



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 295 733**

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

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04014617 .7**

(86) Fecha de presentación : **22.06.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1505402**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **09.02.2005**

(54) Título: **Procedimiento para la predicción de características eléctricas de una batería de almacenamiento electroquímica.**

(30) Prioridad: **06.08.2003 DE 103 35 930**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

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

(72) Inventor/es: **Meissner, Eberhard**

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

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 para la predicción de características eléctricas de una batería de almacenamiento electroquímica.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la predicción de características eléctricas de una batería de almacenamiento electroquímica.

10 Existe la necesidad de determinar o de predecir el estado de una batería de almacenamiento electroquímica, como por ejemplo el estado de carga o la capacidad de carga de gran amperaje, de modo actualizado. Por ejemplo, para la capacidad de una batería de arranque de arrancar un automóvil con un motor de combustión es predominante el estado de carga y el estado de envejecimiento o bien la caída de capacidad percibida de la batería, ya que se limita la intensidad de corriente y su entrega de potencia que se puede extraer por medio de la batería de arranque. Especialmente importante es la determinación del estado de carga o de la capacidad de arranque de una batería de arranque en los casos en los que, por ejemplo, se dé un funcionamiento del motor intermitente, ya que entonces, en 15 los tiempos de interrupción del motor, la red de a bordo del vehículo sigue siendo operada con sus consumidores, si bien el generador no genera corriente. La supervisión del estado de carga y de la capacidad de arranque de la batería de almacenamiento ha de garantizar en estos casos que el contenido de energía de la batería de almacenamiento permanece en todo momento en un nivel suficiente para volver a arrancar el motor.

20 Para la medición del estado de carga y para la determinación del comportamiento de carga de baterías de acumulación se conocen los más diferentes tipos de procedimientos. De este modo, se usan, por ejemplo, aparatos de medición integrados (contadores de amperio-hora), considerándose la corriente de carga, dado el caso, valorándose con un factor de carga fijo. Puesto que la capacidad útil de una batería de almacenamiento depende fuertemente de la magnitud de la corriente de descarga y de la temperatura, tampoco se pueden conseguir con este tipo de procedimientos indicaciones satisfactorias sobre la capacidad útil que se puede extraer todavía de la batería.

25 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 dependiente de la temperatura y del estado de carga de la misma batería.

30 En el documento DE4007883A1 se describe un procedimiento en el que la capacidad de arranque de una batería de almacenamiento se determina por medio de la medición de la tensión en bornes de la batería y de la temperatura de la batería y la comparación con un haz de curvas de estado de carga válido para el tipo de batería que se ha de comprobar.

35 Del documento DE19543874A1 se puede extraer un procedimiento de cálculo para la característica de descarga y la medición de la capacidad residual de una batería de almacenamiento, en el que, igualmente, se mide la corriente, la tensión y la temperatura, aproximándose la característica de descarga por medio de una función matemática con una superficie curvada.

40 En el documento DE3901680C1 se describe un procedimiento para la supervisión de la capacidad de arranque en frío de una batería de arranque en el 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 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.

45 Además, del documento DE4339568A1 se puede extraer un procedimiento para la determinación del estado de carga de una batería de arranque de un automóvil, en la que se miden la corriente de la batería y la tensión de en circuito abierto, y a partir de éstas se deduce el estado de carga. En este caso también se tiene en cuenta además la temperatura de la batería. Las corrientes de carga medidas durante los diferentes intervalos temporales se comparan entre ellas, y a partir de ello se determina una capacidad residual.

50 En el documento DE19847648A1 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 estimar la capacidad de almacenamiento. A partir de la relación de la diferencia de tensión en circuito abierto respecto al flujo de corriente convertido durante la fase de carga se determina una magnitud para la capacidad ácida del electrolito de la batería de almacenamiento. En este caso se aprovecha el hecho de que la tensión en circuito abierto se incrementa en los intervalos de estado de carga altos relevantes en la práctica aproximadamente de modo lineal con el estado de carga.

60 El problema en la determinación del estado de una batería de almacenamiento electroquímica con los procedimientos conocidos previamente es que, en particular en el procedimiento de descarga y carga de baterías de almacenamiento recargables, aunque también en el almacenamiento libre de carga, se produce desgaste, y con los procedimientos convencionales no se tienen en cuenta todos los factores de desgaste relevantes.

65 En el caso de acumuladores de plomo, el desgaste se refiere, por un lado, a apariciones de corrosión, que empeoran la posición de tensión en caso de fuertes cargas eléctricas, y por otro lado a modificaciones de la morfología y de la composición química de las masas activas. Además, las reacciones parasitarias como la electrolisis y la corrosión de rejillas, aunque también la evaporación sencilla, llevan a una pérdida de agua de los electrolitos. En un acumulador con electrolitos líquidos, esto se pone de manifiesto en una reducción del nivel de electrolito. Debido a ello se liberan

partes que anteriormente estaban cubiertas con electrolito, lo que puede llevar a una modificación del comportamiento de corrosión en estas regiones. Además, se puede producir un revestimiento ácido por medio de la reducción de los ácidos en estría en el suelo de la batería de almacenamiento, lo que lleva a un incremento de la capacidad ácida en la región inferior y a una reducción de la capacidad ácida en la región superior. En el caso de acumuladores con electrolitos fijados, los denominados acumuladores cerrados, en los que el electrolito, por ejemplo, está inmovilizado a una tela no tejida de fibras de vidrio o a un gel, se reduce el grado de saturación del juego de electrodos compuesto por los electrodos porosos y los separadores microporosos o un gel con electrolito. Esto se manifiesta, entre otras cosas, en una resistencia interna mayor y una capacidad parcialmente reducida. Además, a medida que aumenta el secado del juego de electrodos aumenta la cadencia del circuito de ácido parásito, lo que, por un lado, en acumuladores de este tipo constructivo, reduce la pérdida de agua por medio de la electrolisis, y por otro lado, sin embargo, reduce el rendimiento de carga y puede incrementar el calentamiento del acumulador durante la carga.

En ambos casos aumenta la tensión en circuito abierto del acumulador con un grado de descarga dado DoD, ya que la pérdida PA de agua, con un volumen no modificado de ácido sulfúrico, lleva a una concentración que se incrementa del electrolito diluido de ácido sulfúrico, y aumenta la tensión en circuito abierto U_{∞} como consecuencia de relaciones electroquímicas de modo estrictamente monótono con la concentración de ácido.

El documento US6.268.712B1 da a conocer un procedimiento para la determinación de la capacidad de arranque de una batería de coche, en la que la pareja de corriente y tensión se usa para el cálculo de la resistencia interna.

En el documento DE10156891A1 se describe un procedimiento para la supervisión de una batería, en el que durante una fase de gran amperaje se determinan una resistencia diferencial, y a partir de ella el estado de carga. La fase de gran amperaje se divide en dos fases.

El documento US5.650.712A1 da a conocer la determinación de un primer valor de estado de carga dependiendo del rendimiento de carga y de la acumulación de la misma. Este valor de estado de carga acumulado se relaciona con un valor de estado de carga almacenado. El valor de estado de carga almacenado se lee a partir de curvas características que están trazadas dependiendo de la tensión de la batería y de la temperatura.

A partir del cociente de la variación del estado de carga acumulado y de la modificación del estado de carga almacenado se determina una capacidad de carga completa. A partir del cociente de la capacidad de carga completa y la capacidad nominal de la batería se determina el factor de desgaste.

El objetivo de la invención, debido a ello, es crear un procedimiento mejorado para la predicción de características eléctricas de una batería de almacenamiento electroquímica.

El documento EP-A-1120663 describe un procedimiento para la determinación del estado de carga de un acumulador, en el que se usan dos métodos, diferentes en su enfoque, para la determinación del estado de carga de modo simultáneo, los resultados obtenidos individualmente de los diferentes métodos se ponderan de modo correspondiente a su fiabilidad correspondiente en la situación de funcionamiento del acumulador actual o pasada, y el valor medio ponderado obtenido de esta manera de los métodos individuales se usa y se muestra como magnitud de salida del procedimiento.

El objetivo se consigue según la invención por medio de las características de la reivindicación 1 independiente.

Se ha reconocido que los parámetros de desgaste relevantes se tienen en cuenta en la determinación del estado prácticamente en su totalidad cuando el estado de carga se determina con dos procedimientos diferentes referidos a un primer y a un segundo parámetro. En concreto, se ha descubierto que, por ejemplo, el valor de la densidad de ácido actúa de un modo diferente sobre el valor del estado de carga referido a la cantidad de carga convertida que sobre el valor de estado de carga referido a la tensión en circuito abierto.

A continuación se puede realizar el estado actual o una predicción sobre el estado futuro de la batería de almacenamiento teniendo en cuenta todos los factores de desgaste relevantes haciendo que para ello, a partir de la relación funcional entre los dos valores de estado de carga referidos, respectivamente, a un parámetro diferente, en una segunda fase del uso de la batería de almacenamiento se realice una referencia a una evolución del parámetro de estado en una primera fase de uso de la batería de almacenamiento, preferentemente al estado nuevo.

Estos efectos múltiples mencionados anteriormente del desgaste de las baterías de almacenamiento se pueden tener en cuenta ahora con los procedimientos conformes a la invención haciendo que, sencillamente, se evalúe la relación funcional entre los valores de estado de carga SOC_1 y SOC_2 referidos a un primer y a un segundo parámetro en una primera y en una segunda fase del uso.

Preferentemente se determina una evolución del parámetro de estado para la primera fase del uso como relación funcional entre el valor de estado de carga referido al primer parámetro de la batería de almacenamiento y el valor de estado de carga referido al segundo parámetro de la batería de almacenamiento. A continuación, la modificación de la evolución del parámetro de estado desde la primera fase a la segunda fase es una medida para el estado del electrolito de la batería de almacenamiento, como por ejemplo de la capacidad ácida, de la pérdida de agua y/o de un revestimiento ácido del electrolito.

Gracias al hecho de que se determine la relación funcional en la primera y en la segunda fase, a partir de la variación se puede deducir directamente el desgaste. Según la invención, en este caso, se determina la influencia del ácido directamente a partir de la variación de la evolución del parámetro de estado de la primera y de la segunda fase.

Adicionalmente es ventajoso determinar la relación funcional de los valores de estado de carga referidos a un primer y a un segundo parámetro como función de la variación de la tensión en circuito abierto después de una fase de carga respecto al volumen de carga convertido en la fase de carga. Con ello, se propone determinar el estado de carga en un primer procedimiento por medio de la medición de la tensión en circuito abierto, y en un segundo procedimiento por medio de la medición del volumen de carga convertido. Esto es lo mismo que la aplicación de la variación de tensión en circuito abierto antes y después de una fase de carga eléctrica a través del volumen de carga neta convertida durante la fase de carga eléctrica, que puede ser medido, calculado o estimado. Se hace referencia al hecho de que el volumen de carga convertida no es lo exactamente mismo que el volumen de corriente medido durante la fase de carga eléctrica. Las reacciones parasitarias pueden llevar a que una parte de la corriente no lleve a una variación de estado de carga, y eventualmente haya de ser considerada por separado. Como primer parámetro se fija, con ello, una tensión de la batería de almacenamiento no cargada, y como segundo parámetro el volumen de carga convertido, es decir, la conversión de carga.

De un modo adecuado, se determina un parámetro S para la primera y para la segunda fase a partir del cociente entre la variación del valor de estado de carga referida al primer parámetro y la variación del valor de estado de carga referida al segundo parámetro, o bien a partir de la variación de la tensión en circuito abierto referida al volumen de carga convertido durante la fase de carga eléctrica. La variación de la tensión en circuito abierto es la diferencia de la tensión en circuito abierto después de la fase de carga eléctrica y la tensión en circuito abierto antes de la fase de carga eléctrica. El parámetro S, con ello, se define como:

$$S = \frac{\Delta SOC_1}{\Delta SOC_2} = \frac{\Delta SOC_1 (U_{\infty,2} - U_{\infty,1})}{\Delta SOC_2 (\Delta Q)}$$

A partir de la variación del parámetro S para la primera fase y para la segunda fase se determina entonces el estado.

La determinación de la tensión en circuito abierto se puede realizar por medio de la medición, estimación o cálculo con la ayuda de un modelo a partir del comportamiento de la tensión, también en el estado de funcionamiento cargado con corriente.

Dependiendo del parámetro S se puede determinar entonces para la primera fase la capacidad ácida Q_0 de la batería de almacenamiento, por ejemplo, como valor inversamente proporcional al parámetro S, cuando se conoce un recorrido de tensión correspondiente. La capacidad ácida Q_0 es la cantidad de electricidad expresada en equivalentes eléctricos que está almacenada en el ácido sulfúrico existente en el acumulador.

Para el procedimiento conforme a la invención, la evolución del parámetro de estado para la primera parte se puede o bien prefijar de modo fijo para el tipo de batería, o bien determinarse por medio de medición, o se puede aprender.

Para la determinación de un estado de carga referido a la tensión en circuito abierto, la tensión en circuito abierto ha de ser medida en estado no cargado de la batería de almacenamiento después de una fase de reposo suficiente. Sin embargo, también es posible calcular la tensión en circuito abierto a partir de la evolución temporal de la tensión en bornes de la batería durante una fase aproximadamente descargada o a partir de la evolución de la tensión y de la corriente durante el uso de la batería de almacenamiento. La determinación de la tensión en circuito abierto es suficientemente conocida del estado de la técnica.

Un valor actual de estado de carga relativo referido a la capacidad ácida del electrolito como primer parámetro se puede calcular para la primera fase, por ejemplo, a partir de la tensión U_0 descargada actual según la fórmula

$$SOC_{1,rel} = \frac{U_0}{a} - b ,$$

siendo a y b magnitudes constantes dependientes del tipo de la batería de almacenamiento.

Sin embargo, también se puede calcular un valor de estado de carga absoluto referido a la capacidad ácida del electrolito para la primera fase, en particular según la fórmula

$$SOC'_{1,abs} = SOC'_{1,rel} (Q_0) \cdot Q_0$$

a partir del valor de estado de carga relativo $SOC'_{1,rel}$.

ES 2 295 733 T3

Además, se puede calcular un valor de estado de carga relativo $SOC''_{1,abs}$ referido a la capacidad ácida del electrolito para la segunda fase a partir de la tensión descargada actual, según la fórmula

$$SOC''_{1,rel} = \frac{S'}{S''} \left(\frac{U_0}{a} - b \right)$$

En este caso, a y b, de nuevo, son magnitudes constantes, S' es el parámetro para la primera fase y S'' es el parámetro para segunda fase de la variación de tensión en circuito abierta referida al volumen de carga convertido durante una fase de carga eléctrica.

Además, se puede calcular un valor de estado de carga absoluto $SOC''_{1,abs}$ para la segunda fase según la fórmula

$$SOC''_{1,abs} = SOC''_{1,rel} \cdot Q_0$$

a partir del estado de carga relativo para la segunda fase.

Los valores de estado de carga relativos o absolutos se pueden mostrar y/o evaluar.

La relación del parámetro S' para la primera fase con el parámetro S'' para la segunda fase es una medida para el desgaste de la batería de almacenamiento. En particular, teniendo en cuenta el nivel de llenado anterior de un posible revestimiento ácido, y otros factores de influencia posibles se puede determinar la pérdida de agua PA a partir de la relación S'/S''.

Además representa una ventaja el hecho de determinar el final de la primera fase por medio de la integración del rendimiento de carga por unidad de tiempo. Con ello, la primera fase finaliza cuando el rendimiento de carga por unidad de tiempo integrado pasa por encima de un valor mínimo prefijado. En la integración del rendimiento de carga por unidad de tiempo se tienen en cuenta preferentemente sólo aquellas contribuciones en las que las variaciones de los valores de estado de carga están por encima, cada una de ellas, de un valor mínimo prefijado, de manera que fundamentalmente sólo se tiene en cuenta el tiempo de funcionamiento en el que también se produce el desgaste.

Alternativamente o adicionalmente a esto como criterio para el final de la primera fase se puede supervisar un tiempo mínimo prefijado después de la primera puesta en funcionamiento de la batería de almacenamiento o una duración de funcionamiento mínima prefijada o un estado que lleva a un revestimiento ácido.

La desviación de la curva característica actual de la relación funcional en la segunda fase de la curva característica en la primera fase, preferentemente para una batería de almacenamiento nueva, se puede usar además para la estimación de la capacidad de almacenamiento actual o bien para la reducción de la capacidad de almacenamiento respecto al estado de salida en la primera fase. En el caso de una batería de almacenamiento nueva, la capacidad de almacenamiento CSC ha de tener un valor de 100%, es decir, la batería de almacenamiento se puede llenar completamente con energía. La capacidad de almacenamiento CSC, en este caso, está definida como volumen de carga que puede extraer de la batería de almacenamiento cargada hasta el estado de carga máximo alcanzable (carga completa) con la corriente de descarga nominal hasta alcanzar la tensión de finalización de descarga. En el estado normal, ésta se corresponde aproximadamente con la capacidad nominal, y se reduce en una batería de almacenamiento debido al envejecimiento o al revestimiento ácido. La capacidad de almacenamiento de la batería de almacenamiento se puede determinar a partir de uno o varios parámetros G. Un ejemplo para una realización técnica se describe del siguiente modo:

La capacidad de almacenamiento de la batería de almacenamiento se determina por medio de la extrapolación correspondiente de la relación f'' funcional de puntos determinados sobre un valor de estado de carga $SOC_1=0$ o $SOC_2=0$ o secciones de la curva (preferentemente para SOC_1 y/o $SOC_2 > 50\%$), la extrapolación de la evolución del parámetro de estado f' en un valor de estado de carga $SOC_1=0$ y $SOC_2=0$, y por medio de la determinación de un parámetro G característico, respectivamente, a partir de la diferencia de ambos valores:

$$G_2 = f''(SOC_1 = 0) - f'(SOC_1 = 0)$$

$$G_1 = f''(SOC_2 = 0) - f'(SOC_2 = 0)$$

A partir de las dos magnitudes se puede determinar ahora la capacidad de almacenamiento CSC por medio de la siguiente relación:

$$CSC = 100 - MAX(G_1, G_2)$$

Como consecuencia de la selección MAX, sólo se usar valores mayores que cero.

ES 2 295 733 T3

El ejemplo descrito representa el caso más sencillo. En caso de relaciones menos buenas puede ser necesario que se realice una extrapolación sencilla no para el resultado, sino una evaluación de otras magnitudes características. Un ejemplo para esto son grados de curvatura, derivadas, etc. de curvas para la relación funcional f'' , que no sean rectas.

5 Además, también puede ser suficiente conocer sólo el volumen de carga que se puede extraer todavía en el estado actual de la batería de almacenamiento SOC_1 , SOC_2 , y no el valor referido a la batería de almacenamiento totalmente cargada de la capacidad de almacenamiento CSC. Cuando el valor del estado de carga SOC_1 se determina a partir de la tensión en circuito abierto, y el valor de estado de carga SOC_2 a partir del rendimiento de carga por unidad de tiempo, existe entonces, por ejemplo, un problema para conseguir un valor de estado de carga SOC_2 preciso, ya que debido a
10 errores de integración con tiempo continuado, el valor se hace cada vez menos preciso para el rendimiento de carga por unidad de tiempo. En este caso, ciertamente, siempre tiene sentido tomar la evolución del parámetro de estado f'' , pero calcular a continuación sólo el volumen de carga que se puede extraer a partir el estado actual. Esto funciona cuando la relación funcional f'' se ha tomado comparativamente próxima en el tiempo al punto de predicción, y se conoce el aumento de la relación funcional f'' . En este caso el valor de estado de carga SOC_2'' referido al segundo parámetro para la segunda fase se determina a partir de la relación f'' funcional con el valor de estado de carga $SOC_1=0$ referido
15 al primer parámetro, y a partir de la diferencia SOC_2-SOC_2'' , por medio de la multiplicación con la capacidad de la batería, se determina el volumen de carga que todavía se puede extraer.

Habitualmente, otro objetivo es que la variación de tensión ΔU se ha de predecir bajo una carga de corriente i . Para
20 ello, cuando hay un revestimiento ácido, se ha de determinar un estado de carga como el valor relevante para el cálculo de la posición de tensión, ya que entonces, los dos métodos dan valores diferentes para la determinación del estado de carga. El valor del estado de carga relevante entonces para la posición de tensión es el valor de estado de carga (SOC_1) referido a la tensión en circuito abierto.

25 Además, habitualmente se requiere que la variación de tensión o bien la posición de tensión de la batería de almacenamiento haya de ser predicha cuando de la batería de almacenamiento, partiendo del estado actual, se extraiga un volumen de carga determinado. En el caso de baterías sin revestimiento ácido, generalmente se conoce la dependencia, ya que, sencillamente, el valor de estado de carga relevante se ha de modificar de modo correspondiente al volumen de carga. En el caso de baterías con revestimiento, la característica del estado de carga relevante se puede comportar de otra
30 manera a medida que varía el volumen de carga extraído. En el caso de baterías con revestimiento ácido se ha mostrado que sólo una solución, tal y como se describe a continuación, lleva a una buena predicción de la posición de tensión.

Para la determinación de una variación de tensión esperada para una carga eléctrica de la batería de almacenamiento y una temperatura, tiene lugar
35

- una determinación de la tensión en circuito abierto de la batería de almacenamiento en un primer instante en la segunda fase,

- una determinación de la tensión en circuito abierto que se esperaría según un rendimiento de carga por unidad de
40 tiempo entre el primer instante y un segundo instante a partir de la relación funcional para la segunda fase, y

- una determinación de la variación de carga que se ha de esperar a partir de tensión en circuito abierto determinada que se ha de esperar, el valor de carga referido al primer parámetro en el segundo instante, y una función de la resistencia eléctrica interna dependiendo del valor del estado de carga referido al primer parámetro, y
45

- una determinación de una tensión que se ha de esperar como diferencia de la tensión en circuito abierta esperada para el segundo instante y el producto de la resistencia interna y el valor de corriente supuesto.

En este caso se aprovecha el conocimiento de que ya se tiene en cuenta la influencia del revestimiento ácido o del
50 envejecimiento durante la determinación de la tensión en circuito abierto que se ha de esperar a partir de la relación funcional para la segunda fase, y con este parámetro se puede acceder a una relación funcional entre la variación de tensión y la tensión en circuito abierto que es fundamentalmente independiente del revestimiento ácido.

A partir de la variación de tensión esperada se puede calcular además una tensión esperada como diferencia entre
55 la tensión en circuito abierto esperada para el segundo instante y la variación determinada de tensión.

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

60 Figura 1 una relación funcional entre el valor de estado de carga referido a un primer parámetro y el valor de estado de carga referido a un segundo parámetro para una primera fase y una segunda fase del uso de una batería de almacenamiento;

Figura 2 un diagrama de la relación funcional entre el valor del estado de carga de una batería de almacenamiento
65 y la densidad específica del electrolito en el estado nuevo y después de una pérdida de agua;

Figura 3 Representación de la influencia del envejecimiento y del revestimiento ácido sobre la evolución de la relación funcional entre la tensión en circuito abierto y el volumen de carga convertido;

Figura 4 un diagrama de flujo de la predicción de una tensión que se ajusta de la batería de almacenamiento bajo carga para la predicción de alto amperaje.

Figura 5 un diagrama de la relación funcional en una primera y en una segunda fase y de la evolución de la tensión mínima dependiendo del valor de estado de carga referido a la tensión en circuito abierto con las etapas del procedimiento para la predicción de alto amperaje;

Figura 6 relación funcional entre el estado de carga referido al primer parámetro y el estado de carga referido a un segundo parámetro, y determinación de la capacidad de almacenamiento;

Figura 7 diagrama de la calidad de la determinación de la capacidad de almacenamiento con el procedimiento según la invención;

Figura 8 diagrama de la relación funcional entre el valor de estado de carga referido a un primer parámetro y el valor de estado de carga referido a un segundo parámetro con la representación del procedimiento para la determinación del volumen de carga que se puede extraer en el estado actual.

La Figura 1 deja reconocer un diagrama de la relación funcional entre el valor del estado de carga SOC_1 referido a un primer parámetro y el valor del estado de carga SOC_2 referido a un segundo parámetro en un primer instante (relación funcional f') y en un segundo instante posterior (relación funcional f''). En la primera fase del uso de la batería de almacenamiento, en el presente ejemplo no se da ningún revestimiento ácido, y las características ácidas son prácticamente óptimas. En la segunda fase del uso se ha establecido un revestimiento ácido en el que la densidad de ácido en la región inferior de la batería de almacenamiento es mayor que en la región superior de la batería de almacenamiento.

El revestimiento ácido lleva a que la pendiente S'' de la relación funcional f'' en la segunda fase aumente en la segunda fase en comparación con la pendiente S' de la relación funcional f' en la primera fase como consecuencia de la influencia del ácido.

En el ejemplo representado, se ha determinado como primer parámetro la tensión en circuito abierto U_∞ y como segundo parámetro el volumen de carga convertida ΔQ durante una fase de carga. Esto se corresponde con un diagrama en el que la variación de la tensión en circuito abierto ΔU_∞ está representada en función del volumen de carga ΔQ convertido en la fase de carga eléctrica correspondiente.

Según la invención, en una primera fase del uso se fija o se determina una evolución del parámetro de estado f' , que puede ser, por ejemplo, la relación funcional f' representada en la Figura 1 entre los primeros valores de estado de carga SOC_1 determinados a partir de la tensión en circuito abierto U_∞ y los valores de estado de carga SOC_2 determinados a partir de los volúmenes de carga Q convertidos.

Para la predicción de alto amperaje también se puede determinar, sin embargo, por ejemplo, la evolución de la tensión mínima $U_{\min}$ dependiendo del estado de carga SOC_1 referido a la tensión en circuito abierto.

A partir de la relación funcional f'' para la segunda fase se puede determinar entonces un valor de carga actual por medio de la referencia a la evolución al parámetro de estado f' para la primera fase anterior, o se puede predecir un estado futuro. El estado contiene ya entonces todas las influencias relevantes, en particular la influencia del ácido.

Como parámetros de estado se pueden determinar el estado de carga, la capacidad total de almacenamiento, la resistencia interna, la capacidad de alto amperaje, la capacidad de carga, el rendimiento en carga, el calentamiento, la temperatura, y la distribución de temperatura dentro de la batería de almacenamiento, etc., pudiéndose unir el procedimiento descrito con otros procedimientos de determinación del estado. También se puede determinar una variación de fase de componentes de la batería de almacenamiento, por ejemplo una solidificación del electrolito, dado el caso, con la ayuda de otros procedimientos conocidos con el procedimiento conforme a la invención, ya que la temperatura de solidificación varía por medio de la pérdida de agua PA y de un revestimiento ácido.

Por ejemplo, se puede determinar el desgaste, por ejemplo, por medio de la pérdida de agua PA y/o el revestimiento ácido a partir de la relación modificada entre la tensión en circuito abierto U_∞ y el estado de carga, de la siguiente manera:

Se determinan parámetros S' para una primera fase y S'' para una segunda fase del uso de la batería de almacenamiento, respectivamente, por medio de:

- Determinación de la tensión en circuito abierto $U_{\infty,1}$ antes de una fase de carga eléctrica,
- Determinación de la tensión en circuito abierto $U_{\infty,2}$ después de una fase de descarga eléctrica,
- Determinación del volumen de carga ΔQ convertida durante esta fase de carga.

ES 2 295 733 T3

El parámetro S se determina entonces según la fórmula

$$S = \frac{\Delta SOC_1}{\Delta SOC_2} = \frac{\Delta SOC_1 (U_{\infty,2} - U_{\infty,1})}{\Delta SOC_2 (\Delta Q)},$$

y se corresponde con el cociente entre la variación del valor de estado de carga ΔSOC_1 referido al primer parámetro U_{∞} y la variación del valor de estado de carga ΔSOC_2 referido al segundo parámetro Q. Para la primera fase del uso de la batería de almacenamiento, preferentemente en estado nuevo, resulta para el parámetro S' otro valor que en una segunda fase posterior, en la que, por ejemplo, se ha producido una pérdida de agua PA o un revestimiento ácido.

Las Figuras 1 y 2 dejan reconocer esto. En la Figura 2 se representa el valor de estado de carga SOC_1 referido a la tensión en circuito abierto dependiendo de la densidad específica del electrolito para la primera fase en el estado nuevo, y la segunda fase después del desgaste V tomando como ejemplo un acumulador de plomo con seis celdas conectadas en serie.

El parámetro S' característico para la primera fase o bien se determina por medio de medición, estimación o cálculo, o bien está prefijado de modo fijo para el tipo de la batería de almacenamiento. Después de la conclusión de la primera fase ya no se modifica el parámetro S'.

El parámetro S'' se actualiza en la segunda fase, y contiene en su posterior variación una información sobre el desgaste. Como cota para el desgaste se puede escoger, por ejemplo, la variación relativa $\left(\frac{S'' - S'}{S''}\right)$ o la relación $\left(\frac{S''}{S'}\right)$, o similar.

Con la variación del parámetro S como consecuencia del desgaste también varía la relación entre la tensión en circuito abierto U_{∞} medida o estimada y el valor de estado de carga SOC. A partir de la Figura 2 se puede reconocer que con una cierta variación de la densidad de ácido en el electrolito o bien de la tensión en circuito abierto U_{∞} va unida en la segunda fase una menor conversión de carga, es decir, una variación del estado de carga más reducida que en la primera fase. Cuando, sin embargo, se conoce el desgaste, por ejemplo, a partir del procedimiento mencionado anteriormente, entonces se puede tener en cuenta esta variación para una indicación corregida del estado de carga.

De este modo, por ejemplo, se puede determinar el estado de carga real SOC'' en la segunda fase a partir del valor del estado de carga SOC_1 que resultaría a partir de una tensión en circuito abierto U_{∞} determinada, para esta tensión de circuito abierto U_{∞} con la fórmula

$$SOC'' = \left(\frac{S'}{S''}\right) \cdot SOC_1.$$

La decisión de si la batería de almacenamiento se encuentra todavía en la primera fase de uso o ya en la segunda fase se puede tomar, por ejemplo, a partir de la duración mínima determinada después de la instalación de la batería de almacenamiento o de una duración mínima de funcionamiento. Sin embargo, también se puede integrar el rendimiento de carga por unidad de tiempo desde el instante de la primera puesta en marcha, y finalizar la primera fase en cuanto el rendimiento de carga por unidad de tiempo integrado esté por encima de un valor mínimo. En este caso se tienen en cuenta, preferentemente, sólo aquellas contribuciones del rendimiento de carga por unidad de tiempo en las que las variaciones de los valores de estado de carga estén por encima de un valor mínimo cada una de ellas.

Para la evaluación, bajo ciertas circunstancias, de modo adecuado, se ha de calcular un valor de estado de carga relativo $SOC_{1,rel}(K_{nom})$ actual referido a la capacidad nominal K_{nom} a partir del valor de estado de carga relativo $SOC_{1,rel}(Q_0)$ referido a la capacidad ácida Q_0 , por ejemplo según la fórmula

$$SOC_{1,rel}(K_{nom}) = \frac{(a + (b - a) \cdot (SOC_{1,rel}(Q_0)) - f_0)}{(f_1 - f_0)}.$$

En este caso, a y b son valores de estado de carga fijados con $a < b$. f_0 es el valor de estado de carga $SOC_{1,rel}(Q_0)$ correspondiente al valor de estado de carga $SOC_{1,rel}(K_{nom})=a$ referido a la capacidad ácida Q_0 , y f_1 el valor de estado de carga $SOC_{1,rel}(Q_0)$ correspondiente al valor de estado de carga $SOC_{1,rel}(K_{nom})=b$ referido a la capacidad ácida Q_0 .

ES 2 295 733 T3

A partir del valor de estado de carga $SOC_{1,rel}(K_{nom})$ relativo se puede calcular y evaluar un valor de estado de carga $SOC_{1,abs}(K_{nom})$ absoluto referido a la capacidad nominal K_{nom} según la fórmula:

$$SOC_{1,abs}(K_{nom}) = SOC_{1,rel}(K_{nom}) \cdot K_{nom}.$$

Como parámetro de estado, con ello, se puede calcular y evaluar, por ejemplo, el valor de estado de carga SOC'' corregido descrito anteriormente, un valor de estado de carga $SOC_{1,rel}$ relativo referido a la capacidad ácida Q_0 , un valor de estado de carga $SOC_{1,abs}$ absoluto referido a la capacidad ácida Q_0 , un valor de estado de carga $SOC_{1,rel}(K_{nom})$ relativo referido a la capacidad nominal K_{nom} o un valor de estado de carga $SOC_{1,abs}(K_{nom})$ absoluto referido a la capacidad nominal K_{nom} .

La Figura 3 deja reconocer un dibujo con la influencia del envejecimiento y el revestimiento ácido sobre la evolución de la relación funcional entre la tensión en circuito abierto U_∞ y el volumen de carga ΔQ convertido. La batería de almacenamiento está dibujada como un depósito colector que se puede llenar con una carga dibujada en negro, de la que puede salir la carga a través de la salida dibujada en la parte derecha inferior. La Figura 3 a) muestra el estado del estado nuevo de la batería de almacenamiento en el que la capacidad de almacenamiento CSC no está reducida y tiene un valor del 100%. El depósito colector, con ello, se puede llenar completamente. En el estado nuevo, la relación funcional entre la tensión en circuito abierto U_∞ y el volumen de carga ΔQ convertido es una línea que tiene un pendiente definida que depende del tipo de la batería de almacenamiento correspondiente.

La Figura 3 b) muestra una batería de almacenamiento envejecida con una capacidad de almacenamiento CSC'' reducida por medio de la influencia del envejecimiento. La reducción Q_v de la capacidad de almacenamiento, sin embargo, no tiene un efecto sobre las fases de carga y descarga, sino que simplemente lleva a que se agote antes el acumulador. Fundamentalmente, se mantiene la relación funcional entre la tensión en circuito abierto U_∞ y el volumen de carga ΔQ convertido, la recta finaliza, sin embargo, en la región inferior en el valor de la reducción de carga Q_v en la abscisa de la conversión de carga ΔQ .

La Figura 3 c) deja reconocer la influencia del revestimiento ácido sobre una batería de almacenamiento. Éste tiene efecto en todo el espacio del depósito colector, tanto en la región de estado de carga más baja como en la región de estado de carga alta, y en la relación funcional entre la tensión en circuito abierto U_∞ y el volumen de carga ΔQ convertido lleva a una evolución de curva con una mayor pendiente.

La Figura 3 d) deja reconocer tanto la influencia de la influencia del envejecimiento como del revestimiento ácido sobre la capacidad de almacenamiento CSC y la relación funcional entre la tensión en circuito abierto U_∞ y el volumen de carga ΔQ convertida. Se pone de manifiesto que la capacidad de almacenamiento CSC se reduce en la reducción de carga Q_v en la región inferior, y a lo largo de todo el contenido del espacio en la influencia del revestimiento ácido. Esto lleva en la relación funcional a una evolución de la curva interrumpida en el punto de reducción de la carga Q_v en la abscisa, y que tiene una pendiente mayor en comparación con el estado nuevo de la batería de almacenamiento.

La capacidad de almacenamiento CSC es el volumen de carga que se puede extraer de la batería de almacenamiento cargada al estado de carga máximo alcanzable (carga completa) con la corriente de descarga nominal hasta alcanzar la tensión de finalización de descarga. En el estado normal, se corresponde aproximadamente con la capacidad nominal. En el estado envejecido, también cuando se produce un revestimiento ácido, se reduce, tal y como se representa en las Figuras 3 c) y 3 d). Al reconocer la capacidad de almacenamiento CSC, con el estado de carga SOC conocido, también se puede deducir el volumen de carga Q que se puede extraer todavía de este estado con corriente nominal.

Con la variación dibujada en las Figuras 1 y 3 de la relación funcional entre el primer estado de carga SOC_1 referido a la tensión en circuito abierto U_∞ y el segundo estado de carga SOC_2 referido a la conversión de carga ΔQ se puede determinar la tensión entre bornes $U''_{\infty,2}$ sin carga en otro instante t_2 en la segunda fase cuando se haya realizado entre medias una conversión de carga ΔQ . La tensión en bornes $U''_{\infty,2}$ calculada de esta manera se usa como parámetro para calcular un saldo de tensión ΔU bajo una carga eléctrica i a una temperatura T , en la que la dependencia usada en este caso se determina en un instante anterior, o incluso se fija de modo fijo. La tensión en bornes $U''_{\infty,2}$ sin carga también se usa como punto de partida para el cálculo de una tensión U bajo carga según la fórmula $U = U_\infty \cdot \Delta U$.

La denominada predicción en alto amperaje está dibujada en la Figura 4.

En primer lugar (etapa a), se determinan en varios instantes t_i las tensiones en circuito abierto $U''_{\infty,2}$ sin carga con diferentes profundidades de descarga DoD, o bien los valores de estado de carga SOC_1 referidos al primer parámetro, para tomar una relación funcional f'' para la segunda fase.

La tensión en circuito abierto U_∞ , en este caso, la tensión de la batería de almacenamiento en un estado determinado caracterizado por la temperatura T y por el estado de carga SoC, que se ajusta después de un cierto tiempo después de la finalización de una carga eléctrica. En una batería de almacenamiento también se producen por lo general, junto a las reacciones principales de la carga y descarga en los dos electrodos, inversiones de la carga internas y reacciones parásitas, como por ejemplo evolución espontánea de gases, que tienen su influencia en la tensión de la celda. Estos efectos son especialmente grandes cuando a la fase después de una carga eléctrica en la que se ha

ES 2 295 733 T3

de determinar una tensión en circuito abierto U_{∞} le precede una carga. Debido a ello, se ha de dar importancia a condiciones reproducibles en la determinación de la tensión en circuito abierto U_{∞} . Preferentemente, la tensión en circuito abierto U_{∞} se determina en un estado de la batería de almacenamiento al que precede una descarga de al menos aproximadamente un 3-5% de la capacidad de almacenamiento CSC. A continuación, a temperatura ambiente, se ajusta aproximadamente después de 1-4 horas una tensión en circuito abierto U_{∞} reproducible muy estable. En sustitución de esto, en otros casos, por ejemplo cuando se ha producido antes una fuerte carga, se puede cargar un volumen de carga adicional de por ejemplo un 5% de la capacidad de almacenamiento CSC con una corriente I_{20} de 20 horas, y a continuación volverse a descargar. La tensión U que se ajusta entonces a temperatura ambiente después de 1-4 horas está muy cerca de la tensión en circuito abierto U_{∞} .

En este caso, durante una fase de carga (etapa b) se mide la corriente I que fluye durante la carga en la batería de almacenamiento y que se escapa durante la descarga de la batería de almacenamiento, y por medio de integración (etapa c) se determina el volumen de carga ΔQ (t) que se convierte durante la fase de carga.

A partir de las tensiones en circuito abierto U_{∞} y el volumen de carga Δq (t) determinado se determina para la segunda fase del uso de la batería de funcionamiento una relación funcional entre la tensión en circuito abierto U_{∞} y el volumen de carga ΔQ , pudiéndose hacer uso también de procedimientos de interpolación, extrapolación y linealización (etapa d).

Para la predicción de una tensión en circuito abierto $U''_{\infty,2}$ en un segundo instante t_2 posterior en la segunda fase después de un volumen de carga ΔQ determinado se determina en una etapa e) en el instante t_1 actual una tensión en circuito abierto $U''_{\infty,2}$.

En una etapa f), el volumen de carga ΔQ esperado se determina desde el instante actual t_1 hasta el segundo instante futuro t_2 . A partir de estos valores, y haciendo uso de la relación funcional determinada en la etapa d), se predice la tensión en circuito abierto $U''_{\infty,2}$ esperada en un segundo instante posterior t_2 (etapa g).

Para la predicción de una tensión U_2 bajo carga en el segundo instante t_2 a partir de la tensión en circuito abierto $U_{\infty,1}$ predicha de esta manera con una temperatura T_2 en el segundo instante t_2 y una corriente de carga I_2 , en una etapa h) se determina, la función característica para la batería de almacenamiento de la caída de tensión dependiendo de la tensión en circuito abierto U_{∞} , la corriente de carga I y la temperatura T , se fija o bien se accede a una función de este tipo.

En una etapa i) se determina, se fija o se predice la temperatura T_2 que se ha de esperar en un segundo instante t_2 .

En una etapa k) se predice entonces la caída de tensión ΔU en el segundo instante t_2 , bajo la carga con la corriente I_2 a partir de la relación funcional con la etapa h) y la tensión en circuito abierto $U_{\infty,2}$ y la temperatura T_2 por medio de la lectura del valor correspondiente a partir del haz de curvas.

En una etapa l) se predice entonces a partir de la tensión en circuito abierto $U_{\infty,2}$ y la caída de tensión ΔU la tensión que se ha de esperar bajo la carga U_2 como diferencia

$$U_2 = U_{\infty,2} - \Delta U$$

La Figura 5 deja reconocer la ejecución del procedimiento para la predicción de alto amperaje a partir de la relación funcional entre el valor de estado de carga SOC_1 referido a la tensión en circuito abierto U_{∞} y el valor de estado de carga SOC_2 referido al volumen de carga ΔQ . En este caso se aprovecha el hecho de que la tensión mínima $U_{\min}$ dependiendo del primer valor del estado de carga SOC_1 referido a la tensión en circuito abierto U_{∞} presenta una buena coincidencia en el comportamiento en la curva con o sin revestimiento ácido. La predicción de la tensión mínima $U_{\min}$ se basa, debido a ello, en el valor del estado de carga SOC que está referido a la tensión en circuito abierto U_{∞} .

Para la segunda fase en la que, bajo ciertas circunstancias, se da un revestimiento ácido, en una primera etapa a) se determina la tensión en circuito abierto U_{∞} antes y después de una fase de carga, así como el volumen ΔQ convertido durante la fase de carga, y a partir de ello se determina la evolución de curvas f'' representada para la segunda fase con revestimiento ácido como rectas desplazadas o inclinadas respecto a la primera fase (f') sin revestimiento ácido.

Para un segundo instante t_2 en la segunda fase, a partir de la evolución de las curvas f'' se determina el valor de estado de carga SOC''_1 referido a la tensión en circuito abierto U_{∞} que se espera con un valor de estado de carga SOC determinado. En el ejemplo representado en la Figura 5, éste tiene un valor de 40% con un grado de descarga de aproximadamente un 55%.

En una etapa c) se lee ahora a partir de la relación funcional conocida de la tensión mínima $U_{\min}$ con el valor de estado de carga SOC'_1 referido a la tensión en circuito abierto U_{∞} la tensión mínima $U_{\min} = 9V$ que se ha de esperar con el valor de estado de carga determinado anteriormente $SOC'_1 = 40\%$. Esta tensión mínima $U_{\min}$ se puede entregar, o bien se puede usar para la evaluación de si en el segundo instante t_2 el valor del estado de carga SOC es todavía suficiente, por ejemplo, para el arranque de un automóvil.

La relación funcional entre la tensión mínima $U_{\min}$ y el valor de estado de carga SOC_1 referido a la tensión en circuito abierto U_{∞} también puede ser un haz de curvas dependientes de la temperatura T y de una corriente de descarga I .

La capacidad de almacenamiento de la batería de almacenamiento se puede determinar a partir de uno o de varios parámetros G . Esto se explica a continuación a partir de un ejemplo para la realización técnica con la ayuda de las Figuras 6 y 7. La Figura 6 muestra un diagrama de la relación funcional entre el valor del estado de carga SOC_1 referido al primer parámetro y el valor del estado de carga SOC_2 referido al segundo parámetro con otras rectas para la determinación de la capacidad de almacenamiento CSC.

Para ello se determina la capacidad de almacenamiento CSC de la batería de almacenamiento por medio de la extrapolación correspondiente de la relación funcional f'' a un valor de estado de carga $SOC_1=0$ ó $SOC_2=0$ en determinados puntos o secciones de la curva, en particular para valores de estado de carga SOC_1 y/o SOC_2 mayores del 50%. A continuación se realiza una extrapolación de la evolución el parámetro de estado f' a un valor de estado de carga $SOC_1=0$ y $SOC_2=0$. A continuación se determina un parámetro G_1 , G_2 característico del primer parámetro y del segundo parámetro, respectivamente, a partir de la diferencia de los valores extrapolados, de la siguiente manera:

$$G_2 = f''(SOC_1 = 0) - f'(SOC_1 = 0)$$

$$G_1 = f''(SOC_2 = 0) - f'(SOC_2 = 0)$$

A partir de los dos parámetros se puede determinar ahora la siguiente relación de la capacidad de almacenamiento CSC

$$CSC = 100\% - MAX(G_1, G_2) .$$

En el ejemplo representando se extrapola la evolución del parámetro de estado f' al valor $SOC_1=0$. Además se extrapola la relación funcional f'' , que ha sido tomada en la segunda fase con el revestimiento ácido, igualmente al valor de estado de carga $SOC_1=0$. La evolución del parámetro de estado f' se ha tomado, a diferencia con la relación funcional f'' , en una primera fase anterior, cuando todavía no había ningún envejecimiento o revestimiento ácido.

La evolución del parámetro de estado discurre en la extrapolación prácticamente a través del punto cero, de manera que el parámetro característico resulta en $G_2 = 40\%$. Con ello, la capacidad de almacenamiento CSC tiene un valor de $100\% - 40\% = 60\%$. Para el parámetro G_1 característico referido al segundo parámetro con $SOC_2 = 0$, se produciría un valor a partir del parámetro de estado f' de aproximadamente cero. El valor resultante de la relación funcional f'' para la segunda fase, con un valor de estado de carga supuesto de $SOC_2=0$ sería negativo.

Para la determinación de la capacidad de almacenamiento CSC se empleo, así pues, el parámetro característico G_2 referido al primer valor de estado de carga SOC_1 .

La Figura 7 deja reconocer la calidad de la determinación de la capacidad de almacenamiento CSC con el procedimiento descrito anteriormente. Se pone de manifiesto que las desviaciones entre la capacidad de almacenamiento medida y la capacidad de almacenamiento CSC determinada según el procedimiento conforme a la invención para experimentos con una ejecución diferente (▲) o bien arranque a partir de un estado cargado (arranque a partir de estado (■) cargado) se encuentran dentro de una tolerancia aceptable.

La Figura 8 deja reconocer un diagrama de la relación funcional entre el valor del estado de carga SOC_1 referido a un primer parámetro y el valor del estado de carga SOC_2 referido a un segundo parámetro para una segunda fase del uso de la batería de almacenamiento para la determinación del volumen de carga disponible actual, en el que se da, por ejemplo, un revestimiento ácido.

Bajo ciertas circunstancias puede ser suficiente determinar sólo el volumen de carga que se puede extraer en el estado actual de la batería de almacenamiento (SOC_1 , SOC_2), y no el valor de la capacidad de carga CSC referido a la batería de almacenamiento totalmente llena. Cuando el valor de estado de carga SOC_1 referido al primer parámetro se determina a partir de la tensión en circuito abierto U_{∞} , y el valor del estado de carga SOC_2 referido al segundo parámetro se determina a partir del rendimiento de carga por unidad de tiempo Q , entonces es un problema, por ejemplo, recibir un valor preciso para el valor de estado de carga SOC_2 referido al segundo parámetro, ya que por medio de los errores de integración con tiempo continuo el valor para el rendimiento de carga por unidad de tiempo se hace cada vez menos preciso. En este caso, ciertamente, siempre tiene sentido tomar la relación funcional f'' . A continuación, sin embargo, se ha de calcular el volumen de carga que se puede extraer a partir del estado actual. Esto es posible cuando la relación funcional f'' , en comparación, ha sido tomada cercana en el tiempo al instante de predicción, y se conoce el incremento de la relación funcional f'' . En este caso se determina el valor del estado de carga SOC''_2 referido al segundo parámetro a partir de la relación funcional f'' para $SOC_1=0$. A partir de la diferencia entre el valor de estado de carga SOC_{2A} actual referido al segundo parámetro y el valor de estado de carga SOC''_2 determinado y la multiplicación de la diferencia con la capacidad de la batería se determina el volumen de carga que todavía se puede extraer.

Con ello también se pueden compensar imprecisiones, por ejemplo causadas por mediciones incorrectas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la predicción de características eléctricas de una batería de almacenamiento electroquímica, **caracterizado** por medio de las siguientes etapas:

- determinación de la relación funcional (f'') como evolución del parámetro de estado que describe la dependencia entre el primer valor de estado de carga (SOC_1) calculado a partir de la tensión de la batería de almacenamiento para una segunda fase del uso de la batería de almacenamiento y el segundo valor de estado de carga (SOC_2) calculado a partir del rendimiento de carga por unidad de tiempo (Q) de la batería de almacenamiento para la segunda fase del uso de la batería de almacenamiento;

- determinación de al menos un parámetro (G) a partir de la referencia de la relación funcional (f'') para la segunda fase con una relación funcional (f') correspondiente para una primera fase anterior del uso de la batería de almacenamiento; y

- predicción de las características eléctricas de la batería de almacenamiento con la ayuda de una relación funcional del parámetro (G) con las características eléctricas.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por medio de la determinación de una evolución de parámetro de estado (f') para la primera fase como relación funcional entre el valor de estado de carga (SOC_1) referido a la tensión de la batería de almacenamiento y el valor de estado de carga (SOC_2) referido al rendimiento de carga por unidad de tiempo de la batería de almacenamiento, en el que la variación de la evolución del parámetro de estado desde la primera fase a la segunda fase es una medida para el estado del electrolito.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** por medio de la determinación de la capacidad ácida (Q_0), de la pérdida de agua (PA) y/o del revestimiento de ácido del electrolito dependiendo de la variación de la evolución del parámetro de estado de la primera fase a la segunda fase.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el primer valor de estado de carga (SOC_1) está referido a la tensión en circuito abierto (U_∞) de la batería de almacenamiento.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por medio de la determinación del segundo valor de estado de carga (SOC_2) por medio del balanceo de la corriente que fluye entre un primer instante de funcionamiento y un segundo instante de funcionamiento como volumen de carga (ΔQ) convertido.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** por medio de la determinación de un parámetro (S' , S'') para la primera y para la segunda fase a partir de la relación de la variación del valor de estado de carga (ΔSOC_1) referido al primer parámetro (U_∞) y la variación del valor de estado de carga (ΔSOC_2) referido al segundo parámetro (Q), o de la variación de tensión en circuito abierto (ΔU_∞) referida al volumen de carga (ΔQ) convertido durante la fase de carga eléctrica como diferencia de la tensión en circuito abierto ($U_{\infty,2}$) después de la fase de carga eléctrica y tensión en circuito abierto ($U_{\infty,1}$) antes de la fase de carga eléctrica según la fórmula

$$S' = \frac{\Delta SOC'_1}{\Delta SOC'_2} = \frac{U'_{\infty,2} - U'_{\infty,1}}{\Delta Q'}$$

o bien

$$S'' = \frac{\Delta SOC''_1}{\Delta SOC''_2} = \frac{U''_{\infty,2} - U''_{\infty,1}}{\Delta Q''}$$

y determinación del estado de la batería de almacenamiento a partir de la variación del parámetro S entre la primera fase y la segunda fase.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** por medio de la determinación de la capacidad ácida (Q_0) de la batería de almacenamiento para la primera fase dependiendo del parámetro S , en el que la capacidad ácida (Q_0) se comporta de modo inversamente proporcional al parámetro S .

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por medio de la medición de la tensión en circuito abierto (U_∞) en el estado no cargado de la batería de almacenamiento después de una fase de reposo.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por medio del cálculo de la tensión en circuito abierto (U_{∞}) a partir de la evolución temporal de la tensión en bornes de la batería durante una fase aproximadamente sin carga.

5 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por medio del cálculo de la tensión en circuito abierto (U_{∞}) a partir de la evolución de la tensión y la corriente durante el uso de la batería de almacenamiento.

10 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por medio del cálculo de un valor de estado de carga ($SOC'_{1,rel}$) relativo actual referido a la capacidad ácida (Q_0) del electrolito para la primera fase a partir de la tensión (U_0) actual no cargada, según la fórmula

$$15 \quad SOC'_{1,rel} = \frac{U_0}{a} - b$$

en la que a y b son magnitudes constantes.

20 12. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por medio del cálculo de un estado de carga absoluto actual referido a la capacidad ácida (Q_0) del electrolito para la primera fase según la fórmula

$$25 \quad SOC'_{1,abs} = SOC'_{1,rel} \cdot Q_0 .$$

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por medio del cálculo de un valor de estado de carga ($SOC''_{1,rel}$) relativo actual referido a la capacidad ácida (Q_0) del electrolito para la segunda fase a partir de la tensión (U_0) actual no cargada, según la fórmula

$$30 \quad SOC''_{1,rel} = \frac{S'}{S''} \left(\frac{U_0}{a} - b \right)$$

35 en donde a y b son magnitudes constantes y S' es el parámetro para la primera fase y S'' es el parámetro para segunda fase de la variación de tensión en circuito abierta (ΔU_{∞}) referida al volumen de carga (ΔQ) convertido durante una fase de carga eléctrica.

40 14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** por medio del cálculo de un valor de estado de carga ($SOC''_{1,abs}$) absoluto actual referido a la capacidad ácida (Q_0) para la segunda fase según la fórmula

$$45 \quad SOC''_{1,abs} = SOC''_{1,rel} \cdot Q_0 .$$

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por medio de la determinación de una cota para el desgaste de la batería de almacenamiento en la segunda fase a partir de los parámetros S' para la primera fase y S'' para la segunda fase, preferentemente según la relación $\left(\frac{S''}{S'} \right)$ o como variación relativa $\left(\frac{S'' - S'}{S''} \right)$.

50 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por medio de la determinación del final de la primera fase por medio de la integración del valor del rendimiento de carga por unidad de tiempo, en el que la primera fase finaliza cuando el rendimiento de carga por unidad de tiempo integrado pasa por encima de un valor mínimo prefijado.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque en la integración del rendimiento de carga por unidad de tiempo sólo se consideran aquellas contribuciones en las que las variaciones del valor de estado de carga (SOC) están por encima de un valor mínimo prefijado cada una de ellas.

60 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por medio de la determinación del final de la primera fase dependiendo de un tiempo mínimo prefijado después de la primera puesta en funcionamiento de la batería de almacenamiento o de una duración de funcionamiento mínima prefijada.

65 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por medio de la determinación del final de la primera fase cuando se ha reconocido un revestimiento ácido.

ES 2 295 733 T3

20. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por medio de la determinación de la capacidad de almacenamiento (CSC) de la batería de almacenamiento por medio de una relación funcional entre el parámetro característico (G) y la capacidad de almacenamiento (CSC).

21. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la determinación de la capacidad de almacenamiento se realiza por medio de los siguientes pasos:

- Extrapolación de la evolución del parámetro de estado (f) para la primera fase y de la relación funcional (f'') para la segunda fase en puntos o secciones definidos en el valor cero del valor de estado de carga (SOC₁) referido a la tensión de la batería de almacenamiento;

- Determinación de los valores de estado de carga referidos al rendimiento de carga por unidad de tiempo para la primera fase (SOC'₂) y para la segunda fase (SOC''₂) con la ayuda de la evolución del parámetro de estado (f') para la primera fase y de la relación funcional (f'') para la segunda fase con un valor de estado de carga (SOC₁) referido a la tensión igual a cero;

- Determinación de un parámetro característico (G₁) referido al rendimiento de carga por unidad de tiempo a partir de la diferencia entre el valor de estado de carga (SOC'₂) referido al rendimiento de carga por unidad de tiempo para la primera fase y el valor de estado de carga (SOC''₂) referido al rendimiento de carga por unidad de tiempo para la segunda fase;

- Determinación de un valor de estado de carga (SOC'₁) referido a la tensión para la primera fase y de un valor de estado de carga (SOC''₁) referido a la tensión para la segunda fase a partir de la evolución del parámetro de estado (f') y de la relación funcional (f'') con un valor de estado de carga (SOC₂) referido al rendimiento de carga por unidad de tiempo igual a cero;

- Determinación de un parámetro característico (G₂) referido a la tensión a partir de la diferencia entre el valor de estado de carga (SOC'₁) referido a la tensión para la primera fase y el valor de estado de carga (SOC''₁) referido a la tensión para la segunda fase;

- Determinación de la capacidad de almacenamiento (CSC) de la batería de almacenamiento a partir de la relación funcional del parámetro característico (G₁) referido a la tensión, el parámetro característico (G₂) referido al rendimiento de carga por unidad de tiempo y la capacidad de almacenamiento (CSC).

22. Procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque la capacidad de almacenamiento (CSC) se calcula según la fórmula $CSC = 100 - \max(G_1, G_2)$.

23. Procedimiento según la reivindicación 21 ó 22, **caracterizado** porque la extrapolación se realiza en intervalos de grandes valores de estado de carga (SOC₁) o (SOC₂), preferentemente de valores de estado de carga mayores del 50%.

24. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el volumen de carga que se puede extraer en el estado actual (SOC_{1A}, SOC_{2A}) se determina haciendo para ello que la diferencia entre un valor de estado de carga (SOC_{2A}) y el parámetro (G) como valor del valor del estado de carga (SOC₂) referido al rendimiento de carga por unidad de tiempo a partir de la relación funcional (f'') con el valor de estado de carga (SOC₁) referido a la tensión se conforme igual a cero, y representando la diferencia por medio de la multiplicación con la capacidad de la batería el volumen de carga que todavía se puede extraer en el estado actual.

25. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque para la determinación de una variación de tensión (ΔU) esperada con una carga (i) eléctrica de la batería de almacenamiento y una temperatura (T) se usa un valor de estado de carga (SOC_i) dependiendo del parámetro característico (G) para la relación dependiente del estado de carga entre la variación de tensión (ΔU) y la carga (i) eléctrica.

26. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por medio de

- determinación de la tensión en circuito abierto (U_{∞,1}) de la batería de almacenamiento en un instante (t₁) en la segunda fase como medida para el valor de estado de carga (SOC₁(t₁)),

- determinación de la tensión en circuito abierto (U_∞(t₂)) que se ha de esperar entre el primer instante (t₁) y un segundo instante (t₂) a partir de la relación funcional (f'') para la segunda fase,

- determinación de un valor de estado de carga (SOC₁(t₂)) para el segundo instante (t₂),

- determinación de la variación de tensión (ΔU) que se ha de esperar a partir de la tensión en circuito abierto (U_{∞,2}) determinada que se ha de esperar, el valor de estado de carga (SOC₁(t₂)), y una función de la resistencia eléctrica interna (Ri) dependiendo del valor de estado de carga (SOC₁) referido a la tensión, y

ES 2 295 733 T3

- determinación de una tensión ($U_{\infty,2}$) que se ha de esperar como diferencia ($U_2 = U_{\infty,2} - iR_i$) entre la tensión en circuito abierto ($U_{\infty,1}$) esperada para el segundo instante (t_2) y el producto de la resistencia interna (R_i) y un valor de corriente (i) tomado.

5 27. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por medio de

- determinación de la tensión en circuito abierto ($U_{\infty,1}$) de la batería de almacenamiento en un primer instante (t_1) en la segunda fase como valor de estado de carga ($SOC_1(t_1)$),

10 - determinación de la tensión en circuito abierto ($U_{\infty}(t_2)$) que se ha de esperar según el rendimiento de carga por unidad de tiempo (ΔQ) entre el primer instante (t_1) y el segundo instante (t_2) a partir de la relación funcional (f'') para la segunda fase,

15 - determinación de la variación de tensión (ΔU) que se ha de esperar a partir de la tensión en circuito abierto ($U_{\infty,2}$) determinada que se ha de esperar, el valor de estado de carga ($SOC_1(t_2)$) y una función de la diferencia de tensión (ΔU) dependiendo del valor de estado de carga (SOC_1) referido a la tensión, y

20 - determinación de una tensión (U_2) que se ha de esperar como diferencia ($U_2 = U_{\infty,2} - \Delta U$) entre la tensión en circuito abierto ($U_{\infty,2}$) esperada para el segundo instante (t_2) y la variación de tensión (ΔU) determinada.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

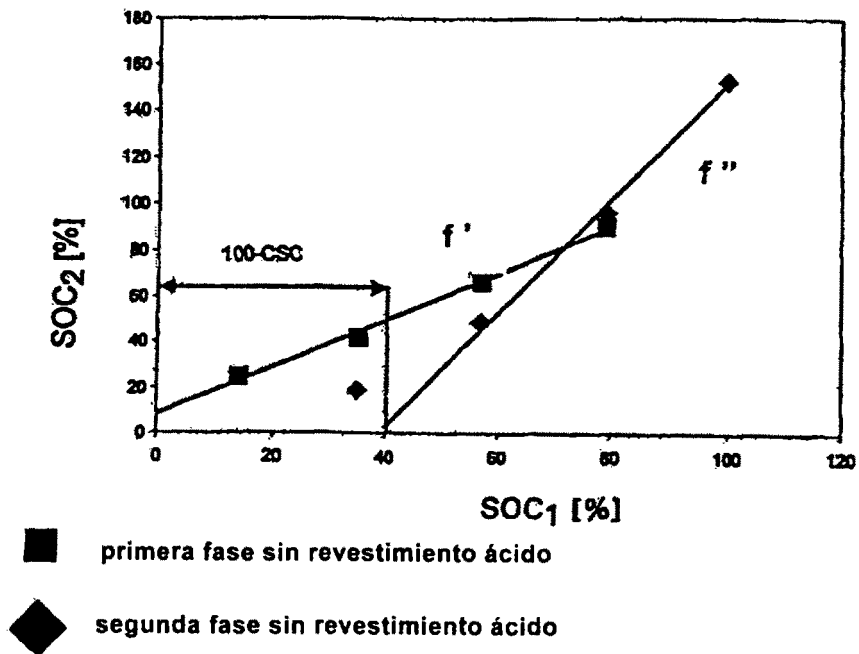


Fig. 1

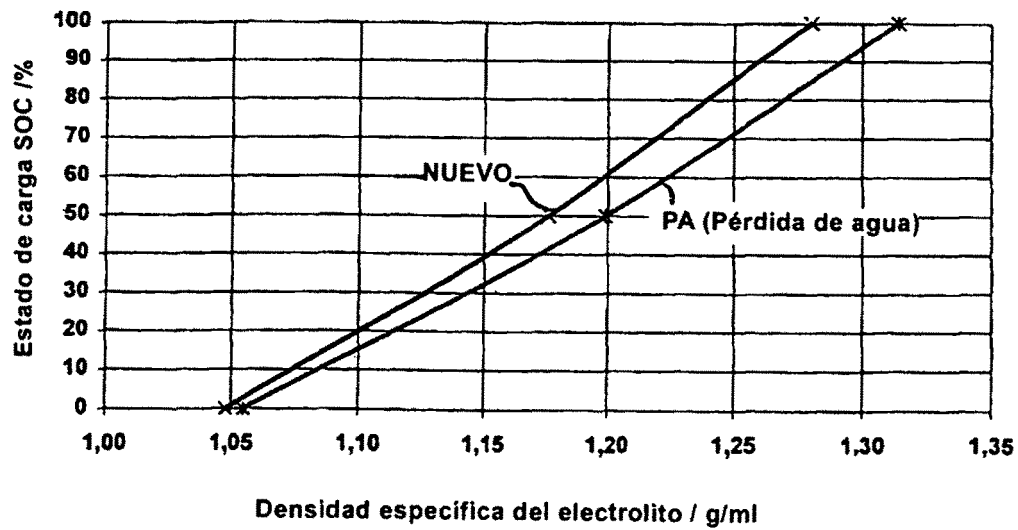


Fig. 2

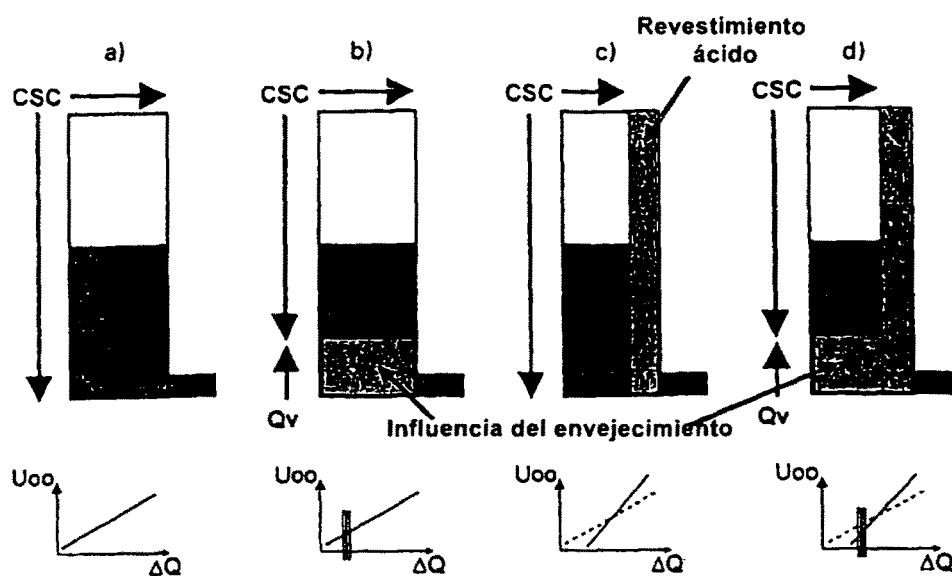


Fig. 3

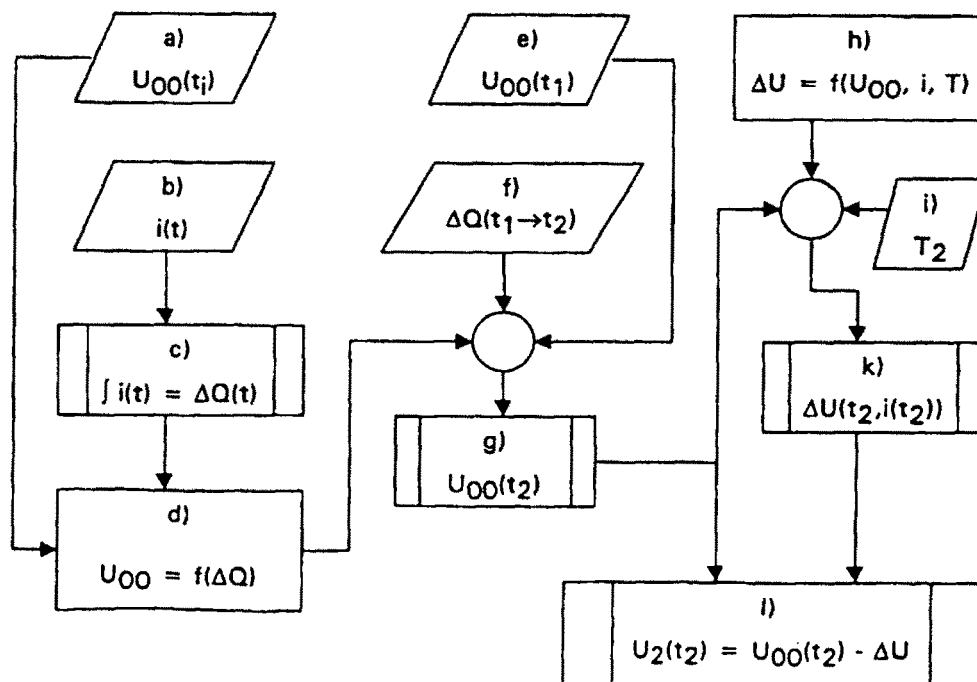


Fig. 4

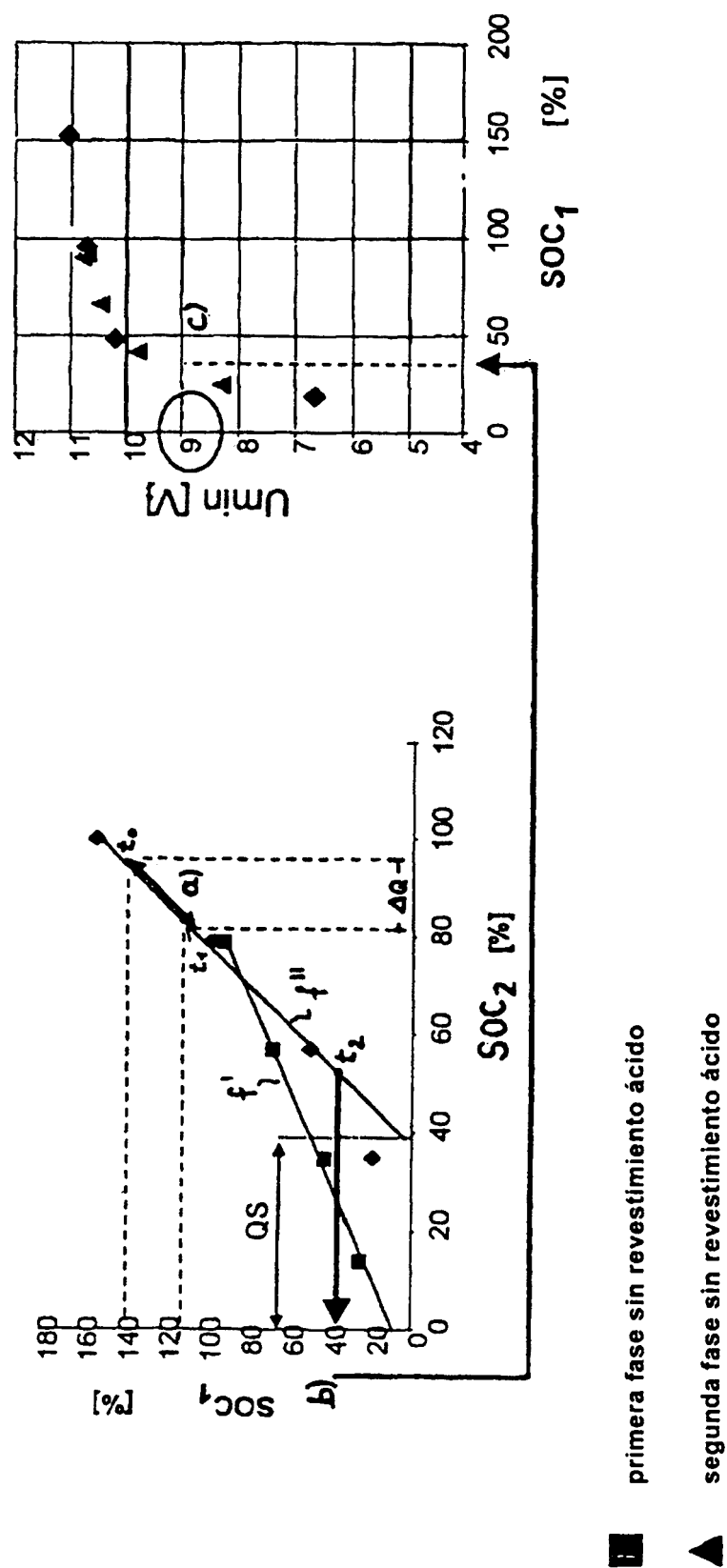


Fig. 5

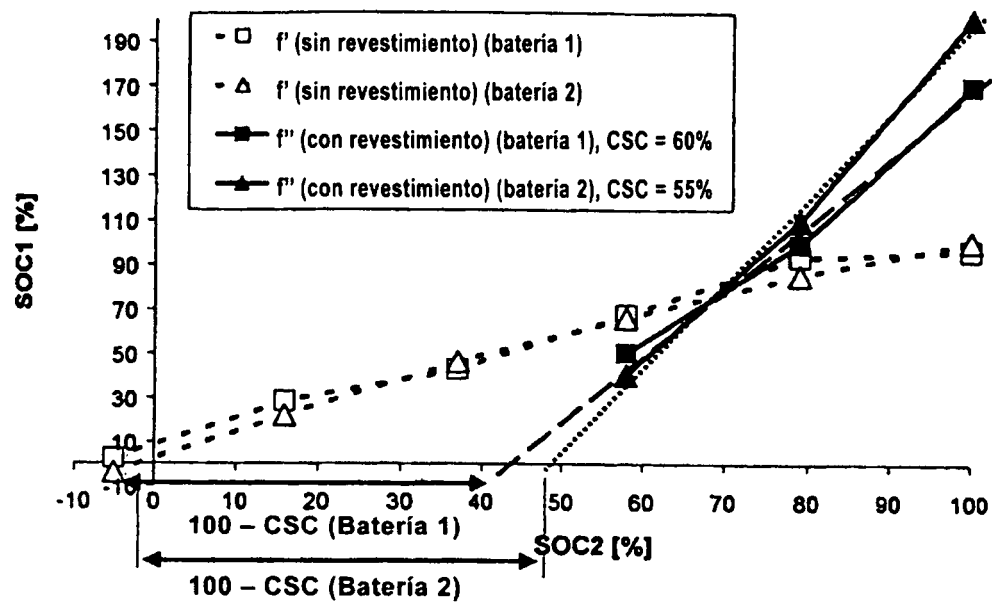


Fig. 6

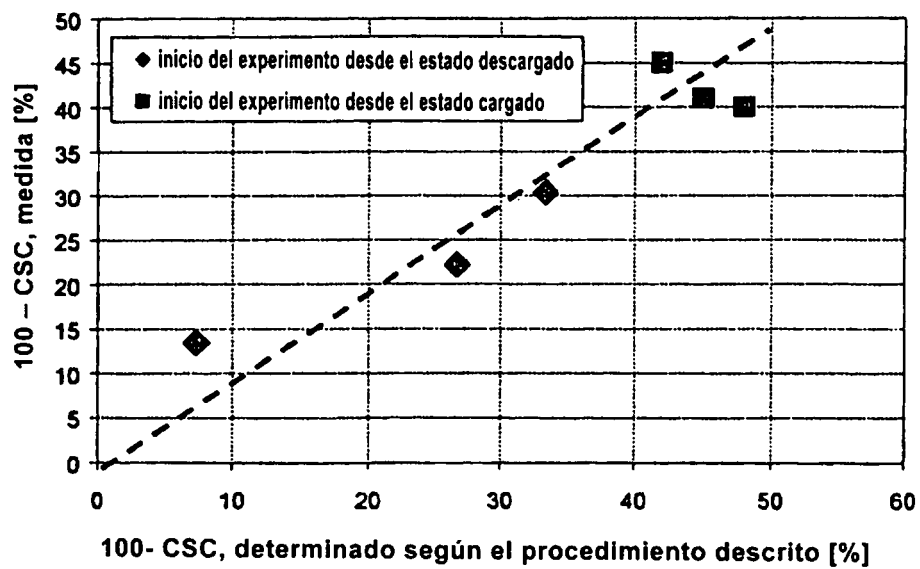


Fig. 7

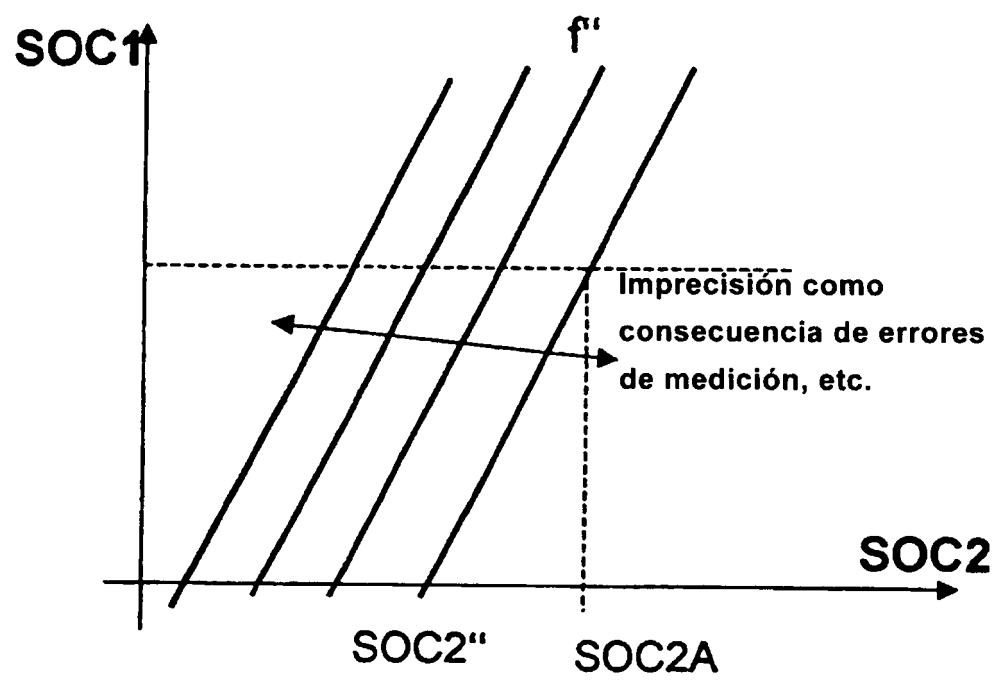


Fig. 8