



无膜电解水制氢技术研究进展

伍娟¹, 王洋¹, 杨俊沂¹, 王雪飞^{1*}, 王二强^{2*}

1. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100049

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: wangxf@ucas.ac.cn; wangerqiang@ucas.ac.cn

收稿日期: 2024-10-19; 接受日期: 2024-11-21; 网络版发表日期: 2024-12-23

北京市自然科学基金(8222074)、教育部拔尖计划项目(20222034)和中央高校基本科研业务费资助项目

摘要 氢气是公认的无污染、高热值二次能源载体, 也是不可或缺的化工原料。在碳达峰、碳中和目标背景下, 电解水制取绿氢已成为清洁能源发展的重要组成部分。电解水制氢虽已商业化应用, 但现有技术面临能量转化率低、设备制造和运行成本高的问题, 限制了其大规模推广。无膜电解槽作为电解水技术的一项创新, 引入了全新的工作原理, 并采用与传统电解槽完全不同的工作模式, 拓展了电-氢转化的技术路线。无膜电解水技术可分为流动式和分步式两种模式, 本文从原理和技术上对近年来的相关文献做了系统的梳理和分析, 并对这项技术的应用前景加以展望。

关键词 无膜电解, 氢气, 分步电解技术, 氧化还原介质

1 引言

在“双碳”目标的推动下, 绿色可再生能源的开发与利用已成为应对气候变化和能源危机的必然选择。风电、光伏和水电作为清洁能源的代表, 被视为化石能源的主要替代选项。然而, 这些可再生能源的间歇性和波动性导致了供需不匹配, 特别是在发电高峰期, 无法有效消纳的电能往往被弃置, 而在峰谷又出现设备停机受损的问题。在中国的北部和西部部分地区, 风能和太阳能的年度弃电率最高可达30%^[1~3]。除了化学储能和抽水储能外, 电解水能够完成“电-氢”转换, 被视为消纳过剩电能的有效手段。2022年3月, 国家发改委发布了《氢能产业发展中长期规划(2021~2035)》, 明确指出氢能将成为未来国家能源体系的重

要组成部分, 并成为推动绿色低碳转型的重要载体。

电解水制氢不仅有效地实现电能的转化, 也是获取“绿氢”的重要途径之一。然而, 目前“绿氢”的生产成本仍然高于以化石燃料为原料的“蓝氢”和“灰氢”, 其在全球氢气总产量中所占比例不足4%^[4], 而中国只占1%^[5]。近年来, 随着风能和太阳能发电成本的逐步下降, 电解水装置的制造成本成为了“绿氢”大规模推广中的主要障碍。传统的电解槽, 包括质子交换膜电解槽(PEM)、碱性电解槽(ALK)和阴离子交换膜电解槽(AEM), 均采用阴极室/隔膜/阳极的基本结构。隔膜的存在不仅增加了电解槽的成本, 还增加能耗, 膜的老化和堵塞还关系到设备的维护成本和安全性^[6~8]。

针对隔膜带来的问题, 无膜电解水技术作为一种创新解决方案, 在降低绿氢生产成本方面展现出巨大

引用格式: Wu J, Wang Y, Yang J, Wang X, Wang E. Research progress on membraneless water electrolysis for hydrogen production. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 433–443, doi: 10.1360/SSC-2024-0247

潜力。从工作模式角度, 无膜电解技术主要分为两大类。一类是流动电解模式: 直接移除电解槽的隔膜, 电极上生成的氢气(H_2)和氧气(O_2)通过流动电解质分别带入各自的收集通道, 达到气体的分离目的^[9~11]。另一类是分步电解模式: 该模式引入一个氧化还原媒质电极, 它在电解过程中交替作为阴极和阳极参与反应, 旨在使 H_2 和 O_2 错时产生, 分别收集^[12~15]。尤为重要的是, 这种电解模式无需担心不溶物沉积堵塞膜的问题, 对水质的要求较低, 适合在水源质量不高的情况下应用, 如用海水制氢^[16,17]。这两种无膜电解方法均无需隔膜, 一定程度上简化了结构, 也能提升能量效率。虽然还未达到实用程度, 但无膜水电解模式另辟蹊径, 在理论和技术上不断推陈出新, 展现巨大潜力。本文对无膜电解水技术的最新研究成果进行系统梳理和分析, 供相关领域研究人员参考。

2 流动式无膜电解槽

传统电解槽需用隔膜将腔体分隔开, H_2 和 O_2 分别在隔膜两侧生成, 并由电解质带出槽体。隔膜的电阻范围在 $0.2\sim 0.5\ \Omega/\text{cm}^2$, 造成电压损耗达零点几伏^[18~20]。流动式无膜电解技术旨在消除隔膜导致的电阻, 但去除隔膜后首要考虑的问题是 H_2 和 O_2 的混合风险。流动式无膜电解槽技术利用特定的流体力学原理, 确保氢和氧在电解槽内处于分离状态, 避免气体混合。

根据流动式无膜电解槽的工作方式和结构, 可将其分为两类: 层流式无膜电解槽和通流式无膜电解槽。在层流式电解槽中, 电解质平稳流经正负极表面, 随后进行分流。在通流式电解槽中, 电解质垂直穿过网状电极, 氢和氧分别向两侧冲刷。

2.1 层流式无膜电解槽

在小口径管道中, 颗粒在平稳流动的液体中会自动分布于距管壁一定距离的位置, 并随流体平稳推进, 这一现象被称为Segré-Silberberg效应^[21~24]。层流式无膜电解槽中氢和氧的分离正是基于此效应。层流式无膜电解槽采用平板电极, 阴极和阳极平行放置, 电解质流经两电极之间。产生并附着于电极表面的气泡在流动液体的作用下脱离电极表面, 沿电极表面移动。通过精确控制流体流速, 使得两极产生的气泡沿各自电极方向移动, 在出口处加以分流, 即可实现气体有效分离。微尺度空间是确保Segré-Silberberg效应的前提条件, 因此平流式电解槽的内部尺寸限制在毫米级, 尤其是电极的宽度和间距, 通常仅为几毫米, 甚至不足1毫米(见表1)。

除了尺度限制, 电解槽内部结构, 尤其是分流通道布局, 也是影响气体有效分离的重要因素。目前已报道的层流式电解槽中, 分离通道布局主要有三种: Y形通道、T形通道和隔板分离。

Y形通道是最常用的布局。如图1a所示, 两个分流

表 1 层流式无膜电解槽技术参数及工作条件

Table 1 Technical parameters and operating conditions of laminar-flow membraneless electrolyzers

类型	电极间距 (mm)	电解质	温度 (°C)	电流密度 (mA/cm^2) (工作电压)	氢气纯度	文献
Y形分离	0.123	0.5 M H_2SO_4	室温	1500(3 V)	$\geq 96\%$	[26]
Y形分离	0.15	0.5 M H_2SO_4 ; 1 M NaOH	室温	83.81(2.5 V)	$> 96\%$	[24]
Y形分离	0.15	0.5 M H_2SO_4 ; 1 M NaOH	室温	88.45~118.75(2.5 V)	—	[25]
Y形分离	0.15	1 M KOH	室温	263.73(2.5 V)	—	[27]
Y形分离	0.4	1 M H_2SO_4	60	10(1.8 V)	—	[28]
Y形分离	0.5	Sea water	室温	87.166(5 V)	—	[29]
Y形分离	0.8	30% KOH; glycerol	室温	1484(4 V)	—	[30]
Y形分离	1	0.5 M/1 M H_2SO_4 ; 20% NaCl	室温	593~706(3.25 V)	$> 99\%$	[23]
Y形分离	5, 10, 15	0.1 M $KHCO_3$	室温	5(3.8~4.5 V)	—	[22]
T形分离	0.105	1 M H_2SO_4	25	300(2.6 V)	$> 96\%$	[31]
T形分离	0.7	0.5 M H_2SO_4 ; 1 M KOH	25	250(2.53 V)	—	[32]
隔板分离	2, 4	0.5 M H_2SO_4 ; 30% KOH	室温	600(3 V)	$\geq 99.5\%$	[21]

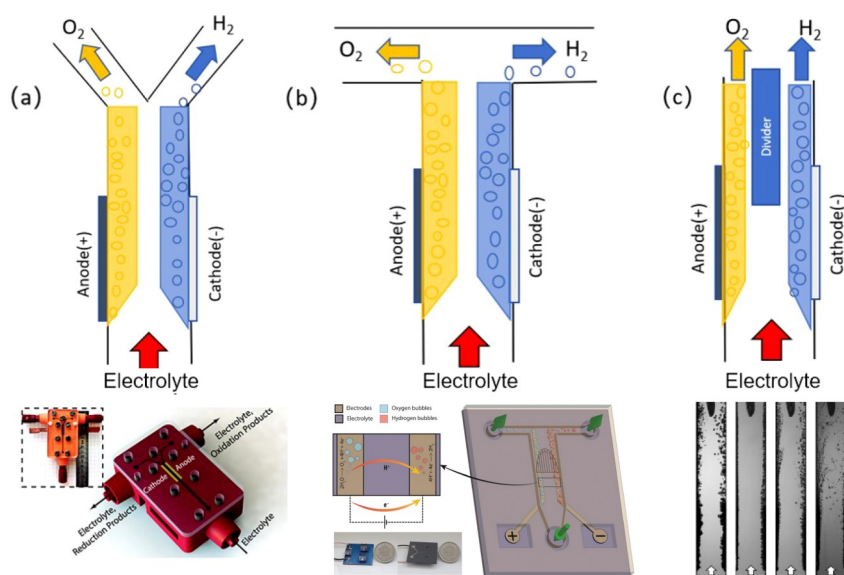


图 1 (网络版彩图)三种层流式无膜电解槽示意图及相应的实物图. (a) Y形结构^[23]; (b) T形结构^[31]; (c) 隔板分离结构^[21]

Figure 1 (Color online) Diagrams and corresponding physical images of three types of laminar flow membraneless electrolyzers. (a) Y-shaped structure [23]; (b) T-shaped structure [31]; (c) Separator structure [21].

通道呈一定角度与电极形成Y形, 电解槽末端的流体会顺势进入相应的分流通道^[22~30].

T形通道, 两个分流口以直角设置形成T形结构^[31,32], 如图1b所示. 从流体力学角度分析, T形电解槽中的流体在分流口处会垂直撞向管壁, 从而增加了气体混合的风险^[33]. 尽管如此, 文献中已有研究表明, T形电解槽仍能分离出纯度超过96%的H₂^[25].

隔板分离设计是通过在电极末端的中间位置设置隔板, 将通道一分为二, 实现气体分流, 如图1c所示. 从原理上看, 与Y形通道分流原理相似, 隔板分离可以视为Y形通道的一种简化设计, 其通道夹角为零^[21].

基于层流状态下液体不易混合的机制, 甚至可以在层流电解槽中分别沿阳极和阴极注入碱性和酸性电解质^[24], 使两种液体接触但不混合. 因此, 电解电压降至1.3 V, 接近水的理论分解电压. Hadikhani等^[26]在Y形通道中加入Triton X-100作为表面活性剂(降低液体表面张力), 进一步提高了气体分离效率. Merabet等^[34]将在电解槽内施加超声波以加速气泡脱离, 显著提升了离子传输效率, 降低了欧姆电阻, 提高了电解效率. Badredin等^[35]提出了一种适用于中性pH合成海水的流动式无膜电解方案, 通过对称与不对称循环策略优化pH梯度和电解效率. 研究表明, 在100 mA/cm²电流密

度下, 不对称循环可使电解电压降低160 mV, 验证了无膜电解槽在直接海水电解中的可行性.

2.2 通流式无膜电解槽

通流式与层流式电解槽的主要区别在于电极结构设计. 通流式无膜电解槽采用网状电极, 电解质从两个电极之间注入, 并流经网状电极向两侧分流, 如图2a所示. 该电解槽使用两个平行放置的网状电极, 电解质从外腔流入电极间隙, 将气体带入各自的流出通道^[36~44]. 表2中列出了通流式电解槽的相关技术参数和实验条件. 与表1数据相比, 通流式电解槽的电极间距普遍较大. 我们认为, 悬浮在流体中的网状电极会受到流体的持续冲击, 如果电极间距过小, 持续振动可能导致两电极接触, 从而引发短路.

在通流式电解槽中, 液体的反向运动有效促进气体分离, 分离效果上优于层流式. 此外, 分离原理的改变使得电解可以在高温下进行, 从而提升反应速率, 电流密度可达到1 A/cm²以上^[36,37].

网状电极的倾斜设计(图2b)对通流式电解槽中的气体分离和电解效率具有重要影响^[35,45~47]. O'Neil等^[45]的研究结果表明, 适当倾斜角度放置的网状电极有助于气泡更快地从电极表面分离. 然而, 随着倾斜

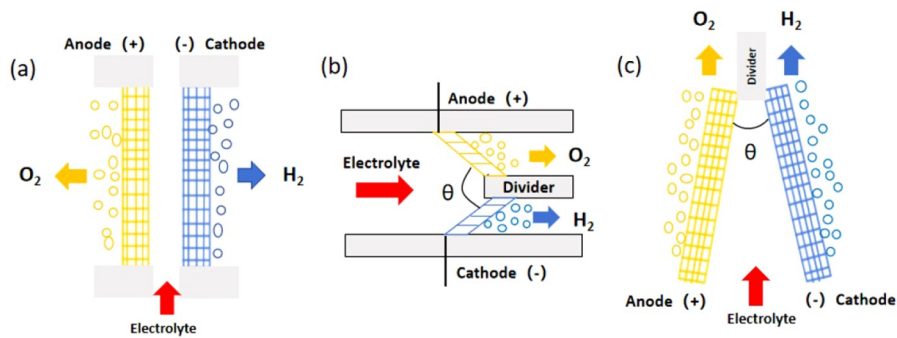


图 2 (网络版彩图)通流式无膜电解槽示意图. (a) 反向冲刷式; (b) 倾斜冲刷式; (c) 上浮式
Figure 2 (Color online) Schematic diagram of through-flow membraneless electrolyzer. (a) Counter-current mode; (b) co-current mode; (c) flotation mode.

表 2 通流式无膜电解槽技术参数及测试条件

Table 2 Technical parameters and operating conditions of the through-flow membraneless electrolyzers

类型	电极间距 (mm)	电解质	温度 (°C)	电流密度 (mA/cm ²) (工作电压)	氢气纯度	文献
冲刷式(反向)	1.1	30% KOH	室温	400(3.5 V)	—	[38]
冲刷式(反向)	2.5	30% KOH	70	1198(2 V)	—	[36]
冲刷式(反向)	2.5	30% KOH	60	1910(2.5 V)	99.81%	[37]
冲刷式(反向)	2.5	30% KOH	70	474.4(2 V)	99.83%	[39]
冲刷式(反向)	2.5	30% KOH	80	474(2 V)	99%	[40]
冲刷式(反向)	3~4	20% KOH	7~125	30(1.55 V)	99.98%	[41]
冲刷式(反向)	5	1 M Na ₂ SO ₄	室温	5~100	—	[42]
冲刷式(反向)	6	1 M NaOH; 海泥	室温	45(3.5 V)	—	[43]
冲刷式(反向)	3/5/10	6 M KOH	80	10(1.31 V)	>99.99%	[44]
冲刷式(倾斜)	1	KNO ₃ , Na ₂ SO ₄ (pH=7)	室温	62.5	—	[46]
冲刷式(倾斜)	2	0.5 M H ₂ SO ₄	室温	50(2.7 V)	—	[47]
冲刷式(倾斜)	10	0.5 M H ₂ SO ₄	室温	100(2.5 V)	97.2%	[45]
冲刷式(倾斜)	15	0.5 M NaCl	室温	100(2.61 V)	99.38%	[35]
上浮式	1	0.5 M H ₂ SO ₄	室温	150(2.6 V)	99%	[48]
上浮式	1	1 M NaOH	室温	50(2.58 V)	92%	[50]
上浮式	—	1 M KOH	室温	3.37(1.58 V)	93.2%	[49]

角度增大, 电极间距也随之增加, 导致电流密度和电解效率都有所降低, 倾斜角为30°时达到最佳效果.

上浮式(图2c)^[48-50]是通流式电解槽的一种简化版. 在此模式下, 电解槽垂直放置, 两个网状电极呈一定角度分开, 电极上生成的气泡在浮力作用下脱离并上浮, 最终在上端收集. 在此模式下, 电解质处于静止状态, 无需循环泵. 然而, 与冲刷式电解槽相比, 上浮式电解槽中气泡的释放完全依赖浮力, 可能导致一些气泡跨区域扩散, 从而引发窜混, 影响分离效果^[48,49].

2.3 操作条件对气体纯度和电解效率的影响

2.3.1 温度

温度是影响电化学反应速率的关键因素. 升温有利于加快反应速率, 提高电解效率和氢气产量. 目前的电解水技术, 包括质子交换膜电解槽、碱性电解槽和阴离子交换膜电解槽, 通常在70~90℃的温度范围内运行. 对于无膜电解槽, 除了产氢速率, 同样需考虑温度对气体分离效果的影响.

从表1和表2的汇总数据来看, 层流模式通常在室温下操作, 而通流模式则可以在较高温度下运行($>60^{\circ}\text{C}$). 这是因为层流式电解槽中, H_2 和 O_2 沿电极方向移动, 电极间隔仅几毫米, 温度升高会增加气泡的扩散速率, 导致气体窜混. 而通流式电解槽中, 气体呈逆向分离, 不易发生窜混, 因此适宜在高温下运行. 尽管如此, Oruc等^[28]的研究表明, 在层流式电解槽中, 当电极间距为0.4 mm时, 将工作温度升至 60°C , 在2 V的操作电压下, 氢气生产速率是室温下的2.5倍, 同样能够实现水的电解和气体的分离.

2.3.2 流速

电解过程中产生的气体须借助电解质的流动带出, 而流动的电解质还能降低浓差极化. 因此, 电解槽中电解质维持一定的流速是电解水的必要条件, 无膜电解槽亦是如此. 由于正负极之间没有隔膜, 液体流动的会加剧气体的窜混^[21,51]. 因此, 无膜模式下理想的流动状态是液体在槽内平稳地推进, 避免湍流发生. 雷诺数(Re)是表征流体流动状态的重要参数, 它综合考虑了流体的流速、密度、黏度以及管路形状. 一般认为在管流中, Re 小于2300的流动为层流, 大于4000为湍流, 在2300~4000之间则为过渡状态^[52-55].

Hadikhani等^[26]在电极间距为0.123 mm的Y形电解槽中测试了不同 Re 对气体分离效果的影响. 结果表明, 当 $Re=10$ 时, 由于气体不能及时从电极表面脱离, 气泡会聚集并向通道中心靠近, 导致气体窜混; 当 Re 为21和42时, 仍会有大气泡形成; 但当 Re 增至62, 形成的气泡尺寸较小, 两股气流完全分开.

Hashemi等^[23]在电极间距为1 mm的Y形电解槽中测试了不同 Re 对气体分离的影响. 在2.5 V的操作电压下, 随着 Re 从73增加到292, 电流密度从 $475\text{ mA}/\text{cm}^2$ 增加到 $519\text{ mA}/\text{cm}^2$. 电流增加是因为较高流速促使气体快速脱离电极表面, 使有效面积增加.

Pang等^[21]在层流式电解槽中测试了不同 Re 下的气体分离效果. 当 Re 在131~1004间时, 流动为层流, 产物保持分离; 但当 Re 接近1200时, 流动进入过渡区, 导致气体窜混; 而当 Re 为1419时, 湍流使氢氧无法分离.

综上所述, 维持液体处于层流状态是无膜电解的前提条件. 流速过低会导致气体在液体中扩散, 造成窜混; 而流速过高则可能引发湍流, 不利于氢氧分离.

2.3.3 电极间距与尺寸

减少电极间距是降低溶液欧姆电阻的有效途径^[9]. 然而, 由于无隔膜, 过小的电极间距存在短路的风险. 此外, 为避免两极的气体混合, 维持适当的电极间距是无膜电解槽正常运行的必要条件. 根据表1和表2的数据, 无膜电解槽的电极间距通常大于1 mm, 尤其是通流式电解槽, 由于网格电极存在弹性振动, 电极间距通常大于1 mm. 在层流式中, 一些研究利用微通道技术将电极间距压缩至0.2 mm以下^[24,26,27], 尽管这种设计可以有效降低欧姆电阻, 但电极不宜过长, 否则容易引发气体窜混, 不适合大规模生产.

电极长度是影响气体分离效果的另一个重要因素. 特别在层流式中, 沿液流方向气体不断累积, 会形成一道前薄后丰的羽流, 如图1a所示. 在电极末端窜混的风险相应增加. Pang等^[21]模拟电极长度对效率和气体混合的影响, 在恒定电极间距(3.34 mm)下, 电极长度由0.3 cm增加至10 cm. 随着电极长度增加, 过电位增加, 气体窜混程度也随之加大.

总而言之, 大间距导致溶液电阻增加, 小间距则容易引发窜混; 电极延长有助于提高产量, 伴随而来的是窜混程度增加.

2.3.4 电流密度

电流密度是衡量电解槽性能的重要参数之一. Davis等^[47]在电极呈 180° 角放置的通流式无膜电解槽中, 通过高速摄像技术观察到, 在低电流密度($20\text{ mA}/\text{cm}^2$)下, 气体的生成和分离速度较为均匀, 气泡直径较小($112\text{ }\mu\text{m}$), 气体分离的效果较好. 相比之下, 在高电流密度($100\text{ mA}/\text{cm}^2$)下, 尽管气体的生成速率显著提高, 但气泡更易融合且滞留时间更长, 气泡直径超过 $250\text{ }\mu\text{m}$, 导致气体分离速度下降.

Rajaei等^[38]通过理论模拟和实验探究了不同电流密度下的气体分离速度. 电流密度设为1330、2660和 $4000\text{ A}/\text{m}^2$, 观察气体分离速度在不同电流密度下的变化. 在较低的电流密度下, 可以使用较低的流速实现气体分离; 而当电流密度为 $4000\text{ A}/\text{m}^2$ 且流速较低时, 观察到大气泡形成, 气体无法迅速从电极表面移除, 气体分离速度会显著下降.

总之, 随着电流密度的增加, 电极反应速度加快, 电解过程中产生的气泡量增加, 羽流厚度增加, 气体交

又污染率也随之上升^[21].

3 分步法电解制氢技术

无论是有隔膜电解还是无隔膜电解, 电解过程中 H_2 和 O_2 总是同时生成, 因此必须确保二者在空间上分隔, 这关系到产品质量与生产安全. 换言之, 如果氢和氧在时间上分离——依次生成, 则可从根本上解决窜混问题. 因此, 研究人员提出了分步水电解策略. 该策略采用具有可逆电化学活性的氧化还原对(redox mediator, RM)作为媒介, 将水电解过程分为两步, 即析氢(HER)和析氧(OER)依次完成. 如图3所示, 步骤1在阳极上进行OER, RM在阴极上发生还原反应; 步骤2在阴极上进行HER, RM在阳极上发生氧化反应. 值得注意的是, 步骤1和步骤2并无严格的先后顺序, 它们交替进行, 构成一个循环模式, 持续将电能向氢能转化. 需要强调的是, 分步电解的前提是所使用RM的氧化还原电位必须介于HER和OER电位之间, 并且RM的电极反应具有良好的可逆性. 此外, 在水基电化学体系中, RM还必须不溶于水, 并且不与水发生副反应.

根据氧化还原介质的组成成分, 可以将其分为无机媒介材料(IRM)和有机媒介材料(ORM)两大类, 下文分类介绍.

3.1 无机媒介材料

二次电池的电极常采用多价态金属化合物作为活性材料, 这些化合物通常具有良好的电化学可逆性. 如果这类材料氧化还原电位介于析氢反应和析氧反应电位之间, 且在水和空气中稳定, 则可以作为分步电解水的媒介材料. 表3列出了近年报道的无机媒介材料以及分步法电解水制氢的实验参数^[56-73].

$NiOOH/Ni(OH)_2$ 体系因其优异的可逆性和稳定性, 常用于碱性二次电池的正极材料^[60-64]. 该电极对在碱性条件下的标准氧化还原电位为0.52 V(vs. 标准氢电极(SHE))^[65], 位于HER和OER的电位之间, 是分步电解水研究中应用最广泛的IRM之一^[66-69]. 实验中, 将 $Ni(OH)_2$ 负载于钛网上, 铂作为HER电极, 电解质为1 M KOH, 施加1.6 V的电压时, 阳极的 $Ni(OH)_2$ 被氧化为 $NiOOH$, 阴极上析出 H_2 ; 随后, 生成的 $NiOOH$ 作为阴极, 负载 RuO_2/ IrO_2 的钛网作为OER电极, 在0.4 V下, $NiOOH$ 还原回到 $Ni(OH)_2$, 阳极上放出 O_2 ^[70]. 若在OER

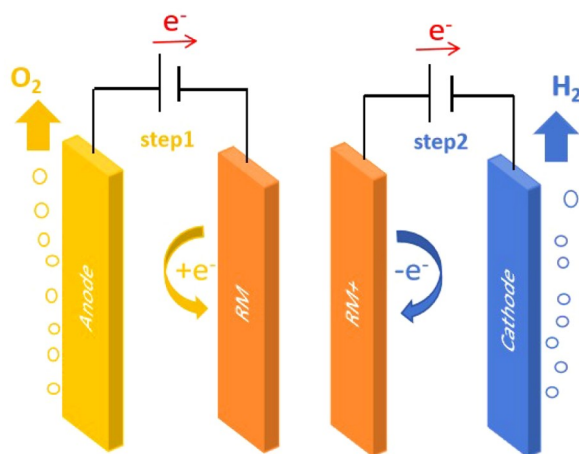
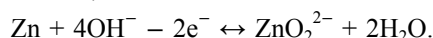


图3 (网络版彩图)分步电解水示意图

Figure 3 (Color online) Schematic diagram of stepwise water splitting.

步骤中用Zn电极替换 RuO_2/ IrO_2 , 则析氧过程将被Zn的氧化所取代, 对应的电极反应如下^[66]:



He等^[71]以钴掺杂氢氧化镍/活性碳布($NiCo-LDH/ACC$)作为IRM, 实现了高效的两步循环, 适当的Co掺杂旨在提高材料的电导率. 在整个水电解过程中, HER和OER的电压分别为1.41和0.38 V, 该IRM结合了高容量 $Ni(OH)_2/ACC$ 和高导电性 $Co(OH)_2/ACC$, 当Ni/Co比例为4:1时, $NiCo-LDH/ACC$ 表现出33.52 F/cm²的比电容, 高于传统的 $Ni(OH)_2$ 电极, 并且生成的 H_2 纯度高达98.64%.

类似于锂电池正极材料, Ni还可以与其他金属组成二元复合IRM. Yu等^[72]以 Co_9S_8/Ni_3S_2 异质结作为IRM. 虽然 Ni_3S_2 具有较高的理论电荷容量, 但其导电性并不理想, 通过与 Co_9S_8 结合形成异质结, 该体系的导电性和结构稳定性均有所提升. 在10 mA/cm²的电流密度下, 该体系的法拉第效率达到100%, 能量效率高达83%, 面积电容29.60 F/cm², 远高于纯 Ni_3S_2 (5.27 F/cm²) 和 Co_9S_8 (4.52 F/cm²). Ni还可与Mn组成二元复合物用于碱性水电解^[57].

Cu的变价也常用于IRM. Liang等^[73]采用一种普鲁士蓝衍生物 $Cu[Fe(CN)_6]_{2/3} \cdot 3.4H_2O$ (CuFe-TBA)作为IRM, 在酸性电解质中实现了分步电解水. 在OER过程中, CuFe-TBA在阴极被还原; 在HER过程中, 还原态的CuFe-TBA在阳极上被重新氧化. 实验结果显示, 在5 mA电流下, OER过程的工作电压为0.68 V, HER过

表 3 用于分步水电解的无机媒介材料

Table 3 Inorganic mediator materials for stepwise water electrolysis

IRM	电解质	容量密度 (mAh/g)	电流密度 (A/g)	库仑效率	文献
CuO-Cu(OH) ₂ /Cu ₂ O	1 M NaOH	—	8.3	95%	[56]
Ni-Mn-P	1 M KOH	—	—	—	[57]
MoO ₃	10 M H ₃ PO ₄	204	10	94%~99%	[58]
K _{0.1} VO _{0.9} [Fe(CN) ₆] _{0.8} ·4.8H ₂ O	6 M H ₂ SO ₄	128	10	98%	[59]
Co-Ni(OH) ₂ @NF	1 M KOH	—	—	100%	[66]
Ag/Co-Ni(OH) ₂ @NF	1 M KOH	—	—	100%	[67]
NiOOH/Ni(OH) ₂	1 M KOH	210	0.2	100%	[70]
NiCo-LDH/ACC	1 M KOH	—	—	100%	[71]
Co ₉ S ₈ /Ni ₃ S ₂	1 M KOH	—	0.2	100%	[72]
CuFe-TBA	0.5 M H ₂ SO ₄	80	1	100%	[73]

程的工作电压为0.9 V, 总电解电压为1.58 V. 基于Grotthuss拓扑化学的快速质子传导机制, CuFe-TBA电极体系在120 A/g的电流密度下仍保持42.7 mAh/g的比容量, 在经过5000次充放电循环后, 容量保持率达61%. 利用Cu的变价构建的CuO-Cu(OH)₂/Cu₂O电极作为IRM, 在碱性条件下实现了水的分步电解^[56].

Lv等^[59]报道了一种化学式为K_{0.1}VO_{0.9}[Fe(CN)₆]_{0.8}·4.8H₂O (P-VHCF)的普鲁士蓝材料, 并研究其在高浓度硫酸中作为IRM的性能, p-VHCF中的晶格水分子形成氢键网络, 增强了质子导电性, 支持快速且稳定的氧化还原循环. 除了在硫酸中表现出优异性能外, 研究还表明, 磷酸也可作为适用的电解质^[58].

Liu等^[74]通过分步电解模式抑制氯氧化副反应, 并在海水环境中实现高效氢气生产. 该方案通过优化氧化还原介质和催化剂, 在低电压(约1.37 V)下实现无氯排放的可持续电解过程.

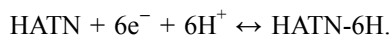
3.2 有机媒介材料

有机氧化还原介质在液流电池体系中的研究较为广泛^[75~78]. 与IRM材料类似, 只要电位位于HER和OER之间, ORM可以作为活性介质用于构建分步水电解体系.

三苯胺类化合物可进行高度可逆的氧化还原反应. 王永刚等^[79]以聚三苯胺(PTPAn)作为ORM, 构建了分步法电解水体系. 在电解过程中, 0.7 V电压下完成HER, 0.95 V电压下完成OER. 结果表明, PTPAn在电解过程中表现出高度的化学可逆性和快速的动力学响

应, 并且在连续120个循环后, 库仑效率仍然保持100%.

Wu等^[80]使用二喹啉并吩嗪(HATN)作为ORM, 在酸性电解质中进行分步电解水以制备氢和氧. 其反应式如下:



Ma等^[81]采用茈-4,5,9,10-四酮 (PTO)作为ORM, 通过烯醇化反应实现H₂和O₂在时间和空间上的分离. 该体系在200 mA/g时有156 mAh/g的比容量, 且在200次循环后容量保持率80%. 其反应式如下:



表4列出了文献中报道的有机媒介材料的性能参数^[79~83]. 根据表中实验条件, ORM构建的分步电解体系只适用于酸性电解质, 这是因为所有的电极反应需要有H⁺的参与.

3.3 其他分步电解

上述分步电解水制氢的能量全部来自电能, 实际上也可以是电能和其他能量的组合. Feng等^[84]用锌箔和镍钼的复合物组成电极对, 在碱性电解质中掺入N₂H₄, 实现了分步电解水制氢. 在放电过程中, 阴极上发生HER, 阳极上Zn被氧化为Zn(OH)₄²⁻; 在充电过程中, N₂H₄在阳极上发生氧化反应, 析出N₂, 阴极上则析出Zn. 在该体系中, N₂H₄自发氧化将化学能转化为电能, 使得电解在低电压下(<0.4 V)即可运行, 能量效率高达96%, 显著提高了能源利用效率.

Yi等^[85]设计了一种电解和光解相结合的分步水电

表 4 用于分步水电解的有机媒介材料

Table 4 Organic mediator materials for stepwise water electrolysis^{a)}

ORM	电解质	容量密度 (mAh/g)	电流密度 (A/g)	库仑效率	文献
PTPA	0.5 M H ₂ SO ₄	77	0.2	100%	[79]
HATN	0.5 M H ₂ SO ₄	290	0.5	100%	[80]
PTO	0.5 M H ₂ SO ₄	156	1	100%	[81]
PANI	0.5 M H ₂ SO ₄	125	0.2	100%	[82]
AQDS	1 M H ₂ SO ₄	45	1	62.6%	[83]

a) PANI 聚苯氨; AQDS 蒽醌-二磺酸.

解技术. 首先, 在磷酸溶液中, 以Pt和Ag分别为负极和正极, 负极上产生H₂的同时, 正极上生成Ag₃PO₄沉淀; 再通过光照使Ag₃PO₄分解放出O₂, 并得到单质Ag和磷酸. 借助光能, 该方法电解工作电压仅0.54 V, 远低于水的理论分解电压1.23 V.

综上所述, 利用RM实现分步电解水制氢, 可以在无隔膜的条件下完成水的分解, 从根本上消除了气体混合的风险, 提高了制氢系统的灵活性和安全性. 然而, 当前分步法电解水的研究仍面临着电极材料的设计、能量转化效率以及系统寿命等方面的挑战.

4 总结与展望

无膜电解水制氢技术作为电解水领域的一项创新探索, 旨在降低装置制作成本和运行成本, 有望适应风光电的间歇性.

流动式无膜电解槽利用流体力学原理, 通过控制电解质流动, 将阴极和阳极的H₂和O₂分别引入各自通道, 实现气体分离. 这种电解槽没有隔膜, 结构相对简单, 生产和维护成本低于传统电解槽, 易于适应间歇性的工作状态. 虽然去除隔膜的初衷是减少其欧姆电阻, 降低能耗. 但伴随隔膜的消失, 不再需要考虑隔膜老化破损导致的气体窜混, 也无须担心电解过程中隔膜因堵塞而影响电流传输, 对水质要求相应降低, 进一步压缩生产成本, 延长电解槽的生命周期. 目前存在的问题是, 作为一种非隔膜分离结构, 难以从根本上避免气体的窜混, 且存在短路风险, 需要在液流控制和通道布局上优化, 确保稳定性和安全性. 然而, 其不足之处在于单体电解槽尺寸受限, 不适于大规模生产. 但

考虑到氢作为一种储能介质, 其生产不仅限于大规模形式, 还可能涉及局部少量的能量转换, 而后的特点之一是适于小规模少量氢的短期制取, 如户外野外作业用氢, 或者分步式光伏电解水制氢供家庭使用. 流动式无膜电解仍处于实验室探索阶段, 所用装置大多为手工制作和单槽运行, 尚无法评价其经济性. 如果能借助工业化模具一体成型技术, 将多个槽紧密组合, 或利用3D打印技术整合通道布局, 设计集成化模块化的电解槽组合体, 再配以自动控制的液路和气路, 流动式无膜电解槽有可能成为低门槛电解水制氢的途径之一.

分步式电解水制氢技术通过在电解池中引入高度电化学可逆性氧化还原介质, 将HER和OER在时间上分隔, 从而完全消除H₂与O₂的混合风险, 提高了电解制氢的安全性和灵活性. 这一模式类似于电解水与二次电池的结合, 电解过程中涉及正负极的周期性交换, 对电源控制提出了更高要求. 氧化还原介质的性能, 如能量密度和电化学反应速度, 决定了电解过程的产能和循环稳定性. 分步法电解水有效杜绝了氢和氧的窜混, 能够在高压条件下稳定工作, 特别是在碱性电解体系中, 该方法无需依赖贵金属催化剂, 因此具有广阔的推广前景. 除了传统的HER和OER电极材料外, 分步法电解还依赖于氧化还原介质材料的性能, 这也是当前研究的重点. 另外, 分步法电解模式在工作过程中需要不断地切换电流方向, 甚至需要交换电极, 同时还须实时监测电极容量. 作者认为, 过于频繁的电交换无形中增加了运行成本和安全隐患. 在此, 可以借鉴液流电池的工作模式, 将氧化还原介质分散在电解液中并储存在罐体中, 实现大规模储能和制氢相结合.

参考文献

- 1 Huang Y, Zhou Y, Zhong R, Wei C, Zhu B. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 49: 659–669
- 2 Miao AK, Yuan Y, Wu H, Yuan BX. *Distrib Energy*, 2021, 6: 15–24 (in Chinese) [苗安康, 袁越, 吴涵, 袁博鑫. 分布式能源, 2021, 6: 15–24]
- 3 Liu W, Wan YM, Xiong YL, Liu J. *Energ Stor Sci Tech*, 2022, 11: 635–642 (in Chinese) [刘玮, 万燕鸣, 熊亚林, 刘坚. 储能科学与技术, 2022, 11: 635–642]
- 4 Athia N, Pandey M, Sen M, Saxena S. *Environ Dev Sustain*, 2024, doi: 10.1007/s10668-024-04798-w
- 5 Yang L, Wang S, Zhang Z, Lin K, Zheng M. *Sustainability*, 2023, 15: 10118
- 6 Schmidt O, Gambhir A, Staffell I, Hawkes A, Nelson J, Few S. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42: 30470–30492
- 7 Chandresris M, Médeau V, Guillet N, Chelghoum S, Thoby D, Fouda-Onana F. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40: 1353–1366
- 8 Niaz AK, Akhtar A, Park JY, Lim HT. *J Power Sources*, 2021, 481: 229093
- 9 Esposito DV. *Joule*, 2017, 1: 651–658
- 10 Manzotti A, Robson MJ, Ciucci F. *Curr Opin Green Sustain Chem*, 2023, 40: 100765
- 11 Malek A, Lu X, Shearing PR, Brett DJL, He G. *Green Energy Environ*, 2023, 8: 989–1005
- 12 Wu T, Hu Y, Li M, Han B, Geng D. *J Mater Chem A*, 2024, 12: 4363–4382
- 13 Zhang F, Wang Q. *ACS Mater Lett*, 2021, 3: 641–651
- 14 Ma Y, Wu K, Long T, Yang J. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2203455
- 15 McHugh PJ, Stergiou AD, Symes MD. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2002453
- 16 Zhang XL, Yu PC, Sun SP, Shi L, Yang PP, Wu ZZ, Chi LP, Zheng YR, Gao MR. *Nat Commun*, 2024, 15: 9462
- 17 Zhang XL, Yu PC, Su XZ, Hu SJ, Shi L, Wang YH, Yang PP, Gao FY, Wu ZZ, Chi LP, Zheng YR, Gao MR. *Sci Adv*, 2023, 9: eadh2885
- 18 Rodríguez J, Palmas S, Sánchez-Molina M, Amores E, Mais L, Campana R. *Membranes*, 2019, 9: 129
- 19 Peng S. *Electrochemical Hydrogen Production from Water Splitting*. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023. 57–68
- 20 de Groot MT, Vreman AW. *Electrochim Acta*, 2021, 369: 137684
- 21 Pang X, Davis JT, Harvey AD, Esposito DV. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 3663–3678
- 22 Monroe MM, Lobaccaro P, Lum Y, Ager JW. *J Phys D-Appl Phys*, 2017, 50: 154006
- 23 H. Hashemi SM, Karnakov P, Hadikhani P, Chinello E, Litvinov S, Moser C, Koumoutsakos P, Psaltis D. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 1592–1604
- 24 De BS, Singh A, Elias A, Khare N, Basu S. *Sustain Energy Fuels*, 2020, 4: 6234–6244
- 25 Samir De B, Cunningham J, Khare N, Luo JL, Elias A, Basu S. *Appl Energy*, 2022, 305: 117945
- 26 Hadikhani P, H. Hashemi SM, Psaltis D. *J Electrochem Soc*, 2020, 167: 134504
- 27 De BS, Kumar P, Khare N, Luo JL, Elias A, Basu S. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4: 9639–9652
- 28 Oruc ME, Desai AV, Nuzzo RG, Kenis PJA. *J Power Sources*, 2016, 307: 122–128
- 29 Rarotra S, Mandal TK, Bandyopadhyay D. *Energy Tech*, 2017, 5: 1208–1217
- 30 Dong T, Duan X, Huang Y, Huang D, Luo Y, Liu Z, Ai X, Fang J, Song C. *Appl Energy*, 2024, 356: 122376
- 31 H. Hashemi SM, Modestino MA, Psaltis D. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 2003–2009
- 32 Yang G, Yu S, Li Y, Li K, Ding L, Xie Z, Wang W, Dohrmann Y, Zhang FY. *J Power Sources*, 2021, 487: 229353
- 33 Patra S, Ganguly S. *Microfluid Nanofluid*, 2015, 19: 767–776
- 34 Merabet NH, Kerboua K. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 49: 734–753
- 35 Badreldin A, El Ghenymy A, Al-Zubi AR, Ashour A, Hassan N, Prakash A, Kozusznik M, Esposito DV, Solim SU, Abdel-Wahab A. *J Power Sources*, 2024, 593: 233991
- 36 Kriek RJ, van Heerden LA, Falch A, Gillespie MI, Faid AY, Seland F. *J Power Sources*, 2021, 494: 229344
- 37 Gillespie MI, Kriek RJ. *J Power Sources*, 2018, 397: 204–213
- 38 Rajaei H, Rajora A, Haverkort JW. *J Power Sources*, 2021, 491: 229364
- 39 Gillespie MI, van der Merwe F, Kriek RJ. *J Power Sources*, 2015, 293: 228–235
- 40 Gillespie MI, Kriek RJ. *J Power Sources*, 2017, 372: 252–259

- 41 Solovey VV, Shevchenko AA, Zipunnikov MM, Kotenko AL, Khiem NT, Tri BD, Hai TT. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, 47: 6975–6985
- 42 Fraga Alvarez DV, Livitz D, Pang X, Mahmud N, Bishop KJM, El-Naas MH, Esposito DV. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 15620–15631
- 43 Biggs CMB, Gannon WJF, Courtney JM, Curtis DJ, Dunnill CW. *Appl Clay Sci*, 2023, 241: 106950
- 44 Tiwari P, Tsekouras G, Wagner K, Swiegers GF, Wallace GG. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44: 23568–23579
- 45 O'Neil GD, Christian CD, Brown DE, Esposito DV. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: F3012–F3019
- 46 Talabi OO, Dorfi AE, O'Neil GD, Esposito DV. *Chem Commun*, 2017, 53: 8006–8009
- 47 Davis JT, Brown DE, Pang X, Esposito DV. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: F312–F321
- 48 Davis JT, Qi J, Fan X, Bui JC, Esposito DV. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43: 1224–1238
- 49 Kim S, Han K, Kim W, Jeon S, Yong K. *Nano Energy*, 2019, 58: 484–491
- 50 Bui JC, Davis JT, Esposito DV. *Sustain Energy Fuels*, 2020, 4: 213–225
- 51 Hadikhani P, Hashemi SMH, Schenk SA, Psaltis D. *Sustain Energy Fuels*, 2021, 5: 2419–2432
- 52 Rosti ME, Brandt L. *Phys Fluids*, 2020, 32: 083109
- 53 Shi L, Mao R, Wang B, Jia D, Meng X, Zhang W, Ma H, Wang T. *Exp Therm Fluid Sci*, 2023, 144: 110871
- 54 Cheng J, Qian Z, Wang Q. *Int J Heat Mass Transfer*, 2017, 109: 761–777
- 55 Mathai V, Lohse D, Sun C. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2020, 11: 529–559
- 56 Musikajaroen S, Polin S, Sattayaporn S, Jindata W, Saenrang W, Kidkhunthod P, Nakajima H, Butburee T, Chanlek N, Meevasana W. *ACS Omega*, 2021, 6: 19647–19655
- 57 Liu Z, Zhang G, Zhang K, Lan H, Liu H, Qu J. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 4073–4082
- 58 Ma Z, Lu X, Park S, Shinagawa T, Okubo M, Takanebe K, Yamada A. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2214466
- 59 Lv F, Wu J, Liu X, Zheng Z, Pan L, Zheng X, Guo L, Chen Y. *Nat Commun*, 2024, 15: 1339
- 60 Lee DU, Fu J, Park MG, Liu H, Ghorbani Kashkooli A, Chen Z. *Nano Lett*, 2016, 16: 1794–1802
- 61 Wang Y, Zhu X, Qin J, Wang Z, Wu Y, Man Z, Yuan C, Lü Z. *J Electrochem Soc*, 2021, 168: 030523
- 62 Viswanathan A, Acharya MG, Prakashaiaha BG, Shetty AN. *J Energy Storage*, 2022, 55: 105527
- 63 Wu T, Liang K. *RSC Adv*, 2016, 6: 15541–15548
- 64 Grieco R, Molina A, Sanchez JS, Patil N, Liras M, Marcilla R. *Mater Today Energy*, 2022, 27: 101014
- 65 Bratsch SG. *J Phys Chem Reference Data*, 1989, 18: 1–21
- 66 Nie Z, Zhang L, Du Z, Hu J, Huang X, Zhou C, Wågberg T, Hu G. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 642: 714–723
- 67 Zhu Q, Zhang L, Liu Q, Ke Z, Liu C, Hu G. *J Alloys Compd*, 2023, 967: 171759
- 68 Symes MD, Cronin L. *Nat Chem*, 2013, 5: 403–409
- 69 Yan X, Biemolt J, Zhao K, Zhao Y, Cao X, Yang Y, Wu X, Rothenberg G, Yan N. *Nat Commun*, 2021, 12: 4143
- 70 Chen L, Dong X, Wang Y, Xia Y. *Nat Commun*, 2016, 7: 11741
- 71 He Y, Sun C, Alharbi NS, Yang S, Chen C. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 650: 151–160
- 72 Yu X, Gao B, Feng B, Peng Y, Jin X, Ni G, Peng J, Yao M. *Int J Hydrogen Energy*, 2023, 48: 16184–16197
- 73 Liang S, Jiang M, Luo H, Ma Y, Yang J. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2102057
- 74 Liu T, Lan C, Tang M, Li M, Xu Y, Yang H, Deng Q, Jiang W, Zhao Z, Wu Y, Xie H. *Nat Commun*, 2024, 15: 8874
- 75 Milshtein JD, Barton JL, Darling RM, Brushett FR. *J Power Sources*, 2016, 327: 151–159
- 76 Liao S, Shi J, Ding C, Liu M, Xiong F, Wang N, Chen J, Li C. *J Energy Chem*, 2018, 27: 278–282
- 77 Li J, Xu Z, Wu M. *J Power Sources*, 2023, 581: 233477
- 78 da Silva Lopes T, Dias P, Monteiro R, Vilanova A, Ivanou D, Mendes A. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2102893
- 79 Ma Y, Dong X, Wang Y, Xia Y. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 2904–2908
- 80 Wu K, Li H, Liang S, Ma Y, Yang J. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202303563
- 81 Ma Y, Guo Z, Dong X, Wang Y, Xia Y. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 4622–4626
- 82 Wang J, Ji L, Teng X, Liu Y, Guo L, Chen Z. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 13149–13153
- 83 Kirkaldy N, Chisholm G, Chen JJ, Cronin L. *Chem Sci*, 2018, 9: 1621–1626
- 84 Feng Y, Shi Q, Lin J, Chai E, Zhang X, Liu Z, Jiao L, Wang Y. *Adv Mater*, 2022, 34: 2207747
- 85 Yi Z, Withers RL, Liu Y. *Electrochem Commun*, 2011, 13: 28–30

Research progress on membraneless water electrolysis for hydrogen production

Juan Wu¹, Yang Wang¹, Junyi Yang^{1*}, Xuefei Wang^{1*}, Erqiang Wang^{2*}

¹ School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

² School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: wangxf@ucas.ac.cn, wangerqiang@ucas.ac.cn)

Abstract: Hydrogen is recognized as a pollution-free, high-energy secondary energy carrier and an essential raw material for the chemical industry. Against the backdrop of carbon peak and carbon neutrality goals, the production of green hydrogen through water electrolysis has become a crucial component of clean energy development. While hydrogen production via electrolysis has been commercially applied, current technologies face challenges such as low energy conversion efficiency, high equipment manufacturing and operational costs, which limit their large-scale deployment. As an innovative approach in electrolysis technology, membraneless electrolysis introduces a completely new working principle and employs modes of operation distinct from traditional electrolyzers. In recent years, it has garnered widespread attention in academia. This article systematically reviews and analyzes two types of membraneless electrolysis technologies—flow-through and stepwise—discussing their principles, technologies, and prospects for application.

Keywords: membraneless electrolysis, hydrogen, stepwise electrolysis technology, redox mediators

doi: [10.1360/SSC-2024-0247](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0247)