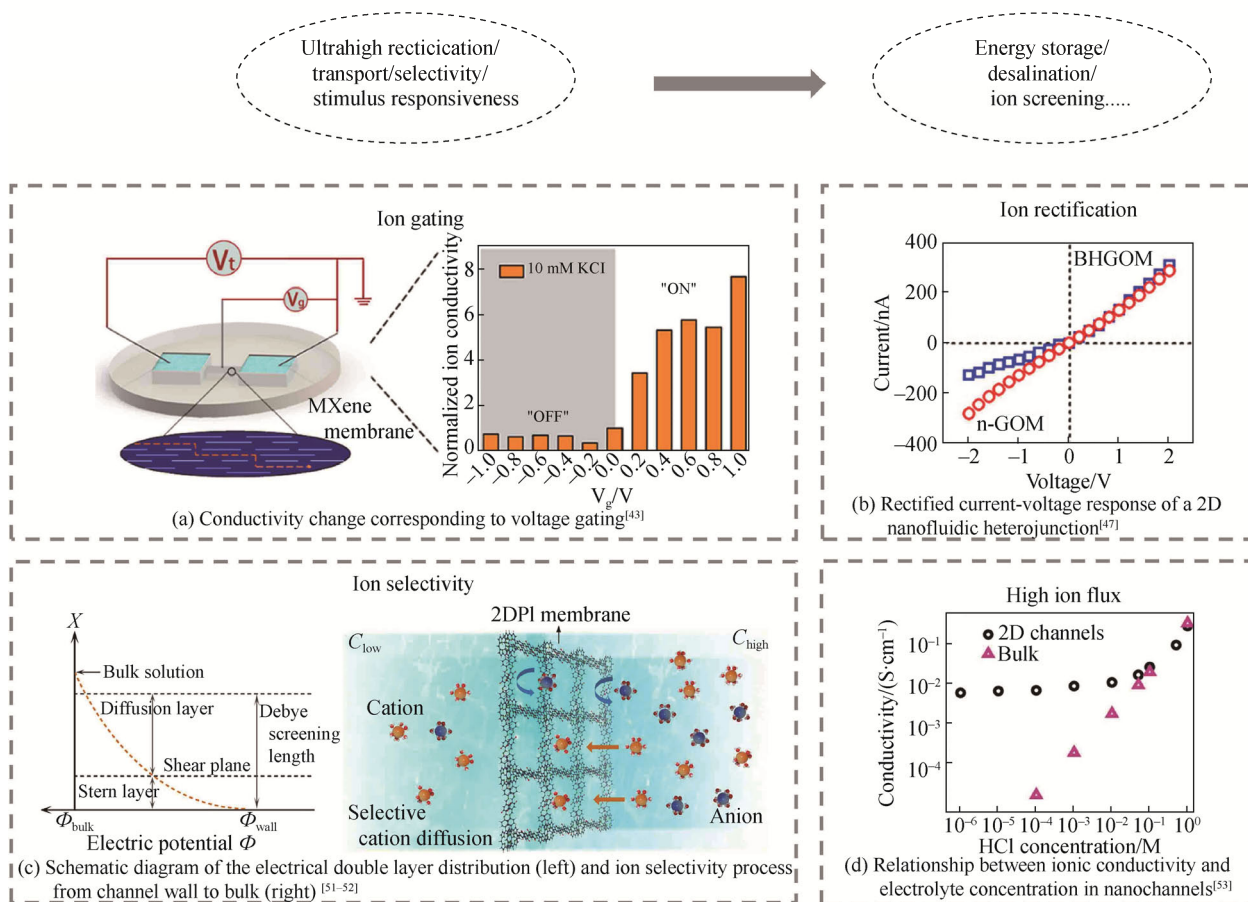


图 4 二维限域空间内的离子门控性、离子整流性、离子选择性和高离子通量

Fig. 4 Ion gating, ion rectification, ion selectivity and high ion flux in 2D confined space

1.1.3 离子选择性 阴阳离子在通道内的选择性分离主要由尺寸效应、荷电效应协同控制。在体相溶液中, 离子输运行为通常基于溶液扩散理论, 在电场梯度下, 阴阳离子以相近的速率沿着相反方向移动从而保持动态平衡, 表现出较低的离子选择性。然而, 在二维纳米限域空间下, 离子的输运表现出不同的行为^[50]。首先二维离子导体内的限域空间, 提供了物理尺寸的选择性。当限域空间表面带电时, 通道壁表面会与离子间产生静电相互作用, 静电排斥与通道壁相同电荷的离子, 并吸引与之相反电荷的离子, 从而通道中富集大量的反离子溶液, 实现高离子选择性^[51]。例如, Zhang 等^[52]开发了一种全晶态亚胺结构的二维聚合物膜, 具有高达 0.98 的 Na^+ 选择性系数和 0.93 的 K^+ 选择性系数, 此外还发现二维纳米限域下传输带来的极高离子通量, 实现

了高选择性和渗透性的双重优势(图 4c)。

1.1.4 高离子通量 由于静电相互作用, 与通道壁相反电荷的离子为二维纳米通道内主要电荷载流子, 因此这种单极的离子传输可以实现高离子通量, 从而增强离子电导率。例如, Shao 等^[53]发现, 在高浓度下, 蛭石(VMT)纳米通道内的质子电导率与电解质浓度成正比。然而, 当盐浓度降至大约 0.1 mol/L 时, 会发生二维离子导体内的质子电导率高于体相溶液电导率的特征, 并随着浓度进一步降低, 逐渐出现质子电导率的平台, 此时对应的质子电导率高出体相溶液几个数量级(图 4d)。此外, 在 Debye 长度范围下的限域空间内, Li^+ 可以在正交 Nb_2O_5 介孔纳米晶体薄膜超快插层和传输, 这一过程中的离子具有最低势能, 从而实现了快速的充放电行为^[54]。

1.1.5 埃米尺度下的离子传输特性 在埃米尺度的二维限域空间内, 空间局域化现象更为显著, 离子扩散速率也得到了提高^[55]。此时空间尺寸与溶剂化离子相当, 离子水合壳层的水分子会与体相水交换产生溶剂化重组, 从而降低离子在溶液中的阻力并提高迁移率^[56–57]。当离子间距离减小到 Bjerrum 长度(具有介电常数的介质中 2 个电荷之间距离, 其中 Coulombic 能等于热能), 氢键和 van der Waals 力将占据主导, 重组的溶剂化壳变得更薄, 引发与溶剂相关的超快离子传导现象^[58–59], 然而此时通道会存在离子传输能量屏障, 可以通过外力来克服。Zhang 等^[60]和 Fumagalli 等^[61]利用单层 GO 制备了通道尺寸约为 3 Å 的原子级离子晶体管, 由于通道尺寸小于碱金属离子的水合直径, 因此会产生能量屏障, 阻碍离子进入通道。通过调节栅极电压, 改变通道壁的电荷密度, 从而调整能量势垒, 进而实现超快的离子传输, 其速率比水溶液中的水扩散速度高出 2 个数量级。

1.2 二维限域下的离子输运调控策略

二维离子导体拥有埃米/纳米级层间距, 同时具有丰富可调的表面化学, 为各种应用奠定了基础。为优化二维限域空间内离子传输效率, 可通过通道的几何形状尺寸设计及表面化学修饰来实现。此外, 二维限域空间内的离子行为还受到外部因素的影响。

1.2.1 内部层间尺寸的调控 通过自上而下的组装和自下而上的合成策略, 已有众多方法来调控制备过程中的二维限域空间几何构型, 特别是层间距(图 5a)。自上而下的组装过程中, 不同二维纳米片的相互作用力显著影响层间距, 从而影响离子的传输。例如 GO 膜干燥后的层间距为 8.2 Å, 而二维 MoS₂ 纳米片之间具有更强的 van der Waals 吸引力, 干燥后层间距则为 6.2 Å^[62–63]。自上而下的组装过程常包含真空抽滤、旋涂、刮涂等方法, 其中常见的真空抽滤可通过改变分散体浓度、纳米片悬浮液沉积速度和施加压力等影响层间距的变化^[49]。组装后的多层膜通常在水性介质中会发生溶胀, 通过将膜浸入不同的盐溶液中, 可以实现层间距在 11.4 Å 到 13.6 Å 的埃级精度变化, Abraham 等^[64]通过物理限域法制备的 GO 膜, 在高湿度和水中的溶胀得到有效控制, 实现了层间距的精确调节(图 5b)。此外, 还可以通过离子插层法进行调控, Chen 等^[65]通过使用水合阳离子(K⁺、Na⁺、Ca²⁺)与 GO 纳米片上的芳香环和氧化基团相互作用实现层间距的埃米级调控(图

5c)。针对自下而上的二维离子导体合成, 研究者们通过筛选前驱体并调控其自组装及化学反应过程, 主要采用液–液界面合成法、表面活性剂单分子层辅助界面合成法和超扩散辅助界面合成法。通过调控反应物和表面活性剂浓度, 以及使用三相界面替代传统两相系统等方法, 形成厚度易调控的二维共价或非共价网络^[5]。例如 Wu 等^[66]利用多巴胺自聚合, 在 COF 二维层间形成多巴胺纳米颗粒, 将层间通道从 0.33 nm 扩大到 0.45 nm。

1.2.2 内部表面化学的调控 二维限域通道的表面化学环境易于进行改性(图 5d), 体相溶液环境为可溶液加工的二维纳米材料提供充足的空间, 通过共价化学反应或非共价物理吸附将所需的官能团或聚合物用于修饰表面, 进而通过各种相互作用(氢键、化学键和静电相互作用)影响限域通道中的离子传输^[67]。通过调整二维孔壁的表面缺陷数量可以有效调节表面电荷来影响离子传输性能^[68]。例如, 调控二维纳米片的大小影响表面缺陷和官能团的数量与分布, Hirunpinyopas 等^[69]研究发现通过减小石墨烯片的尺寸, 可以提高边缘位点密度从而增加表面电荷, 进而通过静电相互作用阻碍 Cl[−] 的迁移(图 5e)。Zhang 等^[70]发现, 黑磷膜氧化程度的增强会产生更多带电官能团, 从而显著促进渗透能的转换(图 5f)。此外, 通过同质异价离子取代来设计具有表面电荷的二维材料, 可以避免对带电官能团的依赖, 从而显著提升材料的环境稳定性, Yu 等^[71]报道了一种基于阴阳离子粘土纳米片的离子交换膜, 其表面的永久电荷提供了高稳定性和离子选择性, 在不同 NaCl 浓度梯度下阳离子/阴离子传输数超过 0.9, 且在高盐浓度及宽 pH 范围内保持稳定。

1.2.3 限域空间外部调控 除了上述内部层间尺寸和表面化学的调控外, 二维限域空间内的离子行为还受到外部因素的影响, 包括溶液的 pH 值、离子种类以及外场(图 5g)^[72]。例如, 亚稳态三角形的 1T' 相 MoS₂ 膜, 其离子渗透率呈现 pH 依赖性滞后现象, 并且随着 pH 值的变化呈指数变化。当溶液 pH 值从 1.0 升至 12.1 或反向降低时, 膜在 pH=11.0 和 pH=4.0 处经历渗透性突变, 这一现象归因于表面电荷及可交换表面离子的作用(图 5h)^[73]。Hong 等^[74]发现 GO 膜对单价盐的阳离子展现出高离子选择性, 抑制了阴离子的渗透, 与 EDL 模型预测一致, 然而, 该模型不适用于含多价阳离子的盐, 因为多价阳离子可能过度补偿单价的表面基团, 导致有效表面电荷下降甚至反转(图 5i)。此外, 外部

电压的施加允许实时、无损、原位地调控离子传输, Xue 等^[59]和 Hinds 等^[75]将电场控制的石墨烯纳米通道作为原子级离子晶体管, 实现了快速且高选择性的离子传输。当施加 -1.2 V 的外部电位时, 纳米通道中的离子扩散系数高达约 $2.0 \times 10^{-7}\text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 这一数值是普通水中离子扩散系数的 100 倍(图 5j)。外

场调控策略还包括磁场、光响应、光-电复合场等调控方法^[76-77]。例如 Jiang 等^[78]开发了基于卟啉修饰的 MOF 膜, 该膜通过光电调制作用实现对离子传输精确和稳定的控制, 铂纳米颗粒涂覆形成肖特基势垒光电二极管后, 可在光照下驱动离子从低浓度向高浓度的输运。

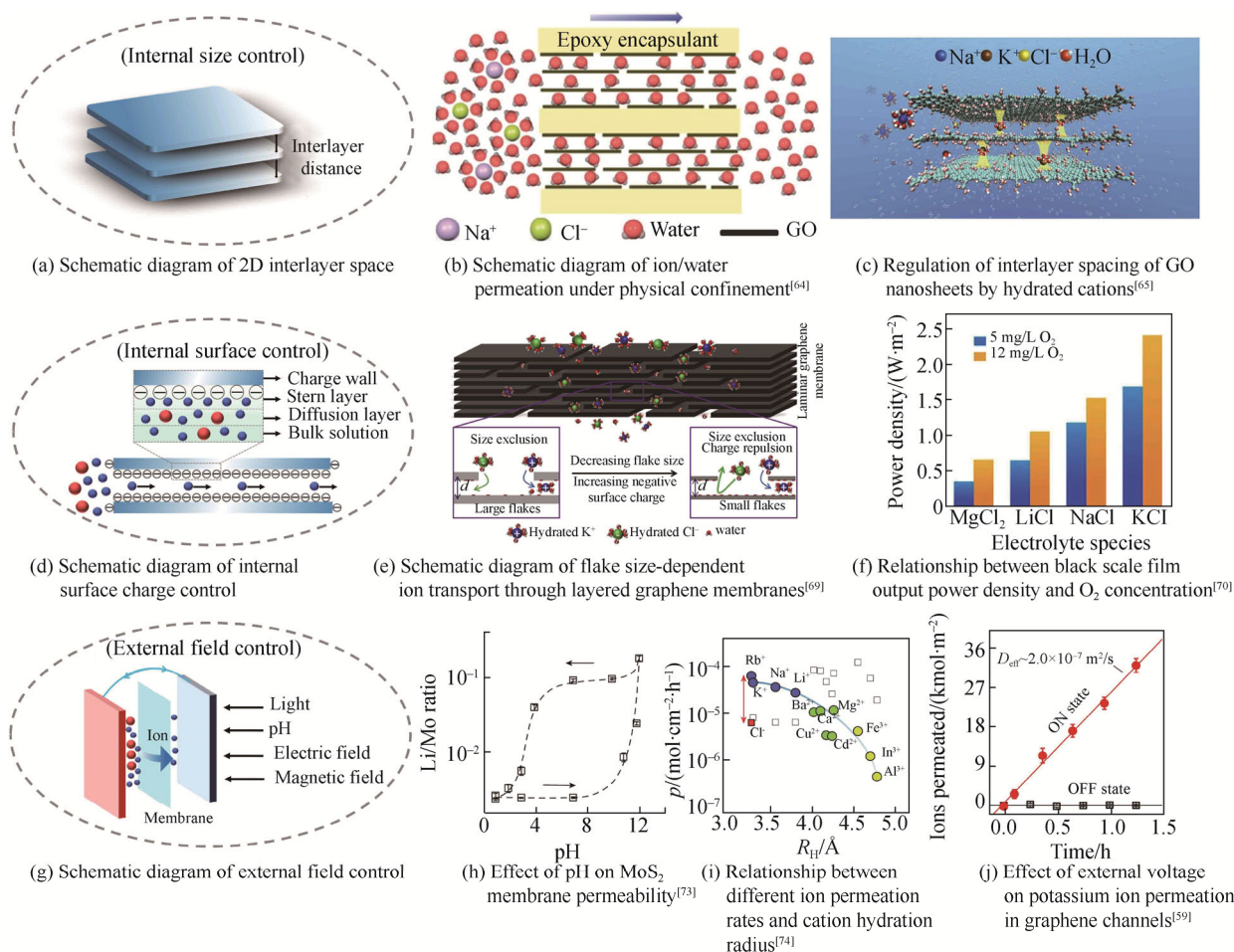


图 5 二维限域空间的离子运输调控(内部层间尺寸、内部表面、外部因素)

Fig. 5 Regulation of ion transport in 2D confined space (internal interlayer size, internal surface, external factors)

2 二维无机离子导体

常见的二维无机离子导体制备材料包括碳材料(石墨烯及其衍生物)^[79]、过渡金属二硫化物(MoS_2)^[80]、氮化物(BN)^[2]、 MXene ^[81-82]等。GO 表面含有众多含氧基团, 赋予 GO 优异的双亲性, 从而在各种溶剂中具有出色的分散性, 常用于制备具有可调节离子传输通道的二维离子导体^[79-80]。单层过渡金属二硫化物通常由 3 个原子层组成, 组装成层状结构材料后层间距约为 $6\sim 7\text{ \AA}$, 以 MoS_2 为例, 通常表现出半导体特性, 可实现光调节的离子传输^[83]。六方氮化硼(h-BN)纳米片具有与石墨烯相似的晶格参数和键合轨道, 被称为

“白色石墨烯”, BN 在宽 pH 范围内表现出化学稳定性并且表面带电, 显示出巨大的离子传输潜力^[2]。 MXene 通常由自上而下的选择性蚀刻前驱体 MAX 来获得, 在合成过程中, 表面产生大量的端基官能团, 使其具有优异的亲水性以及负电荷性质, 可以对溶液中离子产生静电相互作用以调控其行为^[81-82]。

这些经典的无机二维材料可实现大面积、孔道尺寸精确可控和排列整齐的二维离子导体膜的制备。通过破坏块体的层间 $\pi\text{-}\pi$ 、氢键等相互作用力以实现二维纳米片剥离并用于后续膜制备, 或是通过化学气相沉积制备^[84]。除此之外, 一些天然的二维离子导体逐渐被开发和利用, 例如具有层状晶体

结构的 VMT, 在温和水环境下通过离子交换轻松剥离(图 6a), 随后真空辅助抽滤获得的 VMT 膜表现出良好的机械性能(拉伸强度 38 MPa)和柔韧性(断裂应变 2.52%) (图 6b), 表面高负电特性便于实现高阳离子选择性, 从而在渗透发电领域表现出应用潜力(图 6c), 膜厚度仅为 30 nm 时拥有 $5.45 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 的稳定高功率密度^[24]。为满足电化学储能的多样性需求, 适用于高效输运多价离子(Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+}) 的二维离子导体也得到了发展^[19, 85]。传统的二维离子导体因空间效应和通道壁对多价离子的强相互作用力, 在室温下多价离子传导往往展现出相较于单价离子低 1 个数量级的离子电导率, 同时随着温度的降低, 多价离子电导率也会显著衰减^[85–86]。Ren 等^[26]开发了一类新型多功能的超离子导体 $\text{CdPS}_3\text{-Z}$ (Z 为各种阳离子) (图 6d), 与传统二维离子导体不同, 采用碱性离子插入交换法制备的 $\text{CdPS}_3\text{-Li}$ 纳米片含有大量 Cd 空位, 从而显示出高负电荷, 表面电荷密度较常见二维离子导体高 1 到 2 个数量级,

将其再浸入不同盐溶液中可以获得各种阳离子取代的 $\text{CdPS}_3\text{-Z}$ 膜, 这种离子交换过程归因于阳离子与纳米通道表面之间的弱静电相互作用, 与 VMT 材料类似。 $\text{CdPS}_3\text{-Z}$ 的高密度阳离子填充会产生强烈的排斥性 Coulombic 相互作用, 这种相互作用克服来自空位的静电吸引并稳定占据高能位点, 从而促进多个离子的协同迁移, 在二维纳米通道中的阳离子都表现出比体相电解液更高的电导率(图 6e)。在 $-30 \sim 90^\circ\text{C}$ 时表现出对单价以及多价离子相似的超高离子电导率($0.01 \sim 0.8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) (图 6f), 比目前常见的固态离子导体高 1 至 2 个数量级^[26], 为应用于极端温度下传导各种阳离子的超离子导体开辟了一条途径。

此外, 在高温($>80^\circ\text{C}$)或低湿度条件下, 过渡金属磷硫化物膜也能克服包括 Nafion 在内的现有材料质子传输速率受限的问题^[87–88], 通过碱金属离子插层和质子交换制备的 $\text{Cd}_{0.85}\text{PS}_3\text{Li}_{0.15}\text{H}_{0.15}$ 薄膜, 具有高度亲水性(图 6g), 98% 相对湿度下表现 $0.95 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 质子电导率, 在 $30 \sim 90^\circ\text{C}$ (90% 相对湿度) 的质子

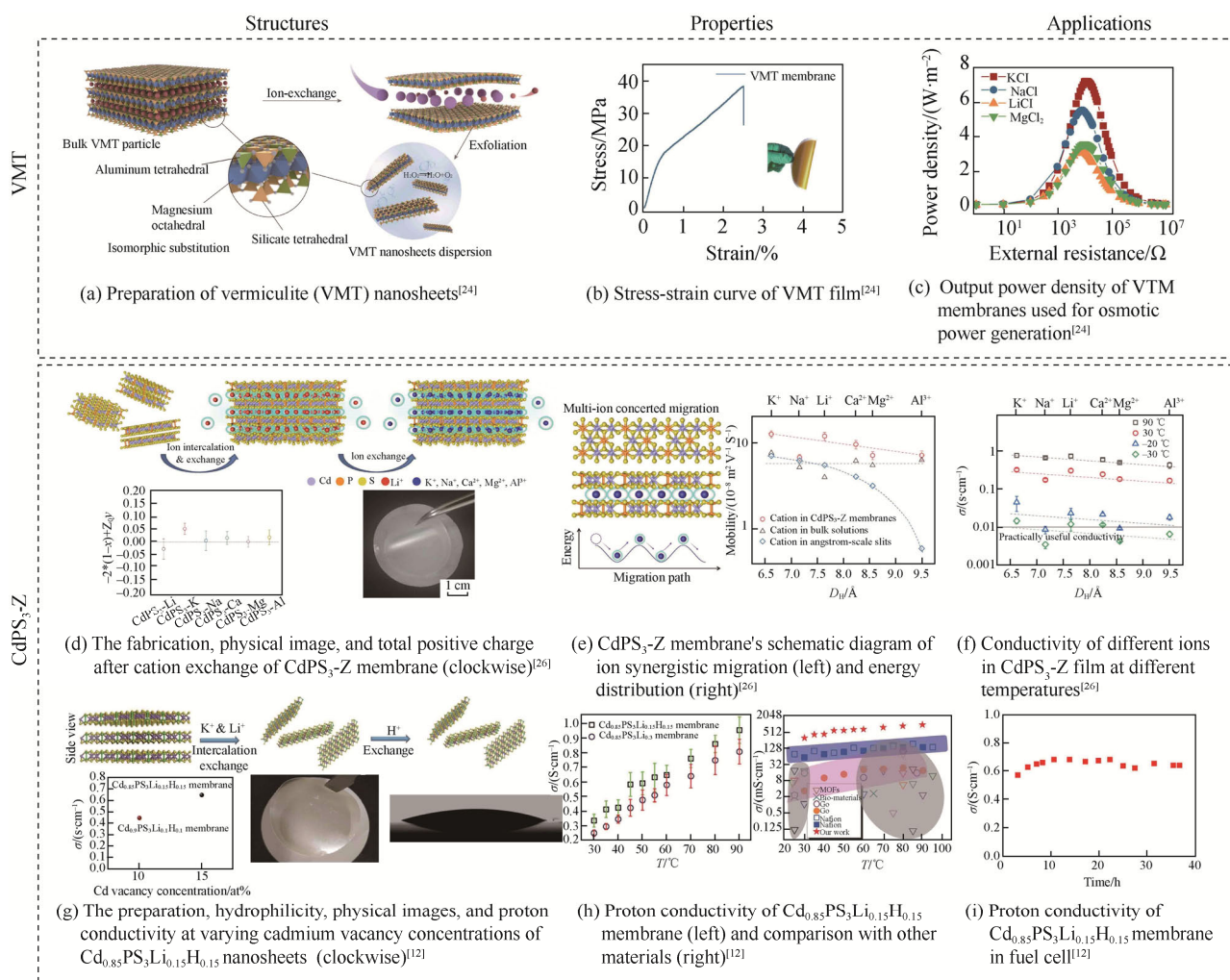


图 6 VMT 及 $\text{CdPS}_3\text{-Z}$ 的结构、特性及应用

Fig. 6 Structures, properties and applications of VMT and $\text{CdPS}_3\text{-Z}$

电导率比聚合物材料高几倍到几个数量级(图 6h), $\text{Cd}_{0.85}\text{PS}_3\text{Li}_{0.15}\text{H}_{0.15}$ 薄膜中大量的 Cd 空位诱导了丰富的质子供体中心, 因此即使在低相对湿度下其二维通道内也能形成有序的网络水, 在高相对湿度下, 会形成连续的双层网络水进一步降低了离子传输阻碍, 使离子电导率迅速增加^[12]。Qian 等^[12]将 $\text{Cd}_{0.85}\text{PS}_3\text{Li}_{0.15}\text{H}_{0.15}$ 薄膜应用于质子交换膜燃料电池中, 经过 36 h 的测试后, 薄膜没有降解并保持了良好的稳定性(图 6i)。

3 二维有机离子导体

与二维无机离子导体不同, 二维有机离子导体常通过有效控制单体的面内生长来制备, 为二维受限空间离子传输提供了可精确调节的研究平台。近年来, 二维共价有机框架材料(COF)、二维氢键有机框架材料(HOF)等有机结晶多孔材料逐渐成为新兴的离子导体^[89-90]。

二维 COF 通过相邻单层间的 $\pi-\pi$ 相互作用堆叠, 同时有机单元通过共价键连接形成具有周期性通道结构的网状框架^[91]。与二维无机材料不同, 二维 COFs 固有的纳米孔(0.5~4.7 nm)堆叠后, 形成的一维和二维通道可直接用于离子传输, 并且存在晶体区和非晶体区域离子输运的差异^[92]。离子在晶体区域的输运主要通过扩散, 而在非晶区, 离子倾向于与充当路易斯酸的分子位点结合^[93], 可以通过有机链段的运动来加速, 这时离子通过跳跃机制沿着定向离子通道和连续离子传导位点迁移。因对孔的精确设计是二维 COFs 在离子导体中应用的关键, 这需选择合适的连接键, 通常由 B—O 和 C=N 键组成, 这会显著影响 COFs 的结晶度^[89]。此外, COFs 表面易调节的 Lewis 酸碱位点(即表面电荷状态), 可以通过包括取代基、金属团簇或杂原子来对 COFs 进行功能化修饰^[94]。COFs 的刚性框架能够在宽温域范围内保持稳定, 这对于宽温域电池的应用至关重要^[95-97]。Hu 等^[28]通过在 COF 聚合物骨架上引入咪唑酸阴离子开发了一种单离子固态电解质 ICOF(图 7a), Li^+ 的转移数高达 0.9, 明显高于液体电解质的 0.2~0.5 和基于 PEO 聚合物电解质的 0.1~0.4(图 7b)。这归因于 ICOF 上弱的 Li^+ -咪唑酯结合相互作用, 从而促进了 Li^+ 在框架中的自由传输。这种咪唑-COFs 在经过简单的 Li 化处理, 室温下准固态电解质的离子电导率可达 $7.20 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 这已经接近液态电解质的水平(图 7c)。此外, 定向二维 COF 膜可以实现高离子通量(图 7d), 通过 pH

调控纳米通道的表面电荷密度, 离子电导率实现在 2 个数量级的范围内主动调节, 从而表现出智能的离子选择性能力(图 7e)^[29]。此外, 二维 COF 表现出的高阳离子选择性还可以有效应用于 Li 资源的提取。通过引入寡醚侧链, 对表面化学精确调控, 实现 Li^+ 与 Mg^{2+} 高达 64 的分离因子^[98], 这种纳流通道内静电调制作用在离子筛分领域具有广泛应用(图 7f)^[29, 99]。

二维 HOF 是通过氢键和其他相互作用(例如 $\pi-\pi$ 堆积和 van der Waals 力)连接的多孔材料。二维 HOFs 同样具有比表面积大、结构多样, 孔道尺寸可调(2.8~31.2 nm)以及表面易修饰等特征, 此外, 由于 HOFs 是通过弱强度和可逆性强的氢键构筑, 具有自愈合等独特性质。HOFs 的制备条件温和, 通常只需通过溶剂自然挥发的重结晶过程, 其在溶剂中良好的溶解度也赋予其优异的溶剂加工性能, 同时结合氢键的柔性和可逆性使得 HOF 材料具有良好的循环利用能力。具备上述特性的氢键自组装形成具有连续氢键网络的二维 HOFs, 含有有序排列孔隙以及大量含氧基团, 有望建立快速连续的离子传输途径并应用于能源领域^[100-102]。Wang 等^[31]通过引入二氨基三唑(DAT)在氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用下自组装了 HOF-DAT(图 7g)。由于其具有高化学稳定性、机械强度和在大多数有机溶剂中溶解性低的特点, 从而构建了基于 HOF-DAT@CNT 正极的 Li-O₂ 电池, 该正极材料能够实现电子传导、 Li^+ 传导和 O₂ 扩散的三相界面(图 7h)。此外, Wang 等还研究了供 Li^+ 传导的 HOF-DAT 基电解质, 该固态电解质主链上丰富的 —NH₂ 基团与双(三氟甲磺酰基)亚胺(TFSI⁻)之间形成动态氢键促进了 Li^+ 的快速解离和传输, 最终应用至 Li 金属固态电池中表现出优异的倍率性能(图 7i)。在 Na⁺ 电池应用中, Guo 等^[32]通过醛修饰设计了含有负电位并具有层状多孔结构的氢键有机框架(HOFs-8)有机电极(图 7j), 球磨后的 HOFs-8 纳米片厚度仅 2~5 nm 之间(图 7k), 这种结构促进了电解质的渗透以及离子传输。得益于其灵活的氢键和独特的结构对称性, HOFs-8 电极实现了活性位点的高效利用以及 Na⁺ 和电子的快速传输, 从而展现出了高倍率循环稳定性(图 7l)。近年来, 另一种通过非共价键形成的多孔有机框架(π OF)也逐渐引起关注, 其由非共价 $\pi-\pi$ 堆积形成, 具有优异的热稳定性和高可回收性, 并表现出自修复特性, 通过溶剂蒸气退火后处理可以恢复母体孔隙率, 其二维平面 π 网络之间的层间通道也有望作为离子传输的优异空间^[14]。

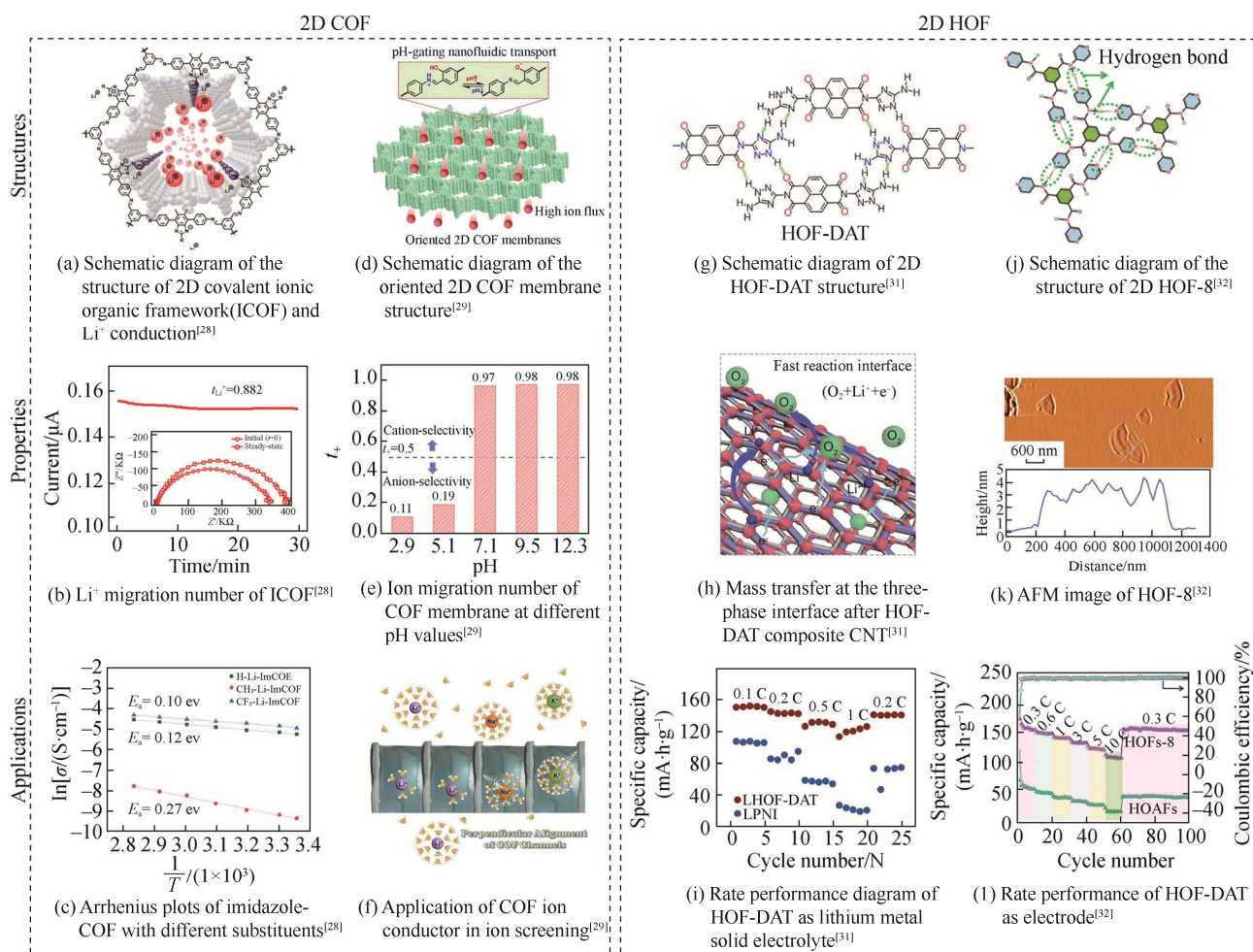


图7 2D COF 及 2D HOF 的结构、特性及应用

Fig. 7 Structures, properties and applications of 2D COF and 2D HOF

4 二维有机-无机杂化离子导体

结合无机离子导体的高稳定性和有机离子导体易加工性等优势于一体的二维有机-无机杂化离子导体在过去十年广泛应用于储能、传感器、渗透能发电等众多领域^[103–104]。这类材料以 MOF 为代表，由无机金属中心和有机配体通过配位键形成，二维 MOF 的六边形二维晶格类似于石墨和其他通过 van der Waals 力堆叠的二维材料，具有层状结构的同时在二维空间具有连通性，保留了 MOF 特有的高度有序周期性孔隙率以及纳米级孔隙，从而缩短了离子转移路径并增强了离子电导率^[105]。例如，镍基金属有机框架(Ni-MOF)因过渡金属的掺杂，通过配体中共轭和离域 π 键，过渡金属离子周围产生多个电化学活性中心，再结合 MOF 本身的高孔隙率有利于减小纳米孔道空间位阻，提供了快速的离子传输途径，在此基础上，Lu 等^[35]采用原位生长策略，将羧基碳纳米管(C-CNTs)嵌入超薄二维镍基 MOF 纳

米片中，高分辨透射显微镜照片显示，形成了二维连通的纳米片结构(图 8a)，这种结构有效调节了 MOF 纳米片的厚度和比表面积，从而提供了丰富的离子传输空间及电化学活性位点(图 8b)，制备的 Ni-MOF/C-CNTs 纳米片在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 下展现了 $680 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量，并且具有出色的容量保持率，显示出在超级电容器中的应用潜力(图 8c)^[35]。

虽然 MOF 基材料在电化学领域中应用广泛，但仍存在一系列固有问题，例如密度低、导电性差、机械强度差以及耐湿性差等限制了其在储能中的应用^[106–107]。为应对这些挑战，Xiao 等^[39–40]利用氢键通过“自下而上”策略，开发了一种新型的二维超分子有机-无机杂化材料 TALP，不同于 MOF 合成中的零维单体离子/配体的共组装，TALP 由零维钨酸盐分子和一维聚苯胺分子通过超分子相互作用构建，其 TEM 和 XRD 结果展现出典型的层状材料的结构特性(图 8d)，将 TALP 颗粒压实后的密度高达 $1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。此外，由于钨酸盐的掺杂作用，使聚苯

胺的 π 电子离域, 从而展现出具有高于石墨烯纳米带的电子电导率($605 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$), 有利于其作为电极材料的应用。其实用性还体现在 TALP 薄膜的良好亲和性, 无需特殊表面处理就能够稳定在多种衬底上生长^[40]。随后利用其本征二维离子通道和内生纳流离子输运, 在超级电容器中探讨了其离子传导和电荷存储性质。TALP 作为超级电容器电极表现出赝电容插层的行为, 其离子插层动力学被确定为与表面控制的纳流传输离子电导率处于同一数量级, 其二维层间距较大, 几乎是水合离子尺寸($3.29 \sim 4.28 \text{ \AA}$)的 $2.5 \sim 3.5$ 倍, 减少了 TALP 在重复的插入/脱嵌循环中可能遭受的晶格膨胀。与此同时, 尽管离子尺寸不同, 但水合 K^+ 和 SO_4^{2-} 在 TALP 结构中表现出相近的离子扩散能力, 表明 TALP 可同时用于阴离子和阳离子传导通道。此外, 由于在液态电解质中具有高电容的多孔电极通常在凝胶电解质中

表现不佳^[108-109], 而 TALP 可以拓展到准固态超级电容器中应对这一问题。受益于本征水合纳米通道中离子的快速传输, 采用二维纳流材料 TALP 无孔隙电极(孔隙率仅为 5.56%), 这种具有纳流通道连续性的结构可同时适用于准固态和液体电解质, 通过 Nyquist 图的低频部分发现这种材料在液体和准固态电解质中的斜率几乎相同(图 8e)^[116], 表明离子电导率不受电解质类型的影响。得益于内部形成的接近 2 倍 Debye 长度的限域水合离子通道, TALP 电极的二维孔道中出现了电荷聚集现象, 其在固态超级电容器中展现了超高的体积电容($322 \sim 330 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$), 远超典型的多孔电极($21.7 \sim 230.0 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$) (图 8f)^[110]。此外, TALP 基材料利用纳米限域下的超冷水, 在零下温度也能实现快速的固态离子传导。重水(D_2O)浸泡的水合层状聚苯胺(h-LPANi)的 ^2H NMR 谱在 $-15 \sim 40^\circ\text{C}$ 显示出相似的谱线峰强(图 8e), 表明 TALP 的纳米限域结构可以

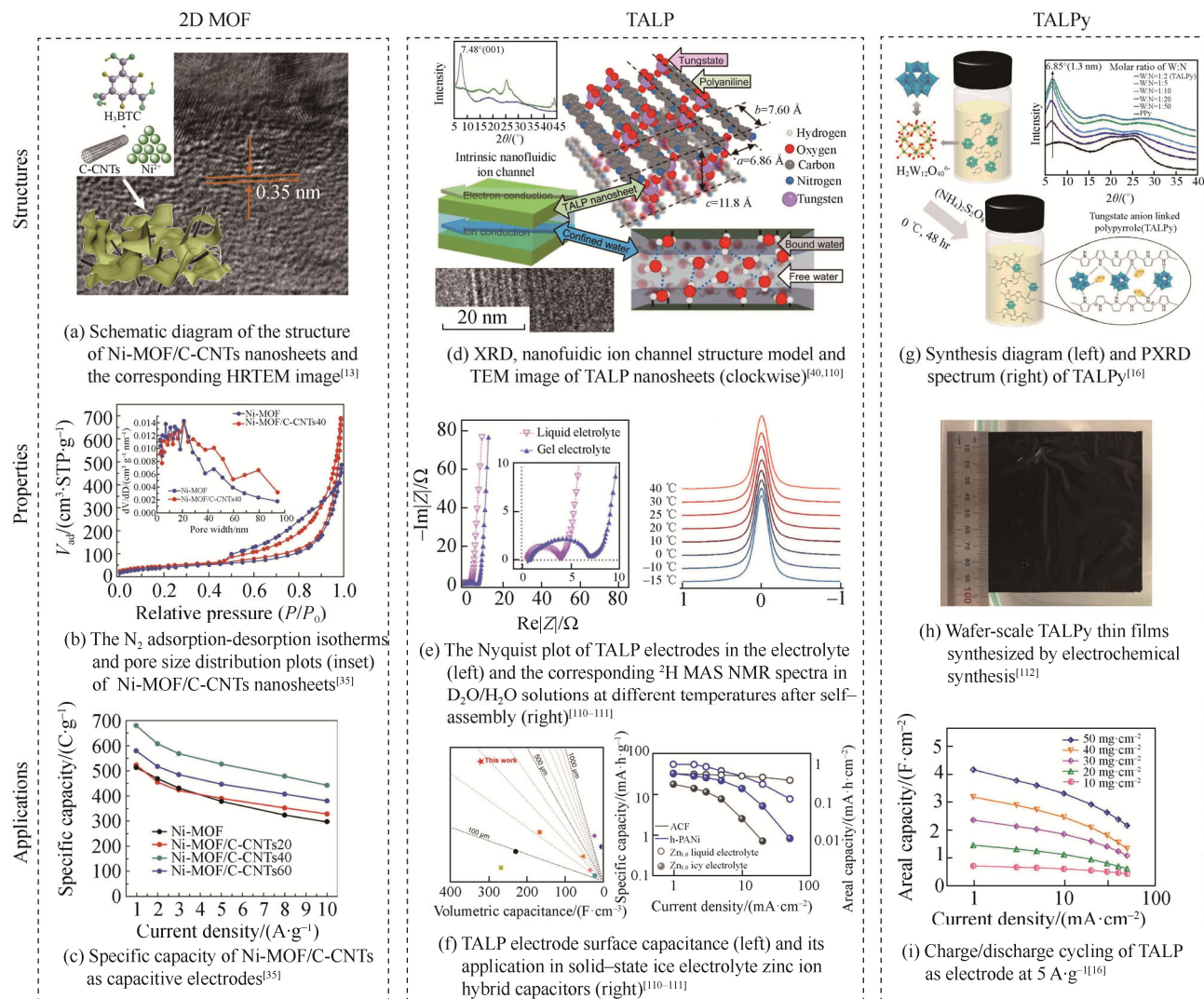


图 8 2D MOF、TALP 及 TALPy 的结构、特性及应用

Fig. 8 Structures, properties and applications of 2D MOF, TALP and TALPy

保持层间水在低温下不被冻结。将其作为阴极活性材料并在低温下使用冰电解质组装成固态 Zn^{2+} 电容器测试, 恒电流充放电曲线表明基于 h-LPANi 的比容量 ($31.7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) 明显优于活性炭纤维电极 ($17.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) (图 8f)^[111]。从 TALP 材料发展而来的另一种新的姊妹材料 TALPy(聚吡咯-钨酸盐), 在超级电容器中也拥有类似的应用潜力(图 8g)。TALPy 可通过电化学沉积法在晶圆级尺度上制备(图 8h), 通过离

子插层以及聚吡咯主链的氧化态变化来实现赝电容存储^[112], 在高达 $50 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的超高质量负载下可以实现 $4.12 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 面电容(图 8i)^[116]。

此外, 具有本征性二维纳流离子通道的 TALP 还表现出双亲性、高致密性和自修复性质, 使其在双离子电池、 Li^+ 电池等众多电池技术领域展现出了巨大的应用潜力。双亲性使其与各种电化学环境具有良好的相容性(图 9a)^[113], 通过溶剂交换方法可以

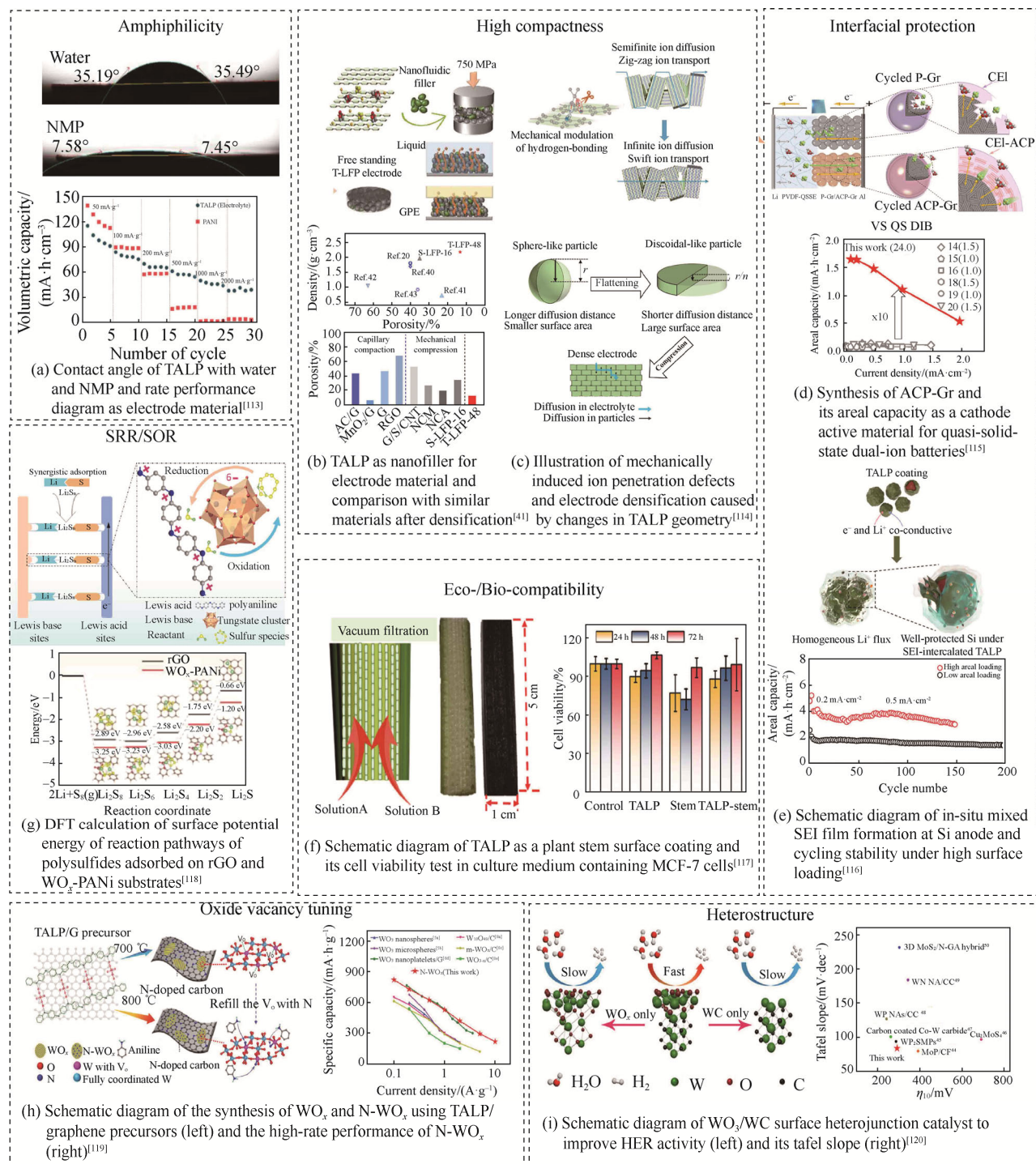


图9 TALP 在各类能源存储和转换装置中的应用

Fig. 9 Application of TALP in various energy storage and conversion devices

将其二维层间溶剂进行替换,特别是填充有机溶剂,从而形成适配高电压电池体系的二维离子扩散通道,实现阳离子和阴离子的输运。因此, TALP 电极可以在双离子电池的高倍率充放电中表现出高体积容量。TALP 的二维纳流离子通道使其可以作为导离子填料,为固态 Li^+ 电池正极提供了快速的离子通道,高致密性使其在作为纳流正极填料时不损失电极密度和体积能量密度,其孔隙率(13%)远低于许多同类电极,因而使用 TALP 纳流填料的准固态电池可以展现出优异的体积容量(图 9b)^[41]。此外,结合 TALP 中氢键的自修复性质,通过温和的机械研磨可以有效地选择性解离氢键,在 TALP 纳米片上产生供面内离子穿透的缺陷。该 TALP 可以进一步致密化,以缩短离子扩散路径,从而显著提高离子的扩散速率(图 9c)^[114]。表面涂层被认为是稳定阴极-电解质界面和保护石墨正极有效的解决方案,将 TALP 层涂覆到石墨上可以有效提高石墨正极的循环稳定性。在充电时,被限域在 TALP 层间的液态电解液会被氧化形成 CEI-ACP 层,从而有效阻止溶剂共插到石墨中并保持较高阴离子电导率。所获得的改性石墨(ACP-Gr)具有高达 $1.78 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的面容量(图 9d)^[115]。该涂层还可用于缓解 Si 纳米颗粒负极的体积膨胀问题,使其在高面容量($\approx 3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2}$)下表现出优异的循环稳定性(图 9e)^[116]。

TALP 还具有良好的生物兼容性,与 MCF-7 细胞共培养 72 h 后,细胞存活率超过 98%,这一特性使其成为植物茎表面复合高电化学活性材料的理想选择(图 9f)。基于此,制备出具有高电活性和良好细胞相容性的超级电容器电极,其电容高达 2.35 F ^[117]。TALP 还具有路易斯酸碱活性位点,可作为 Li-S 电池中的双向催化剂,显著降低多硫化 Li 的氧化和还原转化能垒,大大减轻了穿梭效应(图 9g)^[118]。此外,碳化 TALP 还可以产生含有大量氧空位的 C 和 WO_3 复合材料,其进一步通过 N 原子掺杂调节 O 空位,可以提供额外的储 Li 位点用于转化反应,并改善 Li^+ 储存的电化学活性,将该 C 和 WO_3 复合材料应用于 Li^+ 电池电极材料中,其高倍率性能显著优于一些以往报道的 WO_3 基负极材料(图 9h)^[119]。TALP 还可以用于制备 WO_3/WC 异质结构催化剂,在酸性和中性溶液中都表现出良好的析氢反应(HER)性能,优于之前报道的非贵金属催化剂(图 9i)^[120]。

5 总结与展望

在二维离子导体领域,离子输运机制及其应用

的研究已取得显著进展,尤其在能源存储与转换、催化以及离子筛分等领域展现出巨大潜力。这种进展不仅源于二维离子导体材料种类的多样性和易于修饰的特性,还归功于限域条件下的优异离子传输性能。本文首先深入剖析了限域空间内离子输运的微观机理,探讨了通过本征和外源 2 种途径,设计和调控材料结构以实现高效离子传输的策略。此外,通过对现有二维离子导体材料的分类,系统阐述了它们在各领域的应用。表 1 总结了二维离子导体通道尺寸和 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 电导率。其中基于纳米限域通道的氧化石墨烯具有较高的 Li^+ 电导率,比传统的液态或固态 Li^+ 电解质高出数个数量级,展现了纳流效应的独特优势,为未来二维离子导体材料的筛选和优化提供了参考依据^[29, 31, 36, 66, 121–133]。

虽然目前从理论上大量探讨了二维限域通道中的离子输运,但在实际材料中通道的结构和离子传输行为仍较为复杂,例如离子在平行和垂直二维通道上传输的差异,这种平行和垂直结合的之字形离子传输方式会导致传输电阻的大幅增加,阻碍了离子在层间的超快传输,通过创建垂直表面排列的二维纳米通道特定结构,可减小以往曲折的离子传输方式^[134]。例如通过利用钴掺杂 TiO_2 和 h-BN 等二维材料的各向异性,这些二维纳米片能够有序地旋转至与磁通量方向平行,进而实现液晶自组装,最终形成的垂直通道能够显著加快离子传输^[135–136]。然而,二维晶体材料中晶界处的结构缺陷,使其难以实现高度有序的离子导体定向生长。此外,二维通道表面原子和离子间的相互作用,以及离子传输机制与结构间的构效关系尚未完全明晰。受目前的计算建模方法限制,模拟结果与实验结果之间仍然存在差距。因此,亟需开发与实验条件相匹配的精确物理模型、先进的表征方法以及更精准的理论计算,以深入探究二维限域空间中的离子传输行为。例如结合电化学石英微晶天平原位表征技术,通过检测电池充放电过程中电子转移和电极质量变化,获取离子和电子传输的详细信息,再结合其它原位表征工具或第一性原理算法,有效阐明二维离子导体中的离子传输过程与机制^[137]。

从源头探寻新的二维材料体系或有序层状晶体仍然是极其重要的工作,这将有利于新型二维离子导体的开发。例如二维有机离子导体 HOF 含有动态氢键网络,其中特定的官能团可以作为离子跳跃传输的位点,从而显著降低离子传输的活化能,提高离子传输速率^[31]。另外,通过对传统二维离子导体

新颖的通道结构设计可以实现离子输运性能的提升,例如 Zou 等^[138]通过纳米限域牺牲模板策略,设计了图灵型纳米通道结构。目前常见的二维离子导体大多带有负电荷表面从而促进阳离子输运,然而在实际应用中,双离子电池,卤素阴离子电池等需要有正电荷表面并有效传导阴离子,例如在通道表面锚定吡啶鎓阳离子,最终形成的分子骨架还可以作为有效的电子受体,促进氧化还原反应的进程^[139]。利用二

维离子导体的高离子电导率还可能进一步推动固态电池的发展,但还需进一步考虑二维离子导体和电极界面的稳定性与相容性问题,例如,构建离子导体和电子绝缘体的界面层,并控制在有限的厚度范围内,以确保固态电解质在宽温域下对离子的稳定传导。最后,应从化学工艺上改进,实现二维离子导体的大规模制备,从而推动其在新型储能体系中的应用,包括无负极电池、固态电池等。

表 1 二维离子导体通道尺寸和 H⁺、Li⁺、Na⁺电导率
Table 1 Channel size and ionic (H⁺, Li⁺, Na⁺) conductivity of 2D ion conductors

Materials	Typical channel size/Å	Li ⁺ conductivity/(mS·cm ⁻¹)	Na ⁺ conductivity/(mS·cm ⁻¹)	H ⁺ conductivity/(mS·cm ⁻¹)	Reference
GO	>7.8	173.8	1.36×10 ⁻¹	10 ⁻³	[88, 121–122]
VMT	≈15.3	7×10 ⁻³	1.75	4×10 ⁻¹	[124–126]
COF	3.3–4.5	7.2×10 ⁻²	2.68×10 ⁻³	1.98×10 ⁻²	[29, 66, 127–128]
HOF	≈4.1	2.2×10 ⁻³		1.2×10 ⁻¹	[31, 129, 140]
MOF	7.3–8.2	7.3×10 ⁻¹	2.1×10 ⁻⁴	1.7×10 ⁻⁵	[36, 131–133]

参考文献:

[1] ROBIN P, KAVOKINE N, BOCQUET L. Modeling of emergent memory and voltage spiking in ionic transport through angstrom-scale slits[J]. *Science*, 2021, 373(6555): 687–691.

[2] QIN S, LIU D, WANG G, et al. High and stable ionic conductivity in 2D nanofluidic ion channels between boron nitride layers[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(18): 6314–6320.

[3] SHEN J, LIU G P, HAN Y, et al. Artificial channels for confined mass transport at the sub-nanometre scale[J]. *Nat Rev Mater*, 2021, 6: 294–312.

[4] MUDD G W, MOLAS M R, CHEN X, et al. The direct-to-indirect band gap crossover in two-dimensional van der Waals Indium Selenide crystals[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 39619.

[5] LEI D D, ZHANG Z, JIANG L. Bioinspired 2D nanofluidic membranes for energy applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2024, 53(5): 2300–2325.

[6] MOGG L, HAO G P, ZHANG S, et al. Atomically thin micas as proton-conducting membranes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2019, 14(10): 962–966.

[7] WAHAB O J, DAVIDDI E, XIN B, et al. Proton transport through nanoscale corrugations in two-dimensional crystals[J]. *Nature*, 2023, 620(7975): 782–786.

[8] LV R X, KOU W J, GUO S Y, et al. Preparing two-dimensional ordered Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ crystal in interlayer channel of thin laminar inorganic solid-state electrolyte towards ultrafast Li⁺ transfer[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(7): e202114220.

[9] YANG J L, ZHANG Y, GE Y Z, et al. Interlayer engineering of layered materials for efficient ion separation and storage[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(18): e2311141.

[10] LAN X X, LUO N, LI Z, et al. Status and prospect of two-dimensional materials in electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(13): 9285–9310.

[11] JUN K, CHEN Y, WEI G, et al. Diffusion mechanisms of fast lithium-ion conductors[J]. *Nat Rev Mater*, 2024, 9: 887–905.

[12] QIAN X T, CHEN L, YIN L C, et al. CdPS₃ nanosheets-based membrane with high proton conductivity enabled by Cd vacancies[J]. *Science*, 2020, 370(6516): 596–600.

[13] ZHANG H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(10): 9451–9469.

[14] MENG D, YANG J L, XIAO C Y, et al. Noncovalent π -stacked robust topological organic framework[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117(34): 20397–20403.

[15] YU M Y, LIU H B, XIAO K F, et al. Redox-mediated proton transport of two-dimensional polyaniline-based nanochannels for fast capacitive performance[J]. *Battery Energy*, 2022, 1(1): 20210004.

[16] LIU H B, XIAO K F, YU M Y, et al. Hydrogen-bonded quasi-layered polypyrrole-tungstate complex with exceptional electrochemical capacitance over 25000 cycles[J]. *Compos Part B Eng*, 2022, 238: 109910.

[17] KOLTONOW A R, HUANG J X. Two-dimensional nanofluidics[J]. *Science*, 2016, 351(6280): 1395–1396.

[18] GUO S Y, SU Y F, YAN K, et al. Robust and adhesive laminar solid electrolyte with homogenous and fast Li-ion conduction for high-performance all-solid-state lithium metal battery[J]. *Adv Sci*, 2024, 11(30): e2404307.

[19] ZHAO Q, STALIN S, ZHAO C Z, et al. Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 229–252.

[20] WANG P F, TAO W X, ZHOU T H, et al. Nanoarchitectonics in advanced membranes for enhanced osmotic energy harvesting[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(35): e2404418.

[21] HAO Y W, PANG S, ZHANG X Q, et al. Quantum-confined superfluid reactions[J]. *Chem Sci*, 2020, 11(37): 10035–10046.

[22] LI G X. Regulating mass transport behavior for high-performance lithium metal batteries and fast-charging lithium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(7): 2002891.

[23] ZHANG J R, LIU W C, DAI J Q, et al. Nanoionics from biological to artificial systems: An alternative beyond nanoelectronics[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(23): e2200534.

[24] WANG J, CUI Z, LI S Z, et al. Unlocking osmotic energy harvesting

- potential in challenging real-world hypersaline environments through vermiculite-based hetero-nanochannels[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 608.
- [25] TANG W J, TANG S, ZHANG C J, et al. Simultaneously enhancing the thermal stability, mechanical modulus, and electrochemical performance of solid polymer electrolytes by incorporating 2D sheets[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(24): 1800866.
- [26] YU X, REN W C. 2D CdPS₃-based versatile superionic conductors[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 3998.
- [27] ZHANG M, HUANG C H, ZHAI Z F, et al. Nanofluidic ion regulation membranes based on two-dimensional vacancy-containing CdPS₃ membrane[J]. *J Mater Chem A*, 2024, 12(6): 3331–3339.
- [28] HU Y M, DUNLAP N, WAN S, et al. Crystalline lithium imidazolate covalent organic frameworks with high Li-ion conductivity[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(18): 7518–7525.
- [29] CAO L, LIU X W, SHINDE D B, et al. Oriented two-dimensional covalent organic framework membranes with high ion flux and smart gating nanofluidic transport[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(6): e202113141.
- [30] WANG J F, ZHANG X M, SHEN R C, et al. Staggered-stacking two-dimensional covalent organic framework membranes for molecular and ionic sieving[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(51): 34698–34707.
- [31] WANG Y, SONG L N, WANG X X, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks-based electrolytes with controllable hydrogen bonding networks for solid-state lithium batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(41): e202401910.
- [32] GUO C F, GAO Y, LI S Q, et al. Chemical-stabilized aldehyde-tuned hydrogen-bonded organic frameworks for long-cycle and high-rate sodium-ion organic batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(21): 2314851.
- [33] WANG H J, ZHANG Y, WANG J, et al. *In situ* synthesized HOF ion rectification membrane with ultrahigh permselectivity for nanofluidic osmotic energy harvesting[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(2): 2412477.
- [34] LIU X, YE Y X, HE X, et al. Orthogonal postsynthetic copolymerization of hydrogen-bonded organic frameworks into a PolyHOF membrane[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(12): e202400195.
- [35] RAN F T, XU X Q, PAN D, et al. Ultrathin 2D metal-organic framework nanosheets *in situ* interpenetrated by functional CNTs for hybrid energy storage device[J]. *Nanomicro Lett*, 2020, 12(1): 46.
- [36] LIU Y X, WANG S Q, CHEN W C, et al. 5.1 μm ion-regulated rigid quasi-solid electrolyte constructed by bridging fast Li-ion transfer channels for lithium metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(28): e2401837.
- [37] LIANG R R, FU Y B, HAN Z S, et al. A robust pyrazolate metal-organic framework for integrated perfluorooctanoic acid concentration and degradation[J]. *Nat Water*, 2024, 2: 1218–1225.
- [38] WANG S Y, PIRZADA T, XIE W Y, et al. Creating hierarchically porous banana paper-metal organic framework (MOF) composites with multifunctionality[J]. *Appl Mater Today*, 2022, 28: 101517.
- [39] XIAO K F, PAN J, LIANG K, et al. Layered conductive polymer-inorganic anion network for high-performance ultra-loading capacitive electrodes[J]. *Energy Storage Mater*, 2018, 14: 90–99.
- [40] XIAO K F, JIANG D L, AMAL R, et al. A 2D conductive organic-inorganic hybrid with extraordinary volumetric capacitance at minimal swelling[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(26): e1800400.
- [41] LIANG J X, XIAO K F, FANG R P, et al. High volumetric capacity nanoparticle electrodes enabled by nanofluidic fillers[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 43: 202–211.
- [42] ZHOU Y M, XIONG T Y, LU J H, et al. Highly-efficient ion gating through self-assembled two-dimensional photothermal metal-organic framework membrane[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(21): e202302997.
- [43] WANG Y Q, ZHANG H C, KANG Y, et al. Voltage-gated ion transport in two-dimensional sub-1 nm nanofluidic channels[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(10): 11793–11799.
- [44] BUCHSBAUM S F, NGUYEN G, HOWORKA S, et al. DNA-modified polymer pores allow pH- and voltage-gated control of channel flux[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(28): 9902–9905.
- [45] WEN L P, LIU Q, MA J, et al. Malachite green derivative-functionalized single nanochannel: Light-and-pH dual-driven ionic gating[J]. *Adv Mater*, 2012, 24(46): 6193–6198.
- [46] HAO J R, WU R, ZHOU J L, et al. Regulation of bioinspired ion diodes: From fundamental study to blue energy harvesting[J]. *Nano Today*, 2022, 46: 101593.
- [47] ZHANG X P, JIA M J, WANG L L, et al. Rectified ion transport through 2D nanofluidic heterojunctions[J]. *Phys Status Solidi RRL*, 2019, 13(7): 1900129.
- [48] SU S H, ZHANG Y F, PENG S Y, et al. Multifunctional graphene heterogeneous nanochannel with voltage-tunable ion selectivity[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 4894.
- [49] WANG J, ZHOU H J, LI S Z, et al. Selective ion transport in two-dimensional lamellar nanochannel membranes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(19): e202218321.
- [50] RAZMJOU A, ASADNIA M, HOSSEINI E, et al. Design principles of ion selective nanostructured membranes for the extraction of lithium ions[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 5793.
- [51] XIAO K, JIANG L, ANTONIETTI M. Ion transport in nanofluidic devices for energy harvesting[J]. *Joule*, 2019, 3(10): 2364–2380.
- [52] ZHANG Z, BHURIYAL P, SAHABUDEEN H, et al. Cation-selective two-dimensional polyimine membranes for high-performance osmotic energy conversion[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 3935.
- [53] SHAO J J, RAIDONGIA K, KOLTONOW A R, et al. Self-assembled two-dimensional nanofluidic proton channels with high thermal stability[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 7602.
- [54] AUGUSTYN V, COME J, LOWE M A, et al. High-rate electrochemical energy storage through Li⁺ intercalation pseudocapacitance[J]. *Nat Mater*, 2013, 12(6): 518–522.
- [55] MENG C C, DING B F, ZHANG S Z, et al. Angstrom-confined catalytic water purification within Co-TiO_x laminar membrane nanochannels[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 4010.
- [56] LEE A A, KONDRAT S, VELLA D, et al. Dynamics of ion transport in ionic liquids[J]. *Phys Rev Lett*, 2015, 115(10): 106101.
- [57] LISY J M. Spectroscopy and structure of solvated alkali-metal ions[J]. *Int Rev Phys Chem*, 1997, 16(3): 267–289.
- [58] LEE A A, PEREZ-MARTINEZ C S, SMITH A M, et al. Scaling analysis of the screening length in concentrated electrolytes[J]. *Phys Rev Lett*, 2017, 119(2): 026002.
- [59] XUE Y H, XIA Y, YANG S, et al. Atomic-scale ion transistor with ultrahigh diffusivity[J]. *Science*, 2021, 372(6541): 501–503.
- [60] ZHANG H C, LI X Y, HOU J, et al. Angstrom-scale ion channels towards single-ion selectivity[J]. *Chem Soc Rev*, 2022, 51(6): 2224–2254.

- [61] FUMAGALLI L, ESFANDIAR A, FABREGAS R, et al. Anomalous low dielectric constant of confined water[J]. *Science*, 2018, 360(6395): 1339–1342.
- [62] RIES L, PETIT E, MICHEL T, et al. Enhanced sieving from exfoliated MoS₂ membranes via covalent functionalization[J]. *Nat Mater*, 2019, 18(10): 1112–1117.
- [63] NIE L N, GOH K, WANG Y, et al. Realizing small-flake graphene oxide membranes for ultrafast size-dependent organic solvent nanofiltration[J]. *Sci Adv*, 2020, 6(17): eaaz9184.
- [64] ABRAHAM J, VASU K S, WILLIAMS C D, et al. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12(6): 546–550.
- [65] CHEN L, SHI G S, SHEN J, et al. Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing[J]. *Nature*, 2017, 550(7676): 380–383.
- [66] WU Z H, WANG M D, LIU X Y, et al. Spatial size manipulation of 1D/2D channels in covalent organic framework membranes through dopamine chemistry for ion separations[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(9): 2416228.
- [67] ZHAN H L, XIONG Z Y, CHENG C, et al. Solvation-involved nanoionics: New opportunities from 2D nanomaterial laminar membranes[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(18): e1904562.
- [68] YU X, REN W C. Two-dimensional nanofluidic channels towards ion transport[J]. *Natl Sci Open*, 2023, 2(4): 20230013.
- [69] HIRUNPINYOPAS W, IAMPRASERTKUN P, BISSETT M A, et al. Tunable charge/size selective ion sieving with ultrahigh water permeance through laminar graphene membranes[J]. *Carbon*, 2020, 156: 119–129.
- [70] ZHANG Z, ZHANG P P, YANG S, et al. Oxidation promoted osmotic energy conversion in black phosphorus membranes[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117(25): 13959–13966.
- [71] YU X, QIAN X T, WEI Q W, et al. Superhigh and robust ion selectivity in membranes assembled with monolayer clay nanosheets[J]. *Small*, 2023, 19(35): 2300338.
- [72] KANG Y, XIA Y, WANG H T, et al. 2D laminar membranes for selective water and ion transport[J]. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(29): 1902014.
- [73] HU C Y, ACHARI A, ROWE P, et al. pH-dependent water permeability switching and its memory in MoS₂ membranes[J]. *Nature*, 2023, 616(7958): 719–723.
- [74] HONG S, CONSTANS C, SURMANI MARTINS M V, et al. Scalable graphene-based membranes for ionic sieving with ultrahigh charge selectivity[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(2): 728–732.
- [75] HINDS B J. Engineering small-ion transporter channels[J]. *Science*, 2021, 372(6541): 459–460.
- [76] JIA P, WANG L L, ZHANG Y H, et al. Harnessing ionic power from equilibrium electrolyte solution via photoinduced active ion transport through van-der-waals-like heterostructures[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(14): e2007529.
- [77] MA W T, KUMAR S R, HSU C T, et al. Magnetic field-assisted alignment of graphene oxide nanosheets in a polymer matrix to enhance ionic conduction[J]. *J Membr Sci*, 2018, 563: 259–269.
- [78] JIANG Y N, MA W J, QIAO Y J, et al. Metal-organic framework membrane nanopores as biomimetic photoresponsive ion channels and photodriven ion pumps[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(31): 12795–12799.
- [79] JI J Z, KANG Q, ZHOU Y, et al. Osmotic power generation with positively and negatively charged 2D nanofluidic membrane pairs[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(2): 1603623.
- [80] ZHU C C, LIU P, NIU B, et al. Metallic two-dimensional MoS₂ composites as high-performance osmotic energy conversion membranes[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(4): 1932–1940.
- [81] DING L, XIAO D, LU Z, et al. Oppositely charged Ti₃C₂T_x MXene membranes with 2D nanofluidic channels for osmotic energy harvesting[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(22): 8720–8726.
- [82] HONG S, MING F W, SHI Y, et al. Two-dimensional Ti₃C₂T_x MXene membranes as nanofluidic osmotic power generators[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(8): 8917–8925.
- [83] XIAO Y, XIONG C Y, CHEN M M, et al. Structure modulation of two-dimensional transition metal chalcogenides: Recent advances in methodology, mechanism and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2023, 52(4): 1215–1272.
- [84] BONACCORSO F, LOMBARDO A, HASAN T, et al. Production and processing of graphene and 2d crystals[J]. *Mater Today*, 2012, 15(12): 564–589.
- [85] ITON Z W B, SEE K A. Multivalent ion conduction in inorganic solids[J]. *Chem Mater*, 2022, 34(3): 881–898.
- [86] ESFANDIAR A, RADHA B, WANG F C, et al. Size effect in ion transport through angstrom-scale slits[J]. *Science*, 2017, 358(6362): 511–513.
- [87] LIU L Y, CHEN W D, LI Y Q. An overview of the proton conductivity of nafion membranes through a statistical analysis[J]. *J Membr Sci*, 2016, 504: 1–9.
- [88] KARIM M R, HATAKEYAMA K, MATSUI T, et al. Graphene oxide nanosheet with high proton conductivity[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(22): 8097–8100.
- [89] GENG K Y, HE T, LIU R Y, et al. Covalent organic frameworks: Design, synthesis, and functions[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(16): 8814–8933.
- [90] LIU Y, CHANG G G, ZHENG F, et al. Hybrid hydrogen-bonded organic frameworks: Structures and functional applications[J]. *Chemistry*, 2023, 29(14): e202202655.
- [91] YI L Z, GAO Y J, LUO S M, et al. Structure evolution of 2D covalent organic frameworks unveiled by single-crystal X-ray diffraction[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(29): 19643–19648.
- [92] LI J, ZHOU X, WANG J, et al. Two-dimensional covalent organic frameworks (COFs) for membrane separation: A mini review[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(34): 15394–15406.
- [93] LIN Q W, KUNDU D P, SKYLLAS-KAZACOS M, et al. Perspective on lewis acid-base interactions in emerging batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(42): e2406151.
- [94] ZHANG H Y, GENG Y B, HUANG J, et al. Charge and mass transport mechanisms in two-dimensional covalent organic frameworks (2D COFs) for electrochemical energy storage devices[J]. *Energy Environ Sci*, 2023, 16(3): 889–951.
- [95] NIU C Q, LUO W J, DAI C M, et al. High-voltage-tolerant covalent organic framework electrolyte with holistically oriented channels for solid-state lithium metal batteries with nickel-rich cathodes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(47): 24915–24923.
- [96] LI X, LOH K P. Recent progress in covalent organic frameworks as solid-state ion conductors[J]. *ACS Mater Lett*, 2019, 1(3): 327–335.
- [97] LI X, HOU Q, HUANG W, et al. Solution-processable covalent organic framework electrolytes for all-solid-state Li-organic batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(11): 3498–3506.

- [98] YANG J L, LI L S, TANG Z Y. An efficient lithium extraction pathway in covalent organic framework membranes[J]. *Matter*, 2021, 4(7): 2114–2116.
- [99] SUN Q, SONG Z Y, DU J C, et al. Covalent organic framework membranes with regulated orientation for monovalent cation sieving[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(39): 27065–27076.
- [100] LIN R B, CHEN B L. Hydrogen-bonded organic frameworks: Chemistry and functions[J]. *Chem*, 2022, 8(8): 2114–2135.
- [101] HU F L, LIU C P, WU M Y, et al. An ultrastable and easily regenerated hydrogen-bonded organic molecular framework with permanent porosity[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(8): 2101–2104.
- [102] CHEN T H, POPOV I, KAVEEVIVITCHAI W, et al. Thermally robust and porous noncovalent organic framework with high affinity for fluorocarbons and CFCs[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 5131.
- [103] YAGHI O M, LI G M, LI H L. Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework[J]. *Nature*, 1995, 378: 703–706.
- [104] YE Z Q, JIANG Y, LI L, et al. Rational design of MOF-based materials for next-generation rechargeable batteries[J]. *Nanomicro Lett*, 2021, 13(1): 203.
- [105] NOBAKHT N, AHMAD ETGHANI S, HOSSEINI M, et al. Two-dimensional MOF-based materials: Preparations and applications as electrodes in Li-ion batteries[J]. *J Energy Chem*, 2024, 97: 388–418.
- [106] JANA M, XU R, CHENG X B, et al. Rational design of two-dimensional nanomaterials for lithium–sulfur batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2020, 13(4): 1049–1075.
- [107] XIONG D Y, DENG X L, CAO Z W, et al. 2D metal–organic frameworks for electrochemical energy storage[J]. *Energy Environ Mater*, 2023, 6(6): e12521.
- [108] LI X M, SHAO J Y, KIM S K, et al. High energy flexible supercapacitors formed *via* bottom-up infilling of gel electrolytes into thick porous electrodes[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 2578.
- [109] LI Z N, GADIPELLI S, LI H C, et al. Tuning the interlayer spacing of graphene laminate films for efficient pore utilization towards compact capacitive energy storage[J]. *Nat Energy*, 2020, 5: 160–168.
- [110] XIAO K F, YANG T M, LIANG J X, et al. Nanofluidic voidless electrode for electrochemical capacitance enhancement in gel electrolyte[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 5515.
- [111] LIANG J X, RAWAL A, WANG B Y, et al. Nanoconfined supercooled water in hydrated two-dimensional polyaniline for sub-zero solid-state zinc-ion hybrid capacitor[J]. *Small*, 2024, 20(46): e2402016.
- [112] LIU H B, LIANG J X, WATT J, et al. Wafer-scale quasi-layered tungstate-doped polypyrrole film with high volumetric capacitance[J]. *Nano Res*, 2023, 16(4): 4895–4900.
- [113] YANG X C, LIANG J X, RAWAL A, et al. 2D polyaniline with exchangeable interlayer fluid for fast and stable volumetric dual ion storage[J]. *J Energy Chem*, 2021, 54: 587–594.
- [114] XIAO K F, LIANG J X, LIU H B, et al. Mechanically improving ion diffusion in layered conducting polymers for compact energy storage[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(6): 2564–2571.
- [115] LIANG J X, LIN Q W, RAWAL A, et al. Ionic conductive polymer stabilized cathode–electrolyte interface for quasi-solid-state dual-ion battery[J]. *ACS Energy Lett*, 2024, 9(3): 1082–1089.
- [116] PAN S Y, HAN J W, WANG Y Q, et al. Integrating SEI into layered conductive polymer coatings for ultrastable silicon anodes[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(31): e2203617.
- [117] LIANG J Y, YU M Y, LIU J, et al. Energy storing plant stem with cytocompatibility for supercapacitor electrode[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(52): 2106787.
- [118] LIN Q W, LIANG J X, FANG R P, et al. A lewis acid–lewis base hybridized electrocatalyst for roundtrip sulfur conversion in lithium–sulfur batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(21): 2400786.
- [119] CUI Y, XIAO K F, BEDFORD N M, et al. Refilling nitrogen to oxygen vacancies in ultrafine tungsten oxide clusters for superior lithium storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(37): 1902148.
- [120] CUI Y, TAN X, XIAO K F, et al. Tungsten oxide/carbide surface heterojunction catalyst with high hydrogen evolution activity[J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(11): 3560–3568.
- [121] MAO Z F, WANG R, HE B B, et al. Cross-linked sodium alginate as A multifunctional binder to achieve high-rate and long-cycle stability for sodium-ion batteries[J]. *Small*, 2023, 19(11): e2207224.
- [122] YANG Y H, LI Z F, YANG Z L, et al. Ultrafast lithium-ion transport engineered by nanoconfinement effect[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(8): 2416266.
- [123] MENG X Y, PENG Q W, PENG L M, et al. *In situ* growth of covalent organic framework on graphene oxide nanosheet enable proton-selective transport in flow battery membrane[J]. *J Power Sources*, 2024, 609: 234690.
- [124] LUO K G, HUANG T, LI Q, et al. Nanofluidic proton channels based on a 2D layered glass membrane with improved aqueous and acid stability[J]. *RSC Adv*, 2022, 12(46): 29640–29646.
- [125] YANG B, YANG Z Q, ZHANG X Q, et al. High modulus Na₂SiO₃-rich solid electrolyte interphase enable long-cycle and energy-dense sodium metal battery[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(46): 2407783.
- [126] ZHANG Y F, HUANG J J, LIU H, et al. Lamellar ionic liquid composite electrolyte for wide-temperature solid-state lithium-metal battery[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(23): 2370100.
- [127] ZHAO G F, XU L F, JIANG J W, et al. COFs-based electrolyte accelerates the Na⁺ diffusion and restrains dendrite growth in quasi-solid-state organic batteries[J]. *Nano Energy*, 2022, 92: 106756.
- [128] GUO Z C, SHI Z Q, WANG X Y, et al. Proton conductive covalent organic frameworks[J]. *Coord Chem Rev*, 2020, 422: 213465.
- [129] HUANG Q Y, LI W L, MAO Z, et al. Dynamic molecular weaving in a two-dimensional hydrogen-bonded organic framework[J]. *Chem*, 2021, 7(5): 1321–1332.
- [130] WANG C, YANG Z R, WU W J, et al. Two-dimensional acid–base hydrogen-bonded organic framework toward a highly conductive proton exchange membrane[J]. *Chem Mater*, 2024, 36(17): 8255–8263.
- [131] XU L H, LI Y, LI S H, et al. Space-confined growth of 2D MOF sheets between GO layers at room temperature for superior PDMS membrane-based ester/water separation[J]. *J Membr Sci*, 2022, 656: 120605.
- [132] FAN Y P, CHANG Z, WU Z H, et al. Nano-confined electrolyte for sustainable sodium-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(23): 2314288.
- [133] HE X L, SHAO B, HUANG R K, et al. A mixed protonic–electronic conductor base on the host–guest architecture of 2D metal–organic layers and inorganic layers[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(17): 2205944.
- [134] LUO J, QIAO R S, DING B F. Enhancement of ion selectivity and permeability in two-dimensional material membranes[J]. *Matter*, 2024,

- 7(10): 3351–3389.
- [135] XU H, DING B F, XU Y A, et al. Magnetically tunable and stable deep-ultraviolet birefringent optics using two-dimensional hexagonal boron nitride[J]. *Nat Nanotechnol*, 2022, 17(10): 1091–1096.
- [136] DING B F, KUANG W J, PAN Y K, et al. Giant magneto-birefringence effect and tuneable colouration of 2D crystal suspensions[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 3725.
- [137] JI Y C, YIN Z W, YANG Z Z, et al. From bulk to interface: Electrochemical phenomena and mechanism studies in batteries via electrochemical quartz crystal microbalance[J]. *Chem Soc Rev*, 2021, 50(19): 10743–10763.
- [138] ZOU K H, LING H Y, WANG Q C, et al. Turing-type nanochannel membranes with extrinsic ion transport pathways for high-efficiency osmotic energy harvesting[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 10231.
- [139] CHEN H L, JIANG F, HU C, et al. Electron-catalyzed dehydrogenation in a single-molecule junction[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(22): 8476–8487.
- [140] YANG F F, WANG X L, TIAN J Y, et al. Vittrification-enabled enhancement of proton conductivity in hydrogen-bonded organic frameworks[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 3930.

A Review of Two-Dimensional Ion Conductors

CUI Hongyu^{1,2,3}, LIN Qiaowei^{1,2}, SUN Pengzhan³, WANG Da-Wei^{1,2}, CHENG Hui-Ming^{1,2}

(1. Institute of Technology for Carbon Neutrality, Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518071, Guangdong, China; 2. Faculty of Materials Science and Energy Engineering, Shenzhen University of Advanced Technology, Shenzhen 518071, Guangdong, China; 3. Institute of Applied Physics and Materials Engineering, University of Macau, Macao 999078, China)

Extended Abstract

Two-dimensional (2D) ion conductors have demonstrated significant advantages in applications such as water treatment, bio-medical, catalysis, energy storage and conversion. The confinement structure of 2D ion conductors provides an ideal platform for studying ion-transport behaviors at nano/angstrom-scale. When the size of the 2D channel is less than 100 nm in at least one direction, the size confinement effect and surface charge of the 2D channel can regulate ion flow, creating nanofluidic transport. This surface-charge-controlled ion transport shows many different properties (*e.g.* ultrahigh ion conductivity and selectivity) from bulk solutions.

The nanofluidic ion transport has been observed in biological channels (*e.g.* transmembrane protein on the cell) and natural layered materials (*e.g.* vermiculite and mica), and gained extensive research interest. To finely control the structure, research attempts have been made to synthesize artificial 2D ion conductors, which are typically achieved by "top-down" and "bottom-up" methods. These artificial 2D ion conductors are normally restacked 2D materials with extrinsic nanofluidics or lamellar crystal materials with intrinsic nanofluidics. Artificial 2D ion conductors can be categorized into three types, including inorganic (*e.g.* graphene), organic (*e.g.* covalent organic frameworks), and organic-inorganic hybrid ion conductors (metal-organic frameworks). The nanofluidics in 2D nanochannels originate from the interactions between ions and surface charge. When the spatial size of nanochannels is comparable to those of solvated ions, the ions can be partially or fully desolvated to separate solvent molecules and ions. When ions transport in the nanofluidic channels, ions with the same charge of surface charge on the inner wall can be repelled by the electrostatic force, which leads to unipolar ion transport with high flux. By contrast, ions with the opposite charge will be attracted to suppress their transport. Such ion transport within 2D nanoconfined spaces can create unusual phenomena that are distinct from bulk solution, including ion gating, ion current rectification, selective ion conduction, and ultrahigh ion flux. This review also summarizes key factors influencing nanofluidic ion transport in 2D ion conductors and strategies for regulation, which can be achieved by adjusting internal interlayer spacing and surface chemistry of 2D materials, as well as external field regulation of the confined space.

Benefiting from the studies of nanofluidic mechanisms, the development of 2D ion conductors is rapid in applications where separation and conduction play critical roles. The application can be classified into three types. The first type is the separation of ions and water molecules, which is mainly used for seawater desalination and water purification to promote efficiency and low energy consumption. The second type is the separation of ions with different valences and sizes, which is crucial for ion separation and extraction of high-value elements (*e.g.* lithium). The third type is accelerating the ion transport of cations or anions, which is one of the keys to determining the rate capabilities in devices for energy conversion (*e.g.* osmotic energy conversion and photoelectric conversion) and energy storage (*e.g.* supercapacitors and batteries).

Summary and Prospects Although research on nanofluidics and applications of 2D ion conductors has made significant progress in recent years, there are still several critical challenges from theoretical to practical perspectives. The differences in the size, tortuosity and surface chemistry of parallel and perpendicular nanochannels in 2D ion conductors can lead to increased overall resistance. For instance, restacked 2D membranes usually show fast horizontal ion transport but significantly hindered ion transport across the vertically restacked layers of membranes. It is thus interesting to investigate perpendicular 2D nanofluidic channels constructed by using novel materials and fabrication methods, particularly introducing the external fields (*e.g.* magnetic and electrical) as an optimal fabrication strategy in the future. To enhance the consistency of nanofluidic ion flow, the connection precision of

diverse 2D nanochannels may be modified by vertical pre-alignment of 2D nanosheets to minimize the tortuosity. The electrical double layer (EDL) model is critical to drive the nanofluidics. In previous studies of EDL, the ions are usually simplified as point charges. However, in such narrow nanochannels, the size of ions should not be neglected, as it could directly influence the ion distribution in the EDL and hence the interactions to regulate nanofluidics. To gain a deep insight into ion transport behaviours in 2D nanochannels, it is crucial to obtain a precise geometric structure, EDL structure as well as various surface properties, such as roughness, hydrophilicity and the distribution of surface charge. Using advanced characterization methods combined with precise theoretical calculation can provide invaluable insights into how to control nanofluidic ion transport. For instance, combining electrochemical quartz crystal microbalance with density functional theory can effectively monitor the ion transport and mass exchange processes in 2D ion conductors. In-situ Raman spectroscopy could be used to record the surface chemistry of the inner walls of 2D nanochannels during ion transport, which helps to further clarify the mechanism. Moreover, the ultrahigh ionic conductivity of 2D ion conductors presents a promising avenue for boosting new technologies, such as solid-state batteries, but issues related to the stability and compatibility of the interface between 2D ion conductors and electrodes should be addressed. Finally, scaling up the production of 2D ion conductors is vital for real-world applications in various devices.

Keywords two-dimensional ion conductors; nanoconfinement; ion transport; nanofluidics; energy storage and conversion