

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 237**

51 Int. Cl.:

H01M 10/48 (2006.01)

H01M 10/633 (2014.01)

G01R 31/382 (2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2019** **PCT/EP2019/076102**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2020** **WO20064959**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2019** **E 19782947 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024** **EP 3857639**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la medición en tiempo real e in situ de los datos termodinámicos de una batería (entalpía y entropía)**

30 Prioridad:

27.09.2018 FR 1858919

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.11.2024

73 Titular/es:

**INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
(100.0%)
48, avenue Félix Viallet
38000 Grenoble, FR**

72 Inventor/es:

**EL OUTMANI, SOHAIB;
SENAME, OLIVIER;
GRANJON, PIERRE y
YAZAMI, RACHID**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 985 237 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

Procedimiento y dispositivo para la medición en tiempo real e in situ de los datos termodinámicos de una batería (entalpía y entropía)

Campo técnico

- 5 El campo de la invención es el de las baterías eléctricas.

Más concretamente, la invención se refiere a un procedimiento para medir en tiempo real e in situ los datos termodinámicos de una batería (entalpía y entropía).

La invención también se refiere a un dispositivo para implementar este procedimiento.

Estado de la técnica

- 10 El término "batería" designa un conjunto de acumuladores recargables conectados entre sí para obtener la capacidad y la tensión deseadas. Un acumulador se refiere a un dispositivo electroquímico unitario (celda) que comprende dos electrodos separados por un electrolito. En la presente discusión, el término "batería" se referirá tanto a un conjunto de celdas electroquímicas como a una celda unitaria.

- 15 Las baterías recargables, y las de ion Li en particular, ya se utilizan en una multitud de aplicaciones, como el almacenamiento de energía eólica y solar, los teléfonos móviles, los aviones y los coches. En este último sector, donde la cuota de mercado de los vehículos híbridos o eléctricos va a pasar del 1 % al 30 % en los próximos años, las baterías van a experimentar un crecimiento sin precedentes.

- 20 En todas estas aplicaciones, el diagnóstico de las baterías representa un reto importante en términos de rendimiento y seguridad. Las noticias están llenas de ejemplos de problemas de sobrecalentamiento, incendio o explosión de baterías.

Por lo tanto, es primordial desarrollar herramientas que permitan diagnosticar mejor el estado de las baterías y, en particular, el estado de carga y la salud de las baterías.

- 25 Con las perspectivas de desarrollo expuestas, optimizar el funcionamiento y la seguridad de las baterías, por poco que sea, tendría un impacto considerable. Esta optimización pasa por la mejora de los medios de diagnóstico del estado interno de las baterías.

- 30 Sabemos que existe un vínculo entre el estado interno de una batería y las magnitudes termodinámicas asociadas a él, en particular la variación de entalpía y la variación de entropía. Se ha observado que los perfiles termodinámicos dependen de determinadas características de la batería. Estos perfiles dependen del envejecimiento térmico, del envejecimiento por carga-descarga, del envejecimiento por sobrecarga y también del estado de carga de la batería. También se ha observado una modificación de los perfiles cuando la batería se sobrecarga. El conocimiento de los datos termodinámicos es, por lo tanto, una rica fuente de información sobre el estado y la historia de una batería.

Además, el conocimiento de la termodinámica de las reacciones en los electrodos y de las transformaciones físicas que tienen lugar en las baterías es esencial para predecir su rendimiento y estabilidad.

- 35 Así, la densidad de energía refleja las cantidades totales de cargas intercambiadas reversiblemente y el potencial al que se producen estos intercambios. Además, el ciclo de vida se refiere a la estabilidad de los estados o fases que resultan de las transformaciones en los electrodos en los procesos de carga y descarga. Estos procesos están controlados por la termodinámica.

Por lo tanto, existe un vínculo entre el estado interno de la batería y las magnitudes termodinámicas asociadas a él (variación de entalpía y variación de entropía).

- 40 El estado interno de una batería está dado en particular por las siguientes características: envejecimiento térmico, envejecimiento por carga-descarga, envejecimiento por sobrecarga, estado de carga de la batería, sobrecarga. El conocimiento de los datos termodinámicos es, por lo tanto, una rica fuente de información sobre el estado y la historia de una batería.

- 45 Se han desarrollado y aplicado varias técnicas para evaluar la cinética termoquímica de las reacciones en los electrodos, en particular procedimientos electroanalíticos (voltamperometría cíclica, potenciometría, etc.) y técnicas espectroscópicas (difracción de rayos X, RMN, LEED, etc.).

Los documentos de patente EP1924849, US8446127, US9599584, US20160146895, WO2017204750, entre otros, describen procedimientos para evaluar el estado de carga y el estado de salud de las baterías mediante perfiles termodinámicos medidos.

- 50 En este estado de la técnica, el procedimiento para medir los perfiles termodinámicos es un procedimiento estándar

que requiere condiciones de laboratorio y una cantidad significativa de tiempo del orden de varios días a varias semanas. Este procedimiento estándar, también conocido como procedimiento ETM "Electro-chemical Thermodynamic Measurement", consiste esencialmente en utilizar un dispositivo que comprende:

- 1 Un dispositivo para controlar la temperatura de las baterías
- 5 2 Un potenciómetro-galvanómetro para medir la tensión y la corriente con gran precisión
- 3 Un ordenador para controlar el proceso de medición termodinámica y recopilar los datos

Para medir ΔS (la variación de entropía) con este dispositivo, el proceso ETM se basa en la siguiente fórmula:

$$\Delta S = F \left(\frac{\partial OCV}{\partial T_{bat}} \right)_x$$

en donde

- 10 • ΔS es la variación de entropía
- F es la constante de Faraday
- OCV es la tensión en circuito abierto
- T_{bat} es la temperatura de la batería
- x es el estado de carga
- 15 En la práctica, para medir ΔS , se coloca la batería en un estado de carga determinado, se desconecta la corriente y se deja que la tensión en los terminales de la batería se relaje hacia OCV durante varias horas. A continuación, se varía la temperatura de la batería, lo que tiene el efecto de variar la tensión. Existe una relación lineal entre T_{bat} y OCV . Solo queda determinar el coeficiente que une a ambos y multiplicarlo por la constante de Faraday para obtener ΔS . Para obtener un perfil completo, la medición debe repetirse en diferentes estados de carga.
- 20 OCV se obtiene directamente midiendo la tensión después de la relajación y ΔH (la variación de entalpía) se obtiene mediante la ecuación (4)

$$\Delta H = -F \cdot OCV - T_{bat} \Delta S \quad (4)$$

- 25 Por lo tanto, parece que esta medición ETM estándar de los perfiles termodinámicos es una técnica de laboratorio fastidiosa y lenta, que requiere cierto dominio de las condiciones de funcionamiento de la batería. Este procedimiento ETM estándar no puede utilizarse in situ, en línea y en tiempo real.

En estas circunstancias, la presente invención pretende satisfacer al menos uno de los objetivos que se exponen a continuación.

- Uno de los objetivos esenciales de la presente invención es proporcionar un procedimiento para medir, in situ, en línea y en tiempo real, la variación de entropía de una batería.
- 30 • Uno de los objetivos esenciales de la presente invención es proporcionar un procedimiento sencillo y fiable para medir, in situ, en línea y en tiempo real, la variación de entropía de una batería.
- Uno de los objetivos esenciales de la presente invención es proporcionar un procedimiento eficaz para medir, in situ, en línea y en tiempo real, la variación de entropía de una batería.
- 35 • Uno de los objetivos esenciales de la presente invención es proporcionar un procedimiento rápido para medir, in situ, en línea y en tiempo real, la variación de entropía de una batería.
- Uno de los objetivos esenciales de la presente invención es proporcionar un procedimiento rentable para medir, in situ, en línea y en tiempo real, la variación de entropía de una batería.
- Uno de los objetivos esenciales de la presente invención es proporcionar un procedimiento económico de medir, in situ, en línea y en tiempo real, la variación de entropía de una batería, es decir, en condiciones más próximas al uso normal de la batería.
- 40 • Uno de los objetivos esenciales de la presente invención es proporcionar un procedimiento simple y eficaz de diagnóstico del estado de carga y/o del estado de salud de las baterías, sobre la base de la variación de entropía

medida por el procedimiento mencionado en los objetivos anteriores.

Uno de los objetivos esenciales de la presente invención es proporcionar un dispositivo sencillo y de alto rendimiento para llevar a cabo el procedimiento mencionado en los objetivos anteriores.

Breve descripción

- 5 Estos objetivos, entre otros, se consiguen mediante la presente invención, que se refiere en primer lugar a un procedimiento de medición en línea e in situ de la variación de entropía ΔS de al menos una batería, **caracterizado porque** consiste esencialmente en:

(Fase I) Realizar una modelización previa de la batería cuyo estado de carga (SOC: "State Of Charge") está comprendido entre el 0 y el 100 % mediante la ejecución de las siguientes etapas:

- 10 (a) cargar al menos parcialmente la batería con una señal S_c de corriente de carga;
 (b) y/o descargar al menos parcialmente la batería con una señal S_d de corriente de descarga;
 (c) medir variables reales útiles en las etapas siguientes;
 (d) modelizar el comportamiento eléctrico de la batería durante la carga (a) con una señal S_c de corriente de carga y/o la descarga (b) con una señal S_d de corriente de descarga, a fin de estimar los parámetros eléctricos de la batería;
 15 (e) estimar periódicamente los parámetros eléctricos de la batería con una frecuencia F_e ;
 (f) modelizar el comportamiento térmico de la batería durante la carga (a) con una señal S_c de corriente de carga S_c y/o durante la descarga (b) con una señal S_d de corriente de descarga, a fin de estimar in situ, en línea y en tiempo real, al menos uno de los parámetros del modelo térmico, a saber ΔS ;
 (g) estimar periódicamente, a una frecuencia F_g , al menos uno de los parámetros del modelo térmico, en particular ΔS , utilizando al menos uno de los parámetros eléctricos estimados en la etapa (e);
 20 (Fase II) Medir los datos termodinámicos, en particular ΔS , de la batería en uso en una aplicación y en cualquier estado de carga, implementando los modelos eléctricos [etapa (d)] y térmico [etapa (f)] de la fase I, la estimación de los parámetros eléctricos [etapa (e)] y la estimación de al menos uno de los parámetros del modelo térmico, en particular ΔS [etapa (g)];
 25 (Fase III) Posiblemente almacenar los datos medidos/calculados durante la fase II y/o la fase I.

El procedimiento es esencialmente tal que:

→ La modelización de la etapa d) consiste en considerar que la batería es un circuito eléctrico o modelo eléctrico que comprende una resistencia R_0 , una tensión de circuito abierto OCV, y un circuito R_1C_1 en serie;

el comportamiento eléctrico de la batería se describe, en este modelo, mediante las siguientes ecuaciones;

$$\begin{cases} \dot{U}_1 &= -\frac{1}{C_1 R_1} U_1 + \frac{1}{C_1} I & (1) \\ V_{bat} &= OCV + U_1 + R_0 I & (2) \end{cases}$$

- 30 en donde U_1 es la tensión a través del circuito RC, I es la corriente a través de la batería y V_{bat} es la tensión a través de los bornes de la batería.

La ecuación (2) se discretiza como sigue:

$$\hat{V}_{bat,k} = I_k b_{0,k} + I_{k-1} b_{1,k} + a_{1,k} (OCV_{k-1} - V_{bat,k-1}) + OCV_k \quad (2')$$

- 35 y se reescribe como sigue:

$$V_{bat,k} = \Theta_k^T \Phi_k \quad (2'')$$

con:

$$\begin{cases} \Theta_k^T &= [b_{0,k} \quad b_{1,k} \quad a_{1,k} \quad OCV_k] \\ \Phi_k^T &= [I_k \quad I_{1,k-1} \quad (OCV_{k-1} - V_{bat,k-1})] \end{cases}$$

en donde

$$\begin{cases} b_0 &= R_0 \\ b_1 &= -R_0 + \frac{T_s}{C_1} + \frac{T_s R_0}{C_1 R_1} \\ a_1 &= \frac{T_s}{C_1 R_1} - 1 \end{cases}$$

5

T_s es el período de muestreo de la señal S_e ;

Θ_k^T es el vector de parámetros;

→ La modelización de la etapa (f) consiste en considerar la batería como un modelo térmico en el que la batería, por un lado, está sometida a una corriente S_c de carga susceptible de ser sometida a muestreo o a una corriente S_d de descarga susceptible de ser sometida a muestreo, y, por otro lado, es un intercambiador de calor con su entorno y en el que el comportamiento térmico de la batería se describe mediante la siguiente ecuación:

10

$$mC_p \frac{dT_{bat}}{dt} = I(V_{bat} - OCV) + IT_{bat} \frac{\Delta S}{F} + hA(T_{bat} - T_{amb}) \quad (3)$$

en donde:

- m es la masa de la batería
- C_p es la capacidad calorífica de la batería
- T_{bat} es la temperatura de la batería
- t es la variable temporal
- I es la corriente que circula por la batería
- V_{bat} es la tensión en los bornes de la batería
- OCV es la tensión en circuito abierto de la batería
- ΔS es la variación de entropía de la batería
- F es la constante de Faraday
- h es el coeficiente de intercambio de calor con el exterior
- A es el área de la batería en contacto con el exterior
- T_{amb} es la temperatura del ambiente exterior

15

20

25

en donde la ecuación (3) se discretiza como sigue:

$$T_{bat,k} - T_{bat,k-1} = a_{0,k}[I_k(V_{bat,k} - OCV_k)] + a_{1,k}I_kT_{bat,k} + a_{2,k}(T_{bat,k} - T_{amb,k}) \quad (4)$$

y se reescribe como sigue:

$$T_{bat,k} - T_{bat,k-1} = \theta_k^T \Phi_k \quad (5)$$

5 con:

$$\begin{cases} \theta_k^T = [a_{0,k} & a_{1,k} & a_{2,k}] \\ \Phi_k = [I_k(V_{bat,k} - OCV_k) & I_kT_{bat,k} & T_{bat,k} - T_{amb,k}] \end{cases}$$

en donde:

$$\begin{cases} a_0 = \frac{T_s}{mC_p} \\ a_1 = \frac{T_s \Delta S}{mC_p F} \\ a_2 = \frac{T_s h A}{mC_p} \end{cases} \text{ soit } \begin{cases} mC_p = \frac{T_s}{a_0} \\ \Delta S = \frac{a_1 F}{a_0} \\ h A = \frac{a_2}{a_0} \end{cases}$$

T_s es el período de muestreo de la medición.

10 Por lo tanto, este procedimiento puede utilizarse para estimar un gran número de parámetros de la batería en cuestión, en particular la fuerza electromotriz ("Open Circuit Voltage-OCV"), la variación de entropía ΔS y, por lo tanto, la variación de entalpía ΔH . Además de estos parámetros, el procedimiento también puede utilizarse para estimar la resistencia interna y la capacidad calorífica de la batería.

15 Este procedimiento es especialmente ventajoso porque permite medir en línea, en tiempo real e in situ los parámetros de una batería en uso, por ejemplo, en un vehículo eléctrico.

Una vez estimada, por ejemplo, la variación de entropía, es posible estimar el estado de salud de la batería, conocimiento fundamental para una buena gestión de la misma.

20 Así, en otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un procedimiento para determinar el estado de carga (SOC) y/o el estado de salud (SOH: "State Of Health") de una batería a partir de ΔS y/o ΔH medidos por el procedimiento según la invención.

La presente invención también se refiere a un dispositivo para implementar el procedimiento de medición de variación de entropía según la invención.

Definiciones

25 A lo largo del presente documento, el singular se refiere tanto al singular como al plural. Las definiciones que se dan a continuación, a modo de ejemplo, pueden utilizarse en la interpretación de este documento:

- "medición de datos termodinámicos in situ": La medición in situ se refiere a una medición durante el uso de la batería en una aplicación, por ejemplo: batería utilizada en un vehículo eléctrico. Esto contrasta con una medición que tendría lugar en un laboratorio.
- "medición de datos termodinámicos en línea": La medición en línea es una medición que estima los

parámetros o estados de un modelo (etapa (d) modelo eléctrico o etapa (f) modelo térmico), cuando se dispone de nuevos datos durante el uso de la batería en una aplicación.

- “batería”: un dispositivo electroquímico unitario (celda) que comprende dos electrodos separados por un electrolito, o un conjunto de acumuladores conectados entre sí para obtener la capacidad y la tensión deseadas.

5 • “aproximadamente” o “sustancialmente” significa dentro de más o menos el 10 %, o incluso dentro de más o menos el 5 %, de la unidad de medición utilizada.

- “incluido entre Z1 y ZZ” significa que uno y/u otro de los terminales Z1, Z2 está incluido o no en el intervalo [Z1, Z2].

Descripción detallada

10 Esta descripción se hace con referencia a las figuras adjuntas en las que:

- La figura 1 es un diagrama esquemático del modelo eléctrico implementado en la etapa (d) del procedimiento según la invención.

- La figura 2 es un diagrama esquemático del uso de 2 algoritmos de mínimos cuadrados recursivos RLS en las etapas (e) y (g) de la estimación periódica, respectivamente.

15 - La figura 3 es un diagrama del banco de pruebas utilizado en el ejemplo de implementación del procedimiento según la invención.

- La figura 4 en la parte superior es una curva que muestra la respuesta de la temperatura de una batería 18650 a la corriente, en el ejemplo según la invención, con vistas a estimar mC_p y hA .

20 - La figura 4 en la parte inferior es una curva que muestra la respuesta de la tensión de una batería 18650 a la corriente, en el ejemplo según la invención, con vistas a estimar mC_p y hA .

- La figura 5 muestra una curva que estima el parámetro mC_p en función del tiempo.

- La figura 6 es una curva de estimación del parámetro hA en función del tiempo.

- La figura 7 muestra la corriente de entrada Se o corriente de carga Sc constituida por una señal SBPA en A en función del tiempo (s).

25 - La figura 8 muestra la respuesta de la tensión (V) de una batería 18650 a la corriente, en el ejemplo, con vistas a estimar R_0 y OCV.

- La figura 9 muestra una estimación de R_0 (ohmios) en función del SOC (%) durante la descarga.

- La figura 10 muestra una estimación de OCV (V) en función del estado de carga SOC (%) durante la descarga.

- La figura 11 es una curva de ΔS (J/K/mol) en función del estado de carga SOC (%) durante la descarga.

30 - La figura 12 es una curva de ΔH (kJ/mol) en función del estado de carga SOC (%) durante la descarga.

- La figura 13 muestra el banco de pruebas para una medición estándar de los datos termodinámicos del ejemplo comparativo.

35 - La figura 14 muestra curvas comparativas de los perfiles OCV(V) en función del estado de carga SOC (%) obtenidos por el procedimiento según invención (“procedimiento online”) y por ETM en el ejemplo comparativo (procedimiento estándar) en descarga.

- La figura 15 muestra curvas comparativas de los perfiles de ΔS (J/K/mol) en función del estado de carga SOC (%) obtenidos por el proceso según invención (procedimiento online) y por ETM en el ejemplo comparativo (procedimiento estándar) en descarga.

40 - La figura 16 muestra curvas comparativas de los perfiles de ΔH (kJ/mol) en función del estado de carga de SOC (%) obtenidos por el procedimiento según la invención (procedimiento en línea) y por ETM en el ejemplo comparativo (procedimiento estándar) en descarga.

- La figura 17 muestra las curvas OCV(V) en función del estado de carga SOC (%) obtenido por el procedimiento según la invención, medidas varias veces en las mismas condiciones.

45 - La figura 18 muestra curvas de ΔS (J/K/mol) en función del OCV(V) obtenido por el procedimiento según la invención, medido varias veces en las mismas condiciones.

- La figura 19 muestra curvas de ΔH (kJ/mol) en función del OCV (V) obtenido por el procedimiento según la invención, medido varias veces en las mismas condiciones.

Procedimiento para medir el cambio de entropía ΔS

Fase I de modelización

5 La fase I de modelización del procedimiento según la invención comprende ventajosamente las siguientes etapas:

Etapla (a₀) opcional pero no obstante preferida: estimación previa de los parámetros mC_p y hA

Etapla (a) carga de la batería con una señal S_c de corriente de carga

Etapla b) y/o descarga de la batería con una señal S_d de corriente de carga

Etapla c) medición de las variables reales

10 Etapla d) modelización eléctrica

Etapla e) estimación de los parámetros eléctricos

Etapla f) modelización térmica

Etapla g) estimación de los parámetros termodinámicos

15 Para las modelizaciones (d) y (f), la etapa de carga (a) y/o la etapa de descarga (b) se realizan en paralelo, es decir, simultáneamente, con las etapas (c) a (g).

En un modo de realización que comprende una etapa (b) de descarga al menos parcial durante la cual se llevan a cabo las etapas (c) a (g), se prevé previamente una etapa (a) para cargar completamente la batería, de acuerdo con la invención.

De acuerdo con una variante de este modo de realización, la etapa (a) previa es una carga parcial de la batería.

20 En otro modo de realización que comprende una etapa (a) de carga, durante la cual se ejecutan las etapas (c) a (g), se prevé previamente una etapa (b) de descarga total de la batería, de acuerdo con la invención.

De acuerdo con una variante de este modo de realización, la etapa (b) previa es una descarga parcial de la batería.

Independientemente de su creciente referenciación alfabética, las etapas (c) a (g) no son necesariamente sucesivas.

Modelo termoeléctrico [Etapas (d) y (f)]

25 El enfoque adoptado por la invención para estimar los datos termodinámicos de una batería consiste en elegir una representación termoeléctrica simple del sistema que comprende la batería.

Esta representación termoeléctrica que tiene, además, la ventaja de poder aplicarse a una gran variedad de baterías, consta de un modelo eléctrico [Etapla (d)] y de un modelo térmico [Etapla (f)].

30 • El modelo eléctrico se utiliza para estimar los parámetros eléctricos de la batería, como la resistencia interna y la fuerza electromotriz. Se basa ventajosamente en el llamado "modelo de Thévenin", que considera la batería como una resistencia en serie con un circuito RC. Como se muestra en la figura 1, este modelo consiste en una resistencia R_0 , una tensión de circuito abierto OCV y un circuito R_1C_1 en serie.

En este modelo, el comportamiento eléctrico de la batería también se describe mediante las siguientes ecuaciones:

$$\begin{cases} \dot{U}_1 &= -\frac{1}{C_1 R_1} U_1 + \frac{1}{C_1} I & (1) \\ V_{bat} &= OCV + U_1 + R_0 I & (2) \end{cases}$$

35 en donde U_1 es la tensión terminal del circuito RC, I es la corriente a través de la batería y V_{bat} es la tensión terminal de la batería.

A continuación, las ecuaciones se discretizan del mismo modo que en "V.-H. Duong, H. A. Bastawrous, K. Lim, K. W. See, P. Zhang, and S. X. Dou, "Online State of charge and model parameters estimation of the LiFePO₄ battery in electric vehicles using multiple adaptive forgetting factors recursive least-squares", JOURNAL OF POWER SOURCES,

vol. 296, pp. 215-224, Nov 20, 2015". Se obtiene:

$$V_{bat,k} = I_k b_{0,k} + I_{k-1} b_{1,k} + a_{1,k} (OCV_{k-1} - V_{bat,k-1}) + OCV_k \quad (2')$$

que se puede reescribir:

$$V_{bat,k} = \Theta_k^T \Phi_k \quad (2'')$$

5 con:

$$\begin{cases} \Theta_k^T &= [b_{0,k} \quad b_{1,k} \quad a_{1,k} \quad OCV_k] \\ \Phi_k^T &= [I_k \quad I_{k-1} \quad (OCV_{k-1} - V_{bat,k-1}) \quad] \end{cases}$$

en donde:

$$\begin{cases} b_0 &= R_0 \\ b_1 &= -R_0 + \frac{T_s}{C_1} + \frac{T_s R_0}{C_1 R_1} \\ a_1 &= \frac{T_s}{C_1 R_1} - 1 \end{cases}$$

10 T_s es el período de muestreo. Θ_k^T es el vector de parámetros, identificando este vector es posible estimar un valor para R_0 y OCV .

De acuerdo con una disposición preferida de realización de la invención, OCV se utiliza en el modelo térmico.

- El modelo térmico permite estimar los parámetros termodinámicos de la batería, como la variación de entropía, de forma precisa, continua y sin control específico de las condiciones de funcionamiento.

15 Este modelo térmico se basa en particular en el hecho de que el calor liberado o absorbido por la batería procede principalmente de 2 fenómenos:

- El efecto Joule y la variación de entropía. De hecho, como la batería tiene una resistencia interna, produce calor cuando fluye la corriente, durante la carga o la descarga.

- Además, el calor puede ser absorbido o emitido en función del signo de la variación de entropía y de la corriente que circula por la batería. También se intercambia calor entre la batería y su entorno.

20 La modelización de la etapa (f) consiste en considerar la batería como un modelo térmico en el que la batería, por un lado, está sometida a una corriente I_c de carga susceptible de ser sometida a muestreo o a una corriente I_d de descarga susceptible de ser sometida a muestreo, y, por otro lado, es un intercambiador de calor con su entorno y en el que el comportamiento térmico de la batería se describe mediante la siguiente ecuación:

$$mC_p \frac{dT_{bat}}{dt} = I(V_{bat} - OCV) + IT_{bat} \frac{\Delta S}{F} + hA(T_{bat} - T_{amb}) \quad (3)$$

25 en donde:

- m es la masa de la batería

- C_p es la capacidad calorífica de la batería
- T_{bat} es la temperatura de la batería
- t es la variable temporal
- I es la corriente que circula por la batería
- 5 • V_{bat} es la tensión en los bornes de la batería
- OCV es la tensión en circuito abierto de la batería
- ΔS es la variación de entropía de la batería
- F es la constante de Faraday
- h es el coeficiente de intercambio de calor con el exterior
- 10 • A es el área de la batería en contacto con el exterior
- T_{amb} es la temperatura del ambiente exterior

La ecuación (3) se discretiza entonces:

$$T_{bat,k} - T_{bat,k-1} = a_{0,k}[I_k(V_{bat,k} - OCV_k)] + a_{1,k}I_kT_{bat,k} + a_{2,k}(T_{bat,k} - T_{amb,k}) \quad (4)$$

que puede reescribirse:

$$T_{bat,k} - T_{bat,k-1} = \Theta_k^T \Phi_k \quad (5)$$

con:

$$\begin{cases} \Theta_k^T = [a_{0,k} & a_{1,k} & a_{2,k}] \\ \Phi_k^T = [I_k(V_{bat,k} - OCV_k) & I_kT_{bat,k} & T_{bat,k} - T_{amb,k}] \end{cases}$$

en donde:

$$\begin{cases} a_0 = \frac{T_s}{mC_p} \\ a_1 = \frac{T_s \Delta S}{mC_p F} \\ a_2 = \frac{T_s h A}{mC_p} \end{cases} \text{ soit } \begin{cases} mC_p = \frac{T_s}{a_0} \\ \Delta S = \frac{a_1 F}{a_0} \\ hA = \frac{a_2}{a_0} \end{cases}$$

T_s es el período de muestreo de la medición.

En una variante, R puede utilizarse en lugar o además de OCV en el modelo térmico.

Los dos modelos propuestos pueden escribirse como una combinación lineal de magnitudes medidas. Por lo tanto, pueden aplicarse algoritmos como el de mínimos cuadrados para estimar los coeficientes de esta combinación lineal y, por lo tanto, los parámetros.

Este procedimiento permite, por lo tanto, estimar un gran número de parámetros para la batería considerada, y puede utilizarse para estimar la fuerza electromotriz, la variación de entropía y, por lo tanto, la variación de entalpía. Además de estos parámetros, esta metodología también puede utilizarse para estimar, entre otras cosas, la resistencia interna, la capacidad calorífica de la batería, el estado de carga y el estado de salud de la batería.

Etapa (a₀) opcional pero preferida: estimación previa de los parámetros mC_p y hA

En un modo de realización preferido de la invención, los productos mC_p y hA se consideran constantes con respecto al estado de carga y al estado de salud de la batería.

5 Por lo tanto, es ventajoso estimar estos dos parámetros de una vez por todas y utilizar estos valores en el modelo eléctrico según la invención, para una batería dada.

Esta estimación previa consiste esencialmente en:

- relajar la batería durante un período de tiempo (que varía según las baterías) comprendido entre 10 min y 60 min para que el parámetro OCV de la ecuación (0) del modelo eléctrico tenga un valor preciso dado;

10 - aplicar una señal eléctrica de entrada S_e periódica cuyo período se elija de manera que la media del calor generado por ΔS durante un período sea del orden de 0, siendo S_e preferiblemente una señal de onda cuadrada con un período comprendido entre 10 y 30 segundos, idealmente del orden de 20 segundos, teniendo esta señal de onda cuadrada más preferiblemente aún una media de cero;

- estimar los productos mC_p y hA , preferiblemente mediante un algoritmo de mínimos cuadrados recursivos, utilizando la ecuación (3) que se convierte en la ecuación (3') siguiente:

$$mC_p \frac{dT_{bat}}{dt} = I(V_{bat} - OCV) + hA(T_{bat} - T_{amb}) \quad (3')$$

15

y midiendo las variables reales correspondientes a los parámetros V_{bat} , I , T_{bat} , T_{amb} ,

- integrar esta estimación de los productos mC_p y hA en el modelo térmico para las etapas (f) y (g).

El período de relajación de la tensión de la batería puede ser de unos diez minutos, con lo que se obtiene un valor de OCV preciso.

20 A continuación, se utiliza preferiblemente un algoritmo de mínimos cuadrados recursivos (algoritmo RLS) para estimar estos dos parámetros.

Etapa (a) carga de la batería con una señal S_c de corriente de carga

25 Para llevar a cabo la etapa (a) de carga, se aplica repetidamente una corriente de carga S_c , cuyo intervalo de frecuencia está comprendido entre 0 y 1 Hz, preferiblemente una señal correspondiente a una Secuencia Binaria PseudoAleatoria -SBPA-, elegida de forma que la "tasa C" (C: capacidad de la batería) de la batería esté comprendida entre 0,01. C y 3.C, preferiblemente entre 0.1.C y 2.5.C, y aún más preferiblemente entre 0.2.C y 2.C.

Esto puede corresponder, por ejemplo, para una batería de litio dada, a una corriente de carga S_c cuya intensidad está comprendida, por ejemplo, entre 0 y 1A.

De acuerdo con un modo ventajoso de la invención, la corriente de carga S_c se muestrea cada segundo.

30 Etapa (b) descarga de la batería con una señal S_d de corriente de descarga

Para llevar a cabo la etapa (b) de descarga, se aplica repetidamente una corriente de descarga S_d , cuyo intervalo de frecuencia está comprendido entre 0 y 1 Hz, preferiblemente una señal correspondiente a una Secuencia Binaria Pseudoaleatoria -SBPA-, elegida de modo que la "tasa C" (C: capacidad de la batería) de la batería esté comprendida entre 0.01.C y 3.C, preferiblemente entre 0.1.C y 2.5.C, y aún más preferiblemente entre 0.2.C y 2.C.

35 Esto puede corresponder, por ejemplo, para una batería de litio dada, a una corriente de descarga S_d cuya intensidad está comprendida, por ejemplo, entre 0 y -1 A.

De acuerdo con un modo ventajoso de la invención, la corriente de descarga S_d se muestrea cada segundo.

Etapa c) medición de las variables reales

40 Las variables reales medidas en la etapa (c) corresponden ventajosamente a los parámetros V_{Bat} , I , T_{bat} , T_{amb} de los modelos eléctrico y térmico.

Etapa (d) modelización eléctrica / Etapa (f) modelización térmica

Véase más arriba.

Etapas (e) estimación de los parámetros eléctricos / Etapa (g) estimación de los parámetros termodinámicos

De acuerdo con una característica destacable de la invención, la etapa (e) se lleva a cabo mediante un algoritmo de mínimos cuadrados recursivos y la estimación según la etapa (g) se lleva a cabo mediante un algoritmo de mínimos cuadrados recursivos.

- 5 Para la estimación de los parámetros eléctricos en la etapa (e), la batería se carga y descarga de acuerdo con las etapas (a) y (b).

Los parámetros del modelo eléctrico que se tienen en cuenta preferiblemente son R_0 y OCV. R_0 es un parámetro utilizado para la estimación del envejecimiento de la batería. OCV es útil para el modelo térmico, para estimar ΔS .

- 10 El algoritmo RLS se aplica a los datos para estimar los parámetros del modelo. Los parámetros se actualizan cada 0,2 segundos.

Para estimar ΔS , el algoritmo RLS se aplica preferiblemente a los datos vinculados al modelo térmico.

- 15 Como se muestra en la Figura 2, dos algoritmos RLS trabajan simultáneamente. El primero, como se ha mencionado con anterioridad, estimará OCV a partir de la corriente y la tensión. Esta estimación será utilizada por un segundo algoritmo RLS basado en el modelo térmico y utilizando la temperatura para estimar ΔS . Hay que tener en cuenta que, como la dinámica eléctrica es mucho más rápida que la térmica, la frecuencia utilizada para actualizar los parámetros eléctricos es mayor que para los parámetros térmicos.

También se puede obtener una estimación de la entalpía ΔH a partir de OCV y ΔS de la siguiente manera:

$$\Delta H = -F \cdot OCV - T_{bat} \Delta S \quad (6)$$

- 20 El parámetro eléctrico OCV y los parámetros termodinámicos (ΔS y ΔH) se estiman así en tiempo real mediante un algoritmo recursivo.

En otro de sus aspectos, la invención se refiere a un procedimiento para determinar el estado de carga y/o el estado de salud de una batería a partir de ΔS y/o ΔH .

- 25 • Para estimar el SOC: Se ha demostrado que, para un valor dado de SOC, corresponde un único par de valores (ΔS y ΔH). Si estos se estiman, entonces el SOC también puede estimarse, de ahí la importancia de la estimación en tiempo real. Una implementación sencilla consiste en estimar el SOC considerándolo como una combinación lineal de ΔS y ΔH . El SOC puede escribirse $SOC(\%) = \alpha \Delta S + \beta \Delta H + \gamma$ con α , β y γ parámetros por determinar para una batería dada. Para determinarlos, se miden las magnitudes termodinámicas ΔS y ΔH para una batería dada del 0 al 100 %. A continuación, se determina la relación entre ΔS , ΔH y SOC de forma que $SOC(\%) = \alpha \Delta S + \beta \Delta H + \gamma$, α , β y γ se determinen preferiblemente por el procedimiento de los mínimos cuadrados. Para un ejemplo de dicho procedimiento, puede hacerse referencia a la solicitud de patente US2016146895A1.

- 30 • Para la estimación del SOH, es posible estimar un indicador de SOH basado en la energía de una batería a partir de sus perfiles termodinámicos utilizando herramientas de "machine learning".

- 35 Por ejemplo, las celdas electroquímicas de iones litio de tipo 18650 (65 mm de altura y 18 mm de diámetro) se someten a envejecimiento por ciclos (cargas y descargas sucesivas). Las células se envejecieron a una velocidad de 1,5 C y a 55 °C. En diferentes etapas del envejecimiento, se midieron un indicador de SOH basado en la energía de la batería y varios parámetros termodinámicos. Estos últimos se midieron mediante el procedimiento estándar ETM. A continuación, fue posible establecer un vínculo entre una de las variables termodinámicas, ΔS en este caso, y el indicador SOH basado en la energía utilizando herramientas de "machine learning". Un ejemplo de algoritmo de "machine learning" utilizado para vincularlas es la regresión lineal múltiple. En este caso, el indicador SOH se estima como una combinación lineal de ΔS en determinados valores de SOC u OCV.

- 40 De acuerdo con un modo de realización, la ejecución de la etapa (e) permite estimar, a una frecuencia F_e comprendida entre 0 y 10 Hz, preferiblemente del orden de 1 Hz, R_0 y OCV en función del estado de carga de la batería.

De acuerdo con un modo de realización y en el que la realización de la etapa (g) permite estimar, a una frecuencia F_g comprendida entre 0 y 1 Hz, preferiblemente del orden de 0,2 Hz, ΔS en función del estado de carga de la batería.

- 45 Fase II de medición

Esta fase II de medición in situ, durante la utilización de la batería en una aplicación determinada, por ejemplo, la alimentación de un vehículo eléctrico, tiene lugar después de la fase I de modelización teórica.

Por lo general, el procedimiento se interrumpe durante cierto tiempo entre la fase I y la fase II.

Fase III de almacenamiento

Esta fase III opcional de almacenamiento de los datos medidos/calculados durante la fase II se realiza preferiblemente en forma simultánea a esta fase II.

5 De acuerdo con una variante, estos datos pueden (tele)transmitirse por cualquier medio adecuado a un centro de análisis y tratamiento.

Los datos recogidos in situ pueden utilizarse para mejorar la modelización.

Dispositivo de aplicación

10 i. Cargador/descargador: se trata de un elemento capaz de cargar y descargar la batería de forma programable. En un ejemplo, este cargador/descargador es un módulo de evaluación FRDM-BC3770-EVM de la empresa NXP. La corriente máxima de carga es de 2 A y la corriente máxima de descarga es de 1 A. El cargador está equipado con un microcontrolador que controla el perfil de corriente. Además, el microcontrolador dispone de convertidores analógico-digitales de 16 bits, que permiten realizar mediciones de alta resolución.

ii. Sensores de variables reales.

15 T_{bat} : el sensor utilizado para medir la temperatura de la batería es ventajosamente un termistor que permite medir la temperatura con alta resolución. Por ejemplo, podría ser un termistor de 10 k Ω conectado al módulo de evaluación BC3770. Este termistor tiene un convertidor analógico-digital de 16 bits y ofrece una resolución de temperatura de 0,01 °C con un ruido aceptable.

El módulo de evaluación también mide V_{bat} , así como la corriente de las baterías. Se trata de funciones nativas del módulo. T_{amb} se mide utilizando un termistor conectado a los convertidores analógico-digitales del microcontrolador.

20 iii. Registrador de datos

iv. Generador de señales de corriente de carga

v. Unidad central de control y cálculo

Estos 3 elementos iii. iv. y v. pueden reunirse en un nano-ordenador monoplaca con un procesador ARM, como la raspberry pi 3.

25 Ejemplo

El siguiente ejemplo ilustra una forma de realización preferida del procedimiento según la invención en una batería de iones litio.

Batería: batería cilíndrica de iones litio 18650 (diámetro: 18 mm, altura: 65 mm), de capacidad nominal de 3070 mAh.

El dispositivo según la invención utilizado en este ejemplo es el descrito con anterioridad.

30 La figura 3 muestra el banco de pruebas que comprende este dispositivo y la batería.

Este banco de pruebas está colocado en una cámara ambiental para poder controlar la temperatura del aire alrededor de la batería y evitar perturbaciones innecesarias.

35 El termistor se pone en contacto con la batería utilizando un fluido que favorece el contacto térmico, en este ejemplo, grasa de silicona comercializada por la sociedad VELLEMAN. También se aísla térmicamente del entorno exterior mediante caucho sintético.

Por lo tanto, se considera que la temperatura medida es la temperatura superficial de la batería.

Etapas (a_0) estimación previa de los parámetros mC_p y hA

En nuestro modelo termoeléctrico, los dos parámetros mC_p y hA se consideran constantes con respecto al estado de carga y al estado de salud de la batería.

40 Estos dos parámetros se determinan de una vez por todas y se utilizan en los modelos eléctrico y térmico de una batería determinada.

Para estimar estos parámetros, se aplica una señal de onda cuadrada y media cero de ± 1 A con un período de 20 segundos. Esto elimina la influencia del calor generado por la variación de entropía, ya que a lo largo de un período el calor medio generado por ΔS es igual a cero.

$$mC_p \frac{dT_{bat}}{dt} = I(V_{bat} - OCV) + hA(T_{bat} - T_{amb}) \quad (3')$$

La señal de onda cuadrada se aplica tras un período de relajación de la tensión de la batería de unos diez minutos. De este modo, se obtiene un valor OCV preciso. Esto deja solo dos parámetros desconocidos en la ecuación (3'): mC_p y hA .

- 5 A continuación, se utiliza el banco de pruebas descrito con anterioridad y el algoritmo RLS para estimar estos dos parámetros.

El gráfico superior de la figura 4 muestra la respuesta de la temperatura de la batería. El gráfico inferior muestra la respuesta de la tensión. Estas señales y el algoritmo RLS se pueden utilizar para estimar los parámetros deseados.

- 10 Las figuras 5 y 6 muestran la convergencia de estos dos parámetros. Se obtienen los siguientes valores: $mC_p = 110 \text{ JK}^{-1}$ · $hA = 0,09 \text{ WK}^{-1}$

Esta estimación se incorpora al modelo térmico. A continuación, se pueden estimar los demás parámetros.

Etapas (a) de carga y (b) de descarga

- 15 Se aplica una secuencia binaria pseudoaleatoria (SBPA) a la corriente de entrada de la batería para cargarla. Por ejemplo, se genera una señal SBPA entre 0A y 1A, como se muestra en la figura 7, y se repite. La batería alcanza una tasa C de 0,3.C. Se utiliza el mismo procedimiento para la descarga, y la señal Sd se sitúa entre 0A y -1A.

Etapas (e) de estimación periódica del modelo eléctrico

Se aplica una corriente como la descrita en el apartado anterior a la entrada de nuestro sistema de baterías. Se comienza descargando la batería, que inicialmente está cargada por completo. La respuesta de la tensión puede verse en la figura 8.

- 20 Los parámetros de interés en el modelo eléctrico gobernado por la ecuación 1 son R_0 y OCV. R_0 es un parámetro útil y se utiliza a menudo para estimar el envejecimiento de la batería. OCV es útil para el modelo térmico, ya que nos permitirá estimar mejor ΔS .

- 25 A continuación, se aplica el algoritmo RLS a los datos para estimar los parámetros del modelo. Los parámetros se actualizan cada 0,2 segundos. La figura 9 muestra la estimación de R_0 en función del estado de carga. El estado de carga se define mediante el procedimiento de recuento Coulomb. Se trata de seguir la corriente integrándola durante el uso de las baterías. Esta integración proporciona una indicación directa de la cantidad de carga eléctrica inyectada o extraída de la batería, lo que permite cuantificar con precisión el estado de carga de la batería. La figura 10 muestra también la estimación del OCV.

Etapas (g) de estimación periódica del modelo térmico

- 30 Como se muestra en la figura 2, el algoritmo RLS para la estimación periódica del modelo eléctrico funciona al mismo tiempo que el algoritmo RLS para la estimación periódica del modelo térmico. El primero, como ya se ha mencionado, estimará OCV a partir de la corriente y la tensión. Esta estimación es utilizada por un segundo algoritmo RLS basado en el modelo térmico y que utiliza la temperatura para estimar ΔS . Cabe señalar que, dado que la dinámica eléctrica es mucho más rápida que la dinámica térmica, la frecuencia utilizada para actualizar los parámetros eléctricos es mayor que para los parámetros térmicos. Así se obtiene la estimación de ΔS en la figura 11 en función del estado de carga de la batería. Un dato importante que hay que añadir es el tiempo que se tarda en obtener el perfil completo. Dado que la corriente media es de 0,5 A, se necesitaron 6 horas.

También puede obtenerse una estimación de la entalpía ΔH (véase la figura 12), ya que puede calcularse a partir de OCV y ΔS de la siguiente manera: $\Delta H = -F \cdot OCV - T_{bat} \Delta S$

- 40 Así pues, los datos termodinámicos (OCV, ΔS y ΔH) acaban de estimarse en tiempo real mediante un algoritmo recursivo. Ahora es necesario comparar estos perfiles estimados con los perfiles medidos por el procedimiento estándar, ETM ("electro-chemical thermodynamic measurement").

Ejemplo de comparación con el procedimiento ETM

Banco de pruebas

- 45 Para realizar la comparación con el procedimiento estándar, se construye un banco de pruebas para llevar a cabo la medición. En la figura 13, se muestra un diagrama de este banco. Se compone principalmente de 9 elementos:

1. Una batería idéntica a la utilizada en el ejemplo según la invención.

2. Un cargador de batería idéntico al utilizado en el ejemplo según la invención.

3. Un termistor de 10 kΩ para medir la temperatura de la batería.

4. Una caja metálica que contiene la batería.

5. Un elemento Peltier en contacto con la carcasa para modificar la temperatura de la misma.

5 6. Un radiador para disipar el calor.

7. Un ventilador para enfriar el radiador.

8. Un controlador Peltier para controlar la temperatura de la batería.

9. Un Raspberry Pi 3 para controlar el cargador y el controlador Peltier (es decir, para controlar la temperatura de la batería). También se utiliza para registrar los datos de corriente, temperatura y tensión de la batería.

10 Medición de datos termodinámicos

Para medir ΔS , se utiliza la siguiente fórmula:

$$\Delta S = F \left(\frac{\partial OCV}{\partial T_{bat}} \right)_x$$

- ΔS es la variación de entropía

- F es la constante de Faraday

15 • OCV es la tensión en circuito abierto

- T_{bat} es la temperatura de la batería

- x es el estado de carga

20 En la práctica, para medir ΔS , se coloca la batería en un estado de carga determinado, se desconecta la corriente y se esperan varias horas para que la tensión se relaje y tienda hacia OCV. A continuación, variamos la temperatura de la batería, lo que tendrá como efecto la variación de la tensión (esta variación es muy pequeña, por lo que la medida debe realizarse a alta resolución). Si no hay cambio de fase (cambio de la estructura cristalina en el interior del ánodo o del cátodo), existe una relación lineal entre T_{bat} y OCV. Solo queda determinar el coeficiente que une a ambos y multiplicarlo por la constante de Faraday para obtener ΔS . Para obtener un perfil completo, la medición debe repetirse en diferentes estados de carga.

25 OCV se obtiene directamente midiendo la tensión después de la relajación y ΔH se obtiene utilizando la ecuación: $\Delta H = -F \cdot OCV - T_{bat} \Delta S$.

Comparación

30 Ahora se comparan los perfiles obtenidos con el procedimiento estándar y el procedimiento en línea. En las figuras 14, 15 y 16, se comparan estos dos procedimientos. Se puede observar que existe un sesgo entre la OCV medida en línea según la invención y la medida después de la relajación según el ejemplo comparativo. Este sesgo se refleja entonces en la estimación de ΔH y ΔS .

Otro aspecto importante de la comparación es el tiempo de medición para obtener un perfil completo. Con el procedimiento ETM en el ejemplo comparativo, se requieren 5 días. Con el procedimiento según la invención: 6 horas. Esto supone un ahorro de más de un orden de magnitud.

35 Repetibilidad

Una característica importante a determinar es la repetibilidad del procedimiento según la invención. Para la misma batería, los perfiles termodinámicos de descarga se estimaron varias veces (7 veces). A continuación, se trazaron los perfiles medios y sus intervalos de confianza del 95 %. Esto puede verse en las figuras 17, 18 y 19.

40 Más que una compatibilidad perfecta con el perfil medido con el procedimiento estándar, lo importante es garantizar que la medición del perfil en línea según la invención sea repetible. En efecto, este perfil puede entonces utilizarse para estimar el estado de salud de la batería, y es su variación en el tiempo lo que es importante en este sentido. Del mismo modo, para estimar el estado de carga, lo importante es su repetibilidad.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para medir, in situ, en línea y en tiempo real, los datos termodinámicos, en particular la variación de entropía ΔS , de al menos una batería, que consiste en:

(Fase I) Realización de una modelización preliminar de la batería cuyo estado de carga (SOC: "State Of Charge") está comprendido entre el 0 y el 100 % mediante la ejecución de las siguientes etapas:

(a) cargar al menos parcialmente la batería con una señal S_c de corriente de carga;

(b) y/o descargar al menos parcialmente la batería con una señal S_d de corriente de descarga;

(c) medir variables reales útiles en las etapas siguientes;

(d) modelizar el comportamiento eléctrico de la batería durante la carga (a) con una señal S_c de corriente de carga y/o la descarga (b) con una señal S_d de corriente de descarga, a fin de estimar los parámetros eléctricos de la batería;

(e) estimar periódicamente los parámetros eléctricos de la batería con una frecuencia F_e ;

(f) modelizar el comportamiento térmico de la batería durante la carga (a) con una señal S_c de corriente de carga y/o la descarga (b) con una señal S_d de corriente de descarga, con el fin de estimar in situ, en línea y en tiempo real, al menos uno de los parámetros del modelo térmico, a saber, ΔS ;

(g) estimar periódicamente, a una frecuencia F_g , al menos uno de los parámetros del modelo térmico, en particular ΔS , utilizando al menos uno de los parámetros eléctricos estimados en la etapa (e);

(Fase II) Medir los datos termodinámicos, en particular ΔS , de la batería en uso en una aplicación y en cualquier estado de carga, implementando los modelos eléctrico [etapa (d)] y térmico [etapa (f)] de la fase I, la estimación de los parámetros eléctricos [etapa (e)] y la estimación de al menos uno de los parámetros del modelo térmico, en particular ΔS [etapa (g)];

(Fase III) Almacenar opcionalmente los datos medidos/calculados durante la fase II y/o la fase I,

en donde el procedimiento se caracteriza porque

→ la modelización de la etapa (d) consiste en considerar que la batería es un circuito eléctrico o modelo eléctrico que comprende una resistencia R_0 , una tensión de circuito abierto OCV, y un circuito R_1C_1 en serie;

el comportamiento eléctrico de la batería se describe, en este modelo, mediante las siguientes ecuaciones:

$$\begin{cases} \dot{U}_1 &= -\frac{1}{C_1 R_1} U_1 + \frac{1}{C_1} I & (1) \\ V_{bat} &= OCV + U_1 + R_0 I & (2) \end{cases}$$

en donde U_1 es la tensión a través del circuito RC, I es la corriente a través de la batería y V_{bat} es la tensión en los bornes de la batería.

La ecuación (2) se discretiza como sigue:

$$V_{bat,k} = I_k b_{0,k} + I_{k-1} b_{1,k} + a_{1,k}(OCV_{k-1} - V_{bat,k-1}) + OCV_k \quad (2')$$

y se reescribe como:

$$V_{bat,k} = \Theta_k^T \Phi_k \quad (2'')$$

con:

$$\begin{cases} \Theta_k^T &= [b_{0,k} \quad b_{1,k} \quad a_{1,k} \quad OCV_k] \\ \Phi_k^T &= [I_k \quad I_{1,k-1} \quad (OCV_{k-1} - V_{bat,k-1}) \quad] \end{cases}$$

en donde:

$$\begin{cases} b_0 &= R_0 \\ b_1 &= -R_0 + \frac{T_s}{C_1} + \frac{T_s R_0}{C_1 R_1} \\ a_1 &= \frac{T_s}{C_1 R_1} - 1 \end{cases}$$

T_s es el período de muestreo de la señal Se ;

5 Θ_k^T es el vector de parámetros;

→ La modelización de la etapa f) consiste en considerar la batería como un modelo térmico en el que la batería, por una parte, está sometida a una corriente de carga Sc susceptible de ser sometida a muestreo o a una corriente de descarga Sd susceptible de ser sometida a muestreo y, por otra parte, es un intercambiador de calor con su entorno y en el que el comportamiento térmico de la batería se describe mediante la siguiente ecuación:

$$10 \quad mC_p \frac{dT_{bat}}{dt} = I(V_{bat} - OCV) + IT_{bat} \frac{\Delta S}{F} + hA(T_{bat} - T_{amb}) \quad (3)$$

en donde:

- m es la masa de la batería
- C_p es la capacidad calorífica de la batería
- T_{bat} es la temperatura de la batería
- 15 • t es la variable temporal
- I es la corriente que circula por la batería
- V_{bat} es la tensión en bornes de la batería
- OCV es la tensión en circuito abierto de la batería
- ΔS es la variación de entropía de la batería
- 20 • F es la constante de Faraday
- h es el coeficiente de intercambio de calor con el exterior
- A es el área de la batería en contacto con el exterior
- T_{amb} es la temperatura del ambiente exterior

en donde la ecuación (3) se discretiza como sigue:

$$25 \quad T_{bat,k} - T_{bat,k-1} = a_{0,k}[I_k(V_{bat,k} - OCV_k)] + a_{1,k}I_kT_{bat,k} + a_{2,k}(T_{bat,k} - T_{amb,k}) \quad (4)$$

y se reescribe como:

$$T_{bat,k} - T_{bat,k-1} = \Theta_k^T \Phi_k \quad (5)$$

con:

$$\begin{cases} \Theta_k^T &= [a_{0,k} \quad a_{1,k} \quad a_{2,k}] \\ \Phi_k &= [I_k(V_{bat,k} - OCV_k) \quad I_k T_{bat,k} \quad T_{bat,k} - T_{amb,k}] \end{cases}$$

en donde:

$$\begin{cases} a_0 &= \frac{T_s}{mC_p} \\ a_1 &= \frac{T_s \Delta S}{mC_p F} \\ a_2 &= \frac{T_s hA}{mC_p} \end{cases} \text{ soit } \begin{cases} mC_p &= \frac{T_s}{a_0} \\ \Delta S &= \frac{a_1 F}{a_0} \\ hA &= \frac{a_2}{a_0} \end{cases}$$

5

T_s es el período de muestreo de la medición.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los productos mC_p y hA son constantes y porque se estiman en una etapa (a_0) previa a la etapa (a) que consiste esencialmente en:

- 10 - aplicar una relajación de la batería para que el parámetro OCV de ecuación (2') del modelo eléctrico tenga un valor dado preciso;
- aplicar una señal eléctrica de entrada S_e periódica, cuyo período se elige de manera que la media del calor generado por ΔS durante un período sea del orden de 0, siendo S_e preferiblemente una señal de onda cuadrada con un período de entre 10 y 30 segundos, idealmente del orden de 20 segundos, siendo esta señal de onda cuadrada más preferiblemente aún de media cero;
- 15 - estimar los productos mC_p y hA , preferiblemente mediante un algoritmo de mínimos cuadrados recursivos, utilizando la ecuación (3) que se convierte en la ecuación (3') siguiente:

$$mC_p \frac{dT_{bat}}{dt} = I(V_{bat} - OCV) + hA(T_{bat} - T_{amb}) \quad (3')$$

y midiendo las variables reales correspondientes a los parámetros V_{Bat} , I , T_{bat} , T_{amb} ,

- integrar esta estimación de los productos mC_p y hA en el modelo térmico para las etapas (f) y (g).

- 20 3. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las variables reales medidas en la etapa (c) corresponden a los parámetros V_{Bat} , I , T_{bat} , T_{amb} de los modelos eléctrico y térmico.

4. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la estimación según la etapa (e) se realiza mediante un algoritmo de mínimos cuadrados recursivos y porque la estimación según la etapa (g) se realiza mediante un algoritmo de mínimos cuadrados recursivos.

- 25 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, opcionalmente de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado porque**, para implementar la etapa de carga (a), se aplica repetidamente una corriente de carga S_c , cuyo intervalo de frecuencia está comprendido entre 0 y 1 Hz, preferiblemente una señal correspondiente a una Secuencia Binaria Pseudoaleatoria -SBPA-, eligiéndose dicha señal de forma que la "tasa C"

de la batería esté comprendida entre 0,01.C y 3.C, preferiblemente entre 0,1.C y 2,5.C, y aún más preferiblemente entre 0,2.C y 2.C.

5 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, opcionalmente de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado porque**, para llevar a cabo la etapa de descarga b), se aplica repetidamente una corriente de descarga S_d , que es la corriente de entrada S_e , cuyo intervalo de frecuencia está comprendido entre 0 y 1 Hz, preferiblemente una señal correspondiente a una Secuencia Binaria Pseudoaleatoria -SBPA-, eligiéndose dicha señal de forma que la "tasa C" de la batería esté comprendida entre 0,01.C y 3.C, preferiblemente entre 0,1.C y 2,5.C, y aún más preferiblemente entre 0,2.C y 2.C.

10 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, opcionalmente de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizado porque** la variación de entalpía ΔH se estima a partir de OCV y ΔS mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta H = -F \cdot OCV - T_{bat} \Delta S \quad (6)$$

8. Procedimiento para determinar el estado de carga y/o el estado de salud de una batería a partir de ΔS y/o ΔH medido por el procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores.

15 9. Dispositivo configurado para implementar el procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 2 a 8, **caracterizado porque** comprende:

i. al menos un cargador/descargador programable;

ii. al menos un sensor de al menos una de las variables reales que corresponden a los siguientes parámetros: V_{Bat} , I , T_{bat} , T_{amb} ;

20 iii. al menos un registrador de datos;

iv. al menos un generador de señales de corriente de carga;

v. al menos una unidad central de control e informática capaz de controlar el o los elementos (i), (ii), (iii), (iv), para recoger y procesar los datos estimados en las etapas (a₀), (e) y (g), preferiblemente mediante la aplicación de algoritmos de mínimos cuadrados recursivos.

25

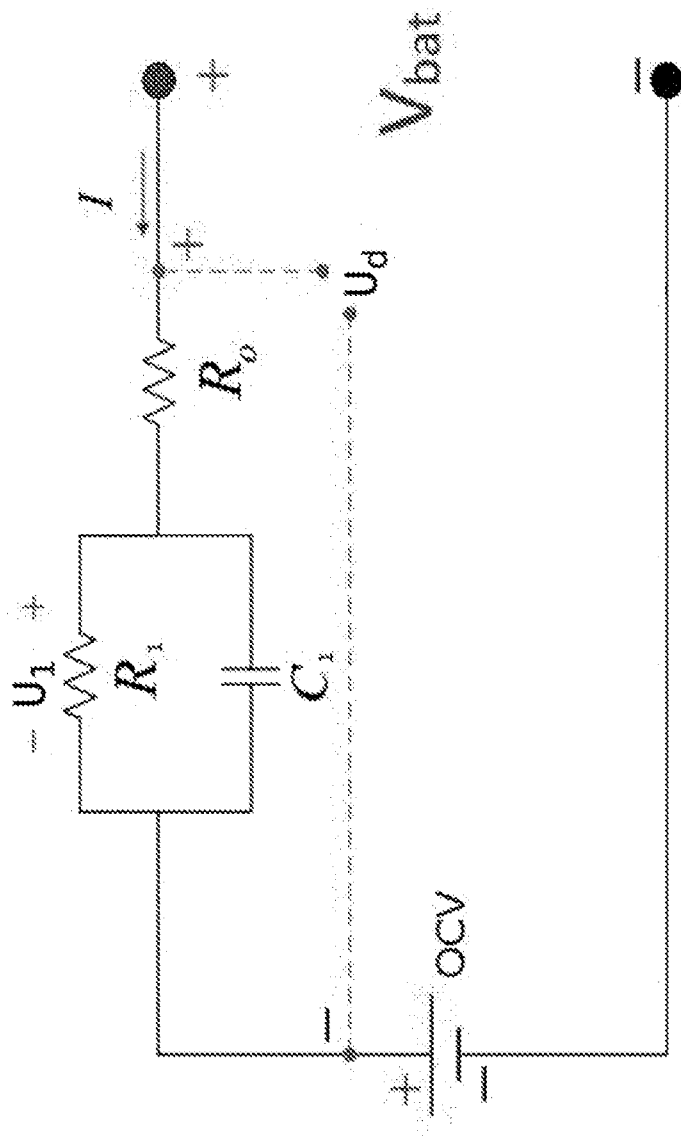


FIG.1

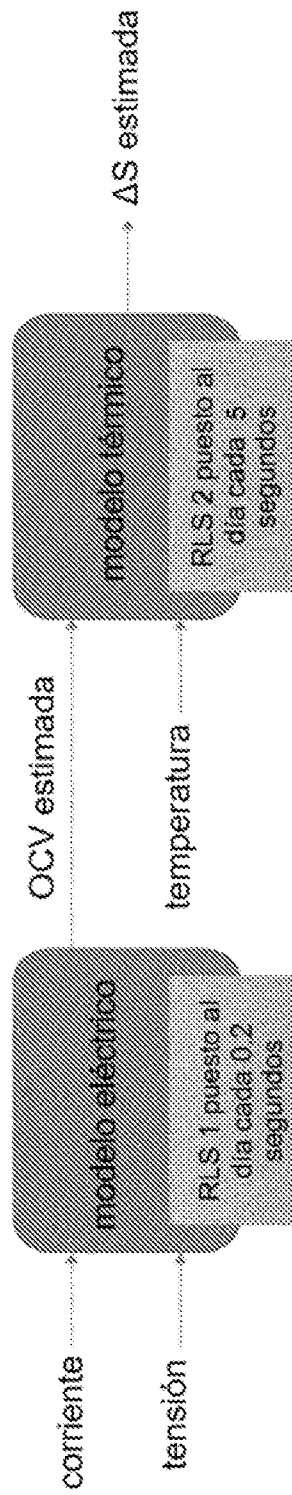


FIG.2

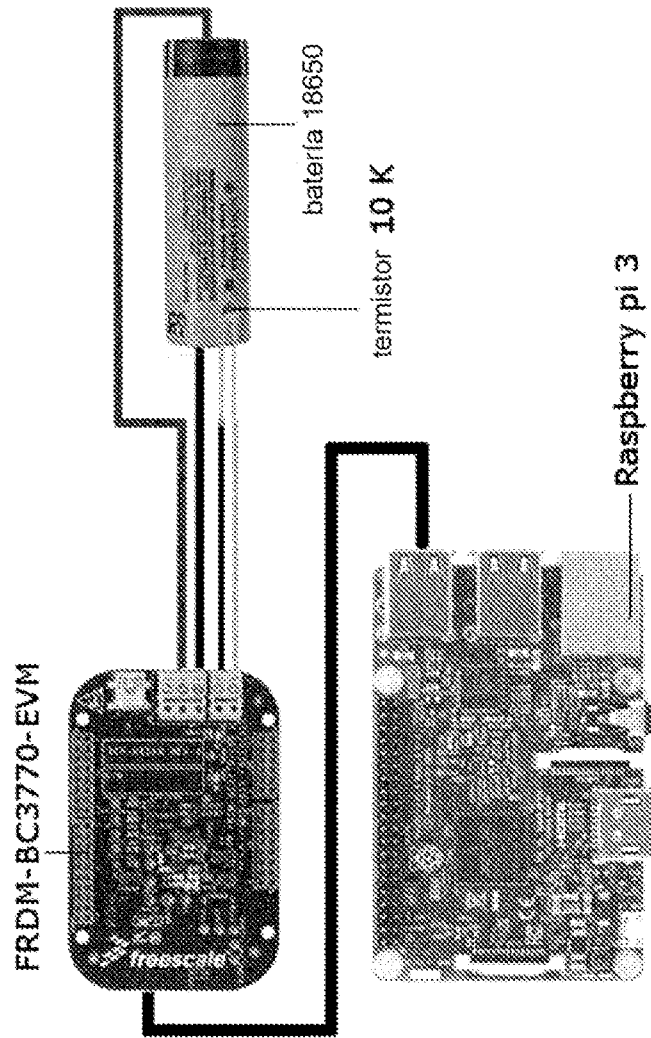


FIG.3

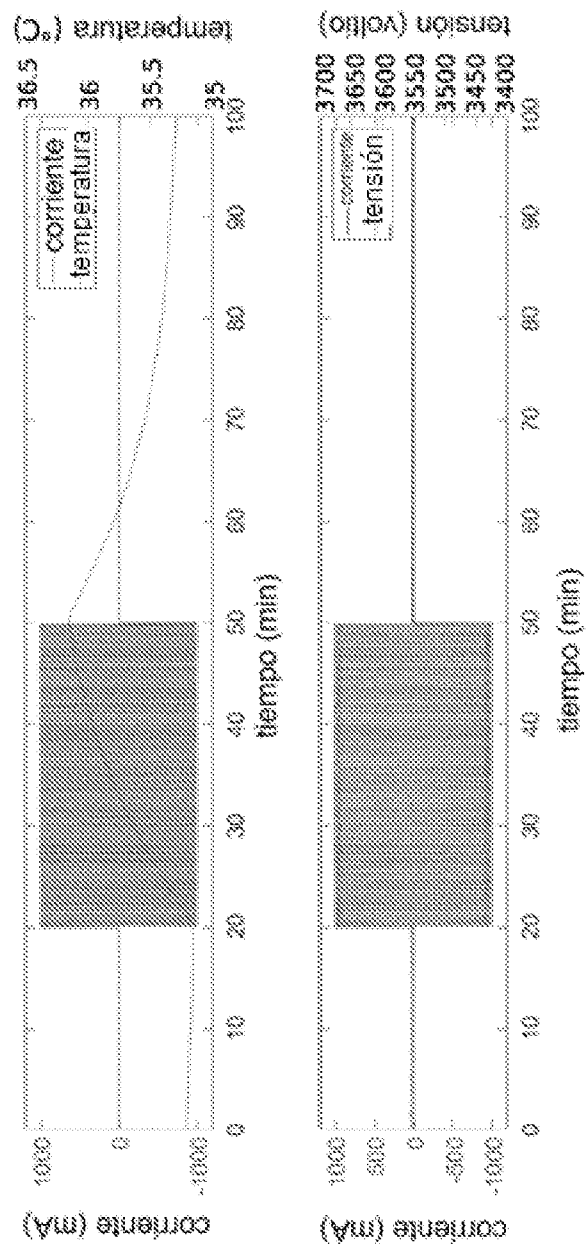


FIG.4

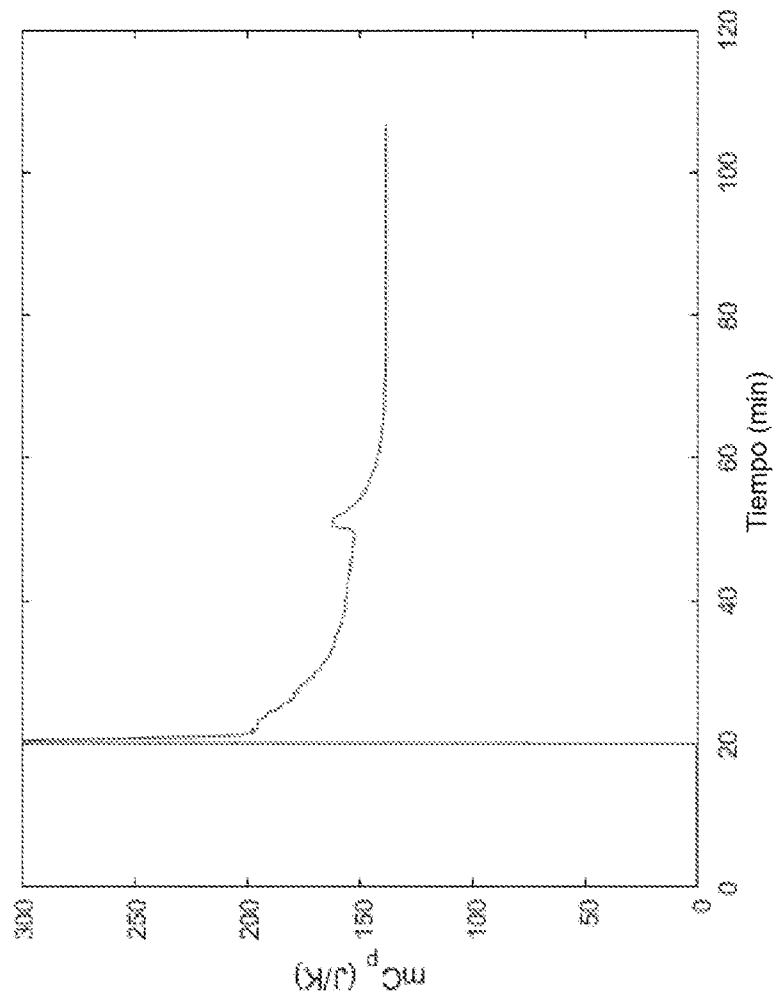


FIG.5

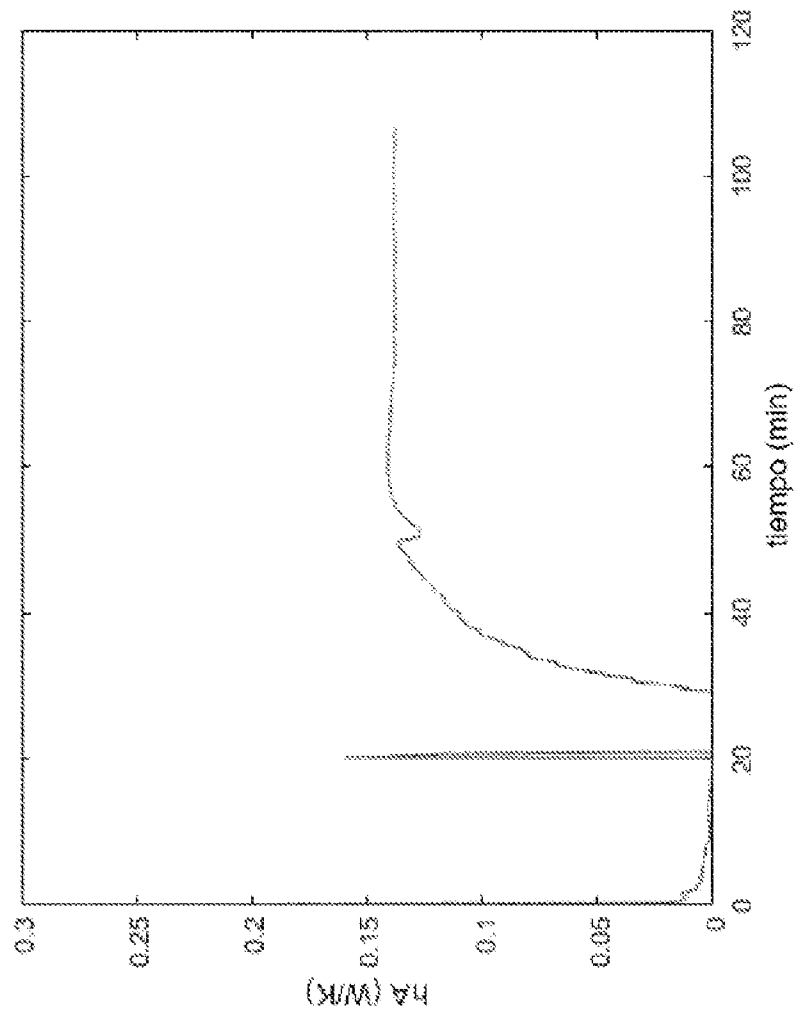


FIG.6

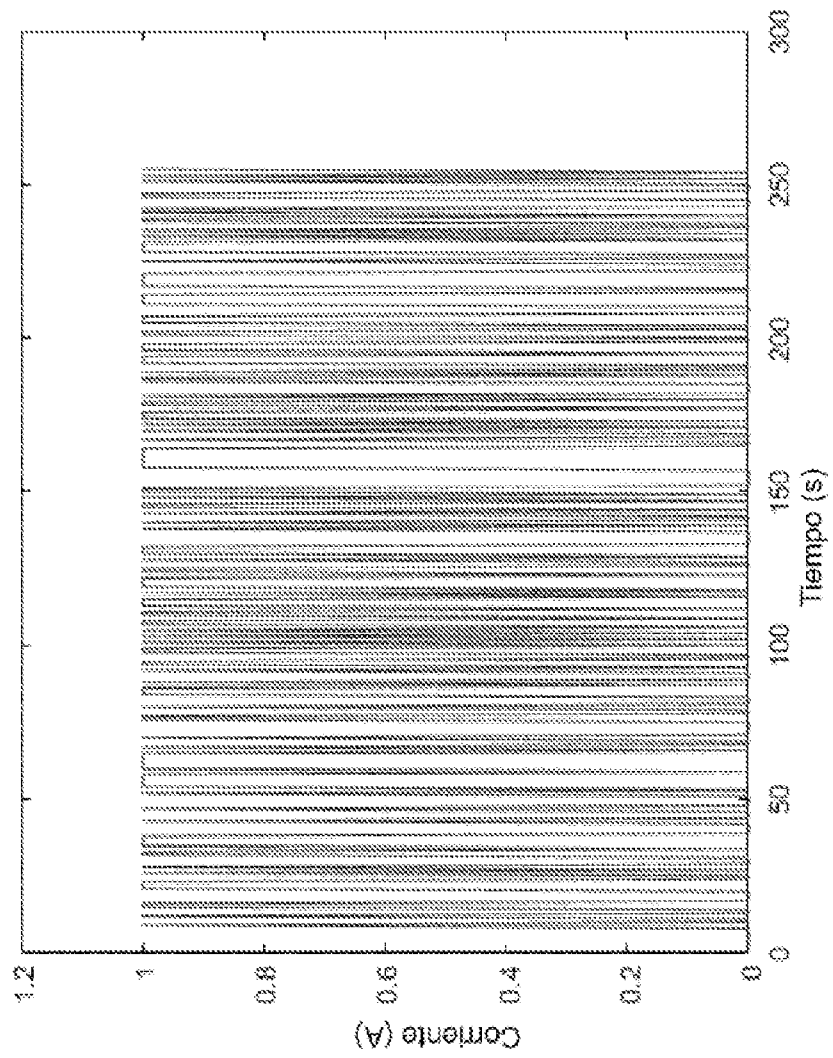


FIG.7

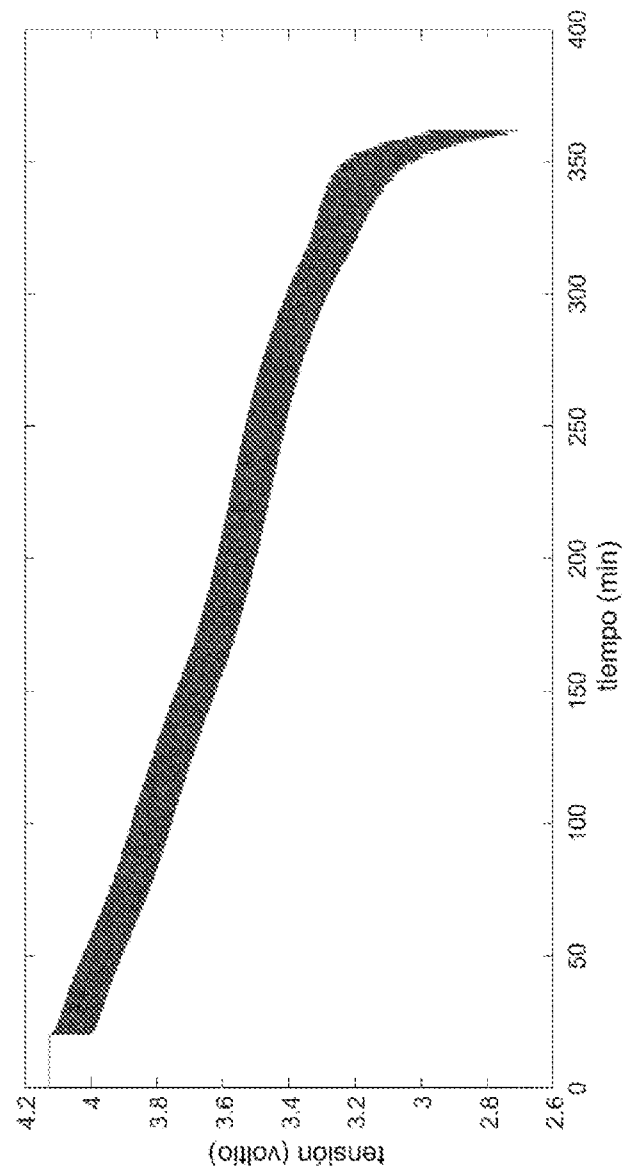
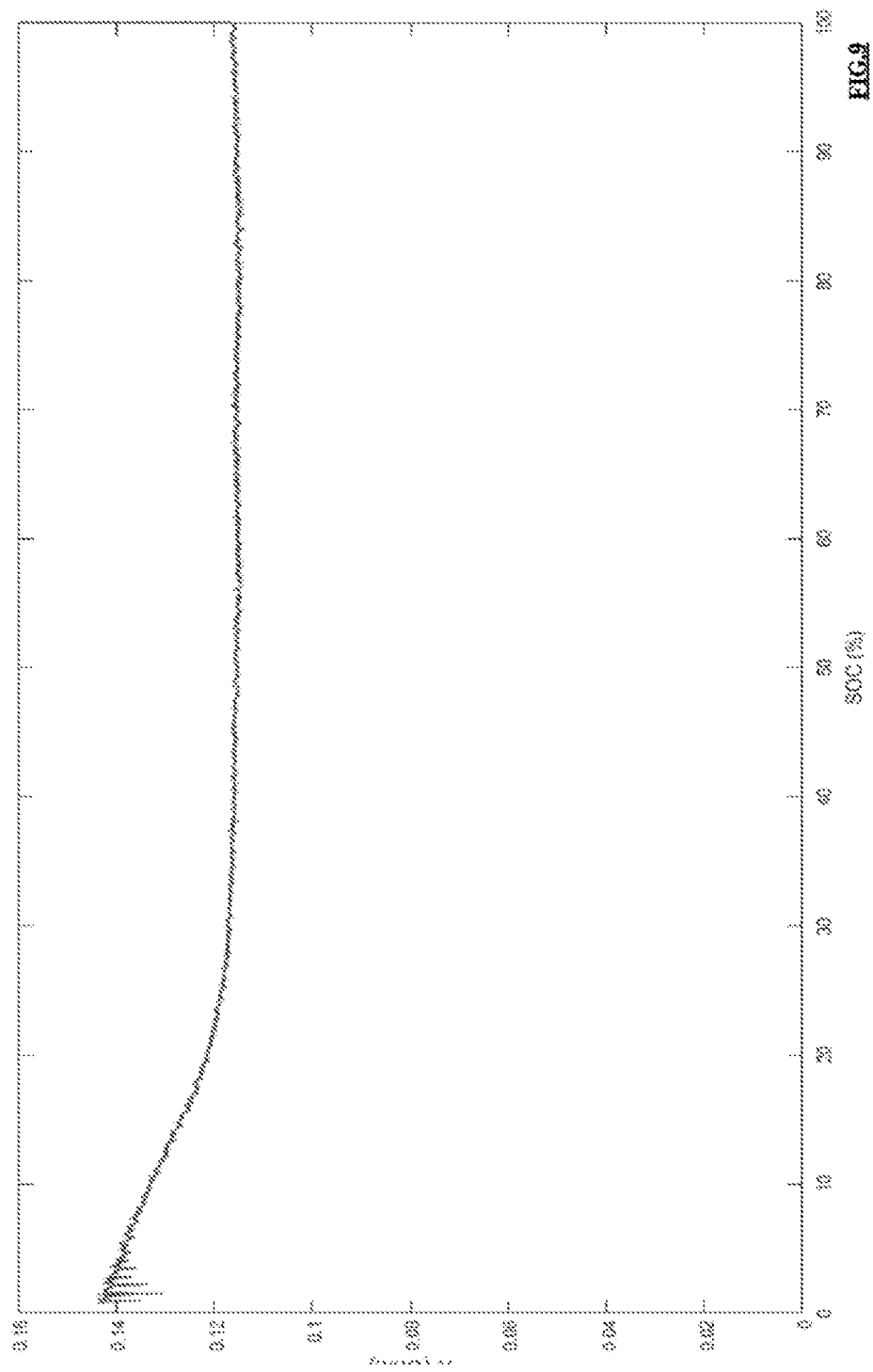


FIG. 8



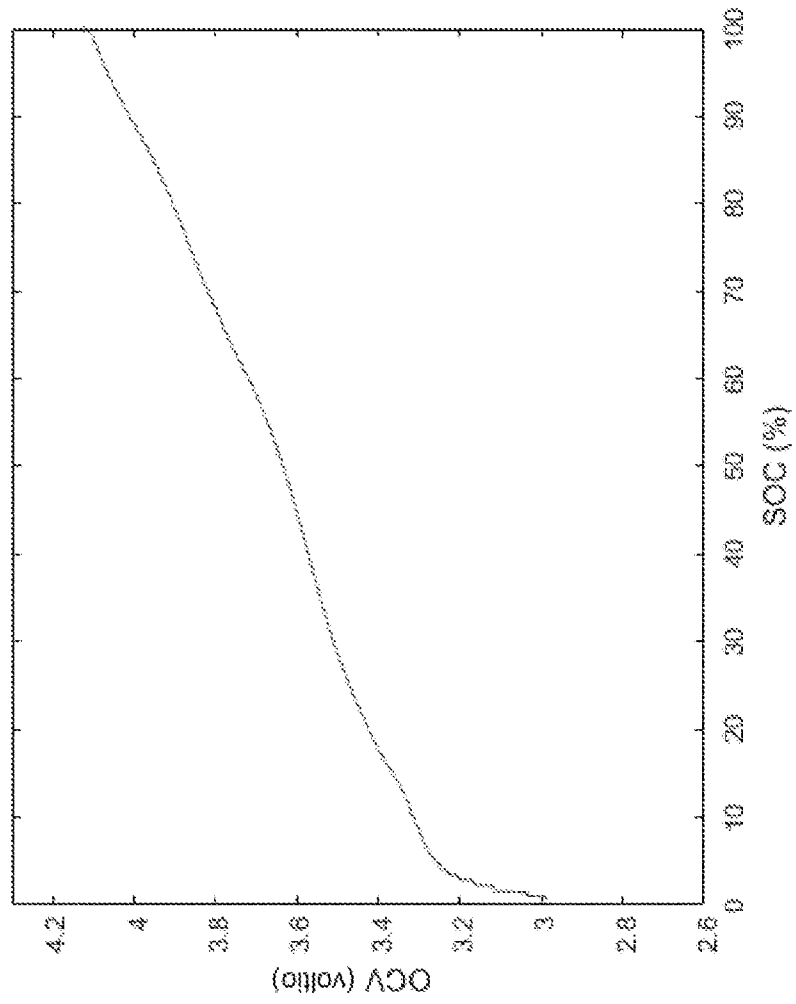
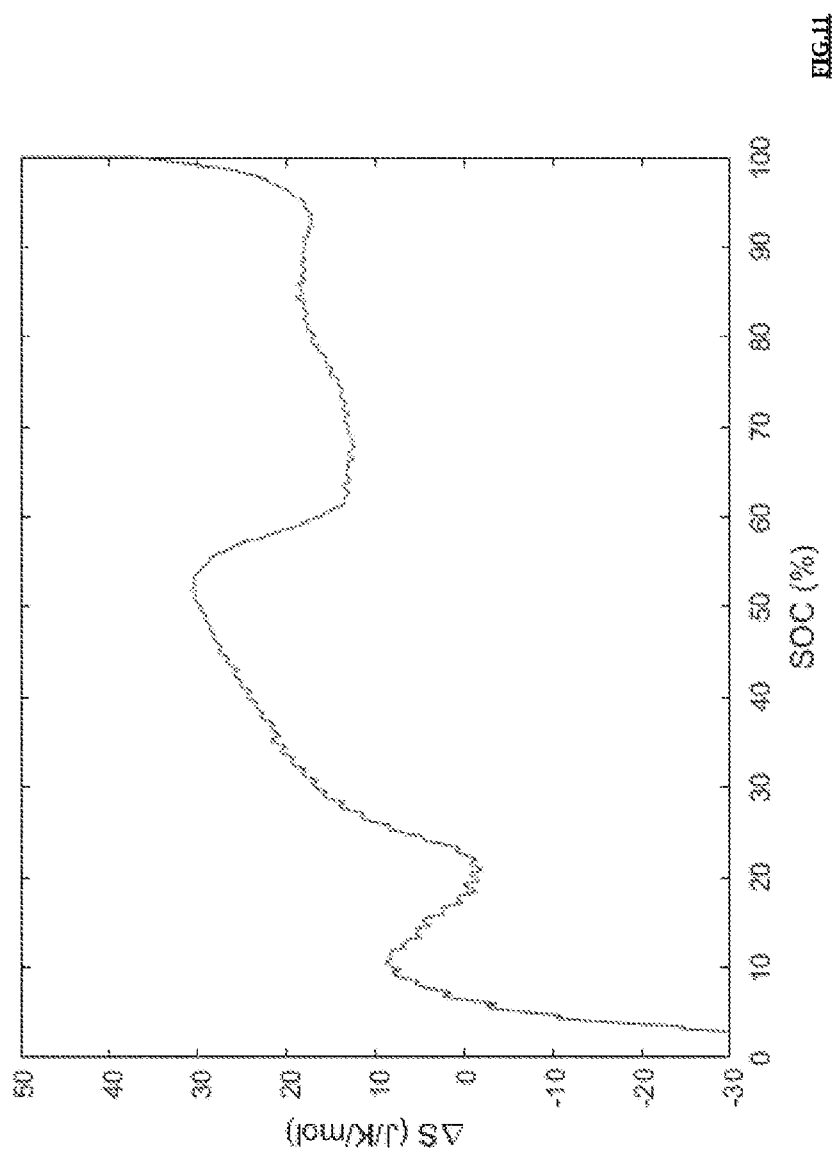


FIG. 10



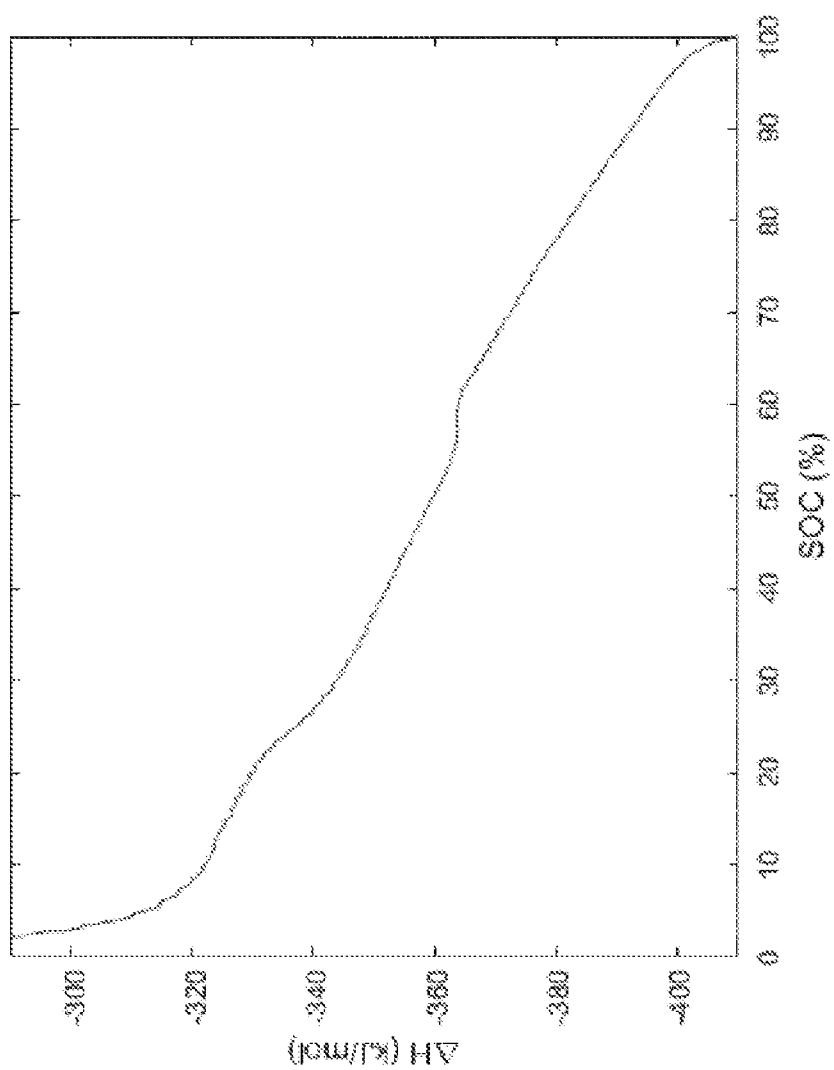


FIG.12

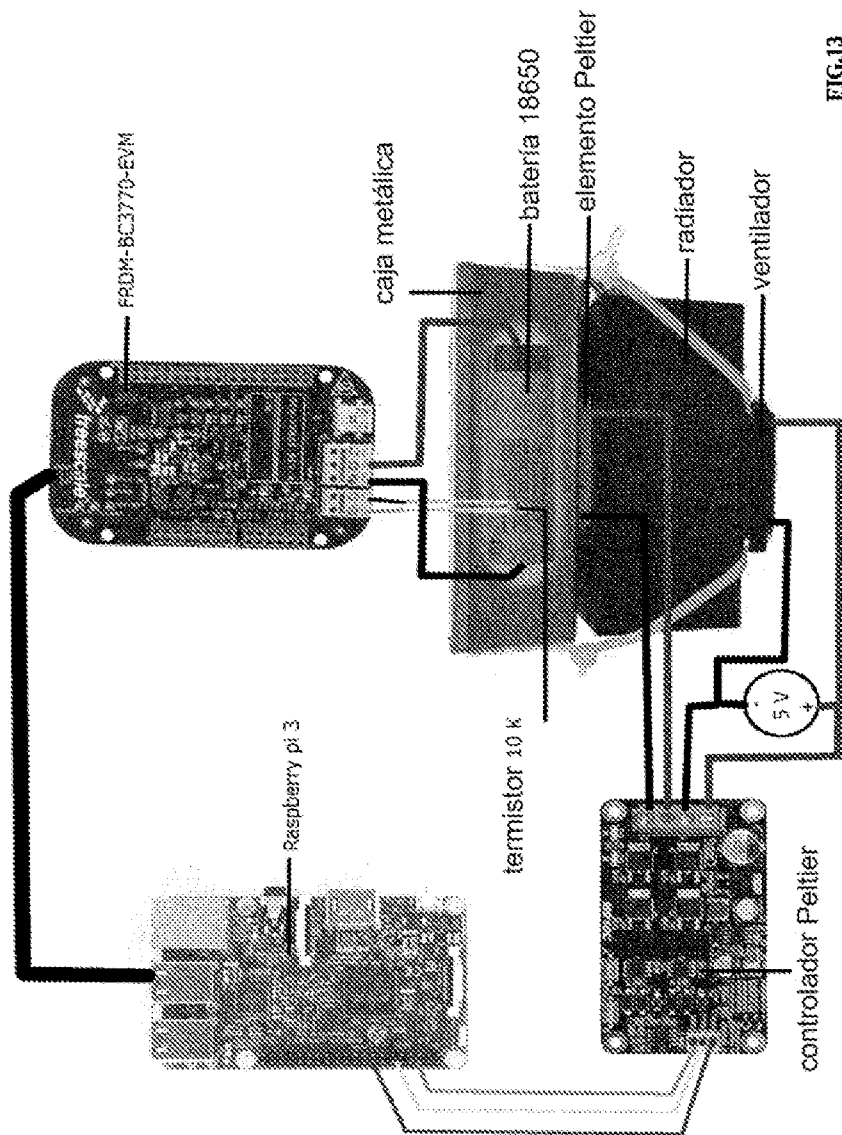
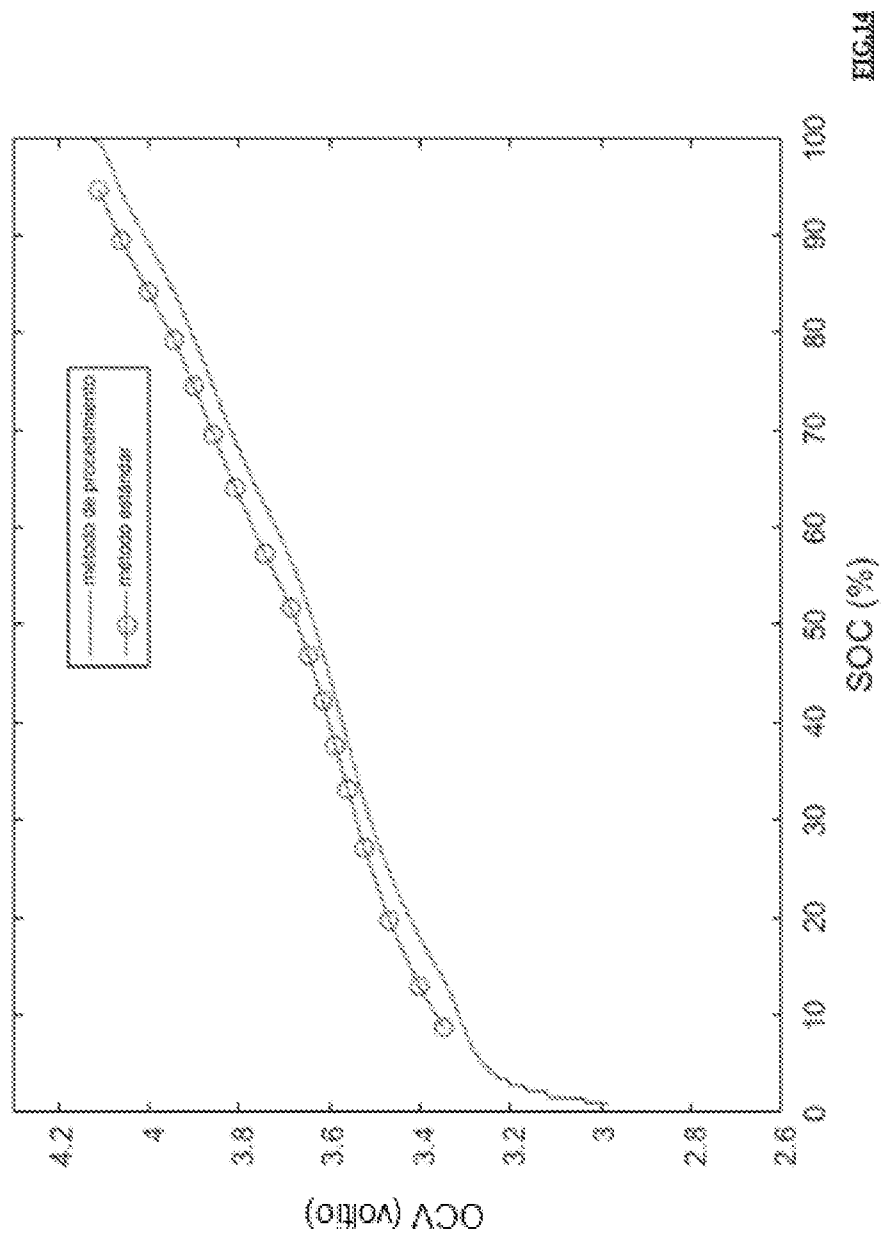
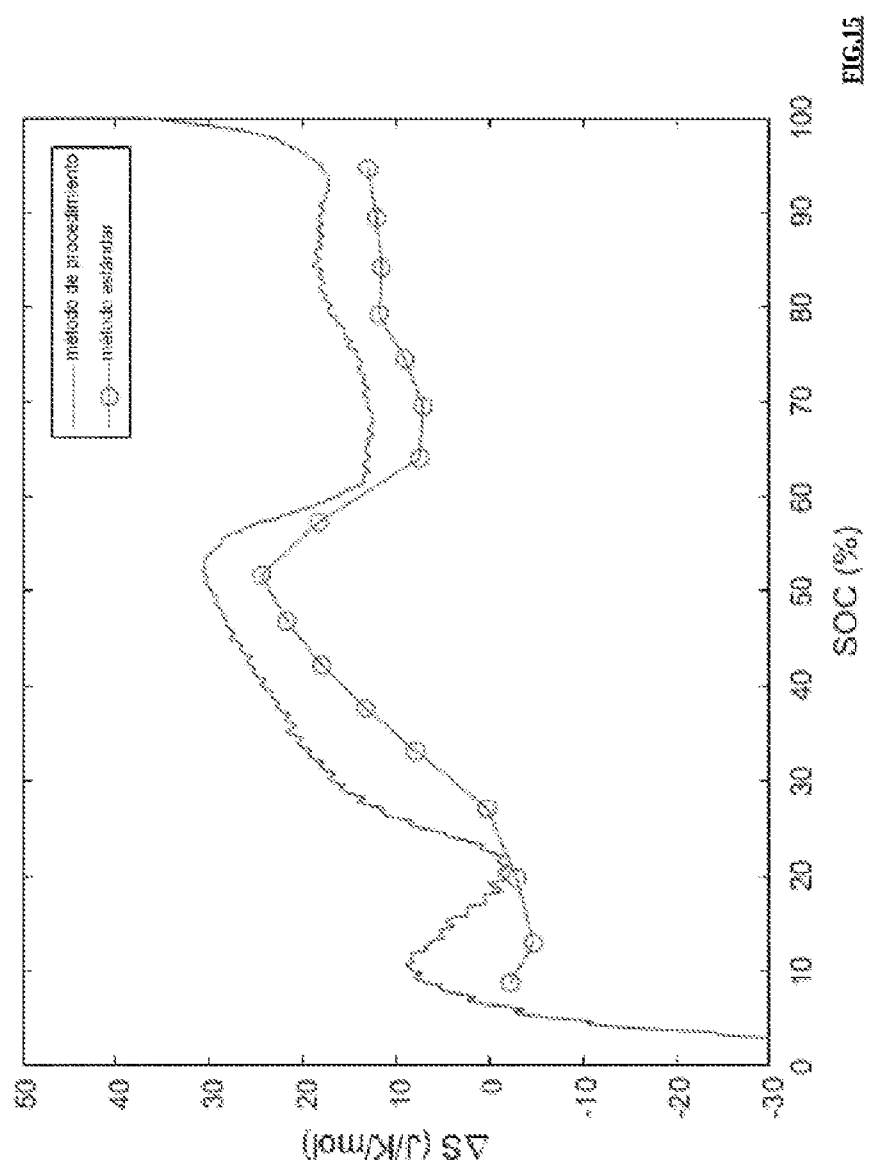


FIG.13





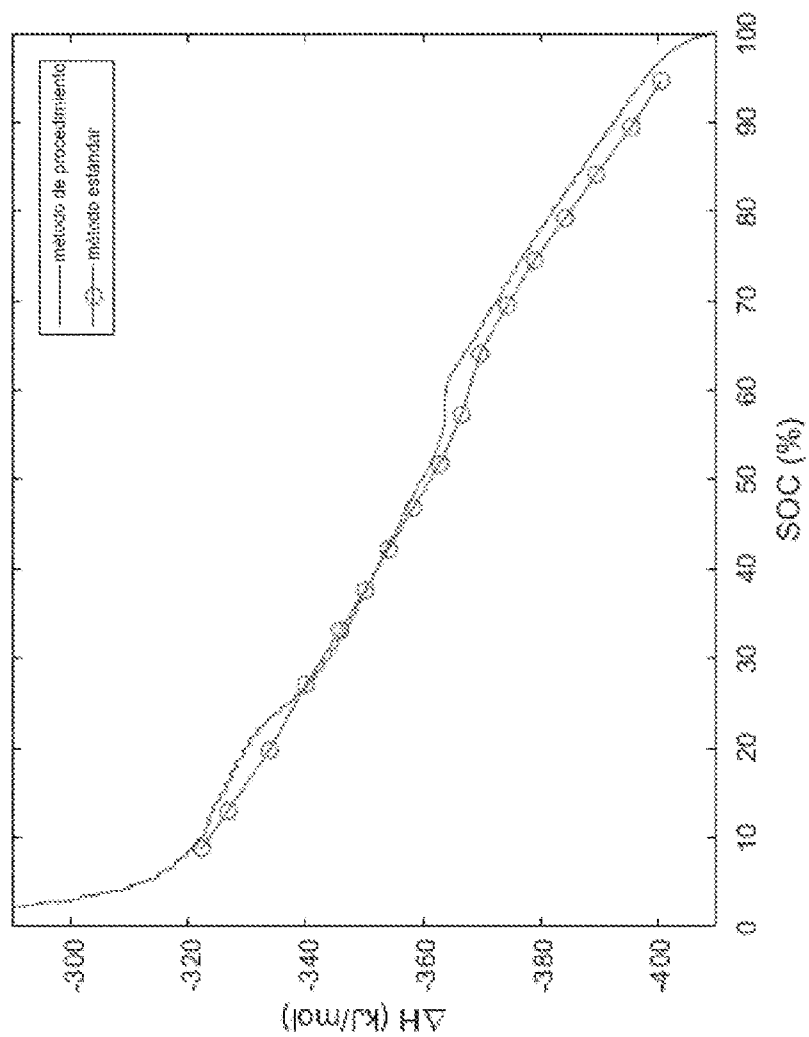


FIG.16

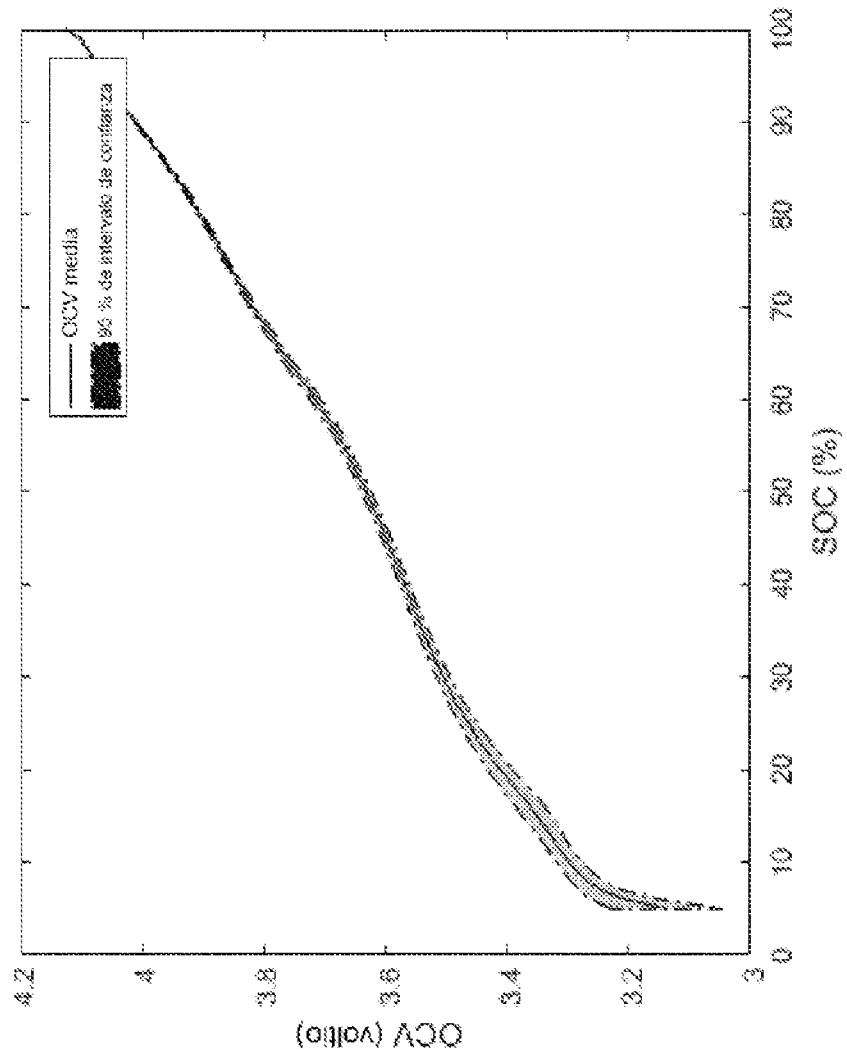
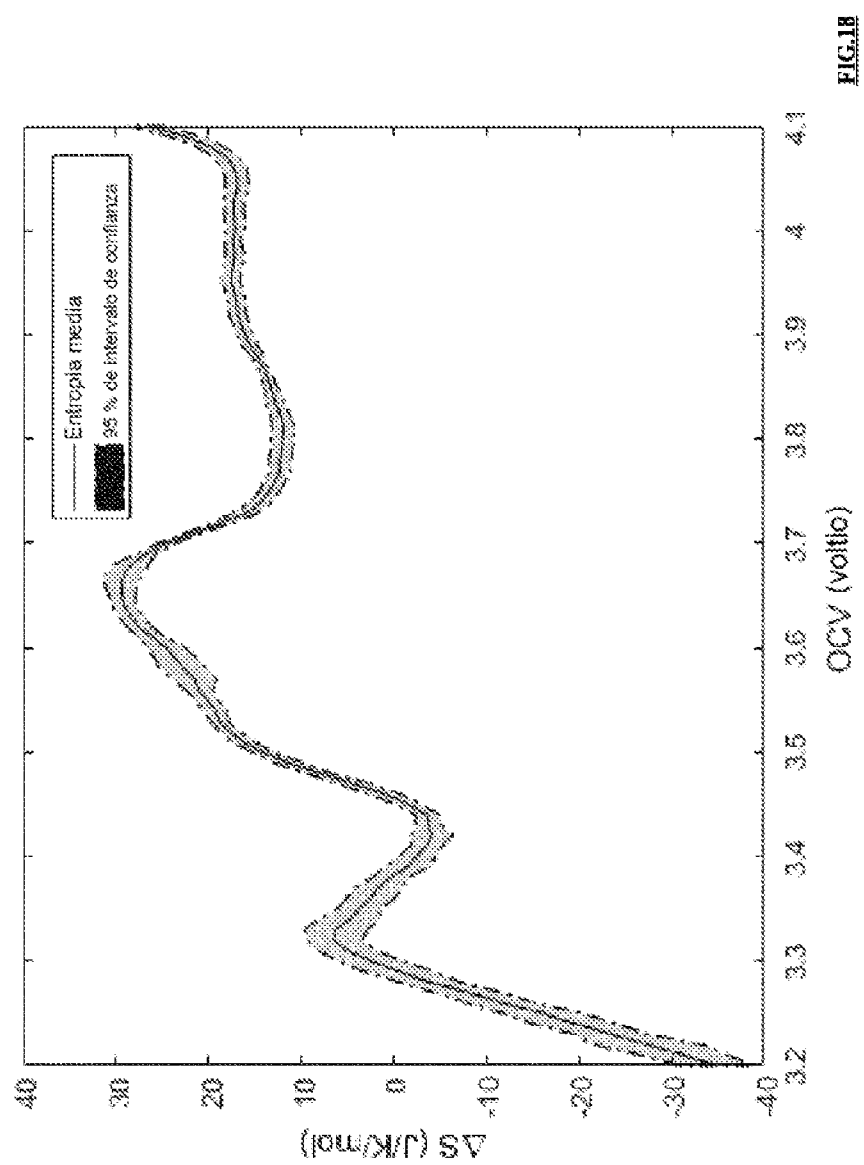


FIG.12



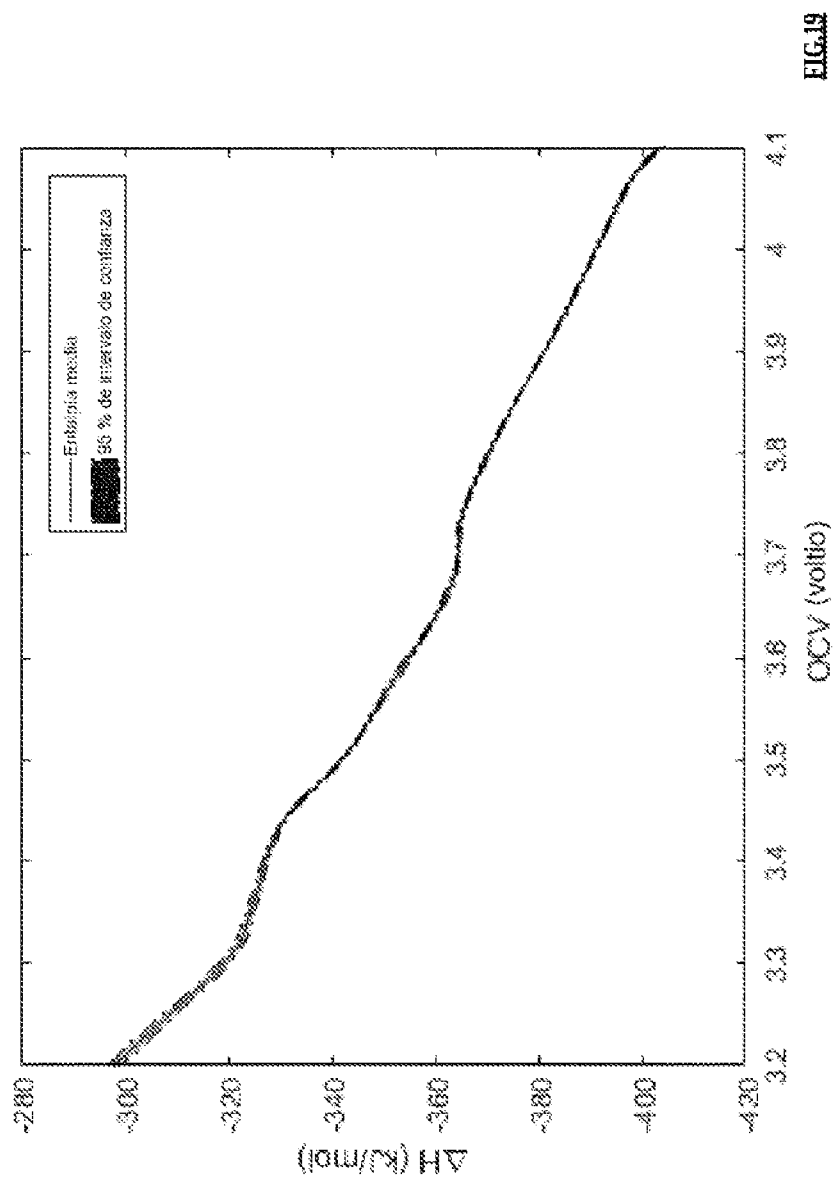


FIG.19