

质子交换膜燃料电池关键部件可靠性分析方法研究

文/刘 璐 李松乔 熊思江 常 磊 陆 维 柴茂荣
国家电投集团氢能科技发展有限公司

摘要：质子交换膜燃料电池（PEMFC）是一种复杂、高效和智能的能量转化装置，运行的核心在于质子膜、催化剂、气体扩散层和双极板等关键部件中发生的电化学反应。因此，PEMFC关键部件的可靠性决定了PEMFC整体可靠性，进而关系到PEMFC产业的推广。为得到PEMFC关键部件的可靠性数据，利用关键部件的耐久试验数据进行定量可靠性研究，并以某商业质子交换膜为例进行计算，得到了该质子交换膜的失效率、可靠度和平均无故障工作时间等可靠性数据。该方法可以为PEMFC关键部件的寿命预计乃至电池堆的维修设计、工况优化和健康评估提供指导。

关键词：质子交换膜燃料电池关键部件；可靠性；定量分析；耐久试验

在全球能源转型的背景下，质子交换膜燃料电池（PEMFC）因其能量密度高、工作温度低和绿色环保等优点得到空前发展^[1]。在大量的研究投入下，PEMFC的发电性能取得巨大进展，但要完全实现产业化，还需要解决可靠性问题^[2]。

PEMFC发电依赖于发生在质子膜、催化剂和气体扩散层等关键部件上的电化学反应，因此，关键部件的可靠性严重影响PEMFC的可靠性，开展PEMFC关键部件的可靠性研究具有重要意义。文献[3]定性分析了PEMFC各部件和装配对可靠性的影响，总结出PEMFC可靠性设计原则。全睿^[4]根据整车运行数据和台架试验数据，结合技术人员的经验得出燃料电池发动机相关部件的可靠性数据。文献[5]认为质子交换膜、催化剂层和气体扩散层退化数据服从威布尔分布，在文献数据的基础上，估计了形状参数并完成失效率的计算。

总体而言，目前关于PEMFC关键部件的可靠性研究大多是定性地分析可靠性影响因素，或是利用文献数据与整车运行数据向下分配，强烈依赖技术

人员经验，不足以针对特定部件指导改进或是预测故障的发生。为改进PEMFC关键部件可靠性分析不精准与不定量的问题，本文首次利用PEMFC关键部件的耐久试验数据，对相应部件进行定量可靠性分析，得到关键部件的失效分布、失效率和MTBF等可靠性指标。

PEMFC关键部件可靠性分析流程

首先对PEMFC关键部件的耐久试验数据进行预处理，得到失效时间，利用失效时间绘制失效频率直方图，初步确定分布类型，之后对初步确定的分布类型进行参数点估计，获取分布参数值，并利用分布检验确定模型合理性或最佳分布，最后计算得到部件的失效率和可靠度等指标，具体流程如图1所示。

1. 耐久数据预处理

参考美国DOE、日本FCCJ以及GB/T 20042.5—2009等规定的测试方法，对一定数量的PEMFC关键部件样品进行循环耐久测试，并按照规定失效标准确定每个样品的失效时间（ t_1 , t_2 , t_3 ,

$\dots, t_n)$ ，这些失效时间即为该部件的样本数据。

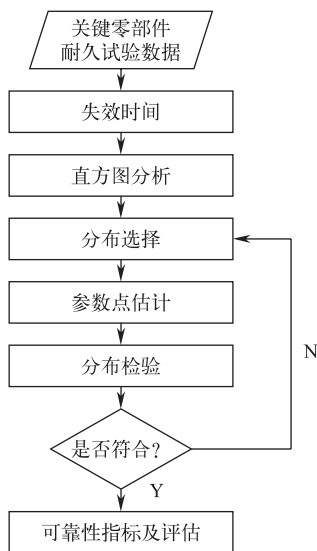


图1 可靠性计算流程

2. 直方图分析

将样本数据转化成失效频率直方图和累计失效频率直方图，初步判断该部件的样本数据属于何种分布。

1) 数据分组。按照一定的组距将样本数据分组，组数 k 、组距 Δt 和样本大小 n 之间的关系应满足

$$k = 1 + [3.3 \ln n] \quad (1)$$

$$\Delta t = \frac{\max\{t_1, t_2, \dots, t_n\} - \min\{t_1, t_2, \dots, t_n\}}{k} \quad (2)$$

2) 计算。统计各组频数 Δr_i ，频率 ω_i 和累积频率 F_i 计算式为

$$\omega_i = \frac{\Delta r_i}{n} \quad (3)$$

$$F_i = \sum_{j=1}^i \omega_j = \sum_{j=1}^i \frac{\Delta r_j}{n} = \frac{r_i}{n} \quad (4)$$

式中， r_i 为至第 i 组结束时的累积频数。

3) 作图。分别以失效时间为横坐标， $\omega_i / \Delta t$ 为纵坐标，作失效频率直方图；以失效时间为横坐标， F_i 为纵坐标，作累积频率分布图，并用平滑曲线连接经过各个直方条的上方，绘制近似反映总体的分布图。

4) 将失效频率直方图和累积频率分布图与可靠性领域常用的几种分布进行比对，初步判断所抽取的样本总体属于何种分布。

3. 参数点估计

确定了失效分布类型后，分布函数的形式随之确定，但具体的参数仍是未知的，且随着样本数据

的不同，参数也不同，需要根据具体样本数据来确定参数的估计值，即参数点估计。针对样本的特点和自身需求可选择不同的估计方法，如两变量符合线性关系可选择最小二乘估计；样本数量大且对计算便利性无要求可选择极大似然估计；总体的原点矩与中心矩存在且不需要很高的精度时可选择矩估计。获得所有未知参数的估计值后即可得到部件的失效分布函数。

4. 分布检验

对于点估计得到的失效分布函数进行分布检验，以确定初步所分析选定的分布类型是否合理，判断多种备选分布情况下的最优选择。

对于初步选定分布仅有一种的分布来说，通过进行显著性检验来判断所选的分布是否合理。显著性检验的基本原理是，根据样本对总体某项或某几项做出假设 H_0 ，然后根据样本计算统计量，比较统计量与临界值，对假设做出接受或拒绝的判断。

若初步选定的几种分布均通过显著性检验，还需通过拟合优度检验来衡量观测数据的分布或者与选定分布的符合程度，以确定最合适的分布。常用的检验方法有基于似然比的分布检验、基于信息量的分布检验和判定系数检验。

算例分析

参考美国DOE、国标GB/T 20042.5—2009及日本FCCJ标准描述的质子交换膜（PEM）干湿循环耐久方法，对市面上某商业PEM随机抽选5个样品进行干湿循环耐久试验。将待测PEM装在标准单电池中，调节增湿灌使PEM在相对湿度0%（2 min）和100%（露点90℃、2 min）之间循环工作，定时测量渗氢电流密度。通过装有待测PEM的单电池性能来判断PEM的运行状况，当渗氢电流密度大于15 mA/cm²时，判定PEM失效，记录每个样品的失效时间，将其列于表1。

表1 质子交换膜的失效时间

样品	终点/循环
1	656 639
2	665 633
3	643 500
4	642 112
5	642 620

整理失效数据,按照一定的组距将失效时间分组,计算每组频数与频率,并按上文所述分别

作失效频率直方图和累计频率分布图,结果如图2所示。

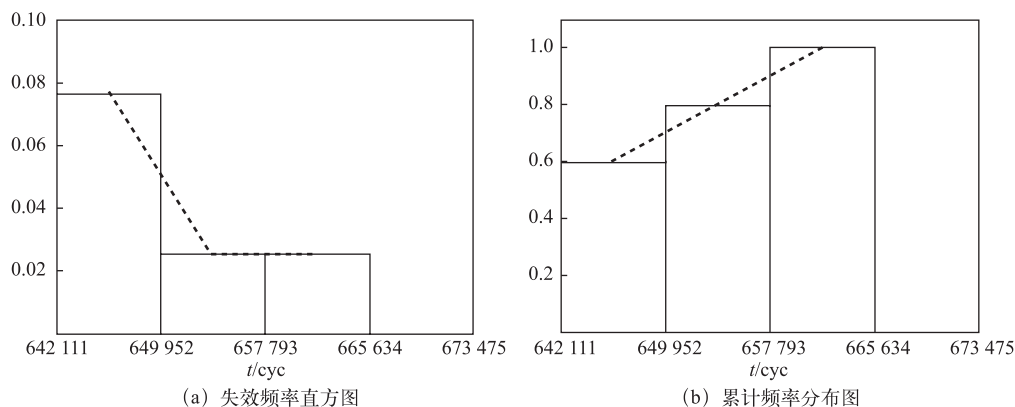


图2 质子交换膜失效频率直方图(a)和累计失效频率直方图(b)

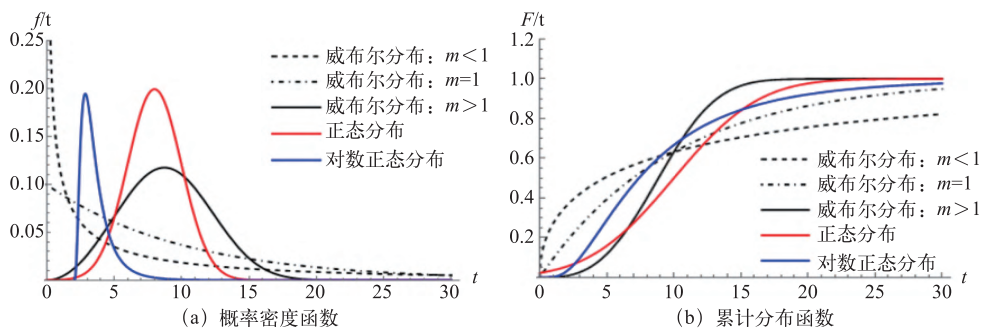


图3 常见分布的概率密度函数和累积分布函数

将直方图形状与几种常见失效分布的密度函数和累积分布函数(见图3)进行比对,发现该PEM的失效分布与指数分布以及形状参数 $m \leq 1$ 时的威布尔分布比较相似。众所周知,当 $m=1$ 时,威布尔分布即为指数分布,因此初步判断该PEM的分布类型为指数分布或 $m < 1$ 的威布尔分布。

考虑到样本较少,选择最小二乘法分别对指数分布和威布尔分布进行参数点估计。计算可知,假设失效分布为指数分布时,失效率 $\lambda = 2.12 \times 10^{-6}$,因此指数分布函数为 $F(t) = 1 - e^{-2.12 \times 10^{-6}t}$;假设失效分布为威布尔分布时,形状参数 $m = 1.88$,尺度参数 $\eta = 28\ 295$,位置参数 $\gamma = 625\ 821$,由于 $m = 1.88 > 1$,与原假设不符,因此原假设不成立,即该PEM的失效分布不符合 $m < 1$ 的威布尔分布,而是符合指数分布。

为进一步确定指数分布是否合理,综合考虑样本容量、分布类型和检验精度等因素,选用 c^2 检验

法进行显著性检验。首先,假设该PEM的失效分布符合指数分布函数,即 $H_0: l(t) = \text{常数}$ 。然后将失效时间从小到大排列, $0 \leq t_1 \leq t_2 \leq \dots \leq t_i \leq \dots \leq t_r$,根据表1中的失效时间可知, $t_1 = 642\ 112$, $t_2 = 642\ 620$, $t_3 = 643\ 500$, $t_4 = 656\ 639$, $t_5 = 665\ 633$, 令

$$T(t_i) = \begin{cases} \sum_{j=1}^{i-1} t_j + (n-i+1)t_i & \text{无替换的} \\ nt_i & \text{有替换的} \end{cases} \quad (5)$$

式中, n 为样本容量; Y_i 指在 t_i 失效时刻前的累计总试验时间。根据实际试验情况 $n=5$,试验是无替换的,由式(5)计算可得 $T(642\ 112) = 3\ 210\ 560$, $T(642\ 620) = 3\ 212\ 592$, $T(643\ 500) = 3\ 215\ 232$, $T(656\ 639) = 3\ 241\ 510$, $T(665\ 633) = 3\ 250\ 504$ 。

检验函数为

$$Q = -2 \sum_{r=1}^{r-1} \ln \left[\frac{T(t_i)}{T(t_r)} \right] \sim \chi^2(2r-2) \quad (6)$$

显著性水平为 α 时,若 $Q \geq -\chi^2_{1-\alpha}(2r-2)$,则

拒绝 H_0 ，即该PEM的失效时间不服从指数分布；否则，接受 H_0 。

$$Q=-2\times[\ln 3\ 210\ 560+\ln 3\ 212\ 592+\ln 3\ 215\ 232+\ln 3\ 241\ 510-4\ln 3\ 250\ 504]=0.076$$

查表可得 $\alpha=0.1$ 时， $\chi^2_{0.9}(8)=3.489\ 5$ ； $\alpha=0.01$ 时， $\chi^2_{0.99}(8)=1.646\ 5$ 。显然，无论是 $\alpha=0.1$ 还是 $\alpha=0.01$ ， Q 均小于 $\chi^2_{1-\alpha}(2r-2)$ ，因此接受 H_0 ，即该PEM的失效分布符合指数分布函数，初步选定的分布有效。

那么该商业化PEM的失效分布函数为

$$F(t)=1-e^{-2.12\times 10^{-6}t} \quad (7)$$

可靠度函数为

$$R(t)=e^{-2.12\times 10^{-6}t} \quad (8)$$

可靠时间为

$$t_R=-\frac{1}{\lambda}\ln R \quad (9)$$

平均故障间隔时间（MTBF）为

$$MTBF=\frac{1}{\lambda} \quad (10)$$

据DOE在2016年发布的交通领域车用质子交换膜燃料电池零部件的技术目标，PEM的耐久目标为20 000循环。将 $t=20\ 000$ 代入式（8）中得到进行20 000循环时的可靠度 $R(20\ 000)=0.96$ 。将 $R=0.5$ 代入式（9）可以得到该PEM的中位寿命 $t_{0.5}=326\ 956.2$ ，即有一半的产品工作时长大于300 000圈。将 $\lambda=2.12\times 10^{-6}$ 代入式（10）可得 $MTBF=\frac{1}{\lambda}=471\ 700$ 圈，远超DOE在2016年提出的20 000圈的技术目标。

结束语

本文基于PEMFC关键部件的耐久试验数据进行了PEMFC关键部件的定量可靠性研究，具体步骤包括耐久试验数据预处理、直方图分析、分布选择、参数点估计和分布检验。以某商业PEM为例，进行了PEM干湿耐久循环试验得出失效数据，并进行了可靠性分析。结果表明，该PEM的失效分布服从指数分布，失效率稳定，处于失效率曲线的偶然失效区，产品干湿循环平均寿命超470 000循环，在DOE提出的干湿循环20 000圈时可靠性较高，但仍

根据式（6）计算 Q 值，可得

有4%产品发生失效。该可靠性分析方法为PEMFC关键部件的设计、生产、选型、维修和备品管理等活动提供了数据支撑，具有重要意义。此外，由于该方法以零部件的耐久试验数据为基础，因此，准确性依赖于耐久试验数据，若能降低获取耐久试验数据的成本（时间成本和经济成本），通过大量数据的拟合与模型的修正可以进一步提高失效分布的准确性。降低耐久试验数据成本的方法主要有两点：

1) 对失效后的PEMFC关键部件进行电化学、物理和化学测试，结合工程经验，进行技术分析以确定失效模式、失效机理和造成失效的原因，确定部件不可靠的本质原因，对可靠性统计分析提供先验指导。

2) 保证失效机理不变的情况下，在高于常规运行的应力水平下进行加速寿命试验，以缩短试验时长，较短时间内获得大量耐久试验数据。

参考文献

- [1] 邵志刚，衣宝廉．氢能燃料电池发展现状及展望[J]．中国科学院院刊，2019，34(4)：469-477．
- [2] JOUIN M, BRESSEL M, MORANDO S, et al. Estimating the end-of-life of PEM fuel cells: Guidelines and metrics[J]. Applied Energy, 2016, 177(1): 87-97.
- [3] 邵庆龙，曹广益，朱新坚．质子交换膜燃料电池可靠性分析[J]．能源技术，2003，24(4)：145-148．
- [4] 全睿，全书海，黄亮，等．基于模糊故障树的燃料电池发动机氢安全[J]．上海交通大学学报，2010，44(7)：951-956．
- [5] LATEVI P, RAED K. Fault tree analysis for PEM fuel cell degradation process modelling[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(19): 12393-12405.