



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 341 456**

51 Int. Cl.:
G01R 31/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05000566 .9**

96 Fecha de presentación : **13.01.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1562049**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.08.2005**

54 Título: **Procedimiento para la determinación de características para estados eléctricos de una batería de almacenamiento y dispositivo de supervisión para ello.**

30 Prioridad: **04.02.2004 DE 10 2004 005 478**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.06.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.06.2010

73 Titular/es: **VB Autobatterie GmbH & Co. KGaA
Am Leineufer 51
30419 Hannover, DE**

72 Inventor/es: **Koch, Ingo**

74 Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

ES 2 341 456 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).

ES 2 341 456 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la determinación de características para estados eléctricos de una batería de almacenamiento y dispositivo de supervisión para ello.

5

La invención se refiere a un procedimiento para la determinación de la capacidad residual que todavía se puede extraer de una batería de almacenamiento.

10

La invención se refiere además a un dispositivo de supervisión para una batería de almacenamiento electroquímica con una unidad de medición para la medición de la tensión en bornes de la batería, de la corriente en bornes de la batería, y de la temperatura de la batería, y con una unidad de evaluación.

15

20

Existe una necesidad de determinar de modo actual o de prever el estado de una batería de almacenamiento electroquímica, como por ejemplo el estado de carga o la capacidad de carga de gran amperaje. Por ejemplo, para la capacidad de una batería de arranque de arrancar un automóvil con un motor de combustión son determinantes el estado de carga y el estado de envejecimiento, o bien la caída de capacidad que se consigne de la batería, ya que se limita la intensidad de corriente que se puede extraer de la batería de arranque o bien su entrega de potencia. Especialmente importante es la determinación del estado de la carga o bien la capacidad de arranque de la batería de arranque en los casos en los que, por ejemplo, existe un funcionamiento intermitente del motor, ya que entonces en los tiempos de reposo del motor se sigue operando la red de a bordo del vehículo con sus consumidores, si bien el generador no genera ninguna corriente. La supervisión del estado de carga y de la capacidad de arranque de la batería de arranque ha de garantizar en estos casos que el contenido de energía de la batería de almacenamiento sea suficiente en todo momento para arrancar el motor.

25

30

Para la medición del estado de carga y la determinación del comportamiento de carga de las baterías de almacenamiento se conocen los más diferentes procedimientos. De este modo se usan, por ejemplo, aparatos de medición integrados (contadores de Ah), teniendo en cuenta la corriente de carga, dado el caso, valorándose con un factor de carga fijo. Puesto que la capacidad útil de una batería de almacenamiento de este tipo depende fuertemente de la magnitud de la corriente de descarga y de la temperatura, con estos procedimientos no se puede conseguir ninguna información satisfactoria sobre la capacidad útil que todavía se puede extraer de la batería.

35

Del documento DE 22 42 510 C1 se conoce, por ejemplo, el hecho de evaluar en un procedimiento para la medición del estado de carga la corriente de carga con un factor que depende de la temperatura y el factor que depende del estado de la propia batería.

40

En el documento DE 40 07 883 A1 se describe un procedimiento en el que se determina la capacidad de arranque de una batería de almacenamiento por medio de la medición de la tensión en bornes de la batería y de la temperatura de la batería en comparación con un haz de curvas de estado de carga que son válidas para el tipo de batería que se quiere comprobar.

45

50

El documento DE 195 43 874 A1 es un procedimiento de cálculo para extraer la característica de descarga y para la medición de la capacidad residual de una batería de almacenamiento, en la que se miden igualmente la corriente, la tensión y la temperatura, aproximándose la característica de descarga por medio de una función matemática con una superficie curvada.

En el documento DE 39 01 680 C1 se describe un procedimiento para la evaluación de la capacidad de arranque en frío de una batería de arranque, en la que la batería de arranque se carga temporalmente con una resistencia. La tensión que cae en la resistencia se mide, y a partir de ello se constata, en comparación con los valores empíricos, si la capacidad de arranque en frío de la batería de arranque sigue siendo suficiente. Para la carga de la batería de arranque sirve en este caso el proceso de arranque.

55

Adicionalmente, del documento DE 43 39 568 A1 se puede extraer un procedimiento para la determinación del estado de carga de una batería de arranque de un automóvil en el que se miden la corriente de la batería y la tensión en circuito abierto, y a partir de éstas se concluye el estado de carga. En este caso también se considera adicionalmente la temperatura de la batería. Las corrientes de carga medidas durante diferentes espacios temporales se comparan entre ellas, y a partir de ellas se determina una capacidad residual.

60

En el documento DE 198 47 648 A1 se describe un procedimiento para aprender una relación entre la tensión en circuito abierto y el estado de carga de una batería de almacenamiento con la finalidad de la estimación de la capacidad de almacenamiento. A partir de la relación de la diferencia de tensión en circuito abierto respecto a la cantidad de corriente convertida durante la fase de carga se determina una medida para la capacidad electrolítica del electrolito en la batería de almacenamiento. En este caso se aprovecha el hecho de que la tensión en circuito abierto sube aproximadamente de un modo lineal con el estado de carga en los intervalos elevados relevantes en la práctica del estado de carga.

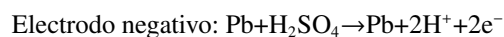
65

El problema en la determinación del estado de una batería de almacenamiento electroquímica con el procedimiento ya conocido es que, en particular en el caso del funcionamiento de descarga y de carga de baterías de almacenamiento

ES 2 341 456 T3

recargables, pero también en el caso de un almacenamiento sin carga, se produce un desgaste, no teniéndose en cuenta todos los factores de desgaste relevantes.

En el caso de un acumulador de plomo, el electrolito está formado por ácido sulfúrico disuelto, es decir una solución de H_2SO_4 en agua. Típicamente, en un estado completamente cargado se trata de una solución con una molaridad aproximada de 4 a 5. En la reacción de descarga se, de modo correspondiente la ecuación de reacción



se consume en el electrolito H_2SO_4 en ambos electrodos, y adicionalmente se conforma H_2O de un electrodo positivo. Gracias a ello se reduce en la descarga la concentración y la densidad específica del electrolito, mientras que en la reacción de carga que se ejecuta de modo inverso vuelve a aumentar.

En caso de que en la reacción de carga el ácido sulfúrico conformado tenga la posibilidad de una convección en el campo gravitacional de la tierra, entonces ha de disminuir la inclinación en impurezas hacia el suelo del vaso de la celda de las celdas del acumulador de plomo. Gracias a ello existe en la región inferior del vaso de la celda correspondiente un electrolito con una concentración mayor que en la región superior del vaso de la celda. Este estado se designa en el caso del acumulador de plomo como revestimiento ácido.

Puesto que tanto la reacción de carga/descarga como también las reacciones parasitarias, como por ejemplo el desarrollo de gas, corrosión, etc., se ven influenciadas por regla general por la concentración de electrolitos, un revestimiento ácido lleva a un homogeneización del estado de la celda.

D.U. Sauer: Modelling of Local Conditions in flooded Lead/Acid Batteries in Photovoltaic Systems, en: Journal of Power Sources 64 (1997), 181-187 describe un procedimiento para el modelado de una batería de plomo-ácido con la ayuda de un esquema equivalente para los electrodos divididos en tres regiones para simular una relación de corriente-tensión que tenga en cuenta la influencia del revestimiento ácido. Adicionalmente, el espacio de electrolito está dividido en un gran número de espacios de balance de electrolito dispuestos horizontal y verticalmente.

El objetivo de la invención, así pues, es crear un procedimiento mejorado para la determinación de características para estados eléctricos de una batería de almacenamiento.

El objetivo se consigue según la invención por medio de los pasos según la reivindicación 1.

Por medio de la división de la batería de almacenamiento en espacios de balance de electrolitos y en espacios de balance de placas de electrodos es posible registrar los complejos procesos físicos y químicos en una batería de almacenamiento incluyendo el revestimiento ácido con un modelo matemático para la descripción de un esquema equivalente eléctrico de la batería de almacenamiento, para determinar características para estados eléctricos de la batería de almacenamiento.

En este caso, la densidad de ácido puede ser una cota para la concentración de electrolito.

Representa una ventaja el hecho de que las tensiones en circuito abierto se determinen en los espacios de balance de las placas fijadas de electrodos dependiendo de la concentración de electrolito o de la densidad de ácido en un espacio de balance de electrolito asignado. En este caso es válido que un espacio de balance de las placas de electrodos esté conectado con un espacio de balance de electrolito asignado, y no, por el contrario, con el resto de espacios de balance de electrolito. En el cálculo de la tensión en circuito abierto en un espacio de balance de las placas de electrodos se tiene en cuenta que éste está influenciado fundamentalmente por medio de la concentración de electrolito en el espacio de balance de electrolito asignado, la cantidad de carga convertida, así como, dado el caso, por medio de la temperatura de la batería.

Especialmente ventajoso es cuando se calculan las corrientes para los espacios de balance de electrolitos a partir de la corriente total que fluye en los bornes de conexión de la batería de almacenamiento y una relación de división que depende de la concentración de electrolitos en el espacio de balance de electrolito correspondiente. Del mismo modo se pueden calcular corrientes para los espacios de balance de las placas de electrodos a partir de la corriente total que fluye en los bornes de conexión de la batería de almacenamiento y una relación de división que depende de la tensión en circuito abierto en el espacio de balance de placas de electrodos correspondiente y en las partes resistivas.

La distribución de la corriente en los espacios de balance de placas de electrolito y de electrodos se evalúa preferentemente en la dirección de carga independiente de la distribución de la corriente, correspondiéndose, en caso de una descarga, las corrientes para los espacios de balance de electrolito con las corrientes que se han calculado para los espacios de balance de las placas de electrodos.

ES 2 341 456 T3

Para procesos de carga, por el contrario, las relaciones de división para el cálculo de las corrientes para el espacio de balance de electrolitos se diferencian de las relaciones de división para el cálculo de las corrientes para los espacios de balance de placas de electrodos.

5 Adicionalmente es ventajoso que se calcule la cantidad de carga extraída en el espacio temporal en un espacio de balance de placas de electrodos, sustrayendo para eso de la cantidad de carga convertida directamente antes de este espacio temporal en este espacio de balance de las placas de electrodos la carga que fluye en el espacio temporal observado a través del espacio de balance de placas de electrodos.

10 La cantidad de carga que todavía se puede extraer a las placas de electrodos en los espacios de balance de placas de electrodos individuales se puede calcular reducida, así pues, a partir de la parte de capacidad de almacenamiento del espacio de balance de las placas de electrodos en la cantidad de carga extraída hasta el espacio temporal conservado de las placas de electrodos en el espacio de balance de las placas de electrodos, y se reducida en la carga extraída en el espacio temporal de las placas de los electrodos en el espacio de balance de las placas de los electrodos.

15 Adicionalmente se pueden calcular las cantidades de carga que todavía se pueden extraer de las partes de volumen del electrolito en los espacios de balance de electrolito individuales dependiendo de la concentración de electrolito actual y del volumen de electrolito en el espacio de balance de electrolito correspondiente, y de la temperatura de la batería.

20 Como valor característico se usa la capacidad residual que todavía se puede extraer de la batería de almacenamiento, dependiendo de las cantidades de carga determinadas para los espacios de balance de placas de electrodos que todavía se pueden extraer de las placas de electrodos de los espacios de balance correspondientes de las placas de electrodos, y de las cantidades de cargas determinadas para los espacios de balance de electrolito que todavía se pueden extraer de las partes de volumen de electrolito en los espacios de balance de electrolito correspondientes.

25 También la tensión en circuito abierto de la batería de almacenamiento se puede calcular como valor característico como función de la cantidad de carga convertida, dado el caso, referida a la capacidad de almacenamiento en los espacios de balance de placas de electrodos individuales, las tensiones en circuito abierto en los espacios de balance de las placas de electrodos, las partes de resistencia, las resistencias de polarización y la corriente de inversión de carga por medio de la inversión de carga en una placa de electrodo individual. La corriente de inversión de carga que se ha de tener en cuenta se origina gracias al hecho de que en el lugar de una tensión elevada en circuito abierto se descargue el material activo, y en el lugar de una tensión reducida en circuito abierto se lleve a cabo una carga. Conjuntamente con esto está representada una caída de tensión a través de la resistencia de polarización, que representa la resistencia de polarización en la superficie de las placas con corrientes reducidas, y las resistencias de rejilla de las rejillas de placas de los electrodos. A través de ello resulta una tensión en circuito abierto cuyo valor está entre las tensiones en circuito abierto de los espacios de balance individuales (potencial mixto).

30 Con ello, es ventajoso determinar el valor característico dependiendo de la corriente de inversión de carga en las placas de los electrodos entre lugares de una mayor tensión en circuito abierto y lugares de una menor tensión en circuito abierto, calculándose la corriente de inversión de carga a partir de la resistencia de polarización en la superficies de las placas de los electrodos y de la suma de las resistencias de rejilla entre los lugares según la fórmula:

45

$$I_U = (U_{\infty,x} - U_{\infty,y}) \cdot (R_{p,x} + R_{p,y} + \sum_{\rho=x}^y R_{\rho})$$

50 Además es ventajoso determinar la temperatura crítica para la inserción de una conformación de cristales de hielo en los espacios de balance dependiendo de la concentración de electrolito en los espacios de balance de electrolito, de la temperatura y de las proporciones de volumen de electrolito. En este caso, el volumen de cristal de hielo en los espacios de balance de electrolito se puede calcular a partir de una relación definida entre la concentración en equilibrio de los ácidos en el electrolito y la temperatura, así como la concentración de ácidos en el electrolito según la fórmula:

55

$$V_{Eis,i} = (1 - C_i / CGQ) \cdot v_i$$

60 La evaluación de la conformación de hielo para diferentes zonas, con ello, es posible por medio de la observación de espacios de balance individuales, y por medio del cálculo de la densidad de ácido en estos espacios de balance. Con la información sobre el volumen de hielo en cada espacio de balance de electrolito se puede realizar una afirmación sobre si el hielo perjudica la batería de almacenamiento en su capacidad. Esto se puede realizar, por ejemplo, de manera que al producirse cristales de hielo sólo en el espacio de balance de electrolito superior se tome toda la capacidad de la batería, y por el contrario, al producirse cristales de hielo en el espacio de balance de electrolito más inferior se tome la batería como no eficaz.

ES 2 341 456 T3

Adicionalmente es ventajoso adaptar los valores de estado para la concentración de electrolitos en los espacios de balance de electrolitos dependiendo de la diferencia entre la tensión en circuito abierto real y la tensión en circuito abierto calculada. Gracias a ello se tiene en cuenta, por ejemplo, una mezcla de los ácidos ocasionada por medio del movimiento de la batería que no se puede tener en cuenta en el modelo, ya que sólo se miden la corriente en bornes de la batería y la tensión en bornes de la batería.

Como consecuencia de una relación posiblemente diferente de las regiones exteriores de la batería de almacenamiento es ventajoso, además, cuando se asignan regiones exteriores de espacios de balance de electrolitos separados, que se evalúan separadamente respecto a los espacios de balance de electrolitos.

El objetivo de la invención es crear adicionalmente un dispositivo de evaluación mejorado.

El objetivo se soluciona con el dispositivo de supervisión conforme a la invención gracias al hecho de que una unidad de evaluación para la realización del procedimiento descrito anteriormente esté conformada, por ejemplo, por medio de la programación de una unidad de microprocesador.

La invención se explica a continuación con más detalle a modo de ejemplo a partir de los dibujos anexos:

Figura 1. Esquema equivalente eléctrico de una batería de almacenamiento dividida en espacios de balance de ácidos y espacios de balance de placas de electrodos para el caso de la descarga;

Figura 2. Esquema equivalente eléctrico de la batería de almacenamiento de la Figura 1 con corrientes asignadas a los espacios de balance de ácido y espacios de balance de placas de electrodos para el caso de la carga;

Figura 3. Diagrama de una función f_L dependiendo de la cantidad de carga extraída referida a una parte de la capacidad de almacenamiento en un espacio de balance de las placas de electrodos para el cálculo de la distribución de corriente de carga en los espacios de balance de las placas de electrodos;

Figura 4. Diagrama de una función f_E dependiente de la cantidad de carga extraída referida a una parte de la capacidad de almacenamiento para el cálculo de la distribución de corriente de descarga;

Figura 5. Diagrama del estado de carga calculado a partir del balance de carga de una batería de almacenamiento a lo largo del tiempo;

Figura 6. Diagrama de la tensión en circuito abierto calculada a partir del modelo de la batería de almacenamiento con el esquema equivalente eléctrico y de la tensión no cargada medida real de una batería de almacenamiento a lo largo del tiempo;

Figura 7. Diagrama de la densidad de ácido en los espacios de balance de ácido de una batería de almacenamiento a lo largo del tiempo;

Figura 8. Diagrama de la pérdida de la capacidad de almacenamiento de una batería de almacenamiento a lo largo del tiempo;

Figura 9. Diagrama de la capacidad residual en los espacios de balance de las placas de electrodos asignados a lo largo del tiempo;

Figura 10. Diagrama de la capacidad de almacenamiento que se puede extraer a lo largo del tiempo.

Las Figuras 1 y 2 dejan reconocer un esquema equivalente eléctrico de una batería de almacenamiento para el caso de la carga y de las descarga, que está dividida en tres espacios de balance de electrolitos S_1 , S_2 y S_3 que están dispuestos horizontalmente uno sobre otro con las partes de volumen de electrolito v_1 , v_2 y v_3 correspondientes. Adicionalmente, la batería de almacenamiento está dividida en la misma división horizontal en tres espacios de balance de placas de electrodos P_1 , P_2 y P_3 que se encuentran uno sobre otro de las placas de electrodos. Para ello la capacidad de almacenamiento total K^M de las placas de electrodos de la batería de almacenamiento se divide en tres partes de capacidad de almacenamiento K_1^M , K_2^M y K_3^M . Adicionalmente, a los espacios de balance de las placas de electrodos P_1 , P_2 y P_3 se les asignan las resistencias de rejilla R_1 , R_2 y R_3 de las rejillas de las placas de los electrodos existentes en estas regiones. La resistencia R representa la resistencia del descargador.

En la división de los espacios de balance de electrolito S_i y de los espacios de balance de placas de electrodos P_k , con $i = 1$ a 3 y $k = 1$ a 3, se da que sólo el espacio de balance de las placas de electrodos P_1 está unido con el espacio de balance de electrolito S_1 . De modo correspondiente, sólo el espacio de balance de las placas de electrodos P_2 está unido con el espacio de balance de electrolito S_2 y el espacio de balance de placas de electrodos P_3 con el espacio de balance de electrolito S_3 .

Además se puede reconocer que a cada uno de los espacios de balance de electrolito y de placas de electrodos S_i , P_k se puede asignar una corriente de carga y de descarga I_1 , I_2 e I_3 , cuya suma se corresponde con la corriente total I que fluye en los bornes de conexión de la batería de almacenamiento. Esta corriente total I , así como la tensión en

ES 2 341 456 T3

bornes U de la batería de almacenamiento se puede medir de un modo muy sencillo durante la vida útil de la batería de almacenamiento, y se puede usar como magnitud de entrada para la determinación de los parámetros para los estados eléctricos de la batería de almacenamiento.

- 5 Las Figuras 1 y 2 dejan reconocer, además, que del espacio de balance de las placas de electrodos P_k se pueden retirar, respectivamente, cantidades de carga KE_k^M , que pueden tomar como máximo el valor de la parte de capacidad de almacenamiento correspondiente K_k^M .

10 Para el caso de una carga de la batería de almacenamiento se realiza, tal y como está esquematizado en la Figura 1, la distribución de la corriente total I en la dirección de carga para los espacios de balance de electrolito S_i y los espacios de balance de las placas de los electrodos P_k de modo separado. Esto está basado en el hecho de que por medio de la reducción del ácido sulfúrico altamente concentrado en la batería de almacenamiento se origina hacia abajo una carga adicional de las proporciones de volumen de electrolito v_1, v_2 en los espacios de balance de electrolito S_1, S_2 . Esto se puede observar matemáticamente como un flujo de corriente adicional. Por razones de simplicidad, este efecto se trata
15 de manera como si los espacios de balance de electrolito S_i fueran admitidos con otra corriente de carga I_i^S .

Para los espacios de balance de electrolito S_i se calculan las partes de la corriente de carga I_i^S de la siguiente manera:

20

$$I_i^S = \frac{q_i}{\sum_{n=1}^N q_n} \cdot I$$

25

$$I_N^S = I - \sum_{n=1}^{N-1} I_n^S$$

30

siendo N el número de los espacios de balance de electrolito y q factores de división.

- 35 Para los tres espacios de balance de electrolito S_1, S_2 y S_3 representados a modo de ejemplo resulta el siguiente sistema de ecuaciones:

40

$$I_1^S = \frac{q_1}{(q_1 + q_2 + q_3)} \cdot I$$

45

$$I_2^S = \frac{q_2}{(q_1 + q_2 + q_3)} \cdot I$$

50

$$I_3^S = I - I_1^S - I_2^S$$

Para los factores de división q_i se dan las siguientes ecuaciones:

55

$$q_1 = c_1 \cdot (r_L - r_1) \cdot \max\left(\frac{KE_3^M}{K_3^M}, \frac{KE_2^M}{K_2^M}, \frac{KE_1^M}{K_1^M}\right)$$

60

$$q_2 = c_2 \cdot (r_L - r_2) \cdot \max\left(\frac{KE_3^M}{K_3^M}, \frac{KE_2^M}{K_2^M}\right)$$

65

$$q_3 = c_3 \cdot (r_L - r_3) \cdot \left(\frac{KE_3^M}{K_3^M}\right)$$

ES 2 341 456 T3

Las magnitudes c_1 a c_3 son constantes empíricas que se han determinado con experimentos para un tipo de batería de almacenamiento correspondiente. La magnitud r_L es la densidad de ácido que se conforma en la carga en las placas de los electrodos. Se toma, de modo simplificado, como constante. Un valor típico es $1,46 \text{ g/cm}^3$.

5 Los valores r_1 a r_3 son las concentraciones de electrolito en los espacios de balance de electrolito S_1 , S_2 y S_3 . Los valores (KE_k^M) son las cantidades de carga retiradas al espacio de balance de placas de electrodos P_k correspondiente, que puede adoptar, como máximo, el valor de las partes de capacidad de almacenamiento K_k^M fijadas en la división de la batería de almacenamiento.

10 Las cantidades de carga KE_k^M retiradas se reducen para un espacio temporal observado dt en la parte de corriente I_k^M integrada en el espacio de tiempo dt del espacio de balance de placas de electrodos P_k correspondiente. Cuando la parte de corriente I_k^M se toma constante para el espacio temporal dt , entonces resulta como valor para la cantidad de carga KE_k^M retirada:

15

$$KE_k^M(t_1 + dt) = KE_k^M(t_1) + I_k^M \cdot dt$$

20 siendo t_1 el comienzo del espacio temporal dt . En el estado de comienzo después de que se haya producido la puesta en marcha de la batería de almacenamiento, se calcula la cantidad de carga retirada con

25

$$KE_k^M(t_0) = K_k^M + I_k^M \cdot dt$$

30 Estas partes de corriente I_k^M para los espacios de balance de las placas de los electrodos P_k , es decir, las corrientes que fluyen en las placas de los electrodos, o bien las masas activas, se describen de la siguiente manera:

35

$$I_k^M = \frac{d_k^L}{\sum_{n=1}^{N-1} d_n^L} \cdot I$$

40

y

$$I_N^M = I - \sum_{n=1}^{N-1} I_n^M$$

45

siendo N el número de los espacios de balance de las placas de los electrodos P_k y siendo d_n^L factores de división.

50 Para tres espacios de balance de las placas de los electrodos P_1 , P_2 , P_3 resulta el siguiente sistema de ecuaciones:

55

$$I_1^M = \frac{d_1^L}{d_1^L + d_2^L + d_3^L} \cdot I$$

60

$$I_2^M = \frac{d_2^L}{d_1^L + d_2^L + d_3^L} \cdot I$$

65

$$I_3^M = I - I_1^M - I_2^M .$$

ES 2 341 456 T3

En este caso, los factores de división d_k^L son de la siguiente manera:

$$d_1^L = \frac{U_{\infty,1} - U}{R_1/2 + R_2 + R_3 + R} \cdot f_L(KE_1^M, K_1^M)$$

$$d_2^L = \frac{U_{\infty,2} - U}{R_2/2 + R_3 + R} \cdot f_L(KE_2^M, K_2^M)$$

$$d_3^L = \frac{U_{\infty,3} - U}{R_3/3 + R} \cdot f_L(KE_3^M, K_3^M)$$

siendo U la tensión total de la batería referida a una celda medida en los bornes de conexión de la batería de almacenamiento.

Las tensiones en circuito abierto $U_{\infty,k}$ en los espacios de balance de las placas de los electrodos P_k resultan como función de la concentración de electrolitos r_i en los espacios de balance de electrolito S_i correspondientes y de la temperatura de la batería T.

Una función f_L a modo de ejemplo dependiendo de la cantidad de carga KE_k^M en la parte de capacidad de almacenamiento K_k^M referida a un espacio de balance de placas de electrodos P_k está esquematizada en la Figura 3. La función f_L crece fuertemente de modo lineal hasta una relación de KE_k^M de 0,1 al valor 0,9. A continuación, el valor de la función f_L aumenta hasta alcanzar una relación $\frac{KE_k^M}{K_k^M}$ lentamente de modo lineal al valor 1.

Para el caso de la descarga, la corriente total I se calcula en los espacios de balance de las placas de los electrodos P_k de modo similar a lo descrito anteriormente, si bien con otra función f_E para la dependencia de la cantidad de carga KE_k^M retirada y las partes de capacidad de almacenamiento K_k^M :

$$I_1^M = \frac{d_1^E}{d_1^E + d_2^E + d_3^E} \cdot I$$

$$I_2^M = \frac{d_2^E}{d_1^E + d_2^E + d_3^E} \cdot I$$

$$I_3^M = I - I_1^M - I_2^M$$

En este caso, los factores de división d_k^E son de la siguiente manera:

$$d_1^E = \frac{U_{\infty,1} - U}{R_1/2 + R_2 + R_3 + R} \cdot f_E(KE_1^M, K_1^M)$$

$$d_2^E = \frac{U_{\infty,2} - U}{R_2/2 + R_3 + R} \cdot f_E(KE_2^M, K_2^M)$$

$$d_3^E = \frac{U_{\infty,3} - U}{R_3/3 + R} \cdot f_E(KE_3^M, K_3^M)$$

Los valores para las cantidades de carga KE_k^M retiradas se calculan, tal y como se ha descrito anteriormente, por medio de la reducción en la parte de corriente I_k^M integrada a lo largo del espacio temporal dt para los espacios de balance de las placas de los electrodos P_k .

ES 2 341 456 T3

La función f_E en dependencia de la cantidad de carga retirada KE_k^M referida a la parte de la capacidad de almacenamiento K_k^M se muestra a modo de ejemplo en la Figura 4. El valor para f_E es igual a uno hasta una relación de $\frac{KE_k^M}{K_k^M} = 0,9$. Para la región de $\frac{KE_k^M}{K_k^M} = 0,9$ a 1, el valor para f_E cae linealmente desde uno hasta el valor cero.

En el caso de la descarga, la parte de corriente I_i^S para los espacios de balance de electrolito S_i se corresponde con el valor de la parte de corriente I_k^M para el espacio de balance de las placas de los electrodos P_k asignado.

La concentración de electrolito r_i después de haberse realizado el intercambio de corriente para un espacio de balance de electrolito S_i se calcula como la función

$$r_i(t_1 + dt) = f(r_i(t_i), v_i, I_i^S \cdot dt, T) .$$

En este caso r_i es la concentración de electrolito existente antes del espacio de tiempo dt en el espacio de balance de electrolito S_i , v_i es la parte de volumen de electrolito en el espacio de balance de electrolito S_i , T es la temperatura de la batería de almacenamiento, e $I_i^S \cdot dt$ es la carga convertida en el espacio de balance del electrolito S_i en el espacio de tiempo dt .

Como valor característico para estados de la batería de almacenamiento se puede calcular, por ejemplo, la cantidad de carga que todavía se puede extraer de la batería de almacenamiento, para estimar la capacidad residual de la batería de almacenamiento.

Para ello, para cada espacio de balance de la placa de electrodos P_k se calcula la cantidad de carga RK_k^M que todavía se puede extraer de la masa activa (capacidad residual) por medio de:

$$RK_k^M = K_k^M - (KE_k^M + I_k^M \cdot dt) .$$

A continuación se realiza el cálculo de la cantidad de carga RK_i^S que se puede extraer del espacio de balance de electrolito S_i correspondiente dependiendo del volumen del electrolito v_i y de la densidad de ácido actual r_i en el espacio de balance de electrolito S_i y de la temperatura T de la batería de almacenamiento según la función:

$$RK_i^S = f(v_i, r_i, T) .$$

La cantidad de carga RK_g que se puede extraer de la batería de almacenamiento se calcula a partir de la cantidad de carga RK_k^M que se puede extraer en los espacios de balance de las placas de electrodos P_k y de la cantidad de carga RK_i^S que se puede extraer en los espacios de balance de electrolito S_i con la siguiente diferenciación de casos, que es necesario para tener en cuenta la "caída" de ácidos de mayor densidad desde un espacio de balance superior a un espacio de balance inferior. En este caso se presupone que tiene lugar en primer lugar una descarga completa en la región inferior de la batería de almacenamiento, a continuación en la región central y finalmente arriba.

a) Cuando $RK_1^S < RK_1^M$:

La capacidad de ácido que falta se toma del volumen de electrolito v_2 como máximo hasta que el ácido en el volumen de electrolito v_2 ha sido consumido. La capacidad de ácido RK_2^S en el volumen de electrolito v_2 se reduce de modo correspondiente al ácido consumido en el volumen de electrolito v_1 . Con ello se incrementa RK_1^S .

b) Cuando $RK_2^S < RK_2^M$:

La capacidad de ácido que falta se toma del volumen de electrolito v_3 como máximo hasta que el ácido en el volumen de electrolito v_3 se ha consumido. La capacidad de ácido RK_3^S en el volumen de electrolito v_3 se reduce de modo correspondiente al ácido consumido en el volumen de electrolito v_2 . Con el paso a) se puede calcular entonces el nuevo valor para RK_2^S . Se tiene entonces:

$$RK_g = \sum_{k=1}^N \min(RK_k^S, RK_k^M)$$

Como otro valor característico para un estado de la batería de almacenamiento se puede calcular la tensión en circuito abierto $U_{\infty, g}$ de la batería de almacenamiento a partir de los valores individuales de las tensiones en circuito abierto $U_{\infty, k}$ de los espacios de balance S_i, P_k . En este caso se ha de tener en cuenta la corriente de inversión de carga I_U desde lugares de una mayor tensión en circuito abierto U_{∞} a lugares con una menor tensión en circuito abierto U_{∞} en

ES 2 341 456 T3

la misma placa del electrodo. Esta corriente de inversión de carga I_U se origina gracias al hecho de que en el lugar de una mayor tensión en circuito abierto U_∞ se descargue el material activo, y en el lugar de una menor tensión de circuito abierto U_∞ se realice una carga. Unido con esto está representada una caída de tensión a lo largo de la resistencia de polarización R_p , que representa la resistencia de polarización en la superficie de la placa con pequeñas corrientes, y las resistencias de rejilla R_k individuales. Gracias a ello resulta una tensión en circuito abierto U_∞ cuyo valor se encuentra entre las tensiones en circuito abierto $U_{\infty,k}$ de los espacios de balance individuales S_i, P_k (potencial mixto).

La corriente de inversión de carga I_U se calcula de la siguiente manera:

$$I_U = (U_{\infty,x} - U_{\infty,y}) \left(R_{p,x} + R_{p,y} + \sum_{n=x}^y R_n \right)$$

La tensión en circuito abierto total $U_{\infty,g}$ de la batería de almacenamiento se calcula de la siguiente manera:

$$U_{\infty,g} = U_{\infty,x} - I_U \cdot \left(R_{p,x} + \sum_{n=x}^y R_n \right)$$

Dado el caso, la corriente de inversión de carga I_U y la tensión total en circuito abierto $U_{\infty,g}$ se refieren al número de las celdas.

Los índices x, y para la tensión en circuito abierto $U_{\infty,x}, U_{\infty,y}$ designan un espacio de balance de las placas de los electrodos correspondientes P_k , realizándose una diferenciación de casos, ya que puede fluir una corriente de inversión de carga I_U sólo cuando el lugar con una mayor tensión en circuito abierto U_∞ tenga masa que todavía se pueda descargar, y el lugar con una mayor tensión en circuito abierto U_∞ tenga masa que todavía se pueda cargar. La diferenciación entre casos es de la siguiente manera:

a) K_1^M está cargado parcialmente o cargado totalmente, K_3^M está cargado parcialmente o descargado, K_2^M es indiferente:

$$X = 1, Y = 3$$

$$R_i = R_1 / 2 + R_2 + R_3 / 2$$

b) K_1^M está cargado parcialmente o cargado totalmente, K_2^M está cargado parcialmente o descargado, K_3^M está cargado totalmente:

$$X = 1, Y = 2$$

$$R_i = R_1 / 2 + R_2$$

c) K_2^M está cargado parcialmente o cargado totalmente, K_3^M está cargado parcialmente o descargado, K_1^M está descargado:

$$X = 2, Y = 3$$

$$R_i = R_2 / 2 + R_3 / 2$$

d) K_1^M está cargado totalmente o cargado parcialmente, K_2^M y K_3^M están cargados totalmente:

$$U_{\infty,g} = U_{\infty,1}$$

ES 2 341 456 T3

e) K_2^M está cargado totalmente o cargado parcialmente, K_1^M está descargado, K_3^M está cargado totalmente:

$$U_{\infty,g} = U_{\infty,2}$$

f) Para todos los demás casos:

$$U_{\infty,g} = U_{\infty,3}$$

Como valor característico se puede calcular y evaluar además la conformación de hielo. Esto es posible por medio de la observación de espacios de balance de electrolito S_i individuales, y por medio del cálculo de la densidad de ácido r_i en estos espacios de balance de electrolito S_i para diferentes zonas. A partir de la temperatura T y de la concentración de electrolito r_i se puede calcular qué volumen de cristales de hielo se conforma en los espacios de balance de electrolito S_i individuales.

A cada temperatura T pertenece una concentración de equilibrio CGG el ácido sulfúrico existente en el electrolito. En caso de que no se llegue a ésta, entonces se separa por congelación el agua pura, y se conforman cristales de hielo, hasta que en el resto de la fase líquida del electrolito se haya ajustado esta concentración de equilibrio CGG. El volumen de cristales de hielo se calcula entonces sin tener en cuenta la dilatación de volumen del agua, de la siguiente manera:

$$V_{Eis,i} = (1 - C_i / CGG_i) \cdot v_i$$

siendo la concentración de equilibrio CGG una función definida de la temperatura en el espacio de balance de electrolito S_i :

$$CGG_i = f(T_i)$$

C_i es la concentración de ácido sulfúrico en el volumen de electrolito v_i y se puede calcular a partir de la concentración de electrolito r_i y de la temperatura T_i en el espacio de balance de electrolito S_i correspondiente.

Con la información sobre el volumen de hielo v_{Eis} en cada espacio de balance de electrolito S_i se puede realizar una afirmación de si por medio de los cristales de hielo se perjudica la batería de almacenamiento en su capacidad. Esto se puede realizar, por ejemplo, de tal manera que cuando se produzcan cristales de hielo sólo en el espacio de balance de electrolito S_i más superior se tome toda la capacidad de la batería. Por el contrario, al aparecer cristales de hielo en el espacio de balance de electrolito S_i más inferior se toma la batería de almacenamiento como no eficaz.

En este caso se pueden determinar uno o varios parámetros y/o magnitudes de estado del modelo de batería por medio de un procedimiento de estimación de parámetros y/o de estados por medio de la adaptación de los resultados del modelo.

Por ejemplo, se puede realizar una adaptación de la densidad de ácido r_i a los valores de medición. Por medio del cálculo de la tensión en circuito abierto $U_{\infty,g}$ en el modelo, y por medio de la comparación con la tensión en circuito abierto $U_{\infty,g}$ real que está proporcionada por otros procedimientos, o que se puede determinar esperando durante una larga pausa, existe una posibilidad de realizar una afirmación sobre hasta qué punto el modelo representa el estado de la batería actual. De este modo, por ejemplo, por medio del movimiento de la batería se puede realizar una mezcla de los ácidos que el modelo no puede tener en cuenta, ya que sólo se miden la corriente y la tensión. En este tipo de casos es necesario entonces que se lleve a cabo una adaptación. Ésta se realiza a partir de la diferencia entre la tensión en circuito abierto $U_{\infty,g}$ calculada en el modelo por medio de una adaptación de la concentración de electrolito r_i en los espacios de balance de electrolito S_i de la siguiente manera:

Cuando, por ejemplo, la diferencia entre la tensión en circuito abierta medida y la tensión en circuito abierto calculada a partir del modelo es negativa, y la tensión en circuito abierto $U_{\infty,g}$ está determinada únicamente por medio de la densidad de ácido r_i en el espacio de balance central S_2 con un modelo con tres espacios de balance de electrolito S_i , entonces la densidad de ácido r_i se reduce en el segundo espacio de balance S_2 . La concentración de electrolito r_i en los otros espacios de balance S_1, S_3 se ha de adaptar de modo correspondiente a las condiciones de contorno

a) Cantidad de ácido permanece constante

b) La concentración de electrolito r_i de arriba debajo de modo monótono

ES 2 341 456 T3

c) Determinados valores límite no se han de superar por arriba o por abajo.

5 El procedimiento se ha verificado a partir de un experimento real con mediciones en una batería de 110 Ah. En este caso, la batería se puso cada vez más en un revestimiento ácido. La realización del experimento consistió en una carga y descarga por escalones, empezando el experimento en el estado descargado. Entre medias se descargó la batería de almacenamiento hasta que la tensión de finalización de descarga de 10,5 voltios se había alcanzado.

10 En las Figuras 5 a 10 están representados los datos de experimento y de comparación a lo largo del tiempo de observación t .

15 La Figura 5 muestra el estado de carga SOC que se ha determinado por medio del cálculo del caudal de carga. Se puede reconocer que la batería de almacenamiento se ha descargado y cargado en ciclos. Los ciclos de descarga se pueden reconocer por medio del estado de carga SOC de caída, y los ciclos de carga por medio del estado de carga SOC de subida.

20 La Figura 6 deja reconocer una comparación de la tensión en bornes U no cargada medida de la batería de almacenamiento con una corriente cero ($I=0$), y de la tensión en circuito abierto $U_{\infty,g}$ calculada a partir del modelo descrito anteriormente. La tensión U no cargada medida está simbolizada por medio de los puntos.

25 Puesto que la tensión U no cargada medida con corriente cero no representa todavía la tensión en circuito abierto U_{∞} , que se ajusta por primera vez después de varias horas de fase de reposo, los primeros valores de medición en la fase de reposo son diferentes a los otros valores. Sin embargo, se puede ver una buena coincidencia entre la medición y la tensión en circuito abierto calculada a partir del modelo.

30 La Figura 7 deja reconocer las concentraciones de electrolito r_1 , r_2 y r_3 a lo largo del tiempo calculadas para los tres espacios de balance de electrolito S_1 , S_2 y S_3 . Se pone de manifiesto que la densidad de ácido en la región inferior, es decir, en el espacio de balance de electrolito S_1 en la fase de carga aumenta con mayor fuerza de lo que lo hace en los espacios de balance de electrolito S_2 y S_3 dispuesto en frente.

35 La Figura 8 deja reconocer la pérdida de capacidad de almacenamiento ΔK para el caso teórico de la carga completa. Con ello, en cada instante t se puede determinar a partir de la capacidad de almacenamiento K la batería de almacenamiento en el estado nuevo la capacidad de almacenamiento restante.

40 La Figura 9 deja reconocer la capacidad residual RK_k existente en los espacios de balance de las placas de electrodos P_k individuales a lo largo del tiempo. Se pone de manifiesto que, ante todo, el espacio de balance de electrolito S_3 y el espacio de balance de las placas de electrodos P_3 determina la pérdida de capacidad de almacenamiento fundamentalmente, ya que en este caso prácticamente no hay ningún ácido después de la descarga de los espacios de balance S_1 , S_3 y P_1 , P_2 .

45 La Figura 10 deja reconocer la capacidad de almacenamiento RK_g que se puede extraer como valor característico para el estado de la batería de almacenamiento, que se ha calculado a partir del modelo descrito anteriormente a lo largo del tiempo. En el caso ideal, cuando el procedimiento descrito funciona perfectamente, todos los procesos de descarga finalizan en la línea del cero. Se puede ver que sólo hacia el final del experimento hay un error de aproximadamente un $10\% * RK_g$. Con ello se da una buena coincidencia entre el modelo y la medición.

50 Además se pueden predecir derivadas de las magnitudes medidas y calculadas el comportamiento de gran amperaje y otros valores característicos.

50

55

60

65

ES 2 341 456 T3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la determinación de la capacidad residual que se puede extraer todavía a una batería de almacenamiento, con las etapas:

a) Ajuste del volumen de electrolito (v) de la batería de almacenamiento en al menos dos partes de volumen de electrolito (v_i) dispuestas una sobre otra horizontalmente, con espacios de balance de electrolito (S_i) asignados dispuestos uno sobre otro horizontalmente;

b) Fijación de al menos dos espacios de balance de placas de electrodos (P_k) dispuestos uno sobre el otro en la misma división horizontal que los espacios de balance de electrolito (S_i), y asignación de las resistencias de reja (R_k^M) existentes en las regiones de los espacios de balance de las placas de los electrodos de las rejillas de las placas de los electrodos a los espacios de balance de las placas de los electrodos (P_k) y división de la capacidad de almacenamiento total (K^M) de las placas de los electrodos de la batería de almacenamiento en partes de capacidad de almacenamiento (K_k^M) para los espacios de balance de placas de los electrodos (P_k) fijados, estando unido respectivamente un espacio de balance de placas de los electrodos con un espacio de balance de electrolito asignado, si bien no con otros espacios de balance de electrolitos;

c) Determinación de las concentraciones de electrolito (r_i) de las partes de volumen de electrolito (v_i) para los espacios de balance de electrolito (S_i) fijados;

d) Determinación de las cantidades de carga (KE_k^M) convertidas respectivamente en las placas de los electrodos de los espacios de balance de las placas de los electrodos (P_k); y

e) Medición de la corriente total (I) que fluye en los bornes de conexión de la batería de almacenamiento, de la tensión en bornes (U) de la batería de almacenamiento y de la temperatura de la batería (T), **caracterizado** por medio de las etapas:

f) Cálculo de las cantidades de carga (RK_i^S) que todavía se pueden extraer a las partes de los volúmenes de electrolito (v_i) en los espacios de balance de electrolito (S_i) individuales dependiendo de la concentración de electrolito (r_i) actual y del volumen de electrolito (v_i) en el espacio de balance de electrolito (S_i) correspondiente y de la temperatura de la batería (T) con un modelo matemático para la descripción de un esquema equivalente eléctrico al menos con las magnitudes de las resistencias de rejilla de la rejilla de placas de electrodos (R_k^M) para los espacios de balance de las placas de los electrodos (P_k) fijadas a partir del paso b), de las partes de capacidad de almacenamiento (K_k^M) de las concentraciones de electrolito (r_i) determinadas en la etapa c) de las partes de volumen de electrolito (v_i), de las cantidades de carga KE_k^M convertidas determinadas en la etapa d), y la corriente (I) y la tensión (U) en bornes medidas en la etapa e) como magnitudes de entrada;

g) Cálculo de las cantidades de carga (RK_k^M) que todavía se pueden extraer de las masas activas de los espacios de balance de las placas de electrodos (P_k),

h) Cálculo de la capacidad residual (RK_g) que todavía se puede extraer de la batería de almacenamiento, como valor característico dependiendo de las cantidades de carga (RK_k^M) determinadas para los espacios de balance de las placas de los electrodos (P_k), y de las cantidades de carga (RK_i^S) determinadas para los espacios de balance de electrolito (S_i) que todavía se pueden extraer de las partes de volúmenes de electrolito (v_i) en los espacios de balance de electrolito (S_i) correspondientes.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la densidad de ácido de las partes de volúmenes de electrolito (v_i) es una medida para la concentración de electrolito.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** por medio de la determinación de las tensiones en circuito abierto (U_{osk}) en los espacios de balance de las placas de los electrodos (P_k) fijados dependiendo de la concentración de electrolitos (r_i) en un espacio de balance de electrolito (S_i) asignado.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** por medio de la determinación de las tensiones en circuito abierto (U_{osk}) en los espacios de balance de las placas de electrodos (P_k) fijados en la etapa b) además dependiendo de la temperatura de la batería (T) medida y de las cantidades de carga (KE_k^M) convertidas determinadas en la etapa d).

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por medio del cálculo de las corrientes (I_i) para los espacios de balance de electrolito (S_i) a partir de la corriente total (I) que fluye en los bornes de conexión de la batería de almacenamiento y una relación de división que depende de la concentración de electrolitos (r_i) en el espacio de balance de electrolito (S_i) correspondiente.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por medio del cálculo de las corrientes (I_k) para los espacios de balance de las placas de los electrodos (P_k) a partir de la corriente total (I) que fluye en los

ES 2 341 456 T3

bornes de conexión de la batería de almacenamiento y una relación de división que depende de la tensión en circuito abierto ($U_{\infty k}$) en el espacio de balance de las placas de los electrodos (P_k) correspondiente y las partes de resistencia (R_k^M).

5 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque para las corrientes de descarga se toman las corrientes (I_i) para los espacios de balance de electrolito (S_i) igual a las corrientes (I_k) calculadas para los espacios de balance de las placas de los electrodos asignadas (P_k).

10 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por medio del cálculo de la cantidad de carga (KE_k^M) convertida después de un espacio temporal (dt) en un espacio de balance de las placas de los electrodos (P_k) a partir de la capacidad de almacenamiento (KE_k^M) convertida directamente antes de este espacio temporal en este espacio de balance de las placas de los electrodos (P_k) y la carga ($I_k^M \cdot dt$) que fluye en el espacio temporal (dt) a través del espacio de balance (P_k) de las placas de los electrodos:

$$15 \quad KE_k^M(t_1 + dt) = KE_k^M(t_1) + I_k^M \cdot dt$$

20 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por medio del cálculo de la cantidad de carga (RK_k^M) que todavía se puede extraer de las placas de los electrodos en los espacios de balance de las placas de los electrodos (P_k) a partir de la parte de capacidad de almacenamiento (K_k^M) del espacio de balance de las placas de los electrodos (P_k) reducida en la cantidad de carga (KE_k^M) extraída hasta el espacio de tiempo (dt) de la masa activa en el espacio de balance de las placas de los electrodos (P_k) y reducida en la carga ($I_k^M \cdot dt$) extraída en el espacio temporal (dt) en las placas de los electrodos en el espacio de balance (P_k) de las placas de los electrodos.

25 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por medio de la determinación de la capacidad residual dependiendo de la corriente de inversión de carga (I_U) en las placas de los electrodos entre lugares de mayor tensión en circuito abierto ($U_{\infty, x}$) y lugares de menor tensión en circuito abierto ($U_{\infty, y}$), calculándose la corriente de inversión de carga (I_U) a partir de la resistencia de polarización (R_p) en las superficies de las placas de los electrodos y la suma de las resistencias de rija ($R_{r,i}$) entre los lugares (x, y) según la fórmula:

$$30 \quad I_U = (U_{\infty, x} - U_{\infty, y}) \cdot (R_{p, x} + R_{p, y} + \sum_{i=x}^y R_{r,i})$$

35 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por medio del cálculo de la tensión en circuito abierto ($U_{\infty, g}$) de la batería de almacenamiento como valor característico como función del estado de carga de los espacios de balance de las placas de los electrodos (P_k) individuales, de las tensiones en circuito abierto ($U_{\infty, k}$) en los espacios de balance de las placas de los electrodos (P_k), de las partes de resistencia (R_k^M), de la resistencia de polarización (R_p), y de la corriente de inversión de carga (I_U) a través de la inversión de carga en una placa de electrodos individuales.

40 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por medio de la determinación del volumen de cristales de hielo (v_{Eis}) en los espacios de balance de electrolito (S_i) a partir de una relación definida entre la concentración en equilibrio (CGG_i) del ácido en el electrolito y la temperatura (T), así como de la concentración de ácido (C_i) en el electrolito según la fórmula:

$$45 \quad V_{Eis, i} = (1 - C_i / CGG_i) \cdot v_i$$

50 13. Procedimiento según la reivindicación 1,2 **caracterizado** por medio de la terminación de un valor característico para la capacidad de la batería de almacenamiento dependiendo de la proporción de volumen de cristales de hielo (v_{Eis}) en el volumen de electrolito (v_i) en los espacios de balance de electrolito (S_i) y del lugar (S_i) de la aparición de la conformación de cristales de hielo.

55 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por medio del arranque de los valores de estado para la concentración de electrolitos (r_i) en los espacios de balance de electrolitos (S_i) dependiendo de la diferencia entre la tensión en circuito abierto (U_{∞}) real y la tensión en circuito abierto ($U_{\infty, g}$) calculada.

60 15. Dispositivo de supervisión para una batería de almacenamiento electroquímica con una unidad de medición para la medición de la tensión en bornes de la batería (U), de la corriente en bornes de la batería (I) y de la temperatura de la batería (T), y con una unidad de evaluación, **caracterizado** porque la unidad de evaluación para la realización del procedimiento está conformada según una de las reivindicaciones anteriores por medio de la programación de una unidad de microprocesador.

65