

热电池失效分析及等效加速贮存试验技术

李高春, 周刚, 庄振民, 李昭锐, 肖云东

(海军航空大学, 山东 烟台 264001)

摘要: **目的** 建立基于实测环境载荷的热电池等效加速贮存试验技术, 掌握其在环境载荷作用下的性能退化规律。**方法** 在分析热电池组成和所受环境载荷情况的基础上, 分析热电池的主要失效模式, 设计基于实测环境数据的等效加速贮存试验, 开展热电池等效加速贮存试验, 分析热电池性能和热图像的变化情况, 利用粒子滤波算法对电池剩余电容量进行预测。**结果** 随加速循环次数(时间)的增加, 热电池的电容量下降。热图像表明, 热电池经过等效加速贮存试验后, 其放电过程表面温度要高于初始放电表面温度。粒子滤波算法能够有效模拟电容量的退化过程, 电池剩余电容量预测结果与试验结果误差在10%以内。**结论** 等效加速贮存试验得到了热电池的性能退化规律, 从而为热电池的贮存试验提供一种解决方案。

关键词: 热电池; 失效模式; 环境载荷; 等效加速贮存试验; 粒子滤波算法; 热图像

中图分类号: TJ089

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2022)08-0021-06

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.08.004

Failure Mode and Accelerated Storage Test of Thermally Activated Battery

LI Gao-chun, ZHOU Gang, ZHUANG Zhen-min, LI Zhao-rui, XIAO Yun-dong

(Naval Aeronautical University, Shandong Yantai 264001, China)

ABSTRACT: The paper aims to establish the accelerated storage test of thermally activated battery based on the real environmental data, and obtain the failure mode and degradation rule. Based on the analysis of the main composition and typical environment, the failure mode was analyzed. The accelerated storage test of thermally activated battery was designed and conducted. The change of performance and thermal image was analyzed. The residual capacitance of battery was predicted by particle filter algorithm. The electric voltage and capacitance of battery decreased with the increasing of aging time. The thermal image showed that the surface temperature during discharge process is higher than the initial surface temperature. The degradation of capacitance can be predicted by particle filter algorithm. From the extrapolation results, the error between the predicted results and the test results is within 10%. The degradation rule is obtained by accelerated storage test, which provided a method for storage test of thermally activated battery.

KEY WORDS: thermally activated battery; failure mode; environment and load; accelerated storage test; particle filter algorithm; thermal image

热电池采用自身加热系统把不导电的固体状盐类电解质加热熔融成离子型导体, 从而进入工作状态

收稿日期: 2022-07-09; 修订日期: 2022-08-08

Received: 2022-07-09; Revised: 2022-08-08

作者简介: 李高春(1978—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为装备贮存环境及失效分析。

Biography: LI Gao-chun (1978-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: equipment storage environment and failure analysis.

引文格式: 李高春, 周刚, 庄振民, 等. 热电池失效分析及等效加速贮存试验技术[J]. 装备环境工程, 2022, 19(8): 021-026.

LI Gao-chun, ZHOU Gang, ZHUANG Zhen-min, et al. Failure Mode and Accelerated Storage Test of Thermally Activated Battery[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(8): 021-026.

的一种热激活储备电池^[1-5]。其具有大功率放电、免维护、可快速激活以及工作温度范围宽等优点。因此，在导弹中得到广泛应用，为导弹制导系统、引战系统等提供能源^[6]。

热电池是长期贮存、一次激活使用的产品，掌握其贮存寿命变化规律对于保证导弹装备的使用效能非常重要。为了能够尽可能提前掌握热电池的贮存寿命，国内对热电池的加速试验开展了相关研究^[7-8]。大部分研究工作直接使用 GJB 736.8—90《火工品试验方法-71℃试验法》中给出的加速试验方法，只考虑温度对热电池的影响。由于热电池全寿命过程中环境载荷相对复杂，有必要设计考虑其他环境因素的加速试验技术，提高热电池加速贮存试验的等效性与评估的准确性。

本文在分析热电池组成和所受环境载荷情况的基础上，确定热电池的失效模式，设计了基于实测环境数据的等效加速贮存试验，开展了热电池加速试验，分析了热电池性能和热成像图像变化情况，利用粒子滤波算法对电池剩余电容量进行预测。

1 热电池组成及贮存失效分析

热电池一般为圆柱形全密封结构，由引燃（点火头、引燃条等）、加热片（加热片、加热围子等）、电解质、绝缘保温系统、不锈钢外壳、集流片等部分组成。热电池的单体电池与普通电池不同，除了正极、负极、电解质和集流片外，多了一个加热片，如图 1 所示。本文研究的热电池负极为 LiB 合金，正极为 FeS₂，电解质体系为 KBr、LiBr 等。

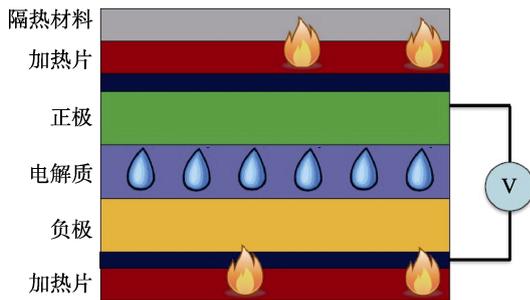


图 1 单体电池的组成
Fig.1 Composition of a battery

热电池在最终激活使用前，随装备经历库房贮存、运输以及值班等环节，上述环节看作广义的贮存。在各个环节，经历的环境载荷各不相同，主要包括温度、湿度、振动等。外界环境载荷对热电池的影响如图 2 所示。

1) 热电池在贮存过程中，都要经受温度的变化。温度升高使热电池的化学成分和晶体结构发生变化，部分晶体发生破损，导致内阻增加。长时间贮存下，FeS₂ 在温度作用下缓慢分解，可能造成活性下降，影

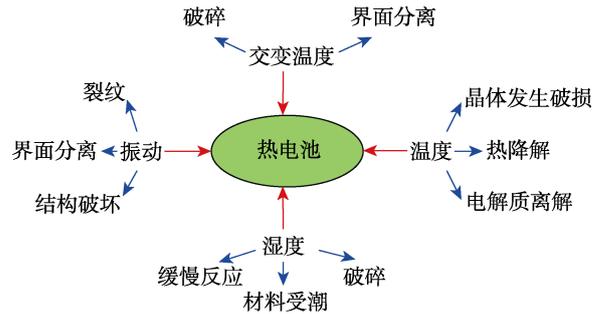


图 2 环境载荷对热电池的影响
Fig.2 Effects of environmental loads on thermally activated battery

响输出容量；电解质离解导致自放电现象；绝热、隔热材料由于老化，造成工作温度下降快，电解质凝固，电池提前终止工作。

2) 热电池中材料对湿度比较敏感，湿度是影响其性能的主要因素之一。热电池中含有大量易吸潮物质，水分通过热电池材料表面扩散进入内部，微量水分与锂合金进行反应，一定程度上降低了锂合金的活性。

3) 振动也是装备主要环境载荷因素^[9]，振动除了外载荷产生的应力应变超出热电池材料强度造成破坏外，长期非破坏性应力应变循环也容易造成热电池结构疲劳损伤，破坏其结构完整性，从而影响电池性能输出。

综上所述，在热电池等效加速贮存试验中，需要考虑温度、湿度、交变温度以及振动等影响。

2 等效加速贮存试验方法

根据热电池的敏感环境应力，分别估计加速应力水平相对于贮存环境应力水平的加速系数，进而折算出各加速应力水平下作用时间，并合成出加速贮存试验谱^[10-13]。考虑实际温度是变化的，变温条件的等效加速贮存试验在计算等效温度的基础上，再根据 Arrhenius 模型获得加速系数。

变温环境下等效温度 T_{eff} 根据式 (1) 确定^[14]。

$$T_{eff} = \frac{-E}{k_B \ln \left[\frac{1}{t} \sum t_i \exp \left(\frac{-E}{k_B T_i} \right) \right]} \tag{1}$$

式中： E 为活化能； k_B 为 Boltzmann 方程， $k_B=8.61 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ ； T_i 为 t_i 时间内的环境温度。

在获得变温环境下的等效温度后，加速系数表达式为：

$$A_{高温} = \frac{\xi(T_{eff})}{\xi(T')} = \exp \left(\frac{E}{k_B} \left(\frac{1}{T_{eff}} - \frac{1}{T'} \right) \right) \tag{2}$$

从式 (2) 可以看出，加速系数 $A_{高温}$ 与激活能、等效温度 T_{eff} 以及温度加速应力水平 T' 有关。

利用 Norris-landzberg 模型，可得加速交变温度

相对于实际交变温度的加速系数为:

$$A_{\text{交变}} = \left(\frac{\Delta T'}{\Delta T} \right)^B \left(\frac{f'}{f} \right)^C \exp \left(-\frac{E}{k_B} \left(\frac{1}{T_{\text{max}}} - \frac{1}{T'_{\text{max}}} \right) \right) \quad (3)$$

式中: ΔT 和 $\Delta T'$ 分别为实际和加速试验过程中高低温之差; f 和 f' 分别为实际和加速试验中高/低温交变频率。

高温加速应力水平取 $70\text{ }^\circ\text{C}$ (343.15 K) 相对于等效老化温度的加速系数为 $A_{\text{高温}}=219$ 。热电池在 1 a 的 365 d 中都受到温度影响, 可采用加速应力水平 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 40 h 来等效。

根据实际温度统计分析, 平均日温差为 $7.6\text{ }^\circ\text{C}$, 高/低温交变频率为 1 次/24 h。设定高低温加速交变试验中的高温应力水平为 303.15 K ($25\text{ }^\circ\text{C}$)、低温应力水平为 278.15 K ($5\text{ }^\circ\text{C}$)。每次交变, 热电池样品在高温和低温水平下各放置 3 h, 由此高低温交变频率为 1 次/6 h。结合加速退化试验数据分析结果与专家经验, 得到系数估计值为 $B=4, C=1/3$, 解得 $A_{\text{交变}}=98.9$ 。利用 Norris-landzberg 模型, 可得加速高低温交变相对于正常高低温交变的加速系数为 $A_{\text{交变}}=98.9$ 。热电池在 1 a 受到交变温度影响折算到加速条件下需要进行 3.7 次循环的交变温度加速试验, 考虑到实验实际情况, 每一周期开展 4 次循环。

振动试验量级的设计采用正态容差限法^[15]。正态容差限法假设谱密度服从正态分布, 按照一定的置信度和分位点对容差上限进行预估, 获得实测谱的最大包络线。

将热电池在 1 a 寿命周期内所经历的环境载荷折算到 1 个加速试验周期, 即用 1 个周期的加速试验等效自然贮存 1 a 的性能退化, 得到加速贮存试验环境谱, 见表 1。每个周期的加速贮存试验时间为 68 h, 包括: 40 h 的高温加速试验; 24 h 的加速交变温度试验; 4 h 的加速振动试验。

表 1 热电池加速贮存试验谱

Tab.1 Environmental spectrum of accelerated storage test of thermally activated battery

阶段	试样方式	试验参数	参数值	等效情况
1	高温老化	温度	$+70\text{ }^\circ\text{C}$	等效全年温度影响
		相对湿度	40%	
		持续时间	40 h	
2	高低温加速交变	温度低值	$5\text{ }^\circ\text{C}$	等效高低温交变影响
		温度高值	$+25\text{ }^\circ\text{C}$	
		交变次数	4 次	
		1 个周期时间	6 h	
		相对湿度	无要求	
3	加速振动	持续时间	24 h	等效振动影响
		振动应力	三轴, 见图 3	
		相对湿度	无要求	
		持续时间	4 h	

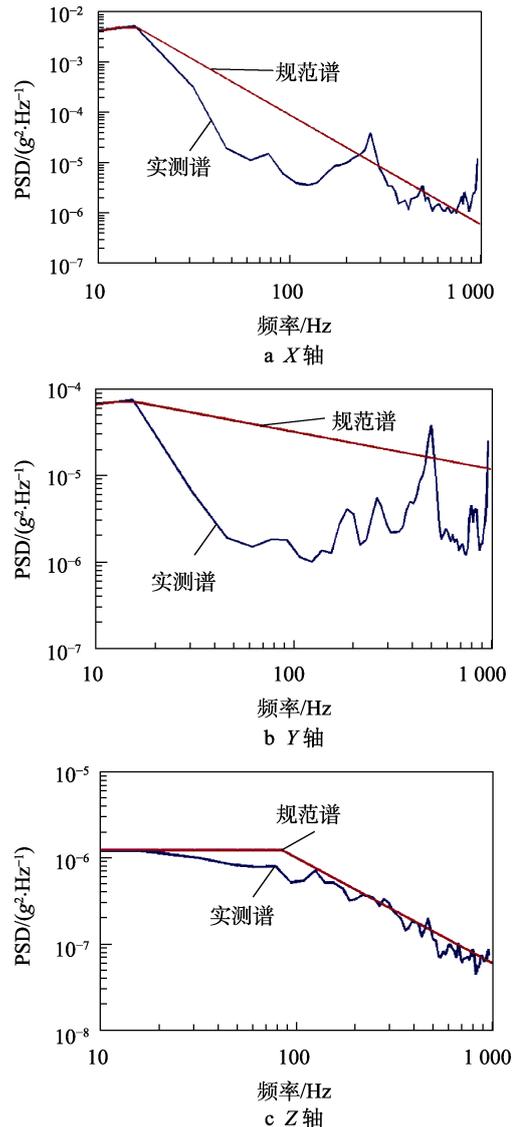


图 3 随机振动加速度功率谱曲线

Fig.3 Random vibration acceleration power spectrum curve: a) X axis; b) Y axis; c) Z axis

3 结果及分析

3.1 性能退化规律

不同加速循环次数后, 电池输出电压变化曲线如图 4 所示。热电池电压维持一段平稳的电压后, 在 600~800 s 时, 电压出现急剧下降, 800 s 后电池输出电压在 15 V 以下, 电池继续放电, 电压继续缓慢下降。随着加速循环周期的增加, 电压变化曲线形式基本不变, 但总体上看, 加速循环次数越多, 电压下降越快。

通过电压变化曲线, 计算得到电池的放电电流, 从而得到电池电容量。电池的放电电容量随加速循环次数的变化曲线如图 5 所示。从图 5 可以看出, 刚开始放电电压基本恒定, 电池的容量随时间变化基本呈线性关系, 随时间增加, 电容量随时间的

变化变为非线性，由于电压减小，电容量随时间增加的幅度减小。随着加速循环次数的增加，电容量提前出现非线性。这是由于加速试验造成内部电解质的老化，电池电容量随加速循环周期的增加有所降低^[16]。电池电压随电容量的变化曲线如图 6 所示。可以明显看出，随加速循环次数的增加，电池的电容量下降、电压降低。

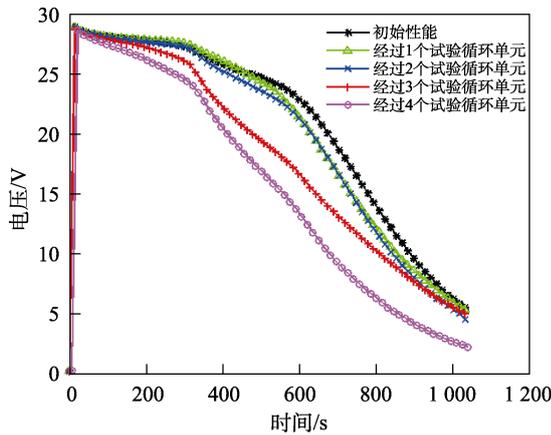


图 4 热电池电压变化曲线

Fig.4 Thermally activated battery voltage change curve

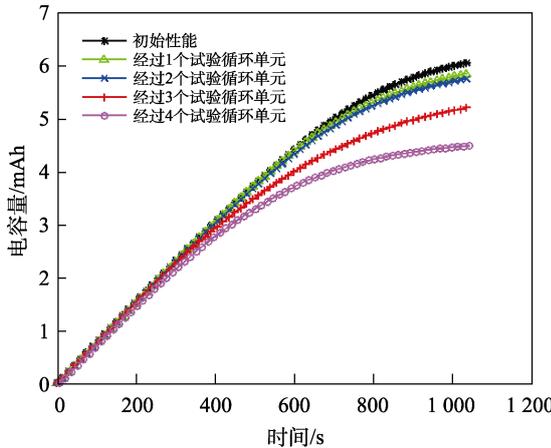


图 5 热电池电容量随时间的变化曲线

Fig.5 Thermally activated battery capacity curve with time

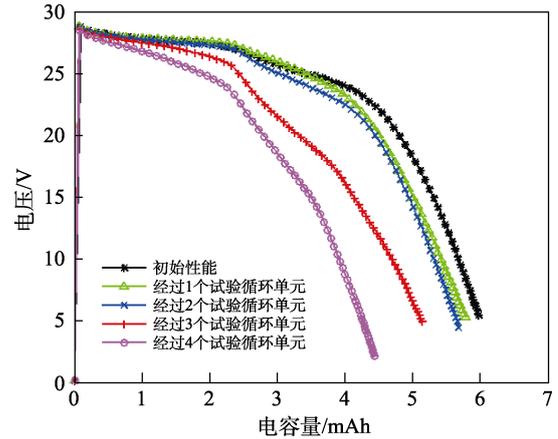


图 6 热电池电压随电容量变化曲线

Fig.6 Thermally activated battery voltage and capacity change curve

3.2 热图像结果分析

热电池初始情况和经过试验循环单元后，热电池放电过程表面温度的变化如图 7、8 所示。随着热电池的激活，热电池表面的温度逐渐升高，在电池表面达到最高温之前，热电池基本维持恒定电压。随着热电池表面温度的下降，热电池的电解质温度也逐渐下降，热电池的输出电压也逐渐下降。在 746 s 左右，热电池表面温度在 122 °C 左右，相应的电池输出电压在 20 V 以下。对比图 7 和图 8 可以看出，热电池经过加速试验后，其放电过程的电池表面温度要高于热电池初始放电的表面温度。在初始时，热电池表面最高温度为 176 °C。而经过 4 个试验循环周期后，热电池表面温度达到 187 °C。这说明热电池在高温下其绝热材料发生了老化，性能下降，造成热电池表面温度的升高。

3.3 电容量退化规律

从试验结果可以看出，热电池等效加速试验后，其工作时间和电容量均发生退化，选取电容量作为表

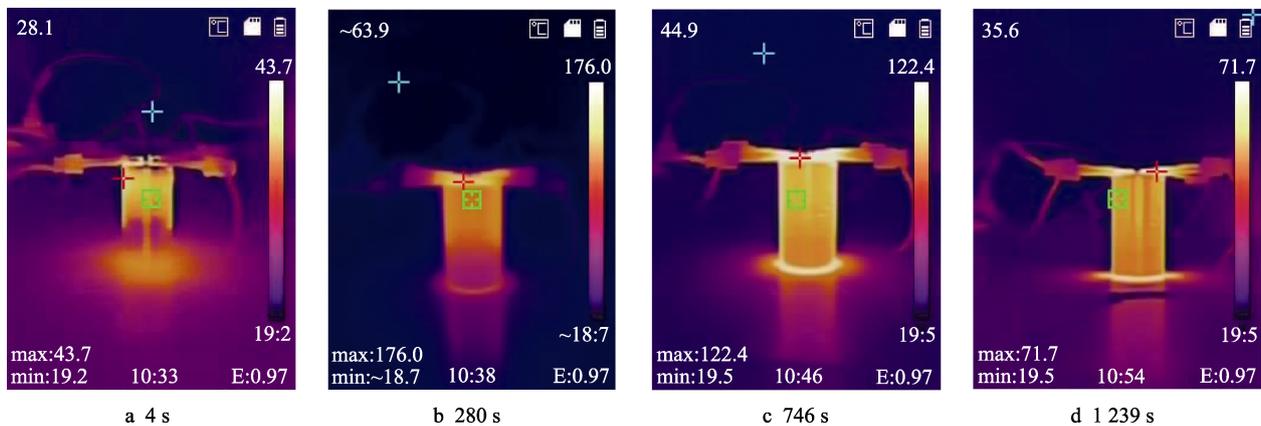


图 7 初始性能热图像

Fig.7 Thermal image of initial performance

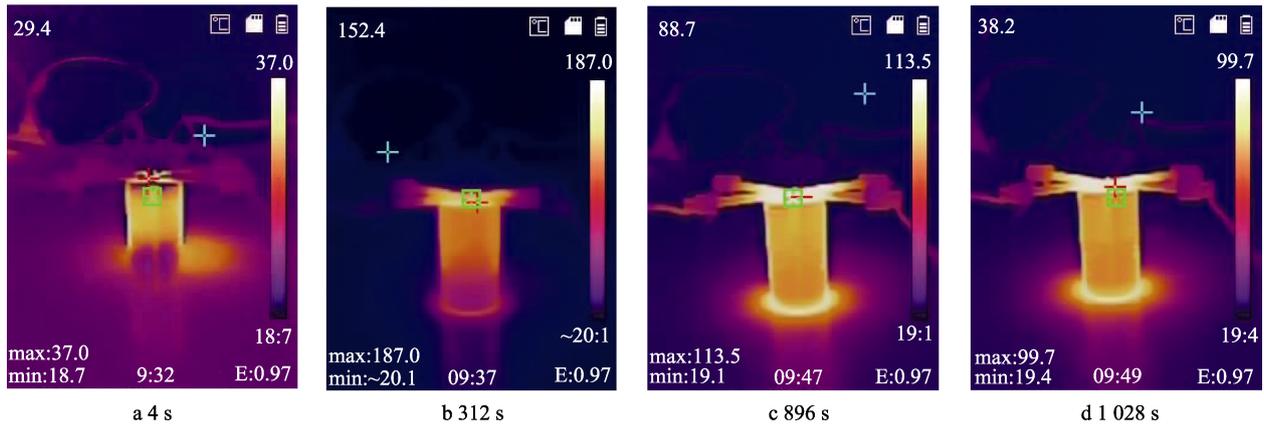


图 8 经过 4 个试验循环后的热图像
Fig.8 Thermal image after 4 test cycles

征热电池性能的指标, 研究其与加速时间的关系。根据失效分析, 热电池的电容容量退化规律为 $y = a \exp(-bt)$ 。对电容容量进行规一化处理得到 $z_k = \exp(-bt_k)$ 。方程中系数 b , 可采用粒子滤波算法得到^[17]。

1) 初始化: 取 $k=0$, 按 $p(x_0)$ 抽取 N 个样本点 $x_0^{(i)}, i=1, \dots, N$ 。

2) 重要性采样: $\tilde{x}_k^{(i)} \sim q(x_k | x_{0:k-1}^{(i)}, z_{1:k})$, 令 $\tilde{x}_{0:k}^{(i)} = (x_{0:k-1}^{(i)}, \tilde{x}_k^{(i)})$, 其中 $i=1, \dots, N$ 。

3) 计算权值:

$$\omega_k^{(i)} = \omega_{k-1}^{(i)} \frac{p(z_k | x_k^{(i)}) p(x_k^{(i)} | x_{k-1}^{(i)})}{q(x_k^{(i)} | x_{0:k-1}^{(i)}, z_{1:k})} \quad (4)$$

采用一步转移后验状态分布, 式(4)简化为

$$\omega_k^{(i)} = \omega_{k-1}^{(i)} p(z_k | x_k^{(i)})$$

4) 归一化权值:

$$\tilde{\omega}_k^{(i)} = \frac{\omega_k^{(i)}}{\sum_{j=1}^N \omega_k^{(j)}} \quad (5)$$

5) 重采样: 根据归一化权值 $\tilde{\omega}_k^{(i)}$ 复制/舍弃样本 $\tilde{x}_{0:k}^{(i)}$, 得到 N 个近似服从 $p(x_{0:k}^{(i)} | z_{1:k})$ 分布样本 $x_{0:k}^{(i)}$ 。

令 $\omega_k^{(i)} = \tilde{\omega}_k^{(i)} = 1/N, i=1, \dots, N$ 。

6) 输出结果: 算法输出是粒子集 $\{x_{0:k}^{(i)} : i=1, \dots, N\}$, 可以近似表示后验概率。

7) $K=K+1$, 重复 2) — 6) 步。

利用粒子滤波对电池剩余电容容量进行预测, 根据前面试验结果, 对最后一次试验结果进行预估, 计算结果见图 9, 模型能够有效模拟电容容量的退化过程。从外推结果来看, 预测结果与试验结果的误差在 10% 以内。

4 结论

通过分析热电池的失效模式, 设计了基于实测环

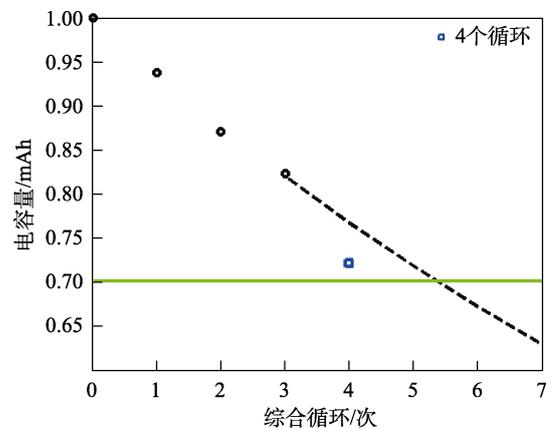


图 9 预测与试验结果比较
Fig.9 Comparison of prediction and test results

境数据的等效加速贮存试验, 综合考虑了温度、振动等影响因素, 开展了热电池等效加速贮存试验, 分析了热电池的性能和热图像的变化情况, 并对热电池剩余电容容量进行预测。

1) 根据实测获取环境载荷谱, 结合热电池的失效原因分析, 设计了等效加速贮存试验, 有效模拟贮存过程温度和振动的影响。

2) 随加速时间的增加, 电池电容容量下降, 利用粒子滤波算法对电池剩余电容容量进行预测, 从外推结果来看, 预测与试验结果的误差在 10% 以内。

参考文献:

[1] GUIDOTTI R A, MASSET P J. Thermally Activated (“Thermal”) Battery Technology. Part IV. Anode Materials[J]. Journal of Power Sources, 2008, 183(1): 388-398.
[2] MASSET P, GUIDOTTI R A. Thermal Activated (Thermal) Battery Technology: Part II. Molten Salt Electrolytes[J]. Journal of Power Sources, 2007, 164(1): 397-414.
[3] MASSET P J, GUIDOTTI R A. Thermal Activated (“Thermal”) Battery Technology: Part IIIb. Sulfur and Oxide-Based Cathode Materials[J]. Journal of Power

- Sources, 2008, 178(1): 456-466.
- [4] BUTLER P, WAGNER C, GUIDOTTI R, et al. Long-Life, Multi-Tap Thermal Battery Development[J]. Journal of Power Sources, 2004, 136(2): 240-245.
- [5] 耿嘉, 朱艳丽, 吴启兵. FeS₂-CoS₂多相硫化物正极材料电化学性能研究[J]. 兵工学报, 2020, 41(2): 374-380.
GENG Jia, ZHU Yan-li, WU Qi-bing. Study of Electrochemical Property of FeS₂-CoS₂ Multiphase Sulfide Cathode Materials[J]. Acta Armamentarii, 2020, 41(2): 374-380.
- [6] 何德军, 刘鸿雁. 导弹主电源技术的发展[J]. 兵器材料科学与工程, 2009, 32(1): 93-96.
HE De-jun, LIU Hong-yan. Development of Primary Battery for Missile[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2009, 32(1): 93-96.
- [7] 邢永慧, 谢欣, 赵晋峰, 等. 高温加速贮存对热电池性能的影响[J]. 电源技术, 2012, 36(7): 999-1001.
XING Yong-hui, XIE Xin, ZHAO Jin-feng, et al. Influence of High Temperature Accelerated Storage on Properties of Thermal Battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2012, 36(7): 999-1001.
- [8] 王法锋, 马程群, 孟盈, 等. 某武器系统热电池延寿分析和研究[J]. 山西电子技术, 2010(3): 84-85.
WANG Fa-feng, MA Cheng-qun, MENG Ying, et al. Analysis and Study on the Life Extension of Thermal Battery for a Weapon System[J]. Shanxi Electronic Technology, 2010(3): 84-85.
- [9] 刘铁, 李高春, 张璇, 等. 基于 Matlab/Simulink 的导弹运输振动载荷分析[J]. 装备环境工程, 2019, 16(9): 95-98.
LIU Tie, LI Gao-chun, ZHANG Xuan, et al. Vibration Load Analysis of Missile Transportation Based on Matlab/Simulink[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(9): 95-98.
- [10] STADLER R, MAURER A. Methods for Durability Testing and Lifetime Estimation of Thermal Interface Materials in Batteries[J]. Batteries, 2019, 5(1): 34.
- [11] SAWAYDA D, GARNI J. Thermal Battery Testing[C]//39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. Reston: AIAA, 2003: 5141.
- [12] DIAO Wei-ping, XING Yin-jiao, SAXENA S, et al. Evaluation of Present Accelerated Temperature Testing and Modeling of Batteries[J]. Applied Sciences, 2018, 8(10): 1786.
- [13] 张生鹏, 李宏民, 赵朋飞. 导弹装备贮存寿命加速试验技术体系探讨[J]. 装备环境工程, 2018, 15(2): 92-96.
ZHANG Sheng-peng, LI Hong-min, ZHAO Peng-fei. Accelerated Testing Technology System for Storage Life of Missile Equipment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(2): 92-96.
- [14] 刘铁, 李金飞, 刘克, 等. 变温条件下的老化等效温度研究[J]. 海军航空工程学院学报, 2021, 36(1): 144-148.
LIU Tie, LI Jin-fei, LIU Ke, et al. Research on Aging Equivalent Temperature under Variable Temperature Environment[J]. Journal of Naval Aeronautical and Astronautical University, 2021, 36(1): 144-148.
- [15] 刘艳. 武器装备环境适应性保证[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2020.
LIU Yan. Environmental Adaptability Assurance of Weapons and Equipment[M]. Beijing: China Aerospace Press, 2020.
- [16] MISSERT N, BRUNKE L. Thermal Battery Degradation Mechanisms[R]. Office of Scientific and Technical Information (OSTI), 2015.
- [17] KIM N H, AN D, CHOI J H. Prognostics and Health Management of Engineering Systems[M]. Cham: Springer International Publishing, 2017.

责任编辑: 刘世忠