

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 993 716**

51 Int. Cl.:

G01R 31/389 (2009.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2021 PCT/KR2021/010306**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.02.2022 WO22031059**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2021 E 21853017 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2024 EP 4166960**

54 Título: **Sistema y método para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería basándose en una expresión de sensibilidad analítica**

30 Prioridad:

04.08.2020 KR 20200097631

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.01.2025

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (50.00%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR y
THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF
CALIFORNIA, A CALIFORNIA CORPORATION
(50.00%)

72 Inventor/es:

KIM, GEUM-BEE;
AHN, HYOUNG JUN;
JOE, WON-TAE;
LAI, QINGZHI y
LIN, XINFAN

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 993 716 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

Sistema y método para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería basándose en una expresión de sensibilidad analítica

Sector de la técnica

La presente divulgación se refiere a un sistema y método para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería.

Estado de la técnica

La identificación de parámetros es un asunto fundamental en la investigación de control y modelado de baterías. Esto es debido a que la precisión de los parámetros determina la fidelidad del modelo y, por lo tanto, el rendimiento de la estimación y el control del estado de la batería basados en el modelo. Debido a que muchos parámetros de un modelo de batería electroquímica no pueden medirse directamente, una práctica común es usar ciertos algoritmos para ajustar los parámetros del modelo a los datos de entrada y salida medidos, por ejemplo, corriente, voltaje y temperatura. En este caso, la calidad de los datos afecta significativamente a la precisión de la identificación y estimación de parámetros, que depende de la sensibilidad de los datos a los parámetros objetivo. Tradicionalmente, las personas usan perfiles de corriente de entrada y respuestas de voltaje de salida no diseñados o heurísticos para la estimación de parámetros. Por ejemplo, se usan perfil de corriente constante (CC), perfil de voltaje constante (CV), corriente de pulso, corriente sinusoidal, corriente de ciclo de accionamiento y similares. Sin embargo, a menudo es el caso que los datos resultantes no son sensibles a la mayoría de los parámetros objetivo, conduciendo a una identificación de parámetros o una precisión de estimación deficiente.

Recientemente, para mejorar la precisión de estimación de parámetros, ha estado de moda la investigación sobre el análisis y la optimización de datos. Se han usado métricas que incluyen la sensibilidad, la matriz de información de Fisher (FIM) basada en la sensibilidad y la cota de Cramér-Rao para cuantificar la calidad de los datos o la precisión de los resultados de estimación.

Como un ejemplo, un perfil de corriente óptimo para estimar los parámetros de un modelo de circuito equivalente a una batería puede diseñarse maximizando el determinante de la matriz de información de Fisher. Este método se divulga en el documento "M. J. Rothenberger, D. J. Docimo, M. Ghanaatpishe y H. K. Fathy, "Genetic optimization and experimental validation of a test cycle that maximizes parameter identifiability for a Li-ion equivalent-circuit battery model", Journal of Energy Storage, vol. 4, págs. 156-166, 2015". Estos trabajos han mostrado resultados prometedores en la mejora de la calidad de la estimación de parámetros, debido a que los perfiles diseñados producen una mejor precisión de estimación que el punto de referencia no diseñado.

Sin embargo, existen limitaciones importantes en los trabajos existentes a la optimización de datos/entradas para la estimación de parámetros de batería. Específicamente, los trabajos mencionados anteriormente deben, en primer lugar, imponer ciertos patrones heurísticos sobre el perfil de entrada y, entonces, realizar una optimización sobre el patrón. Por ejemplo, se considera el patrón de corriente de doble senoide, y se optimizan los coeficientes de la corriente sinusoidal, tales como la frecuencia, la amplitud y el ángulo de fase. En otro ejemplo, se considera el patrón de corriente CC-CV, y se optimizan los límites de corriente y voltaje. En otro ejemplo más, se eligen patrones de corriente variados, incluyendo pulsos, ondas sinusoidales y ciclos de accionamiento, de entre una biblioteca preestablecida, y los patrones de corriente se combinan para formular el perfil óptimo. Se hace notar que el perfil obtenido de esta forma solo es óptimo con respecto al patrón específico considerado, pero no necesariamente el óptimo global definitivo.

Es de gran interés hallar el perfil óptimo definitivo que no esté sujeto a ningún patrón preestablecido y explorar las características de los datos óptimos para estimar diferentes parámetros. El principal desafío al que hace frente la optimización directa de una entrada sin imponer un patrón es la complejidad de calcular la sensibilidad y las métricas basadas en la sensibilidad, tales como la información de Fisher. La complejidad de computación es más importante, especialmente para el modelo electroquímico del primer principio basado en EDP. Un enfoque común para el cálculo de sensibilidad es el método de perturbación. El método de perturbación perturba los parámetros objetivo en una cierta cantidad y simula el modelo para cuantificar la variación en la salida. Un enfoque más preciso es resolver las ecuaciones diferenciales de sensibilidad (EDS). Las EDS se obtienen tomando la derivada parcial de las ecuaciones del modelo original para las variables objetivo. Para ambos enfoques, la carga computacional para la optimización es inabordable. Esto es debido a que la mayoría de los algoritmos necesitan iterar a lo largo de un espacio de búsqueda grande para hallar el óptimo.

D1: LAI QINGZHI ET AL.: "Analytical derivation and analysis of parameter sensitivity for battery electrochemical dynamics", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, ÁMSTERDAM, PAÍSES BAJOS, vol. 472, 20 de julio de 2020 (20-07-2020), XP086242677, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2020.228338 [recuperado el 20-07-2020].

D2: LAI QINGZHI ET AL.: "Optimization of Current Excitation for Identification of Battery Electrochemical

Parameters based on Analytic Sensitivity Expression", 2020 AMERICAN CONTROL CONFERENCE (ACC), AACC, 1 de julio de 2020 (01-07-2020), páginas 346-351, XP033797144, DOI: 10.23919/ACC45564.2020.91 47575 [recuperado el 24-07-2020].

D3: PARK SAEHONG ET AL.: "Optimal Input Design for Parameter Identification in an Electrochemical Li-ion Battery Model", 2018 ANNUAL AMERICAN CONTROL CONFERENCE (ACC), AACC, 27 de junio de 2018 (27-06-2018), páginas 2300-2305, XP033387589, DOI: 10.23919/ACC.2018.8431479 [recuperado el 09-08-2018].

D4: KR 2020 0069203 A (LG CHEMICAL LTD [COREA]; UNIV AUBURN [EE. UU.]) 16 de junio de 2020 (16-06-2020).

Objeto de la invención

Problema técnico

La presente divulgación se dirige a proporcionar un sistema y un método para determinar una excitación de corriente óptima para estimar diversos parámetros electroquímicos.

Además, la presente divulgación también se dirige a proporcionar un sistema y un método para identificar de forma fiable parámetros electroquímicos usando un perfil de corriente óptimo que muestra sensibilidad a los parámetros electroquímicos

Solución técnica

En un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un sistema para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería, que comprende: una unidad de aplicación de corriente acoplada a una batería; una unidad de medición de voltaje configurada para medir un voltaje de la batería; y una unidad de control acoplada operativamente a la unidad de aplicación de corriente y a la unidad de medición de voltaje.

Preferentemente, la unidad de control puede configurarse para: (i) determinar una función de transferencia de sensibilidad correspondiente a una derivada parcial de un parámetro electroquímico para una función de transferencia desde una corriente de batería a una concentración en superficie de partícula de un electrodo usando un modelo electroquímico de la batería; (ii) determinar una pendiente de sobrepotencial correspondiente a una derivada parcial de la concentración en superficie de partícula para un sobrepotencial del electrodo o una derivada parcial de un parámetro electroquímico para el sobrepotencial del electrodo usando la concentración en superficie de partícula del electrodo y una ecuación de Butler-Volmer que define una correlación entre el parámetro electroquímico y el sobrepotencial del electrodo; (iii) determinar una pendiente de OCP (potencial de circuito abierto) correspondiente a la derivada parcial de la concentración en superficie de partícula para una función de OCP del electrodo; (iv) determinar un perfil de sensibilidad del parámetro electroquímico para un voltaje de batería del modelo electroquímico en un dominio del tiempo usando la función de transferencia de sensibilidad, la pendiente de sobrepotencial y la pendiente de OCP; y (v) cambiar una corriente de batería en el dominio del tiempo y determinar un perfil de corriente óptimo de tal modo que se maximiza una integral del cuadrado del perfil de sensibilidad que cambia de acuerdo con la corriente de batería en el dominio del tiempo.

Preferentemente, la unidad de control puede configurarse para cambiar la corriente de batería en el dominio del tiempo para no desviarse de una condición de frontera de corriente preestablecida.

Además, la unidad de control puede configurarse para cambiar la corriente de batería en el dominio del tiempo de tal modo que el voltaje de batería del modelo electroquímico no se desvía de una condición de frontera de voltaje preestablecida.

Preferentemente, la unidad de control puede configurarse para determinar el perfil de corriente óptimo usando un método pseudoespectral de tal modo que se maximiza la integral del cuadrado del perfil de sensibilidad que cambia de acuerdo con la corriente de batería en el dominio del tiempo.

De acuerdo con una realización, el método pseudoespectral es un método pseudoespectral de Legendre-Gauss-Radau (LGR) con coubicación adaptativa de múltiples intervalos de malla.

En la presente divulgación, el modelo electroquímico de la batería puede adoptar el supuesto de una única partícula y expresar el voltaje de batería (V) mediante la siguiente ecuación.

$$V = \phi_{s,p} - \phi_{s,n} = (U_p(c_{se,p}) - U_n(c_{se,n})) + (\phi_{e,p} - \phi_{e,n}) + (\eta_p - \eta_n) - IR_t,$$

($\Phi_{s,i}$: potencial de electrodo, $\Phi_{e,i}$: potencial electrolítico en la frontera de electrodo, U: función de OCP predefinida (V), $c_{se,i}$: concentración en superficie de partícula de ion litio ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), η_i : sobrepotencial en la interfaz electrodo-electrolito,

R_i: resistencia óhmica concentrada de una batería (Ω·m²), i = p denota electrodo positivo, e i = n denota electrodo negativo)

Preferentemente, la función de transferencia desde la corriente de batería a la concentración en superficie de partícula del electrodo puede expresarse mediante la siguiente ecuación.

$$c_{se,i}(s) = \left[\frac{-7R_{s,i}^4 s^2 + 420D_{s,i}R_{s,i}^2 s + 3465D_{s,i}^2}{F\epsilon_{s,i}A\delta_i s (R_{s,i}^4 s^2 + 189D_{s,i}R_{s,i}^2 s + 3465D_{s,i}^2)} \right] \cdot I(s)$$

(c_{se,i}: concentración en superficie de partícula de litio insertado en un electrodo (mol·m⁻³), I: corriente de batería (A), R_{s,i}: radio de una partícula de electrodo (m), D_{s,i}: coeficiente de difusión en fase sólida de una partícula de electrodo (m²s⁻¹), A: área de electrodo (m²), δ_i: espesor del electrodo (m), ε_{s,i}: fracción de volumen de material activo con actividad en un electrodo (sin unidades), F: constante de Faraday (C·mol⁻¹), i: índice que indica el tipo de electrodo, que es p y n para un electrodo positivo y un electrodo negativo, respectivamente, s: variable de transformada de Laplace)

De acuerdo con una realización, el parámetro electroquímico puede ser un coeficiente de difusión en fase sólida D_{s,i}

$$\frac{\partial V(t)}{\partial D_{s,i}}$$

del electrodo, y la unidad de control puede configurarse para determinar un perfil de sensibilidad para el coeficiente de difusión en fase sólida D_{s,i} del electrodo al voltaje de batería V en el dominio del tiempo usando la siguiente ecuación.

$$\frac{\partial V(t)}{\partial D_{s,i}} = \pm \left(\frac{\partial \eta_i}{\partial c_{se,i}} + \frac{\partial U_i}{\partial c_{se,i}} \right) \cdot \frac{\partial c_{se,i}(t)}{\partial D_{s,i}}$$

$\frac{\partial \eta_i}{\partial c_{se,i}}$ es una pendiente de sobrepotencial correspondiente a la derivada parcial de la concentración en superficie de partícula c_{se,i} para el sobrepotencial η_i del electrodo,

$$\frac{\partial U_i}{\partial c_{se,i}}$$

es una pendiente de OCP correspondiente a la

$$\frac{\partial c_{se,i}}{\partial D_{s,i}}$$

derivada parcial de la concentración en superficie de partícula c_{se,i} para la función de OCP U_i del electrodo, y es una función de transferencia de sensibilidad correspondiente a la derivada parcial del coeficiente de difusión en fase sólida D_{s,i} del electrodo para la función de transferencia desde la corriente de batería a la concentración en superficie de partícula c_{se,i} del electrodo)

De acuerdo con otra realización, el parámetro electroquímico puede ser una fracción de volumen de material activo

$$\frac{\partial V(t)}{\partial \epsilon_{s,i}}$$

ε_{s,i} del electrodo, y la unidad de control puede configurarse para determinar un perfil de sensibilidad para la fracción de volumen de material activo ε_{s,i} del electrodo al voltaje de batería V en el dominio del tiempo usando la siguiente ecuación.

$$\frac{\partial V(t)}{\partial \epsilon_{s,i}} = \mp \frac{\partial \eta_i}{\partial \epsilon_{s,i}}(t) \pm \left(\frac{\partial U_i}{\partial \epsilon_{s,i}} + \frac{\partial \eta_i}{\partial c_{se,i}} \right) \cdot \frac{\partial c_{se,i}(t)}{\partial \epsilon_{s,i}}$$

$\frac{\partial \eta_i}{\partial c_{se,i}}$ es una pendiente de sobrepotencial correspondiente a la derivada parcial de la concentración en superficie de partícula c_{se,i} para el sobrepotencial η_i del electrodo,

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial \epsilon_{s,i}}(t)$$

es una pendiente de sobrepotencial

correspondiente a la derivada parcial de la fracción de volumen de material activo $\epsilon_{s,i}$ para el sobrepotencial η_i del

electrodo, $\frac{\partial U_i}{\partial c_{se,i}}$ es una pendiente de OCP correspondiente a la derivada parcial de la concentración en superficie

de partícula $c_{se,i}$ para la función de OCP U_i del electrodo, y $\frac{\partial c_{se,i}(t)}{\partial \epsilon_{s,i}}$ es una función de transferencia de sensibilidad correspondiente a la derivada parcial de la fracción de volumen de material activo $\epsilon_{s,i}$ del electrodo para la función de transferencia desde la corriente de batería a la concentración en superficie de partícula $c_{se,i}$ del electrodo)

En otro aspecto de la presente divulgación, también se proporciona un sistema para la identificación de parámetros electroquímicos de batería usando el sistema anterior para la optimización de la excitación de corriente, y la unidad de control puede configurarse para: (i) generar un perfil de voltaje de batería medido midiendo un voltaje de batería al tiempo que se aplica el perfil de corriente óptimo a la batería durante un tiempo correspondiente al dominio del tiempo; (ii) generar un perfil de voltaje de batería predicho prediciendo un voltaje de batería a partir del perfil de corriente de batería durante el tiempo correspondiente al dominio del tiempo usando el modelo electroquímico; (iii) disminuir una diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido a un valor de referencia preestablecido ajustando el parámetro electroquímico, cuando la diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido es mayor que un umbral; y (iv) identificar el parámetro electroquímico ajustado como un parámetro electroquímico actual de la batería.

En otro aspecto de la presente divulgación, también se proporciona un sistema para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería, que comprende: un dispositivo de aplicación de corriente acoplado a una batería; un dispositivo de medición de voltaje configurado para medir un voltaje de la batería; y una unidad de control acoplada operativamente al dispositivo de aplicación de corriente y al dispositivo de medición de voltaje.

Preferentemente, la unidad de control puede configurarse para: (i) determinar una pendiente de sobrepotencial correspondiente a una derivada parcial de una constante de velocidad de reacción del electrodo para un sobrepotencial del electrodo usando una concentración en superficie de partícula del electrodo y una ecuación de Butler-Volmer que define una correlación entre la constante de velocidad de reacción del electrodo y el sobrepotencial del electrodo; (ii) determinar un perfil de sensibilidad de la constante de velocidad de reacción para un voltaje de batería de un modelo electroquímico en un dominio del tiempo usando la pendiente de sobrepotencial; y (iii) cambiar una corriente de batería en el dominio del tiempo y determinar un perfil de corriente óptimo de tal modo que se maximiza una integral del cuadrado del perfil de sensibilidad que cambia de acuerdo con la corriente de batería en el dominio del tiempo.

Preferentemente, la unidad de control puede configurarse para cambiar la corriente de batería en el dominio del tiempo para no desviarse de una condición de frontera de corriente preestablecida. Además, la unidad de control puede configurarse para cambiar la corriente de batería en el dominio del tiempo de tal modo que el voltaje de batería del modelo electroquímico no se desvía de una condición de frontera de voltaje preestablecida.

Preferentemente, la unidad de control puede configurarse para determinar el perfil de corriente óptimo usando un método pseudoespectral de tal modo que se maximiza la integral del cuadrado del perfil de sensibilidad que cambia de acuerdo con la corriente de batería en el dominio del tiempo.

De acuerdo con una realización, el método pseudoespectral es un método pseudoespectral de Legendre-Gauss-Radau (LGR) con coubicación adaptativa de múltiples intervalos de malla.

En la presente divulgación, la unidad de control puede configurarse para determinar un perfil de sensibilidad para la constante de velocidad de reacción k_i del electrodo al voltaje de batería V en el dominio del tiempo usando la siguiente ecuación.

$$\frac{\partial V(t)}{\partial k_i} = \pm \frac{\partial \eta_i}{\partial k_i} = \frac{\mp RT}{\alpha F k_i} \cdot \frac{\text{signo}(I)}{\sqrt{1 + \left(\frac{6 \epsilon_{s,i} j_{0,i} A \delta_i}{I R_{s,i}} \right)^2}}$$

(I: corriente de batería, R: constante universal de los gases ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T: temperatura de batería (K), F: constante de Faraday ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$), $\epsilon_{s,i}$: fracción de volumen de material activo con actividad en un electrodo (sin unidades), $j_{0,i}$: densidad de corriente de intercambio ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$), α : coeficiente de transferencia de carga, A: área de electrodo eficaz (m^2), $R_{s,i}$: radio de una partícula de electrodo (m), δ_i : espesor del electrodo (m))

En otro aspecto más de la presente divulgación, también se proporciona un sistema para la identificación de parámetros electroquímicos de batería usando el sistema anterior para la optimización de la excitación de corriente, y la unidad de control puede configurarse para: (i) generar un perfil de voltaje de batería medido midiendo un voltaje de batería al tiempo que se aplica el perfil de corriente de batería a la batería durante un tiempo correspondiente al dominio del tiempo; (ii) generar un perfil de voltaje de batería predicho prediciendo un voltaje de batería a partir del perfil de corriente de batería durante el tiempo correspondiente al dominio del tiempo usando el modelo electroquímico de la batería; (iii) disminuir una diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido a un valor de referencia preestablecido ajustando la constante de velocidad de reacción del electrodo, cuando la diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido es mayor que un umbral; y (iv) identificar la constante de velocidad de reacción ajustada del electrodo como una constante de velocidad de reacción actual.

En otro aspecto más de la presente divulgación, también se proporciona un método para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería, que comprende: (a) determinar una función de transferencia de sensibilidad correspondiente a una derivada parcial de un parámetro electroquímico para una función de transferencia desde una corriente de batería a una concentración en superficie de partícula de un electrodo usando un modelo electroquímico de una batería al que se aplica el supuesto de una única partícula; (b) determinar una pendiente de sobrepotencial correspondiente a una derivada parcial de la concentración en superficie de partícula para un sobrepotencial del electrodo o una derivada parcial de un parámetro electroquímico para el sobrepotencial del electrodo usando la concentración en superficie de partícula del electrodo y una ecuación de Butler-Volmer que define una correlación entre el parámetro electroquímico y el sobrepotencial del electrodo; (c) determinar una pendiente de OCP correspondiente a la derivada parcial de la concentración en superficie de partícula para una función de OCP del electrodo; (d) determinar un perfil de sensibilidad del parámetro electroquímico para un voltaje de batería del modelo electroquímico en un dominio del tiempo usando la función de transferencia de sensibilidad, la pendiente de sobrepotencial y la pendiente de OCP; y (e) cambiar una corriente de batería en el dominio del tiempo y determinar un perfil de corriente óptimo de tal modo que se maximiza una integral del cuadrado del perfil de sensibilidad que cambia de acuerdo con la corriente de batería en el dominio del tiempo.

En otro aspecto más de la presente divulgación, también se proporciona un método para la identificación de parámetros electroquímicos de batería, que comprende: generar un perfil de voltaje de batería medido midiendo un voltaje de batería al tiempo que se aplica el perfil de corriente óptimo a la batería durante un tiempo correspondiente al dominio del tiempo; generar un perfil de voltaje de batería predicho prediciendo un voltaje de batería a partir del perfil de corriente de batería durante el tiempo correspondiente al dominio del tiempo usando el modelo electroquímico; disminuir una diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido a un valor de referencia preestablecido ajustando el parámetro electroquímico, cuando la diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido es mayor que un umbral; e identificar el parámetro electroquímico ajustado como un parámetro electroquímico actual.

En otro aspecto más de la presente divulgación, también se proporciona un método para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería, que comprende: (a) determinar una pendiente de sobrepotencial correspondiente a una derivada parcial de una constante de velocidad de reacción de un electrodo para un sobrepotencial del electrodo usando una concentración en superficie de partícula del electrodo y una ecuación de Butler-Volmer que define una correlación entre la constante de velocidad de reacción del electrodo y el sobrepotencial del electrodo; (b) determinar un perfil de sensibilidad de la constante de velocidad de reacción para un voltaje de batería de un modelo electroquímico en un dominio del tiempo usando la pendiente de sobrepotencial; y (c) cambiar una corriente de batería en el dominio del tiempo y determinar un perfil de corriente óptimo de tal modo que se maximiza una integral del cuadrado del perfil de sensibilidad que cambia de acuerdo con la corriente de batería en el dominio del tiempo.

En otro aspecto más de la presente divulgación, también se proporciona un método para la identificación de parámetros electroquímicos de batería, que comprende: generar un perfil de voltaje de batería medido midiendo un voltaje de batería al tiempo que se aplica el perfil de corriente de batería a la batería durante un tiempo correspondiente al dominio del tiempo; generar un perfil de voltaje de batería predicho prediciendo un voltaje de batería a partir del perfil de corriente de batería durante el tiempo correspondiente al dominio del tiempo usando el modelo electroquímico; disminuir una diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido a un valor de referencia preestablecido ajustando la constante de velocidad de reacción del electrodo, cuando la diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido es mayor que un umbral; e identificar la constante de velocidad de reacción ajustada del electrodo como una constante de velocidad de reacción actual.

Efectos ventajosos

En la presente divulgación, se proporciona la optimización de la excitación de corriente para la estimación de parámetros electroquímicos de batería. Se ha formulado una metodología para diseñar el perfil de corriente óptimo a lo largo de un dominio del tiempo dado basándose en las expresiones de sensibilidad analítica. En una realización de la presente divulgación, se muestran los resultados para tres parámetros, en concreto, el coeficiente de difusión en fase sólida D_s , la fracción de volumen del material activo de electrodo ϵ_s y la constante de velocidad de reacción k . Los

patrones óptimos para diferentes parámetros y los mecanismos subyacentes se han descubierto correlacionando los mismos con las expresiones analíticas de la sensibilidad de parámetros. Es interesante observar que los patrones óptimos para diferentes parámetros son fundamentalmente distintos. Los resultados numéricos pueden depender de la química de batería específica y del conjunto de parámetros en consideración. Sin embargo, se cree que los patrones y características fundamentales considerados en la presente divulgación son generalizables. En trabajos futuros, el perfil de corriente optimizado obtenido se usará para estimar parámetros respectivos, con el objetivo de mejorar significativamente la precisión de estimación.

Descripción de las figuras

Los dibujos adjuntos ilustran una realización preferida de la presente divulgación y, junto con la divulgación anterior, sirven para proporcionar una mayor comprensión de las características técnicas de la presente divulgación y, por tanto, la presente divulgación no se interpreta como limitada a los dibujos.

La figura 1 es una gráfica que muestra una pendiente de OCP (potencial de circuito abierto) de un electrodo positivo a lo largo de todo el SOC (estado de carga) de una batería.

La figura 2 es una gráfica que muestra un perfil de corriente optimizado para una fracción de volumen de material activo de electrodo positivo ($\epsilon_{s,p}$) y características de respuesta para el voltaje y el SOC correspondientes al mismo.

La figura 3 es una gráfica que muestra independientemente dos factores, en concreto, un término dinámico semilineal y un término dinámico no lineal, que van compararse para analizar las características del perfil de corriente optimizado.

La figura 4 es una gráfica que muestra una excitación de corriente optimizada para un coeficiente de difusión en fase sólida $D_{s,p}$ del electrodo positivo y características de respuesta para el voltaje entre terminales y el SOC correspondientes a la misma.

La figura 5 es una gráfica que muestra un perfil de corriente optimizado para una constante de velocidad de reacción k_p y una característica de respuesta para el voltaje correspondiente a la constante de velocidad de reacción k_p .

La figura 6 es un diagrama esquemático de un sistema capaz de optimizar la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería e identificar los parámetros electroquímicos de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

Descripción detallada de la invención

En lo sucesivo en el presente documento, se describirán en detalle realizaciones preferidas de la presente divulgación con referencia a los dibujos adjuntos. Antes de la descripción, deberá entenderse que los términos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas no deberían interpretarse como limitados a los significados generales y de diccionario, sino interpretarse basándose en los significados y conceptos correspondientes a aspectos técnicos de la presente divulgación sobre la base del principio de que se permite al inventor definir términos de forma apropiada para la mejor explicación. Por lo tanto, la descripción propuesta en el presente documento es solo un ejemplo preferente a efectos meramente ilustrativos, que no pretende limitar el alcance de la divulgación, por lo que debe entenderse que podrían realizarse otras equivalencias y modificaciones a la misma sin apartarse del alcance de la divulgación.

En la presente divulgación, se derivará una expresión de sensibilidad analítica para parámetros de un modelo electroquímico de batería basándose en técnicas de reducción y reformulación de modelos, tales como el supuesto de una única partícula, la aproximación de Padé y la transformada de Laplace.

Las expresiones analíticas de sensibilidad de parámetros obtenidas en la presente divulgación están en una forma compacta con una relación explícita con la entrada de corriente, lo que posibilita la optimización directa de la sensibilidad dependiente de la entrada.

En la presente divulgación, usando las expresiones analíticas derivadas, se realizará la optimización de corriente para tres parámetros electroquímicos de batería críticos, en concreto, el coeficiente de difusión de litio en fase sólida, la fracción de volumen del material activo de electrodo y la constante de velocidad de reacción.

En la presente divulgación, asimismo, se observarán los patrones o características del perfil de corriente optimizado y se explorarán los mecanismos fundamentales subyacentes a estos patrones correlacionando los mismos con las expresiones analíticas de sensibilidad de parámetros.

En la presente divulgación, asimismo, el análisis de cota de Cramér-Rao se realizará para cuantificar la precisión de estimación anticipada usando el perfil diseñado.

En primer lugar, se proporcionan en primer lugar las expresiones de sensibilidad analítica de parámetros electroquímicos de batería. Como una realización, se proporcionarán las ecuaciones de sensibilidad analítica para un coeficiente de difusión en fase sólida D_s , una fracción de volumen ϵ_s de un material activo de electrodo y una constante de velocidad de reacción k . Estos parámetros reflejan propiedades electroquímicas de batería críticas en relación con

un rendimiento de batería clave, y son difíciles de medir directamente. Por lo tanto, estos parámetros se eligen como variables objetivo que van a identificarse a partir de datos. Sin pérdida de generalidad, el método de la presente divulgación puede aplicarse a otros parámetros de batería de interés. Basándose en la expresión de sensibilidad analítica, se formula entonces un problema de optimización, que tiene como objetivo hallar el perfil de corriente óptimo para estimar los parámetros objetivo. Además, se revisa brevemente el análisis de cota de Cramér-Rao, que se usará para cuantificar la precisión de estimación esperada bajo los perfiles de corriente optimizados.

En primer lugar, se definen diversos símbolos usados en una realización de la presente divulgación. Si no se dan definiciones de los símbolos usados en las fórmulas de la presente divulgación, pueden consultarse las siguientes definiciones.

c_{se} : concentración en superficie de partícula de una partícula en fase sólida en la que se inserta litio [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

c_e : concentración de litio en un electrolito [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

Φ_s : potencial de una partícula en fase sólida [V]

Φ_e : potencial de un electrolito [V]

J_{Li} : densidad de corriente de iones de litio en un electrodo [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$]

i_0 : densidad de corriente de intercambio [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$]

η : sobrepotencial [V]

k : velocidad de reacción dinámica [$\text{s}^{-1} \text{mol}^{-0.5} \cdot \text{m}^{2.5}$]

R : constante universal de los gases [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

F : constante de Faraday [$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$]

T : temperatura [K]

α_a : coeficiente de transferencia de carga de un electrodo negativo [sin unidades]

α_c : coeficiente de transferencia de carga de un electrodo positivo [sin unidades]

$c_{s,max}$: concentración máxima de litio en una partícula en fase sólida [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

δ : espesor de un área predeterminada [m]

I : corriente de batería [A], en donde una corriente de carga es negativa y una corriente de descarga es positiva

V : voltaje entre terminales de una batería [V]

A : área de electrodo eficaz [m^2]

Vol : volumen de electrodo [m^3]

D_s : coeficiente de difusión en fase sólida [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

D_e : coeficiente de difusión de electrolito [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

a_s : área de superficie activa por unidad de volumen de electrodo ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, correspondiente a $3 \cdot \epsilon_s / R_s$)

ϵ_s : fracción de volumen de material activo con actividad en un electrodo [sin unidades]

R_s : radio de una partícula de material activo en fase sólida [m]

U : potencial de circuito abierto de un material activo en fase sólida [V]

R_i : resistencia de película de interfase sólido-electrolito [$\Omega \cdot \text{m}^2$]

R_{concen} : resistencia concentrada de una batería [$\Omega \cdot \text{m}^2$]

t_0^+ : transferencia de iones de Li [sin unidades]

subíndice $efic$: eficaz

subíndice s : fase sólida

subíndice e : fase electrolítica

subíndice p : electrodo positivo

subíndice n : electrodo negativo

[Expresiones analíticas de sensibilidad de parámetros]

Las expresiones analíticas para la sensibilidad de parámetros electroquímicos de batería se derivan basándose en las técnicas de supuesto de una única partícula y de reducción y reformulación de modelos electroquímicos. En el presente caso se proporciona una breve visión general para fines de consulta.

En primer lugar, en el modelo de una única partícula (SPM), el voltaje de batería V puede expresarse como en la Ecuación (1-1) a continuación.

<Ecuación 1-1>

$$V = \phi_{s,p} - \phi_{s,n} = (U_p(c_{se,p}) - U_n(c_{se,n})) + (\phi_{e,p} - \phi_{e,n}) + (\eta_p - \eta_n) - IR_t,$$

V : voltaje de batería (V), $\Phi_{s,i}$: potencial de electrodo, $\Phi_{e,i}$: potencial electrolítico en la frontera de electrodo, U : función de potencial de circuito abierto (OCP) (V), $c_{se,i}$: concentración en superficie de partícula de litio ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), η_i : sobrepotencial en la interfaz electrodo-electrolito, R_i : resistencia óhmica concentrada de una batería ($\Omega \cdot \text{m}^2$), $i = p$ denota electrodo positivo, $i = n$ denota electrodo negativo

La evolución de la concentración en superficie $c_{se,i}$ se rige por la ley de difusión de Fick en la coordenada esférica. Para las partículas de electrodo, las condiciones de frontera para la difusión de litio pueden expresarse como la Ecuación (1-2) a continuación, y la condición de frontera captura el cambio de concentración de litio en fase sólida $c_{s,i}$ en el tiempo y el espacio en la dirección de radio de partícula (r). El símbolo i es un símbolo que indica el tipo de electrodo. Si el símbolo i es p, este indica un electrodo positivo, y si el símbolo i es n, este indica un electrodo negativo.

<Ecuación 1-2>

$$\frac{\partial c_{s,i}}{\partial t} = D_{s,i} \left(\frac{\partial^2 c_{s,i}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{s,i}}{\partial r} \right)$$

$$\left. \frac{\partial c_{s,i}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

$$D_{s,i} \left. \frac{\partial c_{s,i}}{\partial r} \right|_{r=R_{s,i}} = \frac{j_i^{Li} R_{s,i}}{3 \varepsilon_{s,i} F}$$

- 10 $D_{s,i}$: coeficiente de difusión en fase sólida de litio ($m^2 \cdot s^{-1}$), $c_{s,i}$: concentración en fase sólida de litio ($mol \cdot m^{-3}$), $R_{s,i}$: radio de partícula de electrodo (m), $\varepsilon_{s,i}$: fracción de volumen de material activo con actividad en un electrodo (sin unidades), F: constante de Faraday (C/mol), r: variables en un sistema de coordenadas esféricas

- 15 En el modelo de una única partícula (SPM), se supone que la densidad de corriente J_i^{Li} de la Ecuación (1-2) es constante transversalmente al electrodo, por lo que puede calcularse dividiendo la corriente total I por el volumen de electrodo como en la Ecuación (1-3) a continuación.

<Ecuación 1-3>

$$j_i^{Li} = \frac{I}{A \delta_i}$$

- 20 J_i^{Li} : densidad de corriente de iones de litio en el electrodo ($A \cdot m^{-2}$), A: área de electrodo (m^2), δ_i : espesor de electrodo (m)

- 25 Preferentemente, la ecuación en derivadas parciales (EDP) representada por la Ecuación (1-2) puede discretizarse antes de resolver la misma. En una realización de la presente divulgación, se usan la transformada de Laplace y la aproximación de Padé para la discretización de la Ecuación (1-2).

- 30 La aproximación de Padé es una teoría de aproximación que aproxima una función usando una función racional de un grado dado. Es decir, la aproximación de Padé aproxima una función predeterminada a una función racional con un polinomio de orden n-ésimo como denominador y un polinomio de orden m-ésimo como numerador.

Específicamente, para la discretización de la Ecuación (1-2), la transformada de Laplace de la Ecuación (1-2) proporciona la Ecuación (1-4) a continuación.

- 35 <Ecuación 1-4>

$$D_{s,i} \frac{\partial^2 C_{s,i}(s)}{\partial r^2} + \frac{2D_{s,i}}{r} \frac{\partial C_{s,i}(s)}{\partial r} - s C_{s,i}(s) = 0$$

- 40 Entonces, poniendo en coincidencia la condición de frontera de la Ecuación (1-2), una función de transferencia trascendental desde la corriente de entrada I a la concentración de litio $c_{se,i}$ en la superficie de partícula puede obtenerse como en la Ecuación (1-5) a continuación.

<Ecuación 1-5>

$$\frac{C_{se,i}}{I}(s) = - \frac{\left(e^{2R_{s,i}\sqrt{s/D_{s,i}}} - 1\right) \frac{R_{s,i}^2}{3A\delta_i F \epsilon_{s,i} D_{s,i}}}{1 + R_{s,i}\sqrt{\frac{s}{D_{s,i}}} + e^{2R_{s,i}\sqrt{s/D_{s,i}}} \left(R_{s,i}\sqrt{\frac{s}{D_{s,i}}} - 1\right)}$$

$C_{se,i}$: concentración en superficie de partícula de litio insertado en un electrodo ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), I : corriente de batería (A), $R_{s,i}$: radio de una partícula de electrodo (m), $D_{s,i}$: coeficiente de difusión en fase sólida de una partícula de electrodo ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), A : área de electrodo (m^2), δ_i : espesor del electrodo (m), F : constante de Faraday (C/mol), $\epsilon_{s,i}$: fracción de volumen de material activo con actividad en un electrodo (sin unidades), s : variable de transformada de Laplace, e : constante natural

La función de transferencia trascendental representada por la Ecuación (1-5) no puede resolverse directamente en el dominio del tiempo. Por lo tanto, se usa una función de transferencia racional de orden bajo para la aproximación basándose en la puesta en coincidencia de momentos.

Como resultado, la ecuación de aproximación de Padé tridimensional para la concentración de litio $C_{se,i}$ en la superficie de partícula puede obtenerse como en la Ecuación (2) a continuación, y la aproximación de Padé puede transformarse al dominio del tiempo usando la expresión de espacio de estados.

Es decir, en una realización de la presente divulgación, resolviendo las ecuaciones directoras usando el supuesto de una única partícula, la transformada de Laplace y la aproximación de Padé, la función de transferencia desde la corriente I a $C_{se,i}$ puede obtenerse como en la Ecuación (2) a continuación.

<Ecuación 2>

$$C_{se,i}(s) = \left[\frac{-7R_{s,i}^4 s^2 + 420D_{s,i}R_{s,i}^2 s + 3465D_{s,i}^2}{F\epsilon_{s,i}A\delta_i s (R_{s,i}^4 s^2 + 189D_{s,i}R_{s,i}^2 s + 3465D_{s,i}^2)} \right] \cdot I(s)$$

$C_{se,i}$: concentración en superficie de partícula de litio insertado en un electrodo ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), I : corriente de batería (A), $R_{s,i}$: radio de una partícula de electrodo (m), $D_{s,i}$: coeficiente de difusión en fase sólida de una partícula de electrodo ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), A : área de electrodo (m^2), δ_i : espesor del electrodo (m), $\epsilon_{s,i}$: fracción de volumen de material activo con actividad en un electrodo (sin unidades), F : constante de Faraday ($\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$), $i = p$ denota electrodo positivo, $i = n$ denota electrodo negativo

La aproximación de Padé para la concentración de litio $C_{se,i}$ en la superficie de partícula se divulga en el documento 'J. Marckcki, M. Cannova, A. T. Conlisk u G. Rizzoni, "Design and parametrization analysis of a reduced-order electrochemical model of graphite/LiFePO4 cells for SOC/SOH estimation", Journal of Power Sources, vol. 237, págs. 310-324, 2013' y el documento 'J. C. Forman, S. Bashash, J. L. Stein y H. K. Fathy, "Reduction of an Electrochemistry-Based Li-Ion Battery Model via Quasi-Linearization and Padé Approximation", Journal of The Electrochemical Society, vol. 158, no.2, pág. A93, 2011'. El contenido de estos documentos puede incorporarse como parte de esta memoria descriptiva.

De acuerdo con la Ecuación (2), los parámetros objetivo, es decir, la fracción de volumen de material activo $\epsilon_{s,i}$ y el coeficiente de difusión en fase sólida $D_{s,i}$, rigen la dinámica de la concentración en superficie de partícula $C_{se,i}$. Asimismo, la concentración en superficie de partícula $C_{se,i}$ afecta al voltaje de batería V a través del potencial de circuito abierto U de acuerdo con la Ecuación (1-1).

El sobrepotencial η_i , que rige la intercalación/desintercalación de iones de litio a /desde la partícula de electrodo, puede calcularse a través de la Ecuación (3) y la Ecuación (4) obtenidas invirtiendo la Ecuación de Butler-Volmer.

<Ecuación 3>

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\epsilon_i + \sqrt{\epsilon_i^2 + 1} \right)$$

<Ecuación 4>

$$\xi_i = \frac{j_i^{Li} R_{s,i}}{6c_{s,i} j_{0,i}}$$

5 j_i^{Li} : densidad de corriente de acuerdo con el movimiento de ion litio ($A \cdot m^{-2}$), $j_{0,i}$: densidad de corriente de intercambio ($A \cdot m^{-2}$), R : constante universal de los gases ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T : temperatura de batería (K), α : coeficiente de transferencia de carga (sin unidades), F : constante de Faraday ($C \cdot mol^{-1}$), $\varepsilon_{s,i}$: fracción de volumen de material activo con actividad en un electrodo (sin unidades)

10 En la Ecuación (4), $j_{0,i}$ es la densidad de corriente de intercambio ($A \cdot m^{-2}$), que se calcula usando la Ecuación (5) a continuación.

<Ecuación 5>

$$j_{0,i} = F k_i (c_e)^\alpha (c_{s,i}^{máx} - c_{se,i})^\alpha (c_{se,i})^\alpha$$

15 $c_{s,i}^{máx}$: concentración de litio en fase sólida máxima ($mol \cdot m^{-3}$), $c_{se,i}$: concentración en superficie de partícula ($mol \cdot m^{-3}$), α : coeficiente de transferencia de carga (sin unidades)

20 Bajo el supuesto de una única partícula, la densidad de corriente j_i^{Li} puede aproximarse como la corriente promedio sobre el electrodo como en la Ecuación (6) a continuación.

<Ecuación 6>

$$j_i^{Li} = \frac{I}{A \delta_i}$$

25 A: área de electrodo (m^2), I: corriente de batería (A), δ_i : espesor del electrodo (m)

De acuerdo con las Ecuaciones (3) a (5), la constante de velocidad de reacción k_i y la fracción de volumen de material activo ε_i afectan al sobrepotencial η_i a través de $j_{0,i}$ y ξ_i respectivamente y, por lo tanto, afectan al voltaje de batería. Además, debido a que el sobrepotencial η_i depende de la densidad de corriente de intercambio $j_{0,i}$, que está relacionada con la concentración en superficie $c_{se,i}$ como en la Ecuación (5), el coeficiente de difusión en fase sólida $D_{s,i}$ y la fracción de volumen de material activo ε_i también tienen un impacto indirecto sobre el sobrepotencial a través de la concentración en superficie de partícula $c_{se,i}$.

35 Basándose en la relación anterior entre parámetros y el voltaje entre terminales, la expresión analítica que representa la sensibilidad de cada parámetro puede obtenerse tomando la derivada parcial respectiva al voltaje.

En un ejemplo, la sensibilidad al coeficiente de difusión en fase sólida $D_{s,i}$ puede expresarse como en la Ecuación (7) a continuación.

<Ecuación 7>

$$\frac{\partial V(t)}{\partial D_{s,i}} = \pm \left(\frac{\partial \eta_i}{\partial c_{se,i}} + \frac{\partial U_i}{\partial c_{se,i}} \right) \cdot \frac{\partial c_{se,i}(t)}{\partial D_{s,i}}$$

40 V: voltaje de batería (V), η_i : sobrepotencial de un electrodo (V), $c_{se,i}$: concentración en superficie de partícula ($mol \cdot m^{-3}$), U_i : OCP de un electrodo (V), $D_{s,i}$: coeficiente de difusión en fase sólida de un electrodo ($m^2 \cdot s^{-1}$), t: tiempo (s)

45 En el presente caso, $\frac{\partial U_i}{\partial c_{se,i}}$ es la pendiente de OCP.

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial c_{se,i}}$$

En la Ecuación (7), $\frac{\partial \eta_i}{\partial c_{se,i}}$ puede derivarse de la Ecuación (3) tomando la derivada parcial de $c_{se,i}$, y puede expresarse como la Ecuación (8) a continuación.

<Ecuación 8>

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial c_{se,i}} = \frac{RT}{2\alpha F} \cdot \frac{1}{\sqrt{1+\xi^{-2}}} [c_e c_{se,i} (c_{s,m\acute{a}x,i} - c_{se,i})]^{-1} \cdot (c_e c_{s,m\acute{a}x,i} - 2c_e c_{se,i})$$

$$\xi = \frac{j_i^{Li} R_{s,i}}{6\varepsilon_{s,i} j_{0,i}}$$

- 5 α : coeficiente de transferencia de carga, c_e : concentración en fase electrolítica de litio ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), $c_{se,i}$: concentración en superficie de partícula de litio ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), $c_{s,m\acute{a}x,i}$: concentración de iones en fase sólida máxima ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), $\varepsilon_{s,i}$: fracción de volumen de material activo con actividad en un electrodo (sin unidades), R : constante universal de los gases ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), F : constante de Faraday ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$), $R_{s,i}$: radio de una partícula de electrodo (m), j_i^{Li} : densidad de corriente de acuerdo con el movimiento de ion litio ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$), $j_{0,i}$: densidad de corriente de intercambio ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)

- 10 Se hace notar que $\frac{\partial U_i}{\partial c_{se,i}}$ es habitualmente dominante sobre $\frac{\partial \eta_i}{\partial c_{se,i}} \frac{\partial c_{se,i}}{\partial D_{s,i}}$ se caracteriza por una función de transferencia de sensibilidad (STF), que se deriva de la Ecuación (2) tomando la derivada parcial al coeficiente de difusión en fase sólida $D_{s,i}$. La función de transferencia de sensibilidad (STF) del coeficiente de difusión en fase sólida $D_{s,i}$ puede expresarse como la Ecuación (9) a continuación.

- 15 <Ecuación 9>

$$\frac{\partial C_{se,i}(s)}{\partial D_{s,i}} = \frac{(43R_{s,i}^4 s^2 + 1980D_{s,i}R_{s,i}^2 s + 38115D_{s,i}^2)}{(R_{s,i}^4 s^2 + 189D_{s,i}R_{s,i}^2 s + 3465D_{s,i}^2)^2} \cdot \frac{21R_{s,i}^2}{F\varepsilon_{s,i}A\delta_i} I(s).$$

- 20 De acuerdo con una realización, la función de transferencia de sensibilidad del coeficiente de difusión en fase sólida $D_{s,i}$ puede implementarse fácilmente en el dominio del tiempo a través de un modelo de espacio de estados en un formato canónico como en la Ecuación (10), para el cálculo o la optimización de la sensibilidad.

En la Ecuación (10), las condiciones iniciales de los estados x_1 , x_2 , x_3 y x_4 pueden establecerse como 0, pero la presente divulgación no se limita a ello.

- 25 <Ecuación 10>

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \\ \dot{x}_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -\frac{12006225D_{s,i}^3}{R_{s,i}^8} & -\frac{1309770D_{s,i}^2}{R_{s,i}^6} & -\frac{42651D_{s,i}^2}{R_{s,i}^4} & -\frac{387D_{s,i}}{R_{s,i}^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} I$$

$$y = \frac{\partial c_{se,i}(t)}{\partial D_{s,i}} = \frac{21}{F\varepsilon_{s,i}A\delta_i R_{s,i}^6} [38115D_{s,i}^2 \quad 1980D_{s,i}R_{s,i}^2 \quad 43R_{s,i}^4 \quad 0] \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix}$$

- 30 Asimismo, $\frac{\partial U_i}{\partial c_{se,i}}$ puede calcularse usando una función de OCP predefinida $U_i(c_{se,i})$ del electrodo. La concentración en superficie de partícula $c_{se,i}$ correspondiente a la entrada de la función de OCP U_i puede calcularse usando la Ecuación (2), que corresponde a la ecuación de aproximación de Padé para $c_{se,i}$. Es decir, la concentración en superficie de partícula $c_{se,i}$ puede calcularse fácilmente en el dominio del tiempo convirtiendo la Ecuación (2) a un modelo de espacio de estados en formato canónico tal como la Ecuación (11) a continuación. En la Ecuación (11), las condiciones iniciales de los estados x_1 , x_2 y x_3 pueden establecerse usando el SOC inicial de la batería.

<Ecuación 11>

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -\frac{3465D_{s,i}^2}{R_{s,i}^4} & -\frac{189D_{s,i}}{R_{s,i}^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix} I$$

$$y = c_{se,i}(t) = \frac{1}{F\varepsilon_{s,i}A\delta_i R_{s,i}^4} \begin{bmatrix} 3465D_{s,i}^2 & 420D_{s,i}R_{s,i}^2 & 7R_{s,i}^4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}$$

De forma similar a la descripción anterior, puede derivarse la expresión de sensibilidad analítica para la fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,i}$.

$$\frac{\partial V(t)}{\partial \varepsilon_{s,i}}$$

En primer lugar, la sensibilidad analítica $\frac{\partial V(t)}{\partial \varepsilon_{s,i}}$ para la fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,i}$ puede obtenerse tomando la derivada parcial de la fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,i}$ a la Ecuación (1-1) como se muestra en la Ecuación (12) a continuación.

<Ecuación 12>

$$\frac{\partial V(t)}{\partial \varepsilon_{s,i}} = \mp \frac{\partial \eta_i}{\partial \varepsilon_{s,i}}(t) \pm \left(\frac{\partial U_i}{\partial c_{se,i}} + \frac{\partial \eta_i}{\partial c_{se,i}} \right) \cdot \frac{\partial c_{se,i}(t)}{\partial \varepsilon_{s,i}}$$

V: voltaje de batería (V), η_i : sobrepotencial de un electrodo (V), U_i : OCP de un electrodo (V), $c_{se,i}$: concentración en superficie de partícula ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), $\varepsilon_{s,i}$: fracción de volumen de material activo con actividad en un electrodo (sin unidades)

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial \varepsilon_{s,i}}$$

En la Ecuación (12), $\frac{\partial \eta_i}{\partial \varepsilon_{s,i}}$ puede obtenerse tomando la derivada parcial de la fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,i}$ a la Ecuación (3) como se muestra en la Ecuación (13) a continuación.

<Ecuación 13>

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial \varepsilon_{s,i}} = \frac{RT}{\alpha F \varepsilon_{s,i}} \cdot \frac{\text{signo}(I)}{\sqrt{1 + \left(\frac{6\varepsilon_{s,i}j_{0,i}A\delta_i}{IR_{s,i}} \right)^2}}$$

$$\frac{\partial c_{se,i}}{\partial \varepsilon_{s,i}}$$

En la Ecuación (12), $\frac{\partial c_{se,i}}{\partial \varepsilon_{s,i}}$ puede obtenerse tomando la derivada parcial de la fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,i}$ a la Ecuación (2) como se muestra en la Ecuación (14) a continuación.

<Ecuación 14>

$$\frac{\partial c_{se,i}(s)}{\partial \varepsilon_{s,i}} = \frac{7R_{s,i}^4 s^2 + 420D_{s,i}R_{s,i}^2 s + 3465D_{s,i}^2}{s(R_{s,i}^4 s^2 + 189D_{s,i}R_{s,i}^2 s + 3465D_{s,i}^2)} \cdot \frac{I(s)}{F\varepsilon_{s,i}^2 A\delta_i}$$

De acuerdo con una realización, la función de transferencia de sensibilidad de la fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,i}$ puede calcularse fácilmente en el dominio del tiempo a través de un modelo de espacio de estados en un formato canónico como en la Ecuación (15), para el cálculo o la optimización de la sensibilidad. En la Ecuación (15),

las condiciones iniciales de los estados x_1 , x_2 , x_3 y x_4 pueden establecerse como 0, pero la presente divulgación no se limita a ello.

<Ecuación 15>

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -\frac{3465D_{s,i}^2}{R_{s,i}^4} & -\frac{189D_{s,i}}{R_{s,i}^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} I$$

$$y = \frac{\partial c_{se,i}(t)}{\partial \varepsilon_{s,i}} = \frac{1}{F\varepsilon_{s,i}^2 A \delta_i R_{s,i}^4} \begin{bmatrix} 3465D_{s,i}^2 & 420D_{s,i}R_{s,i}^2 & 7R_{s,i}^4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}$$

5

En la Ecuación (12), el método de cálculo de $\frac{\partial U_i}{\partial c_{se,i}}$ es sustancialmente el mismo que se ha descrito anteriormente.

10 Por último, la expresión de sensibilidad analítica de la constante de velocidad de reacción k_i puede obtenerse tomando la derivada parcial de la constante de velocidad de reacción k_i a la Ecuación (1-1) como en la Ecuación (16) a continuación.

En el modelo electroquímico al que se aplica el modelo de una única partícula (SPM), la expresión de sensibilidad analítica para la constante de velocidad de reacción k_i corresponde a la derivada parcial de la constante de velocidad

15 de reacción k_i con respecto al sobrepotencial η_i del electrodo, es decir, la pendiente de sobrepotencial $\frac{\partial \eta_i}{\partial k_i}$.

<Ecuación 16>

$$\frac{\partial V(t)}{\partial k_i} = \pm \frac{\partial \eta_i}{\partial k_i} = \frac{\mp RT}{\alpha F k_i} \cdot \frac{\text{signo}(I)}{\sqrt{1 + \left(\frac{6\varepsilon_{s,i} j_{0,i} A \delta_i}{I R_{s,i}} \right)^2}}$$

20 Las expresiones de sensibilidad analítica obtenidas anteriormente son, todas ellas, funciones de orden bajo en donde la corriente de batería es una variable de entrada.

25 Las expresiones analíticas de acuerdo con la realización de la presente divulgación posibilitan la optimización directa de un perfil de corriente para maximizar la sensibilidad. Además, la expresión de sensibilidad analítica también proporciona conocimientos teóricos para explicar los mecanismos fundamentales intrínsecos en el modelo electroquímico.

30 Las expresiones derivadas se han validado frente a la sensibilidad exacta obtenida a partir de simulación numérica del modelo electroquímico de orden completo.

[Planteamiento del problema de optimización]

35 El objetivo de la optimización es obtener el perfil de corriente óptimo para la identificación del parámetro electroquímico. El perfil de corriente óptimo maximiza la sensibilidad o las métricas relacionadas con la sensibilidad (por ejemplo, la información de Fisher) de ciertos parámetros sujetos a restricciones de funcionamiento. El problema de optimización del perfil de corriente puede expresarse como la Ecuación (17) a continuación bajo la restricción de voltaje c_1 y la restricción de corriente c_2 .

<Ecuación 17>

$$\min_{I(t)} - \int_{t_0}^{t_f} \bar{S}_\theta^2(t) dt$$

$$c1: V_{\min} \leq V(t) \leq V_{\max}$$

$$c2: I_{\min} \leq I(t) \leq I_{\max}$$

En el problema de optimización de la Ecuación (17), la función objetivo es la integral del cuadrado de $\bar{S}_\theta(t)$ (en concreto, la integral de su cuadrado), que representa la sensibilidad normalizada de un cierto parámetro θ , a lo largo del intervalo de tiempo especificado desde t_0 a t_f . La solución del problema de optimización es un perfil de corriente en el dominio del tiempo (de t_0 a t_f) que puede maximizar la magnitud de la función objeto. La función objetivo es equivalente a la información de Fisher de la estimación de un único parámetro bajo el supuesto de ruidos de medición gaussianos independientes y distribuidos idénticamente. La sensibilidad normalizada $\bar{S}_\theta(t)$ cuantifica la relación de variación en la salida y el parámetro, y es la sensibilidad de un parámetro multiplicada por su valor nominal como en la Ecuación (18) a continuación.

<Ecuación 18>

$$\bar{S}_\theta = \frac{\partial V}{\partial \theta} \cdot \theta$$

En el modelo de batería, los valores nominales de diferentes parámetros difieren significativamente. Por lo tanto, la sensibilidad normalizada es una mejor representación del impacto del parámetro. La sensibilidad puede calcularse en el dominio del tiempo usando las expresiones analíticas presentadas previamente. Las restricciones de desigualdad $c1$ y $c2$ se adoptan para mantener la batería dentro del rango operativo razonable. La restricción sobre la corriente de entrada considera tanto la validez del supuesto de una única partícula bajo el cual se deriva la sensibilidad analítica como la salud de la batería. Además, la restricción sobre el voltaje da cabida a la ventana de voltaje recomendada de la química de batería.

Debido a que el problema de optimización es altamente no lineal y no convexo, la condición óptima local es un principal desafío al que hace frente la optimización. El método pseudoespectral es una herramienta eficaz para resolver problemas complejos de optimización no lineal y se ha aplicado ampliamente a problemas de ingeniería en el mundo real. El método pseudoespectral es un método de análisis numérico usado en la matemática aplicada y en cálculos de ingeniería para calcular soluciones de ecuaciones en derivadas parciales. El método pseudoespectral también se conoce como representación de variables discretas.

En la realización de la presente divulgación, se adopta el método pseudoespectral de Legendre-Gauss-Radau (LGR) con colocación adaptativa de múltiples intervalos de malla. El método pseudoespectral de LGR se realiza mediante el software de control óptimo de propósito general (GPOPS).

GPOPS es uno de los programas de software de MATLAB de propósito general disponibles comercialmente que puede obtener soluciones numéricas de problemas de optimización. El software GPOPS puede implementar la nueva clase de métodos de cuadratura gaussiana de orden variable.

El método de cuadratura gaussiana de orden variable aproxima el problema de optimización de tiempo continuo como un problema de programación no lineal (PNL) disperso para facilitar la solución. El PNL se resuelve entonces usando solucionadores, tales como el optimizador de puntos interiores (IPOPT) y el optimizador no lineal disperso (SNOPT).

[Cota de Cramér-Rao]

Después de obtener el perfil de corriente óptimo usando el método pseudoespectral de LGR, puede evaluarse la precisión de estimación esperada que puede lograrse usando el perfil correspondiente basándose en el análisis de cota de Cramér-Rao. Dado un perfil de datos de salida $y(t)$ medido a lo largo del tiempo desde 0 a t_f , la información de Fisher de un cierto parámetro θ del modelo puede expresarse como la Ecuación (19) a continuación bajo el supuesto de ruidos de medición gaussianos independientes y distribuidos idénticamente. En la Ecuación (19), σ_y^2 es la varianza del ruido.

<Ecuación 19>

$$F = \frac{1}{\sigma_y^2} \int_0^{t_f} \left(\frac{\partial y(t)}{\partial \theta} \right)^2 dt$$

La información de Fisher expresada como la Ecuación (19) es equivalente a la función objetivo expresada en la Ecuación (17). Al invertir la matriz de información de Fisher, puede obtenerse la cota de Cramér-Rao como en la Ecuación (20).

<Ecuación 20>

$$\text{cov}(\hat{\theta}) \geq F^{-1}$$

La Ecuación (20) indica la cota inferior de la covarianza del error de estimación de un estimador no sesgado. La cota de Cramér-Rao se usa a menudo como una métrica independiente del algoritmo para evaluar la calidad de los datos.

[RESULTADOS DE OPTIMIZACIÓN Y ANÁLISIS]

Para mostrar el método de optimización de acuerdo con la presente divulgación, los perfiles de corriente optimizados se divulgarán a lo largo de un dominio del tiempo de 1800 s para el coeficiente de difusión en fase sólida $D_{s,p}$, la fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,p}$ y el coeficiente de velocidad de reacción k_p , respectivamente. Los resultados van seguidos de un análisis de las características de los perfiles optimizados. La batería usada en la realización es una batería de óxido de cobalto y litio. Los parámetros se adoptan a partir de los valores divulgados en el documento 'S. Moura, "Single particle model with electrolyte and temperature: An electrochemical battery model".

<https://github.com/scott-moura/SPMeT>. Con acceso: 20-08-2019'. La pendiente de OCP $\frac{\partial U_p}{\partial c_{se}}$ de todo el rango de estado de carga (SOC) de la batería se muestra en la figura 1.

La pendiente de OCP $\frac{\partial U_p}{\partial c_{se}}$ desempeña un papel importante en la determinación de la sensibilidad y los patrones de corriente óptimos de los parámetros objetivo. Existe una correlación entre el estado de carga (SOC) de la batería y la concentración en superficie de partícula $c_{se,p}$ a través de la Ecuación (21) a continuación.

<Ecuación 21>

$$SOC = \frac{\beta - \beta_{0\%}}{\beta_{100\%} - \beta_{0\%}}$$

En la Ecuación (21), β es $c_{se,p}/c_{s,m\acute{a}x,p}$. Es decir, β es la relación entre la concentración en superficie de partícula ($c_{se,p}$) de litio y la concentración en fase sólida máxima ($c_{s,m\acute{a}x,p}$) de litio que puede contenerse en partículas de electrodo. $\beta_{100\%}$ es el valor de β cuando el SOC es el 100 % y $\beta_{0\%}$ es el valor de β cuando el SOC es el 0 %.

Durante la optimización del perfil de corriente en el que puede maximizarse la sensibilidad del parámetro para un tiempo dado de 1800 segundos usando el software GPOPS, el SOC inicial se establece al 50 % y, como una condición de frontera, $V_{m\acute{a}x}$ se establece a 4,2 V, $V_{m\acute{i}n}$ se establece a 3,105 V, $I_{m\acute{a}x}$ se establece a 72 A (durante la descarga) e $I_{m\acute{i}n}$ se establece a -72 A (durante la carga).

[Perfil de corriente optimizado para la fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,p}$]

El perfil de corriente optimizado para la fracción de volumen de material activo de cátodo $\varepsilon_{s,p}$ y la respuesta de voltaje y SOC resultante se muestran en la figura 2.

De acuerdo con la expresión de sensibilidad en la Ecuación (12), la fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,p}$ del

electrodo positivo consiste en dos términos. El primer término es $\frac{\partial \eta_p}{\partial \varepsilon_{s,p}}$ puede denominarse término no lineal no dinámico, debido a que es principalmente una función no lineal estática como en la Ecuación (13). El segundo

término es $\left(\frac{\partial U_p}{\partial c_{se,p}} + \frac{\partial \eta_p}{\partial c_{se,p}} \right) \cdot \frac{\partial c_{se,p}}{\partial \varepsilon_{s,p}}(t)$ puede denominarse término dinámico semilineal, debido a que está relacionado con la dinámica de la difusión de litio en fase sólida. Se hace notar que $\frac{\partial \eta_p}{\partial c_{se,p}}$ es generalmente mucho más pequeña que $\frac{\partial U_p}{\partial c_{se,p}}$ y, por lo tanto, se desprecia en el análisis posterior.

Para analizar el perfil de corriente optimizado, los dos términos, en concreto, $\frac{\partial \eta_p}{\partial c_{se,p}}$ y $\frac{\partial U_p}{\partial c_{se,p}} \frac{\partial c_{se,p}}{\partial \varepsilon_{s,p}}$, pueden ilustrarse como gráficas independientes como en la figura 3.

A partir de la figura 3, puede hallarse que la sensibilidad de la fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,p}$ está dominada por el término dinámico semilineal $\frac{\partial U_p}{\partial c_{se,p}} \frac{\partial c_{se,p}}{\partial \varepsilon_{s,p}}$. Por lo tanto, los patrones del perfil de corriente óptimo pueden

estar determinados en gran medida por la dinámica de $\frac{\partial c_{se,p}}{\partial \varepsilon_{s,p}}$ y la pendiente de OCP $\frac{\partial U_p}{\partial c_{se,p}}$. Específicamente,

la dinámica de la sensibilidad al estado $\frac{\partial c_{se,p}}{\partial \varepsilon_{s,p}}$ puede capturarse mediante la función de transferencia de sensibilidad

en la Ecuación (14), que presenta un polo en $s = 0$. $\frac{\partial c_{se,p}}{\partial \varepsilon_{s,p}}$ es esencialmente una integral de la corriente a lo largo del tiempo, que aumentará/disminuirá bajo una corriente no nula y permanecerá constante bajo una corriente nula. En consecuencia, el perfil óptimo tiende a impulsar el SOC de la batería hacia el punto con la pendiente de OCP más grande (en concreto, el punto con un SOC del 84,5 %), y a permanecer en el punto correspondiente para conseguir el

máximo $\frac{\partial U_p}{\partial c_{se,p}} \frac{\partial c_{se,p}}{\partial \varepsilon_{s,p}}$. Para lograr esto, el perfil de corriente óptimo empieza con una fase de carga de corriente máxima (MC)-voltaje máximo (MV) para aproximarse al SOC deseado tan rápido como sea posible como se muestra en la figura 2. Entonces, la corriente se corta gradualmente para mantener el SOC deseado. La segunda mitad del perfil presenta una serie de pulsos de corriente que sostienen el SOC. El fin es aumentar adicionalmente la sensibilidad

a través del término no lineal $\frac{\partial \eta_p}{\partial c_{se,p}}$ dependiente de la corriente, pero aun así su contribución es solo marginal como se muestra en la figura 3.

Cuando se usa el perfil de corriente óptimo para estimar el parámetro, puede calcularse la cota de Cramér-Rao para evaluar la precisión de estimación esperada. Bajo el perfil de corriente optimizado, la información de Fisher normalizada de $\varepsilon_{s,p}$ puede calcularse como en la Ecuación (22) a continuación.

<Ecuación 22>

$$\bar{F}_{\varepsilon_{s,p}} = \frac{1}{\sigma_V^2} \int_0^{1800} \bar{S}_{\varepsilon_{s,p}}^2(t) dt = \frac{640}{\sigma_V^2}$$

Además, la Ecuación (22) da la cota de Cramér-Rao normalizada como en la Ecuación (23) a continuación.

<Ecuación 23>

$$\bar{\sigma}(\varepsilon_{s,p}) \geq \bar{F}_{\varepsilon_{s,p}}^{-\frac{1}{2}} = 0,04\sigma_V$$

La Ecuación (23) significa que, si la desviación típica del ruido de medición de voltaje $\sigma_v = 0,1$ V, la cota en $\sigma(\varepsilon_{s,p})$ será de $0,04 \times 0,1 \times 100$ %, en concreto, el 0,4 %, del valor nominal de la fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,p}$.

[Perfil de corriente optimizado para el coeficiente de difusión en fase sólida $D_{s,p}$]

La figura 4 muestra la excitación de corriente optimizada y la respuesta de voltaje y SOC correspondiente para el coeficiente de difusión en fase sólida $D_{s,p}$ del electrodo positivo.

De acuerdo con la expresión de sensibilidad en la Ecuación (7), la sensibilidad de voltaje de $D_{s,p}$ contiene un término

dinámico semilineal $\left(\frac{\partial U_p}{\partial c_{sc,p}} + \frac{\partial \eta_p}{\partial c_{sc,p}} \right) \cdot \frac{\partial c_{sc,p}}{\partial D_{s,p}}$, pero no contiene el término no dinámico no lineal como

con la sensibilidad de ϵ_s . Se hace notar que $\frac{\partial \eta_p}{\partial c_{sc,p}}$ es mínima en comparación con $\frac{\partial U_p}{\partial c_{sc,p}}$, y se desprecia en el análisis posteriores. La sensibilidad de $D_{s,p}$ viene regida, por lo tanto, por el efecto conjunto de la sensibilidad al estado

$\frac{\partial c_{sc,p}}{\partial D_{s,p}}$ y la pendiente de OCP $\frac{\partial U_p}{\partial c_{sc,p}}$ del electrodo positivo. La sensibilidad al estado $\frac{\partial c_{sc,p}}{\partial D_{s,p}}$ se caracteriza por la función de transferencia de sensibilidad en la Ecuación (9) sin ningún polo en $s = 0$, que es diferente de la sensibilidad de la fracción de volumen de material activo $\epsilon_{s,p}$. Por lo tanto, se necesita una excitación de corriente

persistente para hacer que $\frac{\partial c_{sc,p}}{\partial D_{s,p}}$ sea no nula. Con respecto a la pendiente de OCP, como se muestra en la figura 1, se observan tres picos en el SOC = 61,5 %, SOC = 76,6 %, y SOC = 84,5 %, respectivamente. Para conseguir una

sensibilidad máxima, es deseable que $\frac{\partial c_{sc,p}}{\partial D_{s,p}}$ y $\frac{\partial U_p}{\partial c_{sc,p}}$ tengan valores grandes al mismo tiempo. Debido al efecto

de acoplamiento de $\frac{\partial c_{sc,p}}{\partial D_{s,p}}$ y $\frac{\partial U_p}{\partial c_{sc,p}}$, el perfil optimizado tiende a hacer oscilar el SOC entre las ubicaciones de los picos de la pendiente de OCP, como se ve en la figura 4(c). Durante la transición entre picos, la excitación actual

de la corriente máxima-voltaje máximo creará/retendrá una $\frac{\partial c_{sc,p}}{\partial D_{s,p}}$ significativa para acoplarse con la gran pendiente de OCP en las ubicaciones de los picos. Cuando el SOC llega al pico, el perfil de corriente conmuta a un período de pulso corto. Esto mantiene el SOC en el pico de pendiente de OCP momentáneamente para maximizar el efecto de la gran pendiente de OCP. No obstante, debido a la naturaleza estable de la función de transferencia de

sensibilidad, $\frac{\partial c_{sc,p}}{\partial D_{s,p}}$ tiende a disminuir durante el período de pulso de sostenimiento de SOC y, por lo tanto, el perfil óptimo tiene que conmutar de vuelta al modo de corriente máxima-voltaje máximo en breve para impulsar el SOC hacia la siguiente ubicación de pico de pendiente de OCP.

Bajo el perfil de corriente optimizado, la información de Fisher de $D_{s,p}$ puede calcularse como en la Ecuación (24) a continuación.

<Ecuación 24>

$$\bar{F}_{D_{s,p}} = \frac{1}{\sigma_V^2} \int_0^{1800} \bar{S}_{D_{s,p}}^2(t) dt = \frac{1,357}{\sigma_V^2}$$

La Ecuación (24) da la cota de Cramér-Rao normalizada que puede expresarse como la Ecuación (25).

<Ecuación 25>

$$\bar{\sigma}(D_{s,p}) \geq \bar{F}_{D_{s,p}}^{-\frac{1}{2}} = 0,858\sigma_V$$

La Ecuación (25) significa que, si la desviación típica del ruido de voltaje $\sigma_V = 0,1$ V, la cota de Cramér-Rao en $\sigma(D_{s,p})$ será de $0,858 \times 0,1 \times 100 \% = 8,56 \%$, en concreto, el 8,58 %, del valor nominal de $D_{s,p}$. Optimizar el perfil de corriente a lo largo de un dominio del tiempo más largo puede reducir la cota de error si es deseable.

[Perfil de corriente optimizado para la constante de velocidad de reacción k_p]

El perfil de corriente optimizado y la respuesta de voltaje correspondiente para la constante de velocidad de reacción k_p se proporcionan en la figura 5.

El patrón actual es básicamente una carga de corriente máxima (MC)-voltaje máximo (MV) seguida de una descarga de corriente máxima, con una alternancia ocasional entre carga de corriente máxima (MC) y descarga de corriente máxima (MC) durante el proceso. La característica puede entenderse fácilmente correlacionando la misma con la expresión de sensibilidad analítica de k_p en la Ecuación (16). De acuerdo con la Ecuación (16), la sensibilidad de k_p es una función monótonamente creciente de la magnitud de la corriente I y, por lo tanto, es deseable o bien una

corriente de carga máxima o bien una corriente de descarga máxima para maximizar la sensibilidad. La ligera dependencia de $\frac{\partial V}{\partial k_p}$ con respecto a c_{se}/SOC a través de la densidad de corriente de intercambio $j_{0,i}$ solo tiene un impacto insignificante sobre la sensibilidad.

- 5 Bajo el perfil de corriente optimizado, la información de Fisher se obtiene como la Ecuación (26) a continuación.

<Ecuación 26>

$$\bar{F}_{k_p} = \frac{1}{\sigma_V^2} \int_0^{1800} \bar{S}_{k_p}^2(t) dt = \frac{4,724}{\sigma_V^2}$$

- 10 La Ecuación (26) da la cota de Cramér-Rao normalizada que puede expresarse mediante la Ecuación (27) a continuación.

<Ecuación 27>

$$\bar{\sigma}(k_p) \geq \bar{F}_{k_p}^{-\frac{1}{2}} = 0,46\sigma_V$$

- 15 La Ecuación (27) significa que, si la desviación típica del ruido de medición de voltaje $\sigma_V = 0,1$ V, la cota de Cramér-Rao en $\sigma(k_p)$ será de $0,46 \times 0,1 \times 100 \% = 4,6 \%$, en concreto, el 4,6 %, del valor nominal de k_p .

- 20 En la presente divulgación, se proporciona la optimización de la excitación de corriente para la estimación de parámetros electroquímicos de batería. Se ha formulado una metodología para diseñar el perfil de corriente óptimo a lo largo de un dominio del tiempo dado basándose en las expresiones de sensibilidad analítica derivadas.

- 25 En una realización de la presente divulgación, se muestran los resultados para tres parámetros, en concreto, el coeficiente de difusión en fase sólida D_s , la fracción de volumen del material activo de electrodo ϵ_s y la constante de velocidad de reacción k . Los patrones óptimos para diferentes parámetros y los mecanismos subyacentes se han descubierto correlacionando los mismos con las expresiones analíticas de la sensibilidad de parámetros. Es interesante observar que los patrones óptimos para diferentes parámetros son fundamentalmente distintos. Los resultados numéricos pueden depender de la química de batería específica y del conjunto de parámetros en consideración. Sin embargo, se cree que los patrones y características fundamentales considerados en la presente divulgación son generalizables. En trabajos futuros, el perfil de corriente optimizado obtenido se usará para estimar parámetros respectivos, con el objetivo de mejorar significativamente la precisión de estimación.

- 30 Preferentemente, la excitación de un perfil de corriente óptimo para la identificación de parámetros electroquímicos de batería y la identificación de parámetros usando la excitación pueden implementarse a través de un sistema informático.

- 40 La figura 6 es un diagrama de bloques que muestra esquemáticamente un sistema 10 para generar un perfil de corriente óptimo para la identificación de un parámetro electroquímico y estimar un parámetro electroquímico usando el perfil de corriente óptimo de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

- 45 Haciendo referencia a la figura 6, el sistema 10 puede incluir una unidad de aplicación de corriente 12 para aplicar una corriente de carga y/o una corriente de descarga a una batería 11, una unidad de medición de voltaje 13 y una unidad de medición de temperatura 14 para medir el voltaje y la temperatura de la batería 11 mientras está fluyendo una corriente a través de la batería 11, respectivamente, una unidad de almacenamiento 15 para almacenar programas y datos necesarios para la implementación de la presente divulgación, una unidad de comunicación 16 para transmitir y recibir datos con un dispositivo externo, y una unidad de control 17 para controlar el funcionamiento global del sistema.

- 50 La unidad de medición de voltaje 13 incluye un circuito de medición de voltaje capaz de medir el voltaje de la batería 11, y la unidad de medición de temperatura 14 incluye un termopar capaz de medir la temperatura de la batería 11.

- 55 No existe ninguna limitación particular al tipo de unidad de almacenamiento 15 siempre que sea un medio de almacenamiento capaz de registrar y borrar información. Como un ejemplo, la unidad de almacenamiento 15 puede ser un disco duro, una RAM, una ROM, una EEPROM, un registro o una memoria flash. La unidad de almacenamiento 15 almacena y/o actualiza y/o borra y/o transmite un programa que incluye diversas lógicas de control realizadas por la unidad de control 17, y/o datos generados cuando se ejecuta la lógica de control, tablas de consulta, funciones y parámetros definidos de antemano, constantes químicas/físicas/eléctricas, o similares.

La unidad de comunicación 16 incluye una interfaz de comunicación conocida que soporta la comunicación entre dos medios de comunicación diferentes. En un ejemplo, la interfaz de comunicación puede soportar una comunicación CAN, comunicación en cadena de tipo margarita, comunicación RS 232, o similares.

- 5 La unidad de control 17 puede incluir opcionalmente un procesador, un circuito integrado específico de la aplicación (ASIC), otro conjunto de chips, un circuito lógico, un registro, un módem de comunicación, un dispositivo de procesamiento de datos, o similares, conocidos en la técnica para ejecutar las diversas lógicas de control.

- 10 La unidad de control 17 puede determinar un perfil de corriente óptimo en el que se maximiza la sensibilidad con respecto a un parámetro electroquímico incluido en el modelo electroquímico de la batería 11. La Ecuación (1-1) descrita anteriormente es un ejemplo del modelo electroquímico.

- 15 Preferentemente, la unidad de control 17 puede combinar las ecuaciones descritas anteriormente según sea necesario para determinar el perfil de corriente óptimo que tiene una sensibilidad máxima para el parámetro electroquímico en un dominio del tiempo preestablecido (por ejemplo, 1800 segundos) y registrar el perfil de corriente óptimo en la unidad de almacenamiento 15.

- 20 Preferentemente, el perfil de corriente óptimo puede variar dependiendo del tipo de parámetro electroquímico. Es decir, el perfil de corriente óptimo depende de los parámetros electroquímicos.

La unidad de control 17 puede determinar una función de transferencia desde una corriente de batería (I) a una concentración en superficie de partícula ($c_{se,i}$) del electrodo usando un modelo electroquímico de la batería al que se aplica el supuesto de una única partícula, para determinar el perfil de corriente óptimo y determinar una función de

- 25 transferencia de sensibilidad correspondiente a una derivada parcial $\frac{\partial c_{se,i}}{\partial \theta}$ del parámetro electroquímico (θ) para la función de transferencia correspondiente.

- 30 Preferentemente, la función de transferencia desde la corriente de batería a la concentración en superficie de partícula del electrodo puede determinarse como en la Ecuación (2) resolviendo las ecuaciones rectoras del modelo electroquímico usando el supuesto de una única partícula, la transformada de Laplace y la aproximación de Padé.

- 35 En un ejemplo, cuando el parámetro electroquímico es un coeficiente de difusión en fase sólida $D_{s,i}$ del electrodo, la función de transferencia de sensibilidad puede expresarse como la Ecuación (9). En otro ejemplo, cuando el parámetro electroquímico es una fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,i}$ del electrodo, la función de transferencia de sensibilidad puede expresarse como la Ecuación (14).

- 40 La unidad de control 17 también puede determinar una pendiente de sobrepotencial correspondiente a una derivada parcial de la concentración en superficie de partícula ($c_{se,i}$) para el sobrepotencial (η_i) del electrodo o una derivada parcial del parámetro electroquímico (θ , por ejemplo, una fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,i}$) para el sobrepotencial (η_i) del electrodo usando una ecuación de Butler-Volmer de la Ecuación (3) que define una correlación entre la concentración en superficie de partícula de electrodo ($c_{se,i}$) y el sobrepotencial de electrodo (η_i), como en la Ecuación 8 o la Ecuación 13.

- 45 La unidad de control 17 también puede determinar una pendiente de OCP correspondiente a la derivada parcial de la concentración en superficie de partícula para una función de OCP del electrodo. Preferentemente, la unidad de control 17 puede determinar la pendiente de OCP usando una función de OCP predefinida $U_i(c_{se,i})$.

- 50 La unidad de control 17 puede determinar un perfil de sensibilidad del parámetro electroquímico para un voltaje de batería del modelo electroquímico en un dominio del tiempo preestablecido usando la función de transferencia de sensibilidad y/o la pendiente de sobrepotencial y/o la pendiente de OCP.

- 55 La unidad de control 17 también puede cambiar una corriente de batería en el dominio del tiempo preestablecido y determinar un perfil de corriente de tal modo que se maximiza la integral del cuadrado en el dominio del tiempo para el perfil de sensibilidad que cambia en consecuencia. En el presente caso, el perfil actual es un perfil de corriente óptimo con sensibilidad máxima al parámetro electroquímico.

- 60 En un ejemplo, la unidad de control 17 puede determinar un perfil de corriente óptimo con la sensibilidad máxima para el coeficiente de difusión en fase sólida $D_{s,i}$ del electrodo usando la Ecuación (7) y la Ecuación (17). Además, la unidad de control 17 puede determinar un perfil de corriente óptimo con la sensibilidad máxima para la fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,i}$ del electrodo usando la Ecuación (12) y la Ecuación (17). Además, la unidad de control 17 puede determinar un perfil de corriente óptimo con la sensibilidad máxima para la constante de velocidad de reacción k_i del electrodo usando la Ecuación (16) y la Ecuación (17).

Preferentemente, la unidad de control 17 puede determinar el perfil de corriente óptimo para no desviarse de una condición de frontera de corriente preestablecida. Asimismo, la unidad de control 17 puede determinar el perfil de

corriente óptimo de tal modo que el voltaje de batería determinado a partir del modelo electroquímico no se desvía de una condición de frontera de voltaje preestablecida.

Específicamente, la unidad de control 17 puede usar un método pseudoespectral, preferentemente un método pseudoespectral de Legendre-Gauss-Radau (LGR) con cubicación adaptativa de múltiples intervalos de malla, cuando se determina el perfil de corriente óptimo en las condiciones de frontera de voltaje y corriente usando la Ecuación (17). Es decir, la unidad de control 17 determina de forma adaptativa el perfil de corriente óptimo usando el método pseudoespectral de tal modo que se maximiza la integral del cuadrado de la ecuación de sensibilidad normalizada $\bar{S}_\theta(t)$ de la Ecuación (18) se maximiza en el dominio del tiempo objetivo ($t_0 \sim t_f$). La ecuación de sensibilidad $\bar{S}_\theta(t)$ corresponde al perfil de sensibilidad que representa el cambio en la sensibilidad en el dominio del tiempo preestablecido. Debido a que la ecuación de sensibilidad $\bar{S}_\theta(t)$ incluye la corriente de batería como una variable, el perfil de sensibilidad depende del perfil de corriente. En un ejemplo, la unidad de control 17 puede usar software de control óptimo de propósito general (GPOPS) para implementar el método pseudoespectral de LGR. El GPOPS puede recibir la ecuación de sensibilidad normalizada $\bar{S}_\theta(t)$ en relación con el dominio del tiempo, la condición de frontera de voltaje, la condición de frontera de corriente y la sensibilidad, y generar un perfil variable (perfil de corriente óptimo) de la ecuación de sensibilidad en el dominio del tiempo de tal modo que se maximiza la integral del cuadrado de la ecuación de sensibilidad normalizada.

Después de determinar el perfil de corriente óptimo para el parámetro electroquímico, la unidad de control 17 puede aplicar el perfil de corriente óptimo a la batería 11 durante un tiempo correspondiente a un dominio del tiempo preestablecido (por ejemplo, 1800 segundos) usando la unidad de aplicación de corriente 12.

Aplicar el perfil de corriente óptimo a la batería significa ajustar la magnitud de la corriente de acuerdo con el perfil de corriente óptimo mientras se carga y/o se descarga la batería 11 durante un tiempo correspondiente al dominio del tiempo.

La unidad de control 17 puede medir el voltaje de batería usando la unidad de medición de voltaje 13 mientras se aplica el perfil de corriente óptimo a la batería 11 en el dominio del tiempo preestablecido, generar un perfil de voltaje de batería medido y registrar el perfil de voltaje de batería medido en la unidad de almacenamiento 15. En el presente caso, el perfil de voltaje de batería medido es un perfil que representa el cambio del voltaje de batería de acuerdo con el tiempo.

La unidad de control 17 también puede medir la temperatura de batería usando la unidad de medición de temperatura 14 mientras se aplica el perfil de corriente óptimo a la batería 11 en el dominio del tiempo preestablecido, generar un perfil de temperatura de medición de batería y registrar el perfil de temperatura de medición de batería en la unidad de almacenamiento 15. En el presente caso, el perfil de temperatura de medición de batería es un perfil que representa el cambio de la temperatura de batería de acuerdo con el tiempo.

La unidad de control 17 también puede generar un perfil de voltaje de batería predicho prediciendo el voltaje de batería a partir del perfil de corriente de batería y el perfil de temperatura de batería medido para un tiempo correspondiente al dominio del tiempo usando el modelo electroquímico de la batería 11, y puede registrar el perfil de voltaje de batería predicho en la unidad de almacenamiento 15.

En la presente divulgación, el modelo electroquímico de la batería 11 puede predefinirse mediante la Ecuación (1-1) descrita anteriormente. Los parámetros y funciones U_i ($c_{se,i}$), $\Phi_{e,i}$ y η_i del modelo electroquímico pueden variar dependiendo de la química de la batería 11. Además, las funciones pueden simplificarse (reducirse) mediante técnicas de reformulación tales como el supuesto de una única partícula, la transformada de Laplace y la aproximación de Padé. Además, los parámetros y funciones del modelo electroquímico pueden registrarse previamente en la unidad de almacenamiento 15 o incluirse como variables o funciones de un programa ejecutado por la unidad de control 17.

En la técnica se conocen diversos modelos electroquímicos. Es obvio que puede emplearse cualquier modelo electroquímico conocido para la implementación de la presente divulgación. En un ejemplo, puede consultarse el modelo electroquímico divulgado en el documento "*Design and parametrization analysis of a reduced-order electrochemical model of graphite/LiFePO₄ cells for SOC/SOH estimation*", Journal of Power Sources. Vol. 237, págs. 310-324, 2013, pero la presente divulgación no se limita a ello.

Si la diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido es mayor que el umbral, la unidad de control 17 también puede ajustar de forma adaptativa el parámetro electroquímico de tal modo que la diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido se reduce a un valor de referencia preestablecido, identificar el parámetro electroquímico ajustado como un parámetro electroquímico actual de la batería y registrar el mismo en la unidad de almacenamiento 15.

La diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido puede determinarse calculando el valor de una integral para cada perfil en el dominio del tiempo y determinando la relación entre la diferencia entre los valores de las dos integrales y el valor de la integral de un perfil cualquiera, pero la presente divulgación no se limita a ello.

La unidad de control 17 también puede calcular la cantidad de cambio del parámetro electroquímico identificado en el momento actual en comparación con el parámetro electroquímico de la batería 11 en un estado de BOL (principio de la vida útil), determinar cuantitativamente el SOH (estado de salud) de la batería 11 de acuerdo con la cantidad de cambio y registrar el mismo en la unidad de almacenamiento 15.

En un ejemplo, cuando el coeficiente de difusión en fase sólida $D_{s,p}$ para el electrodo positivo de la batería 11 disminuye en un 10 % en comparación con el estado de BOL, puede determinarse que el SOH del electrodo positivo de la batería 11 es del 90 %. En otro ejemplo, cuando la fracción de volumen de material activo $\epsilon_{s,p}$ para el electrodo positivo disminuye en un 10 % en comparación con el estado de BOL, puede determinarse que el SOH del electrodo positivo de la batería 11 es del 90 %. En otro ejemplo, cuando la constante de velocidad de reacción k_i para el electrodo positivo disminuye en un 10 % en comparación con el estado de BOL, puede determinarse que el SOH del electrodo positivo de la batería 11 es del 90 %.

El SOH determinado de acuerdo con la presente divulgación puede usarse para cambiar la lógica de control de carga/descarga de la batería 11. En un ejemplo, a medida que aumenta el SOH, puede reducirse el voltaje de corte de carga o puede aumentarse el voltaje de corte de descarga. En otro ejemplo, a medida que aumenta el SOH, puede atenuarse la magnitud de la corriente de carga/descarga máxima. En otro ejemplo más, es posible reducir la anchura de la sección de SOC en la que se realiza la carga/descarga. Además, es obvio para los expertos en la materia que los factores que afectan a la seguridad de la batería 11 pueden ajustarse de acuerdo con el aumento en el SOH.

La unidad de control 17 puede transmitir el perfil de corriente óptimo o el parámetro electroquímico identificado a un dispositivo externo a través de la unidad de comunicación 16. Además, la unidad de control 17 puede recibir programas, parámetros, funciones, constantes químicas/físicas/eléctricas, o similares, necesarios para la implementación de la presente divulgación desde el dispositivo externo y registrar los mismos en la unidad de almacenamiento 15.

El sistema 10 descrito anteriormente puede incluirse en un sistema de control de un dispositivo que incluye la batería 11. El dispositivo puede ser un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo híbrido enchufable, un sistema de almacenamiento de energía y similares, pero la presente divulgación no se limita a ello. El sistema de control puede ser, por ejemplo, un BMS (sistema de gestión de batería).

En otro ejemplo, el sistema 10 descrito anteriormente puede incluirse en un dispositivo para diagnosticar el rendimiento de la batería 11. En este caso, información acerca de parámetros, funciones, constantes químicas/físicas/eléctricas, o similares, incluidas en el modelo electroquímico para cada modelo de la batería 11 puede registrarse en la unidad de almacenamiento 15. Además, la unidad de control 17 puede recibir información de modelo con respecto a la batería 11 antes de la generación del perfil de corriente óptimo. La información de modelo de la batería 11 puede introducirse directamente a través de una interfaz del programa, o puede transmitirse desde el sistema de control del dispositivo que incluye la batería 11 a través de la unidad de comunicación 16. Entonces, la unidad de control 17 puede determinar el perfil de corriente óptimo correspondiente al parámetro electroquímico deseado haciendo referencia a los parámetros, funciones y constantes químicas/físicas/eléctricas incluidos en el modelo electroquímico que coincide con el modelo de la batería 11.

Es obvio para los expertos en la materia que la combinación de lógicas de control realizadas por la unidad de control 17 descrita anteriormente pueden ser etapas incluidas en un método para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería, y/o un método para la identificación de parámetros electroquímicos usando las mismas.

Además, pueden combinarse una o más de las diversas lógicas de control de la unidad de control 17, y las lógicas de control combinadas pueden escribirse en un sistema de código legible por ordenador y registrarse en un medio de registro legible por ordenador. El medio de registro no está particularmente limitado siempre que sea susceptible de acceder al mismo por un procesador incluido en un ordenador. Como un ejemplo, el medio de almacenamiento incluye al menos uno seleccionado del grupo que consiste en una ROM, una RAM, un registro, un CD-ROM, una cinta magnética, un disco duro, un disquete y un dispositivo de registro de datos óptico.

El esquema de código puede distribuirse a un ordenador en red para almacenarse y ejecutarse en el mismo. Además, los programadores en el campo técnico al que pertenece la presente divulgación pueden deducir fácilmente programas, códigos y segmentos de código funcionales para implementar las lógicas de control combinadas.

En la descripción de las diversas realizaciones ilustrativas de la presente divulgación, debería entenderse que el elemento denominado "unidad" se distingue funcionalmente más que físicamente. Por lo tanto, cada elemento puede integrarse selectivamente con otros elementos o cada elemento puede dividirse en subelementos para una(s) lógica(s) de control de implementación eficaz. Sin embargo, es obvio para los expertos en la materia que, si puede reconocerse una identidad funcional para los elementos integrados o divididos, los elementos integrados o divididos caen dentro del alcance de la presente divulgación.

La presente divulgación se ha descrito en detalle. Sin embargo, debe entenderse que la descripción detallada y los ejemplos específicos, aunque indican realizaciones preferidas de la divulgación, se dan solo a modo de ilustración, ya que diversos cambios y modificaciones dentro del alcance de la divulgación serán evidentes para los expertos en la materia a partir de esta descripción detallada.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema (10) para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería, que comprende:

una unidad de aplicación de corriente (12) acoplada a una batería (11);
una unidad de medición de voltaje (13) configurada para medir un voltaje de la batería; y
una unidad de control (17) acoplada operativamente a la unidad de aplicación de corriente (12) y a la unidad de medición de voltaje (13),

en donde la unidad de control (17) está configurada para:

determinar una función de transferencia de sensibilidad correspondiente a una derivada parcial de un parámetro electroquímico para una función de transferencia desde una corriente de batería a una concentración en superficie de partícula de un electrodo usando un modelo electroquímico de la batería (11); **caracterizado por que** la unidad de control (17) también está configurada para:

determinar una pendiente de sobrepotencial correspondiente a una derivada parcial de la concentración en superficie de partícula para un sobrepotencial del electrodo o una derivada parcial de un parámetro electroquímico para el sobrepotencial del electrodo usando la concentración en superficie de partícula del electrodo y una ecuación de Butler-Volmer que define una correlación entre el parámetro electroquímico y el sobrepotencial del electrodo;

determinar una pendiente de potencial de circuito abierto, OCP, correspondiente a la derivada parcial de la concentración en superficie de partícula para una función de OCP del electrodo;

determinar un perfil de sensibilidad del parámetro electroquímico para un voltaje de batería del modelo electroquímico en un dominio del tiempo usando la función de transferencia de sensibilidad, la pendiente de sobrepotencial y la pendiente de OCP; y

cambiar una corriente de batería en el dominio del tiempo y determinar un perfil de corriente óptimo de tal modo que se maximiza una integral del cuadrado del perfil de sensibilidad que cambia de acuerdo con la corriente de batería en el dominio del tiempo.

2. El sistema (10) para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la unidad de control (17) está configurada para cambiar la corriente de batería en el dominio del tiempo para no desviarse de una condición de frontera de corriente preestablecida.

3. El sistema (10) para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la unidad de control (17) está configurada para cambiar la corriente de batería en el dominio del tiempo de tal modo que el voltaje de batería del modelo electroquímico no se desvía de una condición de frontera de voltaje preestablecida.

4. El sistema (10) para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la unidad de control (17) está configurada para determinar el perfil de corriente óptimo usando un método pseudoespectral de tal modo que se maximiza la integral del cuadrado del perfil de sensibilidad que cambia de acuerdo con la corriente de batería en el dominio del tiempo.

5. El sistema (10) para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el método pseudoespectral es un método pseudoespectral de Legendre-Gauss-Radau (LGR) con coubicación adaptativa de múltiples intervalos de malla.

6. El sistema (10) para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería de acuerdo con la reivindicación 1,

en donde el modelo electroquímico de la batería adopta el supuesto de una única partícula y expresa el voltaje de batería (V) mediante la siguiente ecuación:

$$V = \phi_{s,p} - \phi_{s,n} = (U_p(c_{se,p}) - U_n(c_{se,n})) + (\phi_{e,p} - \phi_{e,n}) + (\eta_p - \eta_n) - IR_t,$$

$\phi_{s,i}$: potencial de electrodo, $\phi_{e,i}$: potencial electrolítico en la frontera de electrodo, U: función de OCP predefinida (V), $c_{se,i}$: concentración en superficie de partícula de ion litio ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), η_i : sobrepotencial en la interfaz electrodo-electrolito, R_t : resistencia óhmica concentrada de una batería ($\Omega \cdot \text{m}^2$), $i = p$ denota electrodo positivo, e $i = n$ denota electrodo negativo.

7. El sistema (10) para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería de acuerdo con la reivindicación 1,

5 en donde la función de transferencia desde la corriente de batería a la concentración en superficie de partícula del electrodo se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$c_{se,i}(s) = \left[\frac{-7R_{s,i}^4 s^2 + 420D_{s,i}R_{s,i}^2 s + 3465D_{s,i}^2}{F\varepsilon_{s,i}A\delta_i s (R_{s,i}^4 s^2 + 189D_{s,i}R_{s,i}^2 s + 3465D_{s,i}^2)} \right] \cdot I(s)$$

10 , en donde $c_{se,i}$: ($c_{se,i}$: concentración en superficie de partícula de litio insertado en un electrodo ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), I : corriente de batería (A), $R_{s,i}$: radio de una partícula de electrodo (m), $D_{s,i}$: coeficiente de difusión en fase sólida de una partícula de electrodo ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), A : área de electrodo (m^2), δ_i : espesor del electrodo (m), $\varepsilon_{s,i}$: fracción de volumen de material activo con actividad en un electrodo (sin unidades), F : constante de Faraday ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$), i : índice que indica el tipo de electrodo, que es p y n para un electrodo positivo y un electrodo negativo, respectivamente, s : variable de transformada de Laplace.

8. El sistema (10) para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería de acuerdo con la reivindicación 1,

20 en donde el parámetro electroquímico es un coeficiente de difusión en fase sólida $D_{s,i}$ del electrodo, y

la unidad de control (17) está configurada para determinar un perfil de sensibilidad $\frac{\partial V(t)}{\partial D_{s,i}}$ para el coeficiente de difusión en fase sólida $D_{s,i}$ del electrodo al voltaje de batería V en el dominio del tiempo usando la siguiente ecuación:

25

$$\frac{\partial V(t)}{\partial D_{s,i}} = \pm \left(\frac{\partial \eta_i}{\partial c_{se,i}} + \frac{\partial U_i}{\partial c_{se,i}} \right) \cdot \frac{\partial c_{se,i}(t)}{\partial D_{s,i}}$$

, en donde (

$\frac{\partial \eta_i}{\partial c_{se,i}}$ es una pendiente de sobrepotencial correspondiente a la derivada parcial de la concentración en

30 superficie de partícula $c_{se,i}$ para el sobrepotencial η_i del electrodo, $\frac{\partial U_i}{\partial c_{se,i}}$ es una pendiente de OCP correspondiente a la derivada parcial de la concentración en superficie de partícula $c_{se,i}$ para la función de OCP U_i

del electrodo, y $\frac{\partial c_{se,i}}{\partial D_{s,i}}$ es una función de transferencia de sensibilidad correspondiente a la derivada parcial del coeficiente de difusión en fase sólida $D_{s,i}$ del electrodo para la función de transferencia desde la corriente de batería a la concentración en superficie de partícula $c_{se,i}$ del electrodo.

35

9. El sistema (10) para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería de acuerdo con la reivindicación 1,

40 en donde el parámetro electroquímico es una fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,i}$ del electrodo, y

la unidad de control (17) está configurada para determinar un perfil de sensibilidad $\frac{\partial V(t)}{\partial \varepsilon_{s,i}}$ para la fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,i}$ del electrodo al voltaje de batería V en el dominio del tiempo usando la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial V(t)}{\partial \varepsilon_{s,i}} = \mp \frac{\partial \eta_i}{\partial \varepsilon_{s,i}}(t) \pm \left(\frac{\partial U_i}{\partial \varepsilon_{s,i}} + \frac{\partial \eta_i}{\partial \varepsilon_{s,i}} \right) \cdot \frac{\partial c_{se,i}(t)}{\partial \varepsilon_{s,i}}$$

, en donde (

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial c_{se,i}}$$

es una pendiente de sobrepotencial correspondiente a la derivada parcial de la concentración en superficie

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial \varepsilon_{s,i}}(t)$$

5 de partícula $c_{se,i}$ para el sobrepotencial η_i del electrodo, es una pendiente de sobrepotencial correspondiente a la derivada parcial de la fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,i}$ para el sobrepotencial η_i del

$$\frac{\partial U_i}{\partial c_{se,i}}$$

electrodo, es una pendiente de OCP correspondiente a la derivada parcial de la concentración en

$$\frac{\partial c_{se,i}}{\partial \varepsilon_{s,i}}(t)$$

superficie de partícula $c_{se,i}$ para la función de OCP U_i del electrodo, y es una función de transferencia de sensibilidad correspondiente a la derivada parcial de la fracción de volumen de material activo $\varepsilon_{s,i}$ del electrodo para la función de transferencia desde la corriente de batería a la concentración en superficie de partícula $c_{se,i}$ del electrodo.

10. Un sistema (10) para la identificación de parámetros electroquímicos de batería usando el sistema de acuerdo con la reivindicación 1,

15 en donde la unidad de control (17) está configurada para:

generar un perfil de voltaje de batería medido midiendo un voltaje de batería al tiempo que se aplica el perfil de corriente óptimo a la batería durante un tiempo correspondiente al dominio del tiempo;
generar un perfil de voltaje de batería predicho prediciendo un voltaje de batería a partir del perfil de corriente de
20 batería durante el tiempo correspondiente al dominio del tiempo usando el modelo electroquímico;
disminuir una diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido a un valor de referencia preestablecido ajustando el parámetro electroquímico, cuando la diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido es mayor que un umbral; e
25 identificar el parámetro electroquímico ajustado como un parámetro electroquímico actual de la batería.

11. Un sistema (10) para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería, que comprende:

un dispositivo de aplicación de corriente (12) acoplado a una batería (11);
30 un dispositivo de medición de voltaje (13) configurado para medir un voltaje de la batería; y
una unidad de control (17) acoplada operativamente al dispositivo de aplicación de corriente (12) y al dispositivo de medición de voltaje (13),
caracterizado por que la unidad de control (17) está configurada para:

determinar una pendiente de sobrepotencial correspondiente a una derivada parcial de una constante de velocidad de reacción del electrodo para un sobrepotencial del electrodo usando una concentración en superficie de partícula del electrodo y una ecuación de Butler-Volmer que define una correlación entre la constante de velocidad de reacción del electrodo y el sobrepotencial del electrodo;
determinar un perfil de sensibilidad de la constante de velocidad de reacción para un voltaje de batería de un
40 modelo electroquímico en un dominio del tiempo usando la pendiente de sobrepotencial; y
cambiar una corriente de batería en el dominio del tiempo y determinar un perfil de corriente óptimo de tal modo que se maximiza una integral del cuadrado del perfil de sensibilidad que cambia de acuerdo con la corriente de batería en el dominio del tiempo.

12. El sistema (10) para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería de acuerdo con la reivindicación 11,
45 en donde la unidad de control (17) está configurada para cambiar la corriente de batería en el dominio del tiempo para no desviarse de una condición de frontera de corriente preestablecida.

13. El sistema (10) para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería de acuerdo con la reivindicación 11,
50 en donde la unidad de control (17) está configurada para cambiar la corriente de batería en el dominio del tiempo de tal modo que el voltaje de batería del modelo electroquímico no se desvía de una condición de frontera de voltaje

preestablecida.

14. El sistema (10) para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería de acuerdo con la reivindicación 11,

en donde la unidad de control (17) está configurada para determinar el perfil de corriente óptimo usando un método pseudoespectral de tal modo que se maximiza la integral del cuadrado del perfil de sensibilidad que cambia de acuerdo con la corriente de batería en el dominio del tiempo.

15. El sistema (10) para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería de acuerdo con la reivindicación 14,

en donde el método pseudoespectral es un método pseudoespectral de Legendre-Gauss-Radau (LGR) con coubicación adaptativa de múltiples intervalos de malla.

16. El sistema (10) para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería de acuerdo con la reivindicación 11,

en donde la unidad de control (17) está configurada para determinar un perfil de sensibilidad para la constante de velocidad de reacción k_i del electrodo al voltaje de batería V en el dominio del tiempo usando la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial V(t)}{\partial k_i} = \pm \frac{\partial \eta_i}{\partial k_i} = \frac{\mp RT}{\alpha F k_i} \cdot \frac{\text{signo}(I)}{\sqrt{1 + \left(\frac{6 \varepsilon_{s,i} j_{0,i} A \delta_i}{I R_{s,i}} \right)^2}}$$

, en donde I : corriente de batería, R : constante universal de los gases ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T : temperatura de batería (K), F : constante de Faraday ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$), $\varepsilon_{s,i}$: fracción de volumen de material activo con actividad en un electrodo (sin unidades), $j_{0,i}$: densidad de corriente de intercambio ($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$), α : coeficiente de transferencia de carga, A : área de electrodo eficaz (m^2), $R_{s,i}$: radio de una partícula de electrodo (m), δ_i : espesor del electrodo (m).

17. Un sistema (10) para la identificación de parámetros electroquímicos de batería usando el sistema (10) de acuerdo con la reivindicación 11,

en donde la unidad de control (17) está configurada para:

generar un perfil de voltaje de batería medido midiendo un voltaje de batería al tiempo que se aplica el perfil de corriente de batería a la batería durante un tiempo correspondiente al dominio del tiempo;

generar un perfil de voltaje de batería predicho prediciendo un voltaje de batería a partir del perfil de corriente de batería durante el tiempo correspondiente al dominio del tiempo usando el modelo electroquímico de la batería;

disminuir una diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido a un valor de referencia preestablecido ajustando la constante de velocidad de reacción del electrodo, cuando la diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido es mayor que un umbral; e

identificar la constante de velocidad de reacción ajustada del electrodo como una constante de velocidad de reacción actual.

18. Un método para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería, que comprende:

(a) determinar una función de transferencia de sensibilidad correspondiente a una derivada parcial de un parámetro electroquímico para una función de transferencia desde una corriente de batería a una concentración en superficie de partícula de un electrodo usando un modelo electroquímico de una batería al que se aplica el supuesto de una única partícula;

caracterizado por que el método también comprende:

(b) determinar una pendiente de sobrepotencial correspondiente a una derivada parcial de la concentración en superficie de partícula para un sobrepotencial del electrodo o una derivada parcial de un parámetro electroquímico para el sobrepotencial del electrodo usando la concentración en superficie de partícula del electrodo y una ecuación de Butler-Volmer que define una correlación entre el parámetro electroquímico y el sobrepotencial del electrodo;

(c) determinar una pendiente de potencial de circuito abierto, OCP, correspondiente a la derivada parcial de la concentración en superficie de partícula para una función de OCP del electrodo;

(d) determinar un perfil de sensibilidad del parámetro electroquímico para un voltaje de batería del modelo electroquímico en un dominio del tiempo usando la función de transferencia de sensibilidad, la pendiente de sobrepotencial y la pendiente de OCP; y

(e) cambiar una corriente de batería en el dominio del tiempo y determinar un perfil de corriente óptimo de tal modo

que se maximiza una integral del cuadrado del perfil de sensibilidad que cambia de acuerdo con la corriente de batería en el dominio del tiempo.

19. Un método para la identificación de parámetros electroquímicos de batería usando el método de acuerdo con la reivindicación 18, que comprende:

generar un perfil de voltaje de batería medido midiendo un voltaje de batería al tiempo que se aplica el perfil de corriente óptimo a la batería durante un tiempo correspondiente al dominio del tiempo;
generar un perfil de voltaje de batería predicho prediciendo un voltaje de batería a partir del perfil de corriente de batería durante el tiempo correspondiente al dominio del tiempo usando el modelo electroquímico;
disminuir una diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido a un valor de referencia preestablecido ajustando el parámetro electroquímico, cuando la diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido es mayor que un umbral; e
identificar el parámetro electroquímico ajustado como un parámetro electroquímico actual.

20. Un método para la optimización de la excitación de corriente para la identificación de parámetros electroquímicos de batería, **caracterizado por que** el método comprende:

(a) determinar una pendiente de sobrepotencial correspondiente a una derivada parcial de una constante de velocidad de reacción de un electrodo para un sobrepotencial del electrodo usando una concentración en superficie de partícula del electrodo y una ecuación de Butler-Volmer que define una correlación entre la constante de velocidad de reacción del electrodo y el sobrepotencial del electrodo;
(b) determinar un perfil de sensibilidad de la constante de velocidad de reacción para un voltaje de batería de un modelo electroquímico en un dominio del tiempo usando la pendiente de sobrepotencial; y
(c) cambiar una corriente de batería en el dominio del tiempo y determinar un perfil de corriente óptimo de tal modo que se maximiza una integral del cuadrado del perfil de sensibilidad que cambia de acuerdo con la corriente de batería en el dominio del tiempo.

21. Un método para la identificación de parámetros electroquímicos de batería usando el método de acuerdo con la reivindicación 20, que comprende:

generar un perfil de voltaje de batería medido midiendo un voltaje de batería al tiempo que se aplica el perfil de corriente de batería a la batería durante un tiempo correspondiente al dominio del tiempo;
generar un perfil de voltaje de batería predicho prediciendo un voltaje de batería a partir del perfil de corriente de batería durante el tiempo correspondiente al dominio del tiempo usando el modelo electroquímico;
disminuir una diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido a un valor de referencia preestablecido ajustando la constante de velocidad de reacción del electrodo, cuando la diferencia entre el perfil de voltaje de batería predicho y el perfil de voltaje de batería medido es mayor que un umbral; e
identificar la constante de velocidad de reacción ajustada del electrodo como una constante de velocidad de reacción actual.

FIG. 1

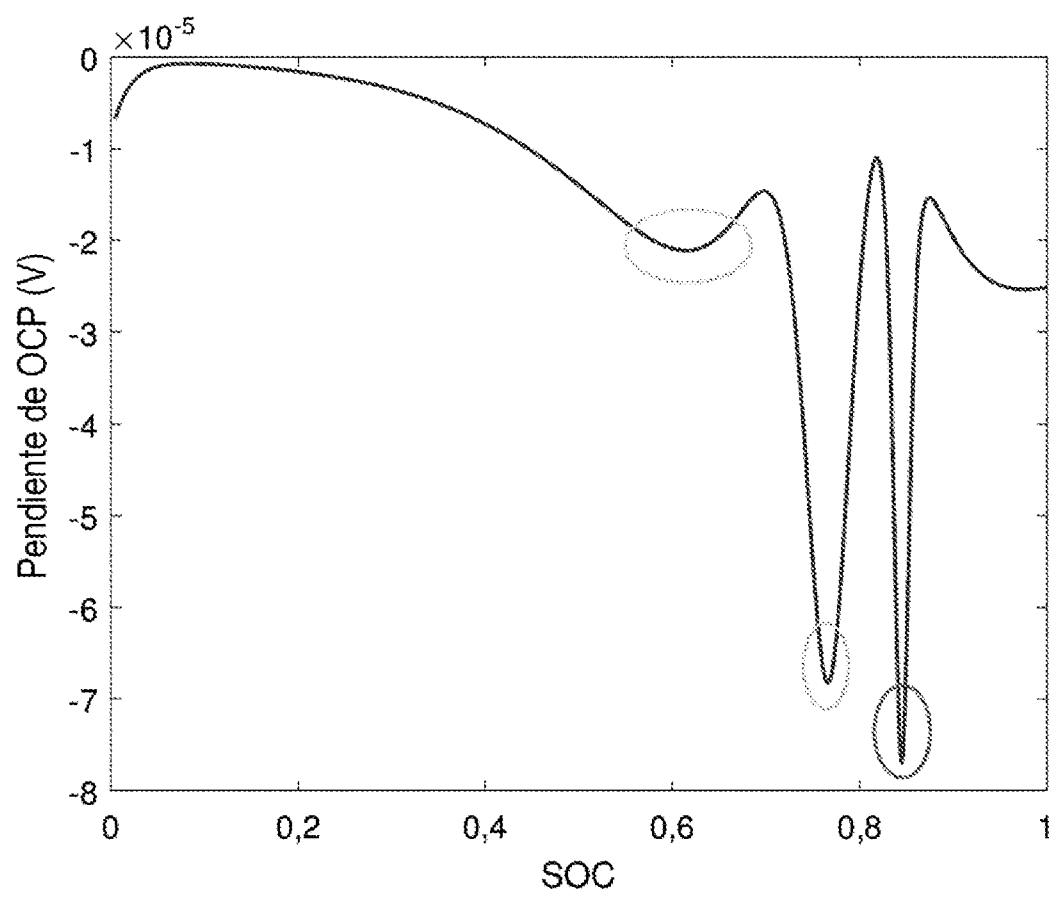


FIG. 2

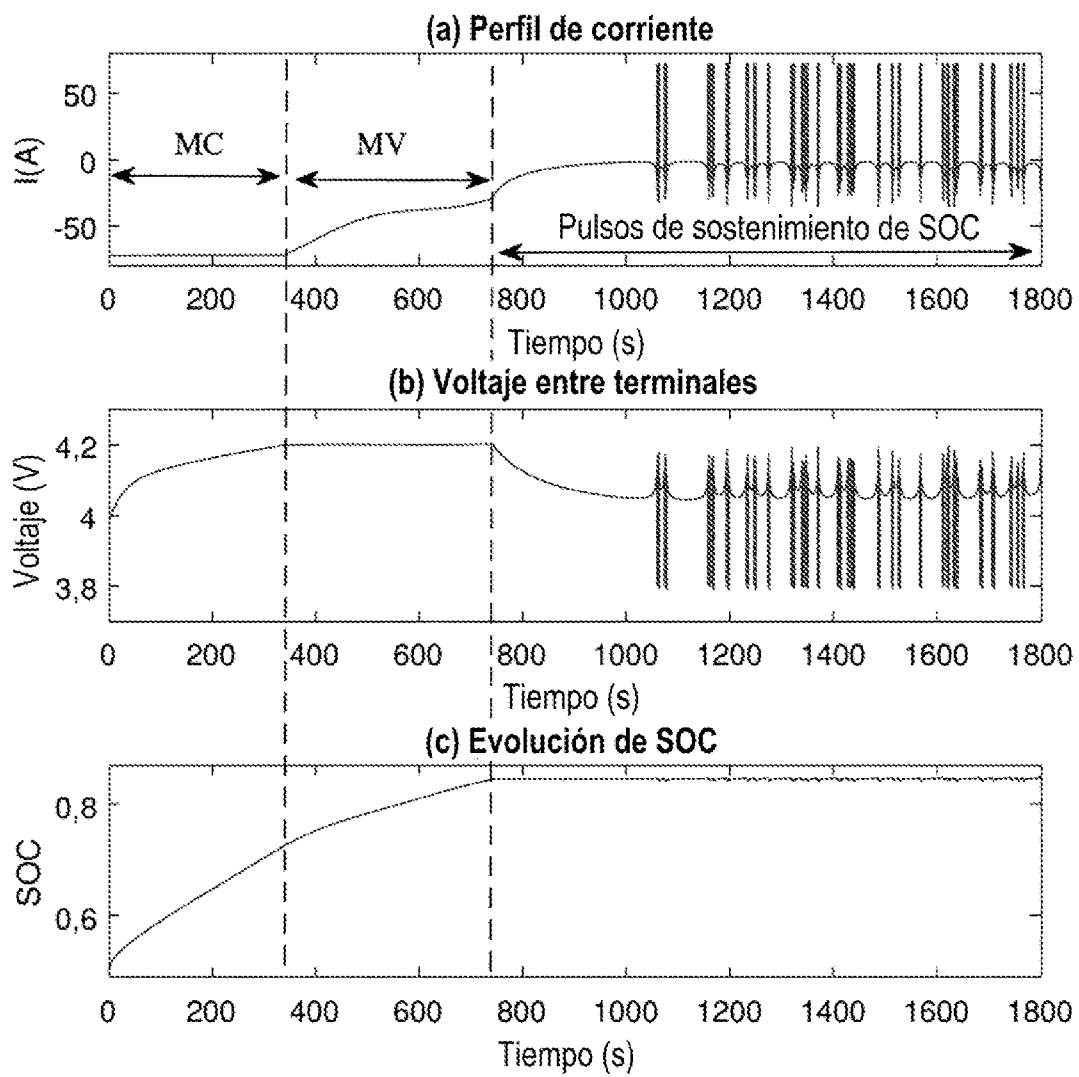


FIG. 3

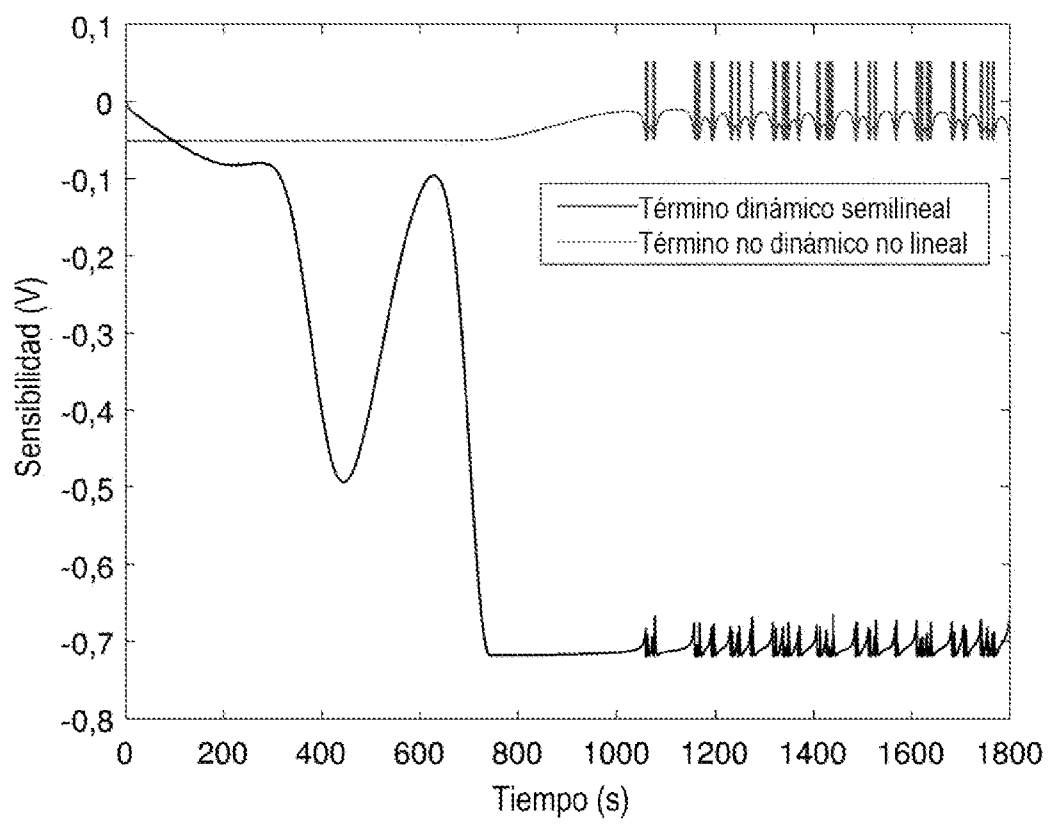


FIG. 4

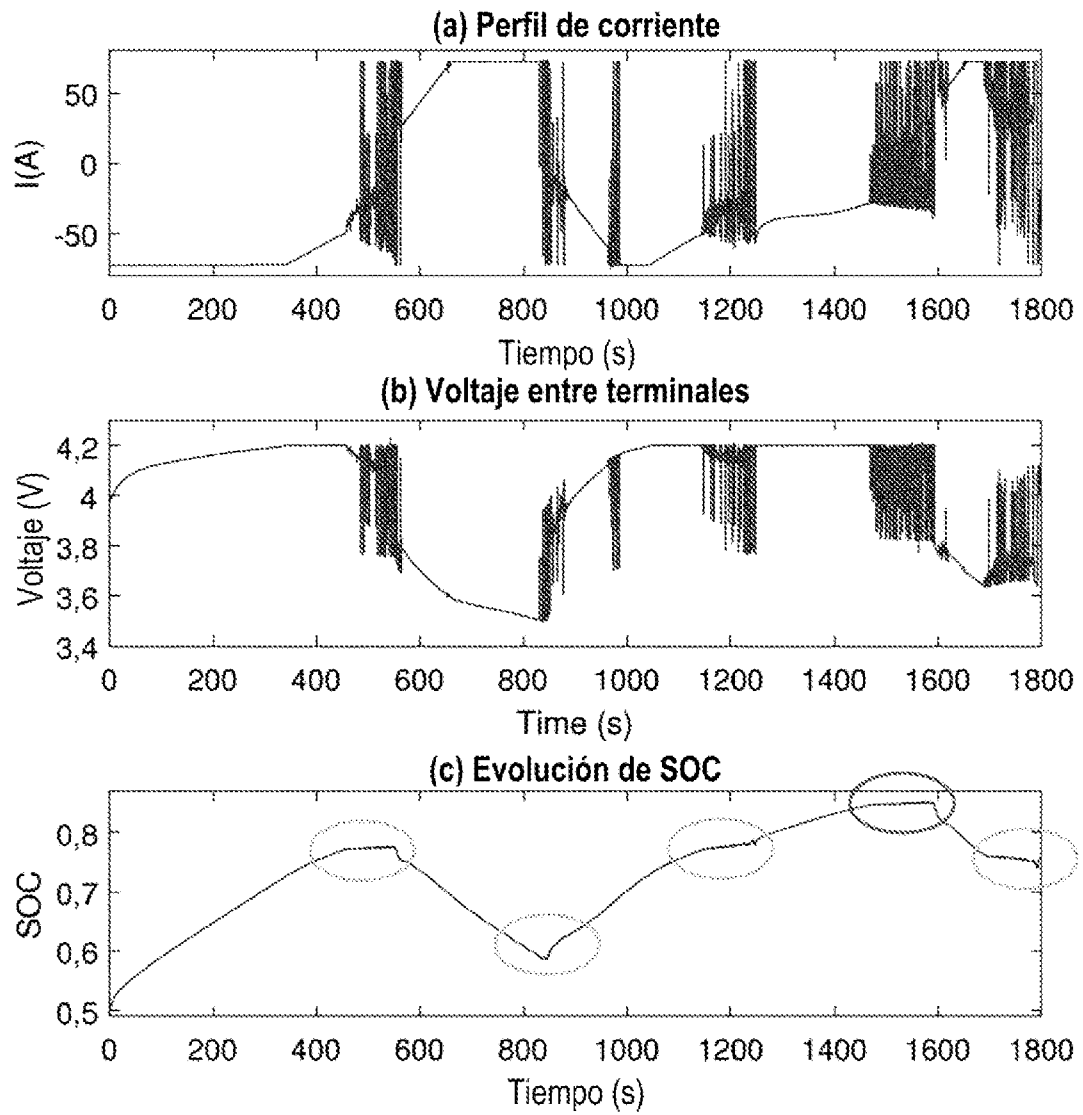


FIG. 5

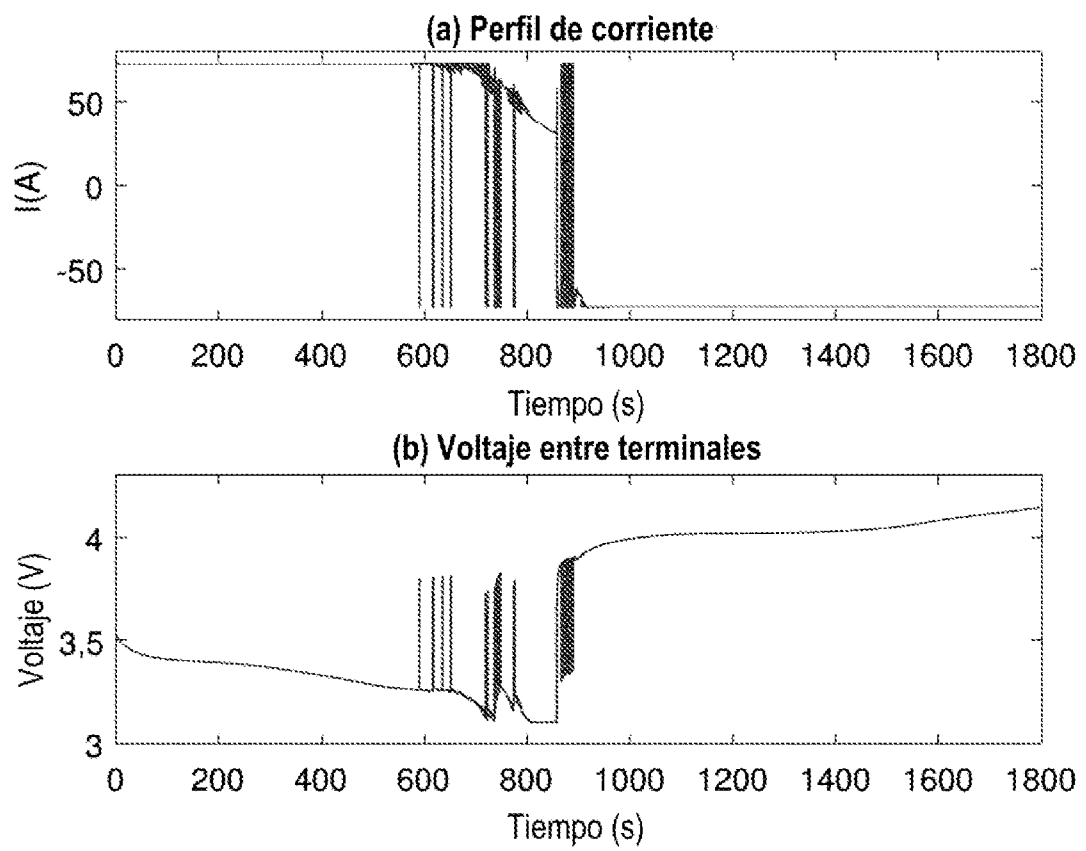


FIG. 6

