

DOI: 10.13205/j.hjgc.202503005

汪晟, 王力. 双极膜的工作原理及其在废水处理与资源回收领域的应用研究进展[J]. 环境工程, 2025, 43(3): 57-69.

WANG S, WANG L. Bipolar membrane's mechanisms and its recent advances in wastewater treatment and resource recovery [J]. Environmental Engineering, 2025, 43(3): 57-69.

双极膜的工作原理及其在废水处理与资源回收领域的应用研究进展

汪 晟¹ 王 力^{1,2*}

(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 双极膜是一种独特的离子交换膜, 其结构由阳离子交换层和阴离子交换层组成, 能够通过水解离机制生成质子和氢氧根离子。这一特性使得双极膜在诸多领域中具有广泛的应用前景, 包括(生物)化学工业、食品加工、环境保护以及能源转换与储存等。由于其独特的结构, 双极膜在电化学应用中表现优异, 例如在燃料电池和电解水制氢等领域。在反向偏置条件下, 双极膜能有效促进水分子的解离, 从而提高电化学反应效率。双极膜在废水处理与资源回收领域展现出显著潜力。通过双极膜电渗析技术, 可以有效地将高盐废水中的无机盐转化为相应的酸和碱, 实现资源的回收与利用, 此外, 并可选择性地回收氨氮。相比传统工艺, 双极膜展现了显著的技术进步和环境友好性。该文章回顾了過去双极膜相关的研究, 全面阐述了双极膜的特性、理论模型及其应用现状, 并介绍了双极膜的新兴应用及其面临的一系列挑战, 为未来的发展指明方向。

关键词: 双极膜; 电化学; 离子传输; 废水处理; 资源回收

Bipolar membrane's mechanisms and its recent advances in wastewater treatment and resource recovery

WANG Sheng¹, WANG Li^{1,2*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Research, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Bipolar membranes are a unique type of ion exchange membrane composed of cation exchange layers and anion exchange layers, capable of generating protons and hydroxide ions through a hydrolysis mechanism. Bipolar membranes have a wide range of potential applications in various fields, including (bio) chemical industry, food processing, environmental protection, and energy conversion and storage. Particularly, due to their unique structure, bipolar membranes exhibit excellent performance in electrochemical applications such as fuel cells and water electrolysis for hydrogen production. Under reverse bias conditions, bipolar membranes can effectively facilitate the dissociation of water molecules, thereby increasing the efficiency of electrochemical reaction. Bipolar membranes also exhibit great potential in wastewater treatment and resource recovery. Bipolar membrane electrodialysis technology can effectively convert the inorganic salts in high saline wastewater into the corresponding acids and bases to achieve resource recovery and reuse. In addition, the technology can selectively recover ammonia nitrogen. Compared with traditional processes, bipolar membranes show significant technological progress and environmental friendliness. This article revisits the past research related to bipolar membranes, comprehensively elucidates

收稿日期: 2024-12-10; 修改日期: 2025-01-30; 接收日期: 2025-02-08

基金项目: 上海市科委国际合作项目(23230710800); 国家海外高层次人才项目

第一作者: 汪晟(1999-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为双极膜电渗析污水处理与资源化技术。wang_s@tongji.edu.cn

*通信作者: 王力(1988-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为膜法污水处理与资源化技术。li_wang_l@tongji.edu.cn

their characteristics, theoretical models, and current applications. In addition, emerging applications and critical challenges of bipolar membrane technologies are discussed to guide future development.

Keywords: bipolar membrane; electrochemistry; ionic transport; water treatment; resource recovery

0 引 言

双极膜(bipolar membrane, BPM)是一种特殊的离子交换膜(ion-exchange membranes, IEM),通常由2层具有固定电荷的离聚物材料构成(图 1a)^[1,2]。其中,一层为阳离子交换层(cation exchange layer, CEL),内部含有固定的负电荷,能够选择性地允许阳离子通过;而另一层为阴离子交换膜(anion exchange layer, AEL),内部则含有固定的正电荷,允许阴离子通过,通常在层与层之间夹有催化层(catalyst layer, CL),AEL与CEL的边界层又被称为界面层(interfacial layer, IL)。在电化学应用中,双极膜可以在2种主要工作模式下运行:阳离子交换膜朝向阳极的正向偏置和阳离子交换膜朝向阴极反向偏置^[3]。在这2种工作模式下,由于静电排斥(Donnan排斥)作用,共离子(与膜内固定电荷具有相同电荷的离子)在膜内的运动受到限制,而反离子(与膜内固定电荷具有相反电荷的离子)则被选择性地传输,这使得其在能量转换和分离过程中的应用前景广阔^[4,5]。

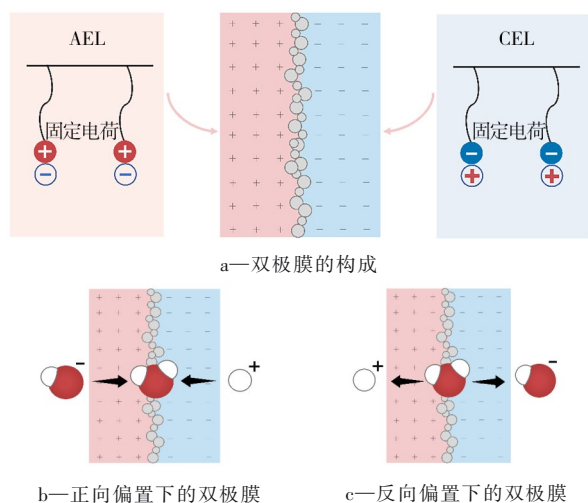


图 1 双极膜的构成及其两种工作模式^[6]

Figure 1 Composition of a bipolar membrane and its two operation modes^[6]

当电流通过 BPM 施加时,由于阳离子和阴离子均不能穿过 BPM 的 2 层,因此 BPM 相对于电极的方向对离子的移动具有决定性。在正向偏置条件下(图 1b),阳离子和阴离子分别被输送至 CEL 和 AEL

之间的界面处,并在此发生重组,最典型的重组是 H^+ 和 OH^- 重组为 H_2O ,导致酸碱中和^[7]。在反向偏置条件下(图 1c),BPM 界面层施加的电场可达到 10^8 V/m,在电场与 CL 的催化作用下,极化物种发生解离,解离为阳离子和阴离子,这些离子随后被分别输送至 CEL 和 AEL 中。最主要的解离过程是水解离(water dissociation, WD)为 H^+ 和 OH^- ,生成的 H^+ 和 OH^- 通过 CEL 和 AEL 运输离开 BPM 后,在膜的相反两侧产生酸和碱,从而在 BPM 上产生 pH 梯度^[8]。

BPM 能够有效地控制和维持不同的局部化学环境,通过施加外部电压驱动化学物质的解离或重组,从而实现化学势梯度与电势梯度之间的相互转化。BPM 能够参与化学反应,而不仅仅是选择性地转运离子,因此是一类具有独特作用的 IEM^[9]。BPM 及其应用自 1956 年被提出以来^[10],获得了广泛的商业关注,主要是因为其在环境修复以及清洁生产等方面的优势^[11]。例如,BPM 在涉及 pH 相关的各种过程中均具有优势:BPM 可以通过原位产生 H^+/OH^- 而非添加化学药剂来调节 pH。此外,BPM 可用于从废物流中回收资源,从而减少甚至完全消除废物排放,实现近零排放^[12]。

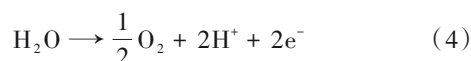
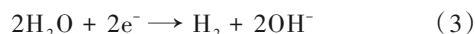
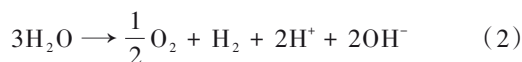
尽管 BPM 过程越来越受到关注,然而关于 BPM 的热力学、离子传输和化学动力学机制的理解还不够深入。在本综述中,以 BPM 的反向偏置应用条件为主,探讨了 BPM 开发过程中的机遇和挑战,总结了 BPM 在热力学、离子传输、化学动力学方面的相关理论,以期对 BPM 的开发提供理论指导。同时,本文将部分理论与 BPM 的实际应用相结合,包括酸碱生产与回收、氨的生产与回收、 CO_2 捕获、在燃料电池、液流电池方面的应用。最后,展望了未来提高 BPM 系统的耐用性、性能和规模方面面临的机遇。

1 双极膜水解离过程及其电化学表征

1.1 双极膜水解离与电解水

尽管双极膜的水解离过程与电解水过程均产生 H^+/OH^- ,然而这 2 个过程却并不相同。双极膜的水解离是离子的形成,不包括电解水过程的气体生成(H_2 和 O_2)^[2]。在反向偏置条件下双极膜水解离的反应如式(1)所示, H_2O 直接解离形成了 H^+ 和 OH^- ,理论电位

为 0.828 V, 解离后的 H^+ 在电场作用下向阴极移动, OH^- 向阳极移动, 在阴极/阳极形成酸性/碱性的环境。电极电解水总反应如式(2)所示, 理论电位为 2.057 V。其中阴极反应如式(3)所示, 理论电位为 0.828 V, 形成碱性环境; 阳极反应如式(4)所示, 理论电位为 1.229 V, 形成酸性环境。



由以上方程式可以得出, 双极膜水解离与电解水在酸碱生成的位置上是相反的, 从理论电位可以得出, 电解水的能耗为 198.5 kJ/mol, 而双极膜水解离的能耗仅为 79.9 kJ/mol^[13]。然而在实际的应用过程中, 双极膜的水解离电压往往高于理论值, 限制了双极膜的应用, 这是由于双极膜的实际水解离电压受到了膜结构特性以及局部环境效应等方面的影响^[14]。

1.2 双极膜水解离的电化学表征

表征 BPM 水解离和离子传输过程的方法很多, 其中最主要的是基于电化学方法的伏安法、计时电位法、电化学阻抗谱等^[15]。

1.2.1 伏安法

伏安法是双极膜电化学研究最常用的方法之一, 电流-电压曲线(current-voltage curve, CVC)是了解整个 BPM 系统电位差最为方便的方法, 不需要将 BPM 分为 AEL、CL、CEL 等^[16]。从正向偏置到反向偏置过程中, CVC 按照离子传输过程可以分为 4 个部分(图 2a)^[17]。在正向偏置条件下, 由于界面层的离子的积累, BPM 的电阻较低; 膜上的电位下降几乎与电流密度的增加呈线性关系, 这一过程发生的离子传输主要是 H^+ 和 OH^- 结合成 H_2O 以及盐离子在界面层累积。反向偏置条件下, BPM 首先表现出高的电阻, 这一阶段的主要过程是共离子的传输; 随后电流随着电压升高迅速增加, 电流的快速增加与 BPM 界面处的 H^+ 和 OH^- 产生有关, 这一阶段的斜率越大, 即代表双极膜的产酸碱能力越强, 可能更有利于其在电渗析过程中的应用; 随着电压的继续增大, 电流的增加逐渐减慢, 这是由于受到水传输速度的限制, BPM 无法及时产生 H^+ 和 OH^- , 膜电阻变大。按照反向偏置条件下的 CVC 特点, 可以将其分为 4 种类型(图 2b), 每个区域都能得到 BPM 特定的参数特征。CVC 的第 1 个区域给出了 BPM 膜系统的欧姆电阻 R_{ohm} ; 限制电流 I_{lim1} 的值表示 BPM 膜内共离子携带的电流密度; 膜的过选择性越高, I_{lim1} 的值越低。第 2 个区域的长度显示了 H^+ 和 OH^- 生成开始时的电位跃迁; 第 3 个区域的斜率代表了 BPM 水解离过程的电阻, R_{diss} , 即 BPM 的水解离能力。 R_{diss} 越小, BPM 的水解离能力越强^[8, 18]。第 4 个区域的限制电流 I_{lim2} 表示 BPM 水解离的上限电流密度, 超过 I_{lim2} 后继续增加电压, 此时向双极膜界面处的水运输将不足以补充水解离。

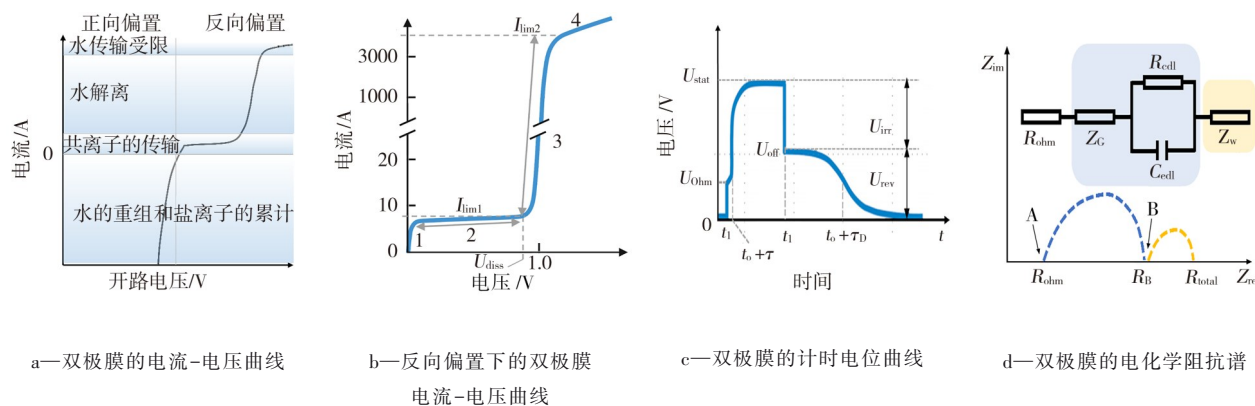


图2 双极膜的电化学表征方法^[2]

Figure 2 Electrochemical characterisation of bipolar membranes^[2]

1.2.2 计时电位法

计时电位法提供关于 BPM 和相邻溶液层中离子传输和化学反应的动态特性信息^[19-22]。只有在中性

盐溶液中, 才能进行非破坏性的 BPM 计时电位测定^[23]。计时电位法通过施加恒定的电流密度记录 BPM 的电位下降(图 2c)。

在过限电流密度下(I_{lim2}),电压在达到过渡时间 τ 时急剧增加。由于共离子的耗尽,BPM电阻显著增加,共离子耗尽最初发生在界面层中,导致了电压的增加,并且水的解离速度变得相当高。 τ 的值取决于AEL与CEL的性质^[23,24]。

电压随着时间进一步增加是由于界面层的电场增加,这加剧了水的解离速度。当这个速度足以提供所需的电流密度时,系统达到一个稳定状态,此时的电压为 U_{stat} 。在关闭过限电流后,电压立即下降,此时的电压称为关闭电压 U_{off} 或可逆电压 U_{rev} ,它是开始水解离过程必须克服的最小电位差值。不可逆电压降 U_{irr} 表示稳态电压降和可逆电压降之间的差值,如式(5)所示。

$$U_{irr} = U_{stat} + U_{rev} \quad (5)$$

U_{irr} 的值反映了由于极化BPM的欧姆电阻而造成的能量损失。随着时间的推移,由于 H^+ 和 OH^- 的重组,电位差逐渐减小。BPM内的 H^+ 和 OH^- 的浓度下降被盐离子所补偿,盐离子从外部溶液进入AEL和CEL的通量受共离子扩散限制。在放电时间为 τ_0 时, H^+ 和 OH^- 的重组速度接近零。双极膜的单极层选择性越高,共离子的传输速度越低, τ_0 值越高^[15]。此外, τ_0 随着溶液浓度的降低而增加,这是因为通过单极层的共离子运输降低^[23]。

1.2.3 电化学阻抗谱

电化学阻抗谱通过施加1个小幅正弦交流电位信号,在电化学系统中创建2个交变电场,在电位信号作用下,系统中的电流响应发生变化,经过等效电路模型拟合,实现对数据的数学处理和分析,从中提取电阻、电容等参数。图2d展示了一个BPM系统的3个组成部分的一般等效电路。第1个分量是 R_{ohm} ,表示膜系统的所有层的欧姆电阻;第2个分量是Gerischer阻抗(Z_G)与Randles-Ershler元件的组合, Z_G 描述了界面层的水解离反应,而Randles-Ershler元件则由一个与电容器(C_{edl})并联连接的欧姆电阻(R_{edl})组成;第3个分量是扩散层的阻抗,用 Z_w 表示^[8, 25-29]。

在图2d中,点A表示BPM在无限高频下的阻抗谱的极限($\omega \rightarrow \infty$)。此时阻抗的真实分量 R_{ohm} 给出了膜系统的欧姆电阻,这涉及BPM的单极层电阻和位于膜表面和测量电极之间的溶液层的电阻。在大多数情况下,双极膜系统的 Z_w 是微不足道的,点B表示在无限低频率($\omega \rightarrow 0$)下阻抗谱的极限^[30]。此时阻抗的真实分量 R_b 值代表BPM的总电阻,包括 R_{ohm} 和由

于水解离而在界面层产生的电阻^[26, 29]。点A和点B之间的阻抗分量值的差异是界面层的电阻,其中发生了从1个单极层到另1个单极层的过渡。界面层的电阻 R_b 可以由式(6)表示。

$$R_b = R_B - R_{ohm} \quad (6)$$

2 双极膜的基本物理原理

相较于传统膜材料的单一阳离子交换膜或者阴离子交换膜,双极膜通常由3层组成,这种类似“三明治”的结构使得双极膜能够在电场作用下快速水解离,并通过膜的两侧迁移。这一特点使得双极膜在热力学、离子传输、反应动力学和催化原理等方面,与传统膜材料相比存在显著区别。

2.1 双极膜的热力学相关理论

物种之间的热力学耦合是导致BPM复杂性的主要原因,单一物种的局部浓度和性质可以影响系统中其他组分的行为。在BPM中,不同离子的分布呈现出复杂性,某些物种的亲合力较强,导致局部环境与整体环境之间存在显著差异^[31,32]。离子和溶剂在外溶液相(α)和膜相(δ)之间的分配可以用(电)化学平衡来描述^[6],如式(7)所示:

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\delta \quad (7)$$

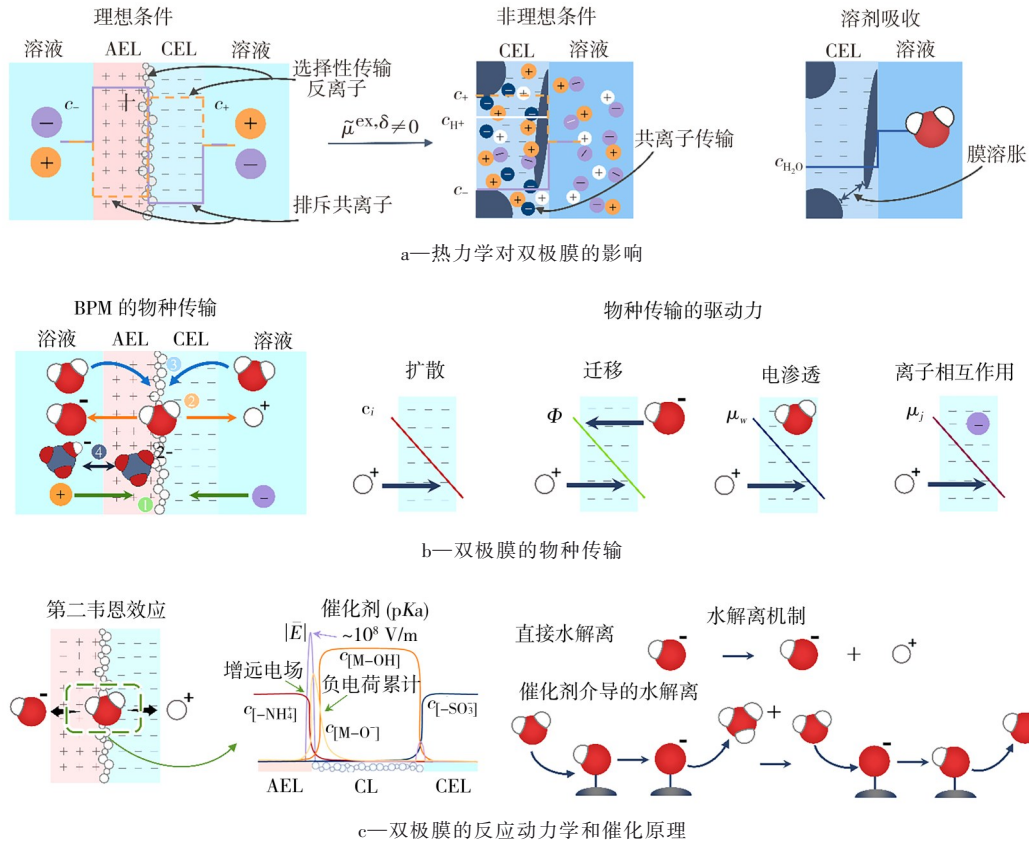
式中: $\tilde{\mu}_i^\delta$ 为膜相中物种*i*的电化学势,J/mol,其定义如式(8)所示:

$$\tilde{\mu}_i^\delta - \tilde{\mu}_i^\alpha = RT \ln \left(\frac{c_i}{c_{ref}} \right) + z_i F \Phi + \tilde{\mu}_i^{ex,\delta} \quad (8)$$

式中: $\tilde{\mu}_i^\alpha$ 为标准态化学势,定义为含有非相互作用物种(即在参考物种浓度为1 mol/L的理想溶液极限)的纯液体溶剂; R 为理想气体常数; T 为绝对温度,K; c_i 为物种*i*的浓度,mol/L; c_{ref} 为参比浓度,mol/L; z_i 为物种的价态; F 为法拉第常数,取96485 C/mol; Φ 为电势,V; $\tilde{\mu}_i^{ex,\delta}$ 为过剩化学势,J/mol。其中,第1项解释了理想混合的贡献;第2项描述了来自电场的贡献;第3项表示非理想相互作用产生的额外自由能贡献^[33]。应当注意的是,单离子的活性或浓度是不确定的,因此需要假设一个参考物种。

在理想条件下,道南平衡成立,其中跨膜/电解质界面的静电势($\Delta\Phi_{Donnan}$)变化仅根据离子的电荷驱动选择性吸收或排斥离子进出BPM,见图3a。道南平衡预测,相同电荷的所有离子分配相等,不考虑溶剂吸收,因此,必须考虑非理想的相互作用,见图3a^[31]。

根据 Onsager's second Wien effect(第二韦恩效

图3 双极膜的热力学、物种传输和动力学概述^[6]Figure 3 Overview of thermodynamics, species transport, and kinetics of bipolar membranes^[6]

应),BPM 的水解离的宏观平衡常数依赖于局部电场,它近似为指数依赖性。式(9)描述了BPM的水解离的平衡方程,式(10)描述了平衡常数的指数依赖性^[34-36]。

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}_{(l)} &\rightleftharpoons \text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{OH}_{(\text{aq})}^- \\ K_w &= 1 \times 10^{-14}, T = 298 \text{ K} \\ K_w(|\bar{E}| = -\bar{\nabla}\Phi) &= K_w(|\bar{E}| = 0) \times f_{\text{eq}}(|\bar{E}|) \approx \\ &K_w(|\bar{E}| = 0) \times e^{\beta|\bar{E}|} \end{aligned} \quad (9)$$

$$(10)$$

式中: $|\bar{E}|$ 为局部静电场的大小; $f_{\text{eq}}(|\bar{E}|)$ 为平衡状态对局部电场的函数依赖性; β 为与解离分子的介电性质及其局部环境相关的半经验参数。这一现象可以理解为由于强电场 $|\bar{E}|$ 的存在,极化分子的重新定向,导致解离的(局部)自由能降低。

2.2 双极膜的物料传输理论

BPM 的性能受非平衡反应与传输过程之间相互作用的影响^[3, 33, 36, 37]。这些过程包括:1)共离子和反离子的传输;2)溶剂在BPM界面层的进出传输;3)物质的解离;4)均相反应(图3b)。理解物种的传输对

于解析双极膜的性能至关重要,包括限制电流密度的来源、共离子泄漏以及其他现象^[36, 38]。

理解电解质溶液中的传输过程有两种一般框架。在离子较小以及溶质浓度较低的限制下,稀溶液理论是成立的^[33],即物种*i*的扩散通量与其化学势梯度成正比,而对流通量则与体速度成正比,如式(11)所示^[33]:

$$\begin{aligned} \bar{N}_i &= -D_i c_i \bar{\nabla} \tilde{\mu}_i^{\text{ideal}, \delta} + c_i \bar{v} = \\ &-D_i \bar{\nabla} c_i - \frac{z_i F}{RT} D_i \bar{\nabla} \Phi + c_i \bar{v} \end{aligned} \quad (11)$$

式中: $\bar{N}_i$ 为物质*i*的通量, mol/(m²·s); D_i 为物质*i*在溶剂中的扩散系数, m²/s; $\bar{\nabla} \tilde{\mu}_i^{\text{ideal}, \delta}$ 为化学势梯度的理想部分, J/(mol·m); $\bar{\nabla} c_i$ 为物种*i*的浓度梯度, mol/m⁴; $\bar{v}$ 为体速度, m/s。由于电流密度和浓度低,几乎所有BPM的传输模型都采用稀溶液理论^[39-41],这种模型可以预测共离子泄漏率^[33, 42]、BPM的特性以及由单个离子携带的分电流密度^[36]。

稀溶液理论不适用于高电流密度以及复杂物种条件^[43],这是因为该理论忽略了物种之间的相互作用

用,例如由于离子运动引起的水传输可以显著影响限制电流密度和水解离行为^[44,45]。此外,虽然在高电流密度下的电驱动力更大,但在 BPM 海水电解过程中的离子交叉却减弱,这被认为是共离子与生成的 H^+/OH^- 之间摩擦相互作用的结果^[46]。

浓溶液理论以 Onsager 框架为基础^[47-49],其方程式如(12)所示^[50]:

$$\bar{N}_i = - \sum_j L^j \bar{\nabla} \tilde{\mu}_j + c_i \bar{v} \quad (12)$$

式中: $\bar{N}_i$ 为物质 i 的通量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; L^j 为一个传输系数, $\text{mol}/(\text{J} \cdot \text{s} \cdot \text{m})$; $\bar{\nabla} \tilde{\mu}_j$ 为 j 物种的化学势梯度, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{m})$; $\bar{v}$ 为平均体速度, m/s 。浓溶液理论利用了正确数量的可测量传输性质,并且驱动力考虑了非理想效应。

浓溶液理论和稀溶液理论都可以整合到守恒方程中,以将传输与在双极膜中发生的均相反应耦合起来。物种和溶剂的质量守恒表达式如式(13)所示。

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{N}_i = R_i \quad (13)$$

式中: R_i 为物种 i 生成或消耗的源项。

BPM 中,电荷的守恒和分离可以通过泊松方程来描述,如式(14)所示^[36]:

$$\bar{\nabla} \cdot (\varepsilon \bar{E}) = F \sum_i z_i c_i \quad (14)$$

式中: ε 为局部分电常数。电荷守恒定义了由施加在双极膜上的电压产生的电场,并驱动第二韦恩效应。设备级别的能量耗散和传输效应可以通过包含能量平衡来考虑。在高电流密度下,因为焦耳热和反应热引起温度变化,含 BPM 的电化学系统中的温度变化可能变得重要^[3],BPM 的性能和稳定性依赖于温度,因为温度会影响 BPM 的反应速率、传输、膨胀和机械性质等^[32,44,51]。

2.3 双极膜的反应动力学和催化原理

水解离和重组动力学对于 BPM 的性能至关重要,对于水解离,大多数针对在 BPM 中观察到的速率的合理化理论都是基于 Onsager 的第二韦恩效应^[52]。动力学方面,第二韦恩效应框架指出,由于强电场增强了生成电荷的分离,带电物种生成反应的动力学速率增加,导致了解离速率近似以指数增长[如式(10)所示]。相反,重组速率通常不受电场的强烈影响,因为它受到扩散的限制,这与该过程的分子和量子理论是一致的。

第二韦恩效应可以解释没有 CL 的 BPM 水解离速率的增加。这是因为在含有 CL 的 BPM 中,电势下降的距离要大得多(通常超过 100 nm),使得电场的强度太小,无法显著加速水解离速率。需要新的理论和模型来考虑存在 CL 的 BPM 的电场分布,同时还必须考虑各种可能的催化反应,包括在催化剂上可能发生的质子化/去质子化反应^[53]。这种表面质子化/去质子化预计会增加 CL 中的局部电场,进而增加 WD 的速率^[54]。例如,预测在 AEL/CL 界面上的场积累(图 3c)之所以相比低的 pK_a 催化剂(MOH)是有利的,是因为它们能够产生额外的负电荷(MO^-)^[54]。针对氧化石墨烯(GrOx)催化剂的建模发现,GrOx 上的质子化位点根据其 pK_a 值判定,具有不同的水解离性能。低 pK_a 位点容易去质子化,以屏蔽电场,而高 pK_a 位点则保持其表面 OH^- 基团,为表面介导的解离途径提供活性位点。对于接受质子以形成带正电物种的催化剂,较低的 pK_b 是有利的,而电场则在 CL/CEL 界面形成,而不是在 AEL/CL 界面^[41]。

尽管上述框架适用于具有明确 pK_a 值的催化剂上的水解离,但这些理论不足以描述金属氧化物催化剂上的解离动力学,因为这些催化剂没有与明确功能团相关的离散 pK_a 值。相反,它们更适合用具有平均质子结合强度和相互作用项的质子吸附等温线来描述。电子导电的或高介电常数的金属氧化物催化剂具有比电子绝缘催化剂更快的水解离动力学,这表明它们在电场屏蔽中起着关键作用,在此过程中,催化剂的移动电子电荷重新分布并抵消固体内部的电场,从而在颗粒外部产生更强的电场^[53]。结合与施加电压无关的表观活化能,这些结果为催化水解离提供了新的视角,其中反应速率对电压的线性依赖是由于每个催化剂颗粒表面电场的积累,这种电场通过熵效应重新定向水分子,从而提高了水解离的速率^[55]。

上述理论为界面催化剂提供了初步的结构-性质-性能关系,其中表面性质、颗粒导电性和活性面积是催化剂性能最重要的因素^[40, 53, 55]。然而,为了验证这些预测,需要更为先进的实验技术,并结合先进的光谱技术,深入解析电场增强水解离现象,为性能更佳的水解离 BPM 设计提供可能。

2.4 双极膜建模方法

BPM 中的传输现象是一个多离子传输问题,这包括盐离子的迁移和扩散,以及由水解离生成的 H^+

和 OH^- 的行为。在低电压的反向偏置条件下,系统中的传输现象与盐离子的电迁移(从膜内到外部溶液)和扩散(从外部溶液到膜内)相关。通过每个离子交换层(CEL和AEL)的离子通量可以用Nernst-Planck方程来描述,如式(15)所示^[56, 57]。

$$J_i = -D_{i,m} \left(\frac{dc_{i,m}}{dx} \right) + z_i c_{i,m} \frac{d\Phi}{dx} \quad (15)$$

式中: J_i 为盐离子的摩尔通量; x 为垂直于膜表面的坐标。根据Nernst-Planck理论,盐离子的传输类似于(单极)离子交换膜的情况,并且已成为电渗析研究的主要理论^[56, 57]。

BPM的电压可以通过Nernst-Planck方程计算,对于理想条件下的BPM,在零电流下跨BPM的理论电压可以由式(16)计算^[58]。

$$\Delta U = 2.3 \frac{RT}{F} \Delta \text{pH} \quad (16)$$

式中: ΔpH 为双极膜上的pH值差异。

根据式(16),在BPM两侧存在pH值差为14的情况下,理论膜电位在298 K时为 $\Delta U = 0.828 \text{ V}$ 。这个电压值代表了在1 mol/L盐溶液条件下,水解离发生时BPM所需的最小电压。实际上,由于膜的非理想行为(即共离子泄漏),所需电压会更高。除了增加过程的能量消耗外,共离子通过BPM的泄漏在酸碱生产中尤其关键,因为它降低了产品流的纯度。

用于建模BPM界面层过渡区域结构的方法主要有2种,即“突变结”模型和“中性层”模型^[59]。根据第1种方法,AEL和CEL彼此相邻,这2个离子交换层之间的距离为零,跨越2层的电压和浓度分布在2层之间的界面处会发生突变。因此,在这2个层内存在1个空间电荷区,即反离子的浓度降低且固定电荷未被补偿的区域^[60]。这种过渡区域的厚度在几纳米范围内^[59]。第2种方法是假设在AEL与CEL之间存在1个薄的中性层。在这种情况下,空间电荷区位于中性层与AEL/CEL的界面处。

大多数文献中报道的建模工作假设BPM是完全对称的,即假设AEL和CEL具有相同的厚度、固定电荷密度,以及对反离子和共离子具有对称的扩散系数。这种对称性假设限制了探索不对称BPM发展的可能性,而不对称BPM可能有助于增强水从外部溶液向双极接头的传输,这是因为受到离子水和半径大小的影响,水解离生成的 H^+ 和 OH^- 在两侧膜中的传输速度不同^[40, 61]。

3 双极膜在环境和能源领域的应用

3.1 反向偏置下的清洁生产及环境修复

3.1.1 酸碱生产及回收

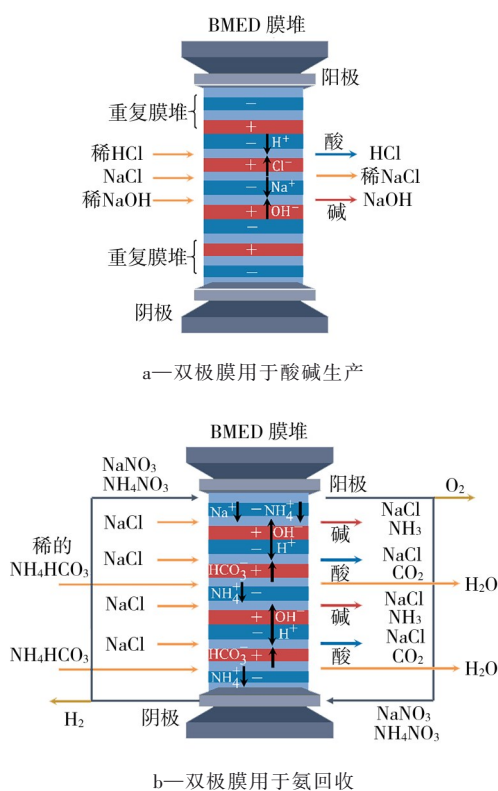
双极膜电渗析(bipolar membrane electrodialysis, BMED)的主要应用是从相应的盐溶液中(再)生成酸和碱(图4a)^[62, 63]。其中,从 NaCl 、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 、 NH_4F 等盐中生产无机酸和碱占据了最大的市场份额。BMED工艺可以在现有的工业工艺中,作为一个额外的后处理步骤来回收酸和碱,例如从核电站废水中再生硼酸^[64]。一般而言,BMED在处理含有金属盐的酸性废液方面具有优势(例如来自金属酸洗液的废液)^[65, 66]。部分研究还利用BPM辅助工艺替代传统的氯碱工艺生产 NaOH ^[67, 68],例如,双极膜电渗析技术能够从 HCO_3^- 含量 $>10 \text{ mg/L}$ 的溶液中生产 NaOH 浓度 $>1.0 \text{ mol/L}$ 的溶液^[69]。此外,BMED能有效地从地热盐水中直接电驱动提锂生产电池级 LiOH ,这一酸碱调控的双极膜电渗析过程为锂的生产回收提供了新的思路^[70]。然而,至今为止,双极膜价格和BMED运营成本较高,加上高电解质浓度下低碱纯度,使得BMED在经济上仍然不如传统工艺具有吸引力。BMED工艺同样能用于有机酸的生产 and 回收,例如甲酸、乙酸、琥珀酸^[71-73]等。但与无机酸相比,工业有机酸的生产规模较小^[74]。双极膜的广泛应用受到其高成本、稳定性不足等缺陷限制。

3.1.2 氨的生产和回收

哈勃-博施法以 H_2 和 N_2 为原料制备氨是工业上最成熟的方法,然而该方法能耗很高^[75]。化肥滥用导致湖泊和河流中含有大量的含氮废物,严重破坏了生态环境^[76],这使得采用低能耗方法高效回收氨变得迫在眉睫^[76]。BMED是实现废水中氨回收的有效方法之一,通过碳酸氢铵回收氨的过程原理如图4b所示: HCO_3^- 向阳极迁移, NH_4^+ 向阴极迁移,并与 OH^- 结合形成 NH_3 和 H_2O ,随后可以通过加热或减压提取氨,该工艺还同时实现了对废水的脱盐,从而产生纯水^[78]。BMED对合成尿液中氨的回收实验表明,连续的BMED工艺能够实现以较低的能耗(12.5 MJ/kg N)实现90%的氨回收率,显示出从尿液中回收氨的巨大潜力^[79]。

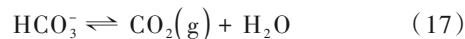
3.1.3 CO_2 捕获

在环境保护领域,已有研究表明双极膜辅助的应用可用于从(烟气)气体、空气和水中捕获 CO_2 。从海水中去除 CO_2 是BMED的一项新兴应用。由水解

图4 双极膜用于酸碱生产和氨回收^[6]Figure 4 Bipolar membranes for acid-base production and ammonia recovery^[6]

离产生的 H^+ 用于将海水中自然存在的溶解碳酸盐转

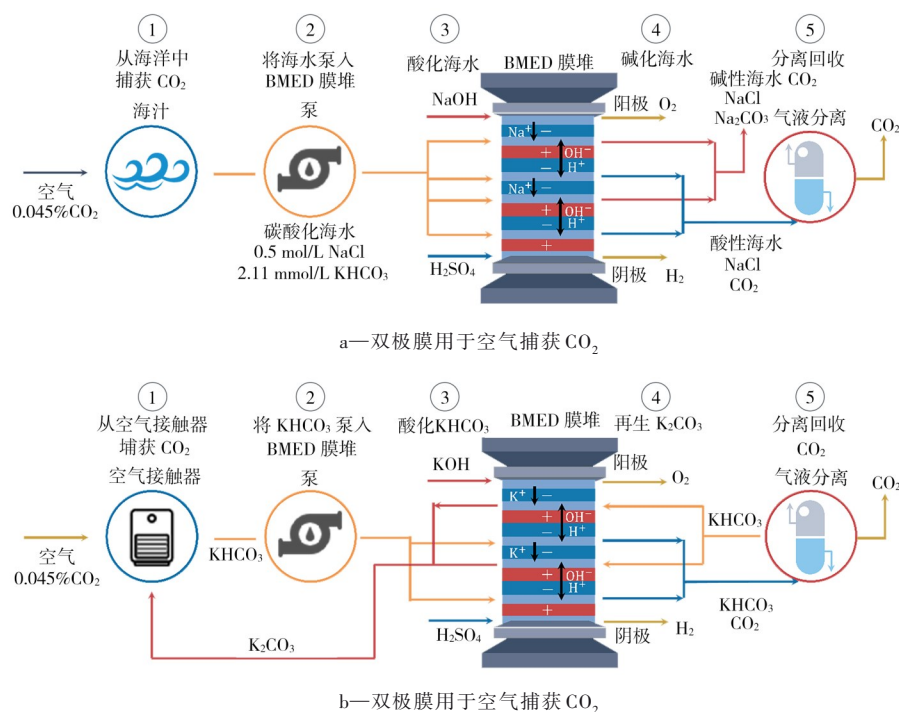
化为 CO_2 以便进行封存或转化,而 OH^- 则被循环回海洋,以促进大气中 CO_2 的减少(图 5a)^[5, 80]。来自双极膜的 OH^- 也可以用于合成矿化碳酸盐物种。同样地, BMED 也可以用于直接空气捕获 CO_2 (图 5b)^[81]。涉及的主要反应过程分别如式(17)、(18)所示。



3.2 正向偏置下的能量转化

3.2.1 双极膜应用于燃料电池

质子交换膜燃料电池能够高效地将氢气或甲醇的化学能转化为电能,且几乎不产生废弃物,展现出绿色环保的特性,其工作原理主要包括阴极的氧气还原反应(oxidation-reduction reaction, ORR)和阳极的氢气氧化反应(hydrogen oxidation reaction, HOR)^[82]。这种反应机制不仅提升了能量转换效率,还为可再生能源的利用提供了清洁的解决方案,离子交换膜有效隔离阴阳极反应的作用,并传递 H^+ 或 OH^- ^[83]。相比之下,传统的质子膜燃料电池和碱性膜燃料电池对水分和温度的管理要求较高,此外,这些系统只能提供单一的电化学反应环境,难以最大化电极反应效率。通过引入双极膜,燃料电池可以在不同的化学环境中进行反应,详见图 6a。在正向偏

图5 双极膜用于 CO_2 捕获^[6]Figure 5 Bipolar membranes for CO_2 capture^[6]

置下,双极膜的界面层会生成水,形成自增湿离子隔膜,提高了离子的迁移能力和电池的功率密度,同时减少了燃料电池在运行过程中对外部气体加湿的需求^[84]。

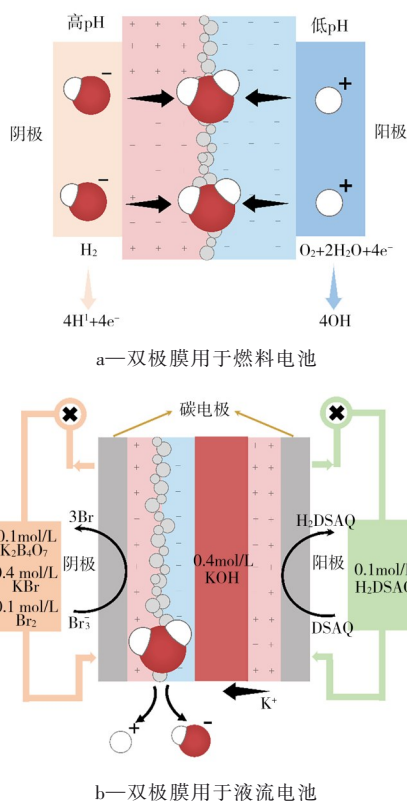


图6 双极膜用于能量转化^[81, 82]

Figure 6 Bipolar membranes for energy conversion^[81, 82]

3.2.2 双极膜应用于液流电池

液流电池是一种通过正负极电解质之间的氧化还原反应实现化学能与电能相互转化的储能设备^[85, 86]。在正向偏置下,双极膜生成水,在反向偏置下则发生水解离,详见图6b。这2种过程的交替进行可以有效应用于液流电池的充电和放电过程:充电时,外部电流流过电池,BPM的界面层发生水解离,产生 H^+ 和 OH^- ,形成pH梯度;放电时,这些离子在界面处结合生成水,产生的电流则由外部负载收集^[87]。由于BPM的pH梯度,酸碱液流电池的能量密度比传统的浓度梯度液流电池高出3倍以上^[6],其能量损失主要源于BPM的共离子泄漏,这一现象占总能量损失的39%~65%^[8]。未来,通过改善膜层的选择性和优化BPM工艺等措施,可以进一步提高电池性能并延长其使用寿命。

4 结论与展望

尽管目前市场上已有商业化的双极膜产品,但是新一代的双极膜仍然有很大的发展空间,理论、技术、工艺与工程的综合考虑是推动其发展的关键。

1)理论角度,中间层催化剂在双极膜水解离过程中起到了重要的作用。因此,设计开发高效的中间层催化剂有利于提升水解离反应速率,确保双极膜在低电压下也能有效地分解水。新理论模型的应用对于双极膜的设计指导,优化膜电荷分布,从而提高整体能效同样具有重要意义。在模型中应全面考虑双极膜的厚度、固定基团性质、中间层催化剂、电场强度等因素。

2)技术角度,提高双极膜的机械稳定性对于承受高电流密度至关重要。现有双极膜通常建议的工作电流密度范围为 $500\sim 1000\text{ A/m}^2$,若继续提升电流密度,可能导致膜层结合力下降及催化剂泄漏等问题。为此,技术开发应集中于增强膜界面的黏附性和水传输能力,例如通过减薄膜层或改进制膜工艺来实现。此外,采用具有三维结构的静电纺丝膜可在超高电流密度下有效分解水,同时避免膜脱水或起泡现象。

3)工艺角度,在双极膜的热稳定性方面,提升其耐高温性能有助于拓展应用领域。常规商用双极膜的使用温度可达 40°C ,更高的操作温度有助于降低溶液黏度、减少能量消耗并抑制微生物生长。通过将无机材料引入有机基质中,可以有效提高双极膜的热稳定性,从而增加产品产量,并促进其工业化应用。

4)工程角度,在工程实践中,提高产品的纯度十分重要,通过增加双极膜膜的交联度和优化材料组成,可以实现增强离子选择性,提升过程效率,有利于减少产品污染。然而这也带来了一些挑战,如致密结构可能导致膜电阻增大。因此,在设计和优化过程中,需要在选择性、导电性和水渗透性之间找到平衡。在碱性条件下提高双极膜的化学稳定性同样重要,良好的化学稳定性能够有效防止在强碱环境中的降解,提升反应效率及产品纯度。这对于涉及强碱反应的工业过程尤为关键,开发耐高pH环境的双极膜将扩展其在有机溶剂中的应用范围。

双极膜在环境工程领域展现出了广阔的应用前景,特别是在废水处理、气体回收和资源再利用等方面。随着全球对可持续发展的重视,双极膜的独特

水解离机制为解决传统环境治理方法中的技术瓶颈提供了新的思路,它能够有效分离和回收废水中的有价物质,通过电渗析技术从工业废水中提取酸碱溶液,实现资源的循环利用。此外,双极膜在气体回收中被用于 SO_x 和其他有害气体的净化过程,帮助实现零排放,避免二次污染。在绿色能源领域,双极膜也显示出潜力,例如在蓄电池和氢能生产中的应用,通过将工业废液转化为电能,不仅实现了资源的高效利用,还推动了清洁能源的发展。展望未来,随着材料科学和膜技术的不断进步,双极膜的性能有望进一步提升,包括开发新型高导电性材料、优化膜结构设计以及降低生产成本等,这些进展将使得双极膜在环境工程中发挥更大的作用。

参考文献

- [1] BLOMMAERT M A, AILI D, TUFA R A, et al. Insights and challenges for applying bipolar membranes in advanced electrochemical energy systems[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(7):2539–2548.
- [2] PARNAMAE R, MAREEV S, NIKONENKO V, et al. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 617, 118538.
- [3] BUI J C, LEES E W, PANT L M, et al. Continuum modeling of porous electrodes for electrochemical synthesis [J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(12):11022–11084.
- [4] BUI J C, KIM C, KING A J, et al. Engineering catalyst–electrolyte microenvironments to optimize the activity and selectivity for the electrochemical reduction of CO_2 on Cu and Ag [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(4):484–494.
- [5] SHARIFIAN R, WAGTERVELD R M, DIGDAYA I A, et al. Electrochemical carbon dioxide capture to close the carbon cycle [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(2):781–814.
- [6] BUI J C, LEES E W, MARIN D H, et al. Multi-scale physics of bipolar membranes in electrochemical processes [J]. *Nature Chemical Engineering*, 2024, 1(1):45–60.
- [7] MITCHELL J B, CHEN L, LANGWORTHY K, et al. Catalytic proton–hydroxide recombination for forward–bias bipolar membranes[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(11):3967–3973.
- [8] YAN Z, ZHU L, LI Y C, et al. The balance of electric field and interfacial catalysis in promoting water dissociation in bipolar membranes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(8):2235–2245.
- [9] DE K R SY F, ZEIGERSON E. Bipolar membranes made of a single polyolephine sheet[J]. *Israel Journal of Chemistry*, 1971, 9(4):483–497.
- [10] FRILETTE, VINCENT J. Preparation and characterization of bipolar ion exchange membranes [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1956, 60(4):435–439.
- [11] 戴丽萍, 朱汉权, 柯雄, 等. 双极膜电渗析法去除水溶液中的 Cr(VI) [J]. *环境工程*, 2021, 39(11):89–95.
- DAI L P, ZHU H Q, KE X, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using bipolar membrane electrodialysis technique[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(11):89–95.
- [12] YANG H, LIU Y, HU S, et al. Advanced electrochemical membrane technologies for near–complete resource recovery and zero–discharge of urine: Performance optimization and evaluation [J]. *Water Research*, 2024, 263, 122175.
- [13] 徐铜文, 杨伟华, 何炳林. 双极膜水解离现象:双极膜的物理构型、离子传递及其水解离压降分析[J]. *中国科学(B辑)*, 1999(6):481–488.
- XU T W, YANG W H, HE B L. Bipolar membrane water dissociation phenomenon: analysis of physical configuration, ion transfer, and hydrolysis dissociation pressure drop of bipolar membrane[J]. *Science in China (Series B)*. 1999(6):481–488. .
- [14] YU W, ZHANG Z, LUO F, et al. Tailoring high–performance bipolar membrane for durable pure water electrolysis[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1):10220.
- [15] ASHRAFI A M, GUPTA N, NEDELA D. An investigation through the validation of the electrochemical methods used for bipolar membranes characterization [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 544:195–207.
- [16] KOVALCHUK V I, ZHOLKOVSKIY E K, AKSENENKO E V, et al. Ionic transport across bipolar membrane and adjacent Nernst layers [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 284 (1/2) : 255–266.
- [17] WILHELM F G, PUNT I, van der Vegt N, et al. Asymmetric bipolar membranes in acid–base electrodialysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(3):579–586.
- [18] BALSTER J, SRINKANTHARAJAH S, SUMBHARAJU R, et al. Tailoring the interface layer of the bipolar membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 365(1/2):389–398.
- [19] KROL J J, WESSLING M, STRATHMANN H. Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 162(1–2):155–164.
- [20] MARTI–Calatayud M C, BUZZI D C, GARCIA–Gabaldon M, et al. Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion–exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 466:45–57.
- [21] BUTYLSKII D Y, MAREEV S A, PISMENSKAYA N D, et al. Phenomenon of two transition times in chronopotentiometry of electrically inhomogeneous ion exchange membranes [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 273:289–299.
- [22] CHOI J H, MOON S H. Pore size characterization of cation–exchange membranes by chronopotentiometry using homologous amine ions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 191(1/2):225–236.

- [23] WILHELM F G, van der VEGT N, STRATHMANN H, et al. Current-voltage behaviour of bipolar membranes in concentrated salt solutions investigated with chronopotentiometry [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32(4):455-465.
- [24] WILHELM F G, van der VEGT N, WESSLING M, et al. Chronopotentiometry for the advanced current-voltage characterisation of bipolar membranes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 502(1/2):152-166.
- [25] HURWITZ H D, DIBIANI R. Experimental and theoretical investigations of steady and transient states in systems of ion exchange bipolar membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 228(1):17-43.
- [26] PARK J S, CHILCOTT T C, COSTER H, et al. Characterization of BSA-fouling of ion-exchange membrane systems using a subtraction technique for lumped data [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 246(2):137-144.
- [27] ZABOLOTSKII V, SHELDESHOV N, MELNIKOV S. Effect of cation-exchange layer thickness on electrochemical and transport characteristics of bipolar membranes [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2013, 43(11):1117-1129.
- [28] BLOMMAERT M A, VERMAAS D A, IZELAAR B, et al. Electrochemical impedance spectroscopy as a performance indicator of water dissociation in bipolar membranes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(32):19060-19069.
- [29] SISTAT P, KOZMAI A, PISMENSKAYA N, et al. Low-frequency impedance of an ion-exchange membrane system [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(22):6380-6390.
- [30] ZABOLOTSKII V, SHELDESHOV N, MELNIKOV S. Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis [J]. *Desalination*, 2014, 342:183-203.
- [31] GOYAL P, KUSOGLU A, WEBER A Z. Coalescing cation selectivity approaches in ionomers [J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(3):1551-1566.
- [32] KUSOGLU A, WEBER A Z. New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(3):987-1104.
- [33] CROTHERS A R, DARLING R M, KUSOGLU A, et al. Theory of multicomponent phenomena in cation-exchange membranes: Part I. thermodynamic model and validation [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167, 013547.
- [34] PARASURAMAN A, LIM T M, MENICTAS C, et al. Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 101:27-40.
- [35] BUI J C, LUCAS E, LEES E W, et al. Analysis of bipolar membranes for electrochemical CO₂ capture from air and oceanwater [J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(11):5076-5095.
- [36] BUI J C, DIGDAYA I, XIANG C, et al. Understanding multi-ion transport mechanisms in bipolar membranes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(47):52509-52526.
- [37] DINH H Q, TOH W L, CHU A T, et al. Neutralization short-circuiting with weak electrolytes erodes the efficiency of bipolar membranes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(3):4001-4010.
- [38] PARNAMAE R, TEDESCO M, WU M, et al. Origin of limiting and overlimiting currents in bipolar membranes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(26):9664-9674.
- [39] MAREEV S A, EVDOCHENKO E, WESSLING M, et al. A comprehensive mathematical model of water splitting in bipolar membranes: Impact of the spatial distribution of fixed charges and catalyst at bipolar junction [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 603:118010.
- [40] LUCAS E, BUI J C, STOVALL T N, et al. Asymmetric bipolar membrane for high current density electrodialysis operation with exceptional stability [J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(11):5596-5605.
- [41] BUI J C, CORPUS K R M, BELL A T, et al. On the nature of field-enhanced water dissociation in bipolar membranes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(45):24974-24987.
- [42] PENG J, ROY A L, GREENBAUM S G, et al. Effect of CO₂ absorption on ion and water mobility in an anion exchange membrane [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 380:64-75.
- [43] EHLINGER V M, CROTHERS A R, KUSOGLU A, et al. Modeling proton-exchange-membrane fuel cell performance/degradation tradeoffs with chemical scavengers [J]. *Journal of Physics-Energy*, 2020, 2:044006.
- [44] WENG L, BELL A T, WEBER A Z. A systematic analysis of Cu-based membrane-electrode assemblies for CO₂ reduction through multiphysics simulation [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(10):3592-3606.
- [45] PETROV K, BUI J C, BAUMGARTNER L, et al. Anion-exchange membranes with internal microchannels for water control in CO₂ electrolysis [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2022, 6(22):5077-5088.
- [46] MARIN D H, PERRYMAN J T, HUBERT M A, et al. Hydrogen production with seawater-resilient bipolar membrane electrolyzers [J]. *Joule*, 2023, 7(4):765-781.
- [47] MARIONI N, ZHANG Z, ZOFCHAK E S, et al. Impact of ion-ion correlated motion on salt transport in solvated ion exchange membranes. [J]. *ACS Macro Letters*, 2022, 11(11):1258-1264.
- [48] CROTHERS A R, DARLING R M, KUSHNER D I, et al. Theory of multicomponent phenomena in cation-exchange membranes: Part III. transport in vanadium redox-flow-battery separators [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167: 013549.
- [49] FONG K D, BERGSTROM H K, MCCLOSKEY B D, et al. Transport phenomena in electrolyte solutions: Nonequilibrium thermodynamics and statistical mechanics [J]. *AIChE Journal*, 2020, 66(12):e17091.
- [50] FONG K D, SELF J, MCCLOSKEY B D, et al. Ion correlations and their impact on transport in polymer-based electrolytes [J].

- Macromolecules, 2021, 54(6):2575–2591.
- [51] ZHANG H, CHENG D, XIANG C, et al. Tuning the interfacial electrical field of bipolar membranes with temperature and electrolyte concentration for enhanced water dissociation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(21): 8044–8054.
- [52] KAISER V, BRAMWELL S T, HOLDSWORTH P C, et al. Onsager's Wien effect on a lattice[J]. Nat Mater, 2013, 12(11): 1033–1037.
- [53] CHEN L, XU Q, OENER S Z, et al. Design principles for water dissociation catalysts in high-performance bipolar membranes. [J]. Nature Communications, 2022, 13:3846.
- [54] LIN M, DIGDAYA I A, XIANG C. Modeling the electrochemical behavior and interfacial junction profiles of bipolar membranes at solar flux relevant operating current densities [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2021, 5:2149–2158.
- [55] CHEN L, XU Q, BOETTCHER S W. Kinetics and mechanism of heterogeneous voltage-driven water-dissociation catalysis [J]. Joule, 2023, 7(8):1867–1886.
- [56] TEDESCO M, HAMELERS H V M, BIESHEUVEL P M. Nernst-Planck transport theory for (reverse) electrodialysis: I. Effect of co-ion transport through the membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 510:370–381.
- [57] SONIN A A, PROBSTEN R F. A hydrodynamic theory of desalination by electrodialysis [J]. Desalination, 1968, 5(3): 293–329.
- [58] STRATHMANN H, RAPP H J, BAUER B, et al. Theoretical and practical aspects of preparing bipolar membranes [J]. Desalination, 1993, 90(1/2/3):303–323.
- [59] STRATHMANN H, KROL J J, RAPP H J, et al. Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1997, 125(1):123–142.
- [60] MAURO A. Space charge regions in fixed charge membranes and the associated property of capacitance [J]. Biophysical Journal, 1962, 2:179–198.
- [61] BALSTER J, SUMBHARAJU R, SRIKANTHARAJAH S, et al. Asymmetric bipolar membrane: A tool to improve product purity [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 287(2):246–256.
- [62] PALEOLOGOU M, THIBAUT A, WONG P Y, et al. Enhancement of the current efficiency for sodium hydroxide production from sodium sulphate in a two-compartment bipolar membrane electrodialysis system [J]. Separation and Purification Technology, 1997, 11(3):159–171.
- [63] RAUCQ D, POURCEL G, GAVACH C. Production of sulphuric acid and caustic soda from sodium sulphate by electromembrane processes: Comparison between electro-electrodialysis and electrodialysis on bipolar membrane [J]. Desalination, 1993, 91(2):163–175.
- [64] EGOROV E N, SVITTOV A A, DUDNIK S N, et al. Fractionation of multicomponent solutions by electrodialysis with bipolar membranes [J]. Petroleum Chemistry, 2012, 52: 583–592.
- [65] NIEWSKI J W, NIEWSKA G W, WINNICKI T. Application of bipolar electrodialysis to the recovery of acids and bases from water solutions [J]. Desalination, 2004, 169(1):11–20.
- [66] NEGRO C, BLANCO M A, LOPEZ-Mateos F, et al. Free acids and chemicals recovery from stainless steel pickling baths [J]. Separation Science and Technology, 2001, 36(7):1543–1556.
- [67] WEI Y, WANG Y, ZHANG X, et al. Comparative study on regenerating sodium hydroxide from the spent caustic by bipolar membrane electrodialysis (BMED) and electro-electrodialysis (EED) [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 118: 1–5.
- [68] WEI Y, LI C, WANG Y, et al. Regenerating sodium hydroxide from the spent caustic by bipolar membrane electrodialysis (BMED) [J]. Separation and Purification Technology, 2012, 86: 49–54.
- [69] SONG K, CHAE S, BANG J. Separation of sodium hydroxide from post-carbonation brines by bipolar membrane electrodialysis (BMED) [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 423:130179.
- [70] KONG L, YAN G, HU K, et al. Electro-driven direct lithium extraction from geothermal brines to generate battery-grade lithium hydroxide [J]. Nature Communications, 2025, 16(806).
- [71] BOYAVAL P, SETA J, GAVACH C. Concentrated propionic-acid production by electrodialysis [J]. Enzyme and Microbial Technology, 1993, 15(8):683–686.
- [72] FERRER J, LABORIE S, DURAND G, et al. Formic acid regeneration by electromembrane processes [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 280(1/2):509–516.
- [73] ZHANG X, LI C, WANG Y, et al. Recovery of acetic acid from simulated acetaldehyde wastewaters: Bipolar membrane electrodialysis processes and membrane selection [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 379(1/2):184–190.
- [74] BAILLY M. Production of organic acids by bipolar electrodialysis: Realizations and perspectives [J]. Desalination, 2002, 144(1/2/3):157–162.
- [75] WANG M, KHAN M A, MOHSIN I, et al. Can sustainable ammonia synthesis pathways compete with fossil-fuel based Haber-Bosch processes? [J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(5):2535–2548.
- [76] CHEN J G, CROOKS R M, SEEFELDT L C, et al. Beyond fossil fuel-driven nitrogen transformations [J]. Science, 2018, 360(6391).
- [77] XIE M, SHON H K, GRAY S R, et al. Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction [J]. Water Research, 2016, 89: 210–221.
- [78] DONG H, LAGUNA C M, LIU M J, et al. Electrified ion exchange enabled by water dissociation in bipolar membranes for nitrogen recovery from source-separated urine [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(22):16134–16143.
- [79] LI Y, WANG R, SHI S, et al. Bipolar membrane electrodialysis

- for ammonia recovery from synthetic urine: Experiments, modeling, and performance analysis[J]. *Environmental Science & Technology* 2021,55(21):14886–14896.
- [80] SHARIFIAN R, BOER L, WAGTERVELD R M, et al. Oceanic carbon capture through electrochemically induced in situ carbonate mineralization using bipolar membrane [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,438,135326.
- [81] Keith D W, Holmes G, St. Angelo D, et al. A process for capturing CO₂ from the atmosphere[J]. *Joule*, 2018,2(8):1573–1594.
- [82] 罗芬,杨晓琪,段方麟,等. 双极膜研究进展及应用展望[J]. *化工进展*, 2024,43(1):145–163.
- LUO F, YANG X Q, DUAN F L, et al. Recent advances in the bipolar membrane and its applications[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024,43(1):145–163.
- [83] GIESBRECHT P K, FREUND M S. Recent advances in bipolar membrane design and applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2020,32(19):8060–8090.
- [84] UNLU M, ZHOU J, KOHL P A. Hybrid anion and proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009,113(26):345–349.
- [85] METLAY A S, CHYI B, YOON Y, et al. Three-chamber design for aqueous acid-base redox flow batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2022,7(3):908–913.
- [86] 姚欣昀,钱汇东,赵宏滨. 双极膜研究进展及氢能方向应用展望[J]. *化学工业与工程*, 2024,41(5):19–34.
- YAO X Y, QIAN H D, ZHAO H B. Research progress of bipolar membranes and their application in hydrogen energy [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2024,41(5):19–34..
- [87] XI D, ALFARAIDI A M, GAO J, et al. Mild pH-decoupling aqueous flow battery with practical pH recovery [J]. *Nature Energy*, 2024,9:479–490.