

长贮存寿命软包装锂锰电池（组）

安全性、贮存寿命、滞后特性、及可靠性

一、长贮存寿命软包装锂锰电池（组）

针对军民事应用对锂原电池的长贮存寿命、无滞后特性、免维护及高可靠性的需求，我们开发了一种具有知识产权的新型长贮存寿命软包装改性锂锰电池体系（ $\text{LiM}_1/\text{M}_x\text{MnO}_{(2-y)}\text{F}_y$ ），通过解决以下主要关键技术：

- 1) 电池（组）高安全性设计；
- 2) 电池（组）高可靠性设计；
- 3) 电池（组）长期贮存性能设计。

获得了同时具有高比特性（50w/kg 放电时能量密度为 360wh/kg）、高安全性（GJB 2374A-2013、MIL-PRF-32271-2014）、常温 10 年以上贮存寿命、无滞后特性（小于 1ms）、寿命周期内免维护、以及高可靠性的锂原电池。主要技术途径如下。

1.1 电池（组）安全性设计

电池（组）安全性设计注重于三个方面：电池体系、电池材料、电池结构。

电池体系：综合比较锂/亚硫酰氯、锂/二氧化锰、锂/氟化碳、锂/二氧化硫四类锂原电池的各项安全测试结果不难发现，功率型电池的安全性以锂/二氧化锰体系为最优，能量型电池的安全性以锂/氟化碳体系为最优。功率型与能量型的差异在于锂/氟化碳电池在大电流放电时容易产生热失控。因此在体系选择方面，我们采用安全性最好之一的锂/二氧化锰体系。

电池材料：在电池材料选择方面注重于抗滥用（如针刺、撞击、枪击、热冲击等）方面的性能。电池正极材料选择安全性最好的二氧化锰（固态，分解温度达 500℃ 以上）；电池隔膜则自主开发多功能多层复合隔膜满足对隔膜材料的抗内、外部短路的性能要求，多功能主要包括低熔点自封闭隔膜层的抗外部短路功能和高强度、耐磨、耐高温涂层的抗内部短路功能；电解液则开发特殊的电解液配比及成膜（SEI）添加剂，在正负极表面形成稳定的电解质层以增加电池的稳定性。

电池结构：软包装电池结构如图 1 所示。由于采用铝塑膜替代金属壳体，消除了

爆炸隐患，大幅降低电池的“无效”重量和体积。鉴于软包装电池的诸多优越性（尤其是安全性），软包装锂锰电池技术的开发始于 1991 年，最初由美军 CECOM（Communications-Electronics Command）资助，主要目的为提升武器电池系统的安全性、能量密度、功率密度等，减轻武器系统的负重和体积。借助于软包装电池的优势，美国 Ultralife 公司开发了软包装锂/二氧化锰和软包装锂/二氧化锰+氟化碳电池技术，解决了软包装锂/二氧化锰电池存在的关键技术问题如长期贮存性能、低温性能以及高温老化性能不良等关键技术问题，从而实现了软包装电池在安全性、能量密度、功率密度等方面的优势。通过于 XXX 合作，开发了类似的软包装改性锂/二氧化锰电池技术，电池的技术指标与美国 Ultralife 相近。

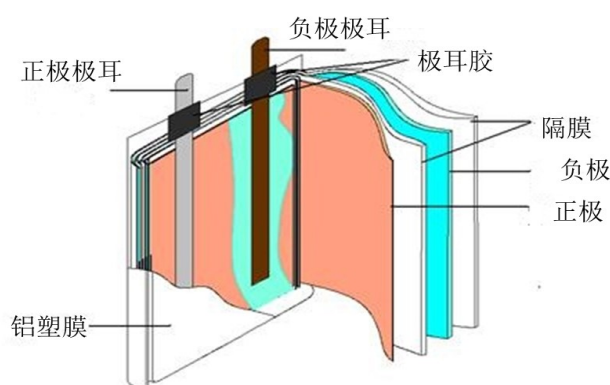


图 1 软包装电池结构示意图

1.2 高可靠性设计

采用高可靠性软包装锂锰电池、模块化结构设计、紧密结构设计。

高可靠性软包装锂锰电池：（1）在长寿命软包装锂锰电池制备中，通过开路电压、负荷电压判断电池荷电状态及健康程度，从而保证电池的可靠性；（2）通过原材料的掺杂改性、多次老化工序、多次预防电工艺等手段，减少 MnO_2 正极材料在电解液中的溶解及溶解产物在隔膜上沉淀形成微短路，提高 MnO_2 正极材料的化学和电化学稳定性，改善电池的长贮寿命，进而提高可靠性；（3）与 Li-SO_2 和 Li-SOCl_2 相比较，软包装锂锰电池可检测性高，另外电池结构及材料体系具有更高可靠性和高本征安全性特性，特别适合大型电池组集成，单体改性软包装锂锰电池的一致性和可靠性优于锂氟和锂二氧化硫体系，集成后的电池组一致性和可靠性提高；（4）软包装锂锰电池无滞后特性，根除因电池滞后给电池组带来的可靠性及安全隐患，减少因电池滞后给电池组带来的一致性和可靠性降低的影响；（5）软包装锂锰电池内阻远小于相同容量的 Li-SO_2

和 Li-SOCl_2 电池的内阻，因无滞后层，软包装锂锰电池经长期贮存后内阻变化较小，因而无论是新电池还是经过长期贮存后的软包装锂锰电池放电所产生的热量也远小于相同情况下的 Li-SO_2 和 Li-SOCl_2 电池放电所产生的热量，一般而言，中型软包装锂锰电池组（20kg）在 0.2C 条件下放电，电池组不会产生热失控，大型软包装锂锰电池组（100kg 以上）在 0.1C 条件下放电，电池组不会产生热失控，采用软包装改性锂锰电池可减少因电池热失控给电池组带来的一致性和可靠性降低的影响。

模块化结构设计：电池组模块化结构设计分为 4 个层次，即单体电池层次、电池模块层次、电池模组层次、电池组层次。电池在每一层次可以对模块化结构进行开路电压、负荷电压、激活状态等参数检测，可判断模块化结构的荷电状态及健康程度，进一步强化电池组的可靠性。

紧密结构设计：软包装锂锰电池采用真空封装，单体电池内部结构紧密，无气泡与空隙，电池组可自由组合，组合电池的单体电池之间紧密接触，空隙可由发泡材料充填，因而在长时间机械应力、高过载环境下、以及高等静压环境下不会产生微短路及其他缺陷，可靠性提高。另外与 Li-SO_2 和 Li-SOCl_2 不同，软包装锂锰电池放电与电池的放置方向无关，无论是水平、垂直、倒立放置，软包装锂锰电池放电性能都一样，可靠性进一步提高。

1.3 电池（组）长期贮存性能设计

电池的贮存性能不良主要原因来源于电池材料和电池工艺。电池材料方面的主要原因有：电池各材料的稳定性；电池各材料之间的电化学相容性；正负极材料在电解液中的溶解；溶解后的产物在隔膜上沉淀形成微短路；正负极材料的化学和电化学分解；固体电解质中间层（Solid Electrolyte Interface, SEI）保护膜的分解和在电解液中的溶解。电池工艺方面的主要原因有：未能形成稳定的 SEI 保护膜，内部外部的微短路、电池结构失效（如电池密封失效）。针对这些内在原因，我们采用以下技术手段：高化学和电化学稳定 MnO_2 正极材料开发、锂负极材料掺杂（合金）改性、新型 SEI 成膜添加剂研制、多功能多层复合隔膜开发、高纯高性能电解液设计、多次老化与多次预放电工艺。

开发高化学稳定性正负极材料：通过对二氧化锰正极材料的阳离子（ Li^+ ）掺杂改性，软包装锂/二氧化锰电池常温自然贮存 10 年后，电压无滞后，容量保持率仍然高

达 90%以上，通过加速老化试验获得了相当于常温贮存 15 年的加速性能：电池无滞后、容量保持率 82%。在此基础上，通过阴离子 (F^-) 掺杂和阴阳离子 (Li^+ 、 F^-) 的复合掺杂，进一步改善二氧化锰正极材料的稳定性。

锂负极材料掺杂（合金）改性：锂负极材料通过合金化可改善锂的表面特性和机械强度，表面特性的改善影响固体电解质界面（SEI）保护膜的形成和稳定性。前期试验结果表明添加合金组分元素铝可以改善锂-锰电池的内阻，在经过长期贮存后，内阻的增长比例也较低，改善了 SEI 保护膜稳定性。采用锂合金化的技术途径改善电池的负极材料表面结构的稳定性。

多功能多层复合隔膜开发：多功能多层复合隔膜的开发不仅是为满足电池安全性的要求而开发，而且也为降低电池的自放电率从而改善电池的贮存性能开发。通过涂覆耐磨、耐高温、和强度较高的高温氧化物涂层，可降低电池的微短路进而降低电池的自放电率，改善电池的长期贮存性能。

新型 SEI 成膜添加剂研制：锂电池制备和贮存过程中，负极材料表面会形成固体电解质界面（SEI），SEI 的稳定性与电池的长期贮存性能（自放电率和滞后特性）密切相关，而形成化学和电化学稳定的 SEI 是获得优越的长期贮存性能的关键。通过调整电解液的配比，引入新型 SEI 成膜添加剂，包括含 F 和 B 的电解质添加剂（如 LiTFSI、LiBOB 等），以及溶剂添加剂（如 BC、BFMB 等），形成高化学和电化学稳定的 SEI，改善电池的长期贮存性能。

高纯高性能电解液设计：电解液与负极锂或锂合金反应在负极表面会形成 SEI，为形成化学和电化学稳定的 SEI，应避免杂质通过电解液引入，选用高纯度电解液成为必需。另外，本项目采用高介电常数电解质、低粘度混合溶剂所配比的电解液可使得电池在较为宽广的温度范围内不仅长期贮存后化学和电化学稳定，而且在低温条件下电解液具有较高的离子导电率和较低的粘度。以此类电解液制备的锂电池的工作温度范围可拓展至 $-40^{\circ}C \sim +71^{\circ}C$ 。

多次老化与多次预放电工艺：锂电池制备过程中，由于微量水分和微量杂质的存在，会在 MnO_2 的催化作用下与负极和电解液发生各种副反应，导致电池出现气胀、漏液、性能下降，而多次预放电与多次老化可以通过活性负极锂与微量水分和微量杂质反应，消除微量水分和微量杂质的影响，从而改善电池的长期贮存性能。

二、长贮存寿命软包装锂锰电池（组）安全性

对于长贮存寿命软包装锂锰电池（组）安全性，我们进行如下试验评估，包括：

- 1) GJB 2374A-2013;
- 2) UL1642 (UR)、UL2054 (UR);
- 3) IEC60086-4;
- 4) UN38.3;
- 5) MIL-PRF-32271-2014 中挤压 (Crush)、针刺 (Nail Penetration)、重物撞击 (Impact)、火焰 (Projectile)、滥用 (Abuse Test) 等;
- 6) 其它安全标准：泄漏，盐雾，霉菌等。

长贮存寿命软包装锂锰电池（组）通过了上述安全标准测试。

三、长贮存寿命软包装锂锰电池（组）贮存寿命试验

对于长贮存寿命软包装锂锰电池或改性软包装锂-二氧化锰的贮存寿命，我们进行如下试验评估，包括：

- 1) 长期室温自然贮存;
- 2) 高温 (60℃) 小电流放电;
- 3) 高温 (60℃、71℃) 长期贮存;
- 4) 间隙放电条件下的高温 (60℃) 贮存;
- 5) 室外 (置于房屋屋顶，西安) 苛刻环境贮存;
- 6) 产品留样 (部分) 的室温自然贮存。

3.1 长期室温自然贮存

样品电池置于贮存室，贮存室温度控制在 20~30℃，测试样品电池的开路电压变化和容量衰减 (自放电率)。抽样尺寸为 50 只，抽样时间间隔为 1 年 1 次，现有样品已贮存 10.5 年，取得了 10 年的室温自然贮存数据，实验仍在进行中，数据如表 1。

表 1 长贮存寿命软包装锂锰电池室温自然贮存数据

	开路电压 (v)	容量 (Max, mAh)	容量 (Min, mAh)	容量 (Ave, mAh)	容量* Stdev	容量保持率 (%)
新电池	3.15	1236	1195	1219	15.4	100%
第一年	3.18	1228	1193	1211	13.4	99.3%
第二年	3.19	1221	1185	1202	14.0	98.6%
第三年	3.19	1215	1180	1195	15.0	98.0%
第四年	3.20	1208	1170	1186	16.2	97.3%
第五年	3.20	1196	1158	1178	14.0	96.7%
第六年	3.20	1186	1146	1167	15.4	95.7%
第七年	3.20	1179	1135	1158	15.7	95.0%
第八年	3.20	1167	1131	1151	14.4	94.4%
第九年	3.20	1155	1111	1136	16.5	93.2%
第十年	3.20	1137	1101	1121	15.5	91.9%

*. 在已检测的 500 只电池中暂时未发现失效。

对比贮存前和贮存后的数据发现：

- (1) 电池贮存后的开路电压 (OCV2) 不小于贮存前的开路电压 (OCV1)，即： $OCV2 \geq OCV1$ ；
- (2) 电池贮存 10 年的年平均自放电率为 0.81%；贮存 10 年期间标准偏差较小且基本保持一致；
- (3) 电池贮存 10 年后常温无滞后现象。

3.2 高温 (60℃) 小电流放电

在高温 60℃ 条件下，以非常小的电流 (1/8760C，一年的放电容量等于标称容量) 放电。由于在放电过程中，负极 (Li) 不间断产生新表面，自放电率被放大，因而高温小电流放电是一项非常苛刻的加速试验方法。

样品电池 (电池标称容量为 11.8Ah) 在高温 60℃ 条件下，以 1.3mA 的电流进行放电，理论放电时间应为 378 天 (无自放电)，实际放电时间为 313 天，容量保持率为 82.8%，年自放电率为 1.15%，高于长期室温自然贮存试验结果。放电曲线如图 2 所示：

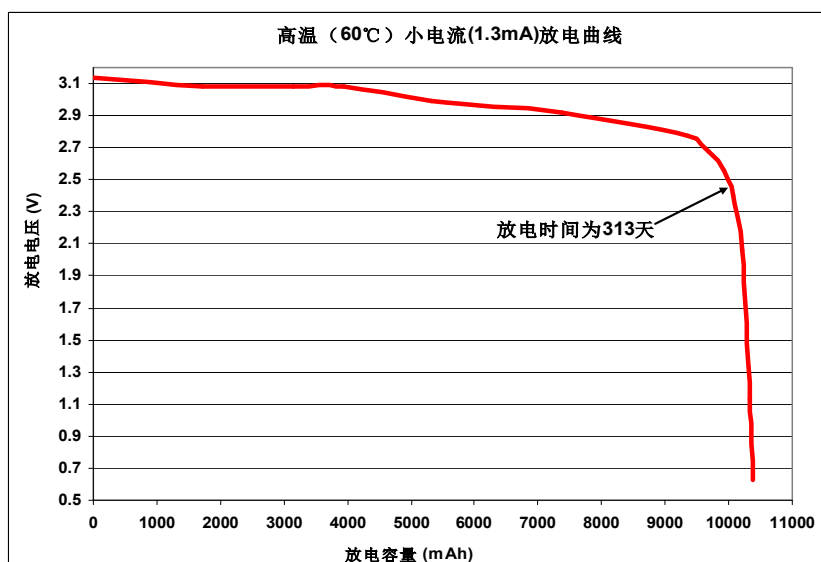


图 2、长贮存寿命软包装锂锰电池高温（60℃）小电流放电曲线

3.3 高温（60℃、71℃）长期贮存

在高温（60℃）条件下贮存一定时间后，测试样品电池的开路电压、容量保持率和大电流脉冲特征。大电流脉冲特征见表 2。

表 2 长贮存寿命软包装锂锰电池高温（60℃）长期贮存性能

老化时间 (天)	开路电压 (v)	脉冲放电电压 (3s, v)				放电容量 (50mA, mAh)
		1000 mA	500 mA	200 mA	100 mA	
0	3.15	1.64	2.32	2.65	2.85	501
90	3.20	1.59	2.24	2.58	2.86	490
180	3.20	1.46	2.17	2.51	2.78	488
270	3.19	0.62	1.72	2.28	2.68	440

对比贮存前和贮存后的开路电压同样发现：电池贮存后的开路电压（OCV2）不小于贮存前的开路电压（OCV1），即： $OCV2 \geq OCV1$ 。容量保持率为 87.8%，年自放电率约为 0.92%，略高于长期室温自然贮存实验结果。

图 3 为 BP0022 电池组（5 只 CP703572 长寿命软包装锂锰电池串联组成）在经过 71℃ 高温条件下贮存 56 天后的常温放电性能，放电模式包括 23w 恒功率、23w 脉冲、36w 脉冲、以及 8w 脉冲。电池组在大电流放电条件下仍无滞后现象，放电容量仍达 3.57Ah，容量保持率为 87%。

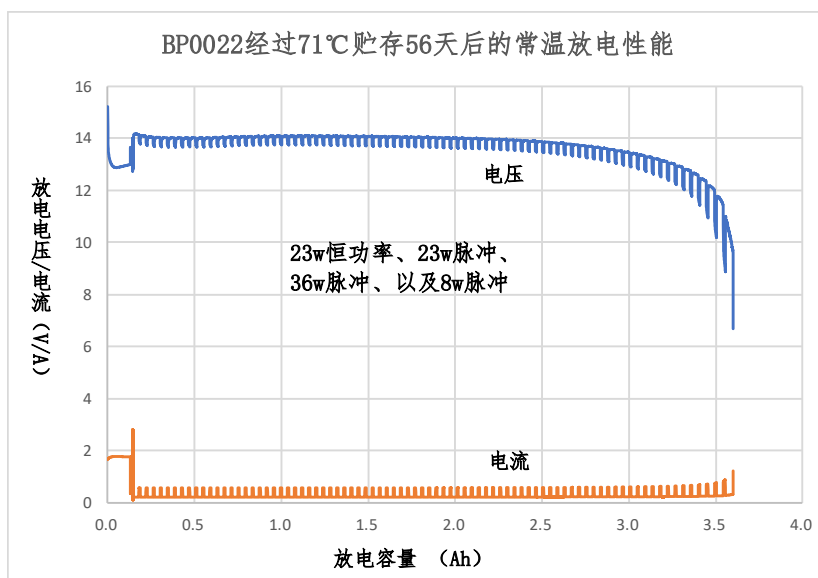


图 3、长贮存寿命软包装锂锰电池 71℃*56 天后的常温放电性能

3.4 间隙放电条件下的高温贮存

为了模拟有静态功耗的情形，电池每在高温（60℃）贮存一个月后，进行部分（2～5%）放电后再贮存。

样品电池置于恒温度 60℃的高温箱，每贮存一个月后，部分（3%）放电后再贮存。已取得了 9 个月的数据，实验仍在进行中，数据如表 3 所示。高温 60℃贮存 9 个月后，容量保持率为 86.7%。按照 2.30 的加速因子，高温 60℃*9 个月相当于常温 13.3 年，按此计算自放电率为 1.00%每年。

表 3 长贮存寿命软包装锂锰电池间隙放电条件下的高温（60℃）贮存

储存时间	部分放电容量累计 (mAh)	储存后放电容量 (mAh)	总容量 (mAh)	容量保持
0	0	1015	1015	100.0%
1	30	972	998	98.3%
2	60	925	985	97.0%
3	90	881	971	95.7%
4	120	838	958	94.4%
5	150	791	941	92.7%
6	180	750	930	91.6%
7	210	703	913	90.0%
8	240	657	897	88.4%
9	270	610	880	86.7%

3.5 室外（置于房屋屋顶，西安）苛刻环境贮存

为考察长贮存寿命软包装锂锰电池（组）室外苛刻环境的适应性，将 BP0022 电池组置于房屋屋顶的玻璃盖板容器中进行试验（类似于室外停放汽车或飞机的驾驶室），

夏天太阳照射下容器中典型温度可高达 82℃。夏天室外苛刻环境的温度变化如图 4 所示。

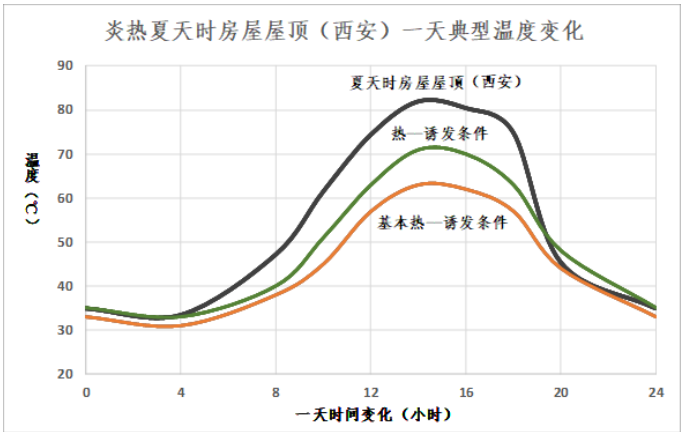


图 4、夏天室外苛刻环境的温度变化

BP0022 电池组在经过室外屋顶苛刻环境贮存 1.5 年后（含两个炎热夏天），电池容量为 3.87Ah（93%），电池的放电平台与未经贮存的电池组一致。放电曲线如图 5 所示。

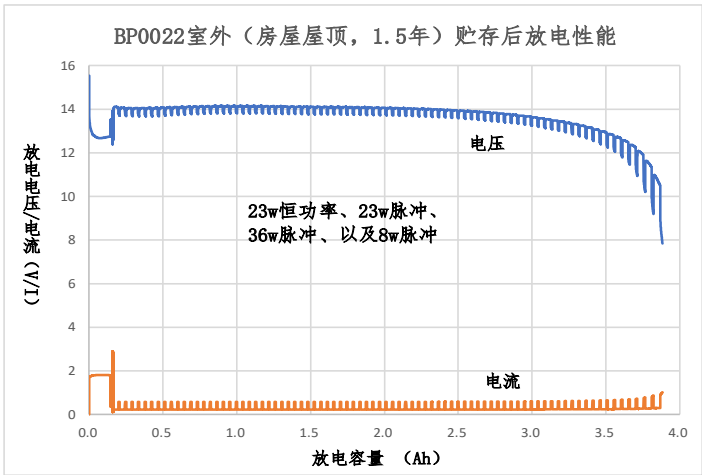


图 5、BP0022 电池组室外苛刻环境贮存长期贮存后放电性能

3.6 产品留样（部分）的室温自然贮存

表 4 列出了部分长贮存寿命软包装锂锰电池（组）军用产品开发过程中留样的室温自然贮存数据。留样电池组约 200 组，留样单体电池约 700 只。由于留样产品用于 10 年长期自然贮存，虽然没有进行系统的测试，但通过开路电压、负荷电压、内阻等非破损性试验，可以判断电池荷电状态及健康程度。在所有留样电池组和单体电池中，尚未发现一只（组）产品存在问题，这些留样军用产品已室温自然贮存 1~6 年不等。

表 5 列出了部分民用长贮存寿命软包装锂锰电池（组）出口产品留样的室温自然贮存数据。表 5 数据表明长贮存寿命软包装锂锰电池（组）具有非常高的贮存性能，

电池（组）失效比例小于万分之 5。电池（组）失效的主要原因是由于电池（组）内部微短路造成电池贮存后电压小于电池（组）初始电压，而低电压导致电池（组）的放电容量达不到标称容量要求，虽然电池（组）仍可实现部分放电。

表 4 部分留样军用产品的室温自然贮存数据

产品名称	产品状态	生产时间	留样数量	贮存时间	备注
BP0019（水雷引信）	定型产品	2015.03	12 组	3.1 年	OK
BP0022（通信电台）	方案（单体电池）	2012.03	10 只	6.1 年	OK
	初样（单体电池）	2013.04	20 只	5.1 年	OK
	正样（单体电池）	2015.10	400 只	2.6 年	OK
	正样电池组	2015.11	65 组	2.5 年	OK
BP0030（作战平台）	初样模块 A	2015.05	20 组	2.9 年	OK
	初样模块 B	2015.05	12 组	2.9 年	OK
BP0021（靶弹）	正样（单体电池）	2014.11	90 只	3.5 年	OK
BP0033（火星环绕器）	方案样机	2016.08	10 组	1.8 年	OK

表 5 部分留样民用出口产品的室温自然贮存数据

产品名称	产品状态	生产时间	留样数量	贮存时间	备注
CP9V	标准 9V 产品单体电池	2011.03	3000 只	7.1 年	两只低压
	标准 9V 产品	2012.02	500 组	6.2 年	一只低压
CP224248	标准 RFID 卡产品	2014.05	1000 只	4.0 年	OK
CP143225	Pixie（以色列）定制	2015.03	2000 只	3.1 年	一只低压
CP124920	Jabil（美国）定制	2016.04	5000 只	2.1 年	一只低压
CP263638	标准 CPC 卡产品	2016.02	5000 只	2.2 年	一只低压

四、长贮存寿命软包装锂锰电池（组）滞后特性

为考察长贮存寿命软包装锂锰电池（组）的滞后特性，我们进行如下试验评估，包括：

- 1) 长期室温自然贮存；
- 2) 高温（71℃）长期贮存；
- 3) 室外（置于房屋屋顶，西安）苛刻环境贮存。

4.1 长期室温自然贮存

长期室温自然贮存数据见 3.1 中表 1。电池贮存 10 年后的放电表明电池不存在常温滞后现象，放电平台与新电池基本一致，容量下降约 10%，放电曲线如图 6 所示。

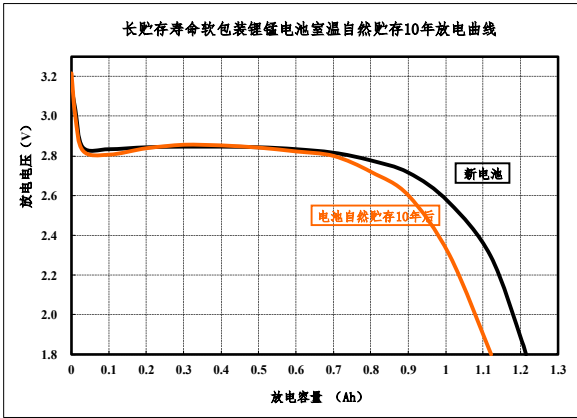


图 6、长贮存寿命软包装锂锰电池贮存 10 年后的常温放电性能对比

4.2 高温（71℃）长期贮存

对比未经贮存和在经过 71℃贮存 56 天后（相当于常温下贮存八年以上，加速因子为 2.30）的 BP0022 电池组的放电曲线，除容量有所降低外（87%），电池的放电平台和滞后特性未发生变化。电池组的常温滞后时间≤1 ms。 放电曲线如图 7 所示。

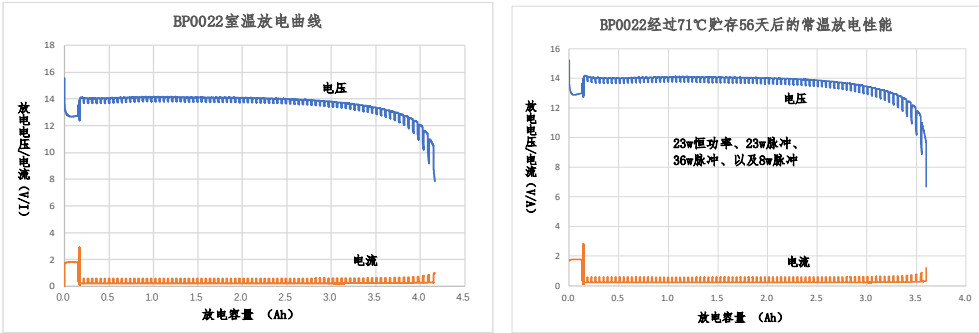


图 7、BP0022 电池组高温（71℃）长期贮存后放电性能对比

4.3 室外（置于房屋屋顶）苛刻环境贮存

为考察电池在室外苛刻环境条件下的贮存性能，将 BP0022 电池组置于房屋屋顶，考察时间约为一年半（2016.1~2017.8）。在炎热夏天，房屋屋顶一天的典型温度变化如 3.5 中图 4 所示。温度最高时高达 82℃。

BP0022 电池组在经过室外屋顶苛刻环境贮存 1.5 年后，电池容量为 3.87Ah (93%)，电池的放电平台与未经贮存的电池组一致，常温滞后时间 ≤ 1 ms。放电曲线如 3.5 中图 5 所示。

五、长贮存寿命软包装锂锰电池（组）可靠性

长寿命软包装锂锰电池（组）可靠性主要考虑两方面的设计：电池（组）的可靠性和可测试性。

长寿命软包装锂锰电池（组）的高可靠性主要来源于以下方面：

1) 在长寿命软包装锂锰电池制备中，通过开路电压、负荷电压判断电池荷电状态及健康程度，从而保证电池的可靠性；

2) 通过原材料的掺杂改性、多次老化工艺、多次预防电工艺等手段，减少 MnO_2 正极材料在电解液中的溶解及溶解产物在隔膜上沉淀形成微短路，提高 MnO_2 正极材料的化学和电化学稳定性，改善电池的长贮寿命，进而提高可靠性；

3) 与 Li-SO_2 和 Li-SOCl_2 相比较，软包装锂锰电池可检测性高，另外电池紧密结构及材料体系具有更高可靠性和高本征安全性特性，特别适合大型电池组集成，单体软包装锂锰电池的一致性和可靠性优于锂氟和锂硫体系，集成后的电池组一致性和可靠性提高；

4) 软包装锂锰电池无滞后特性，根除因电池滞后给电池组带来的可靠性及安全隐患，减少因电池滞后给电池组带来的一致性和可靠性降低的影响；

5) 软包装锂锰电池内阻远小于相同容量或重量/体积的 Li-SO_2 和 Li-SOCl_2 电池的内阻，因无滞后层，软包装锂锰电池经长期贮存后内阻变化较小，因而无论是新电池还是经过长期贮存后的电池放电所产生的热量也远小于相同情况下的 Li-SO_2 和 Li-SOCl_2 电池放电所产生的热量，一般而言，中型软包装锂锰电池组（20kg）在 0.2C

条件下放电，电池组不会产生热失控，大型软包装锂锰电池组（100kg 以上）在 0.1C 条件下放电，电池组不会产生热失控。软包装锂锰电池可减少因电池热失控给电池组带来的一致性和可靠性降低的影响；

6) 软包装锂锰电池采用真空封装，单体电池内部结构紧密，无气泡与空隙，电池组可自由组合，组合电池的单体电池之间紧密接触，空隙可由发泡材料充填，因而在长时间机械应力、高过载环境下、以及高等静压环境下不会产生微短路及其他缺陷，可靠性提高；

7) 与 Li-SO₂ 和 Li-SOCl₂ 不同，软包装锂锰电池放电与电池的放置方向无关，无论是水平、垂直、倒立放置，软包装锂锰电池放电性能都一样，可靠性进一步提高。

长寿命软包装锂锰电池（组）的可测试性：电池（组）集成后，仍然可以对开路电压、负荷电压、激活状态等参数检测，可判断电池组的荷电及健康程度，进一步强化电池组的可靠性。

表 6 列出了部分军民用长贮存寿命软包装锂锰电池（组）产品的可靠性要求及达到的情况。

表 6 部分军民用产品可靠性跟踪数据

产品名称	产品用途	生产数量	可靠性要求	达到情况	备注
BP0022	通信电源	240 组	0.99（80%）	未失效	OK
BP0026	飞机黑匣子	130 组	0.99（80%）	未失效	OK
CP9V	民用标准 9V	20 万组	0.05%	0.03%	OK
CP124920	民用蓝牙智能卡	280 万只	0.04%	0.01%	OK

从表 6 数据可以看出，量产的民用长贮存寿命软包装锂锰电池（组）产品的失效比例小于万分之三，而军用产品在制备过程中，采用了较长时间的老化静置时间，产品的微短路失效可以通过延长的老化静置时间进一步消除，因而可靠性进一步加强。

另外，长期室温自然贮存数据也表明长寿命软包装锂锰电池在经过长达 10 年的自然贮存后，电池仍然具有很高的可靠性。