

锂—亚硫酸氯电池储存寿命研究

叶浩亮, 李 飞, 王松林

(中国人民解放军 91388 部队 91 分队, 广东 湛江 524022)

摘要: 锂—亚硫酸氯电池作为一种免维护、高比能、长储存寿命电池, 目前已经在以国防领域为代表的国民经济中得到了广泛应用; 其储存寿命的考核在行业内尚属难题; 通过广泛、深入地调研和对前期锂—亚硫酸氯电池储存数据的收集整理, 研究了锂—亚硫酸氯电池的储存寿命影响因素及其试验评估方法; 通过研究得知, 锂—亚硫酸氯电池的储存寿命试验应尽早备样, 若时间紧迫可通过加速试验方法; 提出了通过等效储存试验时间来评估电池储存寿命及其可靠度的方法, 指出当等效储存试验时间不足时, 应安排样本进行容量回归分析, 得出其退化规律; 此外, 还要对电池储存末期热性能进行分析; 在以上工作基础上对电池储存寿命进行综合评估; 最后, 通过案例分析, 进行了工程演算; 为后续锂—亚硫酸氯电池储存寿命评估提供了参考。

关键词: 锂—亚硫酸氯电池; 储存寿命; 试验; 评定准则

Research on Storage Life of Li/SOCl₂ Batteries

Ye Haoliang, Li Fei, Wang Songlin

(91388th Unit, People's Liberation Army of China, Zhanjiang 524022, China)

Abstract: Li/SOCl₂ battery with maintenance-free, high energy, long storage life and other advantages, so it has been widely used in the field of national defense as the representative of the national economy at present. But the Li/SOCl₂ battery storage life assessment is still a problem in the industry. Through extensive, in-depth research and Li/SOCl₂ batteries pre-storage data collection, the factors influencing the storage life of Li/SOCl₂ battery and the evaluation methods were studied. Through research, Li/SOCl₂ battery storage life test should prepare samples as soon as possible, accelerated test method may be used if time is pressing. A method of evaluating the battery storage life and its storage reliability by equivalent storage times is proposed, when the equivalent storage time is not sufficient, the sample should be arranged for capacity regression analysis in order to obtain its degradation law. In addition, the performance and thermal effect of the battery should be analysed in the end of storage. On the basis of the above work, the battery storage life is comprehensively evaluated. Finally, engineering calculation is carried out by case analysis, which provided a reference for the subsequent Li/SOCl₂ battery storage life evaluation.

Keywords: Li/SOCl₂ batteries, storage life, test, evaluation criteria

0 引言

锂—亚硫酸氯电池 (即 Li/SOCl₂ 电池, 以下简称锂亚电池) 具有工作电压高、放电平台电压稳定、高比能量、长储存寿命和免维护等优点^[1], 近十多年来在以国防领域为代表的国民经济中有着广泛的应用。早期采用锂亚电池的产品在使用过程中逐渐暴露出来一些问题。例如: 经过储存后, 出现明显钝化、激活时间过长; 电性能参数在其储存寿命内衰减至不能满足工作要求; 长期储存后再使用时, 电池安全性变差等等。这些情况对产品的可用性、储存完好性造成了严重的直接影响。

早期人们对锂亚电池储存寿命未单独提出要求, 也未进行过专项试验考核。目前针对锂亚电池储存寿命及其储存可靠性的考核评定工作没有直接适用的标准可以依据, 相关文献资料上也没有可现成引用的试验方法。因此, 如何评估锂亚电池储存寿命和储存可靠性是否达到指标要求成为一个急需解决的重要问题。

通过在行业内进行广泛、深入的调研和对前期锂亚电池储存数据的收集整理, 本文提出了一种锂亚电池储存寿命试验评

估方法。

1 指标形式及其界定

当前锂亚电池储存可靠性指标通常类似这样下达: 电池储存寿命 t 年, 寿命期内储存可靠度最低可接受值 R_L , 规定值 R_0 (置信度 C)。有些型号项目还会在专门的可靠性要求中明确储存期的主要事件和储存任务剖面, 并规定大致的储存环境, 例如仓库、工房等。

这里的储存寿命指的是可靠储存寿命, 即“产品在规定的储存条件下, 规定的储存时间内, 保持规定功能的能力”^[2]。储存条件既包括储存地点的温度、湿度、空气环境等外在环境, 也包括包装运输、储存地点等人为条件^[3]。储存时间一般指电池从出厂开始起算, 直至储存到出仓使用的这段时间。规定的功能是指电池在储存期末, 能满足产品的使用要求且不发生诸如爆炸、燃烧、泄放、漏液等安全性问题。

2 锂亚电池性能影响因素分析

影响锂亚电池性能的因素很多, 主要的有以下几种:

首先, 储存时间是影响锂亚电池性能的一个重要因素。在相同温度下储存时, 锂亚电池储存时间越长, 电池的阻抗越大。储存时间越长, 电池放电平台越低, 电压滞后效应越严重, 放电容量也就越低。

收稿日期: 2016-12-11; 修回日期: 2017-01-05。

作者简介: 叶浩亮 (1982-), 男, 湖北洪湖人, 工学硕士, 工程师, 主要从事水下装备试验总体技术方向的研究。

另一个锂电池性能的重要影响因素是储存温度。锂电池储存时间相同时,储存温度越高,锂与电解液的反应越剧烈,储存后导致电池的电化学极化越严重^[4],放电平台也就越低。电极表面生成的钝化膜也会越厚,导致电压滞后效应越严重,电池阻抗越大,电池放电容量越低。

此外,锂电池在储存过程中, Li 和 SOCl_2 会发生反应生成 S_2Cl_2 和 SO_2 等气体, $\text{Li}/\text{S}_2\text{Cl}_2$ 电池体系的电势大约为 3.92 V, 比锂电池体系的电势高而且气体的含量会随着储存时间的延长和储存温度的升高而变大, 电池经过高温储存时, 开路电压会升高^[5]。

由上述分析可知, 锂电池在储存期末容量会下降, 初始电压滞后会越来越明显, 内阻、内压的升高使得使用安全性变差。此外, 储存期末还需要对其绝缘电阻和开路电压进行检测, 以确保故障电池在使用前得到甄别。

3 试验统计方案的制定

对锂电池储存寿命进行考核前, 需根据订购方提出的指标要求对试验样本量进行预估。进行样本量预估方法有两种, 具体如下: 例如指标要求储存寿命 3 年, 储存可靠度最低可接受值 0.9, 置信度 0.8。

方法一, 通过查《GB 4087—2009 数据的统计处理和解释二项分布可靠度单侧置信下限》^[6]表 A.1, 取 $\gamma=0.80$, 当试验失败数为 0 时, 样本数需要 16 个才能验证可靠度达到 0.9。当试验失败数为 1 时, 样本数需要 29 个。其他情况可以此类推。此处的样本均要求已存满储存寿命。

方法二, 通过等效储存试验时间进行转化。根据《GJB 899A—2009 可靠性鉴定和验收试验》^[7]可知:

$$\begin{cases} R = e^{-\lambda t} = e^{-\frac{t}{\theta_1}} \\ \frac{T}{\theta_1} = \frac{\chi_{\beta}^2(2c+2)}{2} \Rightarrow T = -t \frac{\chi_{\beta}^2(2c+2)}{2 \ln R} \end{cases} \quad (1)$$

式中, R 为要求的储存可靠度, t 为要求的储存寿命, λ 为失效率, β 为使用方风险 (通常取 $1-\gamma$, γ 为置信度), θ_1 为 MTBF 检验下限, c 为故障数, T 为总试验时间。

若取最短试验时间 (故障数为 0), 即《GJB 899A—2009 可靠性鉴定和验收试验》图 A.23 中方案 20-1, 代入前述已知条件可得, MTBF 检验下限 θ_1 为 28.474 年, 总试验时间 T 为 45.827 年, 试验所需样本数 N 为 16 个。

由以上可以看出, 若试验资源 (样本数、时间等) 充裕, 试验方案较为容易制定。实际工程中, 当锂电池成组规模较大时, 通常价格昂贵。给定的试验资源常常不足以直接验证产品是否达到储存寿命指标要求。这种情况下, 权宜之计是采用试验加评估的方法得出储存寿命指标的初估值, 以此来作为验收依据。

试验加评估的方法可按如下思路进行: 在产品整机试验中, 可结合其他试验项目, 收集电池使用前的储存时间、使用前前后状态检测等数据。若条件允许, 应在产品上加装电池状态监测装置, 用以采集电池实际工作过程数据。针对容量等随时间退化的因素, 应进行专门的实验室试验, 取不同储存时间的电池样本检验容量, 对容量退化情况进行回归分析, 得出储存寿命期末电池容量的估计值。此外还应对电池使用环境边界进

行抽样试验, 以充分验证指标要求。最后, 将不同试验项目得到的试验数据统一按照等效储存试验时间、故障数进行汇总。

工程实施中应合理统筹研制与定型时间进度。锂电池的选型、技术状态固化等时间节点会领先于产品整机。一旦电池技术状态固化, 建议立即开始备样, 以确保整机转入定型后, 参试电池样本储存时间足够长。

电池备样通常采用自然储存, 即将电池储存在符合其技术规范要求的环境中, 按照其使用维护要求, 进行相关维护, 达到相应的储存时间。储存结束后应检查电池是否膨胀、泄气、泄露、破裂或燃烧。

若试验时间紧迫, 可以考虑采用加速储存的方法, 但应控制加速储存和自然储存的样本比例。一般自然储存的等效储存试验时间应大于加速储存的等效储存试验时间。

锂电池加速储存方法^[8]如下: 电池在 $55\text{C} \pm 3\text{C}$ 的环境下至少储存 30 天 (30 天相当于室温条件下储存 1 年, 60 天相当于 2 年, 时间不宜长于 60 天), 储存期间应连续记录环境温度以证实储存温度的准确性。加速储存开始前电池需在 $20\text{C} \pm 3\text{C}$ 下至少搁置 8 h。加速储存结束后应检查电池是否膨胀、泄气、泄露、破裂或燃烧 (若有异常, 该样本的加速储存终止执行)。

电池储存寿命试验中, 主要统计四类数据, 即电池基本参数 (绝缘电阻、开路电压)、容量、激活时间和初始电压滞后、安全性^[9]。

4 储存寿命评估方法

4.1 数据处理方法

根据锂电池储存寿命指标要求, 按照上节提出的方法确定试验统计方案。根据试验资源预估等效储存试验时间, 若时长达到可直接验证指标的水平, 则直接按指数寿命储存可靠性评估法计算出电池储存寿命和储存可靠度^[10]。

若时长未达到可直接验证指标的水平, 可先按指数寿命储存可靠性评估法进行统计分析, 然后对电池组储存期末容量进行回归分析评估, 并对被试电池失效模式 (从产品设计到历史数据等相关方面) 进行可靠性工程分析评估, 最后得出该失效模式的储存寿命和储存可靠度估计值^[11]。指数寿命储存可靠性评估法、回归分析评估法、储存期工程评定等可参考 GJB 3105—1997《战略导弹武器系统性能评定方法》中工作项目 1120 贮存期评定方法的第 3 节。

当锂电池等效储存试验时间小于直接验证指标的水平时, 试验结果中关联责任故障数必须为 0, 否则判储存寿命指标达不到要求。

4.2 故障判据

储存期末对锂电池进行检测或试验, 主要故障判据如下:

4.2.1 基本参数

在规定的检测环境下, 绝缘电阻超差或开路电压达不到技术条件要求, 记为不合格。

4.2.2 容量试验

电池储存期末容量应达到产品整机使用要求。出现以下情况时, 均为不合格:

1) 电池放电时间少于相关详细规范规定的最小放电容量

的时间；

2) 在试验结束前，电池出现断路；

3) 电池连续放电容量应不低于其技术条件中规定的储存末期使用容量；

4.2.3 激活时间与初始放电滞后

电池接上负载后，电压上升到相关详细规范规定的最低工作电压的时间超过激活时间与初始放电滞后规定值记为不合格。

4.2.4 安全性

整个试验过程中，电池不应膨胀、泄气、泄漏、破裂或燃烧。

出现以下情况时，均为不合格：

1) 任一时刻电池尺寸超差（尺寸变化超过 10%）；

2) 在搁置、放电或试验后的任一时刻，电池出现膨胀、泄气、泄露、破裂或燃烧。

4.3 故障统计原则

故障统计原则主要包括：

1) 可证实是由于同一原因引起的间歇故障只计为 1 次故障。

2) 当可证实多种故障模式由同一原因引起时，整个事件为 1 次故障。

3) 试验中出现多重故障（指同时发生 2 个或 2 个以上独立的故障）按发生故障次数进行统计。

4) 在试验中出现的重复性故障（指同一个故障出现 2 次或 2 次以上），如果采取了纠正措施，在以后的试验中不再发生，且以后这段时间大于第一次出现故障的累计试验时间，则确认故障已经消除，可只计为 1 次故障。

5) 出现 1 次导致人员伤亡或产品毁坏的灾难故障，即提前作出拒收判决。

5 工程案例

某型 AUV 锂亚电池指标要求储存寿命 3 年，储存可靠度最低可接受值 0.8，置信度 0.9（此处指标和后续数据已根据保密要求作出处理）。根据指标要求，运用本文第 3 节所述方法计算可得，MTBF 检验下限 θ_1 为 13.444 年。零故障时，总等效储存试验时间 T 不小于 30.957 年可直接验证指标，试验所需样本数 N 为 11 个。若故障数为 1 时，总等效储存试验时间 T 不小于 52.294 年可直接验证指标，试验所需样本数 N 为 18 个。其它情况依次类推。

受研制周期制约，样本储存时间均不超过两年，储存时间从出厂时间起算，到试验前检测截止。实航试验样本 32 个，实验室试验样本 15 个，试验数据如表 1~2 所示。

通过统计数据可知：AUV 锂亚电池实航试验等效储存时间为 35.643 年，内场试验等效储存时间为 17.168 年，总等效储存时间为 52.810 年，故障数为 1。按照指数寿命储存可靠性评估法计算可得：电池失效率 λ 为 0.07365，储存寿命 t 为 3.030 年，储存可靠度 R 为 0.80175。电池储存寿命指标满足要求。

进一步地，可以将实验室试验数据进行回归分析，得出电池容量退化情况如图 1 所示。

表 1 锂亚电池实航试验数据

Table with 6 columns: 样本序号, 储存时间(年), 检测结果, 样本序号, 储存时间(年), 检测结果. It lists 16 samples with their respective storage times and test results.

注：由于 AUV 未加装电池状态监测装置，且实航未必每次把电池电量全部用完，故没有容量值。通过 AUV 航程和试验前后状态检测得出电池储存期末是否合格。

表 2 锂亚电池实验室试验数据

Table with 4 columns: 样本序号, 储存时间(年), 容量(Ah), 检测结果. It lists 15 laboratory test samples with their storage times, capacities, and test results.

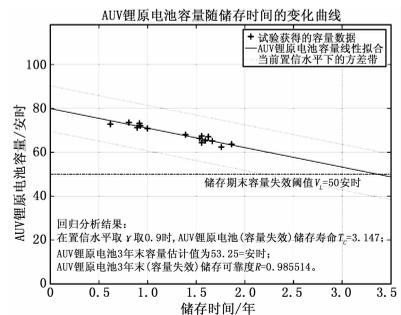


图 1 AUV 锂亚电池容量回归分析

通过回归分析可知，在置信水平取 γ 取 0.9 时，AUV 锂亚电池（容量失效）储存寿命 $T_c = 3.147$ ，AUV 锂亚电池 3 年末容量估计值为 53.25 安时，AUV 锂亚电池 3 年末（容量

失效) 储存可靠度 $R=0.985514$ 。电池容量储存寿命指标满足要求。

6 结论

本文从锂电池储存寿命指标要求出发,研究了锂亚电池的储存寿命影响因素及其试验评估方法。通过研究得知,锂亚电池的储存寿命试验应尽早备样,若时间紧迫可通过加速试验方法。提出了通过等效储存试验时间来评估电池储存寿命及其可靠度的方法,指出当等效储存试验时间不足时,应安排样本进行容量回归分析,得出其退化规律。此外,还要对电池储存末期热性能进行分析。在以上工作基础上对电池储存寿命进行综合评估。最后,通过案例分析,进行了工程演算。为后续锂亚电池储存寿命评估提供了参考。

在试验资源不足时,锂亚电池储存寿命的考核仍然面临很多挑战,如何合理选取和校验加速储存试验的加速因子、如何确保工程分析评估的准确性是下一步需要深入研究的问题。

参考文献:

[1] Reddy T B, Linden D. Linden's handbook of batteries [M]. McGraw-Hill, 2011.

(上接第 217 页)

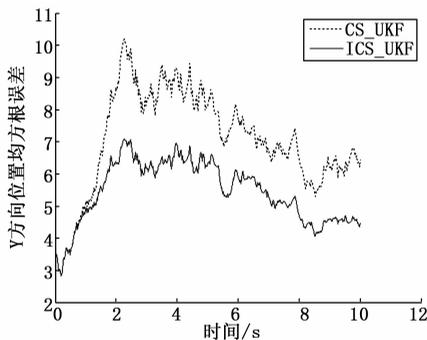


图3 Y方向位置均方根误差统计结果

- 1) 仿真情形 1: 目标无机动飞行。
- 2) 仿真情形 2: 目标一般机动飞行。
- 3) 仿真情形 3: 目标高机动飞行。

由仿真结果可知:改进的机动目标当前统计模型自适应跟踪算法(ICS_UKF)与传统的机动目标当前统计模型自适应跟踪算法(CS_UKF)相比,对于非机动目标、一般机动目标、高机动目标均具有更小的跟踪误差,更高的跟踪精度。

3 结论

对于非机动目标、一般机动目标、高机动目标,改进的机动目标当前统计模型自适应跟踪算法(ICS_UKF)与传统的机动目标当前统计模型自适应跟踪算法(CS_UKF)相比,均具有较好的跟踪性能,计算加速度方差时也不再依赖于最大加速度初值,且基于UKF的滤波算法有效解决了雷达导引头测量的非线性滤波问题;仿真结果也验证了该算法的有效性。

参考文献:

[1] 欧阳超,杨霄鹏,贾航川,等.改进的基于“当前”统计模型自适应滤波算法及其在航迹预测中的应用[J].科学技术与工程,

- [2] 郑介春.浅谈基本可靠性与任务可靠性[A].中国电子学会可靠性分会学术年会论文选[C].2008.
- [3] 周枫.基于Bayes方法的海岛环境弹药储存可靠性研究[D].长沙:国防科学技术大学,2010.
- [4] 黎红,杨林億.锂/亚硫酰氯电池的发展现状[J].船电技术,2009,29(8):57-60.
- [5] 马苓.两种锂电池高温储存性能研究及寿命预测[D].天津:天津大学,2014.
- [6] 中国标准化研究院.GB/T 4087-2009数据的统计处理和解释二项分布可靠度单侧置信下限[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [7] 中国人民解放军总装备部电子信息基础部标准化研究中心.GJB 899A-2009可靠性鉴定和验收试验[S].北京:中国人民解放军总装备部,2009.
- [8] 信息产业部电子第四研究所.GJB 916B-2011军用锂电池通用规范[S].北京:中国人民解放军总装备部,2011.
- [9] 吴一帆.锂电池长期贮存后的电性能[J].电源技术,2002,26(1):11-13.
- [10] 鄢伟安.雷雷贮存可靠性分析方法研究[D].西安:西北工业大学,2014.
- [11] 第二炮兵第四研究所.GJB 3105-1997战略导弹武器系统性能评定方法[S].北京:国防科学技术工业委员会,1997.
- [2] Singer R A. Estimating optimal tracking filter performance for manned maneuvering targets [J]. IEEE Trans on Aerospace and Electronic Systems, 1970; 473-483.
- [3] Zhou H R, Kumar K S P. A current statistical model and adaptive algorithm for estimating maneuvering targets [J]. AIAA Journal of Guidance, 1984; 7(5): 596-602.
- [4] Mehrotra K, Mahapatra P R. A Jerk model for tracking highly maneuvering targets [J]. IEEE Trans on Aerospace and Electronic Systems, 1997; 33(4): 1094-1105.
- [5] 雷明,韩崇昭.多级修正的高机动Jerk模型研究[J].西安交通大学学报,2006; 40(2): 138-141.
- [6] 钱华明,陈亮,满国晶,等.基于当前统计模型的机动目标自适应跟踪算法[J].系统工程与电子技术,2011(10): 2154-2158.
- [7] 黄伟平,徐毓,王杰.基于改进“当前”统计模型的非线性机动目标跟踪算法[J].控制理论与应用,2011(12) 1723-1728.
- [8] 王树亮,阮怀林.修正的当前统计模型自适应跟踪算法[J].电子信息对抗技术,2011. 26(1): 34-38.
- [9] 刘望生,李亚安,崔琳.基于当前统计模型的机动目标自适应跟踪算法[J].系统工程与电子技术,2011, 33(9): 1937-1940.
- [10] 钱华明,陈亮,满国晶,等.基于当前统计模型的机动目标自适应跟踪算法[J].系统工程与电子技术,2011, 33(10): 2154-2158.
- [11] A Romanenko, J Castro. The unscented filter as a alternative to the EKF for nonlinear state estimation: simulation case study [J]. Computers and Chemical Engineering, 2004, 28; 347-355.
- [12] JULIER S J, UHLMAN J K. New extension of the Kalman filter to nonlinear systems [J]. SPIE Vol. 3068, 1997.
- [13] 朱志宇.粒子滤波算法及其应用[M].北京:科学出版社,2010.
- [14] 周宏仁,敬忠良,王培德.机动目标跟踪[M].北京:国防工业出版社,1991.
- [15] 周宏仁.机动目标“当前”统计模型与自适应跟踪算法[J].航空学报,1983, 4(1): 73-86.