

新能源汽车电池膜材料服役性能与使用寿命研究进展

李永^{①②}, 宋健^②, 杨捷^③

① 北京理工大学宇航学院飞行器动力学与控制教育部重点实验室, 北京 100081;

② 清华大学汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084;

③ 北京航空航天大学经济管理学院, 北京 100191

E-mail: yongli@bit.edu.cn

2012-05-14 收稿, 2012-07-02 接受

国家自然科学基金(10972037)和汽车安全与节能国家重点实验室开放基金(KF11071)资助

摘要 新能源汽车电池膜材料目前广泛应用于混合动力汽车、燃料电池汽车和纯电动汽车等新能源汽车, 电池膜主要分燃料电池膜(发电装置)和动力蓄电池膜(充放电装置)两类. 随着电池膜材料工艺和技术的迅猛发展, 迫切需要研究膜材料的服役性能和使用寿命. 本文介绍了近年来质子交换膜材料、锂电池隔膜材料和镍氢电池隔膜材料的研究进展, 结合本实验室的研究工作, 着重介绍了汽车电池膜材料的服役性能和使用寿命的影响因素及控制策略, 讨论了新能源汽车电池膜材料的未来发展方向.

关键词

新能源汽车
电池膜材料
服役性能
使用寿命

能源短缺、大气污染等问题是全球汽车产业共同面临的巨大挑战. 2010年全球52%的石油消费在交通领域^[1], 目前世界汽车保有量约8亿辆, 到2020年全球汽车保有量将达到12亿辆. 交通能源消耗已经成为造成环境污染和温室气体排放的主要来源之一, 能源转型势在必行, 新能源是替代汽、柴油等的清洁能源, 效率高、环境好、排放低. 镍氢、锂电和燃料电池等新能源汽车电池作为现今提供汽车能量的主要清洁能源, 成为新能源汽车(包括混合动力、纯电动及燃料电池汽车等)的高效动力源. 新能源汽车电池环保节能、高效安全, 并脱离石油产能瓶颈的约束, 许多国家政府、科研机构和企业高度重视, 进行了相关技术的研发^[2,3]. 新电池材料, 尤以各种膜材料工作环境复杂、综合性能要求高、最先失效(其他正负极材料仍能正常工作), 成为电池材料体系的短板^[4,5]. 膜材料性能决定了电池的热效应、内阻和耐久性等, 直接影响电池体系的服役性能和使用寿命, 因此迫切需要提高膜材料的服役性能、延长其使用寿命. 本文以质子交换膜材料、锂电池隔膜材料和镍氢电池隔膜材料为例, 介绍电池薄膜材料的服役性能和使用寿命

寿命的研究进展, 探讨膜材料高效节能、安全稳定的新方法与新技术.

1 质子交换膜材料

燃料电池不是蓄电池, 是发电装置, 能源储存在氢气里面, 使氢气和氧气产生化学反应发电. 在碱性、磷酸、熔融碳酸盐、固体氧化物及质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)等汽车燃料电池清洁能源种类中, PEM燃料电池以其能量密度高、操作温度低、启动速度快、工作寿命长、结构紧凑、重量轻、无腐蚀性、不受二氧化碳影响、燃料来源广泛等优点^[6], 在汽车新能源燃料电池中所占比例较大, 见图1所示, 若其寿命能得到有效延长, 就降低了整车成本^[7]. 从极化特性来看, PEM保持湿润状态, 经过电化学反应将反应物的化学能转换成电能, 一侧接触空气, 两侧承受电压影响, 内有质子和水的迁移^[8], 它既有一般薄膜材料的某些特性, 又有它的特殊规律. PEM为质子的迁移和输送提供通道, 这种薄膜材料降低内阻, 提高有用功率输出^[9], 使得质子经过膜从阳极到达阴极, 与外电路的电子转移构成回路, 向

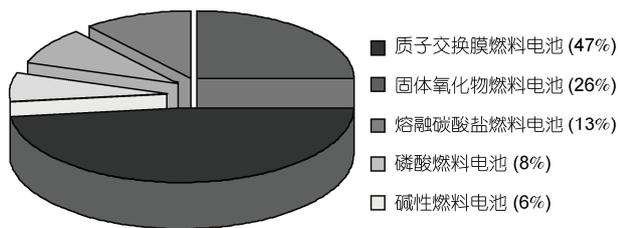


图1 各种燃料电池在燃料电池汽车中的比例

外界提供电流^[10]，因此 PEM 的性能好坏直接影响燃料电池的服役性能和使用寿命。

PEM 结构原理图如图2所示，PEM的薄膜化结构与特征使其在使用过程中容易降解，而 PEM 服役性能降低和使用寿命缩短的主要原因之一正是使用过程中 PEM 的降解，在化学层面是 PEM 发生了大分子降解反应^[11]。降解使聚合物在化学因素或物理因素作用下聚合度降低，降解的结果是大分子链的断裂^[12]，变成相对分子量较低的物质，链接从末端逐步脱除；降解诱发的交联反应使若干线型高分子链通过链间化学键的建立而形成网状结构大分子的反应^[13]；降解和交联反应在失效过程中往往同时出现。失效现象有外观变化、物理性质变化、机械性能变化和电化学性能变化等^[14]。

PEM 在服役条件下的性能衰减还受多种因素影响，在 0.4~0.7 V 条件下 H₂O₂ 破坏途径的衰减机理是

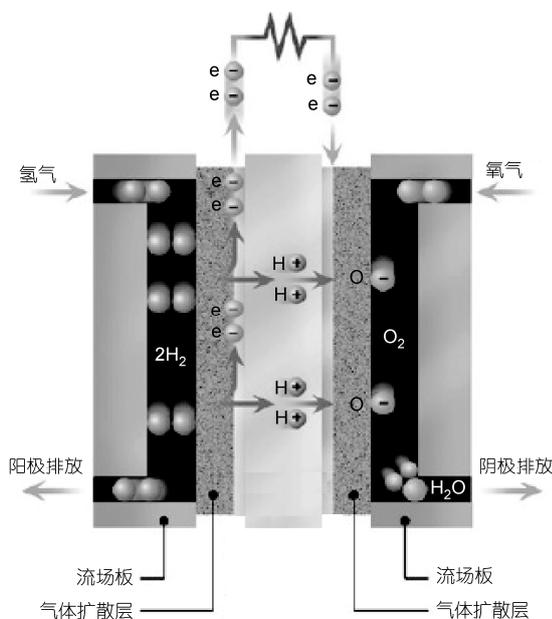


图2 PEM 结构原理

缺氧，阴极催化剂的电解还原是造成能源电池性能衰减的主要原因，膜越薄，开路电压就越低，衰减也越快^[15]。在氢气渗透率未明显增加之前，衰减率低，之后衰减加快，阻抗没有明显变化^[16]。用质谱分析仪测到阴极排放中含有 HF, CO, H₂O₂ 和 CO₂。Wu 等人^[17]研究了湿度与能源电池催化剂失效的关系，认为膜电极越湿润，Pt 离子越容易进入电解质，催化剂流失越快，研究了催化层微观结构变化，启停、变载循环致使催化层开裂分层。Mei 等人^[18]发现，CO 吸附于 Pt 表面，致使性能下降比 Pt 颗粒增大的影响更大。Karl 等人^[19]测试 PEM 上催化剂的腐蚀过程，发现催化剂从碳载体上分解后进入电解质。Yan 等人^[20]研究认为，高电位小电流下 CO₂ 中毒影响较大，随着电流密度增大影响减小，考虑水传递机理和高电位小电流密度下流场内的水管理，证明压力渗透是造成 PEM 性能衰减的原因。Attila 等人^[21]测试从电流稳态工况到动态工况，衰减速度呈跳变形式，考虑受空气中有害成分的影响，加滤清器可提升 PEM 抗衰减能力。Zhang 等人^[22]研究了开路电压下 PEM 性能变化情况，认为主要衰减原因是催化层结构变化，铂的氧化和催化剂中毒可以通过电压循环方法部分得以恢复，但却不能解决 PEM 的失效问题，利用氢泵效应增加催化剂三相界面、加电压把 CO 氧化为 CO₂，增加催化剂活性表面来活化 PEM^[23]。PEM 活化有两种方法，一种是 20 mA/cm² 恒流技术，一种是电压循环技术，两种方法需要时间基本相同^[24]。

侵蚀作用、热辐射破坏等也是造成 PEM 损伤、使用寿命缩短的主要原因之一^[25]。PEM 快速损伤的原因是，开路电压下 O₂ 和 H₂ 穿透 PEM 形成了 H₂O₂，H₂O₂ 具有很强的侵蚀作用^[26]。在 Pt 表面也有此类复合物阻止氧过程，用循环伏安法可将此类物质从 Pt 表面清除^[27]；用氧化锆分解 H₂O₂ 可缓解 PEM 的降解^[28]，用碱金属可提高 PEM 的稳定性^[29]。对于 PEM 的耐穿刺损伤的影响，在溶液中隔膜溶胀，阴离子和阳离子的影响较小，主要是热辐射破坏^[30]；电化学表面积和高频阻抗可用于估算干湿循环造成隔膜损伤以及能量衰减的分析^[31]；长期储存会使 PEM 失效，60 以下脱水、100 左右磺酸树脂在侧链出现中断，280 以上链开始出现热解^[32]，使用前用热酸/水对隔膜做预处理，可以降低隔膜对环境的要求，增加使用寿命^[33]。因此，PEM 活化法、热酸/水处理技术、循环伏安法及氧化锆分解法等可增加膜的使用寿命。

2 锂电池隔膜材料

锂是最轻的金属元素,相对原子质量为 6.94,同时,它也是电化学当量最小(0.26/(Ah))、标准电极电位最负(-3.045)的金属。锂的这些特征决定它是一种高比能量的电极材料^[34]。在锂离子电池主要材料中,隔膜是非常重要的组成部分,主要作用是使电池的正、负极分隔开来,防止正、负极接触而短路,让电解质离子通过,其原理见图 3 所示。锂离子电池对隔膜强度的要求较高,隔膜直接接触有硬表面的正极和负极,电池内形成枝晶时,隔膜易被穿破而引起电池微短路,因此要求隔离膜的抗穿刺强度高^[35]。锂渗透率可以表示膜的失效情况^[36],锂渗透率在新膜中一般不超过 1 mA/cm^2 ,但在失效的膜中可以达到 $10\sim 20 \text{ mA/cm}^2$ ^[37];开路电压可以反映锂从阳极穿透到阴极的情况,在膜失效后开路电压明显下降^[38]。

用光学干涉实验技术测试膜寿命演化过程,检测锂渗透率与耐久性的关系呈非线性,在使用寿命较长的情况下,锂渗透率在长时间内不发生变化^[39];测试隔膜耐久性发现电池开路电压与膜失效情况有关联^[40]。钴酸锂(LiCoO_2)电化学性能稳定、可靠性高,其结构见图 4(a)所示。为使隔膜材料适应大电流的应用,提出大容量、长寿命的锂离子大电流稳定微结构来满足锂渗透率,增强耐久性,见图 4(b)所示,热内应力对大电流锂离子电池电化学性能产生直接影响,多次充放电循环后,颗粒表面会出现许多裂缝^[41,42]。充放电时,两相之间会出现尖锐的界面,高强度内应力导致裂缝的出现。裂缝使得电极极化,也使得活性材料或导电添加剂与集流体的接触变弱,从而造成电池容量损失。

通过 LiCoPO_4 晶体结构可以看出,氧原子三维方向的六方合理堆积改善了 Li^+ 的自由扩散,提高了大电流隔膜材料的循环寿命^[43,44]。基于锰酸锂材料

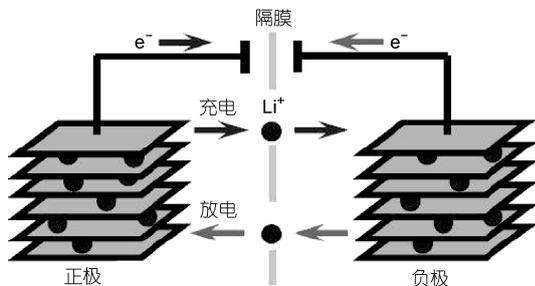


图3 锂电隔膜工作原理

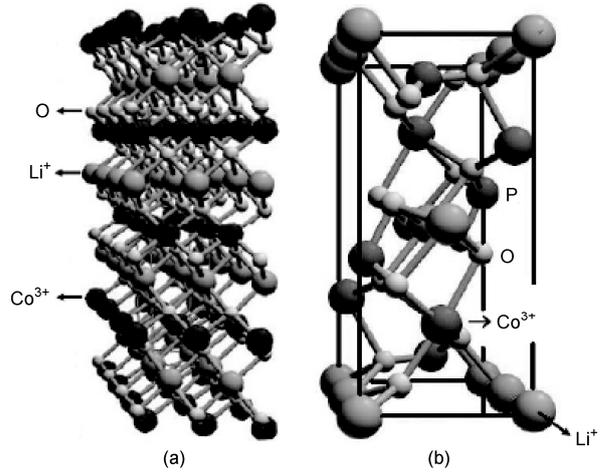


图4 匹配不同隔膜的钴锂电池薄膜微结构
(a) 钴酸锂结构; (b) 大电流结构

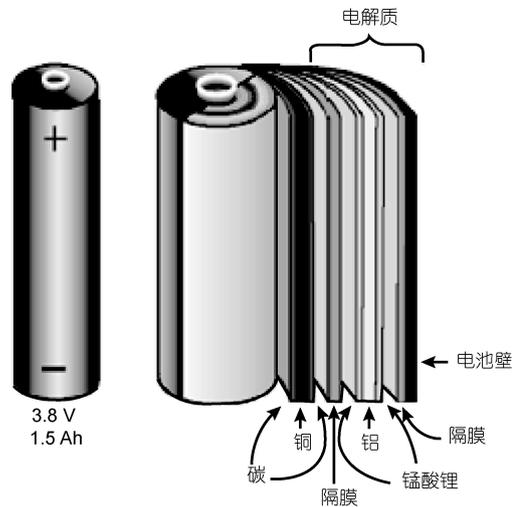


图5 大电容薄膜及电池材料结构

的多层岩盐结构可满足大电容电动车的充电特性,见图 5 所示,在 $3.0\sim 3.5 \text{ V}$ 之间材料的容量为 $1.1\sim 1.4 \text{ Ah}$,将截至电压提高到 3.8 V 容量可达 1.5 Ah ^[45]。

隔膜热闭孔性能与热机械性能会对隔膜的使用寿命产生影响,对隔膜的热拉伸强度和横向热收缩率均有技术要求,膜在拉伸方向与垂直拉伸方向热强度不同,拉伸会导致垂直方向的收缩,这种收缩在高温下会导致电极之间的相互接触^[46],因此调节隔膜结构要兼顾微孔膜的热闭孔性能,以获得优良服役性能和使用寿命。

锂离子电池膜材料中纳米技术的应用,增加了大电容薄膜与电解液的接触面积,显著提高了电池的倍率性能^[47]。纳米技术产生的锂离子电池大电容

薄膜均匀性好、结晶度高、颗粒小、各组分可达原子级混合水平^[48]。当纳米线屈曲后,将积累电荷释放到纤维上,实现纳米尺度电能的转化^[49]。薄膜缺水时,电极阻抗变大,膜电极出现缺水时,测量阻抗明显大于模型计算值,导致失效。利用碳纳米管作为锂隔膜材料,发现水淹趋势时,提升隔膜温度、降低进气温度、加大空气流量、发现缺水现象时,降低电池温度、提高进气温度、减小空气流量。将纳米尺度和阻抗诊断缺水相结合,考虑温度控制和流量调节,匹配纳米隔膜与电池故障诊断及自愈新技术。因此碳纳米管作为锂隔膜材料,容量可达 700 mAh/g,远超过石墨嵌锂的理论容量 372 mAh/g,电极经 60 次充放电循环后的放电容量保持率为 65.3%^[50]。纳米技术引入有利于缓解充放电过程中的相变或者锂离子脱出产生的体积变化,保持晶格结构的稳定性,保证了服役性能,延长了使用寿命。

3 镍氢电池隔膜材料

导致镍氢隔膜材料发生服役性能失效的主要因素之一是热效应,高温阻抗使材料分子发生链断裂从而产生自由基,形成自由基链式反应,导致高分子材料降解和交联,性能劣化。湿度的改变会导致膜的胀缩变化,再加之压力变化可能会加速膜的破裂。在变载时,还可能出现缺氧,导致膜电极两侧发生异常反应,加速膜的失效。为了比较温度的损害和纯电化学极化的损害,采用烘箱法失效实验的方法,单独考察环境温度影响,发现微电流工作对隔膜具有恢复作用^[51]。镍氢电池引入纳米技术,可以减少镍颗粒之间的接触电阻,形成良好的导电网络,增大放电电流,提高其倍率性能和高稳定性能。在纳米量级上的储能合金粉可降低材料成本 10%~20%,提高体系的比特性,使电池存储后的容量保持率达到 98%以上,从而提高镍氢电池的循环寿命^[52]。并且根据储能纳米合金纳米晶微结构与性能密切相关的特点,可以减少在充放电过程中造成的合金粉化,该材料结构中存在纳米级形状大小的晶粒,使储能合金具有较高的电子传导率和固相质子的扩散速率,从而提高了其功率特性和循环寿命。通过对大电流工况下隔膜性能衰减率的测定,考虑镍氢电池电流电压联合作用机制和微电流对膜性能的恢复功能,发现隔膜性能衰减率与电流强度间存在关联^[53],修正了降低电池负载强度的保守用法,对优化使用模式提供了

重要依据。

隔膜充电前和充电后扫描电子显微镜的形貌见图 6 所示,实验测试了循环过程中相同成分、不同配比的材料^[54]。磺化处理可抑止隔膜分解,降低电池的自放电^[55]。放电效率、镍氢电池大电流放电性能及荷电保持率等相互结合分析技术,可以作为考察隔膜对循环寿命影响的新方法^[56,57]。采用纳米活性聚合物作为隔膜,在正常充放电电压区间呈绝缘态,只允许离子传导;而当充电电压达到控制值时,聚合物被氧化掺杂成为电子导电态,使电池内部形成短路,实现自激发内部保护^[58]。随着电压敏感隔膜深入研究,为了提高膜材料的性能,需要建立纳米隔膜性能与其结构之间的联系^[59,60],具有代表性的模型及受力见图 7 所示。

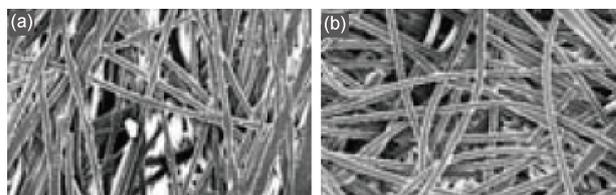


图 6 隔膜基本形貌
(a) 充电前; (b) 充电后

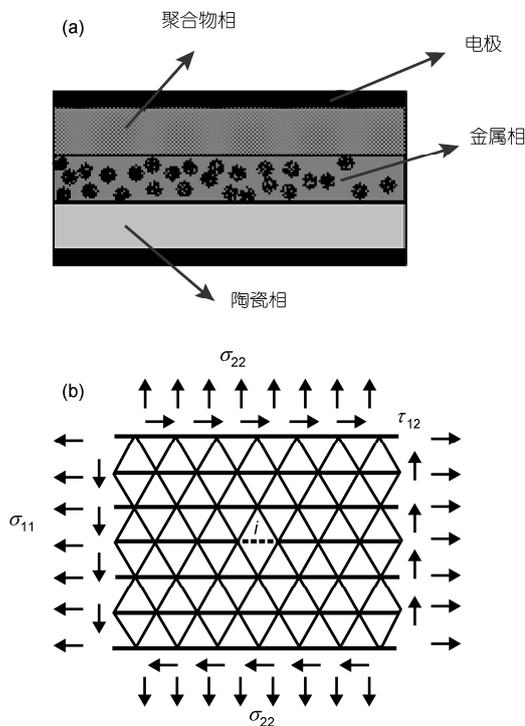


图 7 电压敏感薄膜
(a) 模型; (b) 受力

对电压敏感隔膜, 金属, 陶瓷和聚合物三相叠层排列, 并且平行于电极层, 极化方向垂直于层面, 如图 7 所示, 此时, 沿极化方向的场方程为:

$$\bar{E} = fE_c + (1-f)E_p + (1-f)E_m, \quad (1)$$

式中 E_c , E_p 和 E_m 分别表示陶瓷、聚合物和金属相的场参数, 物理量上横线表示平均, f 是陶瓷相的体积分数, 利用边界条件, 从式(1)可得隔膜的平均压电系数为:

$$\bar{d} = \frac{fd_m E_p + fd_p E_m + (1-f)d_c E_c}{fE_p + fE_m + (1-f)E_c}, \quad (2)$$

式中 d_m , d_p 和 d_c 分别表示金属、聚合物和陶瓷相的压电系数, 从式(2)分析可得, 在该结构中, 薄纳米层会显著降低隔膜的压电系数。

4 能源电池薄膜组

目前电池膜组和单体膜比, 其寿命和性能有显著的下降. 为了获得高容量、大功率的服役性能和较长的使用寿命, 通常一个电池组需要几十个甚至上百个电池单体膜材料组成, 考虑到散热、阻抗、穿透等性能, 单体电池薄膜及电池膜组匹配的性能同等重要, 单体膜寿命在 7~10 年的电池, 薄膜单体构成的薄膜组使用 3~5 年便有损坏^[61], 有些甚至不到 1 年便失效, 严重影响了新能源汽车的性能及寿命. 车用工况对动力输出的高频变载, 导致电池长期工作在强烈动态过程, 电池单体膜之间的一致性越来越差^[62]. 首先要实现如何判断组成复合材料电池组的各单体膜状态及损伤的差异程度, 然后要实现热力学电磁作用下如何均衡控制^[63]. 有效实现单体膜内部状态估计、辨识和均衡体系膜设计、控制, 可保证薄膜组寿命. 膜材料在运行时薄膜组中温度分布不一致, 各单体膜性能差异逐步增大, 造成温差不良循环, 将导致区域温差增大, 造成其性能不稳定和寿命缩短.

为实现薄膜单体间一致性的均衡控制, 通过微控制器直接控制模块, 实现单体薄膜的动态均衡^[64], 基本结构如图 8 所示. 其原理为, 单体薄膜通过导线依次连接到绝缘支座的插孔上, 一个步进电机驱动水平丝杠, 使得水平滑块左右移动; 不同水平位移对应不同的单体; 在水平滑块上, 有垂直丝杠和垂直滑块, 由步进电机通过丝杠驱动垂直模块上下运动, 当均衡导线插头插入单体对应的插孔时, 均衡电路和该单体膜的接通, 适用于大容量、大功率的储能电池

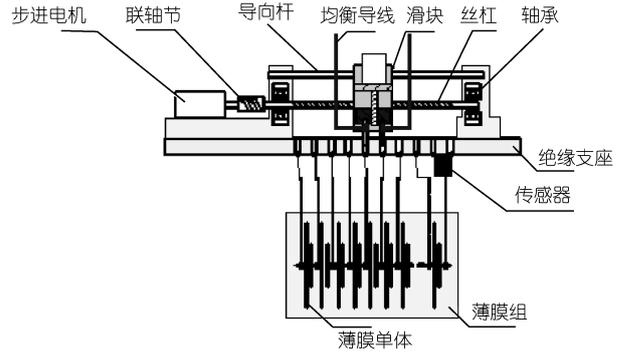


图 8 薄膜组均衡寿命的原理图

组材料. 对被均衡的单体膜进行充/放电, 即电能只是在整个膜组和被均衡的单体膜之间转移, 避免出现非均衡热应力, 提高了能量利用效率. 根据单体膜的状态既可均衡充电、放电, 实现交流阻抗的在线辨识, 为精确判断单体膜的内部阻抗提供支持.

对薄膜组均衡寿命的研究表明, 循环次数对大容量膜材料影响显著^[65], 可为电池组材料的热寿命测试提供指导性建议. 500 次循环后, 内部温差电池组材料两端温差分别达到 15 和 19℃. 在不同循环次数、不同位置, 采用不同进风速率散热, 同时测控电池温度, 可延缓电池失效, 延长电池寿命^[66].

5 结论与展望

以实验数据为基础, 测试各种条件运行后的参数变化, 通过在原子水平上建立分子模型来模拟分子的结构与行为, 从而分析分子体系的静态结构和动态行为, 如氢键的缔合与解缔、吸附、扩散等过程, 来揭示新能源膜材料服役性能和使用寿命的基本规律. 例如, 以 PEM 寿命及失效机理的研究为例, 见图 9 所示, 确定失效过程中材料的微观结构参数与宏观性能之间的关系、PEM 失效程度的参数表达和定量方法及膜材料性能及寿命的规律^[67], 确定对应 PEM 最长服役寿命表达参数的最大变化值.

新能源汽车电池膜材料的服役性能和使用寿命问题是当前电动汽车的技术瓶颈之一. 在膜材料已有技术上, 研究膜材料在使用过程中的性能失控反应和寿命衰退规律, 包括不同温度、不同充电和放电条件下, 对电池可测量参数(温度、内阻、电压)的影响规律, 除加强大容量技术研究外, 还应提升膜材料技术及新能源汽车匹配技术, 这是膜材料走向实用化的关键, 也为新能源汽车安全与节能的发展方向提供技术支撑.

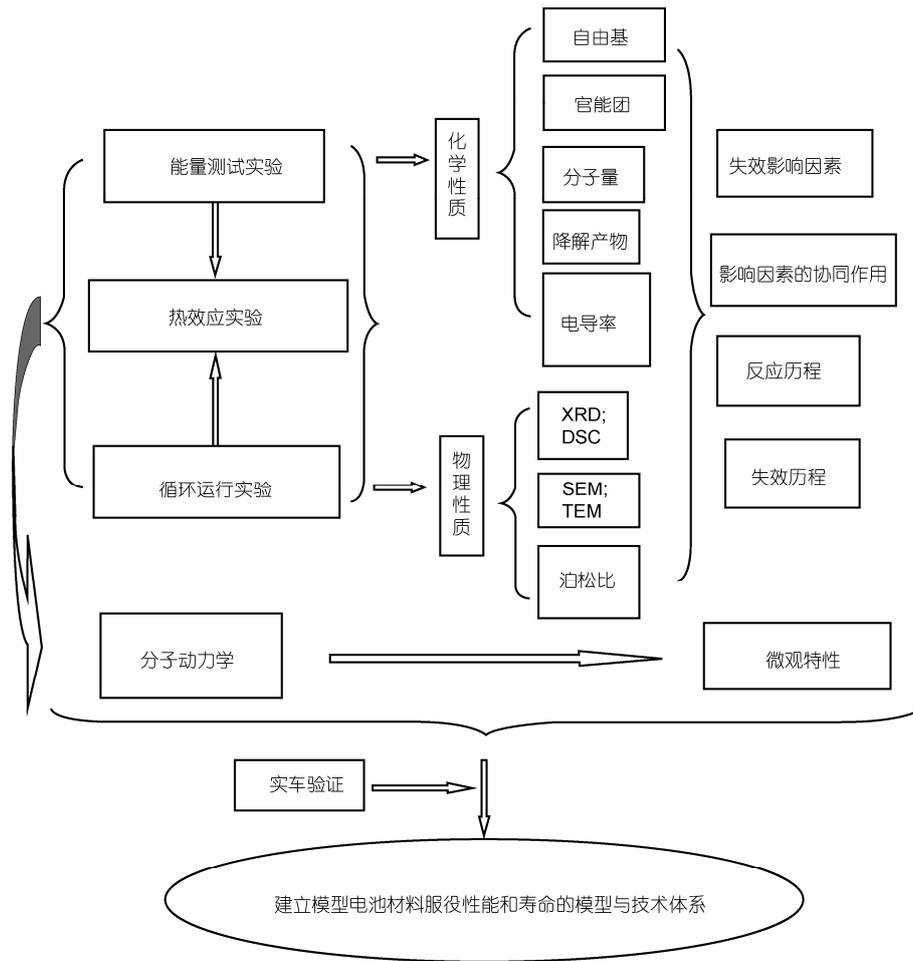


图9 PEM膜材料的分析思路

参考文献

- 1 Wu J F, Yuan X Z, Martin J J, et al. Proton exchange membrane fuel cell degradation under close to open-circuit conditions. Part I: *In situ* diagnosis. *J Power Sources*, 2010, 195: 1171–1176
- 2 Cheng C, Thomas F. The effect of humidity on the degradation of membrane. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94: 1436–1447
- 3 杨捷, 李永, 宋健. 汽车技术经济学. 北京: 经济管理出版社. 2008. 14–44
- 4 Jeremy M, Robert D. Model of carbon corrosion in PEM fuel cells. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: 1432–1442
- 5 Timothy P, Robert D. Damage to the cathode catalyst of a PEM fuel cell caused by localized fuel starvation. *Electrochem Solid-State Lett*, 2006, 9: 183–185
- 6 Akira T, Tomoki A, Kazuaki Y. Analysis of degradation in PEMFC caused by cell reversal during air starvation. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33: 2323–2329
- 7 Eiji E, Terazono S, Hardiyanto W, et al. Degradation study of MEA for PEMFCs under low humidity conditions. *Electrochem Solid-State Lett*, 2004, 7: 209–211
- 8 Xie J, David W, David W, et al. Durability of PEMFCs at high humidity conditions. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: 104–113
- 9 Shen Q, Hou M, Liang D, et al. Study on the processes of start-up and shutdown in proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*, 2009, 189: 1114–1119
- 10 Wolfgang S, Ardalan V. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *J Power Sources*, 2008, 180: 1–14

- 11 Guvelioglu G H, Stenger H G. Computational fluid dynamics modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources*, 2005, 147: 95–106
- 12 Steiner N, Moçotéguy P, Candusso D, et al. A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues: Causes, consequences and diagnostic for mitigation. *J Power Sources*, 2009, 194: 130–145
- 13 Wang Z B, Zuo P J, Chu Y Y, et al. Durability studies on performance degradation of Pt/C catalysts of proton exchange membrane fuel cell. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34: 4387–4394
- 14 Wu J F, Yuan X Z, Martin J, et al. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *J Power Sources*, 2008, 184: 104–119
- 15 Tang H L, Shen P K, Jiang S P, et al. A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells. *J Power Sources*, 2007, 170: 85–92
- 16 Mark K D, Alison K S, George D V, et al. High voltage stability of nanostructured thin film catalysts for PEM fuel cells. *J Power Sources*, 2006, 161: 1002–1011
- 17 Wu B, Sun Q H, Deng Y L, et al. The effect of humidity and oxygen partial pressure on degradation of Pt/C catalyst in PEM fuel cell. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 1826–1833
- 18 Mei C, Martin S R, Belabbes M, et al. Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts. *J Power Sources*, 2006, 160: 977–986
- 19 Karl J M, Josef C M, Sean J A, et al. Fuel cell catalyst degradation on the nanoscale. *Electrochem Commun*, 2008, 10: 1144–1147
- 20 Yan W M, Chu H S, Lu M X, et al. Degradation of proton exchange membrane fuel cells due to CO and CO₂ poisoning. *J Power Sources*, 2009, 188: 141–147
- 21 Attila H, Andrew H, Liu H. *In situ* measurements of water transfer due to different mechanisms in a proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources*, 2008, 183: 240–246
- 22 Zhang S S, Yuan X Z, Jason N, et al. Effects of open-circuit operation on membrane and catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*, 2010, 195: 1142–1148
- 23 Boaventura M, Mendes A. Activation procedures characterization of MEA based on phosphoric acid doped PBI membranes. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 11649–11660
- 24 Qi Z G, Buelte S. Effect of open circuit voltage on performance and degradation of high temperature PBI-H₃PO₄ fuel cells. *J Power Sources*, 2006, 161: 1126–1132
- 25 Pei P C, Chang Q F, Tang T. A quick evaluating method for automotive fuel cell lifetime. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33: 3829–3836
- 26 Iwai Y, Hiroki A, Tamada M, et al. Radiation deterioration of ion-exchange Nafion N117CS membranes. *Radiat Phys Chem*, 2010, 79: 46–51
- 27 Jao T C, Ke S T, Chi P H, et al. Degradation on a PTFE/Nafion membrane electrode assembly with accelerating degradation technique. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 6941–6949
- 28 Morita S, Kitagawa K. Temperature-dependent structure changes in Nafion ionomer studied by PCMW2D IR correlation spectroscopy. *J Mol Struct*, 2010, 974: 56–59
- 29 Ramkumar J, Mukherjee T. Effect of aging on the water sorption and ion exchange studies on Nafion and Dowex resins: Transition metal ions-proton exchange systems. *Sep Purif Technol*, 2007, 54: 61–70
- 30 Aoki M, Uchida H, Watanabe M. Novel evaluation method for degradation rate of polymer electrolytes in fuel cells. *Electrochem Commun*, 2005, 7: 1434–1438
- 31 Lawrence J, Yamaguchi T. The degradation mechanism of sulfonated poly(arylene ether sulfone)s in an oxidative environment. *J Membr Sci*, 2008, 325: 633–640
- 32 Hongsirikarn K, Mo X H, Liu Z H, et al. Prediction of the effective conductivity of Nafion in the catalyst layer of a proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources*, 2010, 195: 5493–5500
- 33 Kitiya H, James G, Goodwin J, et al. Effect of cations (Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺) on the conductivity of a Nafion membrane. *J Power Sources*, 2010, 195: 7213–7220
- 34 Wang H L, John A T. The influence of metal ions on the conductivity of Nafion 112 in polymer electrolyte membrane fuel cell. *J Power Sources*, 2008, 183: 576–580
- 35 杜柯, 胡国荣. 锂离子电池正极材料富锂锰基固溶体的研究进展. *科学通报*, 2012, 57: 794–804
- 36 Sugawara T, Kawashima N, Murakami T N. Kinetic study of Nafion degradation by Fenton reaction. *J Power Sources*, 2011, 196: 2615–2620
- 37 Adriano C F, Edson A T. A performance and degradation study of Nafion 212 membrane for proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*, 2009, 193: 547–554
- 38 Ghassemzadeh L, Kreuer K D, Müller J M. Evaluating chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers in a Fenton test by solid-state ¹⁹F NMR spectroscopy. *J Power Sources*, 2011, 196: 2490–2497

- 39 Ramaswamy N, Hakim N, Mukerjee S. Degradation mechanism study of perfluorinated proton exchange membrane under fuel cell operating conditions. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 3279–3295
- 40 Fang X, Shen P K, Song S Q, et al. Degradation of perfluorinated sulfonic acid films: An *in-situ* infrared spectro-electro-chemical study. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94: 1707–1713
- 41 Aoki M, Uchida H, Watanabe M. Decomposition mechanism of perfluorosulfonic acid electrolyte in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 1509–1513
- 42 Kinumoto T, Inaba M, Nakayama Y, et al. Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide. *J Power Sources*, 2006, 158: 1222–1228
- 43 Ghassemzadeh L, Marrony M, Barrera R, et al. Chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomer membranes studied by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Power Sources*, 2009, 186: 334–338
- 44 Yuan X Z, Zhang S S, Wang H J, et al. Degradation of a polymer exchange membrane fuel cell stack with Nafion membranes of different thicknesses: Part I. *In situ* diagnosis. *J Power Sources*, 2010, 195: 7594–7599
- 45 Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, 414: 359–367
- 46 李永, 宋健. 非均质材料电磁力学与功能设计. 北京: 国防工业出版社, 2010. 97–117
- 47 Armand M, Tarascon J M. Building better batteries. *Nature*, 2008, 451: 652–657
- 48 Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2930–2946
- 49 Wang Z L, Song J H. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 2006, 312: 242–246
- 50 Qin Y, Wang X D, Wang Z L. Microfiber-nanowire hybrid structure for energy scavenging. *Nature*, 2008, 451: 809–813
- 51 Wang X D, Song J H, Liu J, et al. Direct current nanogenerator driven by ultrasonic wave. *Science*, 2007, 316: 102–105
- 52 Li H, Wang Z X, Chen L Q, et al. Research on advanced materials for Li-ion batteries. *Adv Mater*, 2009, 21: 4593–4607
- 53 Rui X H, Ding N, Liu J, et al. Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 2384–2390
- 54 Akiyama Y, Sodaye H, Shibahara Y J, et al. Study on degradation process of polymer electrolyte by solution analysis. *J Power Sources*, 2010, 195: 5915–5921
- 55 Akiyama Y, Sodaye H, Shibahara Y J, et al. Study on gamma-ray-induced degradation of polymer electrolyte by pH titration and solution analysis. *Polym Degrad Stab*, 2010, 95: 1–5
- 56 Mattsson B, Ericson H, Torell L M, et al. Degradation of a fuel cell membrane, as revealed by micro-Raman spectroscopy. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 1405–1408
- 57 Ji X L, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nat Mater*, 2009, 8: 500–506
- 58 Bas C, Albérola N D, Flandin L. Effects of contaminant on thermal properties in perfluorinated sulfonic acid membranes. *J Membr Sci*, 2010, 363: 67–71
- 59 Meyer G, Gebel G, Gonon L, et al. Degradation of sulfonated polyimide membranes in fuel cell conditions. *J Power Sources*, 2006, 157: 293–301
- 60 李永, 宋健. 车辆电子电磁器件力学. 北京: 人民交通出版社, 2010. 119–131
- 61 Yang R S, Qin Y, Dai L M, et al. Flexible charge-pump for power generation using laterally packaged piezoelectric-wires. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4: 34–39
- 62 Xu S, Qin Y, Xu C, et al. Self-powered nanowire devices. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 366–373
- 63 李永, 舒畅. 梯度复合材料在热力电磁耦合作用下的损伤测试系统. 中国发明专利, CN101979997, 2012-06-06
- 64 Xiao S H, Zhang H M, Bi C, et al. Degradation location study of proton exchange membrane at open circuit operation. *J Power Sources*, 2010, 195: 5305–5311
- 65 Xiao S H, Zhang H M, Bi C, et al. Membrane degradation mitigation using zirconia as a hydrogen peroxide decomposition catalyst. *J Power Sources*, 2010, 195: 8000–8005
- 66 李永, 宋健. 车辆制动系统电磁动力学与功能设计. 北京: 国防工业出版社, 2008. 93–126
- 67 Yuan L, Yuan H P, Qiu X P, et al. Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries. *J Power Sources*, 2009, 189: 1141–1146