

碱性水电解复合膜超声加速降解策略研究

邹鹏¹, 董中民¹, 连文水¹, 刘湛^{1*}, 邹永玲^{2*}, 李洋洋³, 周贤杰²

1. 五邑大学机械与自动化工程学院, 广东省摩托车先进设计与制造工程技术研究中心, 江门市高分子材料智能制造重点实验室, 江门 529020;
2. 江门职业技术学院智能制造与装备学院, 江门 529090;
3. 清华大学汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 针对复合隔膜的耐久性测试周期长、成本高的问题, 本研究提出一种基于超声空化效应的聚砜-氧化锆复合隔膜非原位加速老化方法, 旨在建立一种快速评估其性能退化的方法。通过调控超声功率(0~100 W)模拟实际衰减过程, 结合微观表征、氧中氢浓度(HTO)和孔径分析, 揭示超声功率对隔膜降解的加速机制。结果表明: 低功率超声(20~60 W)主要引发ZrO₂(氧化锆)脱落和聚砜(PSf)骨架以碎片化形式脱落, 导致HTO平缓增长, 膜降解进程平缓, 与原位衰减初期性能稳定阶段相对应; 高功率超声(80~100 W)则促使PSf骨架断裂并形成贯通孔洞, 致使阻气性能骤降, HTO急剧上升, 与原位衰减后期性能骤降现象一致。Pearson相关性分析显示超声加速数据与实际衰减数据的相关系数达0.973, 相关性较强, 传统测试所需的3200 h降解过程可缩短至1 h以内, 该方法能够快速并且有效地复现复合隔膜在实际使用中衰减的多阶段特征。

关键词: 碱性水电解; 复合隔膜; 耐久性测试; 超声空化效应; 加速老化方法

中图分类号: TQ028.8; TK91 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)04-0152-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.016

自《巴黎协定》确立“碳中和”目标以来^[1], 可再生能源制氢技术作为解决电网波动与能源存储问题的关键路径^[2-5], 受到了广泛关注。其中, 碱性水电解(ALK)技术凭借其成本优势及动态响应能力, 已成为大规模制氢的主流选择。然而, 该技术的隔膜材料存在显著的性能瓶颈, 制约了其进一步发展。

传统石棉隔膜因致癌性及化学稳定性差等问题已被禁用^[6], 而非石棉聚苯硫醚(PPS)网状隔膜虽得到广泛使用, 却仍面临高孔隙率、低亲水性及氢气渗透等挑战^[7-9]。针对这些问题, 复合膜材料成为当

前研究的焦点。例如, Zirfon™ Perl膜通过氧化锆与聚砜的复合实现了150 μm的平均孔径^[10-12], 其较大的孔径可能导致气体渗透风险, 限制了应用前景。为克服这一局限, 韩国Lee团队开发了一种新型氧化铈(CeO₂)/聚砜复合膜, 通过将孔径优化至77 μm, 显著提升了膜的性能, 使其电流密度达到800 mA/cm², 同时将氢气渗透率降低至 1.2×10^{-11} mol/(s·cm·MPa)^[13]。进一步研究表明, 通过对膜参数的优化, 基于该复合膜的电解槽在1.83 V下可实现1000 mA/cm²的电流密度, 并能够稳定运

收稿日期: 2025-02-28; 修改稿收到日期: 2025-04-01

基金项目: 江门市基础与理论科学研究类科技计划项目(2024030001680011415)

第一作者简介: 邹鹏(1993-), 男, 湖南娄底人, 讲师, 博士, 从事智能储能装备研究、水电解制氢隔膜制备。*通讯作者, 刘湛, E-mail: wyuliuz@163.com; 邹永玲, E-mail: yonglingzou@163.com

引用本文: 邹鹏, 董中民, 连文水, 等. 碱性水电解复合膜超声加速降解策略研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(4): 152-161, 172.

Citation: Zou P, Dong Z M, Lian W S, et al. Study on ultrasonic-accelerated degradation strategies for composite membranes in alkaline water electrolysis[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(4): 152-161, 172.

行 300 h^[14]。清华大学 Wan 团队开发的层状双金属氧化物/聚四氟乙烯(LDH/PTFE)复合膜通过致密结构设计,将面电阻显著降低至 $0.05 \Omega \cdot \text{cm}^2$,并在 1.8 V 的工作电压下实现了高电流密度,同时保持了 2 000 h 的长期稳定性^[15]。尽管复合膜通过孔结构优化在导电性和气体阻隔性方面取得了显著进展,但其耐久性仍是关键挑战。在电解过程中,化学腐蚀、机械应力及温度波动等因素可能导致膜材料性能的衰减,且氢气渗透问题尚未得到根本性解决。此外,现有的加速老化测试方法(如高浓度氯化物测试^[16]和 150 h 强化工况测试^[17])存在耗时长或与实际工况不符的缺陷,这为膜材料的性能评估和优化带来了困难。

本研究创新性地提出了一种基于超声空化效应的非原位加速老化策略,通过梯度调控超声功率(0~100 W)模拟复合膜多阶段衰减过程,并采用 Pearson 相关系数^[18]对超声处理加速衰减和实际衰减之间的关联性进行了系统性分析。

1 实验

1.1 材料与设备

1.1.1 实验材料

聚砜(PSf),密度 $1.24 \sim 1.37 \text{ g/cm}^3$,巴斯夫新材料有限公司(中国上海);聚乙烯吡咯烷酮(PVP),K-15,巴斯夫新材料有限公司(中国上海);氧化锆(ZrO_2),纯度 99.5%,京瓷商贸有限公司(中国上海);*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),纯度 $\geq 99.9\%$,山东和迅能源科技有限公司;氢氧化钾,纯度 90%~95%,武汉吉升化工有限公司;脱水酒精,工业级(95%),深圳市德诺龙邦新材料有限公司;去离子水,电导率 $\geq 0.1 \mu\text{S/cm}$,东莞市任净环保设备有限公司;Zirfon 隔膜,ZIRFON UTP 500+,天津瑞思拜科技有限公司;圆形培养皿,PTFE 材质(定制尺寸),南京瑞尼克科技开发有限公司;聚乙烯薄膜,PE 复合膜(抗穿刺 $\geq 8.0 \text{ N}$),镇江云峰电源材料有限公司。

1.1.2 主要测试仪器和设备

超声振子,频率 40 kHz、功率 100 W,东莞市瀚宁机电设备有限公司;超声振子驱动器,频率 40 kHz、功率 0~100 W 可调,东莞市瀚宁机电设备有限公司;超声波电源电路板,频率 40 kHz、功率 0~100 W 可调,东莞市瀚宁机电设备有限公司;加热圈,加热功率 2 000 W,昆山市张浦镇闽亿丰电热设

备商行;加热控温器,控温范围 0~999 °C,昆山市张浦镇闽亿丰电热设备商行;热电偶,K 型热电偶,泰州市川阳电热电器有限公司。

1.2 隔膜制备方法

作为碱性水电解槽中成熟的商业化隔膜材料,Zirfon™ Perl UTP 500 (Zirfon) 采用氧化锆(ZrO_2)与聚砜(PSf)复合结构,凭借其优异的离子导电性($>0.1 \text{ S/cm}$)、高泡点压力($\geq 0.2 \text{ MPa}$)和长期亲水稳定性^[19],已成为工业级碱性电解系统的核心组件之一。然而,Zirfon 隔膜在离子传导率和阻气性方面仍有改进的余地。因此,本实验选用了一种阻气性能优于 Zirfon 隔膜的自制复合隔膜,基于其特性,将其命名为 YT 复合隔膜。YT 复合隔膜主要由质量分数为 55% 的 ZrO_2 和质量分数为 15% 的 PSf 构成,同时选择了易于形成海绵孔结构的质量分数为 15% 的 DMF(*N,N*-二甲基甲酰胺)溶剂,以及质量分数为 15% 的 PVP,在凝固浴温度为 15 °C、预蒸发时间为 15 s 制备该复合隔膜。

本研究采用浸没沉淀相转化法(NIPS)制备 YT 复合隔膜,其工艺流程如图 1 所示,核心制备步骤和关键工艺控制参数如下:

1.2.1 核心制备步骤

1) 铸膜液配制:将 PSf、 ZrO_2 与制孔剂(如 PVP)按比例溶于 DMF 溶剂,通过机械搅拌与超声分散实现均匀混合。

2) 刮膜与预蒸发:通过精密刮涂工艺形成液态薄膜后,在 25 °C、相对湿度 50% 条件下预蒸发 15 s,诱导初始相分离结构的形成。

3) 凝固浴固化:将预蒸发后的湿膜浸入 15 °C 去离子水凝固浴中,通过溶剂(DMF)与非溶剂(水)的交换作用,形成具有多级孔道结构的隔膜基体。

4) 后处理:依次采用乙醇置换和真空干燥工艺,彻底去除残留溶剂,获得最终成品隔膜。

1.2.2 关键工艺参数控制

1) 预蒸发时间:15 s,通过精确调控 DMF 挥发速率优化表层致密层厚度及孔结构连通性。

2) 凝固浴温度:15 °C,利用低温条件抑制相分离速率,形成纳米级均匀孔径。

3) 氧化锆分散工艺:采用上海约迪 Y25 型手持式高速剪切设备(28 000 r/min,0.005 kW),工作参数设置为 3 000 r/min 持续 2 h,实现氧化锆纳米颗粒单分散分布($D_{50} \approx 200 \text{ nm}$,即 50% 颗粒粒径 $\leq 200 \text{ nm}$)。

4) 固化工艺:采用 DMF 质量分数为 15% 的 DMF-水复配凝固浴体系,固化时间 5~10 min,后续经 3 次×30 min 去离子水浸洗,确保孔结构稳定性。

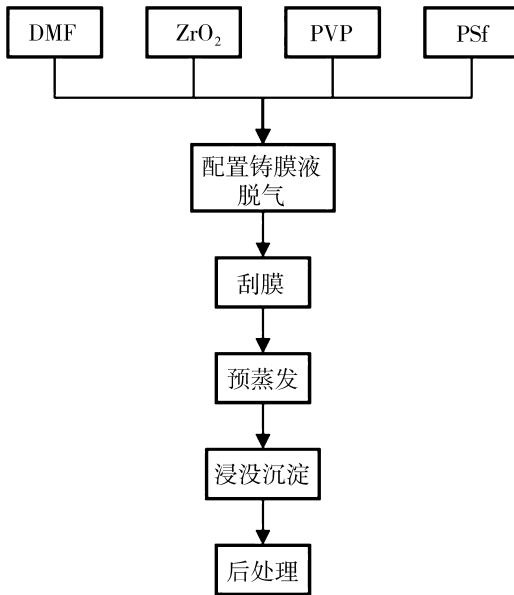


图 1 YT 复合隔膜制备工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram for the fabrication of YT composite membranes

1.3 实验过程

1.3.1 实验预处理步骤

1) 隔膜裁剪:将 YT 复合隔膜裁剪为直径 80 mm 的圆形片材。

2) 表面清洁:使用脱水酒精对隔膜表面进行彻底清洁,以去除杂质和污染物。

3) 隔膜封装:将清洁后的隔膜平铺于圆形培养皿中,并用聚乙烯薄膜密封,确保实验过程中隔膜与外界环境隔离。

4) 实验准备:将密封好的培养皿置于超声实验装置中,准备进行非原位加速实验。

超声实验装置如图 2 所示。

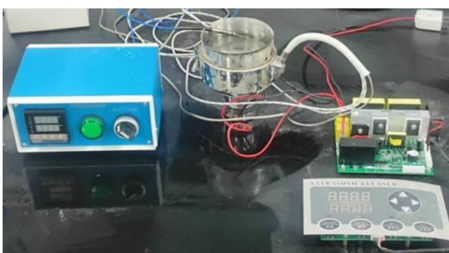


图 2 超声测试装置

Fig. 2 Ultrasonic test device

1.3.2 实验操作流程

1) 隔膜固定:将复合隔膜固定于超声设备的内槽中,确保其位于振子中心位置,以保证超声加速实验中隔膜受力均匀。

2) 溶液配置与加入:向电解槽中加入 300 mL 质量分数为 30% 的 KOH 溶液。

3) 温度控制:将溶液温度恒定控制在 85 °C,以确保和实际工况温度条件一致。

4) 超声实验:调节超声设备至适当功率,执行非原位加速实验,超声功率范围为 0~100 W。

1.4 测试与表征

采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Quanta 250 FEG, 美国赛默飞世尔科技公司) 配备能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 对隔膜的表面及断面形貌进行了系统表征。利用 EDS 对隔膜表面脱落粉体的元素组成及分布进行表征,探究了不同超声功率条件下处理对粉体来源及其脱落比例的影响。此外,利用压汞仪 (AutoPore IV 9500 型, 美国麦克仪器公司) 对不同超声功率处理后的复合隔膜进行了孔径分布及孔隙特性分析。同时,采用苏州纳格光电科技有限公司的氧中氢浓度分析仪,测试了复合隔膜在超声加速衰减及实际在线衰减条件下的 HTO (电解水制氢过程中,电解槽阳极产生的氧气中跨膜混入的氢气浓度) 变化值。

2 结果与讨论

2.1 不同功率处理下复合隔膜的 SEM 表征

利用扫描电子显微镜 (SEM) 对原始隔膜以及经过不同超声功率处理后的隔膜表面微观结构进行了系统表征,结果如图 3 所示。

图 3(a) 展示了未处理隔膜的表面形貌,揭示了其致密的复合结构,即 ZrO₂ 颗粒-PSf 骨架-ZrO₂ 颗粒的三相复合体系。从图中可以看出,ZrO₂ 颗粒与 PSf 骨架之间结合紧密,形成了相互镶嵌的稳定结构。这一观察结果与文献中报道的相分离成膜机制相一致^[20],进一步验证了隔膜制备过程中相分离行为对其微观结构的决定性作用。从图 3(g) 中可以观察到,原始隔膜呈现出典型的海绵状孔隙结构,其孔壁光滑且致密,孔隙分布均匀,整体结构表现出较高的完整性。然而,超声处理显著改变了隔膜表面的微观形貌,且这种变化与超声功率呈现明显的正相关关系,具体分析如下:

1) 超声功率 20 W 的处理组的微观形貌分析

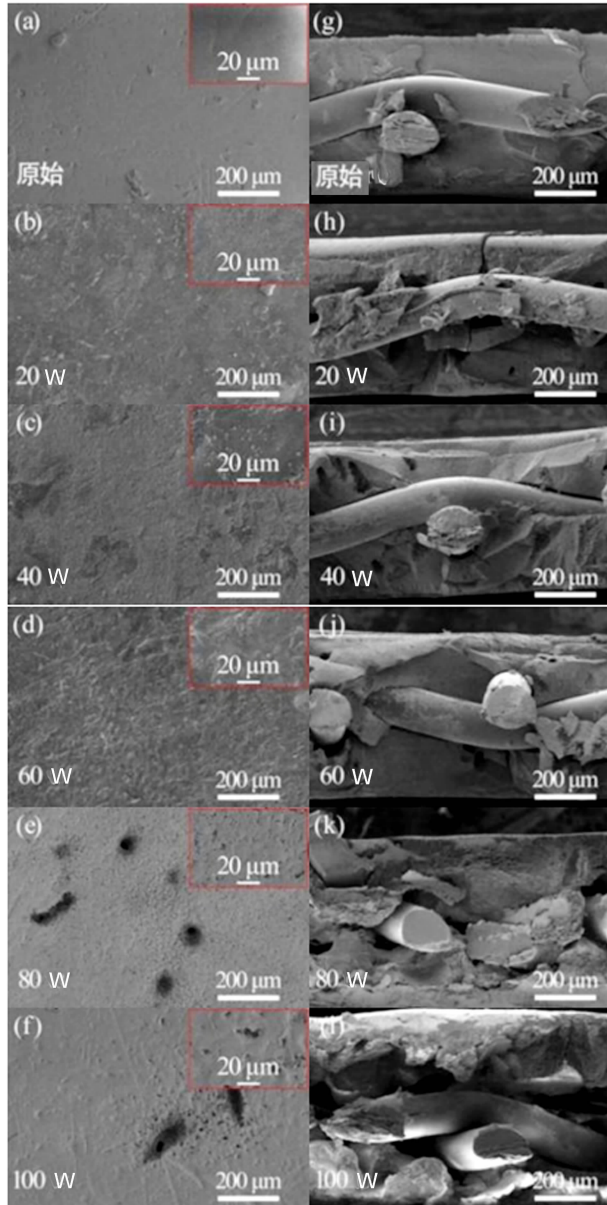


图3 不同功率超声处理后隔膜扫描电镜表面与横截面形貌图像:表面形貌图像[(a)~(f)];横截面形貌图像[(g)~(l)]

Fig. 3 SEM images of the surface and cross-sectional morphology of the membranes after ultrasonic treatment at different power levels: surface morphological images [(a)~(f)]; cross-sectional morphological images [(g)~(l)]

从图3(b)可以观察到,经20 W超声功率处理后,隔膜表面形貌发生显著变化,表面粗糙度明显增加,并出现大量白色小颗粒。这一现象主要归因于超声波空化效应产生的强烈冲击波与微射流对隔膜表面的冲击和振动作用,导致表面最外层由PSf包裹但结合力较弱的 ZrO_2 颗粒脱落。此外,超声处

理过程中产生的物理效应对隔膜表面的 ZrO_2 颗粒造成了微小的冲击和磨损,导致颗粒表面形成微米级的凸起和凹坑,并呈现出如图3(b)所示的类似烟花状的形态特征。这种微观结构的变化显著增加了隔膜表面的粗糙度,进一步影响了其表面特性与性能表现。从图3(h)的横截面形貌图像中可以看出,超声处理后的隔膜内部出现了较大的孔洞结构。这种现象是由于低功率振动下使得小孔隙中填充的结合不是很紧密的 ZrO_2 脱落下来,导致隔膜内部有效的大孔隙(能促进离子传输,又能有效阻隔气体交叉的孔隙结构)增加。上述结果表明,20 W超声功率处理对隔膜的表面及内部微观结构均产生了显著影响,为后续优化隔膜性能提供了重要的实验依据。

2) 超声功率40 W的处理组的微观形貌分析

从图3(c)可以看出,经40 W超声功率处理后,隔膜表面最外层的 ZrO_2 脱落面积进一步扩大,且脱落的 ZrO_2 颗粒发生团聚,形成较大的颗粒聚集体。同时,PSf骨架逐渐暴露并析出,表明超声处理对隔膜表面结构的破坏作用进一步增强。从图3(i)的横截面形貌中可观察到,隔膜内部较大孔洞的数量显著增加,这是由于随着功率的增加,结合很紧密的 ZrO_2 也开始脱落,PSf骨架中填充的微量 ZrO_2 也被冲击下来,导致隔膜内部孔隙结构的进一步扩大。上述结果表明,40 W超声功率处理对隔膜表面及内部微观结构的影响更加显著,进一步加剧了其微观形貌的变化。

3) 超声功率60 W的处理组的微观形貌分析

从图3(d)可以看出,经60 W超声功率处理后,隔膜表面团聚的 ZrO_2 大颗粒被进一步冲击脱落,同时暴露的PSf骨架开始以碎片化形式脱落,并出现明显的裂纹。从截面图图3(j)中可以看出大孔数目减少,这是PSf骨架碎片化脱落导致内部大孔隙出现了塌陷。这表明超声处理对隔膜表面结构的破坏作用已深入到聚合物骨架层面。此外, ZrO_2 颗粒与PSf骨架一同被冲击脱落,这一现象可通过表1中EDS元素质量占比的变化得到验证。由于整个体系中PSf的含量较低(质量分数为15%),PSf骨架脱落后,导致 ZrO_2 在隔膜表面的整体占比显著增加。上述结果表明,60 W超声功率处理对隔膜表面结构的破坏程度进一步加剧,不仅影响了 ZrO_2 颗粒的分布,还导致PSf骨架的局部解体,从而显著改变了隔膜的微观形貌和组成。

4) 超声功率 80~100 W 的处理组的微观形貌分析

如图 3(e)所示,经 80 W 超声功率处理后,隔膜表面暴露的 PSf 骨架损伤进一步加剧,裂纹不断扩展并相互贯通,形成明显的孔洞结构。这种现象与质子交换膜(PEM)的力学退化形式相似,包括材料疲劳、蠕变以及产生皱纹、分层、针孔或裂纹等情况^[21]。当超声功率达到 100 W 时,隔膜表面的孔洞进一步加深且扩大,如图 3(f)所示。从横截面形貌图图 3(l)中可观察到,隔膜内部孔洞结构进一步发展,甚至出现局部镂空现象。这表明高功率超声处理对隔膜表面及内部结构的破坏作用已达到较高水平,导致隔膜的整体结构完整性显著下降。上述结果进一步证实,超声功率的升高对隔膜微观形貌的影响呈现加剧趋势,为理解隔膜性能在高功率超声作用下的退化机制提供了重要依据。

2.2 不同功率处理下复合隔膜的 EDS 分析

为了深入研究不同功率超声处理条件对隔膜表面脱落粉体的来源及其比例的影响,采用能量色散 X 射线光谱(EDS)仪对隔膜表面的元素分布进行了详细分析。基于 EDS 技术(通过电子束激发样品原子产生特征 X 射线,建立 X 射线强度与元素含量的定量关系),研究了不同超声功率对隔膜结构的影响。从图 3(f)、(l)SEM 结果观察,100 W 超声处理显著改变了隔膜微观结构,具体表现为:1) 内部孔洞结构显著扩展,局部区域出现镂空现象;2) 表面形成大量孔径 > 5 μm 的大孔洞,导致 EDS 分析时电子束穿透孔洞区域无法有效激发材料,从而无法检测到有效的元素峰。该结果表明,100 W 超声处理会显著破坏隔膜表面及内部结构,导致孔洞进一步扩大,证实了高功率超声的降解作用。为进一步探究超声功率对隔膜性能的影响,系统分析了 0~

80 W 超声处理的结果(如图 4 所示)及元素组成变化(如表 1 所示)。

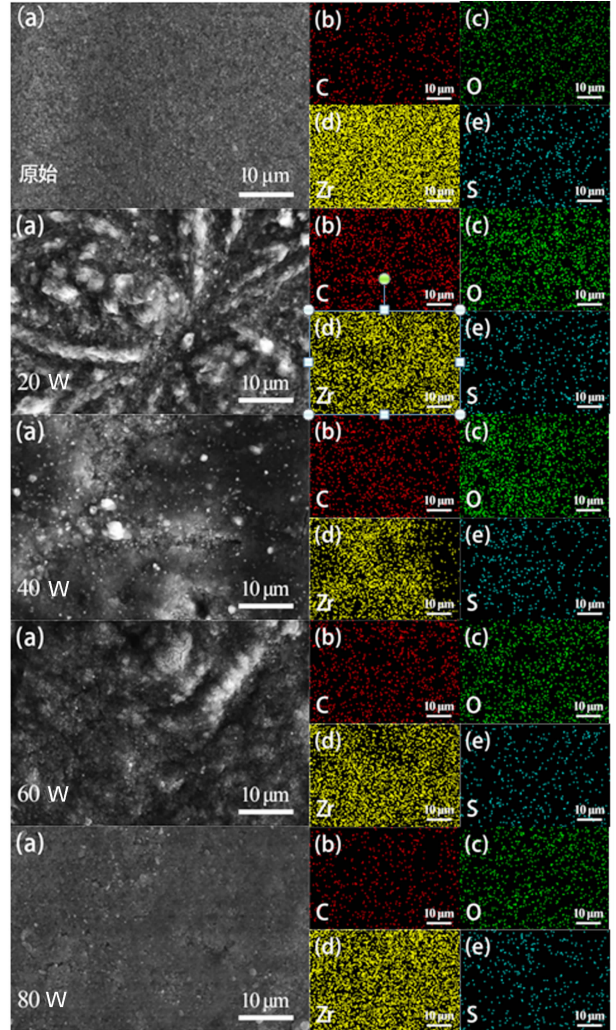


图 4 原始膜和经过超声处理的膜表面的 C、O、Zr 和 S 分布图

Fig. 4 Mapping of the distribution of C, O, Zr and S on the surface of pristine and ultrasonically treated membranes

表 1 元素质量分数和实验条件

Table 1 Elemental mass fraction and experimental conditions

%(质量分数)

元素	超声功率/W				
	0	20	40	60	80
C	24.56	41.51	40.42	41.18	28.94
O	27.22	32.49	39.44	30.49	28.22
S	0.33	0.43	0.36	0.49	0.24
Zr	47.89	25.57	19.78	27.84	42.60

从表 1 的 EDS 分析结果可以看出,隔膜表面元素中,碳(C)和锆(Zr)的占比变化最为显著,同时硫(S)的含量也出现少量变化。对于复合隔膜而言,S

和 C 主要存在于聚砜和聚苯硫醚(PPS)中,而 Zr 则来源于 ZrO₂。由于 EDS 主要扫描隔膜较浅层的表面,而 PPS 未被涉及,因此可以推断,超声处理后隔

膜表面脱落的粉体主要来自氧化锆和聚砜。以下对不同超声功率处理组的具体分析如下:

1) 超声功率 20 W 处理组

如表 1 所示,隔膜表面 Zr 的占比由初始的质量分数 47.89% 显著降至 25.57%,这表明结合不够紧密的氧化锆以及游离的氧化锆颗粒已大部分脱落。

2) 超声功率 40 W 处理组

Zr 元素占比略有下降,说明结合较为紧密的氧化锆仅有少量脱落,进一步证实了超声处理对隔膜表面结构的渐进破坏作用。

3) 超声功率 60 W 处理组

Zr 的占比开始上升。结合 SEM 观察结果[图 3(d)]可知,此时聚砜骨架以碎片化形式被冲击脱落,并出现裂纹。如表 1 所示,尽管聚砜脱落量较少,然而,由于复合隔膜中氧化锆的质量分数高达 55%,即使聚砜仅有微小的损失,也会导致氧化锆的相对比重显著增加。

4) 超声功率 80 W 处理组

聚砜骨架进一步遭受冲击,裂纹不断扩展并相互贯通,形成孔洞[图 3(e)],导致 Zr 的质量分数持续上升。这些裂纹和孔洞的出现破坏了隔膜的完整性,为气体分子提供了更多的传输通道,使得气体更易透过隔膜,最终导致隔膜局部区域变薄,其阻气性能急剧下降。

2.3 超声处理对于隔膜孔径分布的影响分析

图 5 展示了在不同超声波振动功率(0、20、40、60、80、100 W)作用下,隔膜内部不同尺寸孔隙体积占比情况。图中横坐标代表孔隙直径(μm),纵坐标表示不同直径孔隙体积占隔膜总孔隙的比例。为便于定量分析隔膜内孔隙的变化,将孔隙按直径分为 4 类: I 类孔隙: $0 \sim 0.025 \mu\text{m}$,微孔; II 类孔隙: $0.025 \sim 2.5 \mu\text{m}$,小孔; III 类孔隙: $2.5 \sim 100 \mu\text{m}$,中孔; IV 类孔隙: $>100 \mu\text{m}$,大孔。表 2 详细列出了不同直径孔隙体积占比随超声波振动功率变化的参数。超声处理显著改变了隔膜的微观结构,且这种变化与超声功率密切相关,具体分析如下:

1) 超声功率 20 W 的处理组

如 SEM 和 EDS 表征结果所示,在低功率超声处理下,结合不紧密的氧化锆颗粒逐渐脱落。从图 3(h)可以看出,20 W 超声处理下开始出现大孔(IV 类孔隙)结构。从孔隙体积占比来看,微孔(I 类孔隙)总体呈现下降趋势。这部分孔隙主要由纳米氧化锆颗粒之间的间隙构成,因氧化锆脱落导致其孔

容逐渐减小。中孔(III 类孔隙)的增幅较小,孔隙体积比例变化约为 1%。中孔主要由聚砜骨架形成的通孔构成,其结合力较强且氧化锆填充较少,因此氧化锆脱落对中孔影响有限。小孔(II 类孔隙)显著减少,孔隙体积比例降幅约 20 个百分点。这类小孔主要由氧化锆填充的孔隙构成,因氧化锆急剧脱落,其孔隙比例显著下降,并转化为大孔(IV 类孔隙),导致大孔比例急剧上升。

2) 超声功率为 40 W 的处理组

如图 3(c)所示,氧化锆脱落面积进一步增大,聚砜骨架逐渐暴露。从孔隙体积占比来看,随着功率增加至 40 W,结合很紧密的氧化锆也开始脱落,聚砜骨架中填充的微量氧化锆也被冲击下来,使得中孔(III 类孔隙)孔隙体积比例增加约 4 个百分点(如表 2 所示)。与此同时,与 20 W 处理组相比,微孔(I 类孔隙)、小孔(II 类孔隙)和大孔(IV 类孔隙)孔隙体积占比略有下降,但整体变化较小,表明此时孔隙结构的变化主要集中在聚砜骨架中结合很紧密的氧化锆的脱落。

3) 超声功率为 60 W 的处理组

如图 3(d)所示,隔膜表面团聚的 ZrO_2 大颗粒被冲击脱落,暴露的聚砜骨架开始以碎片化形式脱落,并出现明显裂纹,大孔出现塌陷。氧化锆与聚砜骨架一同被冲击脱落,这一现象通过表 1 中 EDS 元素质量占比的变化得到验证。由于隔膜体系中聚砜含量较少(质量分数为 15%),聚砜骨架脱落后,氧化锆的质量分数占比相对显著增加。从孔隙体积占比来看,与 40 W 处理组相比,60 W 处理组的大孔(IV 类孔隙)孔隙体积占比降低约 8 个百分点(如表 2 所示),大孔出现塌陷转化成了小孔(II 类孔隙)和中孔(III 类孔隙)。这一结果表明,60 W 超声处理对隔膜孔隙结构的影响主要体现在聚砜骨架的破坏和裂纹的形成,进一步验证了超声处理对隔膜微观结构的显著影响。

4) 超声功率为 80~100 W 的处理组

如图 3(e)所示,当超声功率提升至 80 W 时,SEM 表面形貌显示隔膜表面暴露的聚砜骨架损伤进一步加剧,裂纹不断扩展并相互贯通,形成明显的孔洞结构。随着超声功率继续增加至 100 W,隔膜表面的孔洞进一步加深且扩大,从截面形貌图 3(l)中甚至可以观察到局部镂空现象。这些结果表明,在高功率超声处理下,隔膜的结构完整性受到了严重破坏。从孔隙体积占比来看,随着功率增加至

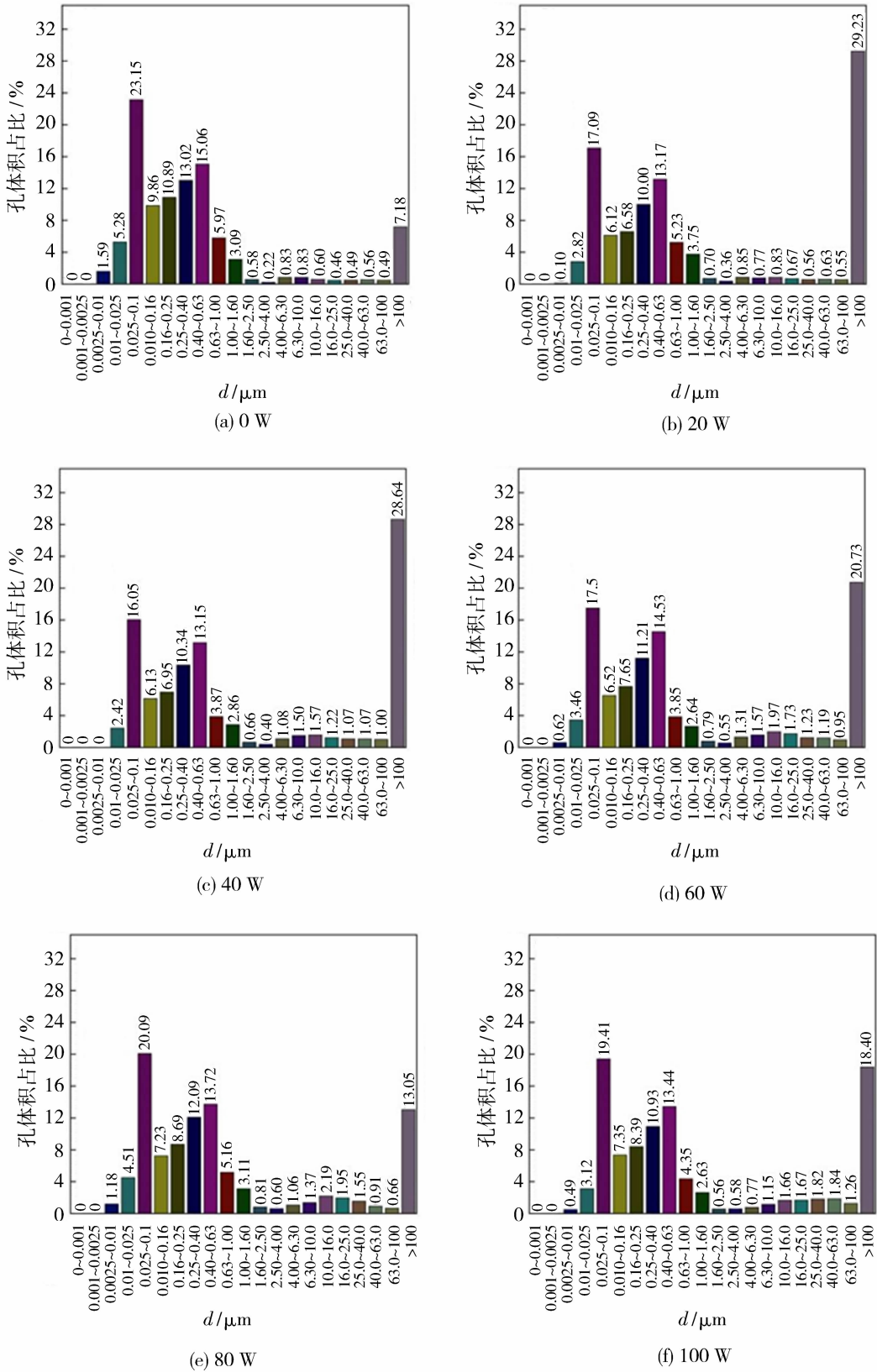


图 5 不同超声功率处理下的膜孔体积占比

Fig. 5 Ratio of pore volume of the membrane under different ultrasonic power treatments

表 2 孔隙体积占比参数

Table 2 Ratio of pore volume

%

孔隙类型和条件	超声功率/W					
	0	20	40	60	80	100
I 类孔隙(0~0.025 μm, 微孔)	6.88	2.92	2.42	4.07	5.69	3.61
II 类孔隙(0.025~2.5 μm, 小孔)	80.87	61.63	59.37	63.90	70.10	66.50
III 类孔隙(2.5~100 μm, 中孔)	5.06	5.91	9.57	11.29	11.09	11.33
IV 类孔隙(>100 μm, 大孔)	7.18	29.23	28.64	20.73	13.06	18.44

80~100 W, 小孔(II 类孔隙)孔隙体积占比出现回升, 较 60 W 功率下孔隙体积比例增加约 7 个百分点(表 2), 与此同时, 中孔(III 类孔隙)孔隙体积占比基本保持不变, 大孔(IV 类孔隙)孔隙体积占比降低约 7 个百分点(如表 2 所示)。这一现象主要归因于高功率超声处理下, 形成大孔的聚砜骨架被冲击成贯通孔洞, 形成了肉眼可见的毫米级甚至厘米级的超级孔洞, 导致隔膜的阻气性能急剧下降。由于压汞法无法检测到这类超级大孔, 导致有效进汞的大孔孔隙体积比例降低, 从而使得小孔的整体孔隙体积占比相对增加。

上述结果表明, 80~100 W 超声处理对隔膜孔隙结构的影响显著, 不仅加剧了聚砜骨架的破坏, 还导致了超级孔洞的形成, 进一步验证了高功率超声处理对隔膜性能的严重劣化作用。

2.4 隔膜加速衰减和实际衰减相关性分析

传统气体渗透率测试在评估隔膜材料阻气性能时存在明显不足, 该方法未能考虑溶解氢气的跨膜迁移现象, 且无法反映电解液浓度、流速和温度等动态工况参数的影响^[22]。相比之下, HTO 监测技术能够综合表征物理扩散和溶解迁移效应, 直接测定动态工况下的跨膜氢气浓度, 从而更准确地评估爆炸风险并实时反映隔膜使用寿命。基于此, 本研究选用 HTO 作为隔膜材料衰减的评价指标。

为了研究加速衰减与实际衰减之间的关系, 采用 Pearson 相关系数^[18]对超声加速衰减过程(如图 6 所示)与实际在线衰减样品进行了相关性分析。

由于两组数据的趋势相对一致, 因此将每组数据分为两段, 即起点—拐点和拐点—终点。利用 Pearson 相关系数的位移不变性——即该系数对变量的位置和尺度变化不敏感——通过伸缩式变换消除了时间尺度差异对相关分析分析的干扰。具体而言, 将加速衰减数据的横坐标(超声处理时间)与实际衰减数据的横坐标(运行时间)按拐点分为两段(起点—拐点、拐点—终点), 并进行伸缩式变换(如

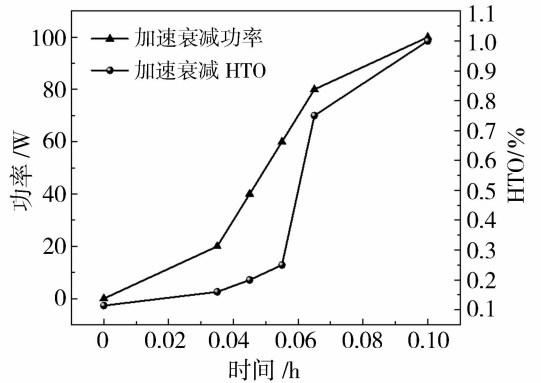


图 6 加速衰减过程的特征

Fig. 6 Characterization of the accelerated decay process

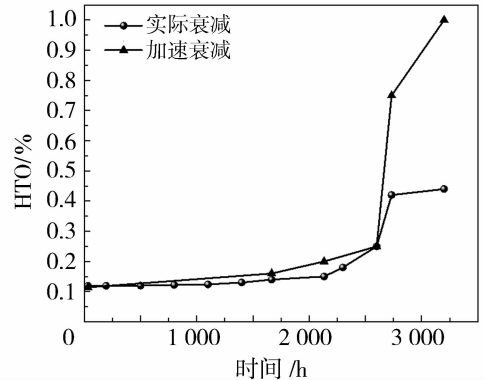


图 7 HTO 的加速衰减与实际衰减的比较

Fig. 7 Comparison of accelerated decay and actual decay of HTO

图 7 所示)。具体步骤如下:

1) 基准点校准: 以加速衰减数据为例, 详细说明数据处理方法。对于起始点处理: 由于实际衰减测量数据中的起始点时间为 32.5 h, 因此将加速衰减起点 0 h 添加到 32.5 h。加速衰减数据拐点为 (0.055 h, 0.25%/HTO), 实际衰减数据拐点为 (2 600 h, 0.25%/HTO)。通过尺度变换, 加速衰减拐点调整为 (2 600 h, 0.25%/HTO)。

2) 拐点前的伸缩式变换: 根据式(1)对加速衰减拐点前的数据进行调整, 具体方法如下:

$$X_i = 32.5 + (x_i - 0) \times \frac{S_i - S_s}{x_{a_i} - x_{a_s}} \quad (1)$$

式中： x_i 为加速衰减原始数据的横坐标； X_i 为相应拉伸在 x_i 上的横坐标； S_i 为实际衰减拐点的横坐标； S_s 为实际衰减起点的横坐标； x_{a_i} 为加速衰减拐点的横坐标； x_{a_s} 为加速衰减起点的横坐标。

3) 拐点后的伸缩式变换：根据式(2)对加速衰减拐点后的数据进行调整，具体方法如下：

$$X_{1i} = 2\ 600 + (x_i - 0.055) \times \frac{S_f - S_i}{x_{a_f} - x_{a_i}} \quad (2)$$

式中： x_i 为加速衰减原始数据的横坐标； X_{1i} 为 x_i 拉伸后对应的横向坐标； S_i 为实际衰减中拐点的横向坐标； S_f 为实际衰减中终点的横向坐标； x_{a_i} 为加速原始数据拐点的横向坐标； x_{a_f} 为加速原始数据终点的横向坐标。

为了比较实际衰减与超声处理加速衰减之间的相关性，使用 Pearson 相关系数对两个数据集进行了相关分析，如图 7 所示。相关系数 r 的计算公式如式(3)所示。

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}} \quad (3)$$

式中： X_i 为实际测试中衰减前的氧中氢初始浓度值，即未施加超声老化时电解槽氧气侧氢气体积分数占比(%)； Y_i 为超声加速衰减后的氧中氢浓度值，即经过特定超声功率处理后电解槽氧气侧氢气体积分数占比(%)。

通过应用 0.1 h 的加速衰减过程尺度伸缩变换，实现了与 3 200 h 实际衰减效果的关联(图 6)。尺度变换后的超声处理加速衰减数据与实际衰减数据的 Pearson 相关系数达到 0.973，这表明两者之间存在极强的相关性(见表 3)。这一结果有效证明了超声加速衰减实验对实际降解过程的高度模拟能力。

表 3 相关系数 r 参数表

Table 3 Parameter of the correlation coefficient r

$ r $	相关强度
0.8~1.0	极强相关
0.6~0.8	强相关
0.4~0.6	中等程度相关
0.2~0.4	弱相关
0.0~0.2	极弱相关或无相关

3 结论

本研究针对碱性水电解复合隔膜耐久性评估存

在的测试周期冗长、经济成本高昂等关键技术瓶颈，创新性开发了一种基于超声空化效应的非原位加速老化实验方法。通过构建超声功率参数化调控体系(20~100 W)，成功实现了实际工况衰减过程的实验室模拟，并系统揭示了复合隔膜的多模态降解机理：在低功率区间(20~60 W)，超声空化效应优先诱导氧化锆填料颗粒的界面脱附与渐进式流失，聚砜基体呈现非连续性的碎片化降解特征，该阶段精准对应实际工况运行初期(0~2 600 h)的性能稳定期；当功率提升至高功率区间(80~100 W)时，空化冲击波导致聚合物骨架发生拓扑结构断裂，形成贯通孔隙网络，引发气体阻隔性能的骤减，复现了实际工况后期(2 600~3 200 h)的降解特征。实验数据表明，超声加速老化曲线与实际工况衰减曲线的 Pearson 相关系数达 0.973，显示出极强的相关性。通过超声加速策略，传统测试所需的 3 200 h 降解过程可缩短至 1 h 以内，时间效率显著提升，该方法为复合隔膜耐久性评估提供了科学高效的测试创新手段，对优化膜材料设计、缩短研发周期具有重要的意义和工程应用价值。

参考文献：

- [1] 于贵瑞, 郝天象, 朱剑兴. 中国碳达峰、碳中和行动方略之探讨[J]. 中国科学院院刊, 2022, 37(4):423-434.
- [2] Notton G, Nivet M L, Voyant C, *et al.* Intermittent and stochastic character of renewable energy sources: Consequences, cost of intermittence and benefit of forecasting[J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2018, 87:96-105.
- [3] Khalid M. Smart grids and renewable energy systems: Perspectives and grid integration challenges[J]. *Energy Strateg Rev*, 2024, 51:101299.
- [4] Zhang L, Jia C, Bai F, *et al.* A comprehensive review of the promising clean energy carrier: Hydrogen production, transportation, storage, and utilization (HPTSU) technologies[J]. *Fuel*, 2024, 355:129455.
- [5] Yue M, Lambert H, Pahon E, *et al.* Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges[J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2021, 146:111180.
- [6] 施海燕, 毛 翎. 石棉的健康危害及安全使用研究进展[J]. 上海预防医学杂志, 2009, 21(3):125-127,134.
- [7] Henkensmeier D, Cho W C, Jannasch P, *et al.* Separators and membranes for advanced alkaline water electrolysis[J]. *Chem Rev*, 2024, 124(10):6393-6443.

- [8] Renaud R, LeRoy R L. Separator materials for use in alkaline water electrolyzers[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 1982, 7(2):155-166.
- [9] Rahate A S, Nemade K R, Waghuley S A. Polyphenylene sulfide (PPS): State of the art and applications[J]. *Rev Chem Eng*, 2013, 29(6):471-489.
- [10] Groot M T, Vreman A W. Ohmic resistance in zero gap alkaline electrolysis with a Zirfon diaphragm[J]. *Electrochim Acta*, 2021, 369:137684.
- [11] Vermeiren P H, Leysen R, Beckers H, *et al.* The influence of manufacturing parameters on the properties of macroporous Zirfon™ separators[J]. *J Porous Mat*, 2008, 15(3):259-264.
- [12] Schalenbach M, Lueke W, Stolten D. Hydrogen diffusivity and electrolyte permeability of the Zirfon PERL separator for alkaline water electrolysis[J]. *J Electrochem Soc*, 2016, 163(14):F1480.
- [13] Lee H I, Cho H S, Kim S K, *et al.* Polymer-ceramic composite diaphragm for reducing dissolved hydrogen permeability in alkaline water electrolysis [J]. *J Electrochem Soc*, 2020, 2(38):2404.
- [14] Lee J W, Lee C, Lee J H, *et al.* Cerium oxide-polysulfone composite separator for an advanced alkaline electrolyzer [J]. *Polymers-Basel*, 2020, 12(12):2821.
- [15] Lee H I, Mehdi M, Kim S K, *et al.* Advanced Zirfon-type porous separator for a high-rate alkaline electrolyser operating in a dynamic mode[J]. *J Membr Sci*, 2020, 616:118541.
- [16] Pei P, Meng Y, Chen D, *et al.* Lifetime prediction method of proton exchange membrane fuel cells based on current degradation law[J]. *Energy*, 2023, 265:126341.
- [17] Becker H, Murawski J, Shinde D V, *et al.* Impact of impurities on water electrolysis: A review[J]. *Sustain Energ Fuels*, 2023, 7(7):1565-1603.
- [18] Pearson K. Determination of the coefficient of correlation[J]. *Science*, 1909, 30(761):23-25.
- [19] Vermeiren P, Adriansens W, Leysen R. Zirfon™: A new separator for NiH₂ batteries and alkaline fuel cells [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 1996, 21(8):679-684.
- [20] Guo M, Song W, Tang Y, *et al.* Effect of porous irregular ZrO₂ nanoparticles on the performance of alkaline water electrolysis composite separator membranes under complex conditions [J]. *J Membr Sci*, 2025, 713:123332.
- [21] Xing Y, Li H, Avgouropoulos G. Research progress of proton exchange membrane failure and mitigation strategies[J]. *Materials*, 2021, 14(10):2591.
- [22] Haug P, Koj M, Turek T. Influence of process conditions on gas purity in alkaline water electrolysis [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2017, 42(15):9406-9418.

Study on ultrasonic-accelerated degradation strategies for composite membranes in alkaline water electrolysis

ZOU Peng¹, DONG Zhongmin¹, LIAN Wenshui¹, LIU Zhan¹,
ZOU Yongling², LI Yangyang³, ZHOU Xianjie²

- (1. School of mechanical and automation engineering, Guangdong Provincial Engineering Technology Research Center for Advanced Motorcycle Design and Manufacturing, Jiangmen Key Laboratory of Intelligent Manufacturing for Polymer Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China;
2. School of intelligent manufacturing and equipment, Jiangmen Polytechnic, Jiangmen 529090, China;
3. State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Aiming at the long cycle and high cost of durability testing of composite membranes, this study proposed a non-in situ accelerated aging method for polysulfone-zirconia composite membranes based on the ultrasonic cavitation effect with the aim of establishing a rapid assessment of the degradation of their performance. The actual decay process was simulated by modulating the ultrasonic power (0~100 W), which was combined with microscopic characterization, hydrogen concentration in oxygen (HTO) and pore

Preparation and performance study of superhydrophilic polyimide nanofiber membranes

ZHAO Jingyu¹, JIA Fengwei¹, ZHANG Yingjie^{1,2},
CHENG Xiquan^{1,2}, WANG Kai^{1,2}

(1. College of Marine Science and Technology, Harbin Institute of Technology (Weihai), Weihai 264209, China; 2. Sino-European Institute of Membrane Technology, Weihai 264209, China)

Abstract: Membrane separation technology, as an efficient method for treating oily wastewater, has shown significant advantages in the field of oil-water separation. However, the large-scale application of this technology is limited by the performance of membrane materials, mainly manifested in insufficient permeation flux and poor anti-pollution performance. In this paper, polyimide (PI) nanofiber membranes were prepared by electrospinning technology, and then coated with γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane (KH-550) and dopamine to obtain superhydrophilic nanofiber membranes for ultrafast separation of oil-in-water emulsions. The experimental results showed that through surface hydrophilic modification and surface coating with KH-550, superhydrophilic polyimide nanofiber oil-water separation membranes with micro-nano hydrophilic structures could be effectively constructed. The surface morphology, chemical composition and wetting properties of the membrane were analyzed in detail by scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), contact angle meter (CA) and other characterization methods, verifying its superhydrophilic characteristics. The contact angle of the modified membrane was $8^\circ \pm 1^\circ$, and it had excellent anti-pollution performance, with an underwater oil contact angle of $155^\circ \pm 1^\circ$ and a water droplet passing time through the membrane within 0.5 s. The water flux of the membrane was $18\ 705\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$, and the oil-water separation efficiency for *n*-octane emulsion reached 99.4%, achieving excellent superhydrophilic performance and showing strong application prospects in the separation of oil-in-water emulsions.

Key words: superhydrophilic; nanofibre membranes; oil-water separation; electrospinning

(上接第 161 页)

size analysis to reveal the accelerated mechanism of ultrasonic power on the degradation of the membrane. The results showed that low power ultrasonic (20~60 W) mainly triggered the detachment of ZrO_2 and PSf skeleton in the form of fragmentation, resulting in a gentle increase in HTO and membrane degradation, which corresponded to the stable stage of the early stage of in-situ degradation; while the high power ultrasonic (80~100 W) induced the fracture of PSf skeleton and the formation of through-hole, which resulted in the sudden decrease of gas barrier performance and the sharp increase of HTO, which was consistent with the performance of drop in the late stage of in-situ degradation. Pearson correlation analysis showed that the correlation coefficient between the ultrasonic acceleration data and the actual degradation data was 0.973, which was a strong correlation, and the degradation process of 3 200 hours required by the traditional test could be shortened to less than 1 hour, which was a fast and effective way to reproduce the characteristics of the multi-stage of composite membrane degradation in actual use.

Key words: alkaline water electrolysis; composite membrane; durability testing; ultrasonic cavitation effect; accelerated aging method