

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 443**

51 Int. Cl.:

H02J 7/00 (2006.01)
G01R 31/367 (2009.01)
B60L 53/00 (2009.01)
B60L 53/302 (2009.01)
B60L 58/12 (2009.01)
H01M 10/44 (2006.01)
H01M 10/48 (2006.01)
B60L 3/12 (2006.01)
G01R 31/382 (2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2019** **PCT/KR2019/016504**
87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2020** **WO20116853**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2019** **E 19893667 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2023** **EP 3806270**

54 Título: **Dispositivo y método para cargar una batería secundaria**

30 Prioridad:

06.12.2018 US 201862776117 P
23.05.2019 KR 20190060657

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
27.06.2024

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (50.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR y
AUBURN UNIVERSITY (50.0%)

72 Inventor/es:

CHOE, SONG-YUL;
YIN, YILIN;
CHO, HA-NA;
JOE, WON-TAE;
AHN, HYOUNG JUN y
LIM, JIN-HYUNG

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 974 443 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

Dispositivo y método para cargar una batería secundaria

5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere a un aparato y a un método de carga de una batería secundaria y, más en concreto, a un aparato y a un método de carga capaz de reducir el tiempo de carga y reducir la velocidad de degradación de una batería secundaria teniendo en cuenta las reacciones secundarias.

10

En la presente divulgación, la nomenclatura de símbolos es la siguiente.

< Nomenclatura >

A	área de intercalado de la celda (cm^2)
a_s	área de superficie específica del electrodo (cm^{-1})
BIB	Batería en el bucle
c	concentración de iones (mol L^{-1})
$C_{\text{pérdida de iones}}$	cantidad de pérdida de iones provocada por las reacciones secundarias (A h)
D	coeficiente de difusión en electrodo ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
CE	Carbonato de etileno (disolvente electrolítico)
EIE	Espectroscopia de impedancia electroquímica
FKE	Filtro de Kalman extendido
F	Constante de Faraday ($96,487 \text{ C mol}^{-1}$)
MOC	Modelo de orden completa
I	corriente de la celda (A)
i_0	densidad de corriente de intercambio (A cm^{-2})
j	índice de reacción (A cm^{-3})
L	grosor de la microcelda (cm)
l	coordenada a lo largo del grosor de la microcelda
TCA	Tensión de circuito abierto (V)
Q	capacidad de la celda (A h)
R	resistencia ($\Omega \text{ cm}^2$) o constante universal de los gases ($8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R_s	radio de partícula de electrodo esférica (cm)
MOR	Modelo de orden reducido
r	coordenada a lo largo del radio de la partícula de electrodo esférica (cm)
EdC	Estado de carga
IES	Interfase de electrolito sólido
T	temperatura de la celda (K)
t	tiempo(s)
U_{eq}	potencial de equilibrio (V)
V_t	tensión terminal de la celda (V)
x	número estequiométrico del ánodo
y	número estequiométrico del cátodo

15

[Símbolos griegos]

α	coeficiente de transferencia de reacción
δ	grosor (mm)
ε	fracción volumétrica de un medio poroso o tensión
φ	potencial eléctrico (V)
η	sobretensión superficial de la reacción del electrodo (V)
κ	conductividad iónica (S cm^{-1})
σ	conductividad (S cm^{-1})
τ	tiempo total (s)

[Subíndices y Superíndices]

20

a	anódico
ant	celda antigua
pro	valor promedio
c	catódico
e	fase electrolítica
ef	efectivo
eq	equilibrio
nu	celda nueva

pérdida de iones	provocada por la pérdida de iones de litio
Li	ion de litio
máx	máximo
s	fase sólida
sec	la reacción secundaria
sup	superficie de partícula de electrodo
-	electrodo negativo (ánodo)
+	electrodo positivo (cátodo)

Estado de la técnica

- La batería de iones de litio se considera uno de los almacenamientos de energía más prometedores utilizados para vehículos eléctricos (VE) debido a su alta potencia y densidad de energía. La batería de iones de litio se carga desde diferentes fuentes de energía, por ejemplo, una red de CA (corriente alterna) o motores eléctricos accionados por un motor o en modo regenerativo.
- En la actualidad, existen dos barreras técnicas que superar para una aceptación rápida y amplia de los vehículos eléctricos en el mercado, una es la autonomía relativamente corta, y otra, el tiempo de carga tan largo.
- La autonomía se puede ampliar mediante la instalación de más baterías, lo que deriva negativamente a un aumento del tiempo de carga.
- Ha habido varios intentos de reducir el tiempo de carga con cargadores de alta potencia, por ejemplo, con carga rápida en CC (50 kW), un supercargador (140 kW) o carga extremadamente rápida (350 kW). No obstante, las corrientes de carga aumentadas resultantes aceleran la degradación, lo que reduce significativamente la vida útil de las baterías y genera más calor.
- Así, los desafíos de diseñar un método de carga rápida no son solo reducir el tiempo de carga, sino también mantener el índice de degradación lo más bajo posible, lo que deriva en una menor generación de calor.
- Con el diseño de los métodos de carga para baterías de iones de litio se deben tener en cuenta varios aspectos operativos determinados en la memoria técnica de la batería, como la capacidad, tensión de corte, temperatura máxima y corriente de carga máxima e intervalo de temperatura además de la potencia disponible de un cargador.
- En general, hay tres métodos de carga básicos que incluyen corriente constante (CC), potencia constante (PC) y tensión constante (TC), que pueden emplearse para diseñar los nuevos métodos de carga.
- El método de carga en CC usa una corriente constante que permite la reducción del tiempo de carga, pero que podría sobrecargar una batería incluso con una pequeña corriente. Cuando la batería se carga con el método de carga de PC, la corriente al principio es relativamente alta, lo que puede reducir el tiempo de carga, aunque también generar sobrecarga. La carga de TC puede evitar que una batería se sobrecargue. No obstante, como la carga en CC, la corriente de carga a baja EdC se vuelve alta, lo que induce un alto aumento de temperatura y un gran índice de degradación.
- La combinación de CC con TC o PC con carga de TC evita la sobrecarga, el aumento de temperatura y el índice de degradación elevado, lo que da como resultado un método de carga de tensión constante y corriente constante (CC/TC) o un método de carga de tensión constante y potencia constante (PC/TC).
- Los métodos de carga que combinan dos métodos de carga diferentes usan carga CC o carga PC para cargar la batería hasta que se alcanza una tensión de corte y, luego, utilizan el modo de carga en TC para cargar la batería por completo. De hecho, las corrientes de carga mediante la carga de PC/TC a un EdC bajo son más altas que las de la carga en CC/TC debido al pico de corriente que no se puede limitar fácilmente. Así pues, se prefiere con diferencia el método de carga en CC/TC debido a la prevención de la sobrecarga y la limitación de la alta corriente de carga al principio, lo que garantiza un funcionamiento seguro y un menor índice de degradación.
- Existen otras sugerencias para la optimización del método de carga en CC/TC con respecto al tiempo de carga, la degradación, la generación de calor y la seguridad, mediante el empleo de modelos de circuito eléctrico equivalente (EECM, por sus siglas en inglés) o modelos electroquímicos.
- El EECM puede usarse para estimar el EdC, las impedancias y el aumento de temperatura. En diferentes intervalos del EdC, se utilizan corrientes de carga que tienen diferente magnitud para cargar la batería, lo que reduce el tiempo de carga mientras se mantiene la velocidad de degradación.
- La imprecisión del EdC estimado provocada por la histéresis puede eliminarse limitando la histéresis. Las impedancias de la batería se utilizan para limitar el índice de generación de calor, lo que reduce la velocidad de degradación causada por la alta temperatura. El aumento de temperatura inducido por corrientes de carga altas puede limitarse

combinando un modelo térmico con el EECM.

Estos métodos de carga permiten reducir el tiempo de carga pero no han tenido en cuenta los efectos de degradación. De hecho, el EECM no describe los mecanismos internos de la batería que se producen durante los procesos de carga de la batería, como el transporte de iones, la reacción electroquímica, la intercalación/desintercalación y la difusión de iones. Como resultado, resulta imposible optimizar las altas corrientes de carga teniendo en cuenta la velocidad de envejecimiento.

Los procesos internos de una batería se pueden describir con precisión utilizando principios electroquímicos. Una celda de tipo bolsa de gran formato con múltiples capas puede simplificarse a una microcelda suponiendo que no hay gradiente térmico e iónico en dirección lateral y que los colectores de corriente en cada capa tienen el mismo potencial. La microcelda es una estructura tipo intercalada que incluye un ánodo y un cátodo, y un separador. El ánodo y el cátodo tienen una estructura en la que las partículas de material activo recubren un colector de corriente.

Se puede suponer que los electrodos incluyen partículas esféricas con el mismo radio, que están en contacto entre sí, y los iones de litio se transportan a través del plano y se difunden en partículas. El modelo que considera esta estructura se denomina modelo de orden completo (MOC) con dos pseudodimensiones (2PD), que se abreviará como MOC-2PD.

El MOC-2PD puede estimar el EdC y los potenciales de ánodo que se utilizan en el diseño de métodos de carga rápida para reducir las corrientes de carga y evitar la sobrecarga. No obstante, incluso en el MOC-2PD, no se tienen en cuenta las reacciones secundarias que representan la causa principal de la degradación. De forma adicional, es bastante inadecuado incluir el MOC-2PD en un controlador real debido al prolongado tiempo de cálculo provocado por las complejas ecuaciones gobernantes.

Cuando las ecuaciones diferenciales parciales y las ecuaciones no lineales del MOC-2PD pueden simplificarse a ecuaciones diferenciales ordinarias y linealizarse a ecuaciones lineales, el MOC-2PD se convierte en un modelo de orden reducido (MOR) que puede integrarse mejor en controladores como sistemas de gestión de batería. La transformación del MOC-2PD en el modelo de orden reducido se divulga en el documento de referencia 1 de a continuación.

[Documento de referencia 1]

X. Li, M. Xiao y S. Y. Choe, "*Reduced order model (ROM) of a pouch type lithium polymer battery based on electrochemical thermal principles for real time applications*", *Electrochimica Acta* vol. 97 (2013): 66-78.

En el modelo de orden reducido de una sola partícula (MOR-UP), que es otro modelo de orden reducido, se supone que tanto la capa de material activo de ánodo como la capa de material activo de cátodo incluyen partículas esféricas de la misma forma y la distribución de corriente es uniforme en un ánodo y un cátodo, lo que hace además que el MOC-2PD sea más simple que MOR-2PD. El MOR-UP se divulga en el documento de referencia 1 de a continuación.

[Documento de referencia 2]

J. Li, N. Lotfi, R. G. Landers y J. Park, "*A Single Particle Model for Lithium-Ion Batteries with Electrolyte and Stress-Enhanced Diffusion Physics*", *Journal of The Electrochemical Society* 164, n.º 4 (2017): A874-A883.

Para maximizar la vida útil de la batería en una carga rápida, el MOR-UP se usa donde el perfil de corriente de carga se optimiza considerando las limitaciones proporcionadas por el EdC, la tensión terminal, el potencial anódico y la temperatura. No obstante, las reacciones secundarias no se tienen en cuenta incluso en el MOR-UP.

Aunque el cálculo de MOR-UP es más rápido que el del 2PD-MOR, el 2PD-MOR tiene varias ventajas respecto a la precisión y, especialmente, al cálculo del gradiente de la concentración de iones en las distribuciones de fase sólida y corriente. Hay algunas sugerencias que emplean el 2PD-MOR para optimizar un método de carga teniendo en cuenta el EdC, la concentración superficial iónica y el aumento de temperatura. No obstante, todavía no se tienen en cuenta las reacciones secundarias que dependen de las condiciones operativas tales como el EdC, el potencial anódico o la concentración de iones.

La técnica anterior adicional aparece descrita en los documentos US 2013/119921 A1, Choe Song-yul *et al.*, "*Fast charging method based on estimation of ion concentrations using a reduced order of electrochemical Thermal Model for lithium iono polymer battery*" (2013); y US 2017/271887 A1.

Objeto de la invención

Problema técnico

La presente divulgación está diseñada para resolver los problemas de la técnica relacionada y, por lo tanto, la presente

divulgación se refiere a proporcionar un aparato y método de carga de una batería secundaria, lo que puede reducir el tiempo de carga y eliminar la velocidad de degradación estimando cuantitativamente el índice de reacción secundaria generado en la batería secundaria mientras se está cargando, y controlar la carga de la batería secundaria teniendo en cuenta el índice de reacción secundaria.

Estos y otros objetos y ventajas de la presente divulgación pueden entenderse a partir de la siguiente descripción detallada y resultarán más evidentes a partir de las realizaciones ilustrativas de la presente divulgación. Así mismo, se entenderá fácilmente que los objetos y las ventajas de la presente divulgación pueden realizarse por los medios mostrados en las reivindicaciones adjuntas y combinaciones de las mismas.

Solución técnica

En un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un aparato de carga de una batería secundaria, que comprende unos medios de medición de tensión, configurados para medir la tensión de la batería secundaria; unos medios de medición de temperatura, configurados para medir la temperatura de la batería secundaria; y una unidad de control, configurada para recibir el valor de tensión medido y el valor de temperatura medido desde los medios de medición de tensión y los medios de medición de temperatura y ajustar la magnitud de la corriente de carga.

La unidad de control está configurada para ejecutar la lógica para determinar el estado interno de la batería secundaria, que incluye una concentración iónica promedio de partículas de ánodo, una concentración superficial iónica de partículas de ánodo, un potencial de partícula de ánodo y un potencial de electrolito de ánodo, empleando un modelo de orden reducido (MOR) electroquímico predefinido; una lógica para determinar el estado de carga (EdC) de la batería secundaria a partir de la concentración iónica promedio; una lógica para determinar el índice de reacción secundaria a partir del potencial de partícula de ánodo y el potencial de electrolito de ánodo; una lógica para determinar si se cumplen las siguientes condiciones de control de corriente de carga (i)-(iii): (i) una condición en la que el valor de tensión medido alcanza la tensión de corte, (ii) una condición en la que la concentración superficial iónica de las partículas de ánodo alcanza una concentración límite superior y (iii) una condición en la que la velocidad de reacción secundaria alcanza un índice límite superior; y una lógica de reducción de la magnitud de la corriente de carga aplicada a la batería secundaria cuando se cumple al menos una de las condiciones de control de corriente de carga.

En un aspecto de la presente divulgación, el modelo electroquímico de orden reducido puede obtenerse a partir de un modelo de orden completo definido por una ecuación de conservación de iones en un electrodo, una ecuación de conservación de iones en un electrolito, una ecuación de conservación de carga en el electrodo, una ecuación de conservación de carga en el electrolito y una ecuación de cinética electroquímica de la siguiente manera:

[Ecuación de conservación de iones en el electrodo]

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad \text{y} \quad D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=R_s} = \frac{-j^{Li}}{a_s F}$$

(c_s : concentración de iones en fase sólida, D_s : coeficiente de difusión en fase sólida, R_s : radio de una partícula de electrodo esférica, j^{Li} : índice de reacción del litio, a_s : área superficial específica de un electrodo, F : constante de Faraday, r : coordenada esférica)

[Ecuación de conservación de iones en el electrolito]

$$\frac{\partial(\varepsilon_e c_e)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e^{eff} \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) + \frac{1-t_+^0}{F} j^{Li}$$

$$\frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0$$

(ε_e : porosidad, c_e : concentración de iones en un electrolito, D_e^{eff} : coeficiente de difusión efectivo en un electrolito, L : distancia entre electrodos, j^{Li} : índice de reacción del litio, t_+^0 : número de transferencia de litio, F : constante de Faraday,

t: tiempo)

[Ecuación de conservación de carga en el electrodo]

5

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma^{ef} \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \right) - j^{Li} = 0$$

$$-\sigma^{ef} \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\sigma^{ef} \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \Big|_{x=L} = \frac{I}{A}$$

$$\frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \Big|_{x=\delta_a} = \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \Big|_{x=\delta_a+\delta_{sep}} = 0$$

(σ^{ef} : conductividad efectiva, φ_s : potencial en fase sólida, δ_a : grosor de una capa de material activo de ánodo, δ_{sep} : grosor de un separador, I : corriente, A : área de una celda, x : coordenada a lo largo de una dirección de movimiento de iones)

10

[Ecuación de conservación de carga en el electrolito]

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa^{ef} \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa_D^{ef} \frac{\partial \ln c_e}{\partial x} \right) + j^{Li} = 0$$

$$\frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0$$

15

(κ^{ef} : conductividad iónica efectiva, φ_e : potencial electrolítico, L : distancia entre electrodos, j^{Li} : índice de reacción del litio, x : coordenada a lo largo de una dirección de movimiento de iones)

20 [Ecuación de cinética electroquímica]

$$j^{Li} = a_s i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta \right] \right\}$$

(j^{Li} : índice de reacción del litio, a_s : área superficial específica de un electrodo, i_0 : densidad de corriente de intercambio, α_a : coeficiente de transferencia de reacción anódica, α_c : coeficiente de transferencia de reacción catódica, η : sobretensión superficial de un electrodo, n : el número de iones implicados en las reacciones principales, F : constante de Faraday, R : constante universal de los gases, T : temperatura).

25

Preferiblemente, el modelo electroquímico de orden reducido puede incluir una ecuación de orden reducido (i)' en la que la ecuación de conservación de iones en el electrodo se simplifica mediante aproximación polinomial:

30

(i)' ecuación de conservación de iones en el electrodo:

$$\frac{d}{dt}c_{s,pro} + 3\frac{j^{Li}}{R_s a_s F} = 0$$

$$\frac{d}{dt}q_{pro} + 30\frac{D_s}{R_s^2}q_{pro} + \frac{45}{2}\frac{j^{Li}}{R_s^2 a_s F} = 0$$

$$35\frac{D_s}{R_s}(c_{s,sup} - c_{s,pro}) - 8D_s q_{pro} = -\frac{j^{Li}}{a_s F}$$

($c_{s,pro}$: concentración iónica promedio en fase sólida, $c_{s,sup}$: concentración superficial iónica en fase sólida, D_s : coeficiente de difusión en fase sólida, R_s : radio de una partícula de electrodo esférica, j^{Li} : índice de reacción del litio, a_s : área superficial específica de un electrodo, F : constante de Faraday, q_{pro} : flujos de concentración promediados en volumen en fase sólida, t : tiempo).

Preferiblemente, el modelo electroquímico de orden reducido puede incluir una ecuación de orden reducido (ii)' en la que la ecuación de conservación de iones en el electrolito se simplifica en una ecuación de espacio de estado:

(ii)' ecuación de conservación de iones en el electrolito:

$$\dot{\mathbf{c}}_e = \mathbf{A}^* \cdot \mathbf{c}_e + \mathbf{B}^* \cdot I$$

$$y = \mathbf{C}^* \cdot \mathbf{c}_e + \mathbf{D}^* \cdot I$$

$\mathbf{c}_e$: variable de estado en un sistema

$\mathbf{A}^*$: matriz de valores propios recombinados a través de reducción

$\mathbf{B}^*$: matriz de identidad de tamaño [nx1]

$\mathbf{C}^*$: matriz de residuos y valores propios recombinados a través de reducción

$\mathbf{D}^*$: suma de residuos recombinados a través de reducción y valor de vector de estado estable

I : corriente

y : concentración de iones en electrolito.

Preferiblemente, el modelo electroquímico de orden reducido puede incluir una ecuación de orden reducido (iii)' en la que la ecuación de conservación de carga en el electrodo se simplifica usando un método de diferencias finitas:

(iii)' ecuación de conservación de carga en el electrodo:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \right) = \frac{j^{Li}}{\sigma^{ef}}$$

$$-\sigma^{ef} \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big|_{x=0} = -\sigma^{ef} \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big|_{x=L} = \frac{I}{A}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big|_{x=\delta_-} = \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big|_{x=\delta_- + \delta_{sep}} = 0$$

(σ^{ef} : conductividad efectiva, φ_s : potencial en fase sólida, δ : grosor de una capa de material activo de ánodo, δ_{sep} : grosor de un separador, I : corriente, A : área de la celda, j^{Li} : índice de reacción del litio, x : coordenada a lo largo de una dirección de movimiento de iones).

Preferiblemente, el modelo electroquímico de orden reducido puede incluir una ecuación de orden reducido (iv)' en la que la ecuación de conservación de carga en el electrolito se simplifica usando un método de diferencias finitas:

(iv)' ecuación de conservación de carga en el electrolito:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} \varphi_e \right) + \frac{j^{Li}}{k^{ef}} = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \varphi_e \Big|_{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} \varphi_e \Big|_{x=L} = 0$$

5 (k^{ef} : conductividad iónica efectiva, φ_e : potencial electrolítico, L: distancia entre electrodos, j^{Li} : índice de reacción del litio, x: coordenada a lo largo de una dirección de movimiento de iones).

Preferiblemente, el modelo electroquímico de orden reducido puede incluir una ecuación de orden reducido (v)' en la que la ecuación de cinética electroquímica se simplifica usando linealización:

10 (v)' ecuación de cinética electroquímica:

$$j^{Li} = a_s i_0 \frac{n(\alpha_a + \alpha_c) F}{RT} \eta$$

15 (j^{Li} : índice de reacción del litio, a_s : área superficial específica de un electrodo, i_0 : densidad de corriente de intercambio, α_a : coeficiente de transferencia de reacción anódica, α_c : coeficiente de transferencia de reacción catódica, η : sobretensión superficial de un electrodo, n : el número de iones implicados en las reacciones principales, F: constante de Faraday, R: constante universal de los gases, T: temperatura).

20 Preferiblemente, la unidad de control puede configurarse para determinar el estado de la batería secundaria a partir de la concentración iónica promedio de las partículas de ánodo usando la siguiente ecuación de EdC:

$$EdC = \frac{1}{\delta_-} \int_0^{\delta_-} \frac{(c_{s,pro} - c_{s,máx} \frac{Estequi_{100}}{Estequi_0})}{c_{s,máx} (Estequi_{100} - Estequi_0)} dx$$

25 (EdC: estado de carga, δ_- : grosor de una capa de material activo de ánodo, $c_{s,pro}$: concentración iónica promedio en fase sólida, $c_{s,máx}$: concentración máxima iónica en fase sólida, $Estequi_{100}$: estequiometría al 100 % de EdC, $Estequi_0$: estequiometría al 0 % de EdC).

Preferiblemente, la unidad de control puede configurarse para determinar el índice de reacción secundaria de la batería secundaria usando una siguiente ecuación de cinética de reacción secundaria:

30

$$j_{sec}^{Li} = -i_{0,sec} a_s \exp \left(-\frac{\alpha_{c,sec} n_{sec} F}{RT} \eta_{sec} \right)$$

$$\eta_{sec} = \varphi_{s-} - \varphi_{e-} - U_{eq,-} - \frac{R_{IES}}{a_s} j_{total}^{Li}$$

$$i_{0,sec} = k_{sec} \sqrt{c_{s,sup} c_{CE,R}}$$

35 (j_{sec}^{Li} : índice de reacción secundaria del litio, $U_{eq,-}$: potencial de equilibrio en el ánodo, $i_{0,sec}$: densidad de corriente de intercambio de la reacción secundaria, R_{IES} : resistencia de la interfase de electrolito sólido, a_s : área superficial específica de un electrodo, j_{total}^{Li} : índice de reacción total del litio, $\alpha_{c,sec}$: coeficiente de transferencia de reacción de la reacción secundaria en un cátodo, k_{sec} : constante del índice cinético de la reacción secundaria, n_{sec} : el número de iones implicados en reacciones secundarias, $c_{s,sup}$: concentración superficial iónica en fase sólida, η_{sec} : sobretensión de reacción secundaria, $c_{CE,Rs}$: concentración electrolítica en la superficie en fase sólida, F: constante de Faraday, R: constante universal de los gases, T: temperatura, φ_{s-} : potencial de fase sólida en un ánodo, φ_{e-} : potencial electrolítico

40

en un ánodo).

Preferiblemente, la unidad de control puede configurarse para realizar repetidamente la actualización de tiempo y actualización de medición de los estados internos de la batería secundaria para minimizar la diferencia entre la tensión medida de la batería secundaria y una tensión estimada usando un filtro de Kalman extendido, en el que se definen de la siguiente manera una ecuación de espacio de estado del estado interno de la batería secundaria, que incluye la concentración iónica promedio ($c_{s,pro}^k$) en fase sólida, los flujos de concentración promediados en volumen (q_{pro}^k) en fase sólida y concentración superficial iónica ($c_{s,sup}^k$) en fase sólida y la ecuación de salida de una tensión (V_t) de la batería secundaria:

[una ecuación de espacio de estado]

$$c_{s,pro}^k = c_{s,pro}^{k-1} - 3 \frac{j^{Li,k} \Delta t}{R_s a_s F}$$

$$q_{pro}^k = q_{pro}^{k-1} - 30 \frac{D_s \Delta t}{R_s^2} q_{pro}^{k-1} - \frac{45}{2} \frac{j^{Li,k} \Delta t}{R_s^2 a_s F}$$

$$c_{s,pro}^k = c_{s,pro}^k + \frac{8 R_s q_{pro}^k}{35} - \frac{R_s j^{Li,k}}{35 D_s a_s F}$$

($c_{s,pro}$: concentración iónica promedio en fase sólida, $c_{s,sup}$: concentración superficial iónica en fase sólida, q_{pro} : flujos de concentración promediados en volumen, j^{Li} : índice de reacción del litio, a_s : área superficial específica de un electrodo, F : constante de Faraday, D_s : coeficiente de difusión en fase sólida, R_s : radio de una partícula de electrodo esférica, Δt : intervalo de actualización)

[Ecuación de salida]

$$V_t = \varphi_s^+ - \varphi_s^- - R_{pelicula} I$$

$$\eta = \varphi_s - \varphi_e + U_{eq} \left(c_{s,sup} \right) + \frac{R_{pelicula}}{a_s} j^{Li}$$

(V_t : tensión, φ_s^+ : potencial de fase sólida en un cátodo, φ_s^- : potencial de fase sólida en un ánodo, φ_e : potencial electrolítico, U_{eq} : potencial de equilibrio, η : sobretensión superficial de un electrodo, $c_{s,sup}$: concentración superficial iónica de una partícula en fase sólida, $R_{pelicula}$: resistencia óhmica en batería, I : corriente, A : área de la celda, R_{IES} : resistencia de IES, a_s : área superficial específica de un electrodo, j^{Li} : índice de reacción del litio).

Preferiblemente, la unidad de control puede configurarse para controlar un cargador, que está acoplado a la batería secundaria para aplicar una corriente de carga en la batería secundaria, para así ajustar la magnitud de la corriente de carga.

En otro aspecto de la presente divulgación, también se proporciona un aparato accionado por electricidad, que comprende el aparato de carga de una batería secundaria.

En otro aspecto de la presente divulgación, también se proporciona un método de carga de una batería secundaria, que comprende: (a) medir la tensión y la temperatura de la batería secundaria; (b) determinar los estados internos de la batería secundaria, que incluyen una concentración iónica promedio de partículas de ánodo, una concentración superficial iónica de partículas de ánodo, un potencial de partícula de ánodo y un potencial de electrolito de ánodo, empleando un modelo de orden reducido (MOR) electroquímico predefinido; (c) determinar el EdC de la batería secundaria a partir de la concentración iónica promedio de las partículas de ánodo; (d) determinar la velocidad de reacción secundaria a partir del potencial de partícula de ánodo y el potencial de electrolito de ánodo; (e) determinar si se cumplen las siguientes condiciones de control de corriente de carga (i)-(iii): (i) una condición en la que el valor de tensión medido alcanza la tensión de corte, (ii) una condición en la que la concentración superficial iónica de las

partículas del ánodo alcanza una concentración límite superior y (iii) una condición en la que la velocidad de reacción secundaria alcanza un índice límite superior; y (f) reducir la corriente de carga aplicada a la batería secundaria cuando se cumple al menos una de las condiciones de control de corriente de carga.

5 Efectos ventajosos

El aparato y método de carga según la presente divulgación está diseñado usando el MOR que incluye un modelo de índice de reacción secundaria, donde la tensión de corte, la saturación de la concentración superficial iónica en el ánodo y el índice máximo de reacción secundaria se utilizan para limitar las corrientes de carga. El aparato y método de carga según la presente divulgación reduce aproximadamente la mitad del tiempo de carga en comparación con un protocolo de carga CC/TC convencional. La limitación de la concentración superficial iónica en el ánodo puede frenar la atenuación de la capacidad y la potencia. El método de carga limitado por la concentración superficial iónica y el índice de reacción secundaria es el mejor entre los métodos de carga probados con respecto al tiempo de carga y la degradación.

La presente divulgación puede tener varios efectos además de los anteriores, y otros efectos de la presente divulgación pueden entenderse a partir de la siguiente descripción y resolverse más claramente gracias a las realizaciones de la presente divulgación. El alcance de la invención está definido por las reivindicaciones independientes.

20 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 lo tanto, no se considera que la presente divulgación se limite a los dibujos.

La figura 1 es un diagrama de bloques que muestra un aparato de carga de una batería secundaria según una realización de la presente divulgación.

La figura 2 es un diagrama esquemático que muestra la relación de potencial en un ánodo mientras se carga la batería secundaria.

La figura 3 es un diagrama esquemático que muestra una única microcelda empleada en un modelo de orden reducido (MOR) según la presente divulgación.

La figura 4 es un diagrama de bloques que muestra un modelo de orden reducido combinado con un filtro de Kalman extendido, en concreto, MOR-FKE.

La figura 5 es un diagrama de flujo para ilustrar un método de carga de una batería secundaria según una realización de la presente divulgación.

Las figuras 6a y 6b son gráficos que muestran juntas la tensión terminal simulada y la tensión terminal medida de la batería secundaria.

Las figuras 7a y 7b son gráficos que muestran el rendimiento de virada del filtro de Kalman extendido en la estimación del EdC según la presente divulgación.

La figura 8a es un gráfico que muestra el tiempo transcurrido hasta que una tensión terminal alcanza una tensión de corte a diferentes corrientes de carga (índices C), cuando una batería secundaria de litio de tipo bolsa se carga en un modo de carga en CC, y la figura 8b es un gráfico que muestra un EdC cuando la tensión terminal alcanza una tensión de corte a diferentes corrientes de carga.

La figura 9a es un gráfico que muestra un tiempo de carga en función de la corriente de carga, y la figura 9b es un gráfico que muestra una proporción entre un tiempo de carga por carga en TC y un tiempo de carga por carga en CC/TC.

La figura 10a es un gráfico que muestra una concentración superficial iónica de partículas de material activo, estimada mediante MOR-FKE, y la figura 10b es un gráfico que muestra una concentración superficial iónica de partículas justo al lado de un separador en el dominio del tiempo.

La figura 11a es un gráfico que muestra la variación de sobretensión según la magnitud de la corriente de carga y el tiempo, la figura 11b es un gráfico que muestra la variación del índice de reacción secundaria según la magnitud de la corriente de carga y el tiempo, la figura 11c es un gráfico que muestra la cantidad de pérdida de iones de litio según la magnitud de la corriente de carga y el tiempo, la figura 11d es un gráfico que muestra la cantidad de pérdida de iones de litio según la magnitud de la corriente de carga y el EdC (0 % a 100 %), la figura 11e es un gráfico que muestra la cantidad de pérdida de iones de litio según la magnitud de la corriente de carga y el EdC (40 % a 80 %), y la figura 11f es un gráfico que muestra la cantidad de pérdida de iones de litio según la magnitud de la corriente de carga y el EdC (80 % a 100 %).

La figura 12 es un diagrama que muestra un método de carga rápida propuesto según una realización de la presente divulgación.

La figura 13 es un gráfico para ilustrar conceptualmente la reducción de la corriente de carga según una realización de la presente divulgación.

La figura 14 es un gráfico que muestra los resultados de simulación del EdC y el índice de reacción secundaria en función de la corriente de carga empleando MOR-FKE según la presente divulgación, bajo cuatro limitaciones.

Las figuras 15a a 15d son gráficos que muestran los resultados de simulación de un protocolo de carga teniendo en cuenta un límite superior del índice de reacción secundaria ($j_{sec,m\acute{a}x}^{Li}$) y un límite superior de concentración superficial iónica (c_s^*), que ilustran respectivamente los resultados de simulación de la corriente, la tensión terminal,

la concentración superficial iónica y el índice de reacción secundaria.

Las figuras 16a y 16b son gráficos que muestran los resultados de simulación de los índices de reacción secundaria e iones de litio consumidos con respecto a cuatro protocolos de carga.

La figura 17 es un diagrama de bloques que muestra el sistema BIL (*battery-in-the-loop*) empleado en el análisis de diferentes protocolos de carga.

La figura 18a es un gráfico que muestra el tiempo de carga de cinco protocolos de carga y la figura 18b es un gráfico que muestra la variación de la capacidad según los ciclos.

La figura 19a es un gráfico que muestra los resultados de medición de la EIE de cinco protocolos de carga y la figura 19b es un gráfico que muestra los resultados de comparación entre las impedancias obtenidas por la medición de la EIE.

Descripción detallada de la invención

A continuación, se describirán en detalle las realizaciones preferidas de la presente divulgación haciendo referencia a los dibujos adjuntos. Antes de la descripción, debe entenderse que los términos utilizados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitados a significados generales y de diccionario, sino que deben interpretarse en función de los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente divulgación sobre la base del principio de que el inventor puede definir términos apropiadamente para una mejor explicación.

Así pues, la descripción propuesta en el presente documento es solo un ejemplo preferible que tiene solo fines ilustrativos y no pretende limitar el alcance de la presente divulgación, por lo que se entiende que se podrían realizar otras modificaciones en la misma sin desviarse del alcance de la divulgación, que se define en las reivindicaciones adjuntas.

De forma adicional, en la presente divulgación, si se determina que una descripción detallada de una estructura o función conocida relacionada puede dificultar la materia objeto de la presente divulgación, se omitirá la descripción detallada de las mismas.

A lo largo de la memoria descriptiva, cuando se hace referencia a una porción como "que comprende" o "que incluye" cualquier elemento, significa que la porción puede incluir además otros elementos, sin excluir otros elementos, salvo que se indique específicamente lo contrario. Así mismo, el término "unidad de control" descrito en la memoria descriptiva se refiere a una unidad que procesa al menos una función u operación, y puede implementarse por hardware, software, o una combinación de hardware y software.

De forma adicional, a lo largo de la memoria descriptiva, cuando se hace referencia a que una porción está "conectada" a otra porción, no se limita al caso de que estén "directamente conectadas", sino que también incluye el caso en el que están "indirectamente conectadas" con otro elemento interpuesto entremedias.

En la memoria descriptiva, por batería secundaria se entiende una celda independiente que tiene un terminal de electrodo de ánodo y un terminal de cátodo y es físicamente separable. Por ejemplo, una celda de polímero de litio de tipo bolsa puede considerarse una batería secundaria. No obstante, la presente divulgación no se limita al tipo de batería secundaria.

La figura 1 es un diagrama de bloques que muestra un aparato de carga 100 de una batería secundaria según una realización de la presente divulgación.

Con referencia a la figura 1, el aparato de carga 100 de una batería secundaria según una realización de la presente divulgación es un dispositivo para controlar la carga de una batería secundaria 20 y está acoplado eléctricamente a la batería secundaria 20.

La batería secundaria 20 suministra la energía eléctrica requerida para un sistema de potencia, tal como un vehículo eléctrico, e incluye al menos una celda de batería. La celda de batería puede ser, por ejemplo, una batería de iones de litio.

En la presente divulgación, la celda de batería no se limita a la batería de iones de litio, y se puede usar una celda de batería capaz de cargarse y descargarse sin limitación. Las celdas de batería incluidas en la batería secundaria 20 están conectadas eléctricamente en serie y/o en paralelo.

Hay un interruptor 30 instalado en una vía de corriente para cargar y descargar la batería 20. Se proporciona un terminal de control del interruptor 30 para conectarlo eléctricamente a una unidad de control 120. El interruptor 30 se enciende o apaga de acuerdo con un factor de trabajo de una señal de conmutación SS emitida desde la unidad de control 120. El interruptor 30 puede ser un transistor de efecto de campo o un relé mecánico.

El aparato de carga 100 de una batería secundaria determina el estado interno de la batería secundaria 20 usando un modelo de orden reducido (MOR) electroquímico y ajusta la magnitud de una corriente de carga aplicada en la batería

secundaria 20 teniendo en cuenta el estado interno.

Para este fin, el aparato de carga 100 incluye una unidad de detección 110, una unidad de control 120, una unidad de memoria 130 y una unidad de comunicación 140.

Según una realización, el estado interno incluye la concentración iónica promedio y la concentración superficial iónica de un ánodo, el potencial en el ánodo, el potencial en un electrolito de ánodo, el índice de reacción secundaria de los iones de litio y el estado de carga (EdC). Aquí, la concentración iónica promedio y la concentración superficial iónica se refieren a la concentración iónica promedio de partículas de material activo y a la concentración superficial iónica de partículas de material activo.

La unidad de detección 110 está configurada para detectar variables físicas/eléctricas asociadas con los estados internos de la batería secundaria 20 a intervalos de tiempo. Las variables físicas/eléctricas incluyen tensión, corriente y temperatura de la batería secundaria 20.

La unidad de detección 110 incluye un medio de medición de corriente 111, un medio de medición de tensión 112 y un medio de medición de temperatura 113.

El medio de medición de corriente 111 se proporciona para conectarse eléctricamente a la vía de carga/descarga de la batería secundaria 20. El medio de medición de corriente 111 está configurado para detectar una corriente que fluye a través de la batería secundaria 20 y enviar una primera señal de detección SI que representa la corriente detectada a la unidad de control 120. Se puede utilizar un sensor de efecto Hall, una resistencia en derivación o similar como el medio de medición de corriente 111.

El medio de medición de tensión 112 se proporciona para conectarse eléctricamente a un terminal de cátodo y a un terminal de ánodo de la batería secundaria 20. El medio de medición de tensión 112 está configurado para detectar la tensión a través de la batería secundaria 20 (es decir, la diferencia de potencial entre el terminal de cátodo y el terminal de ánodo de la batería secundaria 20) y enviar una segunda señal de detección SV que indique la tensión detectada a la unidad de control 120. Los medios de medición de tensión 112 incluyen un circuito de medición de tensión común.

El medio de medición de temperatura 113 está configurado para detectar la temperatura de la batería secundaria 20 y enviar una tercera señal de detección ST que indique la temperatura detectada a la unidad de control 120. Los medios de medición de temperatura 113 pueden ser un termopar.

La unidad de control 120 está acoplada operativamente a la unidad de detección 110, la unidad de memoria 130, la unidad de comunicación 140 y el interruptor 30. La unidad de control 120, en hardware, puede implementarse usando al menos uno de los circuitos integrados para aplicaciones específicas (ASIC), procesadores digitales de señal (DSP), dispositivos de procesamiento digital de señales (DSPD), dispositivos lógicos programables (PLD), matrices de puertas programables en campo (FPGA), microprocesadores y unidades eléctricas para realizar otras funciones.

La unidad de control 120 está configurada para recibir periódicamente la primera señal de detección SI, la segunda señal de detección SV y la tercera señal de detección ST emitidas por la unidad de detección 110. La unidad de control 120 utiliza un convertidor de analógico a digital (ADC, por sus siglas en inglés) incluido en la unidad de control 120 para convertir cada una de la primera señal de detección SI, la segunda señal de detección SV y la tercera señal de detección ST, que son recibidas en cada unidad de tiempo, de su forma analógica a un valor de corriente, un valor de tensión y un valor de temperatura en forma digital, y luego almacenar el valor convertido en la unidad de memoria 130. Es decir, en la unidad de memoria 130, el historial de corriente, el historial de tensión y el historial de temperatura de la batería secundaria 20 pueden almacenarse en cada unidad de tiempo.

La unidad de memoria 130 está acoplada operativamente a la unidad de control 120. La unidad de memoria 130 puede almacenar un programa y diversos datos necesarios para ejecutar lógicas de control (se explica más adelante). La unidad de memoria 130 puede incluir, por ejemplo, al menos un medio de almacenamiento seleccionado de un tipo de memoria flash, un tipo de disco duro, un tipo de disco de estado sólido (SSD), un tipo de unidad de disco de silicio (SDD), una tarjeta multimedia tipo micro, una memoria de acceso aleatorio (RAM), una memoria estática de acceso aleatorio (SRAM), una memoria de solo lectura (ROM), una memoria de solo lectura programable y borrable eléctricamente (EEPROM) y una memoria de solo lectura programable (PROM).

La unidad de comunicación 140 puede acoplarse comunicativamente a un cargador 2. El cargador 2 aplica una corriente de carga a la batería secundaria 20 según una solicitud de la unidad de control 120. La magnitud de la corriente de carga está determinada por la unidad de control 120. La magnitud de la corriente de carga se expresa en índice C. La unidad de control 120 transmite un mensaje de ajuste de corriente de carga al cargador 2 para ajustar (reducir) la magnitud de la corriente de carga si el índice de reacción lateral o la concentración superficial iónica en el ánodo alcanza un límite superior preestablecido o si la tensión terminal de la batería secundaria 20 alcanza una tensión de corte, teniendo en cuenta el modelo electroquímico. Después, el cargador 2 reduce la magnitud de la corriente de carga según la solicitud de la unidad de control 120. El cargador 2 puede ser una estación de carga usada para cargar un vehículo eléctrico o un cargador instalado dentro del vehículo eléctrico.

El cargador 2 incluye, por ejemplo, una unidad de control electrónico (ECU). La unidad de comunicación 140 puede enviar y recibir los mensajes requeridos para ajustar la magnitud de la corriente de carga hasta/desde la ECU del cargador 2. La unidad de comunicación 140 puede comunicarse con el cargador 2 a través de una red cableada, tal como RS-232, una red de área local (LAN), una red de área de controlador (CAN) y una cadena tipo margarita y/o una red inalámbrica de corta distancia, por ejemplo, Bluetooth, Zigbee, Wi-Fi, etc. Sin embargo, resulta obvio que la presente divulgación no está limitada por el protocolo de comunicación.

La unidad de control 120 estima el estado interno de la batería secundaria 20, que incluye la concentración iónica promedio de las partículas de ánodo, los flujos de concentración promediados en volumen, la concentración superficial iónica y el índice de reacción secundaria, empleando un modelo electroquímico de orden reducido para reducir el tiempo de carga de la batería secundaria 20 y reducir la degradación de la batería secundaria 20 tanto como sea posible.

A continuación, se describirá en detalle la reacción lateral dentro de la batería secundaria 20, que es una de las principales causas que degradan la batería secundaria 20.

El tiempo de carga de la batería secundaria 20 puede reducirse simplemente a medida que aumenta la corriente de carga. No obstante, la corriente de carga aumentada no solo genera más calor, sino que también acelera el envejecimiento de la batería secundaria 20.

En muchas investigaciones asociadas con el mecanismo de envejecimiento realizado utilizando baterías de iones de litio con especies de óxido/grafito de níquel-manganeso-cobalto o fosfato de hierro y litio/grafito, se ha descubierto que las reacciones secundarias que se producen en la superficie de las partículas del ánodo en diferentes condiciones operativas son una causa importante del envejecimiento.

La reacción secundaria es un proceso de reducción entre un disolvente electrolítico (por ejemplo, carbonato de etileno) y los iones de litio en la superficie de la partícula de ánodo. Los subproductos de la reacción secundaria forman una película muy fina que se adhiere a la superficie de las partículas de ánodo. La película correspondiente se denomina capa de interfase de electrolito sólido (IES).

Inicialmente, a medida que se va formando la capa de IES, se ralentizan otras reacciones secundarias. No obstante, las reacciones secundarias se producen continuamente a lo largo de la vida útil de la batería porque el ánodo siempre opera al potencial que está fuera de la ventana de estabilidad del electrolito.

Los depósitos producidos por las reacciones secundarias se acumulan en la superficie de las partículas de ánodo y dan como resultado el crecimiento de una capa de IES. En concreto, la capa de IES en las partículas de ánodo ubicadas junto al separador crece más rápido entre otras y forma una capa de depósito adicional.

Como resultado, la resistencia iónica de las capas de IES aumenta y el área superficial y los poros del material activo accesibles por los iones de litio disminuyen. Dado que las capas de IES son aislantes eléctricos que pueden aislar completamente algunas partículas de ánodo frente a los electrones, se genera una pérdida de material de ánodo activo y, finalmente, a la atenuación de la capacidad. Además de la pérdida de material activo, los iones consumidos y los disolventes electrolíticos provocados por las reacciones secundarias son otros factores para la atenuación de la capacidad.

Las reacciones secundarias se ven reforzadas por las condiciones operativas favoritas, como las temperaturas elevadas y los intervalos altos del EdC. Una corriente de carga alta también promueve las reacciones secundarias, hecho que se analiza más adelante. Cuando la temperatura aumenta, la cinética de reacción de los iones de litio y los disolventes electrolíticos aumenta y, como resultado, más iones pasan a través de la capa de IES y llegan a la interfaz donde se producen las reacciones secundarias. Así, las concentraciones tanto de iones como de disolventes en la superficie de las partículas aumentan, lo que da como resultado una alta velocidad de reacción secundaria.

Los efectos de los intervalos de EdC y la magnitud de la corriente de carga en las reacciones secundarias pueden explicarse mejor con la ayuda de la relación de potenciales en la interfaz entre la partícula de ánodo y el electrolito.

En la figura 2 se representa un diagrama esquemático de la relación de potencial en el lado del ánodo durante la carga.

Cuando la batería secundaria 20 está cargada, se producen dos reacciones químicas que incluyen una reacción principal y una reacción secundaria. El índice reacción total, j_{total}^{Li} se expresa como una suma de ambos índices de reacción, como en la Ecuación (1) de a continuación.

$$j_{total}^{Li} = j_{-}^{Li} + j_{sec}^{Li} \quad (1)$$

Aquí, j_-^{Li} y j_{sec}^{Li} representan los índices de reacción de la reacción principal y la reacción secundaria.

- 5 El índice de reacción principal, j_-^{Li} , producido por la reacción principal en la interfaz entre la partícula de ánodo y el electrolito, es una función de sobretensión, η_- y expresada por la ecuación de Butler-Volmer (B-V), como en la Ecuación (2) de a continuación.

$$j_-^{Li} = a_s i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta_- \right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta_- \right) \right) \quad (2)$$

- 10 Aquí, a_s es un área de superficie específica en la que se produce la reacción principal. α_a y α_c son los coeficientes de transferencia anódica y catódica, que se supone que son 0,5. n es el número de iones que participan en la reacción principal, que es igual a 1. R es la constante universal de los gases (8,3143 J mol⁻¹ K⁻¹). i_0 es la densidad de corriente de intercambio. T es la temperatura de la celda.
- 15 El índice de reacción secundaria, j_{sec}^{Li} puede calcularse empleando la ecuación B-V, como en la siguiente Ecuación (3).

$$j_{sec}^{Li} = -i_{0,sec} a_s \exp\left(-\frac{\alpha_{c,sec} n_{sec} F}{RT} \eta_{sec}\right) \quad (3)$$

- 20 La sobretensión (η_-) en la ecuación B-V (2) anterior puede expresarse de la siguiente manera.

$$\eta_- = \varphi_{s-} - \varphi_{e-} - U_{eq,-} - \frac{R_{IES}}{a_s} j_{total}^{Li} \quad (4)$$

- 25 Aquí, φ_{s-} y φ_{e-} son los potenciales eléctricos de la partícula de ánodo sólido y el electrolito, respectivamente.
- El potencial de equilibrio del ánodo, $U_{eq,-}$, es una función del número estequiométrico que corresponde a la proporción entre la concentración de iones en fase sólida y su valor máximo. R_{IES} es la resistencia de la capa de IES que provoca una caída potencial a través de la IES. La caída de potencial puede expresarse como en la siguiente Ecuación (5).

$$V_{IES} = \frac{R_{IES}}{a_s} j_{total}^{Li} \quad (5)$$

- 30 En la Ecuación (3), n_{sec} es el número de iones involucrados en las reacciones secundarias que es igual a 2. η_{sec} es la sobretensión de las reacciones secundarias y puede expresarse como en la Ecuación (6) de a continuación.

$$\eta_{sec} = \varphi_{s-} - \varphi_{e-} - U_{eq,sec} - \frac{R_{IES}}{a_s} j_{total}^{Li} \quad (6)$$

- 35 Aquí, $U_{eq,sec}$ es el potencial de equilibrio de las reacciones secundarias. La densidad de corriente de intercambio de las reacciones secundarias, $i_{0,sec}$, es una función de concentración de dos reactivos de las reacciones secundarias, en concreto, iones de litio y disolventes electrolíticos tales como moléculas de carbonato de etileno (CE) y pueden expresarse como en la Ecuación (7) de a continuación.
- 40

$$i_{0,sec} = k_{sec} \sqrt{c_{s,sup} c_{CE,R_s}} \quad (7)$$

- 45 Aquí, k_{sec} es la constante del índice cinético de las reacciones secundarias. $c_{s,sup}$ y c_{CE,R_s} son las concentraciones de los iones de litio y las moléculas de CE en la superficie de las partículas de ánodo, respectivamente. Es obvio que c_{CE,R_s} cambia según el tipo de disolvente electrolítico.

$\varphi_{\text{e-}}$ se considera como la referencia para analizar la relación con otros potenciales. Cuando la batería está cargada, la sobretensión, $\eta_{\text{e-}}$, es negativa porque j^{Li} es negativa debido al transporte de iones desde el electrolito al ánodo.

Con referencia a la figura 2, cuando el EdC es alto, la concentración de iones en el ánodo es alta y el potencial de equilibrio, $U_{\text{eq-}}$, se vuelve pequeño. Así mismo, $\varphi_{\text{e-}}$ también se vuelve pequeño suponiendo que la sobretensión, $\eta_{\text{e-}}$, es constante. Como se muestra en la figura 2, cuando η_{sec} disminuye, la magnitud del índice de reacción lateral aumenta. Por consiguiente, cargar la batería secundaria 20 en un intervalo de EdC alto genera un elevado índice de reacciones secundarias, lo que, al final, acelera la degradación de la batería secundaria 20.

Así mismo, cuando la batería secundaria 20 se carga con una corriente alta, la magnitud de la sobretensión, $\eta_{\text{e-}}$, aumenta según la ecuación B-V, lo que reduce el potencial del ánodo, $\varphi_{\text{e-}}$. Dado que la sobretensión para las reacciones secundarias, η_{sec} , es la diferencia entre el potencial de ánodo y el potencial de equilibrio, la magnitud de la sobretensión para las reacciones secundarias aumenta, lo que deriva en un elevado índice de reacción secundaria.

Por su parte, la carga CC/TC y la carga por pulsos se emplean como métodos de carga tradicionales. Entre los dos métodos de carga, la carga CC/TC es el método de carga más utilizado. Cuando la corriente de carga aumenta, el tiempo de carga puede reducirse. No obstante, el tiempo de carga no se reduce significativamente por la elevada corriente de carga, ya que deriva en la prolongación del modo TC. En el modo CC, una corriente de carga más alta produce un rápido aumento del EdC. No obstante, la tensión terminal alcanza la tensión de corte en un EdC más bajo.

Por otro lado, una corriente de carga alta genera una gran magnitud de sobretensión de las reacciones secundarias. En consecuencia, el índice de reacción secundaria aumenta y la vida útil del ciclo se reduce significativamente. De forma adicional, un aumento de la tensión de corte también puede reducir significativamente el tiempo de carga porque el período de carga en CC se prolonga y la corriente de carga promedio en el modo en TC también aumenta. No obstante, la tensión de corte aumentada incrementa la magnitud de la corriente de carga en modo CC que deriva en una mayor magnitud de sobretensión de las reacciones secundarias, lo que aumenta el índice de reacción secundaria. En conclusión, el aumento de la corriente de carga o la tensión de corte en el método de carga en CC/TC no se cumple con los requisitos para una carga rápida que incluyen un tiempo de carga corto y una velocidad de degradación lenta.

Por otro lado, el método de carga por pulsos es otra opción que se está proponiendo ampliamente. El método de carga por pulsos puede clasificarse en carga por pulsos unidireccional y carga por pulsos bidireccional dependiendo de la presencia de pulsos en reposo o negativos. El tiempo de carga se determina por el valor medio de la corriente de carga por pulsos. Así, el tiempo de carga no puede reducirse aumentando únicamente la magnitud de los pulsos positivos. No obstante, los pulsos en reposo y negativos aceleran la relajación de los gradientes de concentración de iones y la reducción de la sobretensión de concentración en el ánodo, lo que suprime la formación de revestimiento de litio. De forma adicional, la carga por pulsos bidireccional con frecuencia optimizada puede evitar significativamente el recubrimiento de litio porque el litio depositado se disuelve durante la descarga y vuelve a participar en las reacciones químicas principales. No obstante, la carga por pulsos bidireccional no tiene efectos positivos ni perjudiciales respecto al rendimiento y la vida útil del ciclo de la batería secundaria 20. Para corriente de pulso con una frecuencia mayor que 10 Hz, la batería de iones de litio se comporta como un filtro de paso bajo debido a la gran capacitancia de la batería, por lo que la degradación de la batería viene determinada por el valor medio de las corrientes de carga por pulsos. Así mismo, no se notifican diferencias en el tiempo de carga y la velocidad de degradación entre la carga por pulsos y la carga en CC/TC con la frecuencia de pulsos de 25 Hz. De forma adicional, cuando la frecuencia es inferior a 10 Hz, la corriente de pulsos no puede amortiguarse por completo debido a las grandes capacidades de la batería, por lo que el gradiente de concentración de iones aumenta significativamente y el potencial del ánodo se vuelve más negativo, lo que aumenta significativamente el índice de reacción secundaria.

Por otro lado, el método de carga por pulsos genera más calor en comparación con el método de carga en CC/TC, lo que provoca un elevado índice de reacción secundaria. Cuando la magnitud de la corriente de carga por pulsos disminuye, el gradiente de concentración de iones y la saturación de concentración de iones pueden reducirse de manera efectiva. Así, en la presente divulgación, solo se emplea la corriente de carga por pulsos con magnitud reducida para el intervalo de EdC alto con el fin de evitar que la concentración de iones sobrepase un límite de saturación.

En la presente divulgación, el método de carga está diseñado teniendo en cuenta las tres partes siguientes. La primera, se proporciona un modelo que permite la estimación de variables físicas tales como las concentraciones de iones y los potenciales de ánodo en tiempo real, y los errores de estimación generados por el error de estado del modelo y los ruidos de medición se reducen empleando control avanzado. La segunda, se analizan los efectos del método de carga en CC/TC según el modelo desarrollado respecto al tiempo de carga y la velocidad de degradación. La tercera, la magnitud de la corriente de carga y la duración de los pulsos se determinan teniendo en cuenta diferentes factores limitantes.

A continuación se describirá el modelo de orden reducido (MOR) según una realización de la presente divulgación.

Cuando la batería de iones de litio está cargada, los iones de litio desintercalados de las partículas de cátodo se transportan a través del electrolito para provocar reacciones químicas en la interfaz entre las partículas de ánodo y el electrolito, y finalmente se intercalan en las partículas de ánodo. Durante este proceso, los electrones se transportan

a través de un circuito externo. De forma parecida, se realizan reacciones inversas durante la descarga. Este proceso electroquímico puede describirse matemáticamente usando principios electroquímicos, térmicos y mecánicos. Los principios electroquímicos incluyen transporte de masa y cinética electroquímica, y los principios térmicos y mecánicos se basan en ecuaciones de energía y relaciones mecánicas de tensión-deformación.

5 Las variables físicas que indican el comportamiento de los iones durante el funcionamiento de la batería de iones de litio no se pueden medir experimentalmente. Un enfoque potencial es desarrollar un modelo con ecuaciones gobernantes que puedan estimar las variables físicas mediante análisis numérico.

10 De forma adicional, si los mecanismos de degradación se combinan adicionalmente, el modelo puede predecir el rendimiento de la batería en un estado de inicio de la vida útil (BOL), un estado de vida media (MOL) y un estado de fin de vida útil (EOL, todas por sus siglas en inglés). Dependiendo del grado de la orden, el modelo puede denominarse modelo de orden bajo reducido o modelo de orden completo.

15 Una celda de iones de litio de tipo bolsa está hecha de micro celdas apiladas que se añaden de forma enrollada o intercalada. Si no hay diferencia en las características electroquímicas entre una pluralidad de micro celdas, se puede suponer que una microcelda representa el comportamiento de todas las microceldas.

20 La microcelda tiene una estructura intercalada en la que se interpone un separador entre el ánodo y el cátodo en la dirección del grosor. Los materiales activos de la batería de iones de litio están hechos de óxidos metálicos para el cátodo y carbono para el ánodo. Las formas de los materiales activos se aproximan con una forma esférica y se distribuyen uniformemente en el espacio ocupado por las capas de material activo. En la figura 3 se representa un diagrama esquemático de la única celda de microceldas.

25 Con referencia a la figura 3, cuando la microcelda se descarga o se carga, los iones de litio se desintercalan de una estructura reticular de la partícula de material activo de cualquier electrodo, luego se difunde hacia la superficie de la partícula de material activo y, a continuación, se transporta a través del electrolito y el separador hasta la superficie de la partícula de material activo del otro electrodo. Los iones de litio transportados reaccionan químicamente con los
30 electrones en la superficie de la partícula de material activo del otro electrodo, luego se difunden hacia las partículas de material activo y se intercalan nuevamente en la estructura reticular. Los electrones fluyen a través de un circuito externo y completan el proceso redox.

Las ecuaciones gobernantes para los principios electroquímicos que incluyen la intercalación o desintercalación de iones de litio, difusión, transporte de iones, reacciones químicas y el cambio de potenciales resultante se enumeran en la Tabla 1. Los significados de las variables y parámetros de las ecuaciones gobernantes pueden entenderse gracias a la nomenclatura definida al comienzo de la memoria descriptiva.

[Tabla 1: resumen del modelo de orden completo y modelo de orden reducido]

Dinámica de la celda	MOC	MOR
Concentración de iones en el electrodo	$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right)$ $\frac{1}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big _{r=0} = 0 \quad y \quad D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big _{r=R_s} = - \frac{j^{Li}}{a_s F}$	$\frac{d}{dt} c_{s,pro} + 3 \frac{j^{Li}}{R_s a_s F} = 0$ $\frac{d}{dt} q_{pro} + 30 \frac{D_s}{R_s^2} q_{pro} + \frac{45}{2} \frac{j^{Li}}{R_s^2 a_s F} = 0$ $35 \frac{D_s}{R_s} (c_{s,avg} - c_{s,pro}) - 8 D_s q_{pro} = - \frac{j^{Li}}{a_s F}$
Concentración de iones en electrolito	$\frac{\partial (\varepsilon_c c_e)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e^{ef} \frac{\partial}{\partial x} c_e \right) + \frac{1 - t_e^0}{F} j^{Li}$	$\dot{\mathbf{c}}_e = \mathbf{A}^* \cdot \mathbf{c}_e + \mathbf{B}^* \cdot I$
Ley de Ohm en electrodo	$\frac{\partial c_e}{\partial x} \Big _{x=0} = \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big _{x=L} = 0$ $\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma^{ef} \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \right) - j^{Li} = 0$ $- \sigma^{ef} \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big _{x=0} = - \sigma^{ef} \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big _{x=L} = \frac{I}{A}$	$y = \mathbf{C}^* \cdot \mathbf{c}_e + \mathbf{D}^* \cdot I$ $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \right) = \frac{j^{Li}}{\sigma^{ef}}$ $- \sigma^{ef} \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big _{x=0} = - \sigma^{ef} \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big _{x=L} = \frac{I}{A}$

(continuación)		
Dinámica de la celda	MOC	MOR
	$\frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big _{x=\delta_-} = \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big _{x=\delta_-+\delta_{sep}} = 0$	$\frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big _{x=\delta_-} = \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big _{x=\delta_-+\delta_{sep}} = 0$
Ley de Ohm en electrolito	$\frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa^{eff} \frac{\partial}{\partial x} \varphi_e \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa_D^{eff} \frac{\partial}{\partial x} \ln c_e \right) + j^{Li} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} \varphi_e \right) + \frac{j^{Li}}{\kappa^{eff}} = 0$	$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} \varphi_e \right) + \frac{j^{Li}}{\kappa^{eff}} = 0$
	$\frac{\partial}{\partial x} \varphi_e \Big _{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} \varphi_e \Big _{x=L} = 0$	$\frac{\partial}{\partial x} \varphi_e \Big _{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} \varphi_e \Big _{x=L} = 0$
Cinética electroquímica	$j^{Li} = a_s i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta \right] \right\}$	$j^{Li} = a_s i_0 \frac{n(\alpha_a + \alpha_c) F}{RT} \eta$
EdC	$EdC = \frac{1}{\delta_-} \int_0^{\delta_-} \frac{(c_{s,pro} - c_{s,max}) Estequi_{100}}{c_{s,max} (Estequi_{100} - Estequi_0)} dx$	

Cuatro ecuaciones diferenciales parciales (EDP) enumeradas en la Tabla 1 describen variables físicas dependiendo del tiempo y la ubicación. Las variables físicas incluyen (1) la concentración de iones (c_s) en las partículas de material activo obtenidas por la ley de Fick, que es una ley de difusión de partículas esféricas, (2) la concentración de iones (c_e) en el electrolito en función de la preservación de iones de litio, (3) el potencial (φ_s) en la capa de material activo obtenido por la ley de Ohm, (4) el potencial (φ_e) en el electrolito calculado usando la ley de Kirchoff y la ley de Ohm, y (5) la ecuación de B-V que describe la cinética electroquímica en la interfaz de reacción.

Aunque son posibles cálculos precisos del comportamiento de los iones durante el funcionamiento de la batería de iones de litio, el modelo de orden completo (MOC) mostrado en el lado izquierdo de la Tabla 1 tiene aplicación limitada debido a su alta carga computacional. El modelo de orden completo se simplifica a un modelo de orden reducido, llamado Pseudo-2D-MOR, donde se supone que los electrodos están compuestos por partículas esféricas con el mismo radio, que están en contacto entre sí. Las dos dimensiones implican el cálculo de la concentración de iones en las partículas y a través del plano.

Para resolver las ecuaciones diferenciales parciales del 2PD-MOR, hay disponibles varios otros métodos de análisis numérico, tales como el método de las diferencias finitas (FDM), el método de los elementos finitos (FEM) y el método de volúmenes finitos (FVM, todas por sus siglas en inglés).

El 2PD-MOR tiene dos partes, y el cálculo de la concentración de iones en el electrodo y el electrolito puede simplificarse aplicando un método de aproximación polinomial y un método de espacio de estado, respectivamente. El tiempo de cálculo del 2PD-MOR simplificado se reduce a una sexta parte del tiempo de cálculo del MOC mientras se mantiene la precisión global del modelo. La ecuación del 2PD-MOR simplificado se muestra en el lado derecho de la Tabla 1. A continuación, a menos que se indique lo contrario, el modelo de orden reducido (MOR) se refiere al 2PD-MOR simplificado.

Una descripción detallada del modelo de orden reducido para el MOC puede encontrarse en el documento de referencia 1. En una realización de la presente divulgación, los parámetros de modelo usados en el 2PD-MOR se enumeran en la Tabla 2 de a continuación. Los parámetros del modelo se almacenan en la unidad de memoria 130 de antemano.

[Tabla 2: parámetros del modelo]

Categoría	Parámetro	Electrodo negativo	Separador	Electrodo positivo
Especificaciones de diseño (geometría y fracciones de volumen)	Grosor, δ (cm)	$50 \cdot 10^{-4}$	$25,4 \cdot 10^{-4}$	$36,4 \cdot 10^{-4}$
	Radio de partícula, R_s (cm)	$1 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-4}$
	Proporción de volumen de material activo, ε_s	0,58		0,5
	Proporción de volumen de la fase de polímero, ε_p	0,048	0,5	0,11
	Proporción de volumen del relleno conductor, ε_t	0,04		0,06
Concentración de iones de litio	Porosidad, ε_p	0,332	0,5	0,33
	Temperatura máxima de la fase sólida, $C_{s, \max}$ (mol cm ⁻³)	$16,1 \cdot 10^{-3}$		$23,9 \cdot 10^{-3}$
	Estequiometría al 0 % de EdC, <i>Estequi0</i>	0,126		0,936
	Estequiometría al 100 % de EdC, <i>Estequi100</i>	0,676		0,442
	Concentración promedio de electrolitos, c_e (mol cm ⁻³)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Propiedades cinéticas y de transporte	Coefficiente de densidad de corriente de intercambio, k_0 (A cm ⁻²)	12,9		6,28
	Coefficiente de transferencia de carga, α_s, α_c	0,5, 0,5		0,5, 0,5
	Conductividad de fase sólida, σ (S cm ⁻¹)	1		0,1
	Coefficiente de difusión de la fase de electrolito Li ⁺ , D_e (cm ² s ⁻¹)	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
	Coefficiente de difusión de la fase deslizando Li ⁺ , $D_{s,0}$ (cm ² s ⁻¹)	$3 \cdot 10^{-12}$		$5,55 \cdot 10^{-12}$
	Energía de activación de $D_{s,0}$, $E_{a,D}$ (J mol ⁻¹)	$4,5 \cdot 10^4$		$4,5 \cdot 10^4$
	Resistencia de película de la capa IES, $R_{IES,0}$ (Ω cm ²)	1000	$3,8 \cdot 10^4$	
	Energía de activación de R_{IES} , $E_{a,R}$ (J mol ⁻¹)		1,5	1,5
	Exponente de porosidad de Bruggeman, p		15,8 $c_{e,0}$	15,8 $c_{e,0}$
	Conductividad iónica de la fase electrofónica, κ (S cm ⁻¹)		$\exp(-13472 c_{e,0}^{1/3})$	$\exp(-13472 c_{e,0}^{1/3})$
	Número de transferencia de Li ⁺ , t_{Li^+}		0,363	0,363
	Electrodo negativo (V)			
	$U_{-}(x) = 0,00229 + 5,0647x - 12,578x^2 - 8,6322 \cdot 10^{-4}x^3$			
				$+ 2,1765 \cdot 10^{-3}x^3 - 0,46016 \cdot \exp(15 \cdot (0,06 - x)) - 0,55364 \cdot \exp(-2,4326 \cdot (x - 0,92))$
				3
Potencial de equilibrio				
reacción secundaria	Electrodo positivo (V)	donde $x = c_{s, \text{sup}} / c_{s, \text{máx}}$ La diferencia entre TCA y el potencial de equilibrio del electrodo negativo		
	Potencial de equilibrio de la reacción secundaria, $U_{eq, \text{sec}}$ (V)			0,4
	Constante del índice cinético para reacciones secundarias, k_{sec} (A cm mol ⁻¹)			$3,07 \cdot 10^6$
	Factor simétrico de cátodo de reacciones secundarias, $\alpha_{c, \text{sec}}$			0,7

Con referencia de nuevo a la figura 1, la unidad de control 120 determina los estados internos de la batería secundaria, incluyendo la concentración iónica promedio ($C_{s,pro}$) del ánodo, el potencial del ánodo (φ_s), el potencial electrolítico (φ_e) del ánodo, la concentración superficial iónica ($C_{s,sup}$) del ánodo y los flujos de concentración promediados en volumen (q_{pro}) del ánodo, empleando las ecuaciones del modelo de orden reducido definido en la Tabla 1. Aquí, $C_{s,pro}$, φ_s , $C_{s,sup}$ y q_{pro} son para las partículas de material activo en fase sólida.

La unidad de control 120 también determina el estado de carga (EdC) de la batería secundaria a partir de la concentración iónica promedio ($C_{s,pro}$) de las partículas de ánodo usando la ecuación de cálculo de EdC en la Tabla 1. Para los valores de parámetro incluidos en la ecuación de cálculo del EdC, se hace referencia a los datos predefinidos mostrados en la Tabla 2.

La unidad de control también determina el índice de reacción secundaria (j_{sec}^{Li}) usando las Ecuaciones (3) a (7) del estado interno de la batería secundaria 20, que se calcula a partir del modelo de orden reducido. Para los parámetros incluidos en la ecuación para calcular el índice de reacción secundaria (j_{sec}^{Li}), se hace referencia a los datos predefinidos mostrados en la Tabla 2.

La unidad de control 140 también determina si se cumple una condición de control de corriente de carga, en concreto (i) si el valor de tensión medido alcanza la tensión de corte, (ii) si la concentración superficial iónica de las partículas de ánodo alcanza su concentración límite superior o (iii) el índice de reacción secundaria alcanza su velocidad límite superior.

Así mismo, si se requiere alguna de las condiciones de control de corriente de carga, la unidad de control 120 reduce la magnitud de la corriente de carga aplicada a la carga de la batería secundaria 20. La unidad de control 120 transmite al cargador 2 un mensaje de ajuste de corriente, que incluye la información de corriente de carga reducida, a través de la unidad de comunicación 140, para así reducir la magnitud de la corriente de carga aplicada a la batería secundaria 20 por el cargador 2. Si el cargador 2 recibe el mensaje de ajuste de corriente desde la unidad de control 140, el cargador 2 reduce la magnitud de la corriente de carga con referencia a la información de corriente de carga reducida incluida en el mensaje.

Por ejemplo, como se muestra en la figura 13, la unidad de control 120 se refiere al perfil que define la magnitud de la corriente de carga según el EdC, identifica una corriente del perfil, que corresponde a la suma ($EdC_k + \Delta EdC$) del EdC (EdC_k) en el momento actual cuando se cumple la condición de control de corriente de carga y la cantidad de variación de EdC preestablecida (ΔEdC), y determina la corriente identificada como la corriente de carga reducida.

Así mismo, si se determina la corriente de carga reducida, la unidad de control 140 transmite un mensaje de ajuste de corriente que incluye la información de corriente reducida al cargador 2 a través de la unidad de comunicación 140. Después, el cargador 2 ajusta la magnitud de la corriente de carga según la información de corriente reducida y aplica la corriente de carga ajustada a la batería secundaria 20.

Preferiblemente, la corriente se ajusta repetidamente cada vez que se cumple la condición anterior.

Por su parte, la unidad de control 120 puede realizar repetidamente una actualización de tiempo y actualización de medición para el estado interno de la batería secundaria 20 usando el filtro de Kalman extendido, de modo que la diferencia entre la tensión de la batería secundaria 20, estimada por el MOR, y el valor de tensión medido, medido a través del medio de medición de tensión 112, se minimiza. El modelo de orden reducido combinado con el filtro de Kalman extendido se denomina en lo sucesivo como MOR-FKE.

Según una realización de la presente divulgación, la unidad de control 120 puede configurarse para realizar repetidamente actualización de tiempo y actualización de medición para el estado interno de la batería secundaria usando el filtro de Kalman extendido, en el que, como a continuación, se define la ecuación de espacio de estado para los estados internos de la batería secundaria que incluye la concentración iónica promedio ($C_{s,pro}^k$) de las partículas de ánodo, los flujos de concentración promediados en volumen (q_{pro}^k) de las partículas de ánodo y la concentración superficial iónica ($C_{s,sup}^k$) de las partículas de ánodo, y la ecuación de salida para la tensión de la batería secundaria, de modo que se minimiza la diferencia entre la tensión estimada (V_i) y el valor de tensión medido de la batería secundaria.

La ecuación de espacio de estado y la ecuación de salida se obtienen del MOR y se definen usando un modelo de tiempo discreto. Δt es el período de tiempo de muestreo en el que se repiten la actualización de tiempo y la actualización de medición para el estado interno de la batería secundaria, y k y $k-1$ son índices de tiempo.

[Ecuación discreta]

$$c_{s,pro}^k = c_{s,pro}^{k-1} - 3 \frac{j^{Li,k} \Delta t}{R_s a_s F}$$

$$q_{pro}^k = q_{pro}^{k-1} - 30 \frac{D_s \Delta t}{R_s^2} q_{pro}^{k-1} - \frac{45 j^{Li,k} \Delta t}{2 R_s^2 a_s F}$$

$$c_{s,sup}^k = c_{s,pro}^k + \frac{8 R_s q_{pro}^k}{35} - \frac{R_s j^{Li,k}}{35 D_s a_s F}$$

[Ecuación de espacio de estado discreta]

5

$$\begin{bmatrix} c_{s,pro}^k \\ q_{pro}^k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 - 30 \frac{D_s \Delta t}{R_s^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{s,pro}^{k-1} \\ q_{pro}^{k-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{-3 \Delta t}{R_s a_s F} \\ \frac{-45 \Delta t}{2 R_s^2 a_s F} \end{bmatrix}$$

($c_{s,pro}$: concentración iónica promedio de partículas de ánodo, $c_{s,sup}$: concentración superficial iónica de partículas de ánodo, q_{pro} : flujos de concentración promediados en volumen de partículas de ánodo, j^{Li} : índice de reacción del litio, a_s : área superficial específica de un electrodo, F : constante de Faraday, D_s : coeficiente de difusión de partículas de ánodo, R_s : radio de la partícula de electrodo esférica, Δt : intervalo de actualización)

10

[Ecuación de salida]

$$V_t = \varphi_s^+ - \varphi_s^- - R_{pelicula} I$$

$$\eta = \varphi_s - \varphi_e + U_{eq} \left(c_{s,sup} \right) + \frac{R_{pelicula} j^{Li}}{a_s}$$

15

(V_t : tensión, φ_s^+ : potencial de fase sólida de un cátodo, φ_s^- : potencial de fase sólida de un ánodo, φ_e : potencial electrolítico, U_{eq} : potencial de equilibrio, η : sobretensión superficial de un electrodo, $c_{s,sup}$: concentración superficial iónica de una partícula en fase sólida, $R_{pelicula}$: resistencia óhmica en batería, I : corriente, A : área de la celda, R_{IES} : resistencia de IES, a_s : área superficial específica de un electrodo, j^{Li} : índice de reacción del litio)

20

La ecuación de salida puede redefinirse de la siguiente manera para calcular la jacobiana aplicada al filtro de Kalman extendido. Aquí, puede entenderse que la tensión terminal es una función de la concentración superficial de partículas en fase sólida, U^p y U^n son los potenciales de equilibrio del cátodo y el ánodo.

25

$$V_t = \eta^+ - \eta^- + \varphi_e^+ - \varphi_e^- + U^p \left(c_{s,sup}^+ \right) - U^n \left(c_{s,sup}^- \right) - \frac{R_{IES} A}{a} j^{Li} - R_{pelicula} I$$

Según una realización de la presente divulgación, cuando se realiza repetidamente la actualización de tiempo y la actualización de medición para el estado interno de la batería secundaria usando el filtro de Kalman extendido, se puede aplicar la jacobiana definida por la siguiente ecuación.

30

[Jacobiana]

$$\mathbf{H}_k = \frac{dV_t}{d\mathbf{x}_k} = \begin{bmatrix} H_{1,k} & H_{2,k} & H_{3,k} & H_{4,k} \end{bmatrix}$$

$$H_{1,k} = - \left(\frac{dU^s}{dc_{s,sup}^-} \right)_k \left(\frac{dc_{s,sup}^-}{dc_{s,pro}^-} \right)_k = - \left(\frac{dU^s}{dc_{s,sup}^-} \right)_k, H_{2,k} = - \left(\frac{dU^s}{dc_{s,sup}^-} \right)_k \left(\frac{dc_{s,sup}^-}{dq_{pro}} \right)_k = - \left(\frac{dU^s}{dc_{s,sup}^-} \right)_k \frac{8R_s^-}{35}$$

$$H_{3,k} = \left(\frac{dU^p}{dc_{s,sup}^+} \right)_k \left(\frac{dc_{s,sup}^+}{dc_{s,pro}^+} \right)_k = \left(\frac{dU^p}{dc_{s,sup}^+} \right)_k, H_{4,k} = \left(\frac{dU^p}{dc_{s,sup}^+} \right)_k \left(\frac{dc_{s,sup}^+}{dq_{pro}} \right)_k = \left(\frac{dU^p}{dc_{s,sup}^+} \right)_k \frac{8R_s^+}{35}$$

La figura 4 es un diagrama de bloques que muestra un modelo de orden reducido combinado con un filtro de Kalman extendido, en concreto, MOR-FKE. Con referencia a la figura 4, el EdC es una proporción entre el número máximo de iones que pueden estar presentes en las partículas de material activo y el número de iones que existe en el presente. En cualquier momento, el número de iones existentes en las partículas de material activo puede calcularse basándose en la concentración iónica promedio en las partículas de material activo.

El error dinámico de la concentración iónica promedio y el error del EdC dado por un valor inicial pueden mejorarse adicionalmente mediante la corrección de bucle cerrado usando el filtro de Kalman extendido.

La unidad de control 120 predice los estados internos ($c_{s,sup}^-$, $c_{s,pro}^-$, q_{pro}) de la batería secundaria 20 usando la ecuación de espacio de estado del filtro de Kalman extendido. De forma adicional, la unidad de control 120 determina el EdC, en concreto, el estado de carga de la batería secundaria 20, usando la ecuación de cálculo de EdC que se muestra en la Tabla 1 con la concentración iónica promedio ($c_{s,pro}^-$) de las partículas de ánodo entre los estados internos previstos de la batería secundaria 20. Así mismo, la unidad de control 120 determina el potencial de fase sólida (φ_s) de las partículas de ánodo y el potencial electrolítico (φ_e) del ánodo entre los estados internos de la batería secundaria 20 usando el MOR, y determina el índice de reacción secundaria (j_{sec}^{LI}) de la batería secundaria 20. De forma adicional, la unidad de control 120 determina la tensión estimada ($\hat{V}_t$) de la batería secundaria usando la ecuación de salida del filtro de Kalman extendido, y corrige los estados internos ($c_{s,sup}^-$, $c_{s,pro}^-$, q_{pro}) de la batería secundaria 20 según la diferencia entre la tensión estimada ($\hat{V}_t$) y la tensión medida (V_t).

Si se definen la ecuación de espacio de estado, la ecuación de salida y la jacobiana del filtro de Kalman extendido, los procesos de actualización de tiempo y actualización de medición para los estados internos de la batería secundaria 20 se ejecutan automáticamente usando un algoritmo de filtro de Kalman extendido conocido en la técnica, por lo que no se describe en detalle en el presente documento.

A continuación, se describirá un método de carga realizado por el aparato de carga de una batería secundaria anterior con referencia a un diagrama de flujo.

La figura 5 es un diagrama de flujo para ilustrar un método de carga de una batería secundaria según una realización de la presente divulgación.

La primera, en la etapa S10, la unidad de control 120 determina la magnitud de la corriente de carga de la batería secundaria 20 como un valor máximo, y transmite un mensaje de ajuste de corriente que incluye la información de carga máxima al cargador 2 a través de la unidad de comunicación 140 para comenzar a cargar la batería secundaria 20. Aquí, el valor máximo de corriente se determina de antemano según las especificaciones de la batería secundaria 20 y se refiere a la información previamente almacenada en la unidad de memoria 130.

Si el cargador 2 recibe desde la unidad de control 120 el mensaje de ajuste de corriente que incluye la información de carga máxima, el cargador 2 aplica una corriente de carga correspondiente a la corriente de carga máxima en la batería secundaria 20 para iniciar la carga de corriente constante.

En la etapa S20, si se inicia la carga de la batería secundaria 20, la unidad de control 120 predice los estados internos ($c_{s,sup}^-$, $c_{s,pro}^-$, q_{pro}) de la batería secundaria 20 usando la ecuación de espacio de estado del filtro de Kalman extendido.

En la etapa S30, la unidad de control 120 determina el estado de carga (EdC) de la batería secundaria 20 a partir de la concentración iónica promedio ($c_{s,pro}^-$) de las partículas de ánodo usando la ecuación de cálculo del EdC.

En la etapa S40, la unidad de control 120 determina el potencial de fase sólida (φ_s) y el potencial electrolítico (φ_e) de las partículas de ánodo entre los estados internos de la batería secundaria 20 usando el MOR, y determina el índice de reacción secundaria de (j_{sec}^{LI}) de la batería secundaria 20 empleando las Ecuaciones (3) a (7).

En la etapa S50, la unidad de control 120 determina la tensión estimada ($\hat{V}_t$) de la batería secundaria usando la ecuación de salida del filtro de Kalman extendido, y corrige los estados internos ($c_{s,sup}^-$, $c_{s,pro}^-$, q_{pro}) de la batería secundaria 20 según la diferencia entre la tensión estimada ($\hat{V}_t$) y la tensión medida (V_t).

En la etapa S60, la unidad de control 120 determina si se cumple una condición de control de corriente de carga, en concreto (i) si el valor de tensión medido (V_t) alcanza la tensión de corte, (ii) si la concentración superficial iónica ($c_{s,sup}^-$) de las partículas de ánodo alcanza su concentración límite superior o (iii) el índice de reacción secundaria (j_{sec}^{Li}) alcanza su índice límite superior.

5 En la etapa S60, si se determina que no se cumple la condición de control de corriente de carga, la unidad de control 120 mantiene la magnitud de la corriente de carga. Por otro lado, si se determina que se cumple la condición de control de corriente de carga, la unidad de control 120 continúa con la etapa S70.

10 En la etapa S70, la unidad de control 120 reduce la magnitud de la corriente de carga. Específicamente, la unidad de control 120 identifica una corriente de carga, que corresponde a la suma ($EdC_k + \Delta EdC$) del EdC (es decir, EdC_k) en el momento actual y la cantidad de variación de EdC preestablecida (ΔEdC), con referencia al perfil (figura 13) que define la correlación entre la magnitud de la corriente y el EdC, y determina la corriente identificada como la corriente reducida. Los datos relacionados con el perfil se almacenan en la unidad de memoria 130 de antemano y la magnitud de la corriente de carga disminuye a medida que aumenta el EdC, como se muestra en la figura 13.

En la etapa S80, la unidad de control 120 transmite al cargador 2 un mensaje de ajuste de corriente que incluye la corriente reducida a través de la unidad de comunicación 140. Después, el cargador 2 aplica una corriente correspondiente a la corriente reducida en la batería secundaria 20.

20 En la etapa S90, si la corriente de carga correspondiente a la corriente reducida se aplica en la batería secundaria 20, la unidad de control 120 predice los estados internos ($c_{s,sup}^-$, $c_{s,pro}^-$, q_{pro}) de la batería secundaria 20 usando la ecuación de espacio de estado del filtro de Kalman extendido, como en la etapa S20. De forma adicional, la unidad de control 120 determina el estado de carga de la batería secundaria 20 como en la etapa 30. Así mismo, la unidad de control 25 120 determina el potencial de fase sólida (ϕ_s) y potencial electrolítico (ϕ_e) de las partículas de ánodo usando el modelo de orden reducido como en la etapa S40, y determina el índice de reacción secundaria (j_{sec}^{Li}) de la batería secundaria 20 usando las Ecuaciones (3) a (7). De forma adicional, la unidad de control 120 determina la tensión estimada ($\hat{V}_t$) de la batería secundaria empleando la ecuación de salida del filtro de Kalman extendido, como en la etapa S50, y corrige los estados internos ($c_{s,sup}^-$, $c_{s,pro}^-$, q_{pro}) de la batería secundaria 20 según la diferencia entre la tensión estimada 30 ($\hat{V}_t$) y la tensión medida (V_t).

En la etapa S100, la unidad de control 120 determina si se cumple una condición de control de corriente de carga, en concreto (i) si el valor de tensión medido (V_t) alcanza la tensión de corte, (ii) si la concentración superficial iónica ($c_{s,sup}^-$) de las partículas de ánodo alcanza su concentración límite superior o (iii) el índice de reacción secundaria (j_{sec}^{Li}) alcanza su índice límite superior.

35 En la etapa S100, si se determina que no se cumple la condición de control de corriente de carga, la unidad de control 120 pasa a la etapa S110 para mantener la magnitud de la corriente de carga. Por otro lado, si se determina que se cumple la condición de control de corriente de carga, la unidad de control 120 pasa a la etapa S70 para reducir la magnitud de la corriente de carga.

Por su parte, después de la etapa S110, la unidad de control 120 determina si la condición de parada de carga se cumple en la etapa S120. La condición de parada de carga se cumple cuando el EdC de la batería secundaria alcanza un valor objetivo. El valor objetivo puede establecerse antes de que comience la carga. Por ejemplo, el valor objetivo es el 100 % del EdC. En algunos casos, el valor objetivo puede establecerse por debajo del 100 % del EdC.

50 En la etapa 120, si se cumple la condición de parada de carga, la unidad de control 120 finaliza la carga de la batería secundaria 20. No obstante, si no se cumple la condición de parada de carga, la unidad de control 120 pasa a la etapa S90 para continuar con la carga. Así, la magnitud de la corriente de carga se reduce repetidamente siempre que se cumpla la condición de control de corriente de carga y hasta que se cumpla la condición de parada de carga.

<Ejemplo>

55 La batería secundaria usada en el ejemplo de la presente divulgación es una batería de iones de litio de tipo bolsa que tiene una capacidad de 15,7 Ah. Los materiales activos del ánodo y el cátodo son grafito y NMC ($Li[MnNiCo]O_2$), respectivamente. El MOR-FKE se valida frente a los datos experimentales obtenidos durante la carga y descarga de la batería secundaria. La magnitud de la corriente de carga se ajusta a 1C, 2C, 3C, 4C, 5C y 6C a temperatura ambiente 25 °C. Incluso a una corriente alta, la temperatura de la batería secundaria se mantiene constante gracias a un calorímetro diseñado en el laboratorio. Al hacerlo, los efectos de la temperatura sobre las características de carga y 60 descarga son limitados.

[Evaluación de la tensión terminal de la batería secundaria]

65 La figura 6a muestra una tensión terminal simulada y una tensión terminal experimental cuando la batería secundaria de litio está cargada, y la figura 6b muestra una tensión terminal simulada y una tensión terminal experimental cuando

la batería secundaria de litio está descargada. En las figuras 6a y 6b, las gráficas en cuadrado/círculo/triángulo y una línea continua/discontinua representan los datos de simulación y los datos experimentales, respectivamente. Los resultados muestran que la tensión terminal estimada por el MOR-FKE coincide bastante bien con los datos experimentales.

De forma adicional, el rendimiento de seguimiento del filtro de Kalman extendido para la estimación del EdC se prueba en dos casos, y sus resultados se muestran en las figuras 7a y 7b. La figura 7a es un gráfico que muestra el cambio de EdC según la magnitud de la corriente y el tiempo de carga, y la figura 7b es un gráfico que muestra el rendimiento de seguimiento del filtro de Kalman extendido cuando hay un error de EdC inicial. Como se muestra en las figuras, en un caso, hay un error de EdC inicial y, en el otro caso, no hay error de EdC inicial. Si no hay ningún error inicial presente, el MOR-FKE puede estimar el EdC con un error absoluto que es inferior al 5 %. Así mismo, incluso con un error de EdC inicial del 20 %, el MOR-FKE es capaz de rastrear el EdC en 100 ms.

Por su parte, aunque hay un poco de exceso, este exceso puede optimizarse mediante la selección adecuada de las matrices de covarianza de error del FKE.

[Efectos de la carga en CC/TC en el tiempo de carga]

El método de carga en CC/TC es el método de carga más simple y ampliamente utilizado. No obstante, el aumento de la corriente de carga por sí solo no puede reducir significativamente el tiempo de carga debido a la duración extendida del modo de carga en TC. De forma adicional, la corriente de carga aumentada acelera la degradación de la batería secundaria. Así, antes de proponer un nuevo método de carga, se analizan primero los efectos de la carga en CC/TC sobre el tiempo de carga y la degradación, específicamente las reacciones secundarias.

El tiempo de carga hasta el 100 % del EdC viene determinado por dos factores. Un factor es la magnitud de la corriente aplicada durante el modo de carga en corriente constante, y el otro factor es la tensión de corte en el modo de carga en tensión constante. Los efectos de la magnitud de la corriente de carga en el EdC y el tiempo de carga en modo CC se estudiaron experimentalmente usando una batería de tipo bolsa. Los resultados se muestran en las figuras 8a y 8b, donde la tensión de corte se ajustó a 4,15 V. Como se muestra en la figura 8a, una corriente de carga alta reduce el tiempo de carga, pero la tensión terminal alcanza la tensión de corte de 4,15 V incluso a un EdC más bajo. Así, el EdC máximo que debe cargarse a una corriente de carga determinada durante el modo en CC es limitado. Así mismo, como se muestra en la figura 8b, la relación entre la corriente de carga y el EdC cargable máximo es inversamente proporcional a la corriente de carga. Es decir, cuanto mayor sea la corriente de carga, menor será el EdC cargable máximo.

De la misma forma, los efectos de la carga en CC combinada con el modo TC en el tiempo de carga también se estudiaron en otro aspecto. Aquí, una batería tipo bolsa se carga del 0 % al 100 % de EdC. La corriente de carga se modificó de 0,5 C a 7 C y la tensión de corte se ajustó a 4,15 V. El tiempo de carga en función de la corriente de carga se muestra en la figura 9a, y la proporción entre el tiempo de carga por carga en TC y el tiempo de carga por carga en CC/TC se representa en la figura 9b. Haciendo referencia a las figuras 9a y 9b, si la corriente de carga es inferior a 1,5 C, el tiempo de carga se reduce significativamente incluso con un ligero aumento de la corriente de carga. Así mismo, el tiempo de carga se sigue reduciendo significativamente incluso cuando la corriente de carga está entre 1,5 C y 4,5 C. No obstante, si la corriente de carga supera los 4,5 C, el tiempo de carga no se reduce significativamente aunque la corriente de carga aumente. De forma adicional, como se muestra en la figura 9b, la proporción de tiempo de carga entre el método de carga en TC y el método de carga en CC/TC aumenta con el aumento de la corriente de carga. Esto se debe a que, cuanto mayor es la corriente de carga, menos se tarda en alcanzar la tensión de corte, incluso a un EdC bajo. Por consiguiente, el tiempo de carga en el modo TC lleva más tiempo, lo que deriva en un tiempo de carga general largo.

[Efectos de la carga en CC/TC en las reacciones secundarias]

Se investigan los efectos de la carga en CC/TC en las reacciones secundarias, donde se modifican el intervalo de EdC y la corriente de carga. Como se ha explicado anteriormente, la concentración de iones afecta en gran medida a las reacciones secundarias. La concentración superficial iónica de las partículas de material activo se estima usando el MOR-FKE, y sus resultados se muestran en la figura 10a. En la figura 10a, el eje x representa la coordenada en la dirección de un plano pasante del ánodo. Cada curva representa la concentración superficial iónica de diferentes partículas de ánodo en un momento específico. Al comienzo de la carga, las concentraciones se distribuyen uniformemente en el electrodo (curva '0s'). A medida que se transportan más iones desde el cátodo, la concentración de iones va formando gradualmente un gradiente alto, alcanza el valor máximo después de varios minutos y luego se reduce y, finalmente, pasa a cero tras aproximadamente 2200 s. La concentración de iones en la interfaz entre la capa de material activo del ánodo y el separador a los 301 s (al final de la carga en CC) se vuelve mayor que a los 2200 s (al final de la carga en TC). De forma adicional, el valor de la concentración superficial iónica de una partícula depende de la ubicación de la partícula debido a la limitación del índice de difusión y el gradiente de concentración de iones en el electrolito del ánodo. Cuanto más cerca esté la partícula del separador, mayor será la concentración superficial iónica.

La concentración superficial iónica de la partícula justo al lado del separador en el dominio del tiempo se representa en la figura 10b. Se observa un exceso de la concentración de iones mientras se va cambiando el modo de carga, hasta que se alcanza un equilibrio cuando la corriente de carga es mayor que 4 C. El exceso se reduce en el modo TC simplemente debido a la corriente de carga reducida. En el estado estacionario cuando el EdC alcanza el 100 %, la concentración de iones converge cerca de un valor. Esto implica que las partículas de ánodo no pueden aceptar más iones de litio y la concentración de iones de litio alcanza la saturación. El valor de concentración de iones es 0,035 mol/cm³ en EdC = 100 % y, por lo tanto, el valor se elige como la concentración saturada, c_s^* , correspondiente a un límite superior de la concentración superficial iónica de la partícula de ánodo en el método de carga según la presente divulgación.

La elevada concentración de iones provocada por el exceso deriva en un potencial de equilibrio bajo que aumenta la magnitud del exceso de activación para las reacciones secundarias y, en consecuencia, promueve las reacciones secundarias. De forma adicional, los iones en exceso también aumentan la densidad de corriente de intercambio de las reacciones secundarias, $i_{0,sec}$.

En realidad, el índice de reacción secundaria se puede calcular usando la ecuación B-V, como en la Ecuación (3). La cantidad de pérdida de iones, $C_{pérdida\ de\ iones}$, que representa los iones consumidos por las reacciones secundarias, es el mismo que la integración del índice de reacción secundaria, j_{sec}^{Li} , respecto al volumen del material activo del ánodo y el tiempo, como en la Ecuación (8).

$$C_{pérdida\ de\ iones}(\tau) = \int_{x=0}^{\delta_n} \left(\int_{t=0}^{\tau} j_{sec}^{Li}(l, t) dt \right) A dl \quad (8)$$

Aquí, $C_{pérdida\ de\ iones}$ tiene una unidad de Ah, δ_n es el grosor del material activo del ánodo, τ es el tiempo de funcionamiento total, y A es el área de sección transversal de la batería de iones de litio.

De hecho, resulta obvio que el índice de reacción lateral se ve afectado predominantemente por la sobretensión en la ecuación B-V. La sobretensión es la función de la corriente de carga y el intervalo de EdC, que se calcula a una tensión de corte de 4,15 V, como se muestra en la figura 11a. De forma adicional, el índice de reacción secundaria a lo largo del tiempo y la cantidad de pérdida de iones frente al EdC se muestran en las figuras 11b, 11c y 11d. La magnitud de la sobretensión aumenta con el aumento de la corriente de carga hasta que la tensión terminal alcanza la tensión de corte y luego disminuye en el modo TC. En consecuencia, el índice de reacción secundaria tiende a seguir la forma de la sobretensión, y la cantidad de iones consumidos calculada por la Ecuación (8) aumenta a una corriente elevada. Según el cálculo de la pérdida de iones en función del EdC, la cantidad de pérdida de iones es relativamente insignificante en un intervalo de EdC bajo, pero aumenta a medida que aumenta el EdC.

Cuando el EdC es inferior al 40 %, una corriente de carga alta aumenta las reacciones secundarias pero reduce el tiempo de carga. De forma adicional, la relación entre el tiempo de carga y el índice de reacción secundaria es casi lineal. Así pues, la contribución de la alta corriente de carga en la degradación no es significativa en función de la Ecuación (8) y la figura 11d. De hecho, la corriente de carga aumentada en el intervalo de EdC bajo no provoca significativamente más pérdidas de iones en comparación con otros intervalos, pero puede contribuir a reducir el tiempo de carga. Esto es válido solo a una temperatura de celda constante. El índice de reacción secundaria se vuelve más elevado a temperatura elevada.

En el intervalo medio del EdC, la relación entre el tiempo de carga y la magnitud de sobretensión de la reacción secundaria se vuelve no lineal, y el exceso de concentración aparece en este intervalo de EdC, acelerando ambos las reacciones secundarias. Así pues, a medida que aumenta el EdC, la relación entre el tiempo de carga y el índice de reacción secundaria se vuelve no lineal, y la magnitud de la pendiente aumenta con el aumento de la corriente de carga. Como resultado, una corriente de carga alta acelera en gran medida la degradación de la batería, como se muestra en la figura 11e.

En un intervalo alto de EdC, el índice de reacción secundaria es muy inferior al del intervalo de EdC medio debido a la corriente de carga continuamente reducida en el modo TC. No obstante, el tiempo de carga lleva más tiempo que en otros intervalos de EdC. De forma adicional, el potencial de equilibrio se reduce debido a la alta concentración de iones, y la sobretensión se vuelve más alta, lo que provoca una mayor pérdida de iones. En este intervalo de EdC, la corriente de carga aún tiene un efecto significativo en la pérdida de iones de litio debido a un tiempo de carga más largo en el intervalo de EdC alto y un índice de reacción secundaria mayor provocado por la mayor concentración de iones, como se muestra en la figura 11f.

[Diseño del nuevo método de carga rápida]

El nuevo método de carga está diseñado en función del MOR-FKE, que proporciona variables como una concentración superficial iónica de las partículas de ánodo y un potencial de ánodo. Las variables se usan para estimar el EdC y el índice de reacción secundaria. Para activar la tensión de corte, se mide la tensión terminal. En la figura 12 se

representa un diagrama de bloques del método de carga rápida propuesto. Las entradas para el MOR-FKE son la corriente de carga, la tensión terminal y la temperatura de la batería secundaria. Una vez que se proporcionan los valores de referencia de un EdC solicitado, la tensión de corte, un límite superior de la concentración superficial iónica en el ánodo y un límite superior del índice de reacción secundaria en el ánodo, se genera un protocolo de carga comparando los valores con los de los estimados y medidos. El protocolo de carga se usa para controlar el cargador para generar corrientes de carga. El protocolo de carga incluye un programa de reducción de la magnitud de la corriente de carga. Según el protocolo de carga, se transmite una solicitud de reducción de corriente al cargador, y el cargador reduce la magnitud de la corriente de carga en consecuencia.

- 10 Cuando se está cargando una batería, el EdC solicitado (un EdC objetivo) es una de las condiciones que detienen la carga. Por su parte, se usan otros valores de referencia para establecer las limitaciones superiores que ajustan la corriente de carga para evitar que se induzca la degradación. En la figura 5 se muestra un diagrama de flujo para el protocolo de carga según la presente divulgación.
- 15 Al principio, se aplica una corriente de carga máxima hasta que una de las tres variables de referencia alcanza su límite superior. Al alcanzar la limitación, la corriente de carga se reduce y se mantiene constante hasta que el EdC cambia según una cantidad predefinida ΔEdC . Este protocolo de carga se repite hasta que se cumplen las condiciones de parada de carga.
- 20 Como ejemplo, en la figura 13 se muestran los datos experimentales obtenidos midiendo el cambio de la corriente de carga según el EdC en un estado en el que se establece la tensión de corte de 4,15 V. En la figura 13, los círculos presentan los datos experimentales. En primer lugar, el EdC solicitado se determina como una de las condiciones que detienen la carga. Al comienzo de la carga, la batería se carga con una corriente máxima de 7,6 C. La corriente máxima es la magnitud de una corriente de carga máxima proporcionada por el fabricante. Una vez que la tensión del terminal alcanza la tensión de corte, la corriente de carga se reduce a un nivel inferior según el ΔEdC determinado, como se muestra en la figura 13.

El protocolo de carga puede optimizarse teniendo en cuenta otras limitaciones que eviten la degradación. La primera limitación es la tensión de corte. El fabricante de la batería recomienda 4,3 V a la corriente de carga máxima en lugar de 4,15 V como tensión de corte, y el efecto creciente de la tensión de corte se explicará más adelante. La segunda limitación es la concentración superficial iónica máxima calculada de la partícula de ánodo, como se ha explicado con anterioridad. La limitación final es el índice de reacción secundaria máximo seleccionado al 40 % de EdC en función del resultado del análisis, como se muestra en la figura 11d. La pérdida de iones de litio no aumenta significativamente al 40 % de EdC. Teniendo en cuenta las cuatro limitaciones, se simula y representa en la figura 14 el EdC en función de la corriente de carga, empleando el MOR-FKE con un índice de reacción secundaria según la presente divulgación. Los resultados mostrados en la figura 14 proporcionan una pauta importante sobre cómo debe determinarse la corriente de carga en diferentes EdC para un protocolo de carga óptimo que reduzca el tiempo de carga y, al mismo tiempo, limite la degradación.

- 40 Teniendo en cuenta las limitaciones, se diseñan varios protocolos posibles combinando las diferentes limitaciones enumeradas en la Tabla 3, y cada protocolo se simula usando el MOR-FKE. Como se muestra en los resultados de simulación de la figura 14, la corriente de carga se limita a medida que aumenta el EdC. En un intervalo bajo del EdC, el límite superior del índice de reacción secundaria limita principalmente la corriente de carga en el primero, y luego se aplica la tensión de corte de 4,15 V hasta un intervalo medio del EdC y de forma continua hasta el 100 % del EdC.
- 45 En el modo TC con la tensión de corte de 4,15 V en un intervalo de EdC alto, la concentración superficial iónica supera el límite superior y se produce un exceso. Así, las limitaciones se dividen en dos regiones. En la región I, el límite superior de la concentración superficial iónica, c_s^* , es la primera limitación que debería evitar el exceso de la concentración superficial iónica. En la región II, se utilizan otras tres limitaciones para limitar la corriente de carga. Dado que el exceso de la concentración superficial iónica de partículas lo provoca el desajuste de iones entre transportados y difundidos, agregar períodos de reposo adicionales ayuda a reducir el número de iones transportados y da a los iones en partículas un tiempo adicional para difundirse e intercalarse en la estructura reticular. Así pues, la duración del reposo se determina teniendo en cuenta el gradiente de concentración de iones en el material activo del ánodo. Por otro lado, las corrientes de carga altas superiores a 5 C pueden hacer que el potencial del ánodo sea negativo incluso con un EdC bajo, lo que produce las condiciones favoritas para el revestimiento de litio. Así, 5 C se selecciona preferentemente como la corriente de carga más alta, aunque el fabricante recomiende 7,6 C. Como ejemplo, los resultados simulados del protocolo de carga teniendo en cuenta los límites superiores del índice de reacción secundaria, $j_{sec, max}^{Li}$, y la concentración superficial iónica, c_s^* , se muestran en las figuras 15a y 15d. Las figuras 15a y 15d incluyen los resultados de simulación de la corriente, la tensión terminal, la concentración superficial iónica y el índice de reacción secundaria, respectivamente. La concentración superficial iónica no es mayor que la concentración de saturación máxima permitida. Así mismo, la velocidad de reacción secundaria también se limita a un intervalo de EdC medio hasta que se activa el modo TC.

Se simulan cinco protocolos de carga y los tiempos de carga resultantes se resumen en la Tabla 3. Aquí, se comparan los dos protocolos de carga clásicos, en concreto, un protocolo de carga en el que la carga en TC se realiza mediante la tensión de corte de 4,15 V después de la carga de 1C-CC y un protocolo de carga en el que la carga en TC se realiza mediante la tensión de corte de 4,15 V después de la carga de 5C-CC. El tiempo de carga del protocolo 1C-

CC/TC tarda aproximadamente 71 min en cargar completamente la batería del 0 % al 100 % de EdC. El protocolo de carga FC-4,3 V y el protocolo de carga FC-4,15 V, que emplean el límite superior de la concentración superficial iónica en el ánodo como limitación y tienen en cuenta una tensión de corte de 4,3 V y 4,15 V, reducen el tiempo de carga al 44 % y 52 % mediante el protocolo de carga 1C-CC/TC, respectivamente. Aquí, la tensión de corte aumentada ha contribuido a reducir el tiempo de carga.

[Tabla 3]

Protocolo de carga	CC/TC (1C)	CC/TC(5C)	FC-4,3 V	FC-4,15V	FC-SR
Limitación	4,15 V	4,15 V	4,3 V, C_s^*	4,15V, C_s^*	Reacciones secundarias, C_s^*
Tiempo de carga	71 minutos	38 minutos	31,5 minutos	37,5 minutos	40 minutos

El tiempo de carga con el protocolo de carga FC-4,15 V es comparable al del protocolo de carga 5C-CC/TC. El protocolo de carga FC-4,15 V tiene en cuenta la tensión de corte y la concentración superficial iónica como limitaciones, y el tiempo de carga lleva más tiempo que el del protocolo de carga FC-4,3 V. Esto se debe a que el protocolo de carga FC-4,3 V reduce el tiempo durante el modo CC.

De forma adicional, en las figuras 16a y 16b se muestran los resultados de simulación del índice de reacción secundaria y los iones de litio consumidos de cuatro protocolos de carga. En la figura 16a, el área abarcada por la velocidad de reacción secundaria representa el total de iones de litio consumidos. Como se muestra en las figuras 16a y 16b, cuando aumenta la tensión de corte, se prolongan los períodos de carga en CC, pero la magnitud del índice de reacción secundaria aumenta y la duración del período de carga en CC tarda más. Por consiguiente, la pérdida de iones de litio consumida aumenta. Si el índice de reacción secundaria se limita aún más, el área se vuelve más pequeña y la pérdida de iones se reduce significativamente. No obstante, el tiempo de carga lleva más tiempo.

En la presente divulgación, los diferentes protocolos de carga se implementan y evalúan experimentalmente usando el método BIL (*battery-in-the-loop*) que facilita hacer funcionar una estación de prueba con los controles diseñados en tiempo real. El diagrama de bloques para el BIL se muestra en la figura 17. La estación de prueba está diseñada para cargar y descargar la batería secundaria usando una fuente de alimentación de CC y una carga electrónica que están conectadas en paralelo a la batería secundaria. La fuente de alimentación de CC y la carga electrónica están controladas por el LabVIEW integrado en un PC. De forma adicional, la batería secundaria se coloca en un calorímetro diseñado que rechaza dinámicamente el calor generado por la batería. El calorímetro incluye dos módulos termoelectrónicos (MET), una fuente de alimentación bipolar y un algoritmo de control. El algoritmo de control determina la magnitud y la dirección de la corriente que fluye hacia los MET. Los MET tienen funciones de enfriamiento y calentamiento y regulan la temperatura superficial de la batería en valores establecidos. La variación de temperatura máxima se vuelve inferior a 1 °C incluso con una corriente de carga elevada de 120 A. Así, el calorímetro permite minimizar los efectos de la temperatura respecto a la degradación de la batería.

El método de carga propuesto se implementa en la estación de prueba integrando el MOR-FKE en LabVIEW usando un script de MATLAB. El MOR-FKE facilita la estimación de las variables internas como el EdC, las concentraciones superficiales iónicas y el índice de reacción secundaria en función de la corriente y la tensión terminal de la batería. Las variables internas estimadas se usan para restringir la corriente de carga y generar el protocolo de carga en el EdC solicitado.

La batería secundaria utilizada para los experimentos es una batería de iones de litio de gran formato y de tipo bolsa, cuya dimensión es de aproximadamente 200 mm × 150 mm × 5 mm. La capacidad de la batería secundaria es de 15,7 Ah y la tensión de funcionamiento está en el intervalo de 2,5 V a 4,15 V.

Después de la implementación del MOR-FKE en la estación de prueba, se prueban diferentes métodos de carga en las mismas condiciones de prueba. Las condiciones de prueba también se usan para las simulaciones. El experimento se repite hasta 100 ciclos. En cada ciclo, la batería de iones de litio se carga hasta el 100 % del EdC y luego se descarga con una corriente de 1 C a una tensión de corte mínima. Los tiempos de carga de los cinco protocolos de carga en diferentes intervalos de EdC se resumen en la figura 18a. Los tiempos de carga medidos son casi los mismos que los de las simulaciones. En comparación con el protocolo de carga 1C-CC/TC normalmente recomendado, los otros protocolos pueden reducir el tiempo de carga en más de la mitad en los intervalos de EdC bajo y medio. No obstante, en el intervalo de EdC alto, los métodos de carga diseñados pueden no reducir más el tiempo de carga. El tiempo de carga de los protocolos de carga diseñados es casi el mismo que en el intervalo de EdC bajo, pero diferente en el intervalo de EdC medio debido a que se aplican diferentes limitaciones. El protocolo FC-SR que limita las reacciones secundarias lleva más tiempo de carga que otros debido a otras limitaciones.

La capacidad de la batería se mide después de cada 10 ciclos usando el método de carga y descarga 1C-CC/TC. Una capacidad adimensional, Q^* , se define como la capacidad de la celda envejecida frente a la de la celda nueva, como en la Ecuación (9) de a continuación.

$$Q^* = \frac{Q_{\text{envejecida}}}{Q_{\text{nueva}}} \quad (9)$$

Las capacidades adimensionales de los protocolos de carga se muestran en la figura 18b. La comparación entre el protocolo de carga FC-4,3 V y el protocolo de carga FC-4,15 V muestra que un aumento de la tensión de corte acelera la velocidad de envejecimiento. De forma adicional, la limitación de la corriente de carga por la concentración superficial iónica ayuda a evitar que la capacidad se atenúe. Esto se comprueba mediante la comparación entre el protocolo de carga FC-4,15 V y el protocolo de carga 5C-CC/TC. La atenuación de la capacidad mediante el protocolo de carga FC-SR es al menos más cercano a la atenuación de la capacidad mediante el protocolo de carga 1C-CC/TC. No obstante, la velocidad de degradación del protocolo FC-SR es aún mayor que la velocidad de degradación del protocolo de carga 1C-CC/TC. Esto puede explicarse por varias razones posibles. En primer lugar, la pérdida de iones de litio por el protocolo FC-SR es ligeramente mayor que la pérdida de iones de litio por el protocolo de carga 1C-CC/TC en el intervalo de EdC bajo. En segundo lugar, la temperatura interna de la batería mediante el protocolo de carga FC-SR es ligeramente más alta que la del protocolo de carga 1C-CC/TC debido al calor generado por la batería, aunque el calorímetro mantiene constante la temperatura superficial de la batería.

De forma adicional, las impedancias en diferentes protocolos de carga medidos por el EIE se muestran en las figuras 19a y 19b. En la figura 19a, la intersección izquierda entre el espectro de impedancia y el eje x a alta frecuencia representa una resistencia óhmica. Así mismo, el radio del primer semicírculo representa una resistencia de la IES. Tanto la resistencia óhmica como la resistencia de la IES se extraen usando un modelo de circuito equivalente EIE. El crecimiento de ambas resistencias está directamente relacionado con la atenuación de la potencia. La resistencia óhmica de diferentes protocolos de carga es casi la misma que la resistencia óhmica de una celda nueva. Esto implica que las reacciones secundarias no contribuyen a un crecimiento de la resistencia óhmica. El crecimiento de la resistencia de la IES después de 100 ciclos depende de los protocolos de carga. Como se muestra en la figura 19b, la resistencia de la IES de la batería a la que se aplica el protocolo de carga FC-SR es comparable a la resistencia de la IES a la que se aplica el protocolo de carga 1C-CC/TC.

En lo expuesto anteriormente, se propone la optimización de un método de carga que tiene en cuenta el tiempo de carga y la degradación de la batería secundaria. Los efectos de las corrientes de carga, las tensiones de corte y las variables internas en la degradación se identifican y analizan. Para encontrar un protocolo de carga óptimo, las dos variables internas, es decir, la concentración superficial iónica y el índice de reacción secundaria, se estiman usando un MOR-FKE. Los límites superiores de la concentración superficial iónica y el índice de reacción lateral se usan para limitar las corrientes de carga. El método de la presente divulgación se implementa en un BIL y se prueba durante 100 ciclos, lo que verifica al menos la capacidad de la batería y la atenuación de la potencia.

Los efectos de diferentes magnitudes de corriente de carga en el tiempo de carga y las reacciones secundarias en la carga en CC/TC son diferentes dependiendo de los intervalos de EdC. En un intervalo de EdC bajo, una corriente de carga alta aumenta la reacción secundaria pero reduce el tiempo de carga. Así, no es significativa la contribución de la magnitud de la corriente de carga en la velocidad de envejecimiento. En intervalos de EdC medio y alto, la corriente de carga tiene una influencia significativa en la velocidad de envejecimiento.

El método de carga propuesto está diseñado utilizando el MOR-FKE con un modelo de índice de reacción secundaria donde la tensión de corte, la saturación de la concentración de iones y el índice de reacción lateral máximo se utilizan para limitar las corrientes de carga. El método de la presente divulgación reduce aproximadamente a la mitad el tiempo de carga en comparación con el método de carga 1C-CC/TC normal. El aumento de la tensión de corte disminuye el tiempo de carga, sin embargo, la capacidad aumenta y la potencia se atenúa. La limitación por la concentración superficial iónica ayuda a evitar que la capacidad y la potencia se atenúen. El método de carga limitado por la concentración superficial iónica y el índice de reacción secundaria es el mejor entre otros con respecto al tiempo de carga y la degradación.

El aparato de carga de una batería secundaria según una realización de la presente divulgación puede incluirse en un aparato accionado eléctricamente. El aparato accionado eléctricamente incluye varios dispositivos que reciben energía de un paquete de baterías secundario, por ejemplo, smartphones, ordenadores tablet, ordenadores portátiles, vehículos eléctricos, vehículos híbridos, vehículos híbridos enchufables, bicicletas eléctricas, drones, dispositivos de almacenamiento de energía, fuentes de alimentación ininterrumpida y similares.

De forma adicional, el aparato de carga de una batería secundaria según la presente divulgación puede incluirse en un sistema de gestión de batería secundaria para controlar la carga y descarga de la batería secundaria.

En la descripción de las diversas realizaciones ilustrativas de la presente divulgación, debe entenderse que el elemento denominado "unidad" se distingue funcionalmente en lugar de físicamente. Así pues, cada elemento puede integrarse selectivamente con otros elementos o cada elemento puede dividirse en subelementos para lógica o lógica de control de implementación efectiva. No obstante, resulta evidente para las personas expertas en la materia que, si se puede reconocer la identidad funcional de los elementos integrados o divididos, los elementos integrados o divididos se

encuentran dentro del alcance de la presente divulgación.

- La presente divulgación se ha descrito en detalle. No obstante, se debe entender que la descripción detallada y los ejemplos específicos, si bien indican las realizaciones preferidas de la divulgación, se dan únicamente a modo de ilustración, dado que, para las personas expertas en la materia, resultarán evidentes los diversos cambios y modificaciones dentro del alcance de las reivindicaciones a partir de esta descripción detallada.

Aplicabilidad industrial

- 10 El aparato y método de carga de una batería secundaria según la presente divulgación está diseñado usando una MOR con un modelo de índice de reacción secundaria, donde la tensión de corte, la saturación de la concentración superficial iónica en el ánodo y el índice de reacción secundaria máximo se utilizan para limitar las corrientes de carga. El método de la presente divulgación reduce aproximadamente a la mitad el tiempo de carga en comparación con el método de carga 1C-CC/TC normal. La limitación por la concentración superficial iónica en el ánodo ayuda a evitar
- 15 que la capacidad y la potencia se atenúen. El método de carga limitado por la concentración superficial iónica y el índice de reacción lateral es el mejor entre los métodos de carga probados con respecto al tiempo de carga y la degradación.

REIVINDICACIONES

1. Un aparato de carga (100) de una batería secundaria (20), que comprende:

un medio de medición de tensión (112) configurado para medir la tensión de la batería secundaria; un medio de medición de temperatura (113) configurado para medir la temperatura de la batería secundaria; y una unidad de control (120) configurada para recibir un valor de tensión medido y un valor de temperatura medido desde los medios de medición de tensión y los medios de medición de temperatura y ajustar la magnitud de una corriente de carga,

en donde la unidad de control está configurada para ejecutar:

una lógica de determinación del estado interno de la batería secundaria usando un modelo de orden reducido electroquímico predefinido, MOR,

en donde el estado interno determinado de la batería secundaria incluye una concentración iónica promedio de partículas de ánodo, una concentración superficial iónica de partículas de ánodo, un potencial de partícula de ánodo y un potencial de electrolito de ánodo;

una lógica de determinación de un estado de carga, EdC, de la batería secundaria a partir de la concentración iónica promedio; y

una lógica para determinar si se cumplen las siguientes condiciones de control de corriente de carga (i)-(ii): (i) una condición en la que el valor de tensión medido alcanza una tensión de corte, y (ii) una condición en la que la concentración superficial iónica de las partículas de ánodo alcanza una concentración límite superior;

caracterizado por que la unidad de control está configurada además para ejecutar:

una lógica para determinar el índice de reacción secundaria a partir del potencial de partícula de ánodo y el potencial de electrolito de ánodo; en donde, cuando se ejecuta la lógica para determinar si se cumplen las condiciones de control de corriente de carga (i)-(ii), esta lógica determina adicionalmente si se cumple la condición de control de corriente de carga (iii): (iii) se cumple la condición de que el índice de reacción secundaria alcance un índice límite superior; y

la lógica de reducción de la magnitud de la corriente de carga aplicada a la batería secundaria cuando se cumple al menos una de las condiciones de control de corriente de carga (i)-(iii).

2. El aparato de carga de una batería secundaria según la reivindicación 1, en donde el modelo electroquímico de orden reducido se obtiene de un modelo de orden completo definido por una ecuación de conservación de iones en un electrodo, una ecuación de conservación de iones en un electrolito, una ecuación de conservación de carga en el electrodo, una ecuación de conservación de carga en el electrolito y una ecuación de cinética electroquímica de la siguiente manera:

en donde la ecuación de conservación de iones en el electrodo se define de la siguiente manera:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad \text{y} \quad D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=R_s} = \frac{j^{Li}}{a_s F}$$

en donde los parámetros se definen así: c_s : concentración de iones en fase sólida, D_s : coeficiente de difusión en fase sólida, R_s : radio de una partícula de electrodo esférica, j^{Li} : índice de reacción del litio, a_s : área superficial específica de un electrodo, F : constante de Faraday, r : coordenada esférica;

en donde la ecuación de conservación de iones en el electrolito se define de la siguiente manera:

$$\frac{\partial(\varepsilon_e c_e)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e^{ef} \frac{\partial}{\partial x} c_e \right) + \frac{1-t_+^0}{F} j^{Li}$$

$$\frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0$$

en donde los parámetros se definen así: ε_e : porosidad, c_e : concentración de iones en un electrolito, D_e^{ef} : coeficiente de difusión efectivo en un electrolito, L : distancia entre electrodos, j^{Li} : índice de reacción del litio, t_+^0 : número de transferencia de litio, F : constante de Faraday, t : tiempo;

en donde la ecuación de conservación de carga en el electrodo se define de la siguiente manera:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma^{ef} \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \right) - j^{Li} = 0$$

$$-\sigma^{ef} \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big|_{x=0} = -\sigma^{ef} \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big|_{x=l} = \frac{I}{A}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big|_{x=\delta_-} = \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big|_{x=\delta_+ + \delta_{sep}} = 0$$

en donde los parámetros se definen así: σ^{ef} : conductividad efectiva, φ_s : potencial en fase sólida, δ : grosor de una capa de material activo de ánodo, δ_{sep} : grosor de un separador, I : corriente, A : área de una celda, x : coordenada a lo largo de una dirección de movimiento de iones;

en donde la ecuación de conservación de carga en el electrolito se define de la siguiente manera:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa^{ef} \frac{\partial}{\partial x} \varphi_e \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa_D^{ef} \frac{\partial}{\partial x} \ln c_e \right) + j^{Li} = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \varphi_e \Big|_{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} \varphi_e \Big|_{x=L} = 0$$

en donde los parámetros se definen así: κ^{ef} : conductividad iónica efectiva, φ_e : potencial electrolítico, L : distancia entre electrodos, j^{Li} : índice de reacción del litio, x : coordenada a lo largo de una dirección de movimiento de iones; en donde la ecuación de cinética electroquímica se define como de la siguiente manera:

$$j^{Li} = a_s i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta \right] \right\}$$

en donde los parámetros se definen así: j^{Li} : índice de reacción del litio, a_s : área superficial específica de un electrodo, i_0 : densidad de corriente de intercambio, α_a : coeficiente de transferencia de reacción anódica, α_c : coeficiente de transferencia de reacción catódica, η : sobretensión superficial de un electrodo, n : el número de iones implicados en las reacciones principales, F : constante de Faraday, R : constante universal de los gases, T : temperatura.

3. El aparato de carga de una batería secundaria según la reivindicación 2, en donde el modelo electroquímico de orden reducido incluye una ecuación de orden reducido (i)' en la que la ecuación de conservación de iones en el electrodo se simplifica mediante aproximación polinomial, en donde la

(i)' ecuación de conservación de iones en el electrodo se define de la siguiente manera:

$$\frac{d}{dt} c_{s,pro} + 3 \frac{j^{Li}}{R_s a_s F} = 0$$

$$\frac{d}{dt} q_{pro} + 30 \frac{D_s}{R_s^2} q_{pro} + \frac{45}{2} \frac{j^{Li}}{R_s^2 a_s F} = 0$$

$$35 \frac{D_s}{R_s} (c_{s,sup} - c_{s,pro}) - 8 D_s q_{pro} = \frac{j^{Li}}{a_s F}$$

en donde los parámetros se definen así: $c_{s,pro}$: concentración iónica promedio en fase sólida, $c_{s,sup}$: concentración superficial iónica en fase sólida, D_s : coeficiente de difusión en fase sólida, R_s : radio de una partícula de electrodo esférica, j^{Li} : índice de reacción del litio, a_s : área superficial específica de un electrodo, F : constante de Faraday, q_{pro} : flujos de concentración promediados en volumen en fase sólida, t : tiempo.

4. El aparato de carga de una batería secundaria según la reivindicación 2, en donde el modelo electroquímico de orden reducido incluye una ecuación de orden reducido (ii)' en la que la ecuación de conservación de iones en el electrolito se simplifica en una ecuación de espacio de estado, en donde la

5 (ii)' ecuación de conservación de iones en el electrolito se define de la siguiente manera:

$$\dot{\mathbf{c}}_e = \mathbf{A}^* \cdot \mathbf{c}_e + \mathbf{B}^* \cdot I$$

$$y = \mathbf{C}^* \cdot \mathbf{c}_e + \mathbf{D}^* \cdot I$$

10

en donde los parámetros se definen así: c_e : variable de estado en un sistema

$\mathbf{A}^*$: matriz de valores propios recombinados a través de reducción

$\mathbf{B}^*$: matriz de identidad de tamaño $[n \times 1]$

15

$\mathbf{C}^*$: matriz de residuos y valores propios recombinados a través de reducción

$\mathbf{D}^*$: suma de residuos recombinados a través de reducción y valor de vector de estado estable

I : corriente

Y : concentración de iones en electrolito.

20 5. El aparato de carga de una batería secundaria según la reivindicación 2, en donde el modelo electroquímico de orden reducido incluye una ecuación de orden reducido (iii)' en la que la ecuación de conservación de carga en el electrodo se simplifica usando un método de diferencias finitas, en donde la

25

(iii)' la ecuación de conservación de carga en el electrodo se define de la siguiente manera:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \right) = \frac{j^{Li}}{\sigma^{ef}}$$

$$-\sigma^{ef} \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big|_{x=0} = -\sigma^{ef} \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big|_{x=L} = \frac{I}{A}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big|_{x=\delta_a} = \frac{\partial}{\partial x} \varphi_s \Big|_{x=\delta_a + \delta_{sep}} = 0$$

30

en donde los parámetros se definen así: σ^{ef} : conductividad efectiva, φ_s : potencial en fase sólida, δ_a : grosor de una capa de material activo de ánodo, δ_{sep} : grosor de un separador, I : corriente, A : área de la celda, j^{Li} : índice de reacción del litio, x : coordenada a lo largo de una dirección de movimiento de iones.

6. El aparato de carga de una batería secundaria según la reivindicación 2, en donde el modelo electroquímico de orden reducido incluye una ecuación de orden reducido (iv)' en la que la ecuación de conservación de carga en el electrolito se simplifica usando un método de diferencias finitas, en donde la

35

(iv)' ecuación de conservación de carga en el electrolito se define de la siguiente manera:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} \varphi_e \right) + \frac{j^{Li}}{K^{ef}} = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \varphi_e \Big|_{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} \varphi_e \Big|_{x=L} = 0$$

40

en donde los parámetros se definen así: K^{ef} : conductividad iónica efectiva, φ_e : potencial electrolítico, L : distancia entre electrodos, j^{Li} : índice de reacción del litio, x : coordenada a lo largo de una dirección de movimiento de iones.

7. El aparato de carga de una batería secundaria según la reivindicación 2, en donde el modelo electroquímico de orden reducido incluye una ecuación de orden reducido (v)' en la que la ecuación de cinética electroquímica se simplifica usando linealización, en donde la

45

(v)' ecuación de cinética electroquímica se define de la siguiente manera:

$$j^{Li} = a_s i_0 \frac{n(\alpha_a + \alpha_c)F}{RT} \eta$$

5 en donde los parámetros se definen así: j^{Li} : índice de reacción del litio, a_s : área superficial específica de un electrodo, i_0 : densidad de corriente de intercambio, α_a : coeficiente de transferencia de reacción anódica, α_c : coeficiente de transferencia de reacción catódica, η : sobretensión superficial de un electrodo, n : el número de iones implicados en las reacciones principales, F : constante de Faraday, R : constante universal de los gases, T : temperatura.

10 8. El aparato de carga de una batería secundaria según la reivindicación 1, en donde la unidad de control está configurada para determinar el estado de carga de la batería secundaria a partir de la concentración iónica promedio de las partículas de ánodo usando la siguiente ecuación de EdC:

$$EdC = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta \frac{(c_{s,pro} - c_{s,máx}) Estequi_{100}}{c_{s,máx} (Estequi_{100} - Estequi_0)} dx$$

15 en donde los parámetros se definen así: EdC : estado de carga, δ : grosor de una capa de material activo de ánodo, $c_{s,pro}$: concentración iónica promedio en fase sólida, $c_{s,máx}$: concentración máxima iónica en fase sólida, $Estequi_{100}$: estequiometría al 100 % de EdC, $Estequi_0$: estequiometría al 0 % de EdC.

20 9. El aparato de carga de una batería secundaria según la reivindicación 1, en donde la unidad de control está configurada para determinar el índice de reacción secundaria de la batería secundaria usando una siguiente ecuación de cinética de reacción secundaria:

$$j_{sec}^{Li} = -i_{0,sec} a_s \exp\left(-\frac{\alpha_{c,sec} n_{sec} F}{RT} \eta_{sec}\right)$$

$$\eta_{sec} = \phi_{s-} - \phi_{e-} - U_{eq-} - \frac{R_{IES}}{a_s} j_{total}^{Li}$$

$$i_{0,sec} = k_{sec} \sqrt{c_{s,sup} c_{CE,Rs}}$$

25 en donde los parámetros se definen de la siguiente manera: j_{sec}^{Li} : índice de reacción secundaria del litio, U_{eq-} : potencial de equilibrio de un ánodo, $i_{0,sec}$: densidad de corriente de intercambio de la reacción secundaria, R_{IES} : resistencia de la interfase de electrolito sólido, a_s : área superficial específica de un electrodo, j_{total}^{Li} : índice de reacción total del litio, $\alpha_{c,sec}$: coeficiente de transferencia de reacción de la reacción secundaria en un cátodo, k_{sec} : constante del índice cinético de la reacción secundaria, n_{sec} : el número de iones implicados en reacciones secundarias, $c_{s,sup}$: concentración superficial iónica en fase sólida, η_{sec} : sobretensión de reacción secundaria, $c_{CE,Rs}$: concentración electrolítica de la superficie en fase sólida, F : constante de Faraday, R : constante universal de los gases, T : temperatura, ϕ_{s-} : potencial en fase sólida de un ánodo, ϕ_{e-} : potencial electrolítico de un ánodo.

35 10. El aparato de carga de una batería secundaria según la reivindicación 1, en donde la unidad de control está configurada para realizar repetidamente una actualización del tiempo y una actualización de la medición de los estados internos de la batería secundaria y minimizar la diferencia entre el valor de tensión medido de la batería secundaria y la tensión estimada usando un filtro de Kalman extendido en el que una ecuación de espacio de estado para el estado interno de la batería secundaria, que incluye una concentración iónica promedio ($c_{s,pro}^k$) en fase sólida, un flujo de
40 concentración promediado en volumen (q_{pro}^k) en fase sólida y de concentración superficial iónica ($c_{s,sup}^k$), y una ecuación de salida para una tensión (V_t) de la batería secundaria, se define de la siguiente manera:

en donde la ecuación discreta se define de la siguiente manera:

$$c_{s,pro}^k = c_{s,pro}^{k-1} - \frac{j_{s,pro}^{Li,k} \Delta t}{R_s a_s F}$$

45

$$q_{pro}^k = q_{pro}^{k-1} - 30 \frac{D_s \Delta t}{R_s^2} q_{pro}^{k-1} - \frac{45}{2} \frac{j^{Li,k} \Delta t}{R_s^2 a_s F}$$

$$c_{s,sup}^k = c_{s,pro}^k + \frac{8R_s q_{pro}^k}{35} - \frac{R_s j^{Li,k}}{35 D_s a_s F}$$

, en donde la ecuación de espacio de estado discreta se define de la siguiente manera:

$$\begin{bmatrix} c_{s,pro}^k \\ q_{pro}^k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 - 30 \frac{D_s \Delta t}{R_s^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{s,pro}^{k-1} \\ q_{pro}^{k-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{-3\Delta t}{R_s a_s F} \\ \frac{-45\Delta t}{2R_s^2 a_s F} \end{bmatrix}$$

5 en donde los parámetros se definen así: $c_{s,pro}$: concentración iónica promedio en fase sólida, $c_{s,sup}$: concentración superficial iónica en fase sólida, q_{pro} : flujos de concentración promediados en volumen, j^{Li} : índice de reacción del litio, a_s : área superficial específica de un electrodo, F : constante de Faraday, D_s : coeficiente de difusión en fase sólida, R_s : radio de una partícula de electrodo esférica, Δt : intervalo de actualización;
10 en donde la ecuación de salida se define de la siguiente manera:

$$V_i = \varphi_s^+ - \varphi_s^- - R_{película} I$$

$$\eta = \varphi_s - \varphi_e + U_{eq} \left(c_{s,sup} \right) + \frac{R_{película} j^{Li}}{a_s}$$

15 en donde los parámetros se definen así: V_i : tensión, φ_s^+ : potencial de fase sólida de un cátodo, φ_s^- : potencial de fase sólida de un ánodo, φ_e : potencial electrolítico, U_{eq} : potencial de equilibrio, η : sobretensión superficial de un electrodo, $c_{s,sup}$: concentración superficial iónica de una partícula en fase sólida, $R_{película}$: resistencia óhmica en batería, I : corriente, A : área de la celda, R_{IES} : resistencia de IES, a_s : área superficial específica de un electrodo, j : índice de reacción del litio.

20 11. El aparato de carga de una batería secundaria según la reivindicación 1, en donde la unidad de control está configurada para controlar un cargador (2), que está acoplado a la batería secundaria para aplicar una corriente de carga en la batería secundaria, para así ajustar la magnitud de la corriente de carga.

25 12. Un aparato accionado eléctricamente, que comprende el aparato de carga de una batería secundaria según la reivindicación 1.

13. Un método de carga de una batería secundaria, que comprende:

- 30 (a) medir la tensión y la temperatura de la batería secundaria;
(b) determinar el estado interno de la batería secundaria, que incluye una concentración iónica promedio de partículas de ánodo, una concentración superficial iónica de partículas de ánodo, un potencial de partícula de ánodo y un potencial de electrolito de ánodo, empleando un modelo de orden reducido electroquímico predefinido, MOR;
35 (c) determinar (S30) un estado de carga, EdC, de la batería secundaria a partir de la concentración iónica promedio de las partículas de ánodo;
(e) determinar (S60, S100) si se cumplen las siguientes condiciones de control de corriente de carga: (i) una condición en la que el valor de tensión medido alcanza una tensión de corte, y (ii) una condición en la que la concentración superficial iónica de las partículas de ánodo alcanza una concentración límite superior;

40 **caracterizado por que** comprende, además

(d) determinar (S40) el índice de reacción secundaria a partir del potencial de partícula de ánodo y el potencial de electrolito de ánodo;

- (e') determinar si se cumple la siguiente condición de control de corriente de carga: (iii) una condición en la que el índice de reacción secundaria alcanza un índice límite superior; y
- (f) reducir la corriente de carga aplicada en la batería secundaria cuando se cumple al menos una de las condiciones de control de corriente de carga (i)-(iii).

FIG. 1

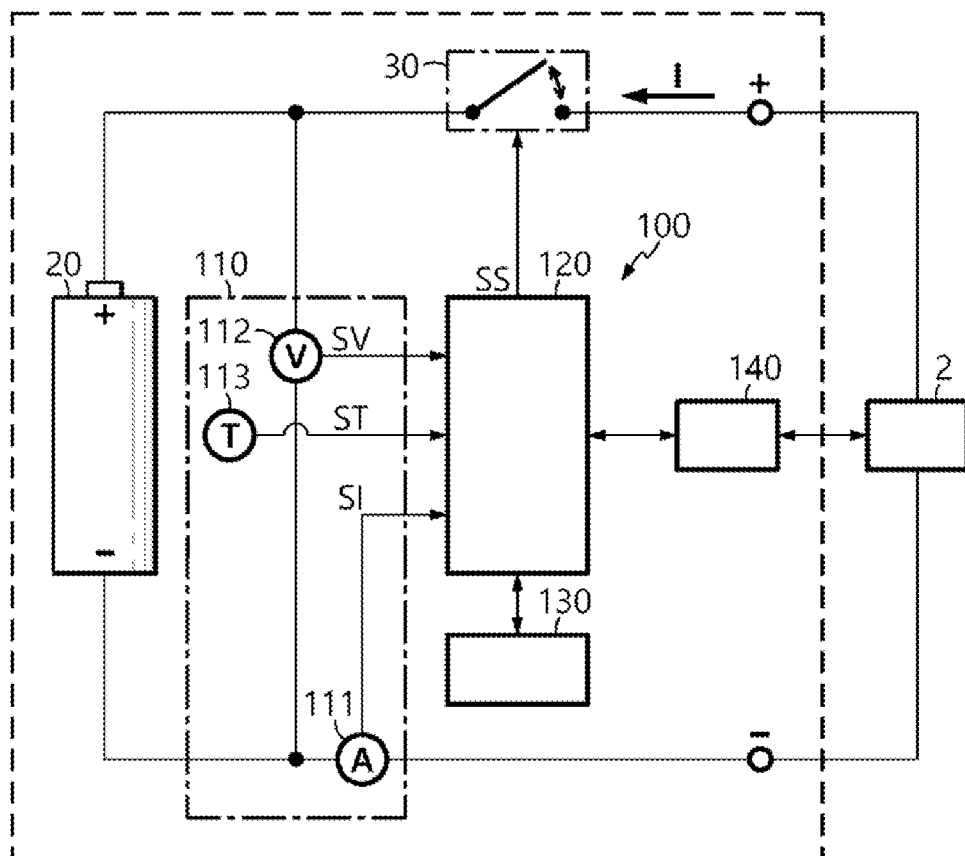


FIG. 2

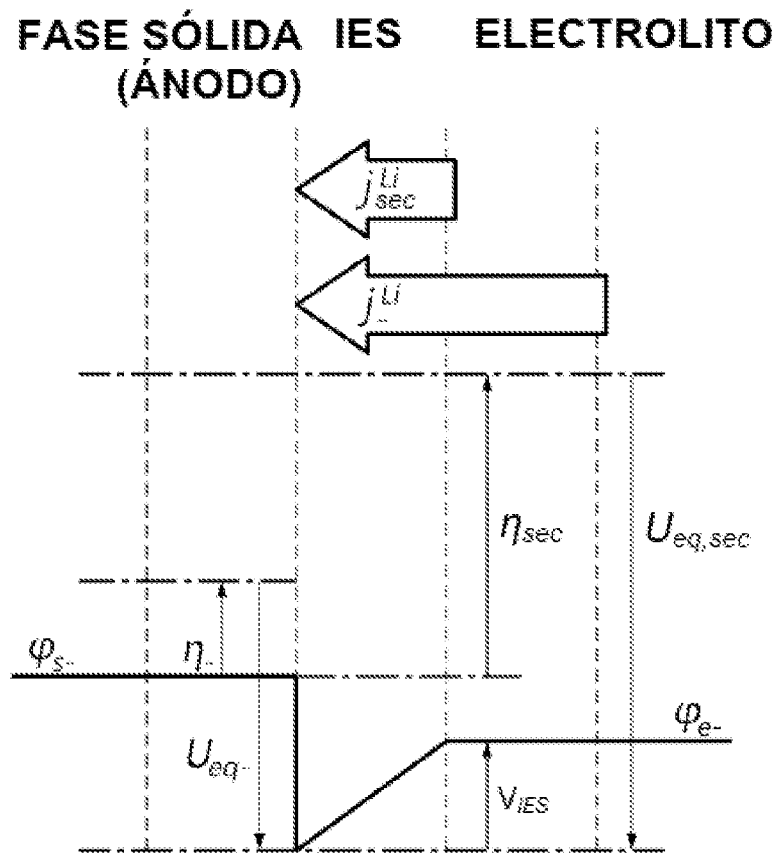


FIG. 3

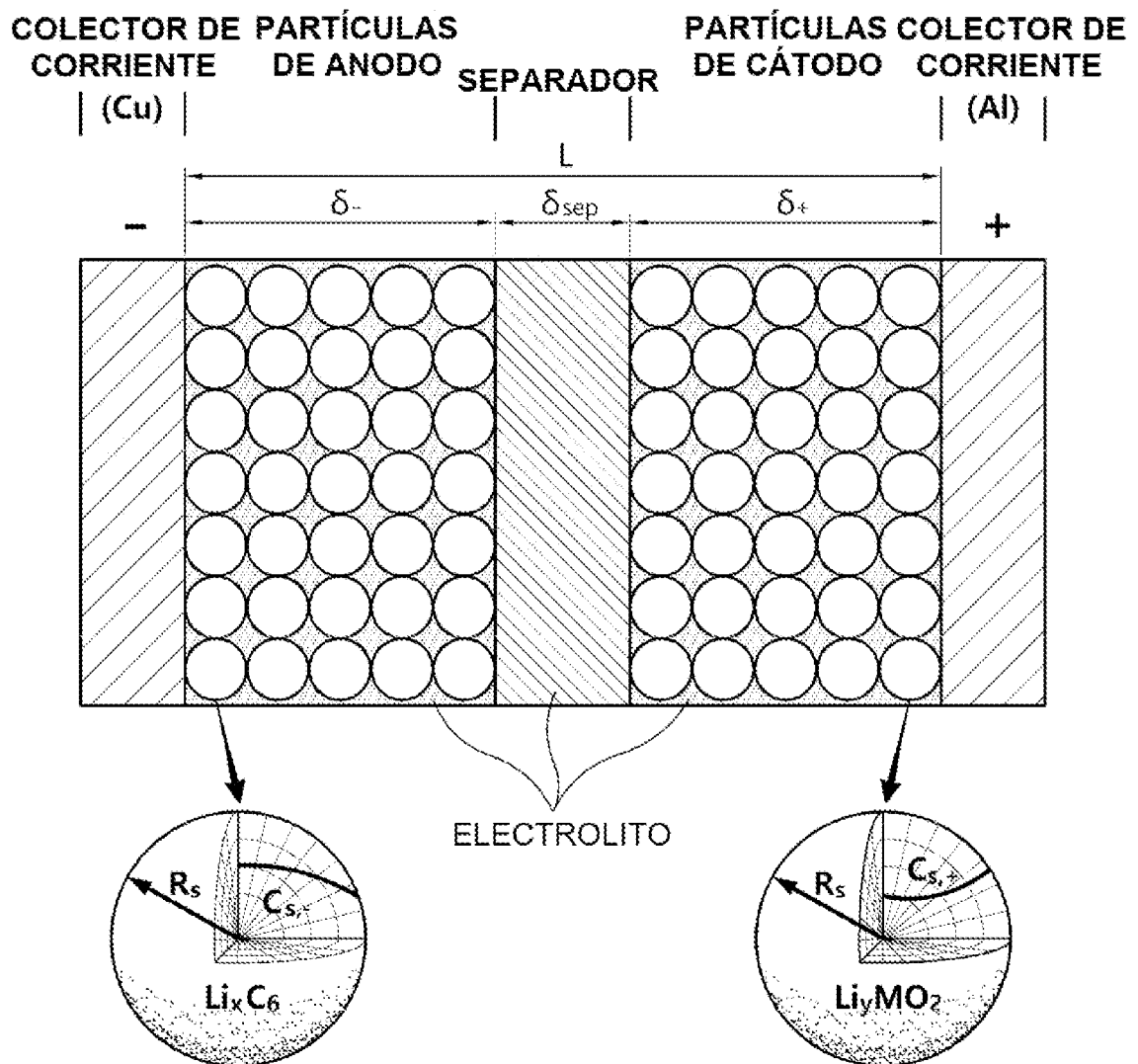


FIG. 4

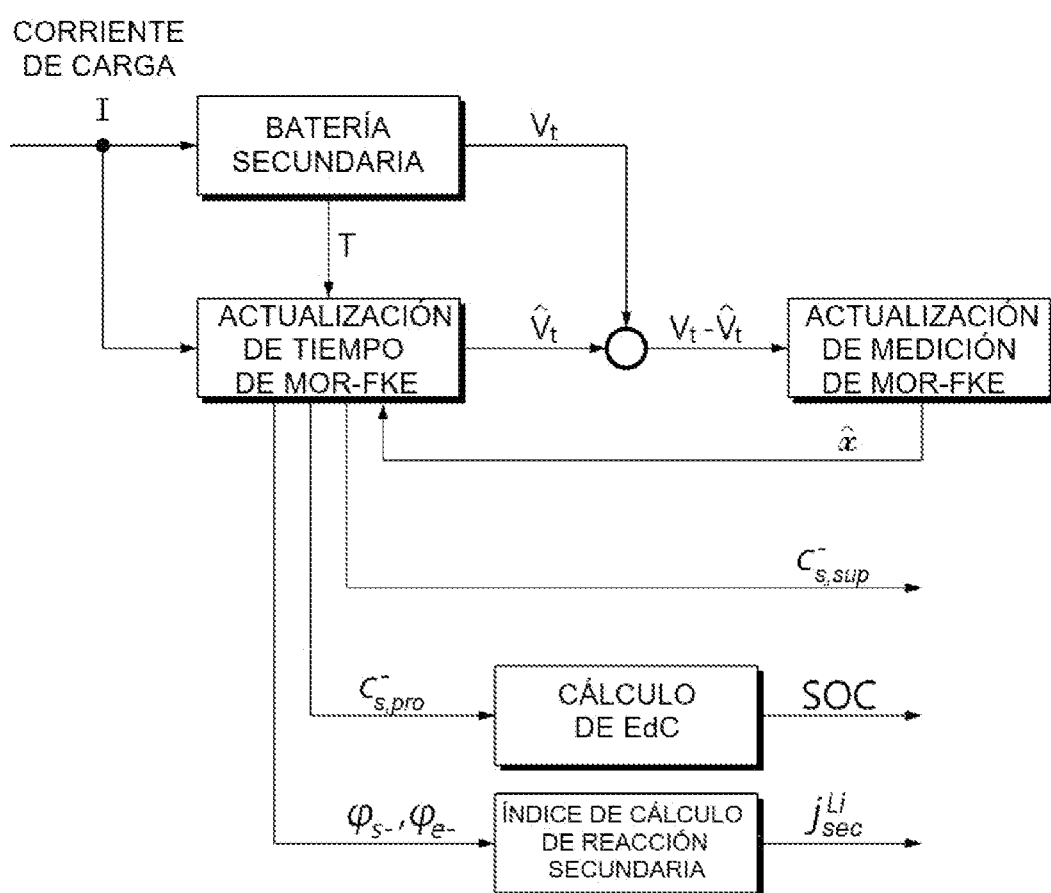


FIG. 5

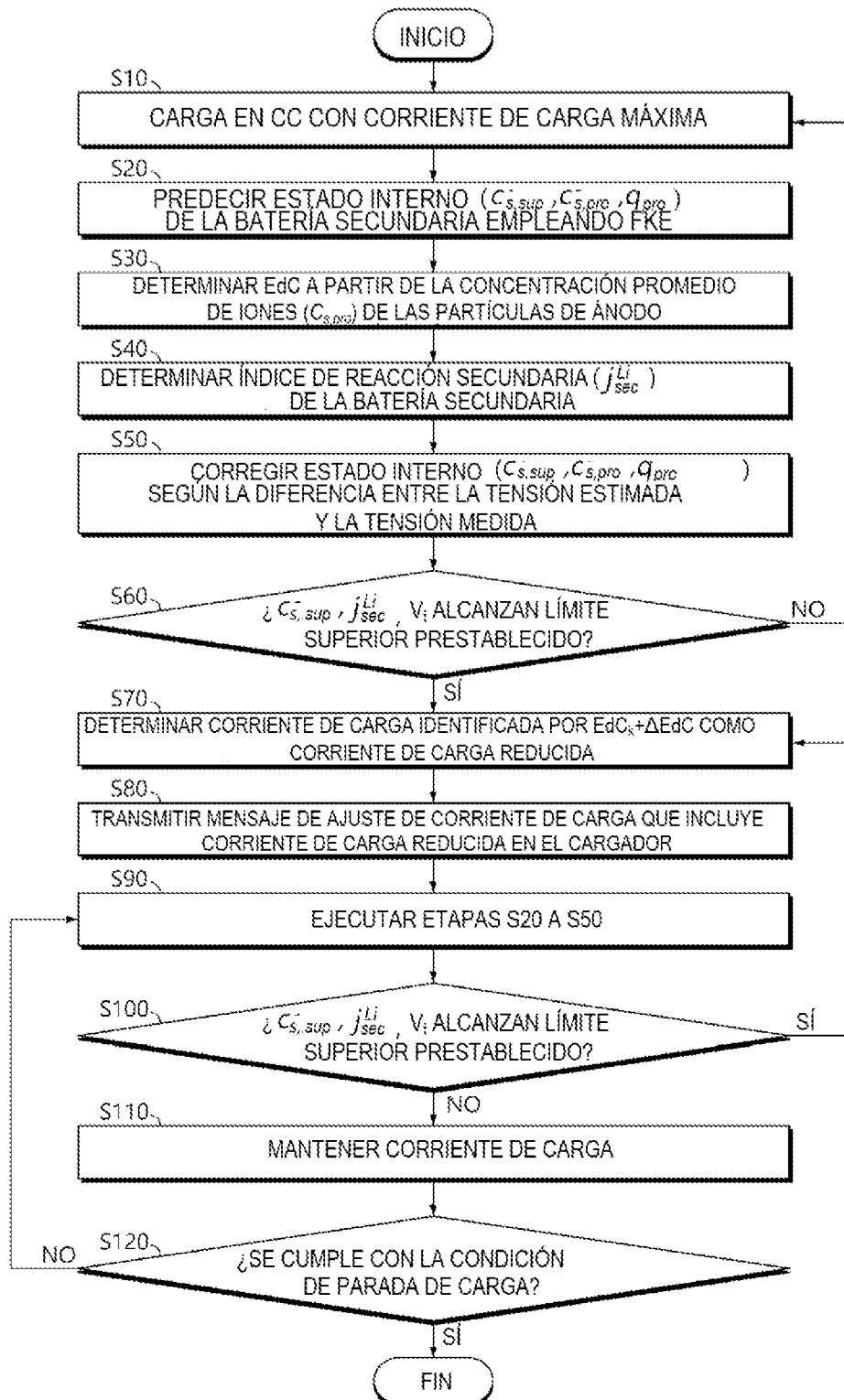


FIG. 6a

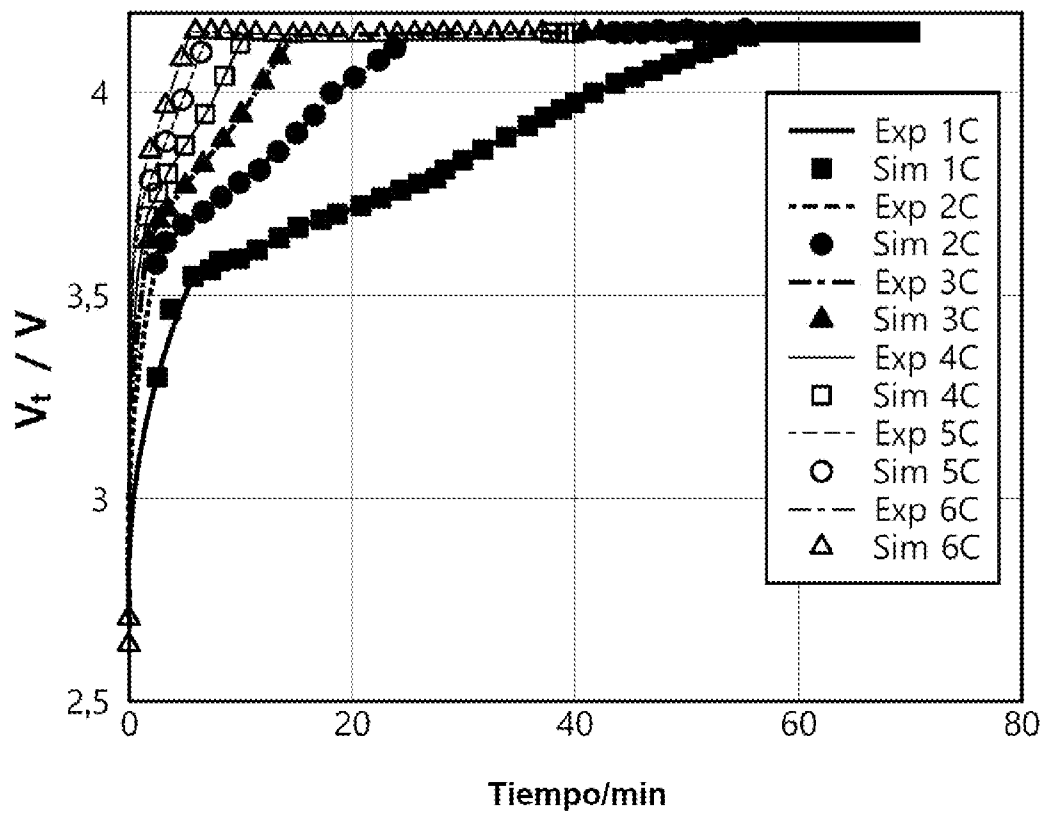


FIG. 6b

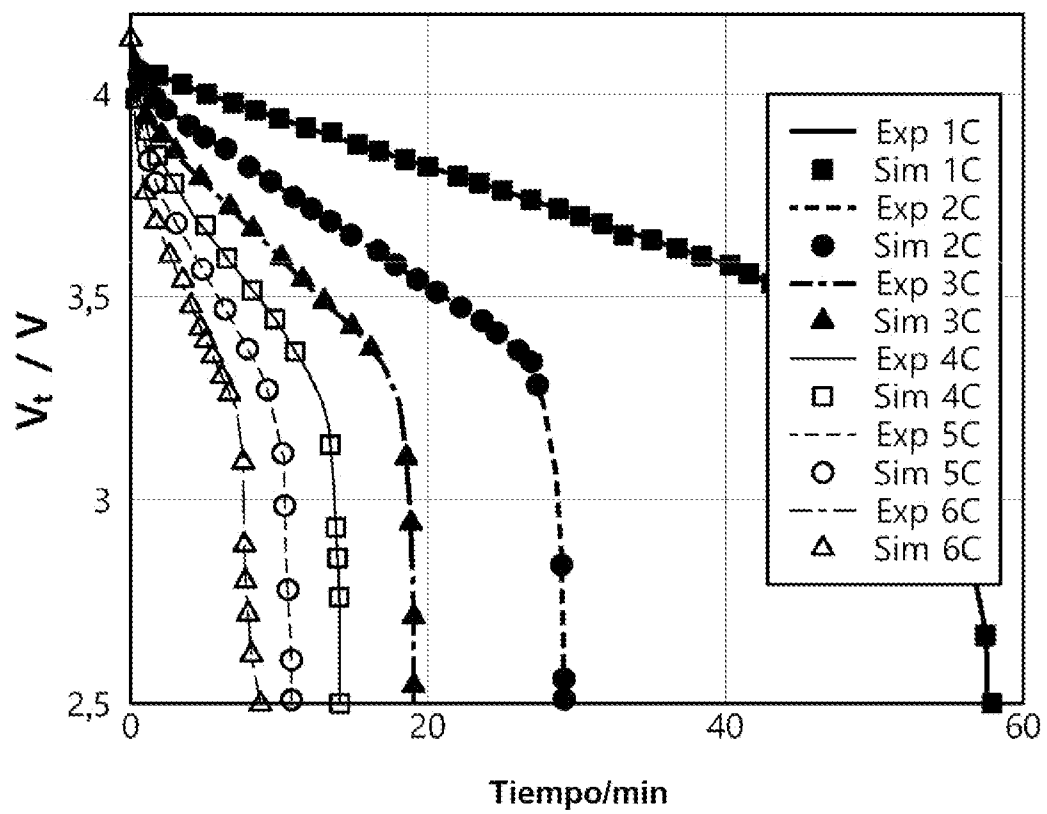


FIG. 7a

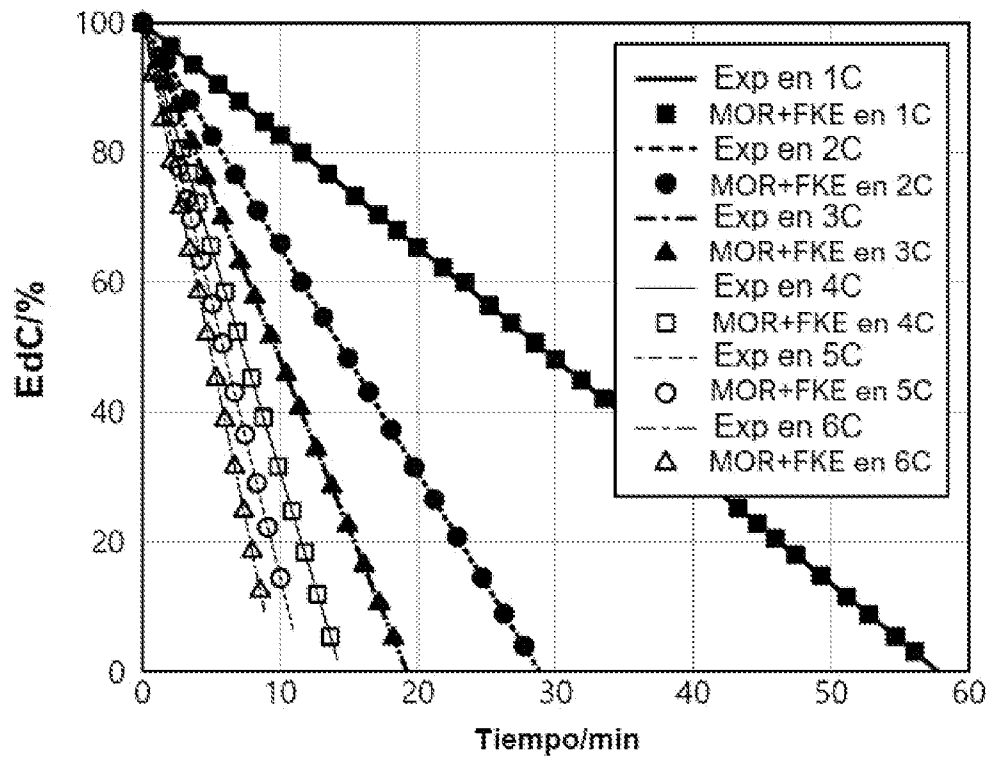


FIG. 7b

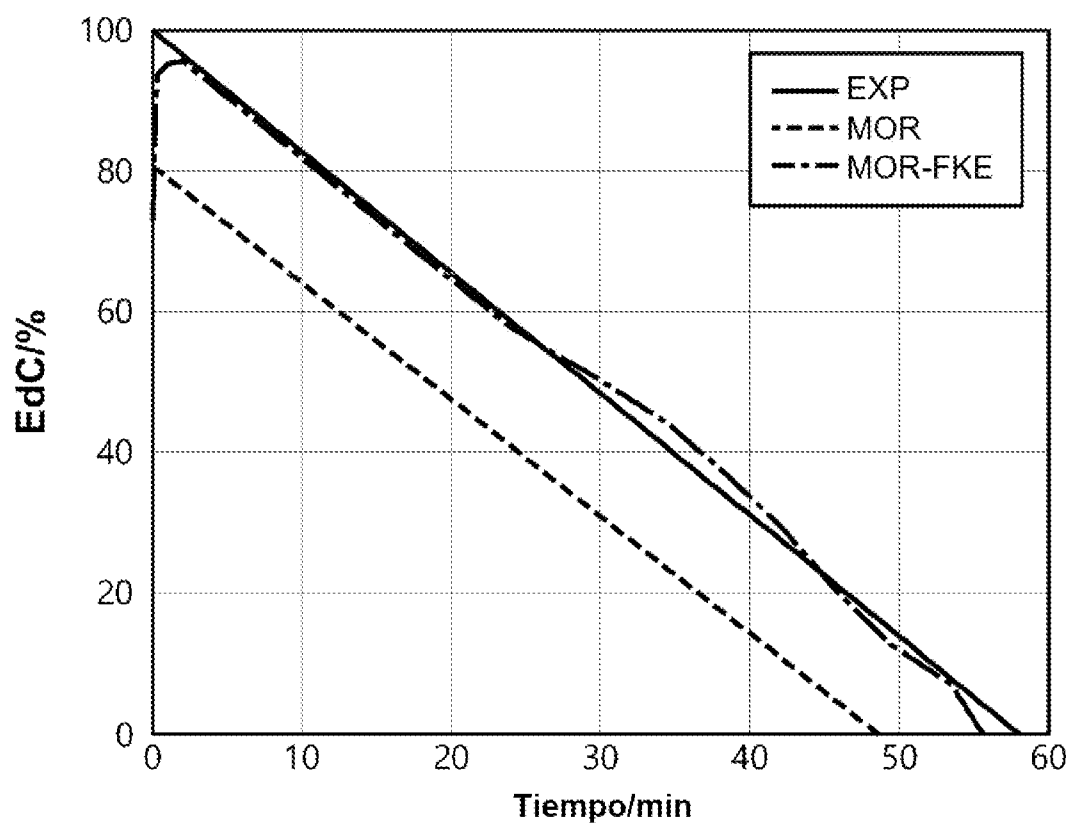


FIG. 8a

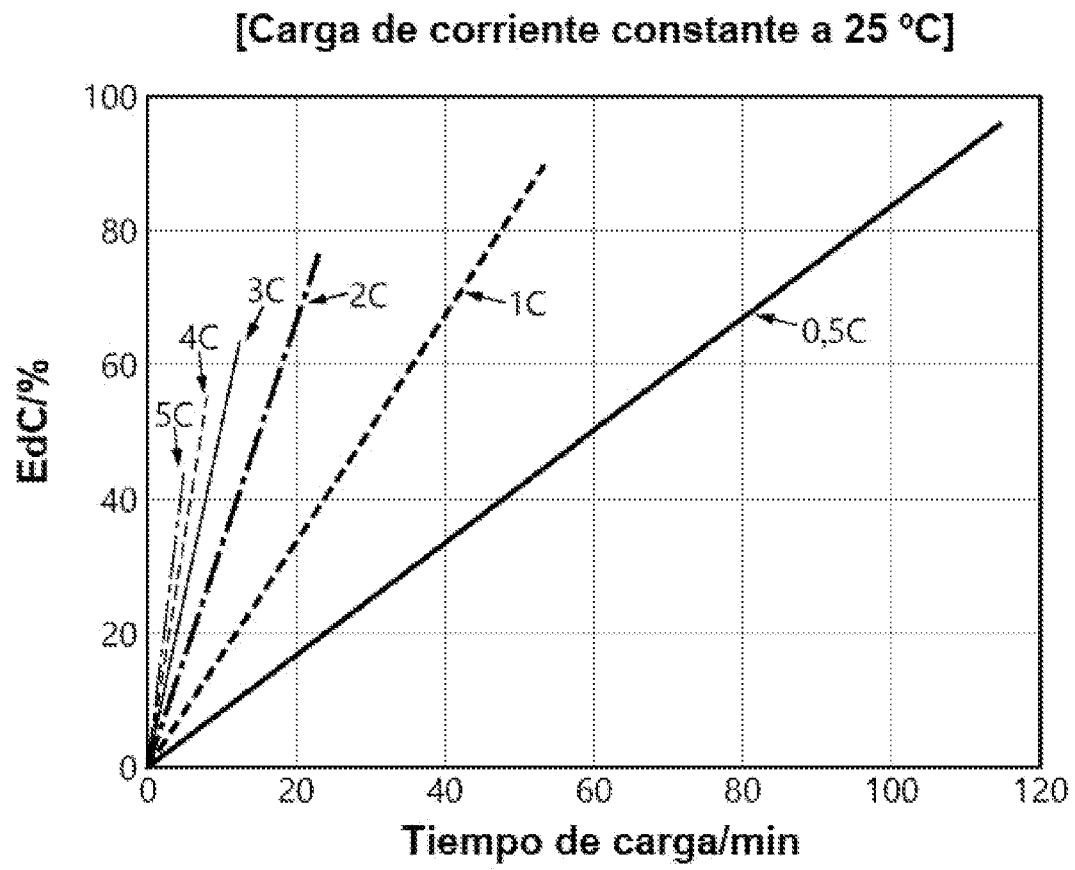


FIG. 8b

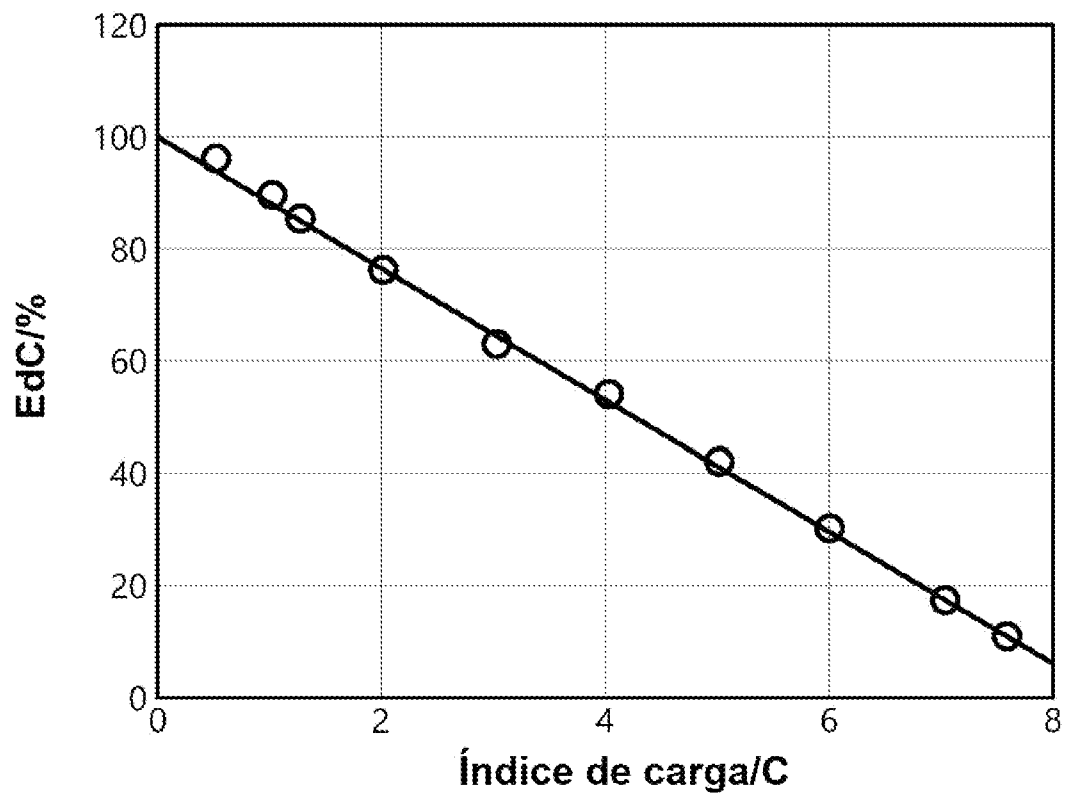


FIG. 9a

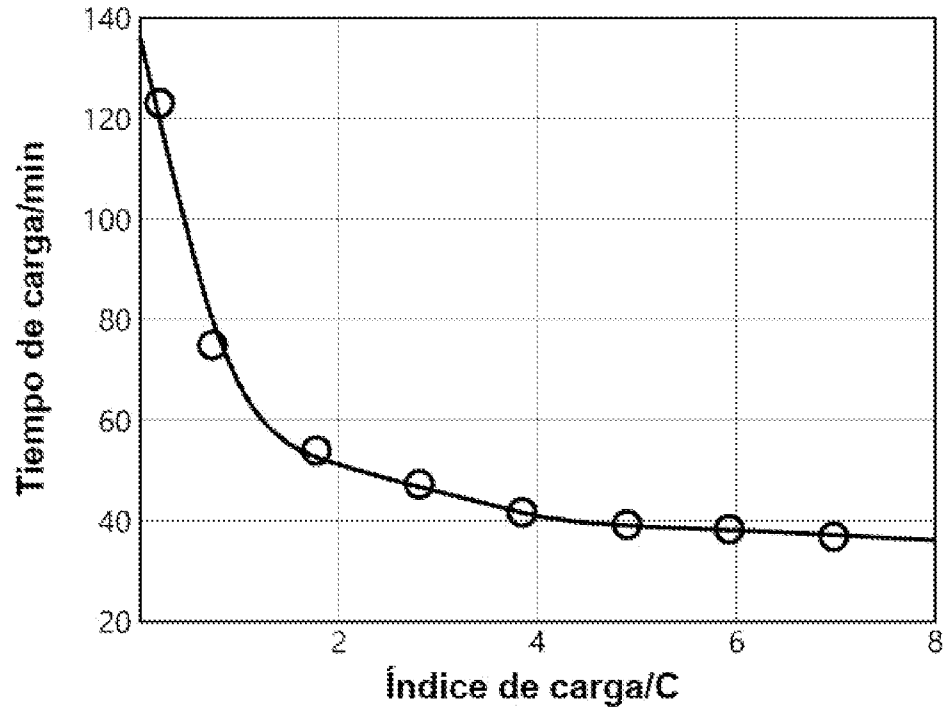


FIG. 9b

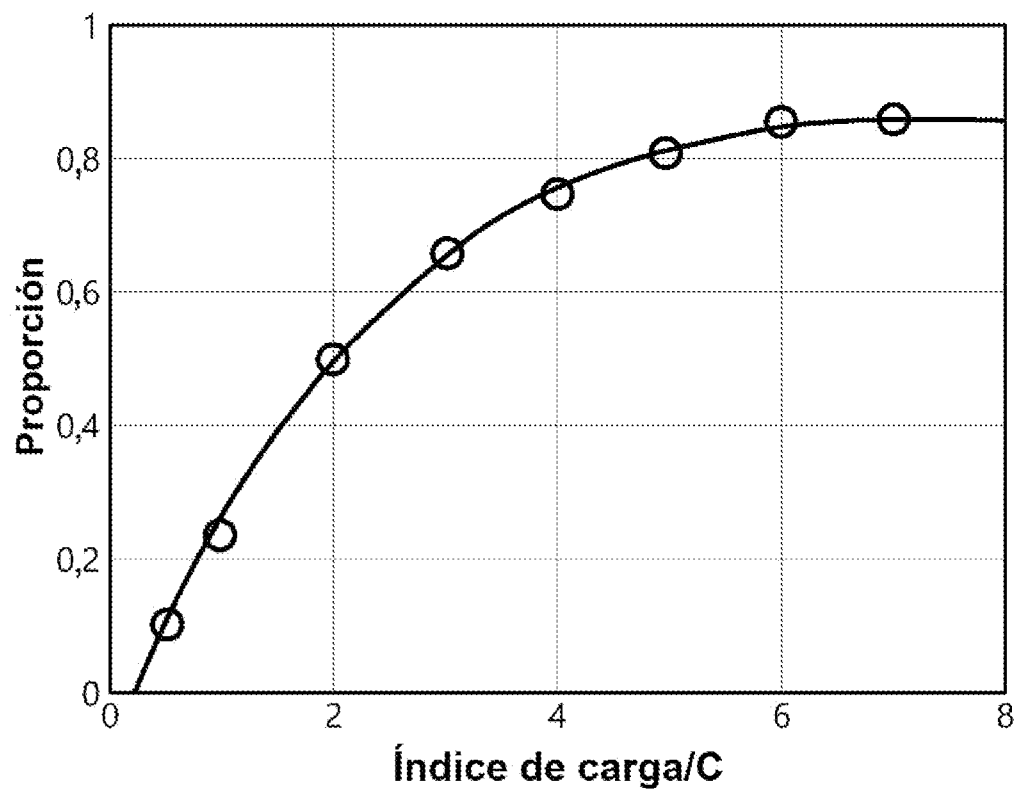


FIG. 10a

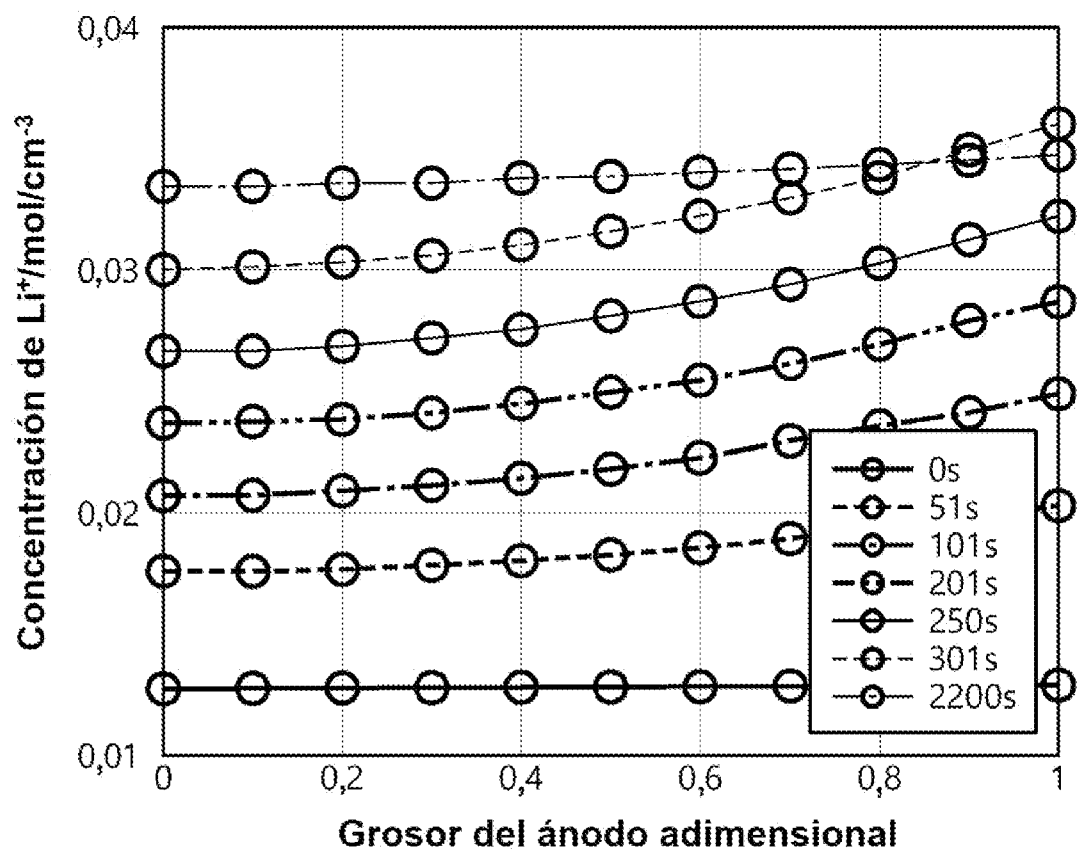


FIG. 10b

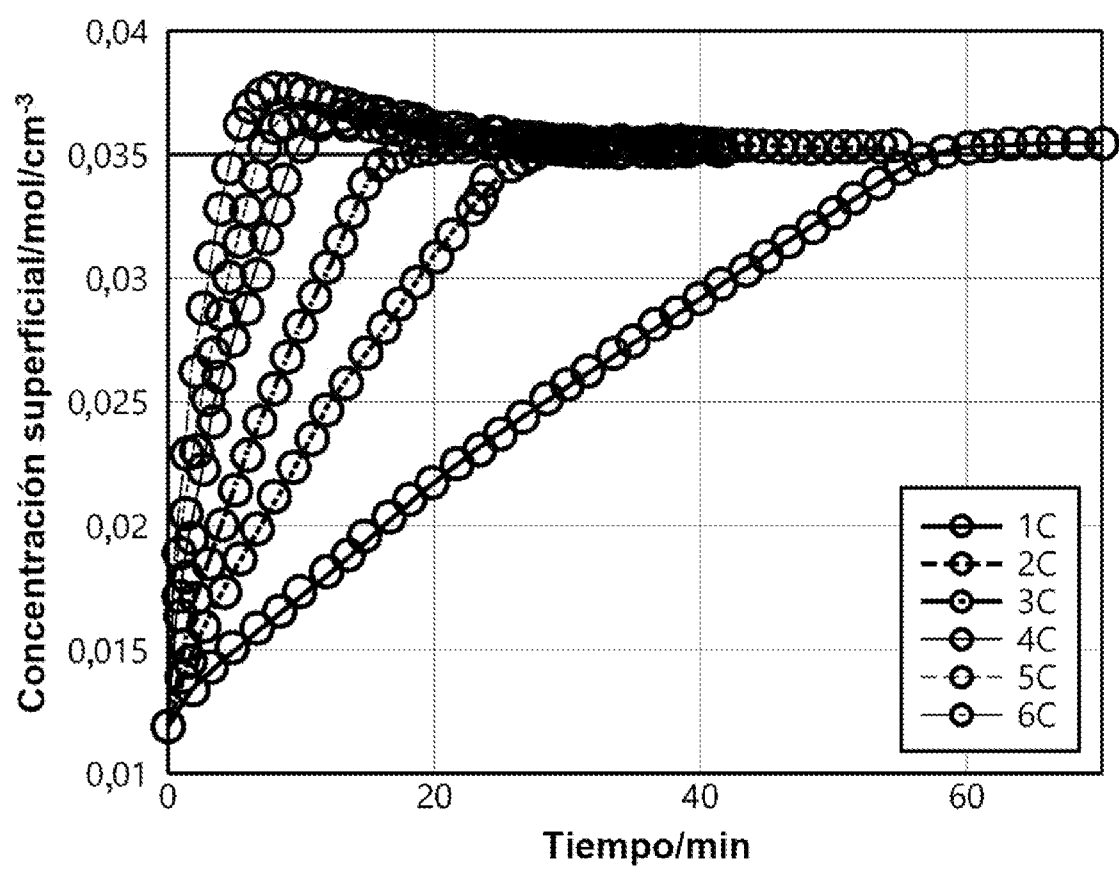


FIG. 11a

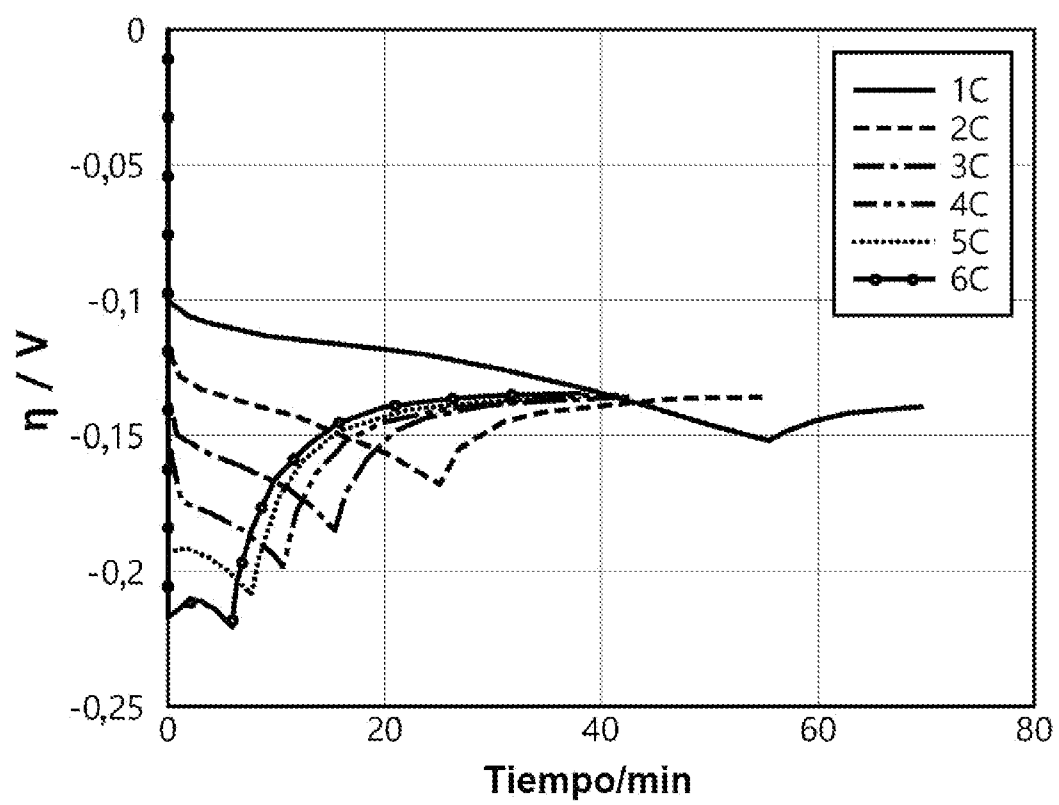


FIG. 11b

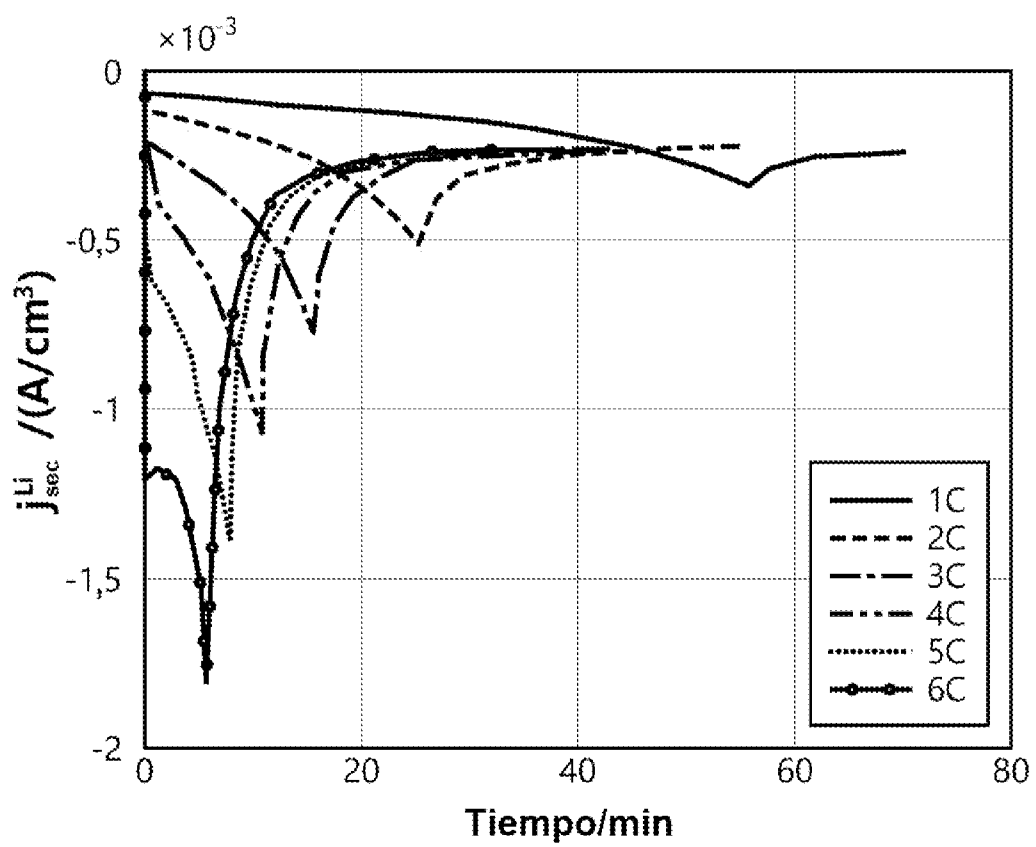


FIG. 11c

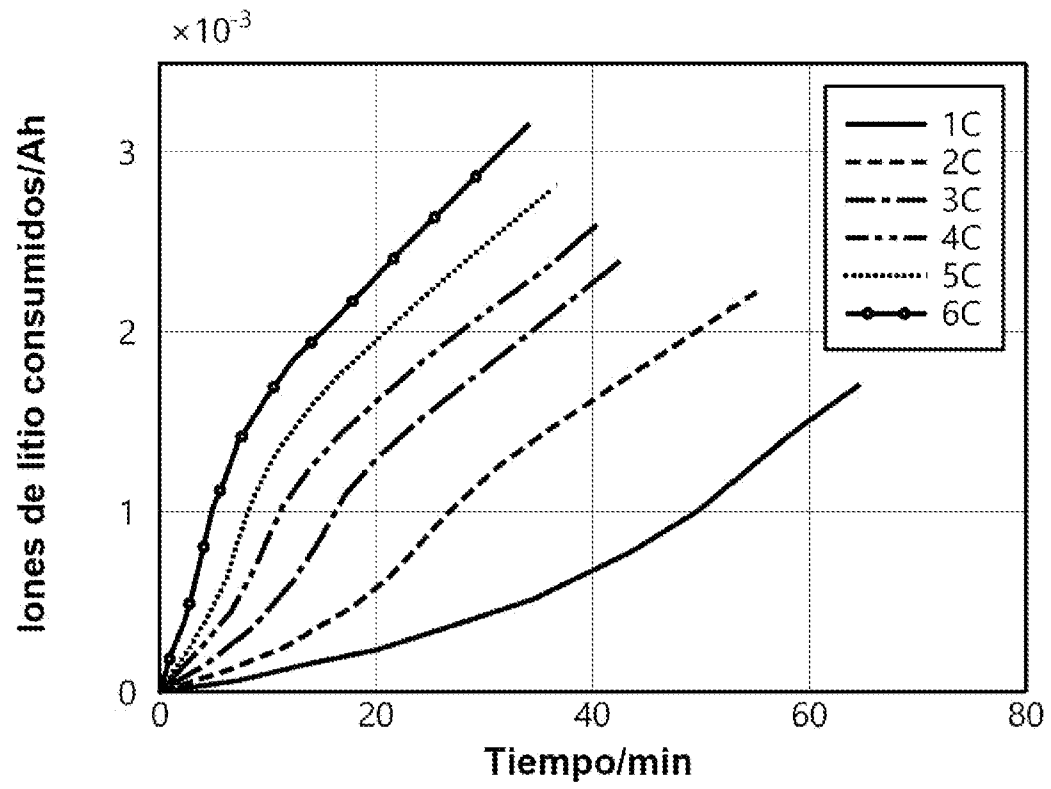


FIG. 11d

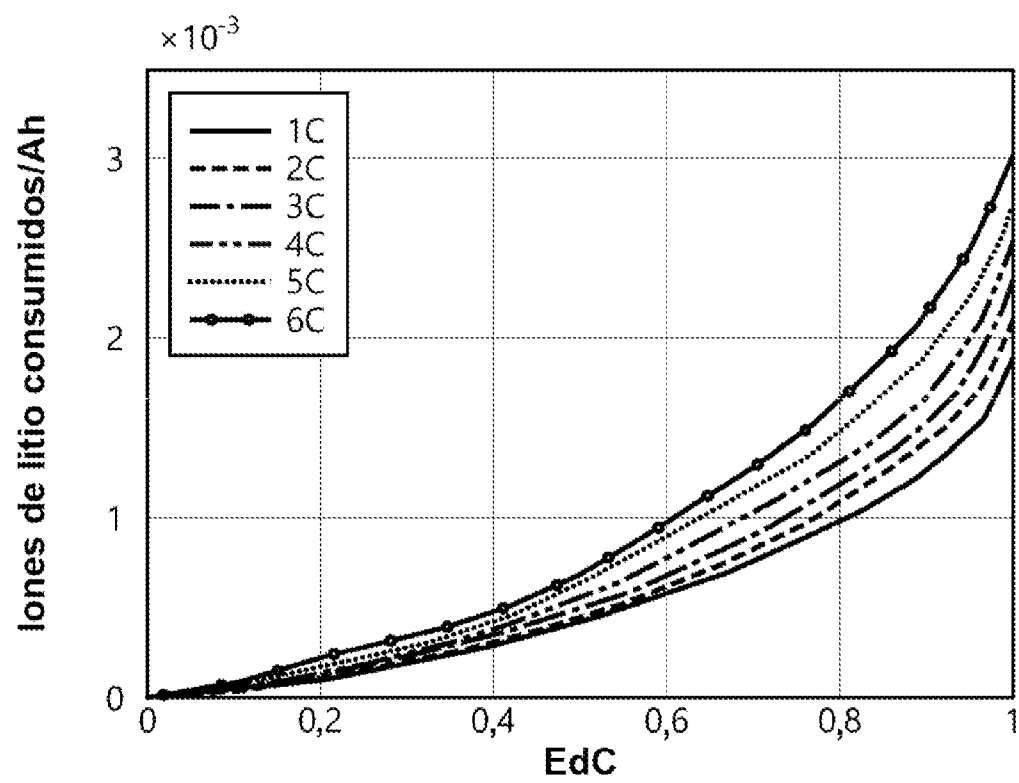


FIG. 11e

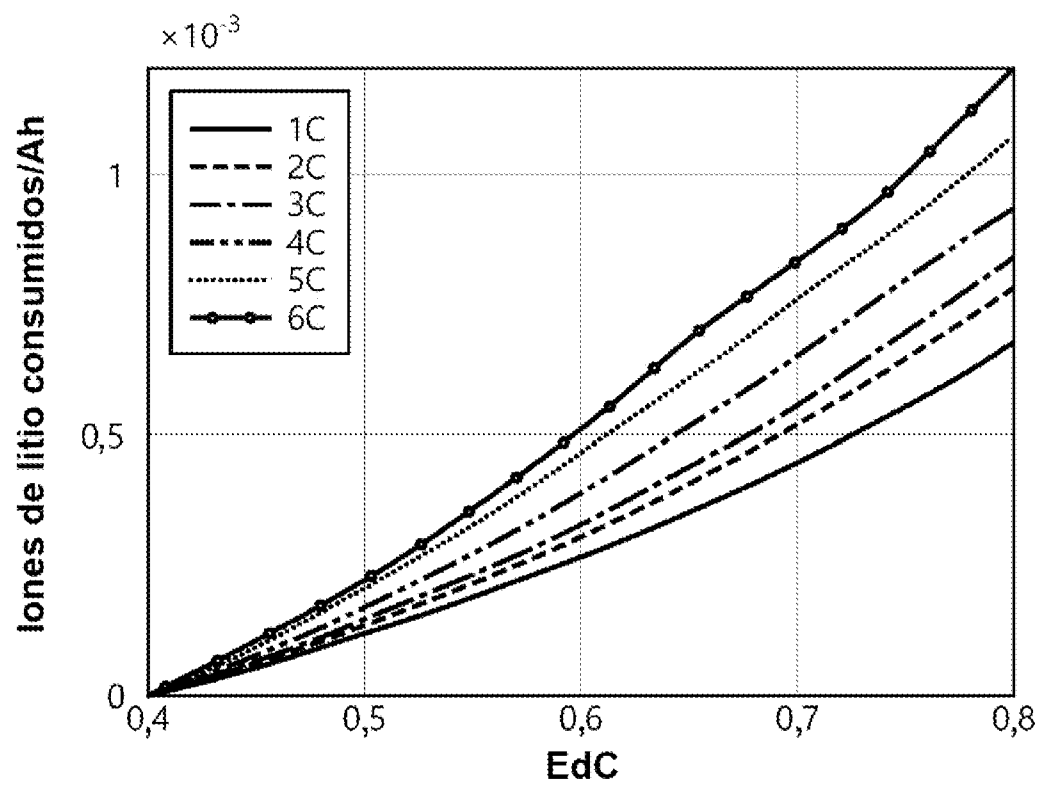


FIG. 11f

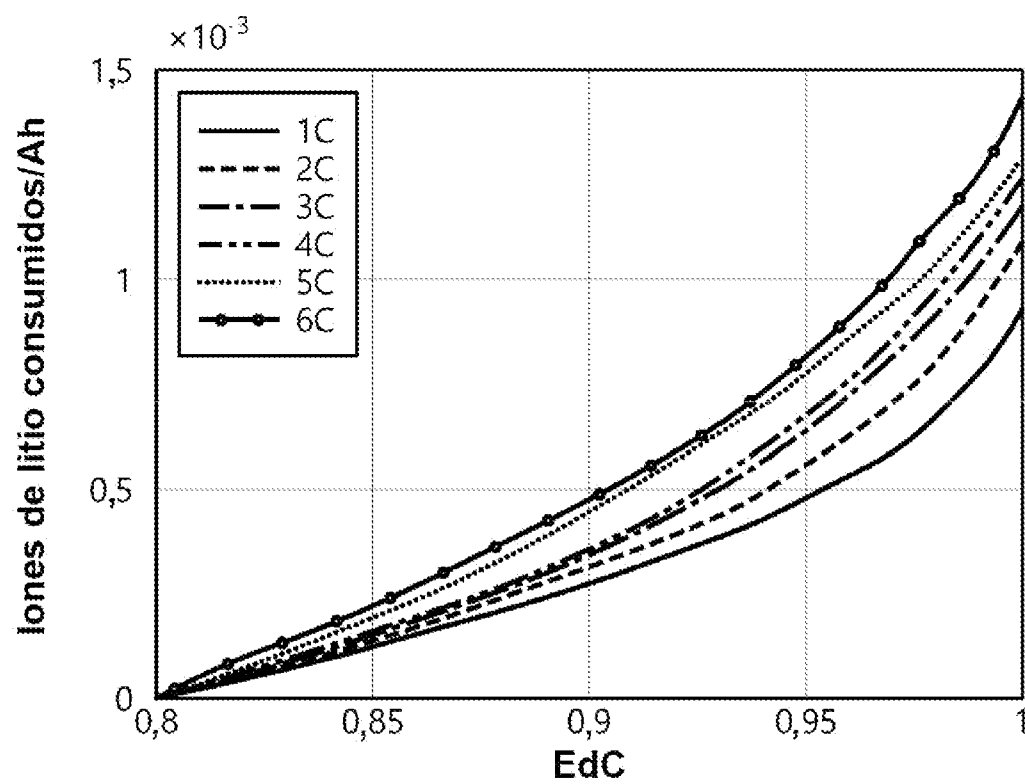


FIG. 12

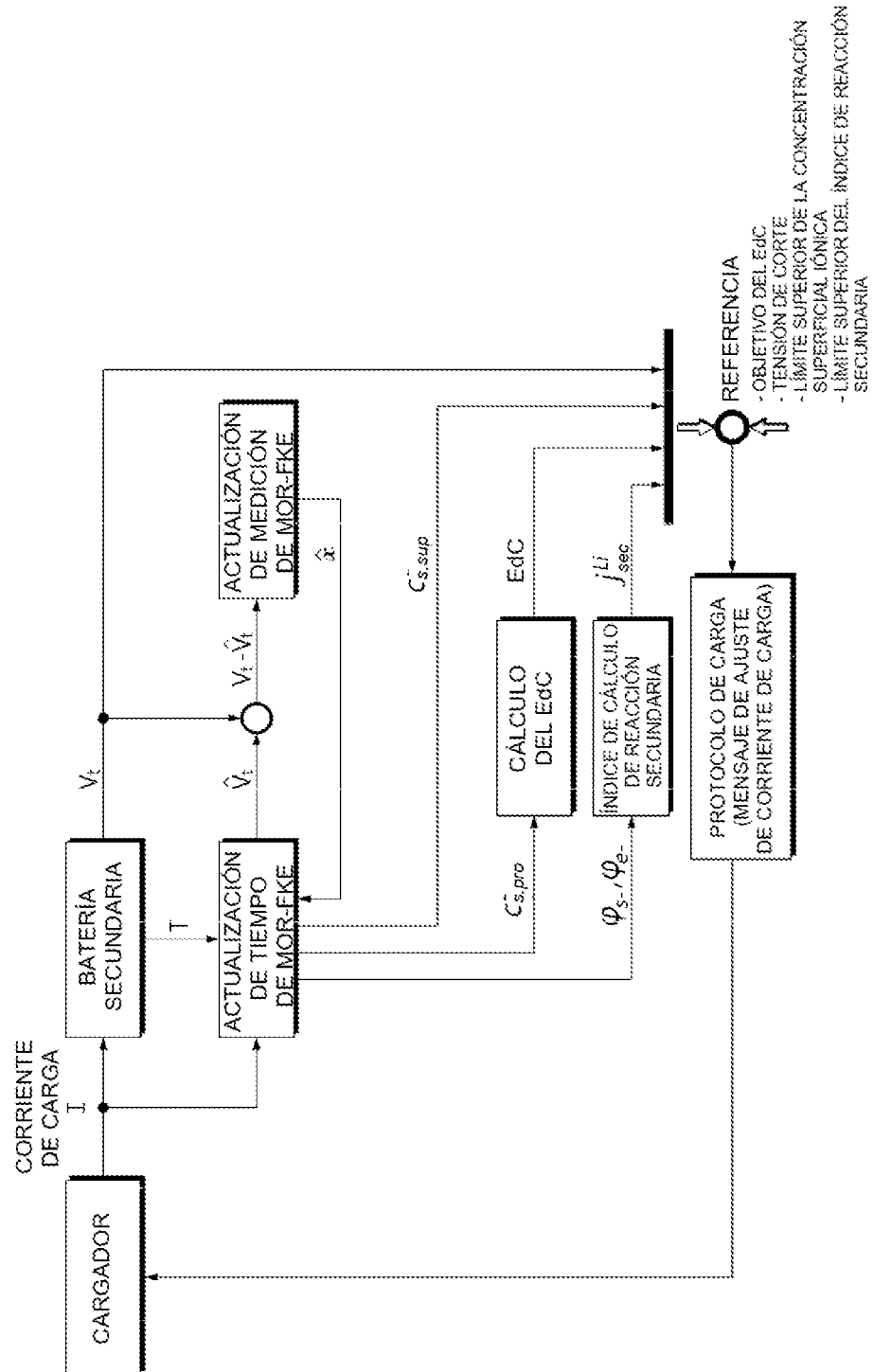


FIG. 13

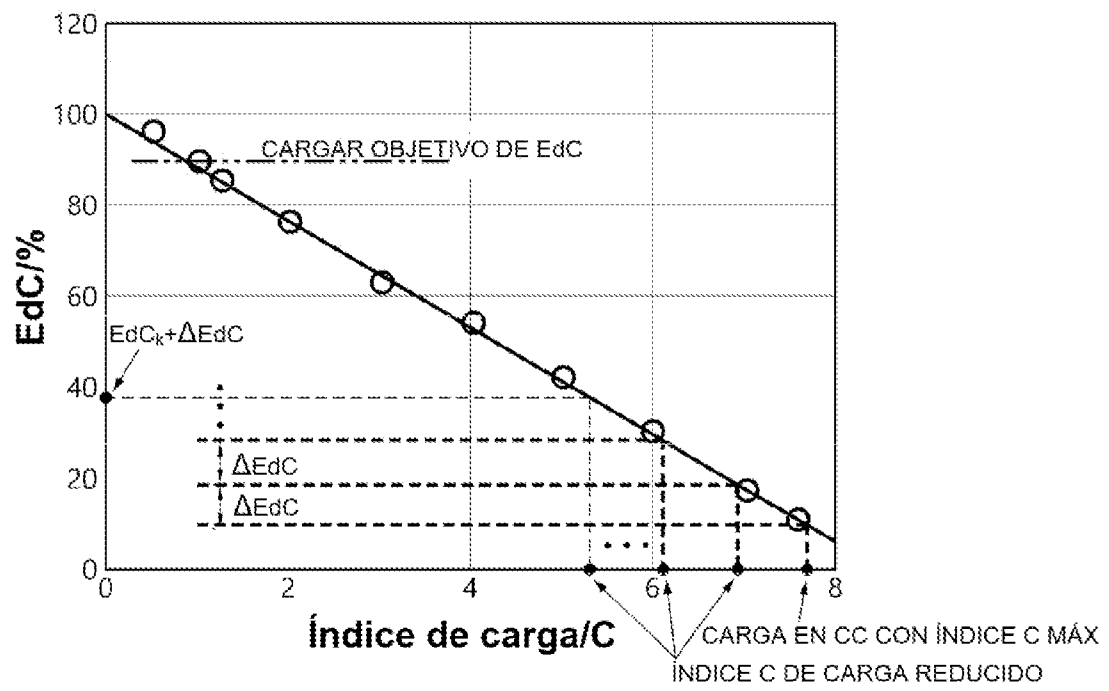


FIG. 14

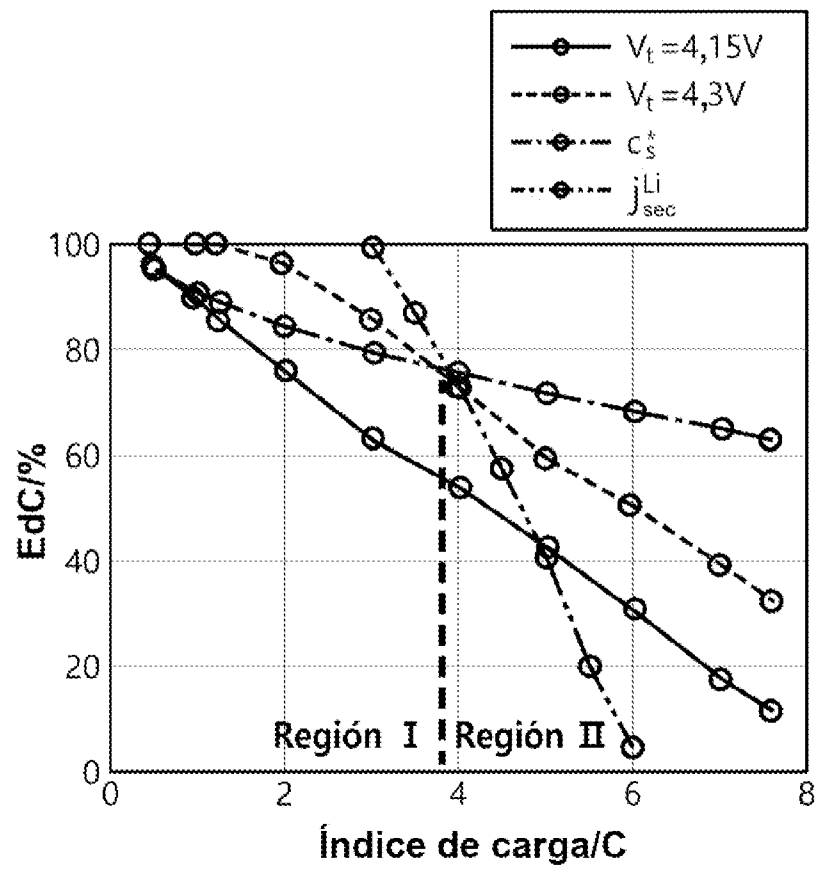


FIG. 15a

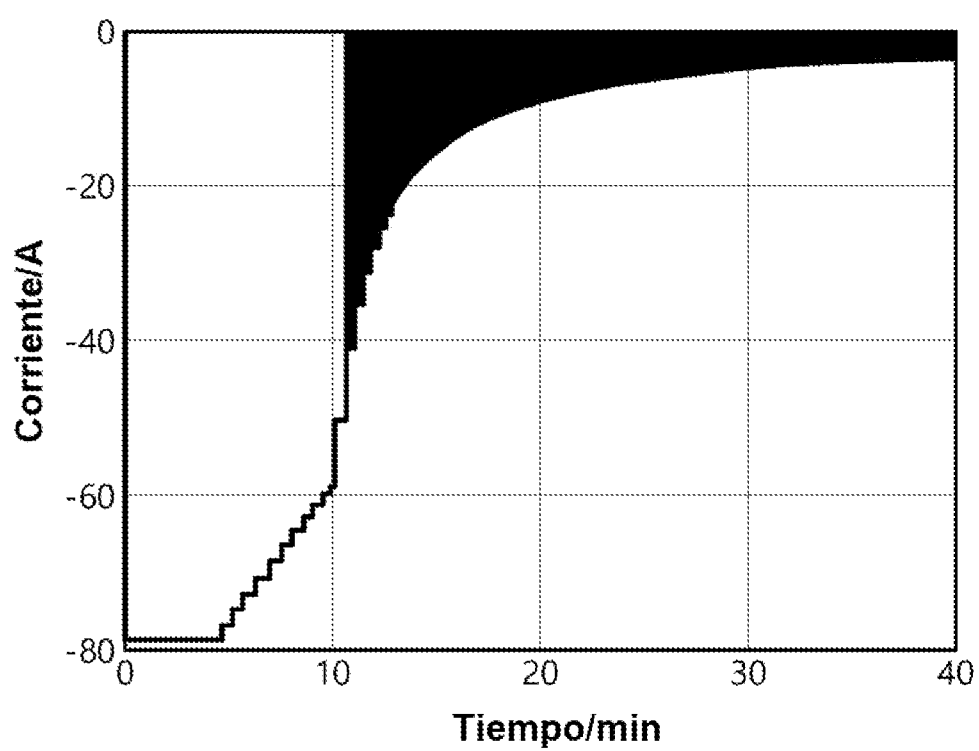


FIG. 15b

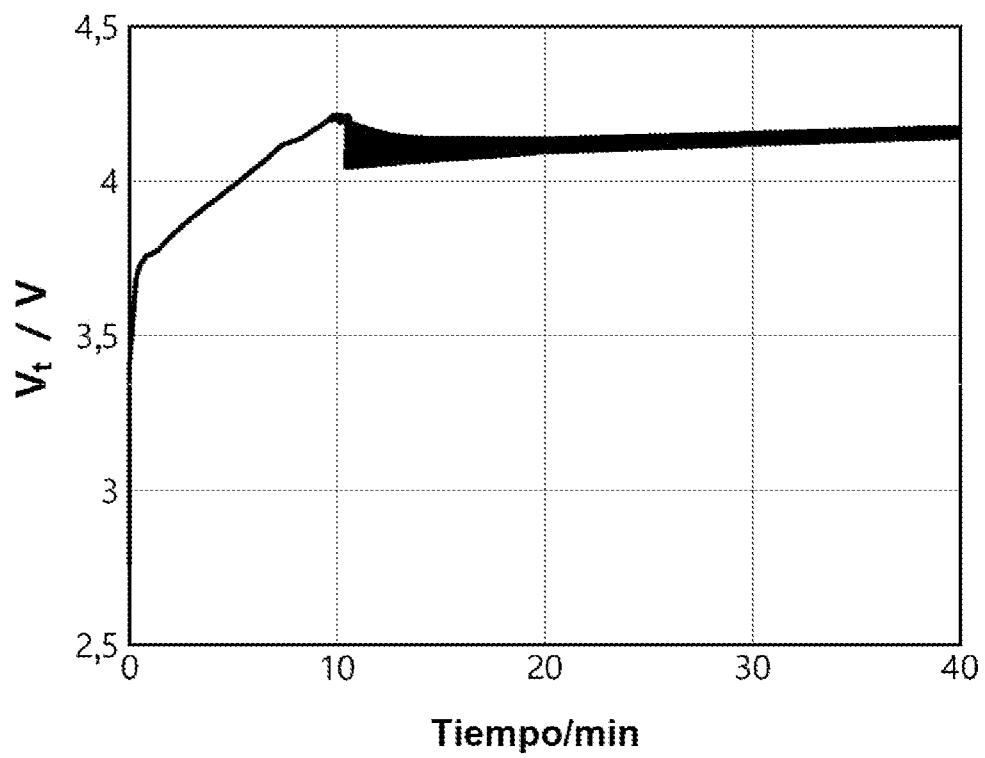


FIG. 15c

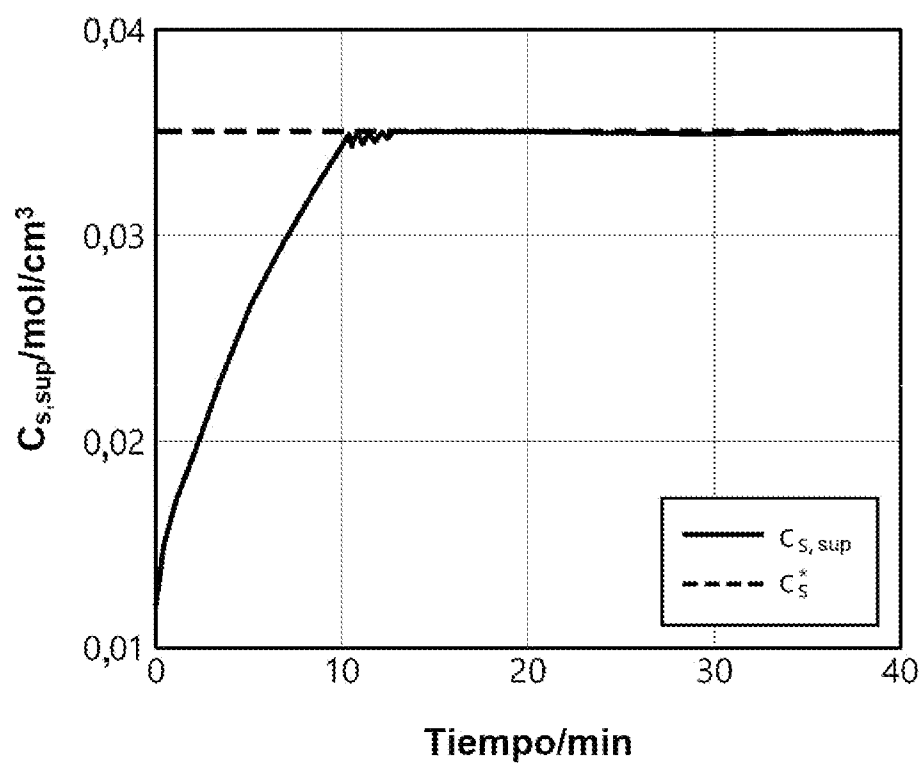


FIG. 15d

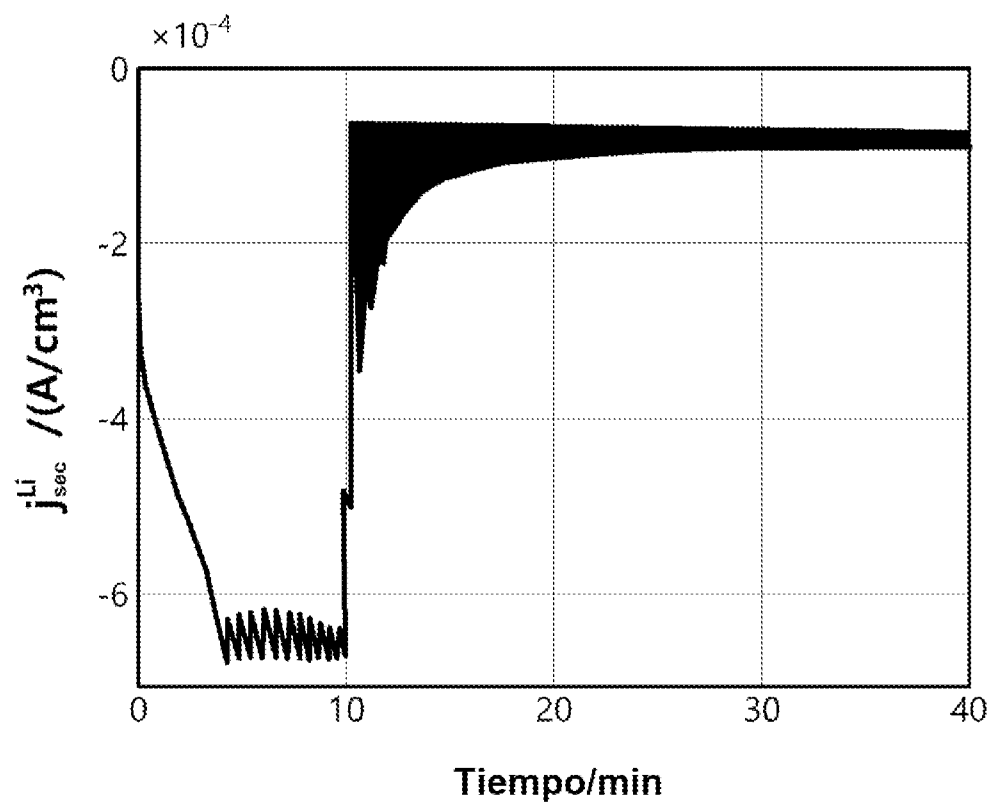


FIG. 16a

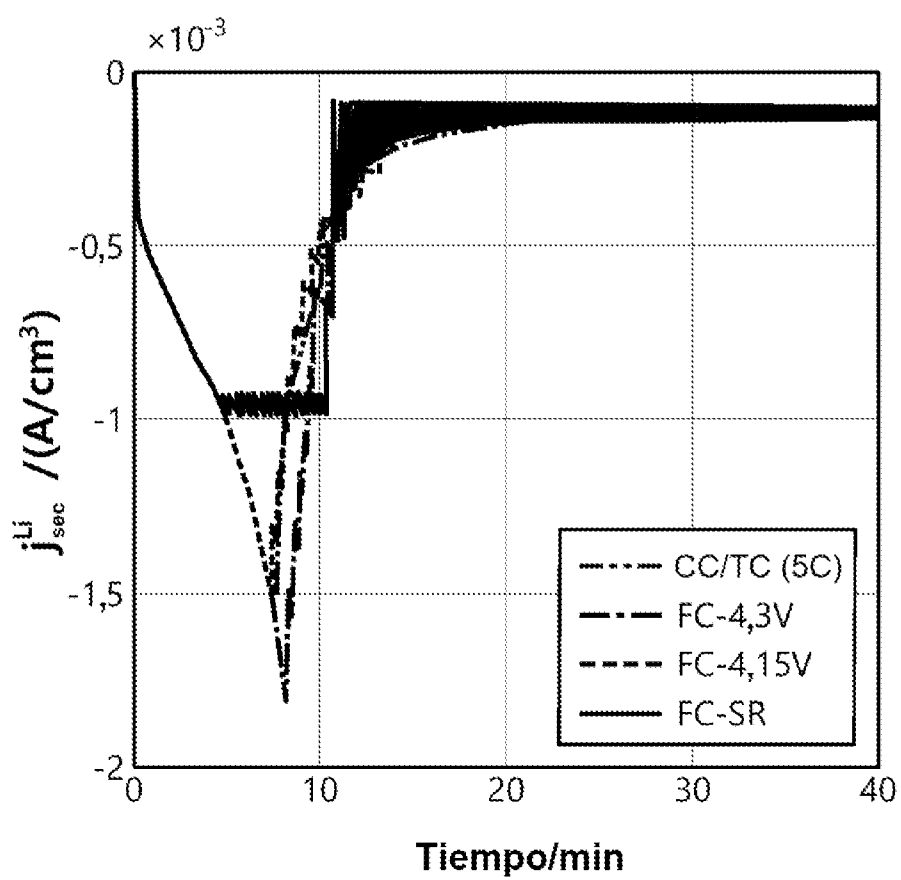


FIG. 16b

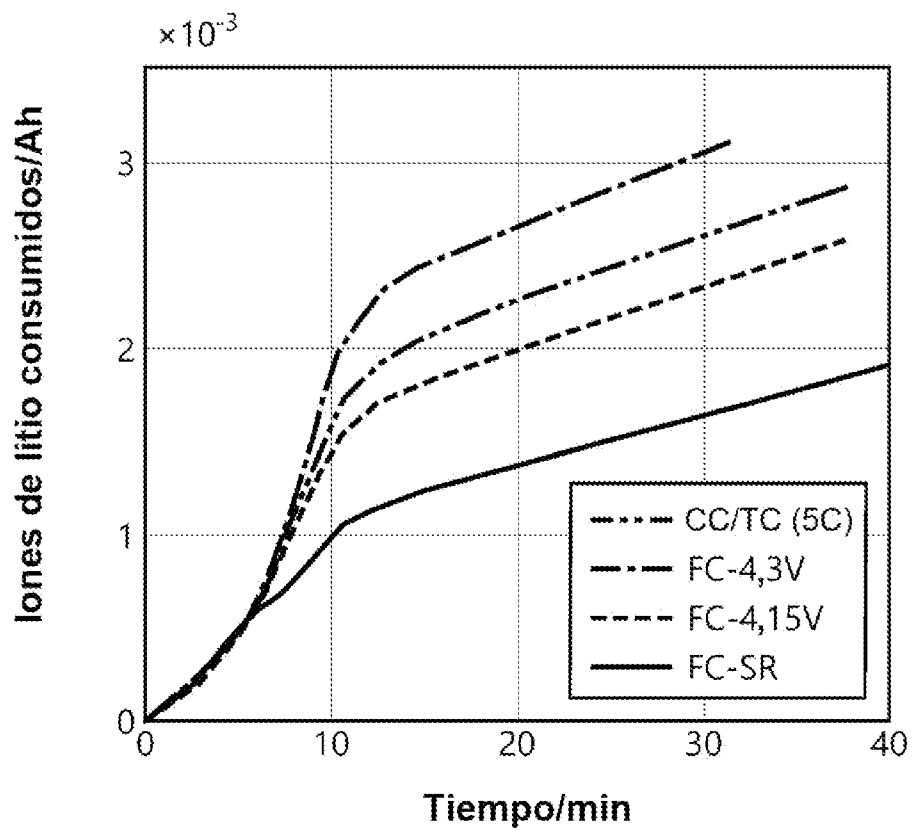


FIG. 17

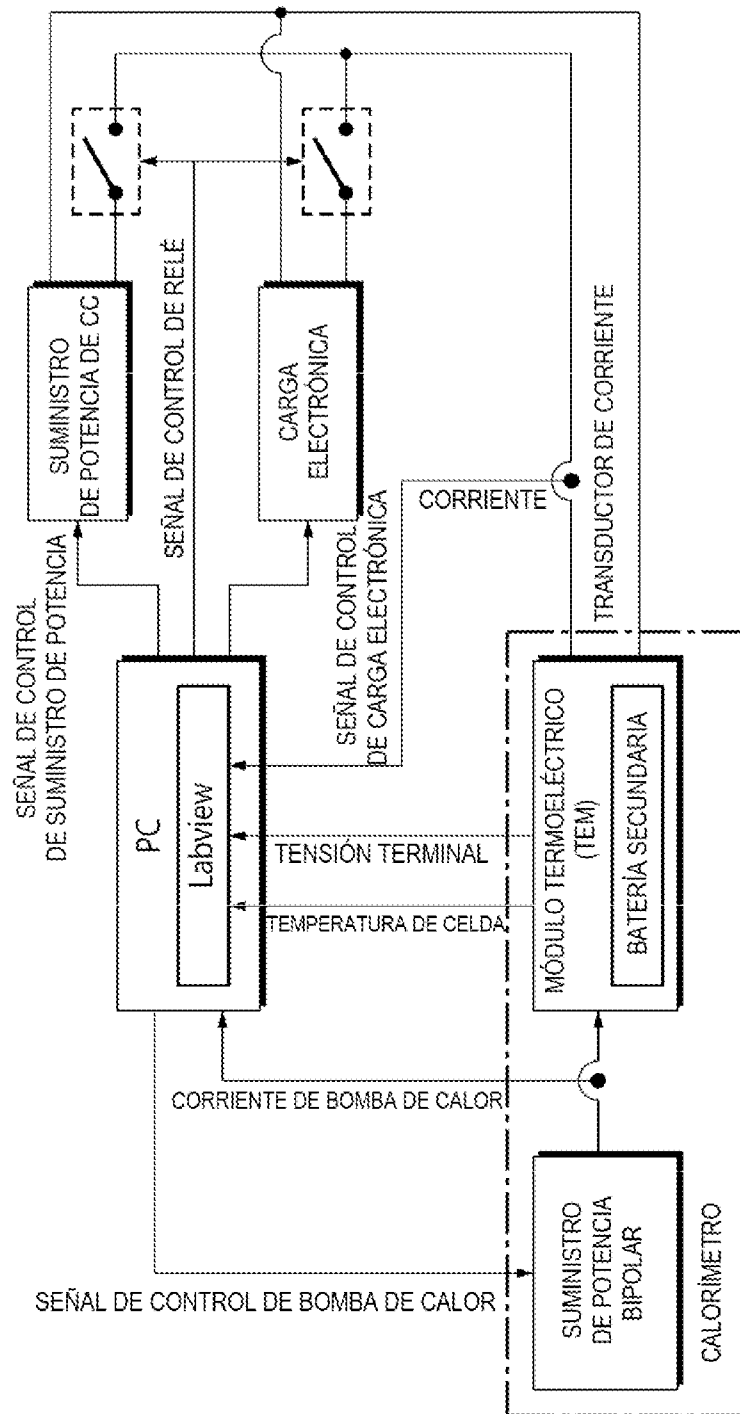


FIG. 18a

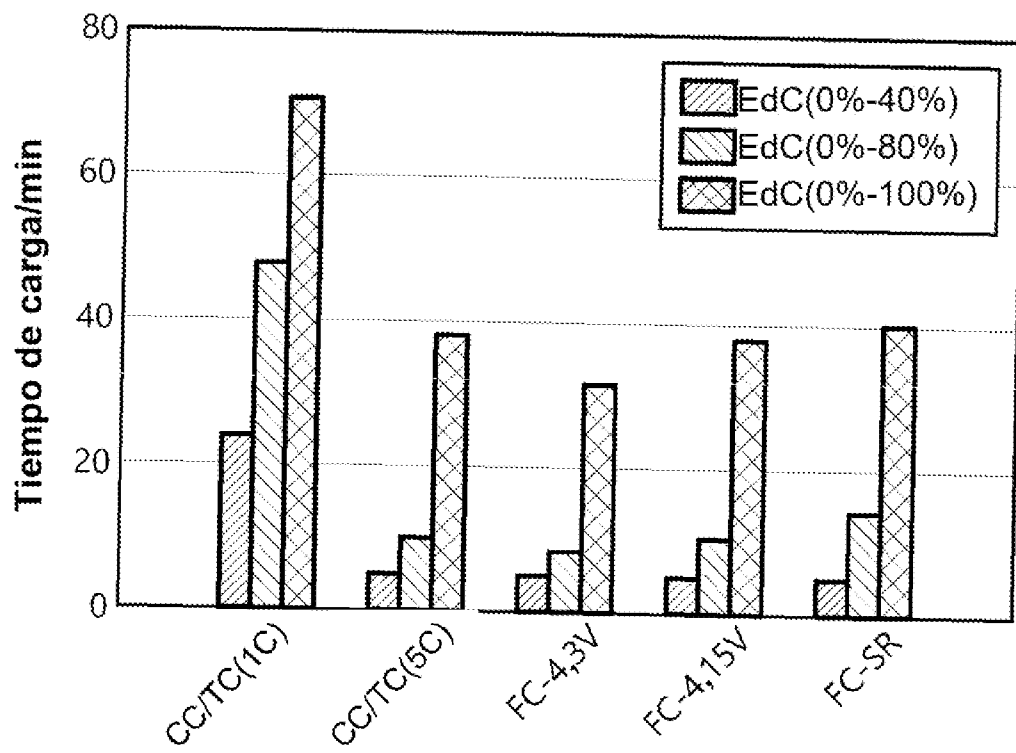


FIG. 18b

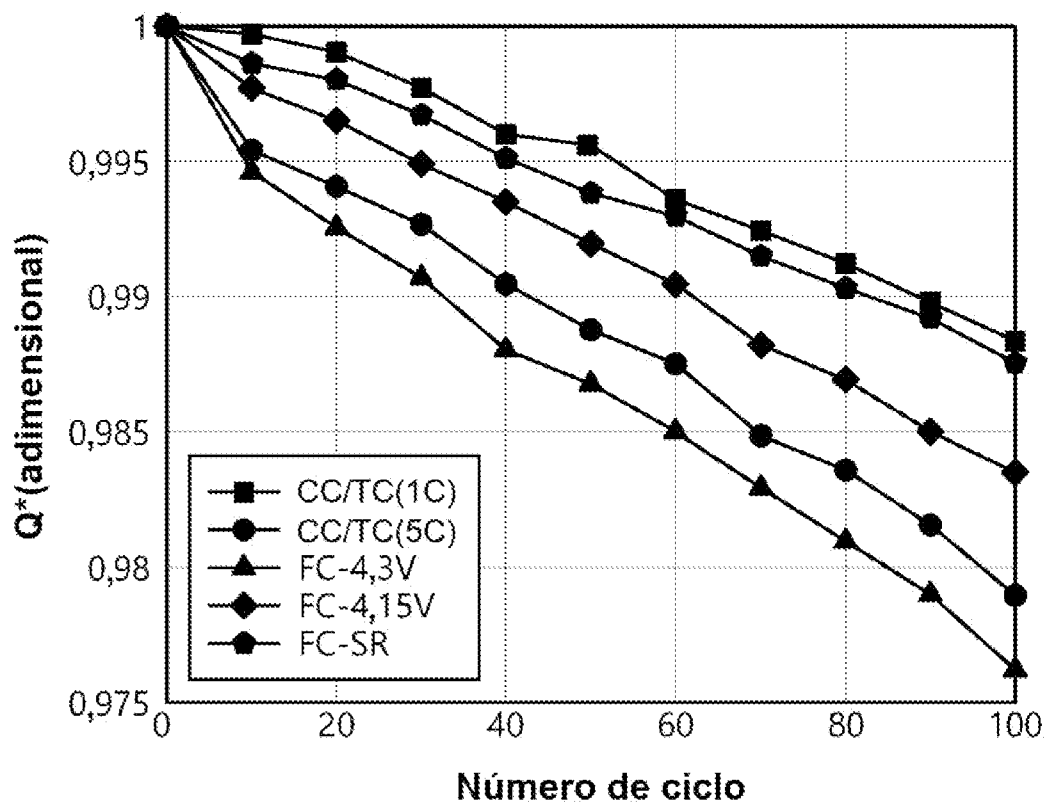


FIG. 19a

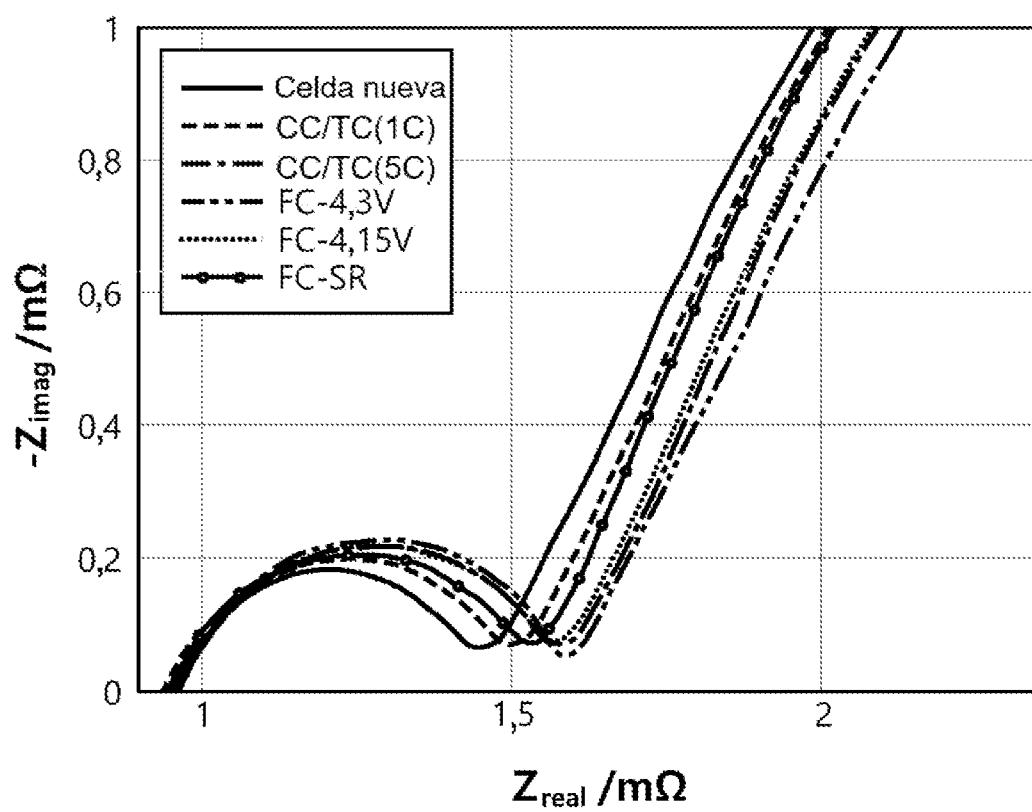


FIG. 19b

