

氢氧根离子交换膜中的传质/传热协同强化助力持久高效电解制氢

武美玲¹, 周凯歌^{1*}, 姜忠义^{2*}

1. 天津大学分子+研究院, 天津 300072

2. 天津大学化工学院, 天津 300072

* 联系人, E-mail: kaigezhou@tju.edu.cn; zhyjiang@tju.edu.cn

Synergistic enhancement of mass and heat transfer in hydroxide exchange membranes enables durable and efficient water electrolysis for hydrogen production

Meiling Wu¹, Kai-Ge Zhou^{1*} & Zhongyi Jiang^{2*}

¹ Institute of Molecular Plus, Tianjin University, Tianjin 300072, China

² School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

* Corresponding authors, E-mail: kaigezhou@tju.edu.cn; zhyjiang@tju.edu.cn

doi: [10.1360/CSB-2025-0532](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0532)

氢作为重要的新质能源载体, 是未来可持续能源体系的重要组成部分, 将助推化石能源转型和能源领域碳减排。电解水制氢作为一种绿色环保的氢气制取方式备受瞩目^[1]。相比于其他电解制氢技术, 氢氧根离子交换膜电解水(hydroxide exchange membrane water electrolysis, HEMWE)技术在非贵金属催化剂、碱性体系兼容性及成本控制方面具有显著优势, 有望成为绿氢制取的变革性技术。而在HEMWE中, 氢氧根离子交换膜是核心组件, 需要具有高氢氧根离子(OH⁻)传质速率、电子绝缘、氢气和氧气隔绝等特性, 从而促进电解水制氢的效率和长效稳定性^[2]。传统HEM通常由聚合物主链和阳离子基团组成, 通过微相分离形成亲疏水区, 分别形成OH⁻输运通道和结构稳定框架。然而, 聚合物基HEM中的OH⁻传导速率普遍受到高分子网络随机性的影响, 无法形成连续的OH⁻传输通道, 致使OH⁻电导率(<100 mS cm⁻¹)较低, 限制了产氢效率。同时, HEM聚合物在高温、强碱性工作环境下, 主链和阳离子交换基团易受OH⁻进攻而降解, 膜离子电导率和气体隔绝性降低, 导致HEMWE的工作时长普遍低于1000 h。当前研究聚焦于通过对聚合物基HEM的分子化学设计或离子通道工程提升离子传输速率和热碱稳定性。例如,

通过调控分子骨架上的官能团种类、分布、聚合物的分子量及引入外场作用, 可有效控制离子通道的尺寸、均一性与取向, 从而提升离子电导率; 此外, 开发如共价有机框架、二维层状材料等新型多孔膜材料, 也为构建高效离子传输通道提供了新思路。同时, 引入哌啶鎓阳离子官能团可增强膜材料在高温碱性环境下的结构稳定性, 进而提升HEM的耐热碱性。然而, 开发兼具高OH⁻电导率(> 100 mS cm⁻¹)和工况稳定性(美国能源部2030年目标为8000 h)的HEM仍存在较大挑战。因此, 探寻HEM传质强化策略, 提升HEM工况稳定性, 是开发高效耐久绿色制氢的关键。

研究证实当体系中存在短氢键网络时, 会增强基于Grotthuss类型的质子传递。相比于常规氢键(normal hydrogen bond, NHB)的质子供体-受体O-H...O间距通常大于2.7 Å, 短氢键(short hydrogen bond, SHB)的O-H...O间距小于2.5 Å, 存在H的超谐振运动(图1(a))。因此, 短氢键通常具有强相互作用、部分共价键特性及低势垒质子传递能力的特性, 可应用于能源材料、生命科学、星际化学等领域。当氢键网络中常规氢键转化为短氢键后, 形成Grotthuss类型离子传递, 可降低传输势垒, 从而显著提升离子导电性。然而, 受静电作用影

引用格式: 武美玲, 周凯歌, 姜忠义. 氢氧根离子交换膜中的传质/传热协同强化助力持久高效电解制氢. 科学通报, 2025, 70: 3386–3389

Wu M, Zhou K-G, Jiang Z. Synergistic enhancement of mass and heat transfer in hydroxide exchange membranes enables durable and efficient water electrolysis for hydrogen production (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 3386–3389, doi: [10.1360/CSB-2025-0532](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0532)

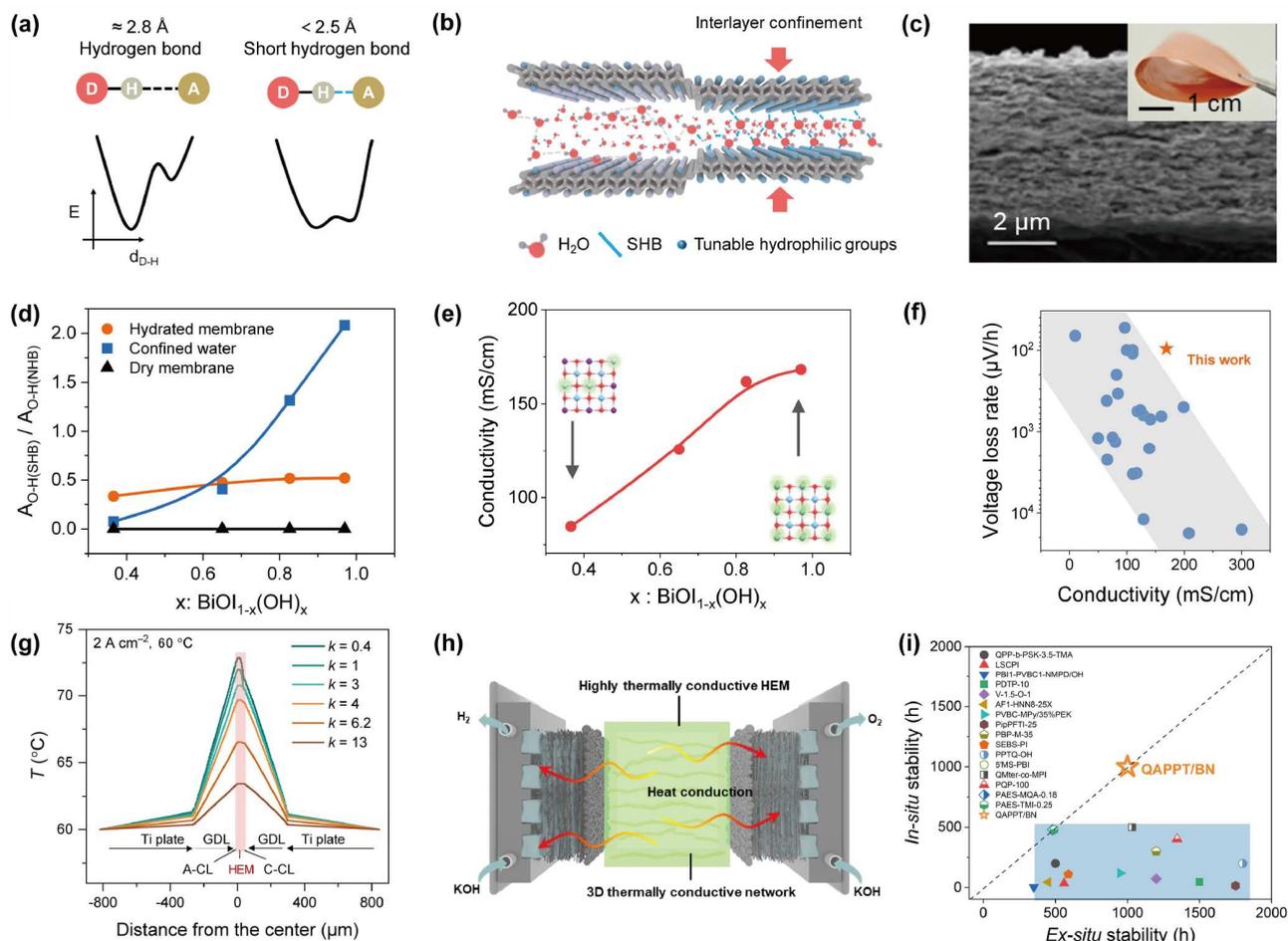


图 1 (网络版彩色) HEM 传质和传热调控提升电解水性能。 (a) 根据供体-受体距离划分的氢键类型^[4]。 (b) 采用二维限域策略构建短氢键的示意图^[4]。 (c) 碘氧化铋(BiOI)膜的横截面扫描电子显微镜图像^[4]。插图数码照片展示了 BiOI 膜良好的柔韧性。 (d) 水合/未水合的 $\text{BiOI}_{1-x}(\text{OH})_x$ 膜和 $\text{BiOI}_{1-x}(\text{OH})_x$ 膜纳米通道限域水中短氢键和普通氢键的面积比^[4]。 (e) $\text{BiOI}_{1-x}(\text{OH})_x$ 膜的离子电导率^[4]。 (f) BiO(OH)膜与文献报道的 HEM 的电解水电压损失率和离子电导率的比较^[4]。 (g) 不同热导率 HEM 组装的 HEMWE 在 2 A cm^{-2} 电流密度时的 1D 模拟温度分布图^[5]。热导率(k)的单位是 $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。HEM 用红色阴影表示。 (h) 利用高导热 HEM 加快电解槽内膜热量扩散,进而降低膜温、提升 HEM 的电解制氢稳定性的思路图^[5]。 (i) 导热 HEM 与已报道 HEM 的离位稳定性和原位稳定性比较^[5]。

Figure 1 (Color online) Regulation of mass and heat transfer in hydroxide exchange membranes to promote the performance of water electrolysis. (a) Types of hydrogen bonds depending on the donor-acceptor distance^[4]. (b) Construct SHB with a 2D confinement strategy^[4]. (c) Cross-sectional SEM image of a BiOI membrane^[4]. The inset digital photo shows the flexibility of a BiOI membrane. (d) Area ratios of SHBs and NHBs in hydrated/unhydrated $\text{BiOI}_{1-x}(\text{OH})_x$ membranes and confined water in the nanochannels of $\text{BiOI}_{1-x}(\text{OH})_x$ membrane^[4]. (e) Ionic conductivity of $\text{BiOI}_{1-x}(\text{OH})_x$ membranes^[4]. (f) Comparison of voltage loss rates and ionic conductivities between the proposed BiOI membrane and other reported HEMs^[4]. (g) Simulated 1D temperature profile^[5] within the HEMWE assembled with HEMs with different thermal conductivities (k) at a current density of 2 A cm^{-2} . Unit of k is $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. The HEM is indicated by the red shadow. (h) Schematic diagram of HEMWE in which highly thermal conductive HEM is applied to accelerate heat diffusion within the electrolyzer, thereby potentially reducing the localized temperature and promoting the *in-situ* stability of HEM in water electrolyzer^[5]. (i). Comparison of *ex-situ* stability and *in-situ* stability of the QAPPT/BN composite HEM and reported HEMs in HEMWE^[5].

响, Bronsted 供体-受体倾向互斥,使得在自由环境中 SHB 的形成存在热力学壁垒。我们前期的工作证实离子型共价有机框架同时提供的受限空间和离子配体成功构筑了短氢键,实现了质子的快速传输^[3]。受此启发,为解决 HEM 中的 OH^- 传输瓶颈,我们利用二维限域策略构筑了基于短氢键网络的 OH^- 传输“高速公路”,显著提升了 HEM 中的离子传输速率。

通过水热插层和微流体均质技术辅助法剥离碘氧化铋(bis-bismuth oxyiodide, BiOI)晶体,我们成功制备了厚度 4 nm 、宽度 $1 \mu\text{m}$ 的 BiOI 纳米片,作为二维离子限域通道的构筑单元(图 1(b))。通过真空抽滤辅助自组方法,制备出具有良好柔韧性的 BiOI 层状自组装有序薄膜(图 1(c)),形成以二维 BiOI 材料基元构筑的离子通道。通过碘的羟基取代调控二维纳米片

堆叠通道的亲水性和层间距,我们发现随着羟基取代量的增加, BiOI限域空间中的SHB的比例从0.34%增至4.2%, 提升12倍, 且氢键的平均距离缩短了1.8%, 表明羟基取代明显促进了氢键网络扩展和短氢键形成(图1(d)). 介电谱与红外光谱的监测也表明氢键网络强度增加且短氢键主要存在于膜内受限水中. 随着通道中短氢键网络的扩展, 羟基取代的BiOI膜在90°C时的电导率提升至168 mS cm⁻¹, 高于大多数已报道的聚合物基HEM(图1(e)). 分子动力学模拟结果表明, 随着短氢键网络的扩展, 氢氧根离子通过Grotthuss输运机制的比例显著增加, 从而提高了HEM中的OH⁻传输速率.

基于二维限域策略的短氢键网络构筑方法不仅克服了Bronsted供体-受体间的静电斥力, 同时克服了其他OH⁻传质强化策略(如提高离子交换容量)对气体隔绝性、抗溶胀性等HEM必要性带来的负面影响. 因此, 将BiOI基超快氢氧根离子输运膜进一步应用于HEMWE制氢器件, 并与商用HEM (FAA-PK-130和PPS)进行性能对比. 在60°C时, BiOI膜电解槽在2.0 V时的电流密度为1760 mA cm⁻², 超过商用FAA-PK-130与PPS. 此外, BiOI基HEM在1000 mA cm⁻²恒定电流下连续运行5天后, 其电压损失率仅为96 μV h⁻¹, 远低于商业膜. 因此, 与现有HEM相比, BiOI基HEM在电解制氢应用领域具有较高的电流密度、较低的电压损失和优异的工况稳定性(图1(f)). 因此, 我们以二维BiOI基限域通道为平台提出的短氢键强化传质策略, 为开发高效HEMWE开辟了全新的设计理念, 相关成果发表于*Science Advances*^[4].

为解决HEM中的传热难题, 我们对HEM的电解制氢稳定性进行了原位监控. 对于以商业膜(其热导率普遍低于0.5 W m⁻¹ K⁻¹)构筑的HEMWE电解槽, HEM温度显著高于电解槽其他部件, 且随着电流密度上升, HEM温度逐步攀升. 经数值模拟分析, HEM较低的热导率是导致局部热累积现象的主因, 而随着热量在HEM内累积, 温度逐渐上升, HEMWE电压降解速率加快. 通过建立热导率、温度与电压衰减率间的关联, 我们发现调控HEM膜热导率有望缓解热量聚集, 降低膜温(图1(g)). 例如, 基于热导率13 W m⁻¹ K⁻¹的膜在2 A cm⁻²电流密度下工作, 可使膜温降低9.5°C. 因此, 通过强化HEM膜的传热性能, 降低膜内温度聚集, 有望显著改善电解水过程中HEM的稳定性(图1(h)). 为构筑具备高效导热性能的HEM, 我们以含有季铵基阳离子基团的季铵化壳聚糖(QCS)作为模型HEM体系, 利用氮化硼(BN)超高热导率的特性, 构建了三维导热网络, 成功制备出低BN掺杂量的高导热HEM. 当BN体积分数为16.1%时, 该HEM热导率可达13.2 W m⁻¹ K⁻¹, 为商业HEM的32倍. 同时, 二维BN纳米片所提供的纳米限域空间也有助于强化HEM中的离子传输. 此外, 三维导热网络结构也同时提升了复合HEM的力学性能和

气体阻隔性能. 上述优异性能为基于导热HEM的电解水应用奠定了坚实基础.

针对具有不同热导率的HEM, 我们开展了电解槽内的原位温度与原位稳定性测试. 结果显示, 高热导率的HEM呈现出更低的膜温与膜降解速率. 以热导率为13.2 W m⁻¹ K⁻¹的HEM为例, 其于电解槽内的膜温降低了5°C, 膜降解速率降低至原速率的1/11. 通过密度泛函理论与核磁共振氢谱的进一步分析, 证实HEM可能经由Hoffmann消除反应发生降解, 而高热导率的HEM可有效降低膜温, 进而降低Hoffmann反应的反应速率. 最后, 为深入验证导热HEM对提升电解槽工况稳定性的关键作用和通用性, 我们将具备三维导热网络结构的HEM拓展至含有哌啶鎓阳离子基团的聚芳基哌啶聚合物(QAPPT)体系, 成功制备出离子电导率与热导率均显著提升的QAPPT/BN导热HEM. 该导热HEM可在更为严苛的电解槽内部环境下工作(90°C、3 mol/L KOH), 呈现出较高的制氢效率和优异的原位稳定性(图1(i)). 具体而言, 该系统可经受至少20000次瞬时启停测试, 在恒电流测试中可持续运行长达1000 h, 且其电压衰减率仅为商业膜的1/6, 展现出显著的耐久性优势. 相关工作发表于*Nature Communications*^[5].

综上所述, 我们运用二维限域策略, 以二维BiOI纳米片为通道构筑基元, 成功搭建起由短氢键组成的OH⁻快速传递通道, 显著提升了离子电导率(高于常规聚合物基HEM), 基于纳米限域效应构筑短氢键网络的策略为HEM中的传质强化提供了新的设计思路. 在此基础上, 我们研究了HEMWE工况下的传热过程, 揭示了HEM膜的局域热量累积对HEMWE工况稳定性的影响规律. 通过二维BN纳米片构筑的三维导热网络, 实现了HEM中的传热强化, 显著降低了工况下HEM的降解速率, 从而提升了HEMWE的运行稳定性. 区别于以往主要依赖聚合物组成和分子结构设计以提升自身稳定性的研究思路, 该工作从器件系统层面出发, 反向反馈对HEM设计的优化方向, 从而深化了对HEM在碱性水电解系统中工况稳定性的理解, 为开发具有实际应用潜力的稳定型HEM提供了新的设计策略. 该系列研究围绕HEM的传质与传热强化展开, 不仅揭示了关键影响因素, 也为推动低成本碱性水电解制氢技术的实用化提供了基础理论支撑与关键技术储备. 由于传质与传热过程在电解水体系中与膜的化学组成、离子通道结构等存在复杂的耦合与制约关系, 如何实现这两者的协同优化将是未来研究的重要方向. 在复杂且动态的电解水体系中, 诸如电、热、活性自由基等对HEM的性能影响及解决策略也将是未来的关注重点. 通过系统性调控膜结构与器件设计, 同步提升电解效率与延长膜材料寿命, 将有助于推动碱性水电解制氢技术的工程化与商业化发展, 具有重要的科学意义和应用价值.

推荐阅读文献

- 1 Brandt J, Iversen T, Eckert C, et al. Cost and competitiveness of green hydrogen and the effects of the European Union regulatory framework. [Nat Energy](#), 2024, 9: 703–713
- 2 Yang Y, Li P, Zheng X, et al. Anion-exchange membrane water electrolyzers and fuel cells. [Chem Soc Rev](#), 2022, 51: 9620–9693
- 3 Shi B, Pang X, Li S, et al. Short hydrogen-bond network confined on COF surfaces enables ultrahigh proton conductivity. [Nat Commun](#), 2022, 13: 6666
- 4 Guo R, Zhou Y, Wang W, et al. Interlayer confinement toward short hydrogen bond network construction for fast hydroxide transport. [Sci Adv](#), 2025, 11: eadr5374
- 5 Wang W, Guo R, Zheng A, et al. Promoting *in-situ* stability of hydroxide exchange membranes by thermally conductive network for durable water electrolysis. [Nat Commun](#), 2025, 16: 934