

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 917 177**

51 Int. Cl.:

B60L 58/12 (2009.01)

G01R 31/367 (2009.01)

G01R 31/392 (2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2016** **PCT/GB2016/051066**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2016** **WO16166555**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2016** **E 16717448 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2022** **EP 3283893**

54 Título: **Método y aparato para determinar el estado de salud y el estado de carga de baterías de litio azufre**

30 Prioridad:

16.04.2015 GB 201506497

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.07.2022

73 Titular/es:

JOHNSON MATTHEY PLC (100.0%)
5th Floor, 25 Farringdon Street
London EC4A 4AB, GB

72 Inventor/es:

WILD, MARK;
OFFER, GREG;
MARINESCU, MONICA;
AUGER, DANIEL;
FOTOUHI, ABBAS y
MINTON, GERAINT

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 917 177 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método y aparato para determinar el estado de salud y el estado de carga de baterías de litio azufre

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere de forma general a métodos y aparatos para determinar el estado de carga y el estado de salud de una celda secundaria que es susceptible al efecto memoria de un cambio en la capacidad debido al ciclo dinámico de la celda en uso normal. La presente invención encuentra utilidad particular en celdas que tienen una química de litio azufre. La presente invención también se refiere a aplicaciones de los métodos y aparatos en sistemas de gestión de batería y controladores de sistemas de energía, y en aparatos y métodos de búsqueda de autonomía y búsqueda de rutas para su uso en vehículos eléctricos.

15 **Antecedentes**

La capacidad de determinar de forma fiable la cantidad de carga restante de una celda secundaria que forma una batería recargable para su uso como fuente de energía, por ejemplo, en productos electrónicos portátiles y en transporte mediante vehículos eléctricos, es muy valorada tanto por fabricantes como por consumidores para calcular el tiempo de uso restante o la distancia disponible en vehículos.

En el caso de vehículos de gasolina, el nivel de combustible puede medirse de forma simple; sin embargo, en vehículos eléctricos e híbridos y en dispositivos electrónicos, dado que la batería se utiliza como su fuente de energía, es más difícil medir la energía residual acumulada en la batería. A pesar de esta dificultad se han desarrollado diversas técnicas.

Por lo tanto, una métrica importante para determinar las celdas secundarias es el estado de carga, SOC, que indica la energía restante almacenada en una batería recargable hasta que se requiera la recarga. El estado de descarga, por el contrario, indica la energía suministrada por la batería recargable desde la última recarga.

Específicamente, el SOC es un indicador porcentual de la cantidad de capacidad que queda en una celda hasta que se necesita una recarga, en comparación con la capacidad total proporcionada por esa celda en ese ciclo de carga, Q_t . Suponiendo que SOC_0 es el porcentaje de SOC inicial en el instante t_0 , el porcentaje de SOC de la celda en el instante t se define como:

$$SOC = SOC_0 + 100 * \int_{t_0}^t \frac{I(t)}{Q_t} dt$$

donde I es la corriente, que se define como negativa para la descarga y positiva para la carga, y Q_t es la capacidad máxima de la celda en Ah.

Por lo tanto, para rastrear y determinar el SOC, es necesario establecer un valor inicial SOC_0 del estado de carga. En baterías de ion litio y otros tipos de baterías recargables, esto se logra habitualmente con referencia a la tensión de circuito abierto (OCV) máxima antes de descargar la celda o la batería. Sin embargo, para determinados tipos de celdas, como se explicará a continuación, en particular, en las celdas de litio azufre, la OCV se ve afectada por un "efecto memoria" muy intenso (es decir, histéresis), también conocido como un "efecto memoria acumulativo", lo que significa que la tensión de circuito abierto (OCV) máxima puede lograrse en SOC muy distintos dependiendo del historial reciente de la celda.

En este sentido, la química litio azufre ofrece desafíos únicos para la estimación del estado de carga en comparación con otros tipos de baterías recargables. Por ejemplo, como puede verse en el gráfico ilustrativo de la OCV con respecto al estado de carga para una celda de litio azufre ilustrativa que se muestra en la Figura 1, la curva de descarga no es lineal, como en las celdas de ion litio. En cambio, la curva de OCV de la celda de LiS muestra, partiendo de un SOC del 100 %, una meseta 101 alta de capacidad corta con una OCV bastante constante seguida de un cambio rápido 102 a una meseta 103 "baja" de capacidad larga con una OCV constante de aproximadamente 2,15 V, que continúa hasta que la OCV cae rápidamente 104 a medida que la celda se aproxima a un SOC del 0 %. La meseta larga 103 impide efectivamente el uso directo de OCV para la determinación fiable de SOC para las baterías recargables de litio azufre.

Se han realizado otros intentos para mejorar la precisión de la determinación del SOC inicial, incluyendo el uso de mediciones de resistencia y temperatura para mejorar la precisión en aplicaciones en la vida real, pero esto tampoco funciona porque la resistencia interna de las celdas de litio azufre se ve fuertemente afectada por el "efecto memoria" mencionado anteriormente y no siempre es posible devolver la celda a un estado conocido antes de la siguiente descarga.

Otro método conocido que no requiere conocimiento de la capacidad de inicio implica el recuento de culombios para determinar la cantidad de energía utilizada durante la descarga o almacenada durante la carga. Sin embargo, las celdas de litio azufre tienen reacciones parásitas durante la carga, lo que significa que la eficiencia de Faraday es significativamente inferior al 100 %. Esta migración de polisulfuros disueltos en el electrolito

durante la carga evita la sobrecarga, pero impide el uso de recuento de culombios en la determinación del SOC, por lo que el recuento de culombios no funciona para las celdas de LiS.

El documento US-7.688.075 B2 describe el uso de celdas de litio azufre calibradas y una correlación lineal con tablas de consulta integradas de SOC con respecto a la resistencia llenadas a partir de estudios extensos de laboratorio sobre celdas estándar a distintas temperaturas y edades. Este método utiliza una característica única de la química de las celdas de litio azufre por el hecho de que causa un cambio predecible y gradual en la resistencia durante la descarga, a diferencia de las celdas de ion litio. Este método se basa en determinar la resistencia de la celda con un SOC al 100 % mediante carga a tensión constante, cargando a una tensión máxima y luego reduciendo la corriente para mantener esa tensión hasta que la corriente sea igual a una corriente mínima constante predeterminada. Esto permite obtener una medida precisa del SOC en condiciones bien definidas.

RISSE SEBASTIAN Y COL.: "Capacity fading in lithium/sulfur batteries: A linear four-state model", JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 267, páginas 648-654, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2014.05.076, describe un modelo lineal de cuatro estados que es capaz de describir la mayoría de las curvas de desvanecimiento de capacidad de determinados sistemas de batería de Li/S con distintos materiales de cátodo (p. ej., carbono, óxido metálico y metales).

Breve resumen de la invención

Los presentes inventores han reconocido que los métodos anteriores no tienen en cuenta otra característica única de la química litio azufre, que es que, en condiciones de uso dinámico, el parámetro Q_t cambia en un amplio intervalo debido a especies activas que se vuelven temporalmente inactivas en uso.

El mecanismo para que esto suceda es que el material de cátodo activo (azufre) se disuelve en el electrolito, a diferencia de las baterías de ion litio. La capacidad máxima (Q_t) al 100 % del SOC o estado de descarga (SOD) para cualquier ciclo de carga se determina mediante la conversión de azufre activo en el cátodo en sulfuro de litio más la conversión de sustancias intermedias restantes en el electrolito de ciclos anteriores. La concentración de sustancias intermedias en el electrolito de ciclos anteriores viene determinada por la temperatura, las velocidades de carga/descarga y las profundidades de carga o descarga de ciclos anteriores (es decir, las condiciones de funcionamiento).

Por lo tanto, para obtener un estado de salud que sea tanto preciso como exacto en un sistema dinámico o de la vida real, los presentes inventores han reconocido que el historial de la celda debe tenerse en cuenta en el cálculo del estado de salud.

En este caso, el estado de salud, SoH, es un factor de mérito que combina la energía restante almacenada en una batería recargable y los efectos de envejecimiento del uso de la batería recargable en relación con la vida restante de la batería recargable en términos de vida de calendario y/o vida de ciclo.

Específicamente, SoH es un indicador porcentual de la capacidad utilizable máxima (medida en Amp-horas Ah) en cualquier ciclo de carga determinado $Q_{utilizable}$, (es decir, Q_t para ese ciclo, compensando especies temporalmente inactivas y, opcionalmente, también especies permanentemente inactivas) en comparación con la capacidad nominal total de la celda, Q_T .

Como resultado de ello, el interés por las baterías de litio azufre ha aumentado debido a su favorable densidad de energía y materiales de bajo coste para aligerar la carga de dispositivos portátiles y extender la autonomía de los vehículos eléctricos. Las baterías de litio azufre se fabrican de forma típica en formato de celda de bolsa variable con componentes ligeros que ofrecen una densidad de energía teórica superior con respecto al estado de la técnica actual para dispositivos eléctricos móviles y vehículos eléctricos. Por lo tanto, es deseable proporcionar métodos y aparatos para determinar de forma fiable el estado de carga y el estado de salud de una celda secundaria, como una celda de litio azufre que sea susceptible al efecto memoria de un cambio en la capacidad debido al ciclo dinámico de la celda en uso normal.

La presente invención se ha diseñado en el anterior contexto. La invención se establece en el conjunto de reivindicaciones adjuntas.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la invención proporciona un aparato para modelizar un estado de carga, SOC, de una celda electroquímica secundaria en la que puede perderse capacidad debido a especies reactivas activas que se vuelven inactivas durante el uso, que comprende: un módulo de modelo de celda operable para predecir las características eléctricas de la celda en uso basándose en un modelo representativo del estado interno de la celda que correlaciona una tensión de terminal de la celda con una condición de funcionamiento de la celda para todos los estados de carga, SOC; un módulo de efecto memoria operable para modelizar la capacidad utilizable de la celda en uso basándose en un modelo de memoria representativo de la variación en la cantidad de especies reactivas activas en la celda que correlaciona la proporción de la capacidad nominal de la celda, Q_t , que es la capacidad utilizable, $Q_{utilizable}$, durante el uso basada en un historial de funcionamiento de la celda; en donde el aparato está configurado de forma que

el módulo de modelo de celda y/o el módulo de efecto memoria ajusta el módulo de modelo de celda en uso basándose en un historial de funcionamiento de la celda para compensar la predicción de la capacidad utilizable de la celda mediante el módulo de efecto memoria.

Según este aspecto de la invención, la provisión de un módulo de efecto memoria que modeliza la capacidad activa utilizable de la celda basándose en su historial de funcionamiento reciente, y que puede utilizarse para ajustar en consecuencia el módulo de modelo de celda, da lugar a un aparato para modelizar un estado de carga de una celda que puede compensar el cambio en la capacidad de la celda debido a especies activas que se vuelven inactivas de forma temporal y/o permanente en uso debido al ciclo dinámico. Por lo tanto, puede producirse un modelo fiable del estado interno de la celda que pueda tener en cuenta el comportamiento de funcionamiento de la celda en un intervalo de funcionamiento amplio en casos de uso en el mundo real.

La celda electroquímica puede tener una química litio azufre. De forma alternativa, la celda modelizada puede tener otra química que padece el llamado efecto memoria por el cual puede perderse capacidad debido a especies reactivas activas que se vuelven inactivas durante el uso.

Opcionalmente, la condición de funcionamiento de la celda incluye uno o más de: una tensión de terminal de la celda; una tensión de circuito considerado abierto de la celda; una carga de corriente en la celda; una temperatura de la celda; una resistencia interna de la celda.

Opcionalmente, el modelo representativo del estado interno de la celda es un modelo de red de circuito equivalente que comprende varios elementos eléctricos modelizados, parametrizándose el modelo de red de circuito equivalente mediante las propiedades de los elementos eléctricos constituyentes del modelo de red de circuito equivalente. El modelo de red de circuito equivalente puede consistir en una fuente de tensión, en serie con una resistencia óhmica y una o más resistencias difusas representadas como pares de RC. Opcionalmente, la red de circuito equivalente modeliza el comportamiento de la celda tomando una tensión de circuito considerado abierto de la celda como la fuente de tensión, y seleccionando las propiedades parametrizadas de las resistencias óhmica y difusa para hacer caer la tensión en el circuito hasta la tensión de terminal de la celda bajo una carga de corriente y una temperatura determinadas, en un estado de carga determinado. Una red de circuito equivalente (ECN) es un modelo especialmente efectivo que puede parametrizarse para modelizar el comportamiento de la celda en uso.

En lugar de una ECN, pueden utilizarse otros modelos. Opcionalmente, el modelo representativo del estado interno de la celda es un modelo de celda con base física parametrizado.

Opcionalmente, el aparato comprende además un recurso de valor de parámetro configurado para ser utilizable para proporcionar al módulo de modelo de celda valores para los parámetros del modelo de celda para el comportamiento modelizado de la celda en las condiciones de funcionamiento determinadas. Opcionalmente, los valores de parámetro para el modelo de celda dependen del estado modelizado de carga de la celda. Opcionalmente, los valores de parámetro para el modelo de celda se obtienen de forma empírica o semiempírica basándose en ensayos de celdas estándar. Opcionalmente, los valores de parámetro para el modelo de celda se almacenan en un recurso de valor de parámetro, opcionalmente, una tabla de consulta.

Opcionalmente, el modelo de memoria representativo de la variación en la cantidad de especies reactivas activas en la celda rastrea una cantidad de reactivo activo en la celda y/o una cantidad de reactivo temporalmente inactivo en la celda y opcionalmente una cantidad de reactivo permanentemente inactivo en la celda. Opcionalmente, el modelo de memoria representativo de la variación en la cantidad de especies reactivas activas en la celda comprende un conjunto de reglas que relacionan las distintas manifestaciones de las especies reactivas de la celda, las cantidades de las especies reactivas en esas distintas manifestaciones, las reacciones en las que las distintas manifestaciones de especies reactivas participan durante la carga y la descarga, y sus velocidades de reacción. Opcionalmente, las velocidades de reacción modelizadas se parametrizan mediante uno o más de: las condiciones de funcionamiento de la celda; las cantidades modelizadas de las distintas manifestaciones de especies reactivas; el estado interno de la celda; las características eléctricas de la celda en uso. Opcionalmente, los valores parametrizados para las velocidades de reacción modelizadas se obtienen mediante predicciones teóricas para la celda, o se ajustan u obtienen de forma empírica o semiempírica basándose en ensayos de celdas estándar.

Opcionalmente, el modelo de memoria representativo de la variación en la cantidad de especies reactivas activas en la celda es un modelo físico simplificado que agrupa las especies reactivas de la celda en tres grupos que representan manifestaciones de orden alto, manifestaciones de orden medio y manifestaciones de orden bajo, y en donde el modelo divide las curvas de carga y descarga de la celda en una meseta alta y una meseta baja y supone que las reacciones entre las manifestaciones de orden alto a medio dominan la meseta alta y las reacciones entre las manifestaciones de orden medio a bajo dominan la meseta baja. Opcionalmente, el modelo de memoria asume que, cuando la tensión de terminal de la celda cae por debajo de un nivel de límite entre las mesetas alta y baja, no se producen las reacciones entre la manifestación de orden alto a medio, lo que lleva a una cantidad restante de manifestaciones de orden alto de reactivo que pasa a considerarse temporalmente inactivo e incapaz de contribuir a la capacidad restante de la celda. Tal modelo físico

simplificado puede tener en cuenta, en determinadas circunstancias, la variación en la capacidad de las celdas durante un uso dinámico.

Opcionalmente, el módulo de efecto memoria está configurado para modelizar la capacidad utilizable de la celda, $Q_{utilizable}$, para un conjunto determinado de condiciones de funcionamiento, basándose en la cantidad de especies reactivas activas en la celda teniendo en cuenta el historial de la celda que se modeliza mediante el modelo de memoria.

Opcionalmente, el aparato está configurado para ajustar el módulo de modelo de celda en uso basándose en una predicción de la capacidad utilizable de la celda mediante el módulo de efecto memoria ajustando el recurso de valor de parámetro para proporcionar valores de parámetro para compensar la pérdida de capacidad utilizable de la celda. Opcionalmente, el recurso de valor de parámetro está configurado para utilizar los valores de parámetro para el modelo de celda correspondiente a una velocidad de carga o descarga de corriente baja determinada como un conjunto de parámetros de referencia, y en donde el aparato está configurado para ajustar el recurso de valor de parámetro de forma que, cuando la tensión de terminal cae por debajo de la tensión de límite, el recurso de valor de parámetro omite los valores de parámetro de referencia para continuar desde el mismo valor de resistencia óhmica que corresponde a la misma tensión de terminal en la meseta baja, en donde la capacidad omitida representa la pérdida de capacidad debida a especies temporalmente inactivas.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un aparato para estimar un estado de carga, SOC, de una celda electroquímica secundaria en uso en el que puede perderse capacidad debido a especies reactivas activas que se vuelven inactivas durante el uso, que comprende: un módulo de control de condición de funcionamiento de celda configurado para recibir mediciones de las condiciones de funcionamiento de la celda en uso; un módulo de modelización de celda operable para predecir las características eléctricas de la celda en uso basándose en un modelo representativo del estado interno de la celda que correlaciona una tensión de terminal de la celda con una condición de funcionamiento de la celda para todos los estados de carga, SOC; un módulo de efecto memoria operable para modelizar la capacidad utilizable de la celda en uso basándose en un modelo de memoria representativo de la variación en la cantidad de especies reactivas activas en la celda que correlaciona la proporción de la capacidad nominal de la celda, Q_t , que es la capacidad utilizable, $Q_{utilizable}$, durante el uso basada en un historial de funcionamiento de la celda; en donde el aparato está configurado de forma que el módulo de modelo de celda y/o el módulo de efecto memoria ajusta el módulo de modelo de celda en uso basándose en un historial de funcionamiento de la celda para compensar la predicción de la capacidad utilizable de la celda mediante el módulo de efecto memoria; un módulo de estimación de estado configurado para operar el módulo de modelo de celda y el módulo de efecto memoria basándose en las mediciones de las condiciones de funcionamiento de la celda recibidas durante el uso por el módulo de control de condición de funcionamiento de celda para estimar un estado interno de la celda en uso; y un módulo de estimación de estado de carga configurado para operar el módulo de modelo de celda basándose en el estado interno estimado de la celda para estimar un estado de carga de la celda.

Según este aspecto de la invención, puede aplicarse el aparato para modelizar el estado de carga de la celda para estimar de forma fiable el estado de carga de una celda en uso, en donde la estimación del estado interno de la celda mediante el módulo de modelo de celda se ajusta para compensar el efecto memoria de la variación de capacidad debido al ciclo dinámico de la celda como resultado de que el módulo de efecto memoria rastree la capacidad utilizable de la celda basándose en su historial de funcionamiento reciente.

La celda electroquímica puede tener una química litio azufre. De forma alternativa, la celda modelizada puede tener otra química que padece el llamado efecto memoria, por el cual puede perderse capacidad debido a que especies reactivas activas se vuelven inactivas durante el uso.

Opcionalmente, el módulo de estimación de carga está configurado además para proporcionar una estimación del estado de salud de la celda como una relación entre la capacidad utilizable modelizada de la celda, $Q_{utilizable}$, y la capacidad nominal de la celda, Q_t .

Opcionalmente, el módulo de estimación de estado está configurado para refinar el estado estimado en cada intervalo de tiempo funcionando como un bucle de retroalimentación iterativo, en el que se corrige una predicción del estado interno de la celda basándose en el modelo de celda que proyecta en el futuro el estado interno estimado de la celda en el intervalo de tiempo previo al intervalo de tiempo actual, basándose en las condiciones de funcionamiento medidas de la celda para actualizar la estimación del estado interno actual de la celda. Opcionalmente, el módulo de estimación de estado está configurado como un filtro de tipo Kalman, opcionalmente, como un filtro de Kalman extendido, un filtro de Kalman 'unscented', un filtro de partículas o un estimador de estado de Luenberger. Opcionalmente, el módulo de estimación de estado está configurado para operar una técnica de minimización de errores de predicción para identificar estimaciones de los parámetros del modelo de celda representativo del estado interno de la celda en uso. Opcionalmente, el módulo de estimación de estado está configurado para resolver un conjunto de reglas de lógica difusa para identificar estimaciones de los parámetros del modelo de celda representativo del estado interno de la celda en uso. El uso de filtros de tipo Kalman puede ser especialmente efectivo para obtener una estimación uniforme y precisa del estado de carga de la celda, que mejora mediante un bucle de corrección-estimación que proporciona retroalimentación, y que puede evitar la necesidad de tablas de consulta que almacenan valores de parámetro obtenidos de forma empírica o teórica en su totalidad.

Opcionalmente, las mediciones de las condiciones de funcionamiento de la celda recibidas por el módulo de control de condición de funcionamiento de celda en uso incluyen: una tensión de terminal de la celda; una carga de corriente en la celda; y, opcionalmente, una temperatura de la celda; y, opcionalmente, una resistencia interna de la celda.

Opcionalmente, el módulo de modelo de celda y el módulo de efecto memoria son proporcionados por un aparato según cualquiera de las consideraciones anteriores según el primer aspecto de la invención.

Opcionalmente, el aparato comprende además medios de medición de condición de funcionamiento de celda que incluyen: un circuito de detección de tensión de terminal; y un circuito de detección de carga de corriente; y, opcionalmente: un circuito de detección de resistencia interna de celda que comprende un circuito de conmutación que incluye un resistor de equilibrado; y un sensor de temperatura.

Opcionalmente, el aparato comprende además uno o más procesadores y medios legibles por ordenador que almacenan instrucciones que, cuando son ejecutadas por uno o más procesadores, hacen que el procesador o procesadores ejecuten el aparato según cualquiera de las consideraciones anteriores de la invención.

Opcionalmente, los valores de parámetro para el modelo de celda que representa el estado interno de la celda se identifican durante el uso del modelo o en la obtención empírica de los valores de parámetro a partir de datos de celda de ensayo, mediante una técnica de minimización de errores de predicción. Opcionalmente, la técnica de minimización de errores de predicción define una función de ajuste escalar.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un sistema de gestión de batería que comprende varias celdas o un controlador de sistema de energía para acoplar a varias celdas, que comprende: un aparato según cualquiera de las consideraciones anteriores de la invención dispuesto para estimar el estado de carga, SOC, y, opcionalmente, el estado de salud, SoH, de dichas varias celdas en uso. El uso de los aparatos para modelizar o estimar el estado de carga de una celda encuentra utilidad particular en sistemas de gestión de batería y controladores de sistema de energía para obtener una indicación de salida de una carga o capacidad restante en varias celdas que forman un paquete de baterías.

En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un aparato para estimar la autonomía de un vehículo eléctrico que comprende una pluralidad de celdas electroquímicas secundarias dispuestas para alimentar el vehículo, en el que puede perderse capacidad debido a especies reactivas activas que se vuelven inactivas durante el uso, comprendiendo el aparato: un aparato según cualquiera de las consideraciones anteriores según el segundo o tercer aspecto de la invención, configurado para funcionar para estimar un estado de carga y una capacidad restante de las celdas en uso; y un módulo de estimación de autonomía configurado para estimar la autonomía del vehículo eléctrico basándose en la estimación del estado de carga y estimar la capacidad restante de las celdas en uso y las condiciones de funcionamiento previstas de las celdas en uso en el vehículo. Según este aspecto, el uso del aparato para estimar un estado de carga de una celda permite una estimación fiable de la autonomía de un vehículo eléctrico.

En un quinto aspecto, la presente invención proporciona un aparato para planificar una ruta para un vehículo eléctrico que comprende una pluralidad de celdas electroquímicas secundarias dispuestas para alimentar el vehículo, en el que puede perderse capacidad debido a especies reactivas activas que se vuelven inactivas durante el uso, que comprende un aparato para estimar la autonomía de un vehículo eléctrico según las consideraciones anteriores del cuarto aspecto de la invención; y un módulo de planificación de ruta configurado para planificar una ruta hacia un destino deseado basándose en, al menos en parte, una autonomía estimada del vehículo eléctrico producida por el módulo de estimación de autonomía basándose en las condiciones de funcionamiento previstas de las celdas siguiendo esa ruta. Según este aspecto, el uso de la estimación de autonomía fiable para vehículos eléctricos puede facilitar la planificación de rutas.

Opcionalmente, el aparato comprende además un módulo de optimización de rutas para seleccionar una ruta óptima hacia un destino a partir de varias rutas planificadas por el módulo de planificación de rutas.

En un sexto aspecto, la presente invención proporciona medios legibles por ordenador que comprenden instrucciones que, cuando son ejecutadas por uno o más procesadores, hacen que el procesador o procesadores ejecuten el aparato según cualquiera de las consideraciones anteriores de la invención.

En un séptimo aspecto, la presente invención proporciona un método para generar un modelo de una celda electroquímica secundaria en el que puede perderse capacidad debido a especies reactivas activas que se vuelven inactivas en uso, siendo el modelo operable para predecir las características eléctricas de la celda en uso basándose en un modelo representativo del estado interno de la celda que correlaciona una tensión de terminal de la celda con una condición de funcionamiento de la celda para todos los estados de carga, SOC, en donde el modelo representativo del estado interno de la celda es un modelo de red de circuito equivalente que comprende varios elementos eléctricos modelizados, parametrizándose el modelo de red de circuito equivalente mediante las propiedades de los elementos

eléctricos constituyentes del modelo de red de circuito equivalente, comprendiendo el método: generar datos representativos del comportamiento de la celda en uso en el intervalo de condiciones de funcionamiento de la celda para todos los estados de carga, SOC; identificar, basándose en los datos generados representativos del comportamiento de la celda en uso, los parámetros del modelo de circuito equivalente en función del estado de carga que hacen que el circuito equivalente tenga características eléctricas que producen un comportamiento del modelo de circuito equivalente en correspondencia con los datos generados representativos del comportamiento de la celda en uso.

Aunque el aspecto descrito anteriormente de la invención establece el método en relación con el uso de un modelo ECN para la celda, debe entenderse que esto no es limitante, y que no es una característica esencial de la invención. Pueden utilizarse modelos de celda alternativos, incluyendo modelos de celda basados en física y modelos de alta fidelidad que pueden parametrizarse y utilizarse para modelizar el comportamiento de la celda en uso, como con los modelos ECN.

La celda electroquímica puede tener una química litio azufre. De forma alternativa, la celda modelizada puede tener otra química que padece el llamado efecto memoria, por el cual puede perderse capacidad debido a especies reactivas activas se vuelven inactivas durante el uso.

Opcionalmente, el modelo de red de circuito equivalente consiste en una fuente de tensión en serie con una resistencia óhmica y una o más resistencias difusas representadas como pares de RC, en donde la tensión de la fuente de tensión, y las resistencias y capacitancias de la resistencia óhmica y los pares de RC parametrizan el modelo de circuito equivalente.

Opcionalmente, la condición de funcionamiento de la celda incluye uno o más de: una tensión de terminal de la celda; una tensión de circuito considerado abierto de la celda; una carga de corriente en la celda; una temperatura de la celda; una resistencia interna de la celda.

Opcionalmente, generar datos representativos del comportamiento de la celda en uso en el intervalo de condiciones de funcionamiento de la celda para todos los estados de carga, SOC, incluye predecir un comportamiento de tensión de terminal de la celda en distintos estados de carga de la celda para distintas condiciones de funcionamiento utilizando un modelo físico de alta fidelidad de la celda.

Opcionalmente, generar datos representativos del comportamiento de la celda en uso en el intervalo de condiciones de funcionamiento de la celda para todos los estados de carga, SOC, incluye: ensayar de forma controlada el comportamiento de celdas estándar del diseño de la celda modelizada en un intervalo de distintas condiciones de funcionamiento, incluyendo: recibir mediciones de la tensión de terminal de la celda a distintas velocidades de carga/descarga y temperaturas y estados de carga; y, opcionalmente, recibir mediciones de la resistencia interna de la celda a distintas velocidades de carga/descarga y temperaturas y estados de carga. Opcionalmente, ensayar de forma controlada el comportamiento de celdas estándar del diseño de la celda modelizada en un intervalo de distintas condiciones de funcionamiento incluye: aplicar pulsos de corriente en la celda a velocidades de descarga establecidas y dejar un tiempo de relajación entre dichos pulsos suficiente para permitir que la tensión de terminal de la celda vuelva a una tensión de circuito abierto. Opcionalmente, ensayar de forma controlada el comportamiento de celdas estándar del diseño de la celda modelizada incluye además: comenzar a partir de un estado de carga considerado completo de la celda de ensayo y proceder a aplicar los pulsos de descarga de corriente hasta que la tensión de terminal de la celda cae por debajo de un nivel predeterminado utilizado para calibrar un estado de descarga completo para la celda de ensayo. Opcionalmente, generar datos representativos del comportamiento de la celda en uso incluye además: hacer que la tensión de terminal de la celda al final de la fase de relajación entre cada pulso sea la tensión de circuito abierto de la celda en ese estado de carga. Opcionalmente, identificar los parámetros del modelo de circuito equivalente en función del estado de carga comprende: utilizar la tensión de circuito abierto de la celda en ese estado de carga para identificar el valor de parámetro para la fuente de tensión del modelo de red de circuito equivalente en ese estado de carga. Opcionalmente, identificar los parámetros del modelo de circuito equivalente en función del estado de carga comprende: utilizar la caída instantánea en la tensión de terminal de la celda al inicio de un pulso de corriente para identificar el valor de parámetro para el componente de resistencia óhmica del modelo de red de circuito equivalente en ese estado de carga. Opcionalmente, identificar los parámetros del modelo de circuito equivalente en función del estado de carga comprende: utilizar la caída gradual en la tensión de terminal de la celda que continúa desde la caída de tensión instantánea para identificar valores de parámetro de las resistencias y capacitancias de los pares de RC para ese estado de carga con una contribución al componente de resistencia de difusión del modelo de red de circuito equivalente.

Opcionalmente, el método comprende además utilizar una técnica de minimización de errores de predicción para refinar los valores de parámetro del modelo de celda representativo del estado interno de la celda en uso identificado basándose en los datos generados representativos del comportamiento de la celda en uso.

Opcionalmente, el método comprende además almacenar en un recurso de valor de parámetro los valores de parámetro identificados para el modelo de red de circuito equivalente para modelizar el comportamiento de la celda en todos los estados de carga en el intervalo de condiciones de funcionamiento de la celda, en donde el recurso de valor de parámetro es opcionalmente una tabla de consulta.

Opcionalmente, el método comprende además ajustar los valores de parámetro identificados para que el modelo de celda funcione dependiendo del estado de carga. Opcionalmente, los valores de parámetro se almacenan en un recurso de valor de parámetro como función del estado de carga.

5 En un octavo aspecto, la presente invención proporciona un método para generar un modelo de memoria de una celda electroquímica secundaria en la que puede perderse capacidad debido a especies reactivas activas que se vuelven inactivas en uso, siendo el modelo operable para predecir, siendo el modelo de memoria operable para rastrear, en uso, una cantidad de reactivo activo en la celda y/o una cantidad de reactivo temporalmente inactivo en la celda y, opcionalmente, una cantidad de reactivo permanentemente inactivo en la celda, comprendiendo el método: establecer
10 un conjunto de reglas relacionadas con las distintas manifestaciones de las especies reactivas de la celda, las cantidades de las especies reactivas en esas distintas manifestaciones, las reacciones en las que las distintas manifestaciones de las especies reactivas participan durante la carga y la descarga, y sus velocidades de reacción; parametrizar las velocidades de reacción modelizadas mediante uno o más de: las condiciones de funcionamiento de la celda; las cantidades modelizadas de las distintas manifestaciones de especies reactivas; el estado interno de la celda;
15 las características eléctricas de la celda en uso; e identificar los valores parametrizados para las velocidades de reacción modelizadas mediante: predicciones teóricas para la celda basándose en un modelo físico de alta fidelidad; o ajustar u obtener los valores de parámetro de forma empírica o semiempírica basándose en ensayos de celdas estándar.

20 Opcionalmente, el modelo de memoria representativo de la variación en la cantidad de especies reactivas activas en la celda es un modelo físico simplificado que agrupa las especies reactivas de la celda en tres grupos que representan manifestaciones de orden alto, manifestaciones de orden medio y manifestaciones de orden bajo, y en donde el modelo divide las curvas de carga y descarga de la celda en una meseta alta y una meseta baja y supone que las reacciones entre las manifestaciones de orden alto a medio dominan la meseta alta y las reacciones entre las manifestaciones de orden medio a bajo dominan la meseta baja. Opcionalmente, el modelo de memoria asume que, cuando la tensión de terminal de la celda cae por debajo de un nivel de límite entre las mesetas alta y baja, no se producen las reacciones entre la manifestación de orden alto a medio, lo que lleva a una cantidad restante de manifestaciones de orden alto de reactivo que pasa a una consideración temporalmente inactiva e incapaz de contribuir a la capacidad restante de la celda.

30 En un noveno aspecto, la presente invención proporciona un método para estimar un estado de carga, SOC, de una celda secundaria en uso en la que puede perderse capacidad debido a especies reactivas activas que se vuelven inactivas en uso, que comprende: recibir mediciones de las condiciones de funcionamiento de la celda en uso; estimar un estado interno de la celda en uso: modelizando la celda utilizando un módulo de modelo de celda que estima las características eléctricas de la celda en uso basándose en un modelo representativo del estado interno de la celda que correlaciona una tensión de terminal de la celda con una condición de funcionamiento de la celda para todos los estados de carga, SOC; prediciendo la capacidad utilizable de la celda en uso basándose en un modelo de memoria representativo de la variación en la cantidad de especies reactivas activas en la celda que correlaciona la proporción de la capacidad nominal de la celda, Q_t , que es la capacidad utilizable, $Q_{utilizable}$, en uso basándose en un historial de funcionamiento de la celda; ajustar
40 el módulo de modelo de celda en uso basándose en un historial de funcionamiento de la celda para compensar la predicción de la capacidad utilizable de la celda mediante el módulo de efecto memoria; y estimar la configuración de estado interno del modelo de celda que se ajusta a las mediciones recibidas de las condiciones de funcionamiento de la celda; y estimar, basándose en la configuración de estado interno modelizada de la celda, el estado de carga, SOC, de la celda.

45 Opcionalmente, el método comprende además: estimar el estado de salud de la celda como una relación entre la capacidad utilizable modelizada de la celda, $Q_{utilizable}$, y la capacidad nominal de la celda, Q_t .

Opcionalmente, el método comprende además: refinar el estado interno estimado de la celda en cada intervalo de tiempo actuando como un bucle de retroalimentación iterativo en el que se corrige una predicción del estado interno de la celda basada en el modelo de celda proyectando en avance el estado interno estimado de la celda en el intervalo de tiempo previo al intervalo de tiempo actual, basándose en las condiciones de funcionamiento medidas de la celda para actualizar la estimación del estado interno actual de la celda.

55 Opcionalmente, el método comprende además: utilizar un filtro de tipo Kalman, opcionalmente, un filtro de Kalman, un filtro de Kalman extendido, un filtro de Kalman 'unscented', un filtro de partículas o un estimador de estado Luenberger para estimar el estado interno de la celda en cada intervalo de tiempo.

Opcionalmente, el método comprende además: utilizar una técnica de minimización de errores de predicción para identificar estimaciones de los parámetros del modelo de celda representativo del estado interno de la celda en uso.

Opcionalmente, el método comprende además: resolver un conjunto de reglas de lógica difusa para identificar estimaciones de los parámetros del modelo de celda representativo del estado interno de la celda en uso.

Opcionalmente, las mediciones de las condiciones de funcionamiento de la celda recibidas por el módulo de control de condición de funcionamiento de celda en uso incluyen: una tensión de terminal de la celda; una carga de corriente en la celda; y, opcionalmente, una temperatura de la celda; y, opcionalmente, una resistencia interna de la celda.

Opcionalmente, el método está funcionando en un sistema de gestión de batería que comprende varias celdas o controlador de sistema de energía para acoplar a varias celdas.

En un décimo aspecto, la presente invención proporciona un método para estimar la autonomía de un vehículo eléctrico que comprende una pluralidad de celdas electroquímicas secundarias dispuestas para alimentar el vehículo en el que puede perderse capacidad debido a especies reactivas activas que se vuelven inactivas en uso, comprendiendo el método: llevar a cabo un método según las consideraciones anteriores del noveno aspecto de la invención de estimar un estado de carga y una capacidad restante de las celdas en uso; estimar la autonomía del vehículo eléctrico basándose en la estimación del estado de carga y una capacidad restante de las celdas en uso y las condiciones de funcionamiento previstas de las celdas en uso en el vehículo.

En un undécimo aspecto, la presente invención proporciona un método para planificar una ruta para un vehículo eléctrico que comprende una pluralidad de celdas electroquímicas secundarias dispuestas para alimentar el vehículo en el que puede perderse capacidad debido a especies reactivas activas que se vuelven inactivas en uso, que comprende llevar a cabo un método según las consideraciones anteriores del décimo aspecto de la invención para estimar la autonomía de un vehículo eléctrico; y planificar una ruta hacia un destino deseado basándose en, al menos en parte, una autonomía estimada del vehículo eléctrico producida por el módulo de estimación de autonomía basándose en las condiciones de funcionamiento previstas de las celdas siguiendo esa ruta. Opcionalmente, el método comprende además seleccionar una ruta óptima hacia un destino a partir de varias rutas planificadas por el módulo de planificación de rutas.

Breve descripción de las figuras

A continuación se describirán determinadas realizaciones preferidas de aspectos de la invención, únicamente a modo de ejemplo, y con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

la Figura 1 es una curva de descarga ilustrativa para una celda de litio azufre ilustrativa que representa la OCV frente al estado de carga;

la Figura 2 es un gráfico que ilustra el cambio gradual de la resistencia óhmica de una celda de litio azufre ilustrativa con respecto al grado de descarga (es decir, 1-SOC) en función de la velocidad de descarga y de la temperatura;

la Figura 3 es una ilustración esquemática de un aparato para estimar un SOC y un SOH según una realización ilustrativa de la presente invención;

la Figura 4 es un diagrama de circuito simplificado que ilustra los medios de medición de condición de funcionamiento de celda y el funcionamiento del circuito de detección de resistencia interna;

la Figura 5 es una ilustración esquemática de un aparato para estimar un SOC y un SOH según una realización ilustrativa de la invención, en el que el controlador y la memoria se muestran con más detalle;

la Figura 6a es un gráfico de tensión con respecto al tiempo y la Figura 6b es un gráfico de carga de corriente con respecto al tiempo, que muestra resultados de ensayo experimentales ilustrativos un experimento de parametrización de modelo de ECN utilizando una celda de LiS de ensayo;

las Figuras 7a y 7b muestran modelos de red de circuito equivalente simples para el comportamiento de celdas de LiS;

las Figuras 8a y 8b muestran, respectivamente, un detalle de la carga de corriente con respecto al tiempo, y la tensión de terminal de la celda de LiS de ensayo con respecto al tiempo, para un pulso de corriente mostrado en la Figura 6;

las Figuras 9a y 9b muestran, respectivamente, los valores parametrizados R_1 y R_2 en función del SOC a 10 °C y una velocidad de descarga de corriente de 0,1 C;

la Figura 10 muestra las curvas de descarga de predicción ECN y experimental para una velocidad de descarga de corriente constante de 0,1 C, y datos experimentales estándar para una curva de descarga para una velocidad de descarga de corriente constante de 0,2 C;

la Figura 11a ilustra la variación de capacidad de una misma celda que se somete a ciclos dinámicos, como se muestra en la Figura 11b, que muestra la tensión de la celda con respecto al tiempo para los ciclos de prepulso, pulso y postpulso;

la Figura 12a muestra la tabla de lectura para R_0 según dicta un modelo de memoria simple para una velocidad de descarga de 0,1 C y 0,5 C;

5 la Figura 12b representa las curvas de descarga modelizadas para la ECN con un ajuste mediante el modelo de memoria simple;

la Figura 13 muestra curvas de descarga previstas por el modelo de celda ECN con un ajuste mediante el modelo de memoria simplificado para predecir la variación de Q_t con distintas velocidades de descarga de corriente;

10 la Figura 14 muestra los gráficos de R_0 comparativos resultantes del ajuste de la lectura de los valores de R_0 para 0,1 C para distintas velocidades de descarga;

15 la Figura 15 muestra una ilustración de la forma general del modelo de circuito equivalente para baterías de litio azufre;

las Figuras 16a-d muestran valores de RMSE evaluados para la tensión de la celda a distintos niveles de carga en un método de minimización de errores de predicción, junto con los valores de parámetro identificados;

20 la Figura 17 ilustra un método ilustrativo de estimación de estado de carga/estado de salud según una realización de la invención;

la Figura 18 muestra una ilustración esquemática de una estimación de SOC/SOH en tiempo real utilizando un modelo de circuito equivalente de funcionamiento y filtrado Kalman;

25 la Figura 19 muestra una arquitectura de sistema ilustrativa para estimación e interpretación de parámetros utilizando un filtro de Kalman simple como estimador de estado;

30 la Figura 20 muestra una arquitectura de sistema ilustrativa para estimación e interpretación de parámetros utilizando un filtro de Kalman no lineal como estimador de estado;

la Figura 21 muestra una arquitectura de sistema ilustrativa para estimación e interpretación de parámetros utilizando múltiples filtros de hipótesis como un estimador de estado;

35 la Figura 22 muestra una arquitectura de sistema ilustrativa para estimación e interpretación de parámetros utilizando lógica difusa como estimador de estado;

la Figura 23 muestra los resultados de predicción para diversos aumentos de horizontes de predicción de 0,5 a 2 % de SOC utilizando un circuito equivalente simplificado; y

40 la Figura 24 es un diagrama de flujo que ilustra un método para estimar la autonomía y planificar una ruta de un vehículo eléctrico según una realización de aspectos de la invención.

Descripción de las realizaciones

45 Aunque la descripción que sigue expone las realizaciones de la invención específicamente en relación con celdas de litio azufre, debe entenderse que la invención también encuentra utilidad en otras químicas de celda, especialmente aquellas en las que la capacidad utilizable de la celda puede variar en uso debido a especies activas que se vuelven temporalmente inactivas a través de cargas dinámicas y ciclos (es decir, corriente variable durante un ciclo, temperatura variable y profundidades variables de carga y descarga). Debido a que las celdas de litio azufre presentan este efecto memoria, la presente invención es especialmente útil para modelizar y estimar de forma fiable el estado de carga y el estado de salud de las celdas de litio azufre en condiciones de uso normal.

55 A diferencia de otros sistemas de batería comunes, el material activo en una celda de litio azufre se disuelve desde el cátodo en el electrolito durante la descarga, donde experimenta una interconversión compleja a múltiples especies intermedias con una actividad electroquímica y estabilidad variables; el proceso se invierte con carga. Como se muestra en la Figura 2, el cambio en la composición de electrolito causa un cambio gradual en la resistencia que puede utilizarse para indicar el SOC en un estado estacionario y un sistema calibrado, como se describe en la patente publicada US-7.688.075 B2. Sin embargo, la disolución reversible de las especies intermedias no es eficiente en un 100 %, y la concentración de especies intermedias restantes en el electrolito al final de la carga o descarga varía con la velocidad de carga/descarga, la temperatura y la profundidad de descarga o carga (antes de comenzar el siguiente ciclo de carga/descarga). Son estas especies las que dan lugar a la resistencia interna variable y, por lo tanto, la resistencia interna en sí misma no es necesariamente un elemento de predicción fiable del SOC para las celdas de litio azufre.

- Para cualquier carga o descarga, la capacidad Q_t utilizable máxima para ese ciclo (es decir, $Q_{utilizable}$) se compone de la conversión de azufre disponible en el cátodo en sulfuro de litio más el cambio en la concentración de especies intermedias en el electrolito que forma parte de las reacciones electroquímicas. El cambio en la concentración de especies intermedias en el electrolito puede ser positivo y negativo y se ve afectado por otros factores tales como los materiales de la celda, las velocidades de difusión y las velocidades de degradación del material activo, por lo que el estado de carga relativo depende del historial acumulativo de ciclos anteriores. Las celdas de litio azufre experimentan un efecto memoria bajo cargas dinámicas. En un sistema dinámico de la vida real que puede experimentar temperaturas que cambian rápidamente, velocidad de descarga y velocidad de carga que cambian rápidamente, así como profundidades variables de carga y descarga, la calibración previa del estimador SOC sola no puede proporcionar una buena estimación de Q_t en la condición '100 % SOC/SOD' con respecto a la resistencia de la celda, ya que el estado '100 % SOC/SOD' depende de las condiciones ambientales y de funcionamiento reales que la celda ha experimentado durante el uso, lo que a su vez dicta el nivel de especies intermedias disueltas en el electrolito.
- Para lograr esto, la presente invención proporciona un aparato para modelizar y estimar el SOC y el SOH de la celda que es "consciente del efecto memoria". El modelo utiliza el historial ambiental único de una celda o batería para identificar el estado actual de esa celda o batería basándose en predicciones de modelo.
- Superpuestos sobre el efecto memoria SOC de ciclo a ciclo están los procesos de degradación derivados del número de ciclos y del tiempo, que reducen irreversiblemente la cantidad de especies activas de azufre disponibles para la reacción y/o degradan los materiales de la celda para reducir la utilización del azufre activo disponible. El SOH se contabiliza reduciendo los materiales activos disponibles en función del tiempo y el número de ciclos obtenidos del experimento.
- Para determinar el estado de carga y el estado de salud de una batería de litio azufre, se utiliza un aparato y un método para estimar una tensión de terminal de la celda de litio azufre en distintas condiciones utilizando un modelo y datos de historial acumulativo recogidos para una celda de litio azufre operando bajo carga dinámica.
- Con referencia a la Figura 3, el aparato 300 para estimar el estado de salud de una celda incluye una memoria 301 para almacenar las condiciones de funcionamiento acumulativas al las que ha estado expuesta una celda en uso, a disposición del controlador 302. El aparato 300 está acoplado a una celda de litio azufre (no mostrada) en uso y está configurado para estimar el SOC y SOH del mismo. En esta realización, el aparato comprende además los medios de medición de condición de funcionamiento de celda que incluyen: un circuito 303 de detección de tensión de terminal; y un circuito 304 de detección de carga de corriente; un circuito 305 de detección de resistencia interna de celda que comprende un circuito de conmutación que incluye un resistor de equilibrado; y un sensor 306 de temperatura. Estos elementos están dispuestos para medir o calcular e introducir en el controlador 302 la carga de corriente en la celda, la tensión de terminal en la celda, una medida de la resistencia interna de la celda y la temperatura de la celda y/o la temperatura ambiente.
- Con referencia a la Figura 4, se muestran con más detalle los medios 400 de medición de condición de funcionamiento de celda. En este caso, la resistencia interna de la celda se mide periódicamente en tiempo real mediante un cálculo a partir de un pulso de corriente impuesto al conmutar (utilizando el conmutador 401) un resistor 402 de equilibrado para proporcionar al aparato una retroalimentación directa de la resistencia interna medida de la celda 403 en uso. En realizaciones, el controlador 302 puede proporcionar una estimación de la resistencia interna de la celda en uso, basándose en la estimación del estado interno de la celda. Comparando esto con la medición de la resistencia interna obtenida utilizando el circuito 305 de detección de resistencia interna de celda, puede ajustarse el modelo del controlador del estado interno de la celda utilizando retroalimentación positiva.
- Según aspectos de la invención, como se muestra en la Figura 5, el controlador 302 implementa un aparato (es decir, el modelo SOC 531 en esta realización) para modelizar el estado de carga y el estado de salud de una celda (p. ej., una celda de LiS). Específicamente, el controlador 302 comprende el procesador 521 (que puede estar formado por uno o más procesadores) para llevar a cabo instrucciones legibles por ordenador y RAM 522.
- La memoria 301 almacena lógica 511 de programa que, cuando se ejecuta mediante el controlador 302 (específicamente, el procesador 521) hace que el controlador 302 implemente el aparato para modelizar y estimar el SOC/SOH de la celda según aspectos de la invención.
- Específicamente, el procesador 521 representa en la RAM 522 un modelo SOC 531 para modelizar el estado de carga y el estado de salud de la celda 403, modelizando su comportamiento de funcionamiento en su intervalo de funcionamiento.
- Esto se consigue con el modelo SOC 531, que incluye un módulo 532 de modelo de celda operable para predecir las características eléctricas de la celda en uso basándose en un modelo [como una red de circuito equivalente (ECN) o en un modelo de celda basado en física] representativo del estado interno de la celda que correlaciona una tensión de terminal de la celda con una condición de funcionamiento de la celda para todos los estados de carga, SOC. El

modelo de celda se parametriza, en el ejemplo de un modelo de ECN, mediante las propiedades de los elementos eléctricos constituyentes del modelo de red de circuito equivalente. Los valores de parámetro para el ECN se proporcionan al módulo 532 de modelo de celda desde un recurso 512 de valor de parámetro almacenado en la memoria 301 configurado para ser utilizable para proporcionar al módulo modelo de celda valores para los parámetros del modelo de celda ECN para el comportamiento modelizado de la celda en condiciones de funcionamiento determinadas. Por lo tanto, para un conjunto de condiciones de funcionamiento determinadas, y un SOC, pueden obtenerse los valores de parámetro para el ECN. Para generar los valores de parámetro para crear el modelo de celda para la celda 403, los valores de parámetro para el modelo de celda se obtienen de forma empírica o semiempírica basándose en ensayos de celdas estándar. Los valores de parámetro para el modelo de celda dependen del estado modelizado de carga de la celda. El recurso 512 de valor de parámetro es opcionalmente una tabla de consulta.

El modelo 531 de SOC también incluye un módulo de efecto memoria operable para modelizar la capacidad utilizable de la celda en uso basándose en un modelo de memoria representativo de la variación en la cantidad de especies reactivas activas en la celda que correlaciona la proporción de la capacidad nominal de la celda, Q_t , que es la capacidad utilizable, $Q_{utilizable}$, en uso basándose en un historial 513 de funcionamiento de la celda almacenado en la memoria 301. El modelo de memoria rastrea una cantidad de reactivo activo en la celda y/o una cantidad de reactivo temporalmente inactivo en la celda (representativa de la variación temporal de la capacidad debido al uso y la carga dinámicos de la celda) y, opcionalmente, una cantidad de reactivo permanentemente inactivo en la celda (representativa de la pérdida permanente de capacidad de la celda). El modelo de memoria comprende un conjunto de reglas que relacionan las distintas manifestaciones de las especies reactivas de la celda, las cantidades de las especies reactivas en esas distintas manifestaciones, las reacciones en las que las distintas manifestaciones de especies reactivas participan durante la carga y la descarga, y sus velocidades de reacción. Las velocidades de reacción modelizadas se parametrizan mediante uno o más de: las condiciones de funcionamiento de la celda; las cantidades modelizadas de las distintas manifestaciones de especies reactivas; el estado interno de la celda; las características eléctricas de la celda en uso. Los valores parametrizados para las velocidades de reacción modelizadas se obtienen mediante predicciones teóricas para la celda, o se ajustan u obtienen de forma empírica o semiempírica basándose en ensayos de celdas estándar.

Para dar cuenta del efecto memoria sobre la variación de la capacidad de la celda en uso, el modelo SOC 531 está configurado para ajustar el módulo 532 de modelo de celda en uso basándose en un historial de funcionamiento de la celda para compensar la predicción de la capacidad utilizable de la celda mediante el módulo de efecto memoria. Este ajuste puede ser realizado por el módulo 532 de modelo de celda y/o por el módulo 533 de efecto memoria.

Como tal, el modelo SOC 531, una vez creado, puede utilizarse para modelizar el estado interno y el comportamiento de funcionamiento de la celda en su intervalo de funcionamiento, incluso teniendo en cuenta el efecto memoria.

Sin embargo, en uso, el modelo SOC 531 puede utilizarse para estimar el SOC de la celda de la siguiente forma.

La lógica 511 de programa también hace que el procesador 521 represente en la RAM 522 un estimador 534 de estado de celda configurado para operar el módulo 532 de modelo de celda y el módulo 533 de efecto memoria basándose en las mediciones de las condiciones de funcionamiento de la celda recibidas en uso mediante el módulo 400 de control de condición de funcionamiento de celda para estimar un estado interno de la celda en uso. Una vez que el estimador 534 de estado de celda ha estimado un estado interno de la celda 403 utilizando el modelo SOC 531, un módulo 535 de estimación SOC, que puede ser, o no, un subcomponente del módulo 534 de estimación de estado de celda, está configurado para operar el módulo 532 de modelo de celda basándose en el estado interno estimado de la celda para estimar un estado de carga de la celda. Esto se consigue utilizando los parámetros estimados para el modelo de ECN para determinar el SOC, con referencia al recurso 512 de valor de parámetro.

Aunque el ejemplo anterior indica una implementación controlada por software de componentes de la invención mediante un procesador 521 de propósito más general, tal como un núcleo de CPU basado en lógica de programa almacenada en una memoria 301, en realizaciones alternativas, determinados componentes de la invención pueden estar parcialmente integrados como sistemas electrónicos preconfigurados o como controladores y circuitos integrados realizados como dispositivos de lógica programable, utilizando, por ejemplo, circuitos integrados específicos de aplicación (ASIC) o matrices de puertas programables en campo (FPGA), que pueden configurarse parcialmente mediante software o firmware integrado.

Las implementaciones específicas del aparato 300 para crear el modelo SOC 531 y el estimador 534 de estado de celda para modelizar y estimar el SOC de una celda se explicarán con más detalle a continuación. En sus diversas implementaciones, la presente invención proporciona aparatos y métodos para la determinación precisa y exacta del estado de carga y el estado de salud de las baterías, módulos o celdas de litio azufre. El aparato 300 se utiliza, en las realizaciones, como parte de un sistema de gestión de batería que comprende varias celdas o un controlador de sistema de energía para acoplar a varias celdas.

Generar el módulo de modelo de celda - ejemplo circuito equivalente

Primero se genera un modelo de circuito equivalente para la celda que correlaciona la tensión de terminal, V , en función de la corriente y la temperatura para cada SOC de la celda (es decir, del 100 % al 0 %). Esto se consigue utilizando un equipo de ensayo de baterías estándar para generar datos de ensayo a partir de celdas estándar del mismo tipo que posteriormente se analizan, o mediante predicción utilizando un modelo físico de alta fidelidad de la celda de LiS. La salida se utiliza para parametrizar el modelo de circuito equivalente, siendo los valores de parámetro dependientes del SOC. Los valores de parámetro y el modelo están integrados en un sistema de gestión de batería o un controlador de sistema de energía que comprende varias celdas.

Cuando se realizan ensayos experimentales, es para observar el comportamiento de la celda en distintas condiciones de funcionamiento, tales como la velocidad de carga o descarga (es decir, la relación de la corriente de descarga/carga en comparación con la corriente de descarga/carga que suministraría la capacidad nominal (en un intervalo de tiempo determinado) y la temperatura. Cada dato de ensayo incluye tiempo, corriente impuesta, tensión de terminal de la batería y temperatura. Como se muestra en la Figura 6b, que muestra la carga de corriente aplicada en la celda frente al tiempo, en un método de ensayo típico, se aplican a la celda pulsos de corriente de descarga consecutivos con amplitud constante y se mide la tensión de terminal de la celda. Como puede observarse, en el ensayo ilustrativo, se aplicaron 86 pulsos de descarga de corriente consecutivos con una velocidad de descarga de 1 C, cada uno seguido de 600 segundos de reposo.

Como puede observarse en la Figura 6a, que muestra la tensión de terminal de la celda de LiS con respecto al tiempo, la celda de prueba comienza con carga completa 2,8-2,1 V y continúa hasta que la tensión de terminal de la celda cae por debajo de una tensión de corte predefinida entre 0,5 y 2,1 V. La velocidad de muestreo puede variar entre 0,1 segundos y 12 horas.

En la recogida de datos de ensayo experimentales, a cada pulso de corriente le sigue un tiempo de relajación suficiente (de 1 segundo a 100 horas) para que la tensión de terminal de la batería vuelva a la tensión V_{OC} de circuito abierto y/o a un estado estable.

Para una red de circuito equivalente, se elige a continuación una estructura de modelo que proporcione flexibilidad adecuada para ajustarse a la idoneidad de adaptación de equilibrio de datos experimentales con complejidad computacional. En la Figura 7a se muestra un modelo simple ilustrativo para el comportamiento de una celda de LiS, en donde se produce la tensión V_t haciendo que la celda suministre su tensión V_{OCV} de circuito abierto en serie con una resistencia óhmica, R_o , y una resistencia difusa proporcionada por uno o más pares de RC con una resistencia, R_p , y una capacitancia, C_p . El equivalente de esto mostrado en la Figura 7b toma la tensión de circuito abierto como fuente de tensión, en serie con la resistencia óhmica, R_o , y unas resistencias difusas proporcionadas por los pares de RC, R_n , C_n .

El modelo de red de circuito equivalente de la celda de LiS se parametriza de este modo mediante las propiedades de los elementos eléctricos constituyentes del modelo de red de circuito equivalente, es decir, la tensión de circuito abierto y las resistencias óhmicas y difusas. La parametrización se hace utilizando, p. ej., el comportamiento observado en los datos de ensayo.

Un método ilustrativo de parametrización de modelo toma la tensión de circuito abierto, V_{OCV} , como una fuente de potencial cuyo valor está definido por el SOC, que está determinado por la corriente, la entrada de modelo definida. El número de pares de RC en la estructura de modelo puede aumentarse para mejorar la concordancia entre el modelo y los datos experimentales. La intención del modelo es predecir la caída de tensión total en el circuito en función del tiempo, dada una corriente de entrada particular a una temperatura especificada. Esto puede calcularse con una tensión de circuito abierto, R_n , y C_n . Debido a que la tensión de circuito abierto en una celda de litio azufre no es una OCV verdadera, que es igual a 2,15 V $\pm$ 0,1 V, para los propósitos del modelo, el potencial de la celda al final de cada fase de relajación, E_m , se toma como la OCV.

A continuación se hará referencia a las Figuras 8a y 8b, que muestran un detalle, respectivamente, de la carga de corriente con respecto al tiempo, y la tensión de terminal de la celda de LiS de ensayo con respecto al tiempo, para un pulso de corriente mostrado en la Figura 6. Como se muestra en la Figura 8b, la resistencia óhmica R_o en serie puede calcularse o parametrizarse directamente a partir de los datos experimentales midiendo la caída de tensión inmediata en la aplicación de un pulso de corriente, o el aumento de tensión inmediato en la liberación del pulso de corriente. Se asume que el cambio inmediato en la tensión es el resultado del componente de resistencia óhmica del modelo de circuito equivalente, y se utiliza para su cálculo.

Los valores restantes de R_n y C_n de los componentes de resistencia difusa que se asume que causan la resistencia retardada que lleva al cambio curvo de la tensión de celda que se muestra en la Figura 8b son desconocidos. El siguiente proceso de parametrización, que utiliza los datos en la curva de fase de relajación después de que ha terminado un pulso de corriente, se utiliza para ajustar el modelo de red de circuito equivalente a los datos experimentales de salida para su determinación.

Matemáticamente, la diferencia de potencial en la red de circuito equivalente es igual a la tensión de circuito abierto menos las caídas de potencial a través de la resistencia óhmica IR_0 y las resistencias difusas del par de RC (V_1 y V_2 en el caso de 2 pares de RC), según la siguiente relación:

$$V = E_m - IR_0 - V_1 - V_2$$

La caída de potencial a través de cada uno de los pares de RC se rige por la relación:

$$I = \frac{d}{dt}(C_n V_n) + \frac{V_n}{R_n}; \quad n = 1, 2$$

Por lo que, durante los pulsos, la tensión de la celda viene dada por:

$$V = E_m - IR_0 - \sum_n \left\{ IR_n \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{R_n C_n}\right) \right] + V_n(0) \exp\left(-\frac{t}{R_n C_n}\right) \right\}$$

En donde $V_n(0)$ es la tensión inicial a través del par de RC, que se asume que es cero al comienzo de cada pulso. Durante la relajación, la tensión viene dada por:

$$V = E_m - \sum_n V_n(0) \exp\left(-\frac{t}{R_n C_n}\right)$$

En donde $V_n(0) = IR_n$ es el potencial al final del pulso anterior, que puede calcularse suponiendo que los condensadores están completamente cargados.

El procedimiento de ajuste para los parámetros R_n , C_n desconocidos utiliza una técnica de mínimos cuadrados no lineales o una alternativa adecuada, minimizando la suma en todos los puntos de datos del cuadrado del error entre el modelo y el experimento:

$$S = \sum_i (V_{i,expt} - V_{i,model})^2$$

Donde i abarca todos los puntos de datos en la curva de descarga. El valor se minimiza utilizando el algoritmo reflexivo de región de confianza o una alternativa adecuada.

Después de la estimación de todos los parámetros para el modelo de ECN utilizando los datos de ensayo experimentales, se crean tablas de consulta para cada SOC para las resistencias y capacitancias de ramificación de RC, los datos se suavizan utilizando un ajuste de curva de mejor de ajuste, como se muestra en las Figuras 9a y 9b, que muestran, respectivamente, los valores parametrizados de R_1 y R_2 en función del SOC a 10 °C y una velocidad de descarga de corriente de 0,1 C. Las cruces indican los resultados de estimación de parámetro y la línea es la curva de mejor ajuste.

Las tablas de consulta pueden almacenarse como recurso 512 de valor de parámetro en un estimador SOC/SOH en funcionamiento según la invención, usándose para crear un modelo del comportamiento de celda de LiS de ensayo estándar, sin tener en cuenta ningún efecto de pérdida de memoria.

Los parámetros y ecuaciones ajustados para las curvas se generan, por ejemplo, según los siguientes polinomios ajustados:

$$R_1 = \sum_{i=0}^k a_i SOC^i$$

$$R_2 = \sum_{i=0}^m a_i SOC^i$$

$$C_1 = \sum_{i=0}^l a_i SOC^i$$

$$C_2 = \sum_{i=0}^p a_i SOC^i$$

5 Dependiendo de la forma de la curva que se está ajustando, pueden utilizarse dos o más polinomios para ajustar distintas partes de la curva. Esto es útil en el caso de que no sea práctico ajustar las curvas con solo un polinomio único, por lo que puede utilizarse una combinación de dos o más polinomios.

10 Donde las tablas de consulta retienen los parámetros de las ecuaciones respecto al SOC. Después de la parametrización, las curvas de descarga de corriente constante predichas y experimentales pueden representarse, como se muestra en la Figura 10 (que muestra las curvas de descarga de predicción ECN y experimentales para una velocidad de descarga de 0,1 C, y datos experimentales estándar para una curva de descarga para una velocidad de descarga de 0,2 C), para validar el modelo.

15 Para resolver las ecuaciones de modelo, se utiliza el recuento de culombios para determinar los valores de parámetro en una etapa de tiempo de solución particular; se utiliza interpolación para determinar cualquier valor intermedio necesario en las tablas de consulta. Las ecuaciones se resuelven para determinar la caída de potencial total en ese momento.

20 Generar el modelo de efecto memoria

Las tablas de consulta generadas mediante el modelo de red de circuito equivalente se modifican a continuación mediante un modelo del efecto memoria de litio azufre para ajustar Q_t basándose en el historial anterior de la celda y las condiciones ambientales probables durante un ciclo específico. Los eventos de carga/descarga anteriores y sus condiciones (temperatura y magnitud de corriente) afectan a la concentración de especies disueltas en el electrolito y, por lo tanto, pueden dar lugar a variaciones marcadas en la resistencia en serie instantánea de la celda, como puede observarse en la Figura 11, donde puede observarse la variación de Q_t , el experimento de prepulso de capacidad de celda es Ca 2,5 Ah y en el experimento de postpulso del primer ciclo, la capacidad se reduce a Ca. 2 Ah, pero en el ciclo posterior, la capacidad se recupera hasta Ca. 2,8 Ah. En detalle, la Figura 11a ilustra la variación de capacidad de una misma celda que se somete a ciclos dinámicos, como se muestra en la Figura 11b, que muestra la tensión de la celda con respecto al tiempo para los ciclos de prepulso, pulso y postpulso. El mismo ciclo de celda a la misma temperatura y corriente proporciona una capacidad de 2,5 Ah. A continuación se somete a una descarga y carga dinámicas simuladas. Los dos ciclos posteriores siguientes muestran una primera capacidad más baja de 2 Ah seguida de una mayor capacidad de 2,8 Ah, demostrando una variación de capacidad reversible bajo carga dinámica y que hay una respuesta compleja a la variación de corriente.

35 Esta variación en Q_t después del ciclo dinámico es una manifestación del efecto memoria.

Para capturar este efecto memoria y su impacto en el estado de estimación de carga, se utiliza un modelo adicional al modelo de circuito equivalente que proporciona el modelo de celda, pero en relación con el mismo, este es el modelo de memoria que se implementa en el módulo 533 de efecto memoria.

40 El modelo de memoria rastrea la cantidad de material de azufre presente en distintas manifestaciones en la celda: los reactivos y productos activos actuales, y las especies inactivas temporalmente, lo que permite controlar y compensar la variación temporal en la capacidad utilizable de la celda debido al efecto memoria cuando se predice el SOC.

45 El modelo también puede ampliarse para incluir la degradación debida a la pérdida de material activo, incluyendo una manifestación adicional, la del material de polisulfuro que se vuelve permanentemente inactivo para tener en cuenta el SOH, lo que permite controlar y compensar la reducción permanente de la capacidad utilizable de la celda debido a la pérdida irrecuperable del reactivo cuando se predice el SOC.

50 Por lo tanto, el modelo de memoria permite que el aparato y el método de estimación de SOC según la presente invención proporcionen el SOC basándose en cuántas especies activas ($Q_{utilizable}$) están presentes y que aún puedan contribuir de forma útil a Q_t . El estado de salud se determina mediante $Q_{utilizable}/Q_{t=0}$, en donde $Q_{t=0}$ es la capacidad de inicio de la celda.

55 El modelo de memoria rastrea efectivamente el estado de carga de la batería controlando la cantidad de azufre en estas distintas manifestaciones a lo largo de la vida útil de la celda para cualquier carga de corriente determinada. Esto es sinérgico con un modelo de circuito equivalente, o cualquier tipo de modelo que capture la dinámica de precipitación/disolución, reacciones redox y difusión a través de electrolito.

60

Para generar y operar el modelo de LiS para una celda determinada, para comenzar, el caso de corriente suficientemente baja aplicada en la celda de LiS puede tomarse como un rendimiento de carga/descarga de referencia, incluso si no es representativo del uso de la celda. En este caso, el modelo de memoria indica la forma en que se utiliza esta información de referencia para predecir/controlar el estado de carga de la celda bajo cualquier carga de corriente realista.

En un conjunto de reglas (ecuaciones) para carga y/o descarga se proyecta un conjunto de especies de azufre junto con las reacciones en las que participan. Las reacciones pueden ser tanto electroquímicas como químicas. La tensión de la celda se calcula como la tensión de equilibrio de todas las reacciones electroquímicas que tienen lugar de forma concomitante como ejemplo, a través de ecuaciones de Nernst para cada reacción permitida. Las velocidades a las que el material de azufre se convierte de una manifestación a otras vienen dadas por la velocidad de las distintas reacciones, aunque también por la cantidad de corriente que pasa, por la temperatura y por la cantidad de reactivo con respecto a la cantidad de producto. Las velocidades de reacción se predicen, ajustan u obtienen experimentalmente. Matemáticamente, este efecto puede describirse resolviendo la ecuación de Butler-Volmer o similar para obtener la contribución de cada especie a la corriente iónica total dentro de la celda. Como resultado de ello, la cantidad instantánea de material en cada manifestación depende del historial de la celda, y hace que la tensión de la celda y la resistencia en serie dependan del mismo.

En una versión simplificada del modelo de memoria, el material activo aparece en tres posibles manifestaciones: polisulfuros de orden alto, orden medio y orden bajo. La reacción de orden alto a medio domina las tensiones de funcionamiento más altas, dando lugar a la meseta de orden alto, mientras que la reacción de orden medio a bajo determina la meseta de orden bajo. Durante la descarga, si los polisulfuros de orden alto siguen estando presentes cuando la celda está en una tensión de meseta baja, estos no reaccionan (o se asume que no reaccionan), volviéndose por lo tanto temporalmente inactivos.

La resistencia en serie para una descarga pulsada de corriente baja se considera proporcional a la cantidad de polisulfuro de orden medio disuelto en electrolito. En el caso de este modelo de memoria simple, solo hay tres manifestaciones de azufre. Como resultado de ello, en la meseta baja, la proporción de material activo, que es un polisulfuro de orden medio, dicta la capacidad restante de la celda, mientras que en la meseta alta serían los polisulfuros de orden alto y medio.

En vista de este modelo de memoria simplificado, se describirá a continuación un posible mecanismo para ajustar el funcionamiento del modelo de celda en la recuperación de valores de parámetro del recurso 512 de valor de parámetro (es decir, las tablas de consulta) para compensar el modelo de celda para la representación de especies activas temporalmente inactivas modelizadas mediante el modelo de memoria.

Como se ha descrito anteriormente, la tensión de la celda se obtiene en el modelo de ECN como la fuente de tensión (E_m , tensión de circuito abierto) menos la caída de tensión a través de los componentes de RC en el circuito. Por ejemplo:

$$V_{cell} = E_m - IR_0 - \sum_1^n \frac{Q_{C,n}}{C_n}, \text{ donde } \frac{dQ_{C,n}}{dt} = I(t) - \frac{Q_{C,n}}{R_n C_n}$$

Como resultado de este enfoque, bajo una carga de corriente, la tensión de celda V_{cell} alcanza valores correspondientes a la región de meseta baja a pesar de que E_m corresponde a una tensión de meseta alta. La diferencia entre V_{cell} y E_m aumenta con la carga de corriente. En cuanto V_{cell} alcanza un límite predefinido, V_b (la tensión de límite entre las mesetas alta y baja), el polisulfuro de orden alto sin reaccionar se almacena como inactivo o durmiente, y el polisulfuro de orden medio empieza a reaccionar a polisulfuro de orden bajo, según la reacción dominante en la meseta baja.

La compensación de esto se logra por la forma en que se lee en uso la tabla de consulta del modelo de circuito equivalente para R_0 . Si, en uso, la tensión de la celda se vuelve menor que la tensión de límite entre las mesetas alta y baja, es decir, $V_{cell} \leq V_b$, se encuentra la posición en la representación R_0 , que corresponde al mismo valor R_0 (misma cantidad de polisulfuro de orden medio disuelto) en la meseta de orden bajo, como indica la flecha punteada en la Figura 12a. En la Figura 12b se muestra el efecto de este ajuste en la capacidad modelizada cuando se compensa basándose en el modelo de memoria, que representa las curvas de descarga modelizadas para el ECN ajustado mediante el modelo de memoria. En detalle, la Figura 12a muestra la tabla de lectura para R_0 según lo dictado por un modelo de memoria simple para una velocidad de descarga de 0,1 C y 0,5 C. Para la curva de descarga de 0,1 C, se utiliza la tabla de consulta de referencia (ya que corresponde a la corriente suficientemente baja). Sin embargo, puede observarse que a 0,5 C, donde la tensión de la celda cae por debajo de la tensión límite entre las mesetas alta y baja, se requiere el mecanismo de uso de la tabla de consulta para tener en cuenta el efecto de la descarga a una corriente más alta, como indica la flecha punteada (es decir, la lectura del valor R_0 del gráfico salta al valor R_0 correspondiente en la pendiente descendiente del gráfico R_0). Como puede observarse en la Figura 12b, como resultado, a 0,5 C hay aproximadamente 1,3 Ah de pérdida de capacidad temporal en comparación con la descarga a 0,1 C.

El valor del salto en el eje de capacidad indicado por la flecha punteada se toma como la capacidad perdida temporalmente a través de la inactivación de polisulfuros de orden alto.

Como se muestra en la Figura 14, que muestra los gráficos R_O comparativos a partir de ajustar la lectura de los valores R_O a partir del modelo de celda ECN para 0,1 C para distintas velocidades de descarga (0,5 C y 1 C), cuanto mayor es la corriente, más capacidad se pierde temporalmente.

El modelo de memoria simplificado se parametriza ajustando V_b , el límite entre las mesetas alta y baja, que puede estimarse a partir de una descarga de corriente constante de corriente baja. Como se muestra en la Figura 13, este modelo de memoria simplificado puede utilizarse para ajustar el modelo de celda para predecir la variación de Q_t con la corriente.

En otra variación más compleja del modelo de memoria, se añaden al modelo las reacciones mostradas en la Tabla 1 que tienen lugar independientemente de la presencia de corriente electrónica, junto con un conjunto necesario y suficiente de estados adicionales que representan material activo e inactivo en distintas etapas de reducción en la serie de polisulfuro. El número de especies incluidas en el modelo se selecciona para que sea el número mínimo para describir adecuadamente el rendimiento de una celda de litio azufre, pero en general incluye reacciones redox,

Meseta alta (Ca. $4e^-$)	Meseta baja ($12-n e^-$)	Capacidad inaccesible ($n e^-$)
Primer ciclo, disolución y reducción de 2 etapas $S_8(S) + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow Li_2S_8(Soln.)$	Equilibrio químico $Li_2S_6 \leftrightarrow 2LiS_3 \cdot$ (radical)	Concentración en equilibrio de productos intermedios sin reaccionar $Li_2S_n(Soln.) + Li_2S(S)$
Disociación reductora $Li_2S_8 + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow Li_2S_6 + Li_2S_2$ (o) $Li_2S_8 + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow 2Li_2S_4$	Reacción electroquímica de meseta baja dominante $LiS_3 \cdot + e^- + Li^+ \rightarrow Li_2S_3$	Pérdida de capacidad irreversible Oxidación de polisulfuro Reacciones de sal/disolvente de litio Formación y nueva formación de SEI Pérdida área específica activa Precipitación aislada eléctricamente Y muchas otras reacciones
	Asociación y precipitación $Li_2S_3 + Li_2S_4 \rightarrow Li_2S_6 + Li_2S(S)$ Y muchas otras reacciones	

Tabla 1. Mecanismos de reacción representativos de LiS añadidos al modelo de memoria

interconversiones químicas tales como asociación y disociación de moléculas, iones y radicales y cualquier combinación de los mismos en equilibrio.

Se construye un conjunto de ecuaciones según el procedimiento anterior. La parametrización de este modelo requiere parámetros electroquímicos para las reacciones y especies consideradas, tales como los disponibles en Assary y col., J Phys. Chem C **118** (2014), si no, los parámetros pueden predecirse o ajustarse a datos experimentales.

Parametrización mediante minimización de errores de predicción (PEM)

Un método alternativo de generación y parametrización de una celda y modelo de memoria que sea computacionalmente menos caro que los métodos descritos anteriormente y que, por lo tanto, puede utilizarse, p. ej., para identificar parámetros de modelo en tiempo real dentro de aplicaciones (así como para identificar parámetros en datos de ensayo experimentales para la generación de modelos de celda), es la minimización de errores de predicción.

Para identificar los valores de parámetro para un modelo de celda, los parámetros del modelo de celda (para el recurso 512 de valor de parámetro) se identifican a partir de entradas suministradas desde la aplicación (es decir, medios 400 de medición de condición de funcionamiento de celda), por ejemplo, mediante minimización de errores de predicción (PEM) (o una alternativa adecuada).

El procedimiento de identificación mediante PEM contiene tres partes principales: 1) Selección de la estructura del modelo; 2) Ajuste de parámetros al modelo; y 3) Minimización de errores de identificación. Estas partes se describirán a continuación.

1) Selección de la estructura del modelo

Primero, se selecciona un circuito equivalente utilizando una combinación de condensadores y resistores en serie y/o en paralelo. La Figura 15 muestra una ilustración de la forma general del modelo de circuito equivalente para baterías de litio azufre. En este caso, puede observarse que el modelo general incluye una tensión 1501 de circuito abierto adecuada como fuente de tensión suministrada a partir de datos de ensayo experimentales o simulados a partir de un modelo físico

de alta fidelidad de la celda de Li-S que tiene en cuenta los efectos de envejecimiento, como se se ha descrito anteriormente, y los efectos de migración. La tensión de circuito abierto puede modificarse adicionalmente mediante circuitos de resistores y condensadores equivalentes adicionales en serie y/o en paralelo para incluir efectos 1502 de memoria y autodescarga 1503 específicos para baterías de Li-S. Un circuito RC en serie ajusta entonces la fuente de

5 tensión para la tendencia general de carga y descarga en función de la carga I de corriente, y la temperatura, T . La estructura del modelo debe seleccionarse para equilibrar la precisión y la complejidad del cálculo. A continuación, el modelo produce una predicción del SOC, el SOH, la resistencia interna, R , de la celda, y la tensión de terminal, V_t . La Figura 7 representa el ejemplo más básico.

10 2) Ajuste de parámetros al modelo

Se eligen criterios de idoneidad para ajustar los parámetros del modelo (es decir, la fuente de tensión, los valores de componente de resistencia óhmica y resistencia difusa). Un enfoque ilustrativo es el procedimiento de identificación. Los parámetros de modelo de celda se determinan de modo que se obtenga la menor diferencia entre la tensión de

15 terminal medida (a partir de datos experimentales o de aplicación) y la salida de modelo de celda. El vector (θ) de parámetro de modelo se determina de modo que se minimiza el error (ϵ) de predicción, definido como sigue.

$$\epsilon(t_k, \theta) = y(t_k) - \hat{y}(t_k | t_{k-1}; \theta)$$

20 en donde $y(t_k)$ es la salida de la celda en un instante k y $\hat{y}(t_k | t_{k-1}; \theta)$ es el valor previsto de la salida en el instante k utilizando los parámetros θ . El error de predicción depende del vector de parámetro, de modo que debe aplicarse un procedimiento de minimización iterativo. Por consiguiente, una función de ajuste escalar se minimiza de la siguiente forma:

$$E_N(\theta) = \det \left(\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \epsilon(t_k, \theta) \epsilon^T(t_k, \theta) \right)$$

25

3) Minimización de errores de identificación

Se selecciona un algoritmo de minimización de errores de identificación, un enfoque ilustrativo es aquel donde el error promedio de la estimación de tensión de terminal de una celda se calcula utilizando el criterio de raíz del error

30 cuadrático medio (RMSE), definido a continuación.

$$RMSE = \left(\sum_{i=1}^N \frac{(V_{t,i} - \hat{V}_{t,i})^2}{N} \right)^{\frac{1}{2}}$$

35 donde V_t es la tensión de terminal de celda medida, $\hat{V}_t$ es la salida de modelo de celda y N es la duración de V_t en segundos. La Figura 16d muestra valores de RMSE a distintos niveles de carga, junto con los valores de parámetro de modelo de ECN identificados de R_O , R_P y C_P en las Figuras 16a, 16b y 16c, respectivamente.

40 Métodos de estimación de estado de carga en tiempo real, utilizando filtros de tipo Kalman

Con referencia a la Figura 17, se ilustra un método ilustrativo 1700 de estimación del estado de carga según una realización de la invención.

En primer lugar, en la etapa 1701, la corriente, la tensión y la temperatura se miden en uso utilizando medios 400 de medición de condición de funcionamiento de celda durante una carga dinámica y, en la etapa 1702, se almacenan en memoria, en donde se utilizan para actualizar un vector de estado que refleja el historial de funcionamiento de la celda en la memoria 513. Las condiciones de funcionamiento medidas en la etapa 1701 se introducen entonces en el modelo de circuito equivalente integrado en la etapa 1703 junto con el historial acumulativo de condiciones de ciclo anteriores (por ejemplo, tasa de carga-descarga y temperatura) almacenadas

50 en tablas o como un vector de estado en el historial 513 de funcionamiento. Los parámetros de modelo se predicen entonces en la etapa 1703 (utilizando el módulo 532 de modelo de celda), por ejemplo, mediante un método PEM.

A continuación, basándose en tablas de consulta derivadas o previstas experimentalmente de un modelo de funcionamiento de una celda de litio azufre en la etapa 1704, se estima el estado de salud (utilizando el módulo 533 de efecto memoria) junto con parámetros medibles del sistema, tales como tensión, temperatura y resistencia que se producen en la etapa 1705. En la etapa 1706, estas salidas estimadas pueden utilizarse en un bucle de retroalimentación comparando los datos estimados con los datos medidos reales para aumentar la precisión en la etapa 1707 de estimación de parámetros en tiempo real.

55

A diferencia de los sistemas similares para tipos de batería comunes para litio azufre, el modelo de circuito equivalente tiene en cuenta adicionalmente el efecto memoria único en las celdas de litio azufre que varía la capacidad máxima, Q_c , en carga o descarga dependiendo de la temperatura y de los efectos acumulativos de las velocidades de carga y descarga.

El modelo consciente de memoria se despliega en el software o firmware de una aplicación, de forma que la estimación del estado de carga y el estado de salud no se basa en una calibración amplia de celdas estándar o en volúmenes altos amplios de datos de ensayo.

De hecho, según otra realización de esta invención, se genera a partir de datos experimentales un modelo específico para las características únicas de la química litio azufre que incluye los efectos de memoria bajo carga dinámica. Se implementa un modelo de circuito equivalente (o cualquier modelo alternativo, como cualquier modelo de celda basado en física, de forma semiempírica o totalmente empírica) como parte de un sistema integrado en tiempo real dentro de la aplicación, sea como software o firmware. Los parámetros de modelo de red de circuito equivalente actuales se identifican continuamente en tiempo real utilizando el mismo enfoque para la identificación de parámetros y filtrado de tipo Kalman, como un filtro de Kalman extendido, filtro de Kalman unscented, filtro de partículas, estimador de estado Luenberger (observador) o cualquier otra variante de observador de estado o estimador de estado para obtener el estimador 534 de estado de celda. Las velocidades de actualización de algoritmo y la precisión numérica se comparan con respecto al coste del procesador según lo dicten las necesidades de la aplicación.

En la Figura 18 se ilustra un ejemplo de tal implementación utilizando un filtro de tipo Kalman como estimador de estado, que muestra un esquema de una estimación SOC/SOH en tiempo real utilizando un modelo de circuito equivalente de funcionamiento y filtrado Kalman. Aquí, en 1801, los valores medidos de la carga I de corriente, la temperatura T y la tensión V de terminal se reciben desde los medios 400 de medición de condición de funcionamiento de celda durante la carga dinámica. Como antes, en 1802, estos pasan a la memoria, en donde se utilizan para actualizar, p. ej., un vector de estado representativo de las condiciones de funcionamiento históricas de la celda, y luego, en 1803, al módulo 534 de estimación de estado de ECN. En la etapa de predicción del filtro de Kalman, este estimador 534 de estado se utiliza para predecir el estado interno de la celda en una etapa determinada en el futuro basándose en el estado actual, en el modelo SOC 531 y en las condiciones de funcionamiento actuales. Las mediciones en esa etapa futura recibidas desde los medios 400 de medición de condición de funcionamiento de celda se utilizan seguidamente en la etapa de corrección del filtro de Kalman. En primer lugar, el valor medido previsto se produce en 1804 mediante un modelo de observación de ECN que ajusta el estado de ECN previsto en 1803. Este se compara entonces con las condiciones de funcionamiento medidas reales en 1805 en un modelo de adaptación estadística para la ECN que, utilizando una ganancia de Kalman, determina un valor de adaptación estadística que se utiliza en el post-procesamiento en 1806 para corregir las predicciones del estado de celda actual del modelo de ECN basándose en el comportamiento de celda observado, y que en 1807 se retroalimenta posteriormente a la memoria para ajustar y mejorar el modelo de ECN de forma iterativa. La arquitectura del algoritmo puede implementarse de varias formas. En las Figuras 19-22 se muestran arquitecturas de despliegue ilustrativas.

La más simple, mostrada en la Figura 19, utiliza un filtro de tipo Kalman para estimar o identificar los parámetros de un modelo de red de circuito equivalente actuales; las estimaciones de parámetro se interpretan con respecto a tablas de consulta de parámetros generadas a partir de modelos de celda de litio azufre para estimar los estados actuales de salud (SoH) y carga (SOC).

En una forma más compleja mostrada en la Figura 20, puede utilizarse un filtro de Kalman no lineal para la estimación de estado no lineal del modelo de circuito equivalente y sus efectos de memoria asociados. Otras simplificaciones incluyen múltiples filtros de hipótesis que utilizan estimadores de estado relativamente sencillos y luego seleccionan el SOC o SoH más probable basándose en errores de predicción, como se muestra en la arquitectura en la Figura 21. También puede utilizarse una arquitectura que utiliza lógica difusa, como se muestra en la Figura 22, para la estimación de estado y entrenarse mediante el modelo de Li-S que incorpora una comprensión del efecto memoria.

En este caso no se requiere una base de datos y los parámetros del modelo se ajustan continuamente. Dadas entradas en tiempo real de, por ejemplo, tensión, corriente y temperatura de los medios 400 de medición de condición de funcionamiento de celda, el modelo de celda puede utilizarse para predecir la tensión de terminal de la celda.

La precisión del modelo predictivo se equilibra frente a un esfuerzo computacional para una identificación de modelo en línea. Para la predicción en línea, el modelo debe actualizarse a intervalos regulares para un horizonte de predicción deseado. Cuanto menor sea el horizonte de predicción mayor será la precisión. Si no hay retardo de actualización, entonces la RMSE sería igual al modelo de identificación anterior. La Figura 23 muestra los resultados de predicción para diversos horizontes de predicción, con incrementos de 0,5 a 2 % de SOC utilizando un circuito equivalente simplificado. En el ejemplo, aumentar el horizonte de predicción de 1 % a 2 % de SOC reduce el esfuerzo computacional en un 50 %, mientras que la RMSE promedio aumenta de 13 a 24 mV. El horizonte de predicción se

selecciona basándose en el SOC, de forma que la velocidad de actualización es proporcional a la tasa de demanda de energía en un vehículo.

Según una realización de esta invención, se almacenan tablas o algoritmos de consulta específicos de litio azufre en el sistema de gestión de batería o el controlador del sistema de energía, ya sea de como parte integrante en el sistema de batería o dentro del sistema de aplicación como software o firmware. Las tablas de consulta se rellenan utilizando un modelo de software específico para las características únicas de la química litio azufre, incluyendo efectos de memoria bajo carga dinámica, parametrizados a partir de datos experimentales. El uso de un modelo se refiere a un modelo de circuito equivalente (o cualquier modelo alternativo, como cualquier modelo de celda basado en física, semiempírico o completamente empírico). Estas tablas de consulta correlacionan la resistencia y la tensión de la celda a diversas temperaturas y corrientes con respecto a Q_t (100 % SOC o 100 % SOD) que se determina cuando la tensión de terminal alcanza una tensión de corte predeterminada. Se determina Q_t en el estado '100 % SOC/SOD' a partir del material activo disponible previsto presente en la celda derivado de un historial acumulativo almacenado de las celdas, módulos o velocidades de carga/descarga anteriores de la batería, profundidades de carga/descarga y perfil de temperatura para predecir con precisión la capacidad máxima de carga o descarga para el ciclo de carga o descarga de corriente. Se proporciona retroalimentación mediante la medición de la corriente tensión y resistencia calculada utilizando los resistores de equilibrado de celda. La impedancia de celda se mide con la conmutación de un resistor de equilibrado. Se aplican pulsos de corriente consecutivos en la celda activando y desactivando un resistor de equilibrado de celda y se mide la tensión de terminal de la celda. El ensayo puede realizarse en cualquier estado de carga cuando la aplicación está inactiva. La velocidad de muestreo puede variar entre 0,1 segundos y 60 minutos. Cada pulso de corriente es seguido por un tiempo de relajación suficiente (de 1 segundo a 60 segundos) para que la tensión de terminal de la batería vuelva a la tensión V_{OC} de circuito abierto y/o a un estado estable. De esta forma, la estimación de estado no requiere una calibración exhaustiva y puede actualizarse en tiempo real basándose en datos obtenidos durante una aplicación bajo cargas dinámicas.

Según otra realización de esta invención, este modelo se despliega en un sistema de gestión de batería en tiempo real o en un controlador de sistema de energía. Una forma típica de este modelo podría ser una tabla de consulta que proporciona parámetros de modelo basándose en un número de entradas que incluyen SOC, amplitud de corriente, temperatura y que requieren grandes volúmenes de datos de ensayo para todas las condiciones.

Este enfoque de la predicción de tensión de terminal para la estimación de SOH generalmente es aplicable a múltiples tipos de celdas, dada la tendencia similar en las características de descarga/carga. Este enfoque puede utilizarse para cualquier química y diseño de celda. También es un método para acoplar predicciones de alta fidelidad a partir de modelos físicos que incluyen todas las características complejas de una celda de litio azufre, a modelos integrados más simples cuyos parámetros pueden identificarse en tiempo real dentro del sistema de gestión de batería o controlador de sistema de energía de una aplicación debido al esfuerzo computacional reducido requerido. Pueden desarrollarse modelos predictivos de alta fidelidad a partir de los primeros principios de teoría física fundamental para describir el rendimiento de una celda de litio azufre expuesta a estímulos externos. Estos modelos predicen los efectos de la química, los materiales, la configuración de la celda, el diseño de la celda y las condiciones de funcionamiento. Los resultados de los modelos físicos de alta fidelidad de una celda de litio azufre tienen en cuenta características tales como mecanismos de migración y mecanismos de degradación, para mejorar la estimación de SOH. De esta forma, es posible utilizar modelos de alta fidelidad para parametrizar modelos integrados más simples para un intervalo de condiciones experimentales junto con la corriente aplicada y la temperatura para predecir el estado de salud, resistencia, tensión y temperatura resultante. El modelo integrado se utiliza para predecir estados internos que no pueden medirse directamente o estados virtuales (tales como SOH y SOC) dado el historial de funcionamiento de la celda (por ejemplo, perfil de corriente y temperatura) en tiempo real o ex situ.

Como puede observarse de lo anteriormente expuesto, según la presente invención, incluyendo el efecto memoria provocado por la disolución de especies intermedias en el electrolito en un modelo de circuito equivalente integrado de dispositivo (u otros tipos de modelo, tales como modelos semiempíricos basados en física o inspirados en física, incluidos modelos de celda totalmente empíricos) junto con los efectos de autodescarga, migración y otros mecanismos de envejecimiento específicos para baterías de litio azufre y detección de corriente, temperatura, resistencia interna para suministro de retroalimentación, el SOH del sistema puede detectarse en tiempo real y en condiciones de ciclo dinámico. Esta solución de software/firmware puede aplicarse sin añadir dispositivos independientes adicionales a sistemas de gestión de batería para la estimación de estado.

Como se apreciará a continuación, la provisión del aparato y método anteriores para estimar de forma fiable el estado de carga y el estado de salud de las celdas, tales como celdas de LiS, que padecen efecto memoria, en un sistema de gestión de batería o controlador de sistema de energía de un vehículo eléctrico (EV) alimentado al menos en parte por dichas celdas, permite obtener una estimación de autonomía y planificación de ruta mejoradas en relación con el uso del vehículo eléctrico. Esto se ilustra en la Figura 23, a la que se hará referencia a continuación.

En una realización ilustrativa, un método 2300 para estimar la autonomía y planificar una ruta de un vehículo eléctrico incluye, por lo tanto, en la etapa 2301, llevar a cabo un método como se ha descrito anteriormente para estimar un estado de carga y una capacidad restante de las celdas en uso.

- 5 Después, en la etapa 2302, el método incluye además estimar la autonomía del vehículo eléctrico basándose en la estimación del estado de carga y en la capacidad restante de las celdas en uso.

- 10 A continuación, en la etapa 2303, el método comprende además planificar una ruta hacia un destino deseado basándose en, al menos en parte, una autonomía estimada del vehículo eléctrico producida por el módulo de estimación de autonomía basándose en las condiciones de funcionamiento previstas de las celdas al seguir esa ruta. Esto puede hacerse utilizando algoritmos de planificación de ruta adaptados para, en 2304, optimizar una ruta hacia un destino entre una pluralidad de rutas previstas mediante el módulo de planificación de rutas basándose en la autonomía estimada del vehículo a lo largo de esas rutas y, opcionalmente, en otra información, tal como puntos de recarga o de intercambio de baterías a lo largo de esas rutas. Además, debido a que la estimación de la capacidad restante puede basarse en las condiciones de funcionamiento previstas de las celdas en uso en el vehículo, por ejemplo, por una ruta prevista determinada, para un estilo de conducción determinado del conductor en esa ruta, para las condiciones ambientales determinadas en esa ruta, etc., el algoritmo de estimación de autonomía y planificación de rutas puede resolver, p. ej., de forma iterativa, basándose en estos factores, recomendar la ruta óptima a seguir por el conductor para llegar a un destino determinado. De forma típica, la selección de ruta se optimizará basándose en la capacidad de conservación necesaria para completar un viaje determinado, aunque, de forma alternativa, puede darse mayor importancia a optimizar la velocidad de finalización de un viaje, o a otros criterios.

- 25 Aunque esta invención se ha descrito en relación con lo que se considera son las realizaciones más prácticas y preferidas, debe entenderse que esta invención no se limita a la realización y a los dibujos descritos, sino que, por el contrario, pretende cubrir diversas modificaciones y variaciones dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas. Pueden utilizarse diversos tipos de sistemas de circuitos y dispositivos para ejecutar el sistema de medición como se describe según esta invención. Se entenderá que esto es ilustrativo y que los expertos en la técnica pueden realizar diversas modificaciones sin apartarse del ámbito de esta invención. Esta invención está limitada únicamente por las reivindicaciones que siguen.

REIVINDICACIONES

1. Aparato configurado para modelizar un estado de carga, SOC, de una celda electroquímica secundaria que tiene una química litio azufre en la que puede perderse capacidad debido a especies reactivas activas que se vuelven temporalmente inactivas en uso, que comprende:
 - un módulo (532) de modelo de celda operable para predecir las características eléctricas de la celda de litio azufre en uso basándose en un modelo representativo del estado interno de la celda que correlaciona una tensión de terminal de la celda con una condición de funcionamiento de la celda para todos los estados de carga, SOC;
 - un módulo (533) de efecto memoria operable para modelizar la capacidad utilizable de la celda de litio azufre en uso basándose en un modelo de memoria representativo de la variación en la cantidad de especies reactivas activas en la celda debido a la variación en una cantidad de las especies reactivas activas que se vuelven temporalmente inactivas en uso, en donde el modelo de memoria predice la proporción de la capacidad nominal de la celda, Q_t , que es la capacidad utilizable, Q_{usable} , en uso basándose en un historial de funcionamiento de la celda, teniendo en cuenta de este modo el módulo (533) de efecto memoria la variación reversible en la capacidad utilizable de la celda debido a especies reactivas activas que se vuelven temporalmente inactivas en uso;
 - en donde el aparato está configurado de modo que el módulo (532) de modelo de celda y/o el módulo de efecto memoria ajusta el módulo de modelo de celda en uso basándose en un historial de funcionamiento de la celda de litio azufre para compensar la predicción de la capacidad utilizable de la celda mediante el módulo (533) de efecto memoria.
2. Aparato según la reivindicación 1, en donde la condición de funcionamiento de la celda incluye uno o más de: una tensión de circuito considerado abierto de la celda; una carga de corriente en la celda; una temperatura de la celda; una resistencia interna de la celda.
3. Aparato según la reivindicación 1 o 2, en donde el modelo representativo del estado interno de la celda es un modelo de red de circuito equivalente que comprende varios elementos eléctricos modelizados, parametrizándose el modelo de red de circuito equivalente mediante las propiedades de los elementos eléctricos constituyentes del modelo de red de circuito equivalente.
4. Aparato según la reivindicación 3, en donde la red de circuito equivalente modeliza el comportamiento de la celda tomando una tensión de circuito considerado abierto de la celda como la fuente de tensión, y seleccionando las propiedades parametrizadas de las resistencias óhmica y difusa para disminuir la tensión en el circuito hasta la tensión de terminal de la celda bajo una carga de corriente y una temperatura determinadas, en un estado de carga determinado.
5. Aparato según la reivindicación 1 o 2, en donde el modelo representativo del estado interno de la celda es un modelo de celda basado en física parametrizado.
6. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, que comprende además un recurso (512) de valor de parámetro configurado para ser utilizable para proporcionar al módulo de modelo de celda valores para los parámetros del modelo de celda para el comportamiento modelizado de la celda en las condiciones de funcionamiento determinadas.
7. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el modelo de memoria representativo de la variación en la cantidad de especies reactivas activas en la celda rastrea una cantidad de reactivo activo en la celda y/o una cantidad de reactivo temporalmente inactivo en la celda.
8. Aparato según la reivindicación 7, en donde el modelo de memoria rastrea además una cantidad de reactivo permanentemente inactivo en la celda.
9. Aparato según la reivindicación 8, en donde el modelo de memoria representativo de la variación en la cantidad de especies reactivas activas en la celda comprende un conjunto de reglas que relacionan las distintas manifestaciones de las especies reactivas de la celda, las cantidades de las especies reactivas en esas distintas manifestaciones, las reacciones en las que las distintas manifestaciones de especies reactivas participan durante la carga y la descarga, y las velocidades de reacción de las mismas.
10. Aparato según la reivindicación 9, en donde las velocidades de reacción modelizadas se parametrizan mediante uno o más de: las condiciones de funcionamiento de la celda; las cantidades modelizadas de las distintas manifestaciones de especies reactivas; el estado interno de la celda; las características eléctricas de la celda en uso.

11. Método para estimar un estado de carga, SOC, de una celda secundaria que tiene una química litio azufre en uso en la que puede perderse capacidad debido a especies reactivas activas que se vuelven temporalmente inactivas en uso, que comprende:

5 recibir mediciones de las condiciones de funcionamiento de la celda en uso;
 5 estimar un estado interno de la celda en uso:

10 modelizando la celda utilizando un módulo de modelo de celda que estima las características eléctricas de la celda en uso basándose en un modelo representativo del estado interno de la celda que correlaciona una tensión de terminal de la celda con una condición de funcionamiento de la celda para todos los estados de carga, SOC;

15 predecir la capacidad utilizable de la celda en uso basándose en un modelo de memoria representativo de la variación en la cantidad de especies reactivas activas en la celda debido a la variación en una cantidad de las especies reactivas activas que se vuelven temporalmente inactivas en uso, en donde el modelo de memoria correlaciona la proporción de la capacidad nominal de la celda, Q_t , que es la capacidad utilizable, $Q_{utilizable}$, en uso basándose en un historial de funcionamiento de la celda, teniendo en cuenta de este modo la variación reversible en la capacidad utilizable de la celda debido a especies reactivas activas que se vuelven temporalmente inactivas en uso;

20 ajustar el módulo de modelo de celda en uso basándose en un historial de funcionamiento de la celda para compensar la predicción de la capacidad utilizable de la celda mediante el módulo de efecto memoria; y

25 estimar la configuración de estado interno del modelo de celda que se ajusta a las mediciones recibidas de las condiciones de funcionamiento de la celda; y
 25 estimar, basándose en la configuración de estado interno modelizada de la celda, el estado de carga, SOC, de la celda.

12. Método según la reivindicación 11, que comprende, además:
 30 estimar el estado de salud de la celda como una relación entre la capacidad utilizable modelizada de la celda, $Q_{utilizable}$, y la capacidad nominal de la celda, Q_t .

13. Método según la reivindicación 11 o 12, que comprende, además:
 35 refinar el estado interno estimado de la celda en cada intervalo de tiempo funcionando como un bucle de retroalimentación iterativo en el que se corrige una predicción del estado interno de la celda basada en el modelo de celda que proyecta en el futuro el estado interno estimado de la celda en el intervalo de tiempo previo al intervalo de tiempo actual basándose en las condiciones de funcionamiento medidas de la celda para actualizar la estimación del estado interno actual de la celda.

14. Método para estimar la autonomía de un vehículo eléctrico que comprende una pluralidad de celdas electroquímicas secundarias dispuestas para alimentar el vehículo en el que puede perderse capacidad debido a especies reactivas activas que se vuelven inactivas en uso, comprendiendo el método:

45 llevar a cabo un método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, estimar un estado de carga y una capacidad restante de las celdas en uso;
 45 estimar la autonomía del vehículo eléctrico basándose en la estimación del estado de carga y una capacidad restante de las celdas en uso y las condiciones de funcionamiento previstas de las celdas en uso en el vehículo.

15. Método para planificar una ruta para un vehículo eléctrico que comprende una pluralidad de celdas electroquímicas secundarias dispuestas para alimentar el vehículo en el que puede perderse capacidad debido a especies reactivas activas que se vuelven inactivas en uso, que comprende,

50 llevar a cabo un método según la reivindicación 14 para estimar la autonomía de un vehículo eléctrico; y
 55 planificar una ruta hacia un destino deseado basándose, al menos en parte, en una autonomía estimada del vehículo eléctrico producida por el módulo de estimación de autonomía basándose en las condiciones de funcionamiento previstas de las celdas siguiendo esa ruta.

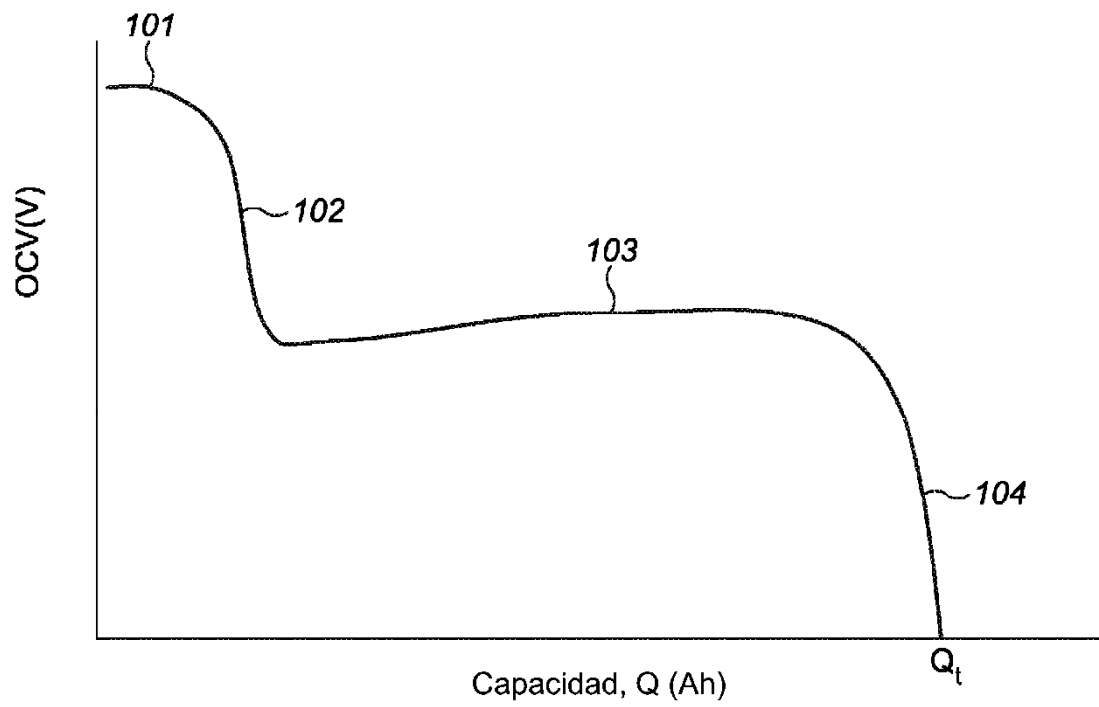


Fig. 1

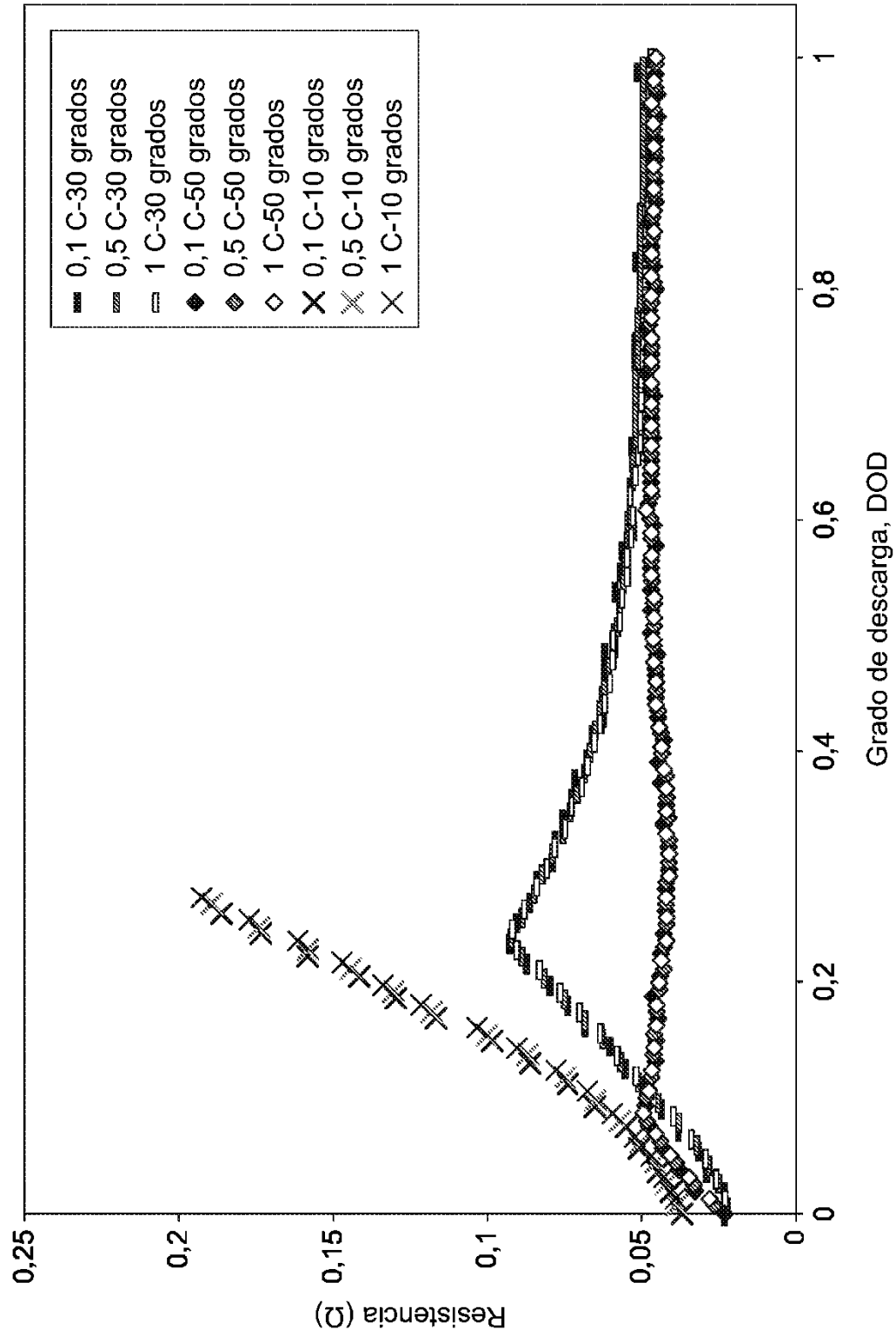


Fig. 2

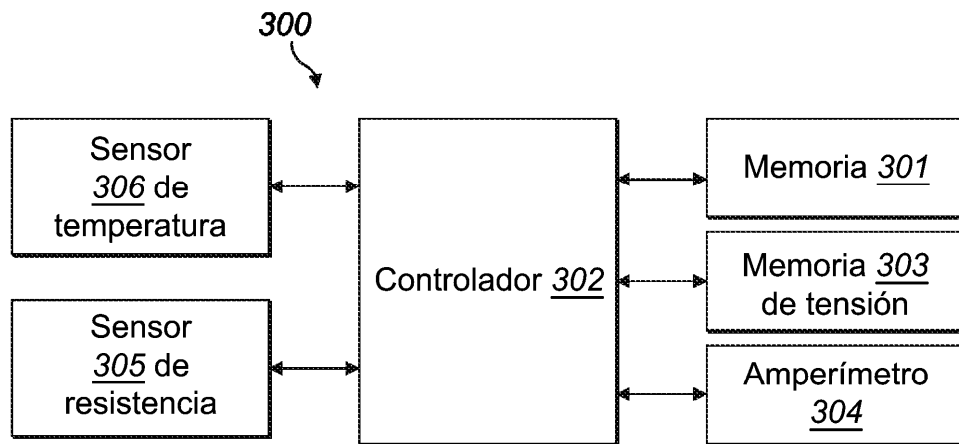


Fig. 3

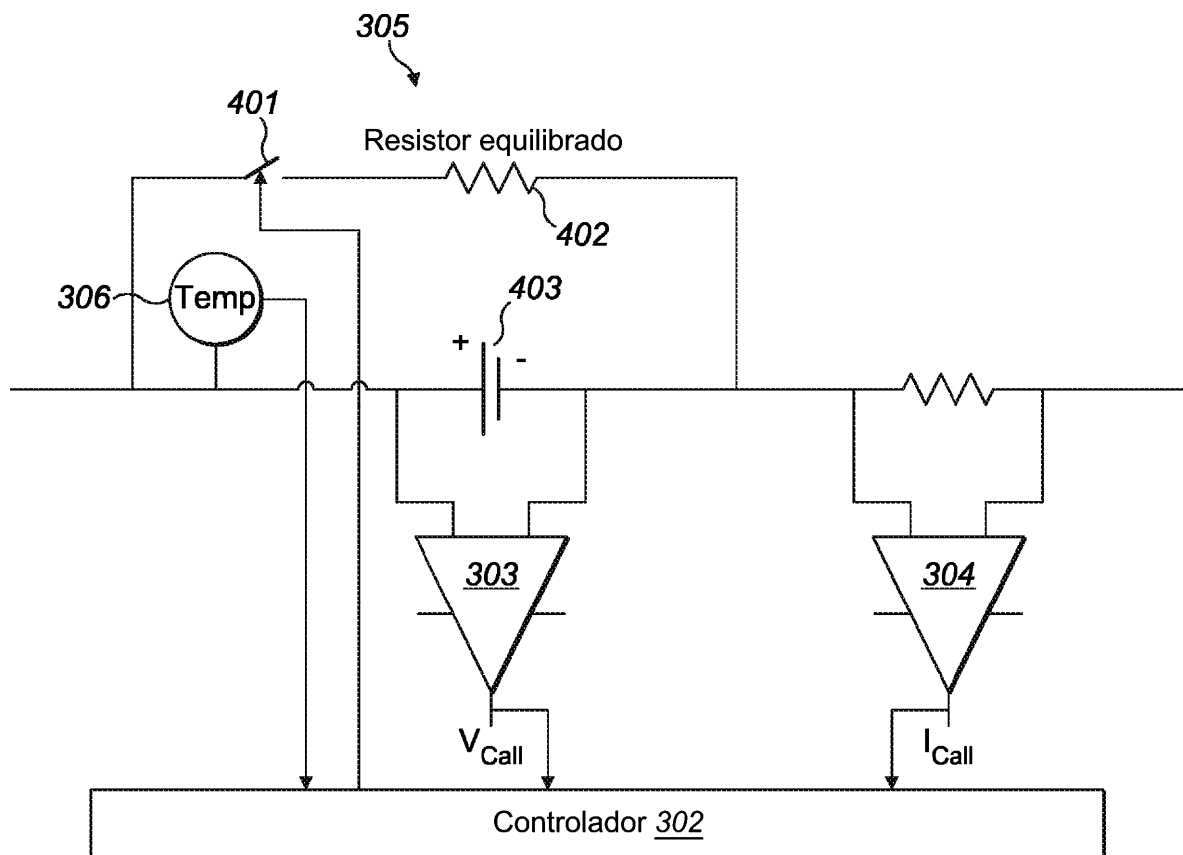


Fig. 4

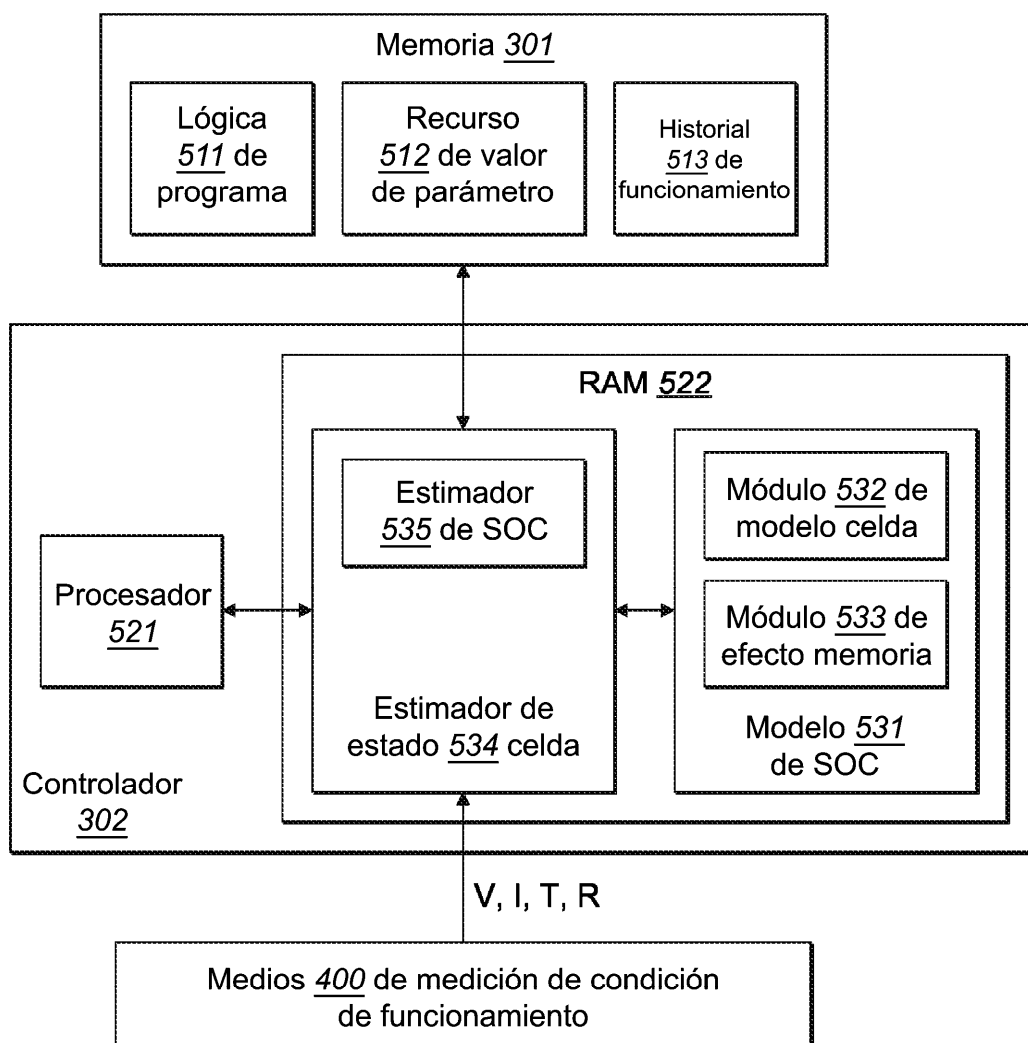


Fig. 5

Tensión de terminal de celdas

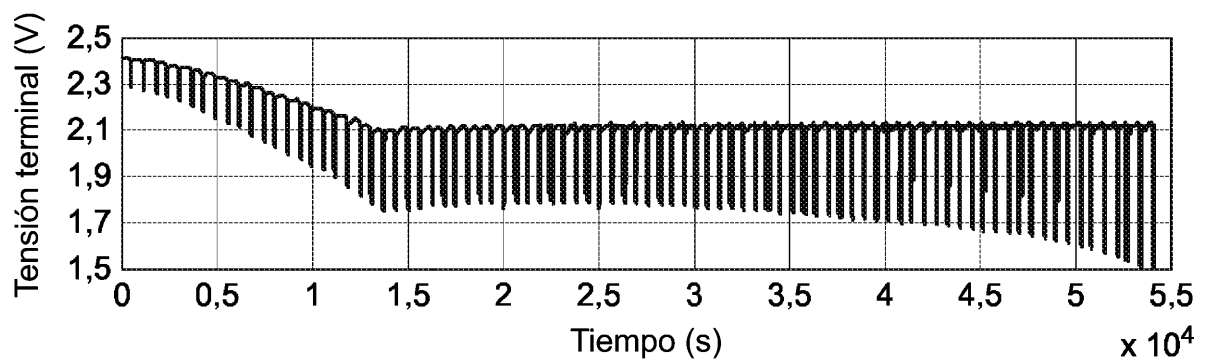


Fig. 6a

Corriente impuesta durante el ensayo

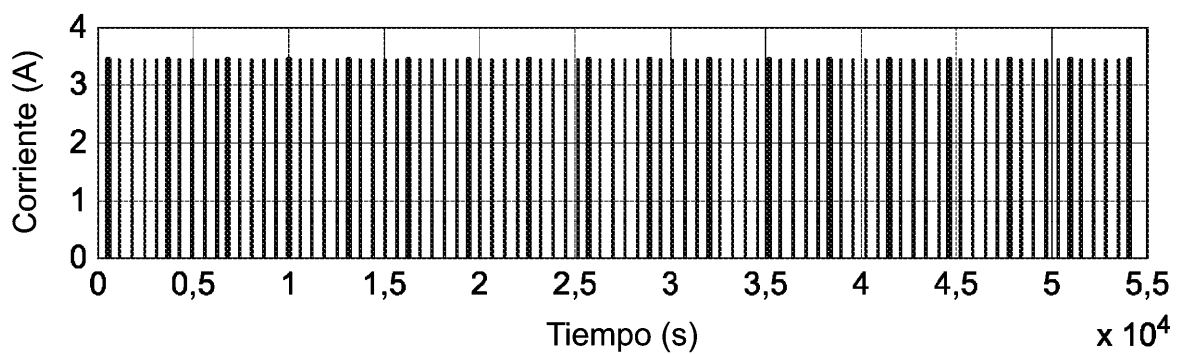


Fig. 6b

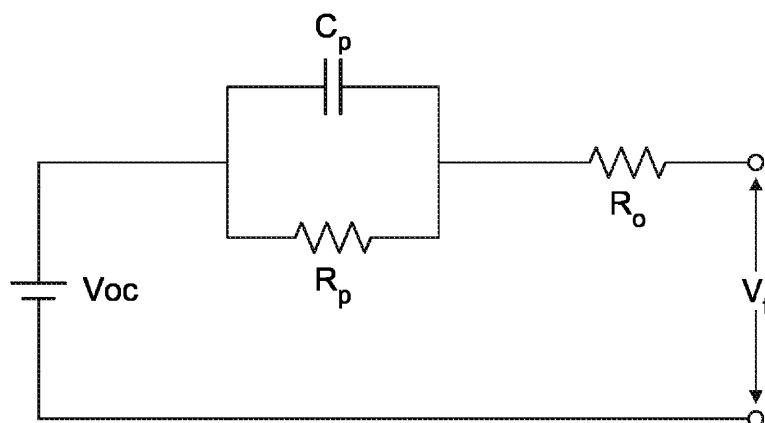


Fig. 7a

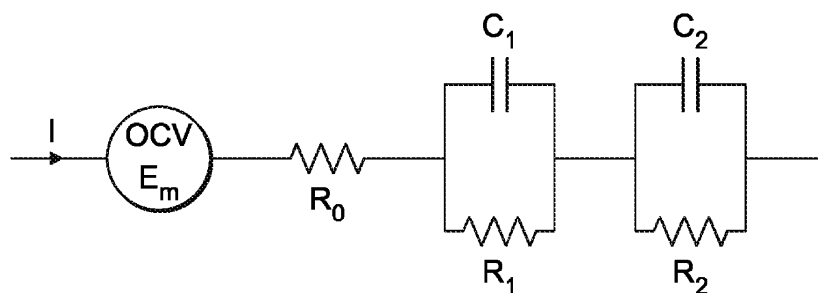


Fig. 7b

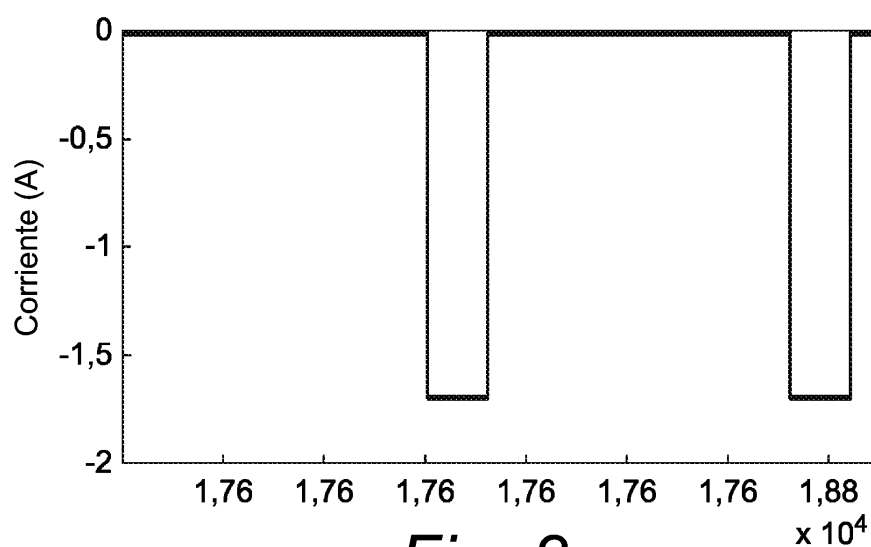


Fig. 8a

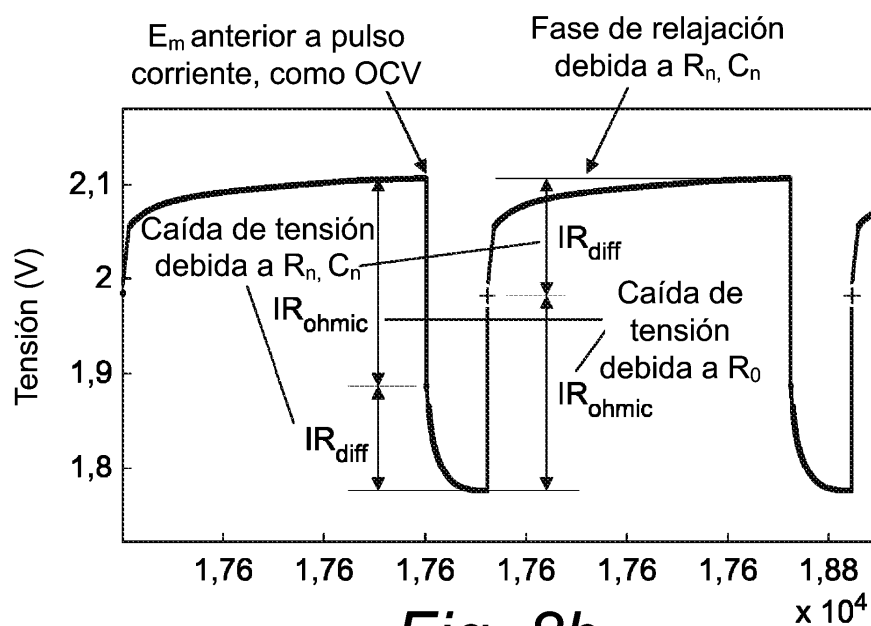


Fig. 8b

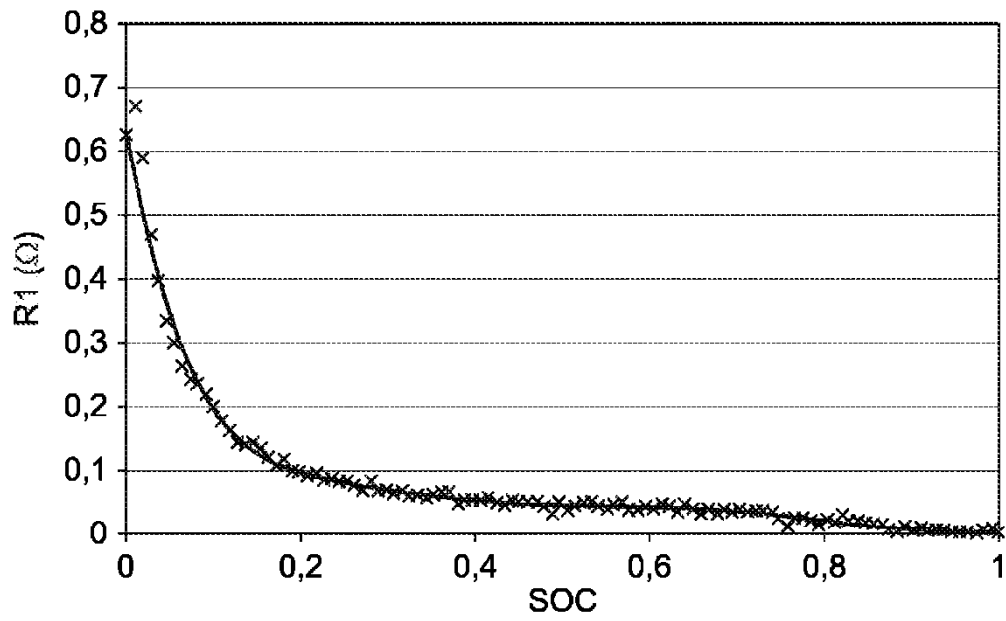


Fig. 9a

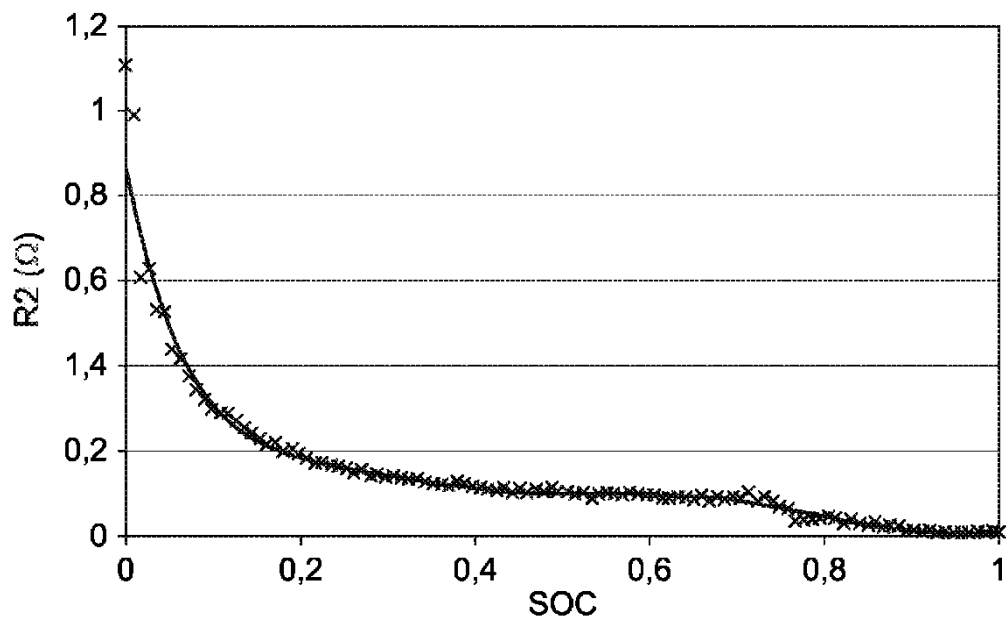


Fig. 9b

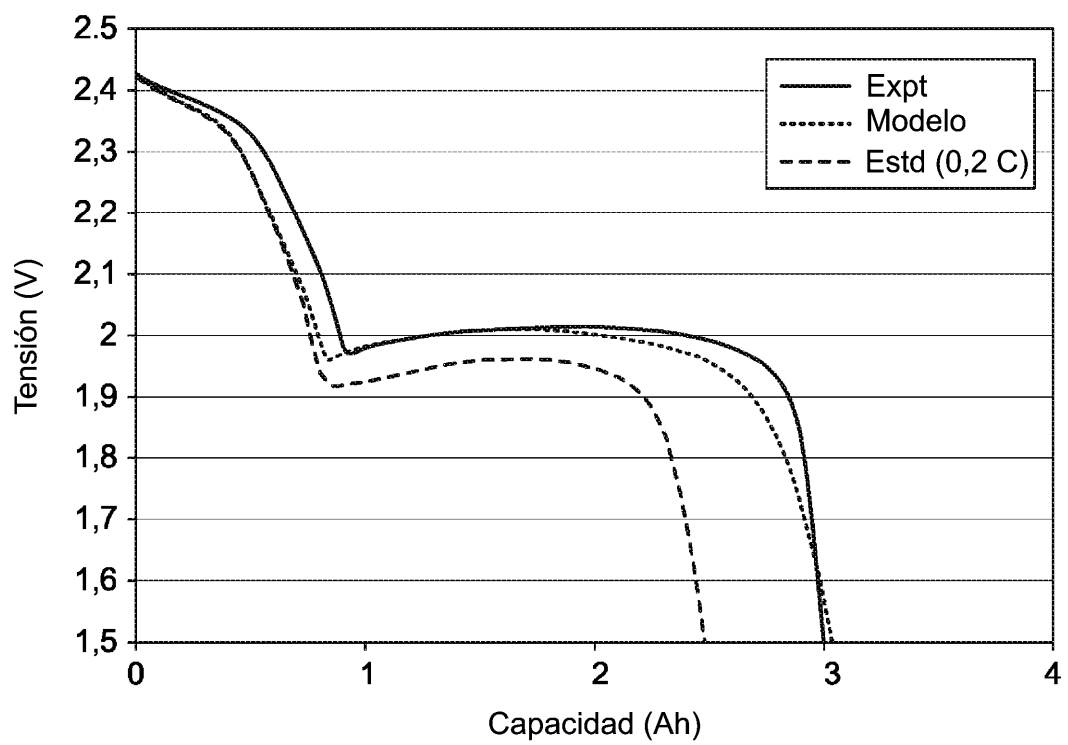


Fig. 10

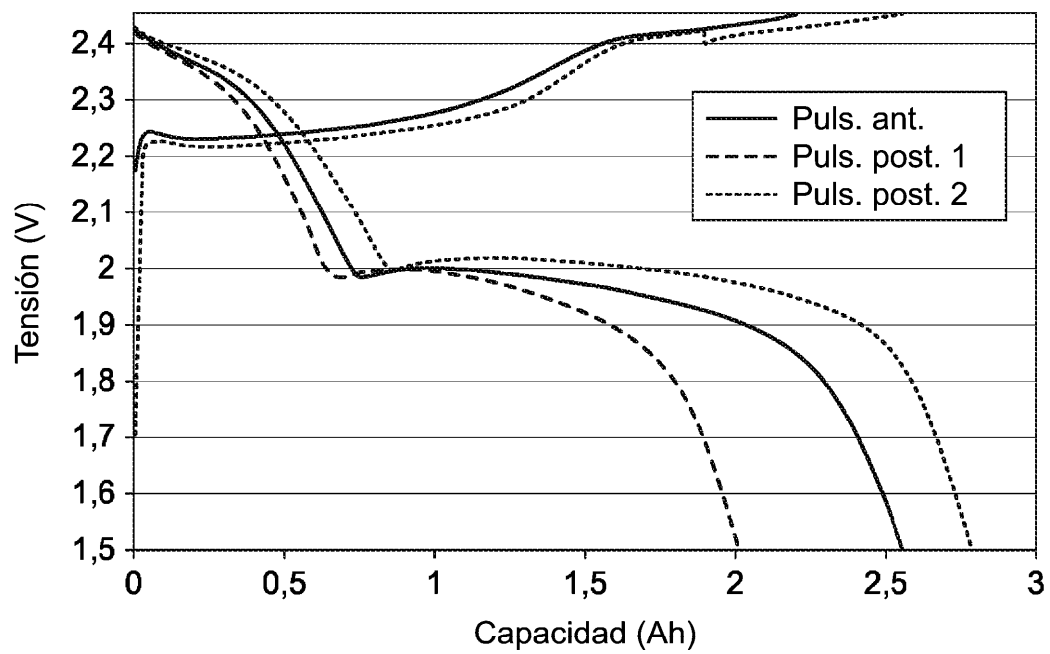


Fig. 11a

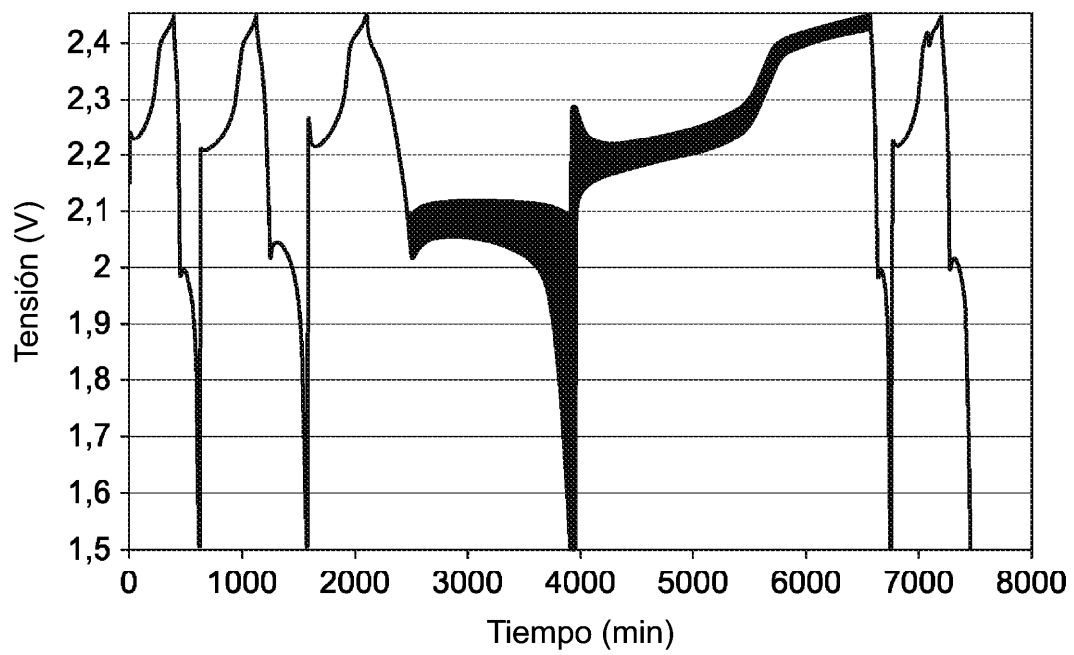


Fig. 11b

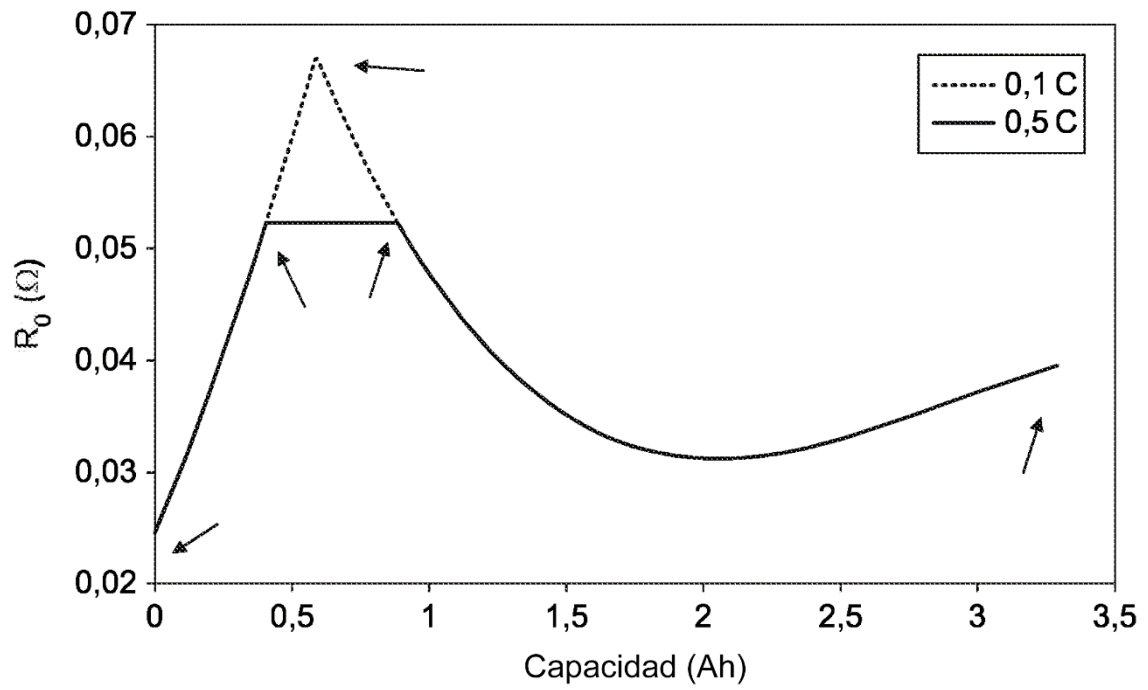


Fig. 12a

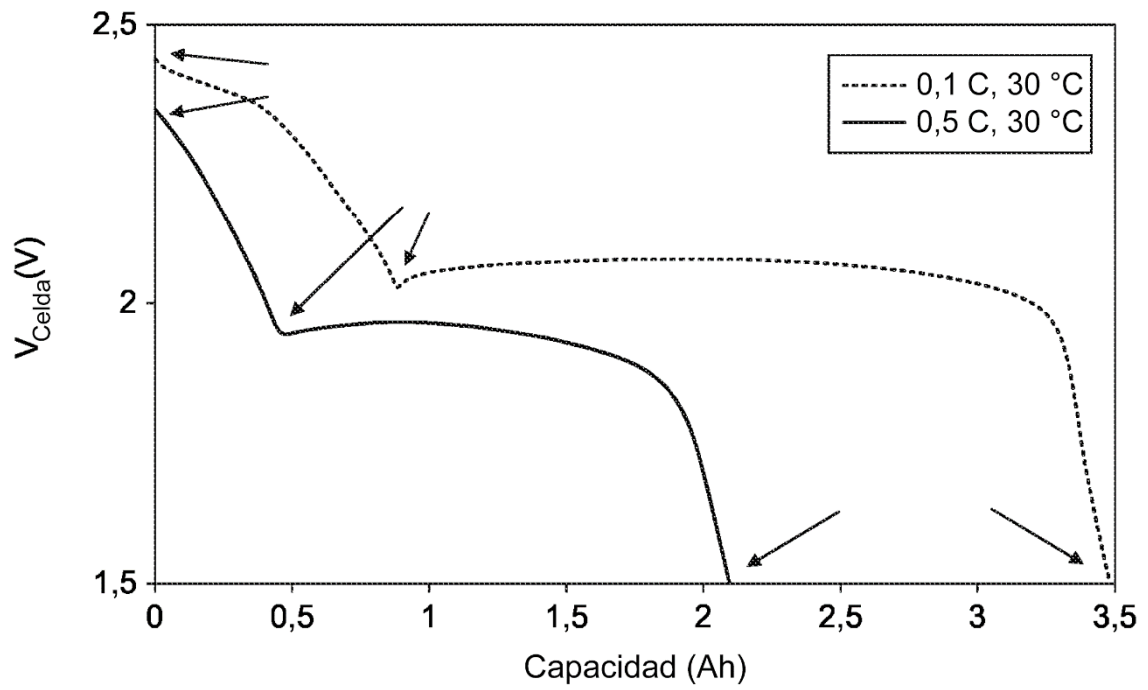


Fig. 12b

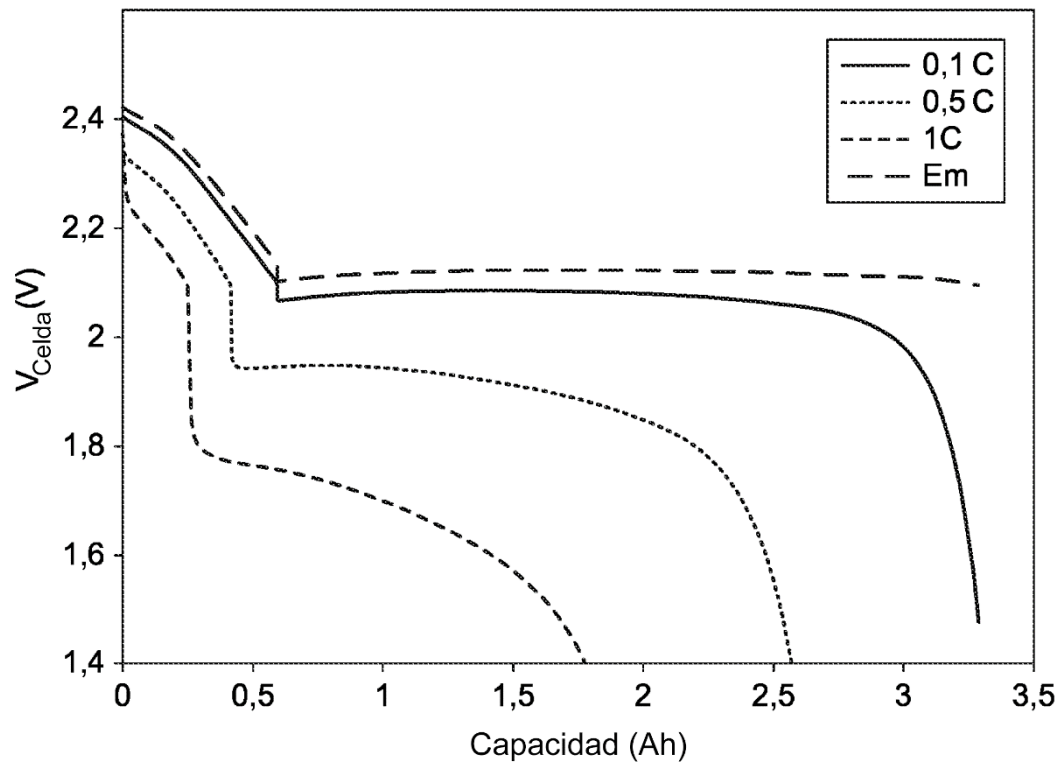


Fig. 13

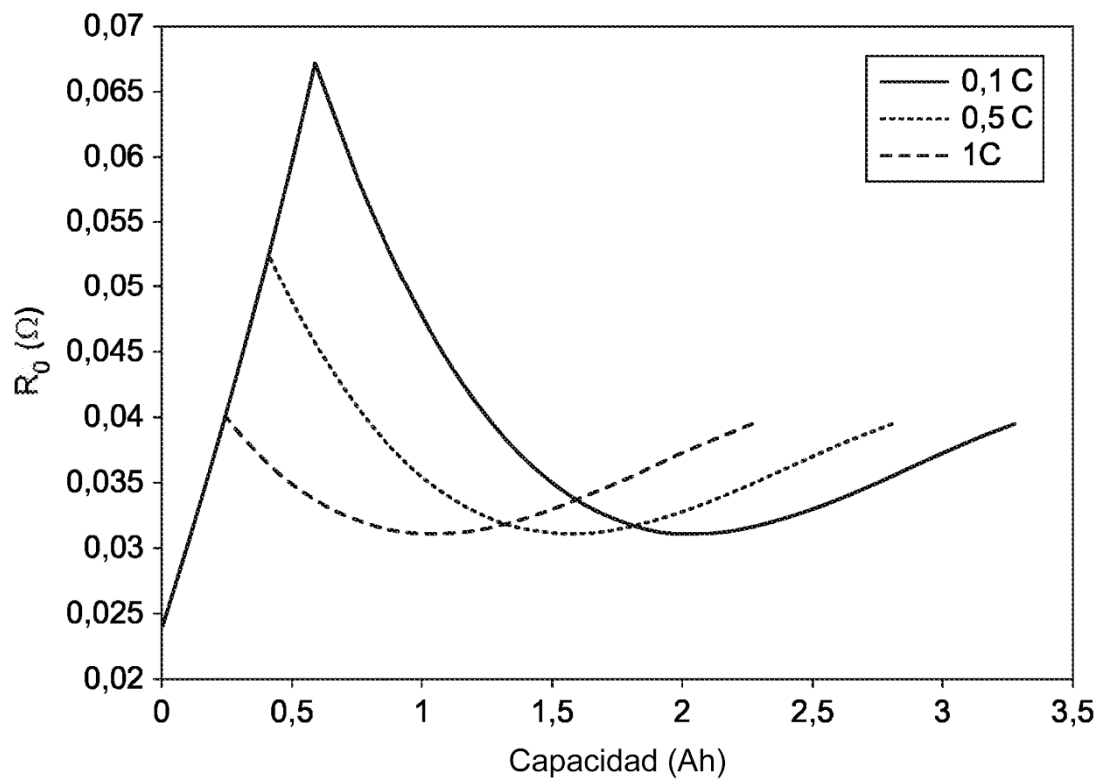


Fig. 14

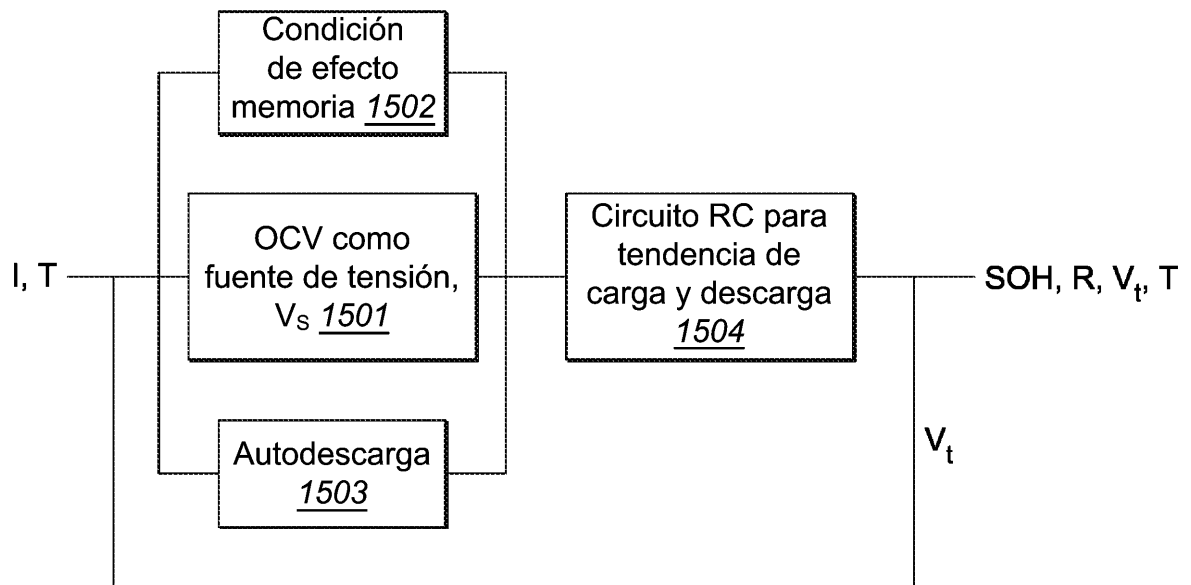


Fig. 15

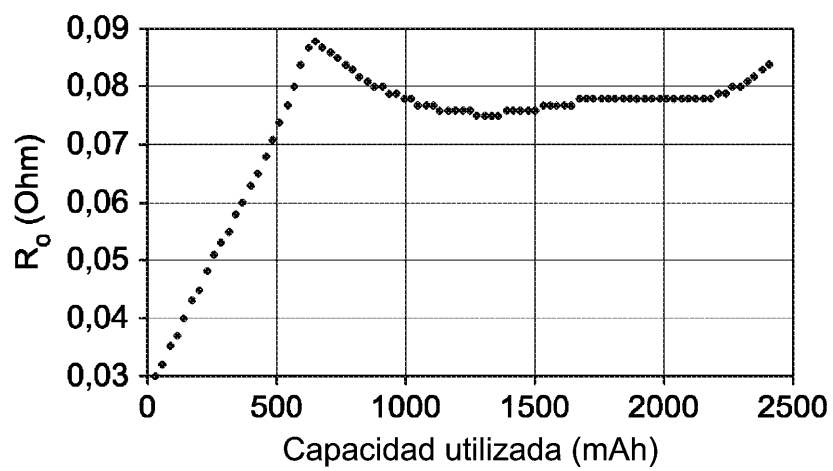


Fig. 16a

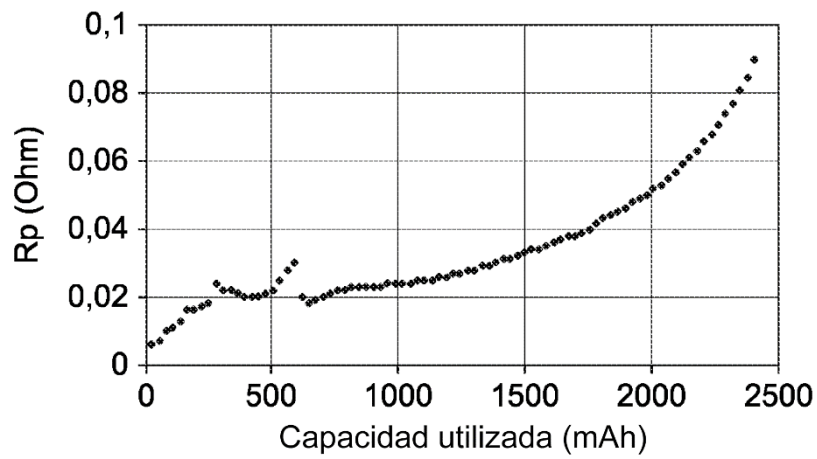


Fig. 16b

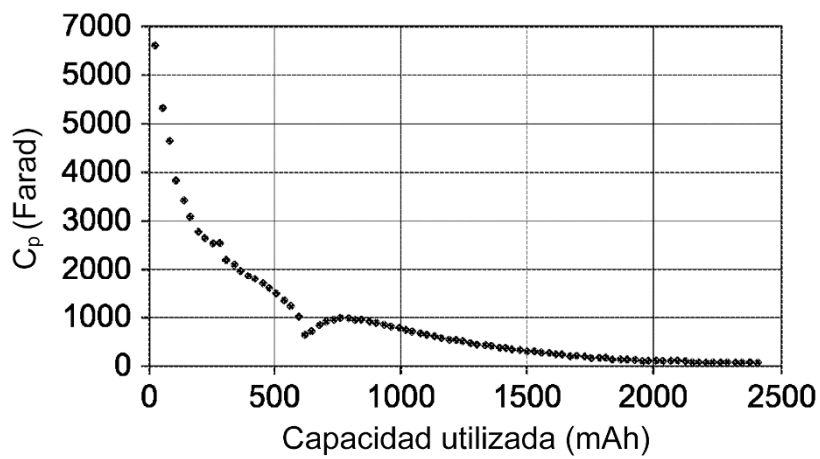


Fig. 16c

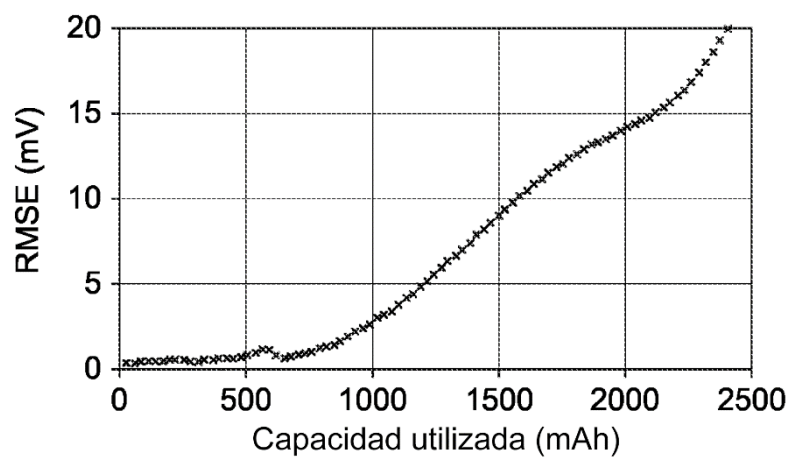


Fig. 16d

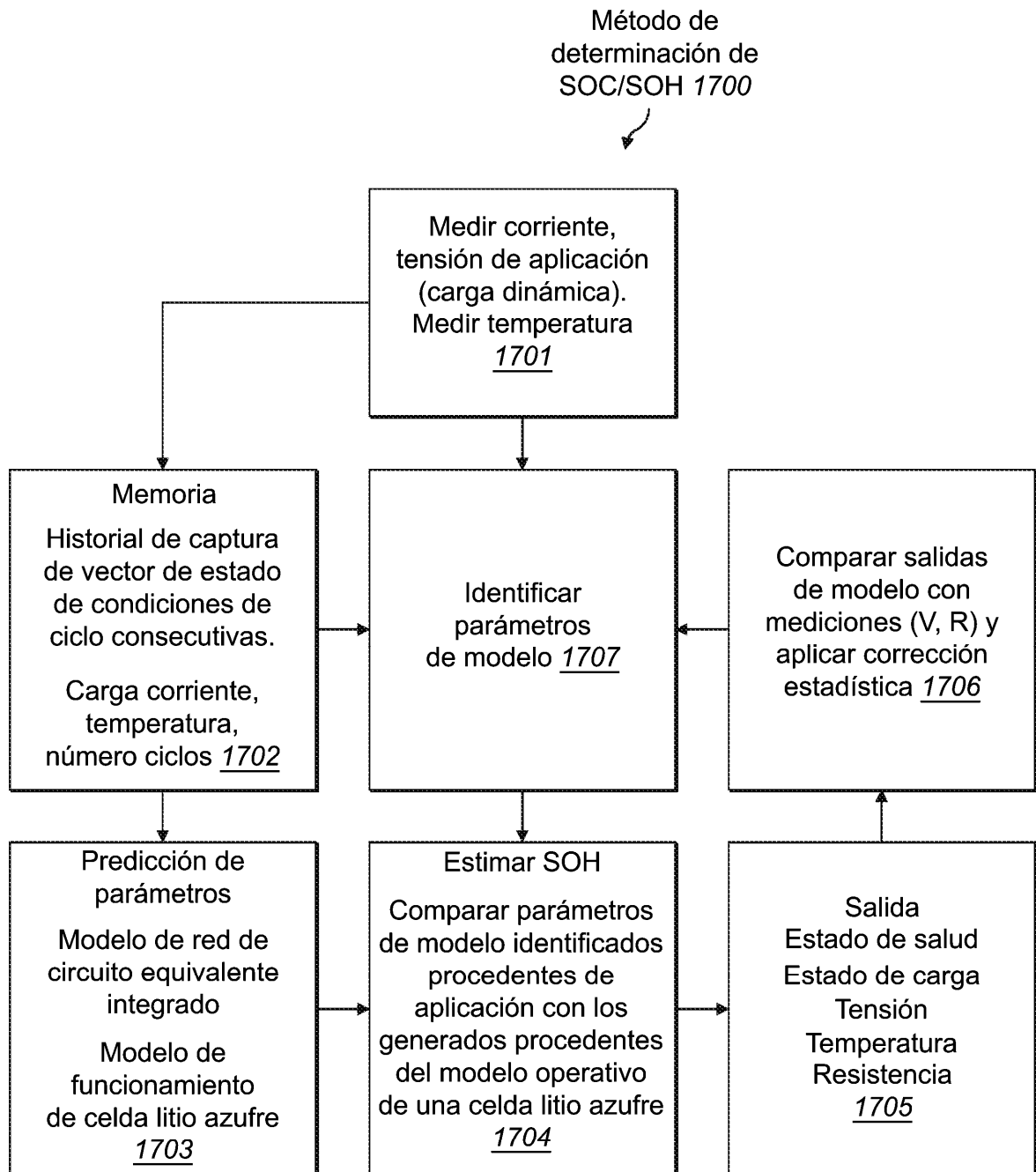


Fig. 17

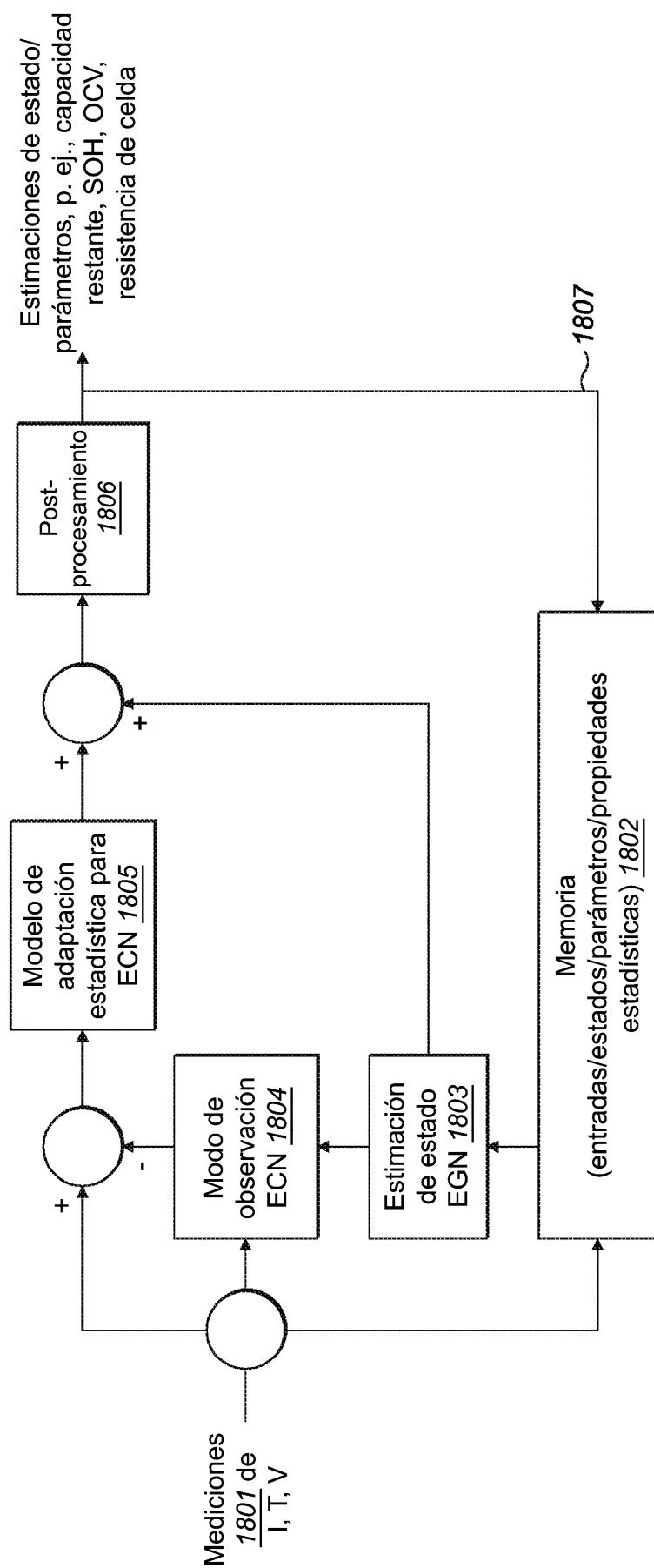


Fig. 18

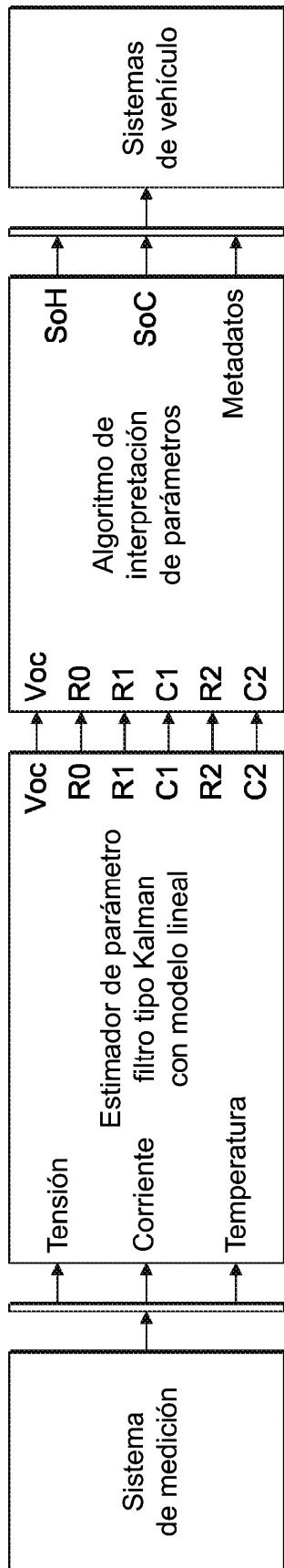


Fig. 19

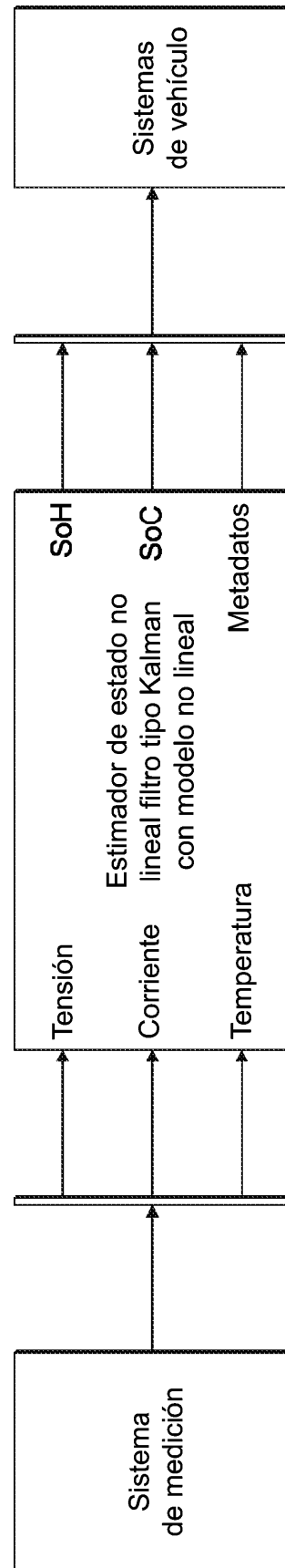


Fig. 20

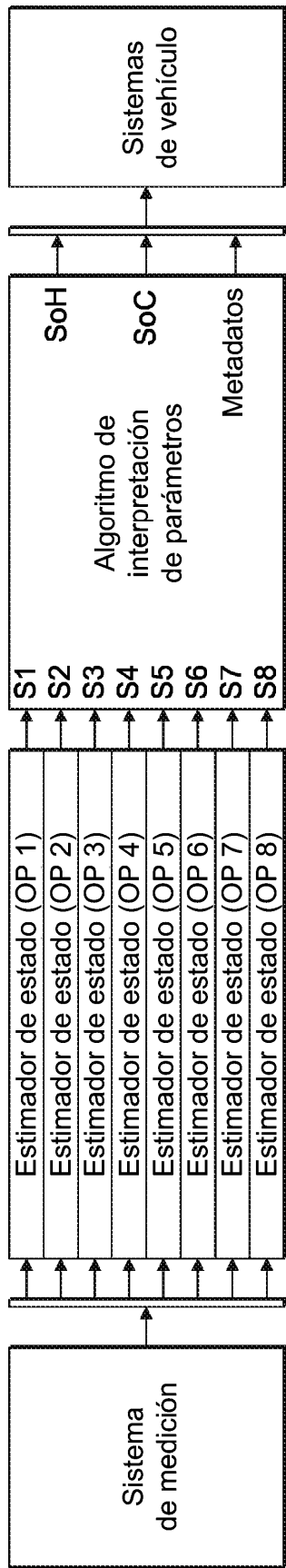


Fig. 21

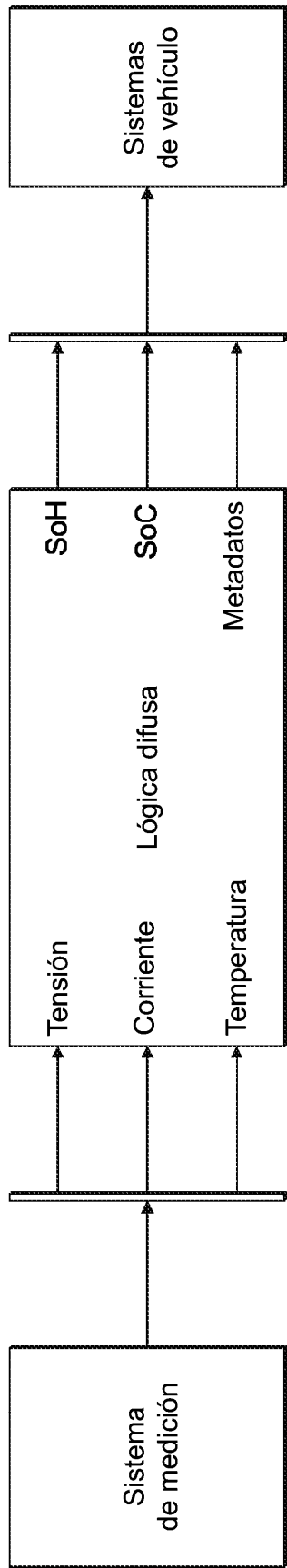
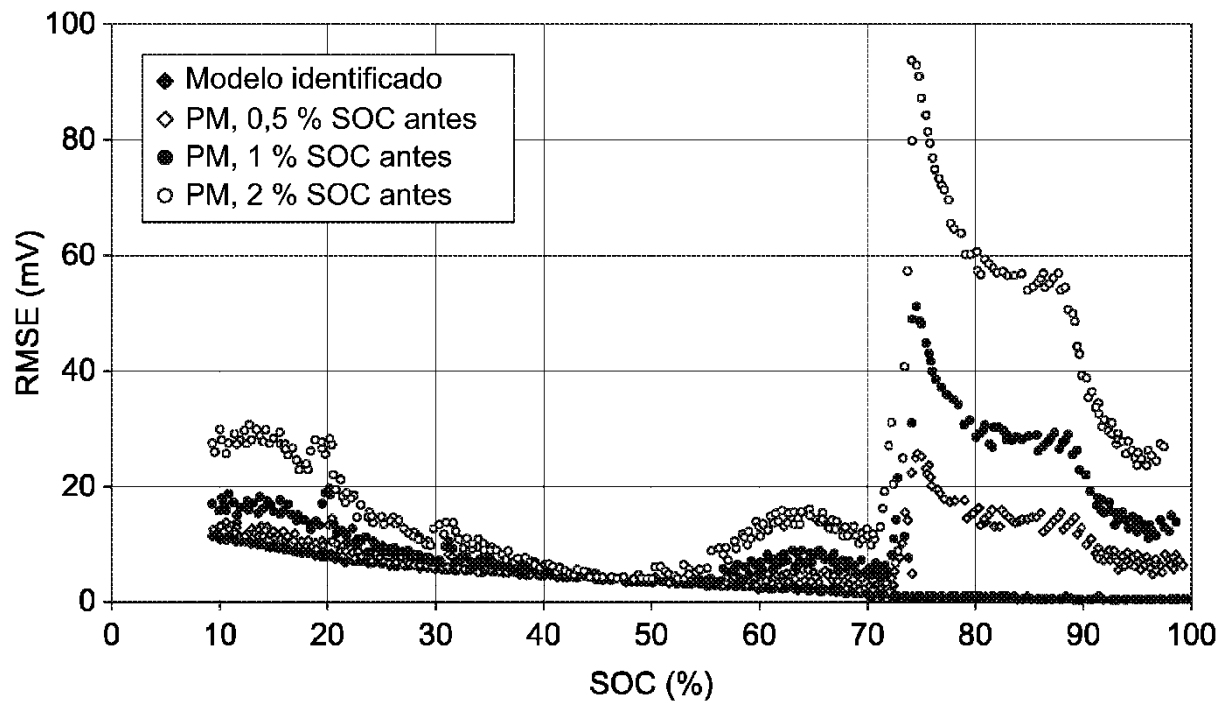
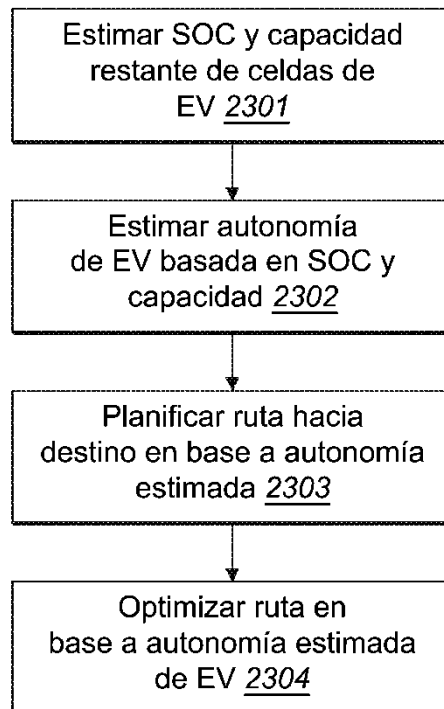


Fig. 22

*Fig. 23**Fig. 24*