

# 模拟 PEM 燃料电池环境下垫片材料的机械性能研究

殷金鹏, 谈金祝, 张武建, 李 朋, 沈 翔

(南京工业大学机械与动力工程学院, 南京 211816)

**摘 要:** 通过实验的方法研究硅橡胶垫片材料在模拟的 PEM 燃料电池环境下的机械性能损伤情况。采用 2 种溶液模拟 PEM 燃料电池环境, 一种溶液为接近实际 PEM 燃料电池环境的正规溶液(RS), 另一种溶液为加速老化实验的加速持久性实验(ADT)溶液。采用电子天平测量试样暴露在模拟 PEM 燃料电池环境下一段时间后质量变化情况; 通过光学显微镜观察垫片材料试样表面微观形貌变化; 采用机械性能实验分别对未老化的试样和在模拟的 PEM 燃料电池环境下的老化试样进行研究。实验结果表明, 试样在 ADT 环境下质量损失较大, 在 RS 环境下试样质量变化不明显; 光学显微镜结果表明试样表面由光滑变得粗糙, 到产生裂纹, 最后裂纹扩展; 在模拟的 PEM 燃料电池环境下, 随着老化时间的增加, 试样抗拉强度和断裂伸长率随之降低; 试样压缩永久变形随着老化时间的增加而增大, 且随着酸性程度的增加而增大。

**关键词:** 质子交换膜燃料电池; 垫片材料; 老化; 机械性能

**中图分类号:** TM911.42

**文献标识码:** A

## 0 引 言

质子交换膜燃料电池因其清洁无污染、转换效率高、可持续利用等优点成为当今世界极具发展潜力的一种清洁能源, 且在交通汽车方面有潜在的应用前景。弹性体垫片材料在质子交换膜燃料电池这种潮湿、偏酸性、高温环境中的机械稳定性对其机械密封性能有着重要影响。若弹性体材料老化、丧失密封性能则会引起燃料电池气体( $H_2$ )与氧化剂(空气或  $O_2$ )泄露相混合带来的安全问题。

硅橡胶材料因其成本低廉、易加工被广泛应用于质子交换膜燃料电池密封垫片材料。关于橡胶垫片材料在各种环境下性能变化的研究诸多。如 Alcock 等<sup>[1]</sup>研究了氢化丁腈橡胶在原油环境下材料的机械性能、交联密度和溶胀性的影响; Zhou 等<sup>[2]</sup>研究了丙烯腈-丁二烯橡胶在密封润滑剂中随在不同的温度情况下的质量变化和橡胶耐磨性等性能的变化; Smith 等<sup>[3]</sup>通过扫描电镜、13 碳核磁共

振、膨胀性测试和力学性能测试研究了 25 °C 和 70 °C 对丁基橡胶填充炭黑的影响; Le Saux 等<sup>[4]</sup>研究了在自然海水, 温度从 20 °C 至 80 °C 环境下氯丁橡胶的机械性能变化与试样降解率的关系; 谈金祝<sup>[5,6]</sup>研究了三元乙丙橡胶(EPDM)、氟橡胶以及硅橡胶材料在模拟的质子交换膜燃料电池环境下材料损失行为及其损失机理。

尽管有许多文献报道了有关弹性体橡胶材料的化学损伤, 但有关燃料电池硅橡胶垫片材料在质子交换膜(PEM)燃料电池环境下机械性能研究的报道较少。本文采用实验方法, 研究硅橡胶弹性体材料在模拟燃料电池环境下机械性能变化, 为燃料电池的持久安全可靠运行提供基础。

## 1 实 验

### 1.1 实验材料及实验环境

实验所选材料为 PEM 燃料电池常用的硅橡胶垫片材料, 即甲基乙基硅橡胶(MVQ)材料。

选用 2 种溶液来模拟 PEM 燃料电池环境。这

收稿日期: 2016-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(51175241); 江苏省“六大人才高峰”高层次人才选拔培养项目

通信作者: 谈金祝(1964—), 男, 博士、教授、博士生导师, 主要从事新能源技术及装备方面的研究。tjznjut@njtech.edu.cn

2种溶液均有48% HF溶液和98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液以及阻抗为18 MΩ的去离子水配制而成。其中,最接近实际PEM燃料电池工况条件成为正规溶液(RS)<sup>[7]</sup>,该溶液含有12.5 mg/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和1.8 mg/L HF;另一种溶液为加速硅橡胶试样老化的加速持久性实验(ADT)溶液,该溶液含有1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和10 mg/L HF。

实验温度选取80℃,该温度接近PEM燃料电池的实际工作温度。

## 1.2 实验仪器及表征方法

将硅橡胶试样材料放置在不同的老化实验环境中暴露一定时间取出,采用去离子水对其表面进行清洗、干燥48 h后待测;对每组试样进行同样的处理操作,以便对老化试样进行分析对比。

为了研究硅橡胶垫片材料在模拟PEM燃料电池环境下的机械性能损伤,对老化前和老化后的试样分别进行拉伸机械性能、压缩应力松弛和压缩永久变形实验。试样拉伸机械性能实验按照GB/T 528—2009标准进行,实验仪器型号为MZ-4000D1;压缩应力松弛实验按GB/T 1685—2008标准实验方法进行,实验仪器型号与拉伸机械性能实验机相同;压缩永久变形实验按GB/T 7759—1996标准实验方法进行,实验仪器型号为MZ-4020。同时采用仪器型号为FA3104、精度为0.01 mg的电子天平检测试样在各种试样在不同老化环境下的质量损失情况;借助光学显微镜观察硅橡胶材料在各种实验环境下试样表面的微观形貌变化,采用的仪器型号为卡尔·蔡司ZMM-200。

拉伸实验试样选择I型哑铃状试样;压缩应力松弛实验和压缩永久变形试样采用模压法制备而成,直径为13 mm,高为6.3 mm。

## 2 结果与分析

### 2.1 质量损失分析

为了分析硅橡胶垫片材料在PEM燃料电池环境损伤程度,采用质量分析法定量研究硅橡胶材料试样在老化前与老化后质量的变化。质量变化百分数为:

$$W_L = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $W_1$ ——试样初始质量;  $W_2$ ——试样老化实验

后的质量;  $W_L$ ——质量损失百分率。

图1为硅橡胶材料在两种老化环境下不同老化时间的质量变化的实验结果。由图1可知,在ADT老化环境下,试样质量随老化时间增加而降低,试样出现质量损失现象,老化168 h后质量损失1.05%,老化504 h后,质量损失为15.61%,当老化时间达到672 h后,质量损失为19.23%;而在RS环境下,试样质量变化并不明显。这结果表明,PEM燃料电池环境对试样的质量损失有明显影响,试样质量损失在ADT溶液中比RS环境中严重。

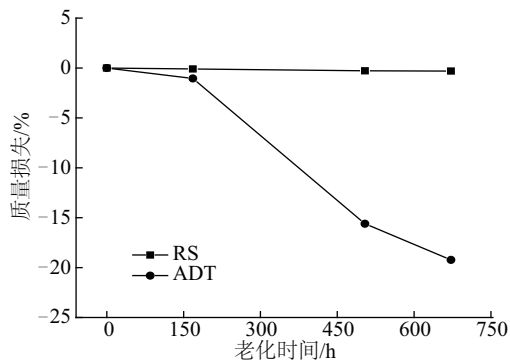


图1 硅橡胶材料在2种老化环境下的重量变化

Fig. 1 Weight change of silicone rubber samples with different aging time in two aging environments

### 2.2 光学显微镜分析

图2为硅橡胶材料试样在RS溶液和ADT溶液中老化前及老化不同时间试样的微观形貌变化。由图2a~图2d可看出:硅橡胶试样老化前以及在RS溶液中老化7 d时的表面形貌几乎无明显的变化,表面较平滑;老化21 d时,表面变得稍微粗糙,不再平滑;老化28 d时,表面变得更加粗糙,这是因为RS溶液中HF和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度较低,对硅橡胶试样的损伤程度较小。

由图2e~图2g可看出:硅橡胶试样在老化7 d时表面已经由平滑变得粗糙,比在RS溶液中浸泡21 d的试样粗糙度大;老化21 d后,试样表面可看到有明显的裂纹产生;且在28 d时,裂纹的深度不断加深,并有较多细小的裂纹产生,说明在ADT溶液中,硅橡胶试样受到的损伤更严重。

随着试样在ADT溶液中浸泡时间的不断延长,其表面微观形貌由平滑逐渐变得粗糙,直至产生裂纹,并不断加深,同时产生更多细小的裂纹,最终导致试样老化失效。在相同老化时间下,浸泡在ADT

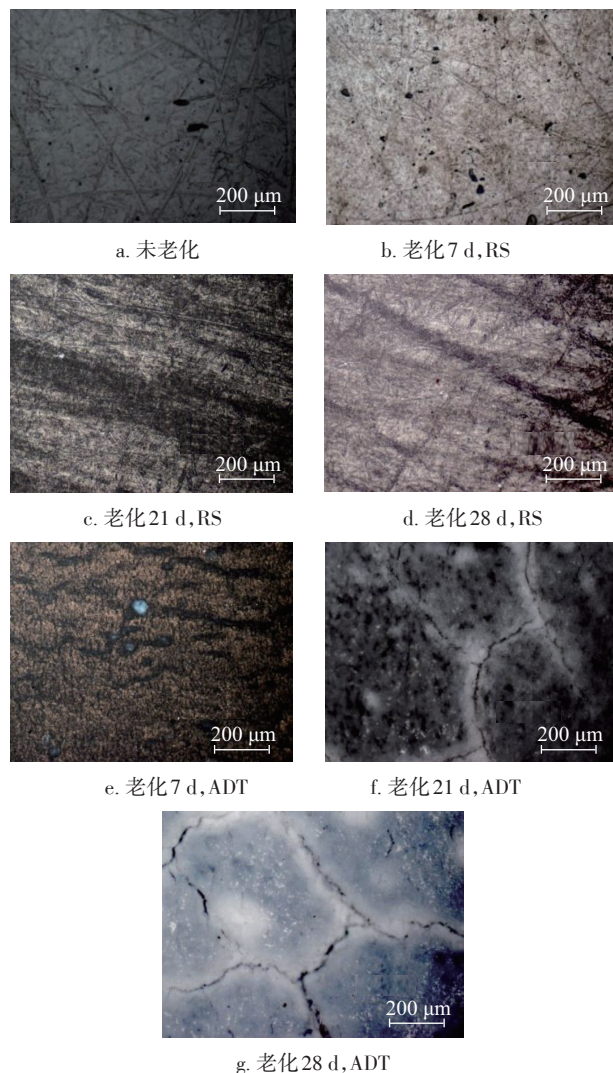


图2 表面微观形貌变化

Fig. 2 Changes on surfaces of microstructure

溶液中试样相对于在 RS 溶液中的试样表面更粗糙,裂纹更多,说明不仅老化时间影响着硅橡胶的损失程度,同时试样所暴露的酸性环境对试样的影响也较大。

## 2.2 拉伸机械性能实验结果与分析

图 3 为不同老化时间、老化环境下试样抗拉强度的对比结果。由图 3 知,随着时间的增加,在 RS 和 ADT 老化环境下,试样抗拉强度总体衰减的趋势是相同的。在 RS 老化环境下,试样在开始老化阶段衰减的幅度较大,随着时间的增加,衰减的速度逐渐减小。在 ADT 溶液中,试样的抗拉强度下降幅度比在 RS 溶液中试样老化更大,且下降幅度逐渐减小。这是因为在酸性环境下,硅橡胶中的主

链  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  结构和侧链  $\text{Si}-\text{CH}_3$  结构不断断裂所致,使得抗拉强度随之降低。同时从图 3 可看出,在相同老化时间下,ADT 老化环境下的试样抗拉强度依次小于 RS 老化环境下的试样的抗拉强度,表明硅橡胶试样在酸性更强的加速溶液中机械性能下降更显著,试样老化程度更严重。

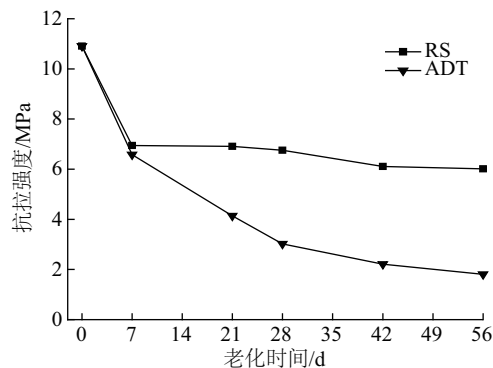


图3 不同老化时间、老化环境下试样的抗拉强度

Fig. 3 Tensile strength of sample exposed to different solutions after different ageing time

图 4 为不同老化时间及溶液下试样断裂伸长率的对比结果。由图 4 可见,无论在 RS 环境还是在 ADT 环境下,试样的断裂伸长率均随着老化时间的增加而降低。老化 21 d 时,ADT 环境下的试样断裂伸长率衰减至 189.68%,RS 环境下的试样衰减至 266.57%;老化 42 d 时,ADT 环境下的试样断裂伸长率衰减至 122.52%,RS 环境下的试样衰减至 226.97%;老化 56 d 时,ADT 环境下的试样断裂伸长率衰减至 118.58%,RS 环境下的试样衰减至 211.91%。由图 4 可看出,在相同的老化时间下,ADT 环境下试样的断裂伸长率小于 RS 环境下试样的断裂伸长率,表明老化试样在 ADT 环境下比 RS 环境下损伤更为

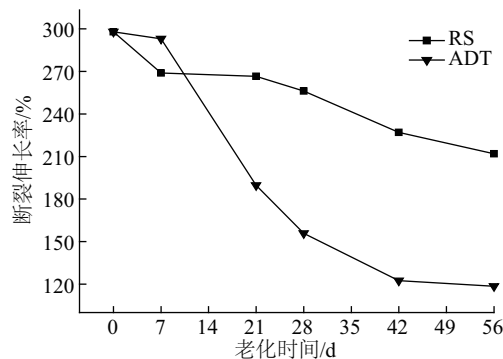


图4 不同老化时间及溶液下试样的断裂伸长率

Fig. 4 Elongation at break of sample exposed to different solutions after different ageing time



严重,这是因为燃料电池酸性环境对硅橡胶材料的断裂伸长率影响较大。

### 2.3 压缩永久变形实验结果及分析

图5为放置在RS和ADT老化环境下硅橡胶试样压缩永久变形随时间变化的实验结果。在试样未放置于老化溶液之前,测得的压缩永久变形为1.45%。由图5知,随着老化时间的增加,不同老化环境下试样压缩永久变形变化均不断增加;在相同老化时间下,ADT环境下压缩永久变形均大于RS老化环境下试样的压缩永久变形。在老化7d时,可以看到浸泡于RS和ADT溶液中试样的压缩永久变形增加幅度均较小,ADT环境下试样压缩永久变形1.63%,RS环境下试样压缩永久变形为1.61%;而在老化21d时,ADT环境下试样压缩永久变形2.5%,RS环境下试样压缩永久变形为2.31%,这是因为在酸性溶液中,硅橡胶试样表面刚开始发生了硬化,试样压缩永久变形增加较慢,随着老化时间的增加,试样中高分子键发生断裂,试样机械性能下降,导致压缩永久变形显著增加,而在酸性更强的ADT溶液中的试样压缩永久变形比在RS中试样的压缩永久变形增加更明显。随着老化时间的增加,压缩永久变形增加量逐渐减小,在56d时,压缩永久变形达到最大。这结果表明燃料电池环境对硅橡胶试样压缩永久变形影响显著,且随酸性的增加,试样压缩永久变形不断增加。

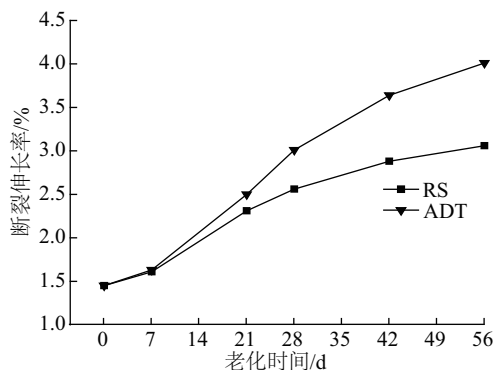


图5 不同实验溶液中试样压缩永久变形

Fig. 5 Compression set of aged samples in different test solutions

### 2.4 压缩应力松弛实验结果及分析

图6为硅橡胶试样在RS老化环境下压缩应力松弛模量 $E$ 随老化时间变化的实验结果。从图6

可观察到,随着压缩时间的增加,压缩应力松弛模量在压缩初期下降较快,随后逐渐趋于平坦。说明试样在恒定应变的情况下,内部应力出现应力松弛现象。在相同的老化环境下,试样的压缩应力松弛模量随着老化时间的增加而增大。

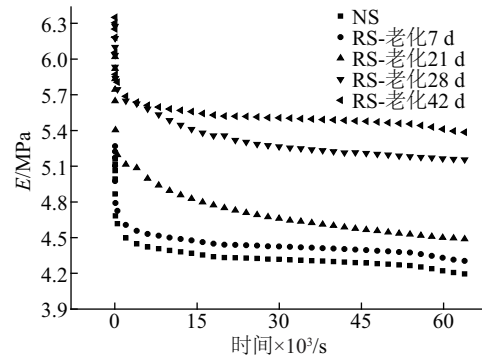


图6 RS老化环境下试样压缩应力松弛模量随老化时间变化的实验结果

Fig. 6 Experimental results of compressive stress relaxation modulus of sample in RS environment

图7为硅橡胶材料在ADT环境下试样压缩应力松弛模量随老化时间变化的实验结果。从图7可以看出,随着压缩时间的增加,压缩应力松弛模量在压缩初期下降较快,随后逐渐趋于平坦,说明试样在恒定应变下,内部应力出现松弛现象。在相同的老化环境下,随着老化时间的增加,试样的压缩应力松弛模量逐渐增大。

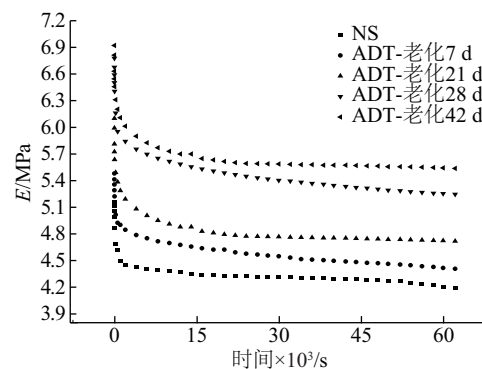


图7 ADT老化环境下试样压缩应力松弛模量随老化时间变化的实验结果

Fig. 7 Experimental results of compressive stress relaxation modulus of sample in ADT solution

由以上不同老化环境不同老化时间下硅橡胶材料的压缩应力松弛模量变化规律可知,硅橡胶作为一种典型的粘弹性材料,其力学性能随着压缩时

间的的增加,表现出典型的应力松弛行为。在模拟的燃料电池环境下,随着老化时间的增加,材料表面发生硬化,压缩应力松弛模量均呈现增加的趋势。

### 3 结 论

1)实验研究在模拟的 PEM 燃料电池环境下试样质量的变化情况。结果表明,在 ADT 老化环境下,试样质量随着老化时间的增加不断减小,在 RS 老化环境下,试样质量随老化时间的增加无明显变化,说明试样在 ADT 环境中加快了老化速度。

2)实验研究试样在 2 种老化溶液中老化不同周期后表面的形貌变化。结果表明,硅橡胶垫片材料试样表面形貌的老化趋势为:由未老化前的光滑,变得粗糙,之后出现裂纹,且裂纹不断加深扩展形成深层次的裂纹,直至试样失效或断裂。试样在 ADT 环境中的损伤情况比在 RS 环境中的更严重,说明 ADT 溶液加剧了试样物理性能的损伤。

3)实验研究老化后的试样抗拉强度和拉伸伸长率随老化时间的增加的变化趋势。结果表明,在燃料电池环境下,硅橡胶垫片材料抗拉强度和断裂伸长率性能出现显著变化。随着老化时间的增加,试样抗拉强度和断裂伸长率随之降低,且抗拉强度衰减幅度逐渐减小。在相同老化时间下,暴露于 ADT 环境下的试样抗拉强度和断裂伸长率小于 RS 环境下试样的抗拉强度和断裂伸长率。说明在 ADT 环境对垫片材料试样的机械性能影响更为显著。

4)实验研究了 2 种老化环境不同老化周期下试样的压缩永久变形随老化时间的变化曲线。结果表明,在相同老化环境下,随着老化时间的增加,压缩永久变形逐渐增大。在 ADT 老化环境下,试样压缩永久变形更大,材料老化损伤程度更为严重。说明在 2 种老化环境下,随着老化时间的增加试样在压缩应力作用下弹性恢复小,力学性能变差。

5)通过压缩应力松弛实验研究了试样的压缩特性,结果表明,随着压缩时间的增加,压缩应力松弛模量在开始迅速降低,然后缓慢下降最终趋于稳

定,试样出现压缩应力松弛现象。在相同老化环境下,随着老化时间的增加,由于试样表面硬化,压缩应力松弛模量不断增加。在相同的老化时间下,ADT 老化环境下试样压缩应力松弛模量依次小于暴露于 RS 环境下试样的压缩应力松弛模量。说明随着老化时间的增加,试样表面出现硬化,材料老化程度不断加剧。

### [参考文献]

- [1] Alcock Ben, Peters Thijs A, Gaarder Rune H, et al. The effect of hydrocarbon ageing on the mechanical properties, apparent crosslink density and CO<sub>2</sub> diffusion of a hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR)[J]. *Polymer Testing*, 2015, 47: 22—30.
- [2] Zhou Wang, Mattias Grahn, Oleg Antzutkin, et al. Temperature-dependent changes of physicochemical and tribological properties of acrylonitrile-butadiene rubber elastomer upon ageing in hexadecane and diethylene glycol dibutylether[J]. *Journal of Engineering Tribology*, 2013, 227(8): 826—836.
- [3] Smith M, Berlioz S, Chailan J F. Radiochemical ageing of butyl rubbers for space applications [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 98: 682—691.
- [4] Le Saux V, Gac P Y, Marco Y, et al. Limits in the validity of Arrhenius predictions for field ageing of a silica filled polychloroprene in a marine environment [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 99: 254—262.
- [5] Tan Jinzhu, Chao Y J, van Zee J W, et al. Assessment of mechanical properties of fluoroelastomer and EPDM in a simulated PEM fuel cell environment by microindentation test[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 496: 464—470.
- [6] Tan Jinzhu, Chao Y J, Li Xiaodong, et al. Degradation of silicone rubber under compression in a simulated PEM fuel cell environment[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 172: 782—789.
- [7] Tan Jinzhu, Chao Y J, Yang Min, et al. Degradation characteristics of elastomeric gasket materials in a simulated PEM fuel cell environment[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2008, 17: 785—792.

## STUDY ON MECHANICAL PROPERTIES OF THE GASKET MATERIAL IN SIMULATED PEM FUEL CELL ENVIRONMENTS

Yin Jinpeng, Tan Jinzhu, Zhang Wujian, Li Peng, Shen Xiang

*(College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)*

**Abstract:** In this paper, the degradation of mechanical properties of silicone rubber gasket material was investigated experimentally in simulated PEM fuel cell environment. The two solutions were used to simulate the PEM fuel cell environment. One solution was called as the regular solution (RS), which is close to the real PEM fuel cell environment, and another solution was an accelerated durability test (ADT) solution for the accelerated aging tests. Weight change was measured by electronic scales for the samples after exposure to the simulated PEM fuel cell environments over time. The optical microscopy was employed to study the surface microstructure changes of gasket material samples. The mechanical property tests were conducted for the samples before and after exposure to the simulated PEM fuel cell environments. The test results reveal that the weight obviously decreased for the sample after the exposure to the ADT solution, while the weight loss was not observed for the samples after the exposure to the RS environment over time. Optical microscopy results indicate that the surface conditions of the samples change from initially smooth to rough, crack appearance and finally crack propagation. The tensile test results show that the tensile strength and elongation at break were decreased with the aging time in simulated PEM fuel cell environments. It is found that the value of the compression set increased with the aging time and acidic concentration.

**Keywords:** proton exchange membrane fuel cell; gasket material; aging; mechanical propertie