

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 993 004**

51 Int. Cl.:

G01R 31/367 (2009.01)

G01R 31/36 (2010.01)

G01R 31/382 (2009.01)

G01R 27/26 (2006.01)

G01R 23/00 (2006.01)

G06N 20/00 (2009.01)

G06N 3/08 (2013.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.03.2022** **PCT/KR2022/004450**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2022** **WO22239963**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2022** **E 22807611 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024** **EP 4202459**

54 Título: **Método para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio**

30 Prioridad:

12.05.2021 KR 20210061180

25.03.2022 KR 20220037272

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

20.12.2024

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (50.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR y
GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND
TECHNOLOGY (50.0%)

72 Inventor/es:

CHOI, DONGIN;
KIM, HYEONG JIN;
KIM, WONHEE y
KIM, SEOK KOO

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 993 004 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio

5 Campo técnico

Cita cruzada con solicitud(es) relacionada(s)

10 Esta solicitud reclama el beneficio de la solicitud de patente coreana nº 10-2021-0061180, presentada el 12 de mayo de 2021 en la Oficina Coreana de la Propiedad Intelectual.

La presente divulgación se refiere a un método para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio que puede predecir de forma fiable las características de vida útil de una batería secundaria de litio, en concreto, el patrón de cambio de capacidad para cada ciclo por adelantado.

15 Antecedentes de la invención

Recientemente, para hacer frente a la contaminación atmosférica o a la generación de gases de efecto invernadero y al calentamiento global, ha aumentado considerablemente el interés por la utilización de nuevas energías renovables. Para la utilización sin problemas de esas nuevas energías renovables, debe preceder el desarrollo de una tecnología eficiente de almacenamiento de energía, y las baterías secundarias de litio, como las de iones de litio, que tienen una alta densidad energética en relación con su peso, han atraído la mayor atención como tecnología representativa de almacenamiento de energía.

25 En particular, en la industria del automóvil hay grandes expectativas de reducción de las emisiones de dióxido de carbono debido a la introducción de vehículos eléctricos (EV) y vehículos eléctricos híbridos (HEV). Para su utilización práctica, se ha procedido activamente al desarrollo y comercialización de baterías secundarias de litio de tamaño medio o grande.

30 Para estas baterías secundarias de litio de tamaño medio o grande, se requieren esencialmente características de vida útil que mantengan una capacidad excelente durante largos periodos de tiempo, junto con características de alta capacidad, densidad energética y rendimiento. En consecuencia, en el proceso de desarrollo de la batería secundaria de litio, la investigación ha procedido esencialmente a mejorar las características de capacidad y vida útil mediante la investigación y el diseño de diversos materiales y estructuras de electrodos, la selección de electrolitos y las estructuras de la batería.

Por cierto, en el caso de las características de vida útil de la batería secundaria de litio, éstas se ven afectadas por diversos factores, como el material y la estructura del electrodo, el tipo de electrolito y la combinación general de estructura y material de la batería, y existe el inconveniente de que es difícil comprender de antemano en qué medida afecta cada elemento a las características de vida útil.

Por lo tanto, en el proceso convencional de investigación y desarrollo de baterías secundarias de litio, existe la desventaja de que es difícil predecir las características de vida útil de la batería sin fabricar realmente la batería. Como resultado, existe la desventaja de que no hay más remedio que pasar por muchas pruebas y errores, incluida la producción real de baterías y las pruebas a largo plazo, para desarrollar una batería con características de larga vida útil.

Debido a estas desventajas, con el fin de acortar aún más el proceso de investigación y desarrollo de baterías secundarias de litio con excelentes características de vida útil, ha habido una demanda continua para el desarrollo de un método que pueda predecir de forma fiable y fácil las características de vida útil de las baterías secundarias de litio por adelantado, incluso a través de información básica sobre la batería. Documentos del estado de la técnica JP2016225184, CN108736057y US2020/028208 enseñan varios métodos para estimar la vida útil de las baterías de litio.

55 Descripción detallada de la invención

Problema técnico

Es un objeto de la presente divulgación proporcionar un método para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio que pueda predecir de forma fiable sus características de vida útil, específicamente, el patrón de cambio de capacidad para cada ciclo por adelantado, incluso a través de información básica de diseño sobre la batería secundaria de litio.

65 Solución técnica

Según un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para predecir las características de vida

útil de una batería secundaria de litio, el método comprende:

un primer paso consiste en someter una batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo a un análisis espectroscópico de impedancia bajo la aplicación de múltiples frecuencias;

un segundo paso de derivación de una relación de capacitancia (F/cm^2) para cada frecuencia (Hz) a partir del resultado del análisis espectroscópico de impedancia, y cálculo de la cantidad de carga (F/cm^2) de la batería secundaria de litio a partir del mismo;

un tercer paso de realizar repetidamente los pasos primero y segundo mientras se realiza repetidamente la reacción electroquímica para la batería secundaria de litio durante x ciclos, para recoger así datos de cantidad de carga (F/cm^2) de la batería secundaria de litio para cada x ciclos; y

un cuarto escalonado de medición de la capacidad y (mAh/g) para cada ciclo x de una batería secundaria de litio en forma de celda no bloqueante, y que permita que se corresponda con los datos de cantidad de carga (F/cm^2) para cada ciclo x recogidos en el tercer escalonado, para derivar así una expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo de la batería secundaria de litio.

Según otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un sistema para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio, el sistema comprende:

una primera unidad de medición que incluye un dispositivo de análisis espectroscópico de impedancia;

una segunda unidad de medición que mide la capacidad de cada ciclo mientras se somete una batería secundaria de litio en forma de celda no bloqueada a una reacción electroquímica;

una unidad de procesamiento de datos que calcula una cantidad de carga (F/cm^2) y una cantidad de carga para cada ciclo a partir de los datos del resultado del análisis espectroscópico de impedancia de la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo derivados de la primera unidad de medición; y

una unidad de cálculo que deriva una expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo de una batería secundaria de litio, a partir de los datos de capacidad para cada ciclo de la batería secundaria de litio en forma de celda de no bloqueo que se introducen desde la segunda unidad de medición y los datos de cantidad de carga para cada ciclo de la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo que se introducen desde la unidad de procesamiento de datos.

A continuación, se describirán con más detalle el método y el sistema para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio según una realización de la presente divulgación.

Según una realización de la divulgación, se proporciona un método para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio, el método comprende:

un primer paso consiste en someter una batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo a un análisis espectroscópico de impedancia bajo la aplicación de múltiples frecuencias;

un segundo paso de derivación de una relación de capacitancia (F/cm^2) para cada frecuencia (Hz) a partir del resultado del análisis espectroscópico de impedancia, y cálculo de la cantidad de carga (F/cm^2) de la batería secundaria de litio a partir del mismo;

un tercer paso de realizar repetidamente los pasos primero y segundo mientras se realiza repetidamente la reacción electroquímica para la batería secundaria de litio durante x ciclos, para recoger así datos de cantidad de carga (F/cm^2) de la batería secundaria de litio para cada x ciclos; y

un cuarto escalonado de medición de la capacidad y (mAh/g) para cada ciclo x de una batería secundaria de litio en forma de celda no bloqueante, y que permita que se corresponda con los datos de cantidad de carga (F/cm^2) para cada ciclo x recogidos en el tercer escalonado, para derivar así una expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo de la batería secundaria de litio.

El método de predicción de una realización puede incluir además un quinto paso consistente en realizar un aprendizaje de red neuronal artificial basado en el resultado del análisis espectroscópico de impedancia para corregir una expresión de predicción del cuarto paso y, a continuación, puede comprender además un sexto paso consistente en predecir las características de capacidad para cada ciclo de la batería secundaria de litio que se va a medir, basándose en la expresión de predicción del cuarto paso o en la expresión de predicción corregida del quinto paso.

Los actuales inventores han seguido investigando para desarrollar un método que permita predecir de forma fiable

las características de vida útil de una batería secundaria de litio en proceso de investigación básica y desarrollo. Basándose en el resultado de esta investigación, los inventores han realizado un análisis espectroscópico de impedancia para una batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo que refleja los elementos básicos de la batería, como los materiales y estructuras de los electrodos y los materiales del electrolito, y como resultado, descubrieron que utilizando los datos, es posible predecir de forma fiable las características de vida útil de la batería secundaria de litio que se va a fabricar, y más concretamente, el patrón de cambio de capacidad para cada ciclo, y completaron la invención. Además, corrigiendo aún más la expresión de predicción de las características de vida útil mediante el aprendizaje de redes neuronales artificiales, las características de vida útil de la batería secundaria de litio pueden predecirse de antemano con mayor fiabilidad.

Más concretamente, los presentes inventores han observado que la difusión y la movilidad de los iones de litio que se producen en cada electrodo a través del electrolito dentro de la batería secundaria de litio afectan fundamentalmente al rendimiento de la batería secundaria de litio, en particular a la característica de vida útil. De este modo, se intentó predecir de antemano las características de vida útil de una batería secundaria de litio aplicando una batería en forma de celda de bloqueo que puede comprobar y analizar selectivamente el grado de difusión y adsorción de los iones de litio en el electrodo.

Mientras tanto, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica de análisis que puede analizar varias reacciones electroquímicas para cada frecuencia aplicando una corriente alterna a la batería, y se pueden evaluar varias propiedades electroquímicas de las baterías en un amplio rango de frecuencias y un amplio rango de tiempo. Además, como esta espectroscopia de impedancia utiliza una señal de corriente alterna con una amplitud relativamente pequeña (por ejemplo, de unos 5 a 10 mV), se sabe que no sólo puede evaluar diversas características electroquímicas de una batería reduciendo el daño al electrodo, sino que también se ve menos afectada por el ruido y, por tanto, las características electroquímicas de la batería pueden evaluarse con gran precisión.

Cuando las características electroquímicas de la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo se analizan mediante dicha espectroscopia de impedancia, es posible obtener datos relacionados con diversos componentes de resistencia de la batería en función del tipo y la estructura del electrolito y el electrodo, como diversos componentes de resistencia, incluida la impedancia real e imaginaria para cada frecuencia, y diversas características electroquímicas, como datos de capacidad imaginaria y real para cada frecuencia.

Los presentes inventores han confirmado que a partir de los datos electroquímicos obtenidos al realizar el análisis espectroscópico de impedancia de la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo de este modo, es posible obtener datos de relación de la capacitancia (F/cm^2) para cada frecuencia (Hz), concretamente, datos de relación de la capacitancia imaginaria para cada frecuencia, que están estrechamente relacionados con la cantidad de iones de litio almacenados a lo largo de la superficie del electrodo, y pueden evaluar el grado de difusión/adsorción de los iones de litio.

La cantidad de carga (F/cm^2) de la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo puede calcularse utilizando los datos de la relación de la capacitancia imaginaria para cada frecuencia, y los datos de la cantidad de carga para cada ciclo de la batería secundaria de litio pueden calcularse repitiendo este proceso mientras se realiza el ciclo de reacción electroquímica de la batería secundaria de litio. Aparte de esto, los datos de capacidad de cada ciclo medidos por separado para una batería secundaria de litio general, es decir, una batería secundaria de litio en forma de celda sin bloqueo, se hicieron corresponder con los datos de cantidad de carga de cada ciclo para deducir así el patrón de cambio de la estructura del electrodo y el grado de degradación de la celda en cada ciclo, al tiempo que es posible obtener datos de predicción sobre cómo cambia la capacidad en cada ciclo en una batería secundaria de litio real.

Utilizando los datos de predicción de la capacidad para cada ciclo, puede derivarse una expresión de relación de la capacidad y para cada ciclo x , que puede utilizarse como expresión de predicción de la capacidad de cada ciclo de la batería secundaria de litio. Además, como el aprendizaje de la red neuronal artificial se realiza realimentando datos electroquímicos adicionales obtenidos como resultado del análisis espectroscópico de impedancia, la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo puede corregirse y la fiabilidad de la misma puede mejorarse aún más.

Como resultado, se confirmó que aplicando la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo derivada a través de este proceso, las características de vida útil, en particular, el patrón de cambio de la capacidad para cada ciclo para la batería secundaria de litio real que comprende el mismo tipo de electrolito y/o electrodo que la batería en forma de celda de bloqueo puede predecirse por adelantado con una fiabilidad muy alta.

Por lo tanto, si se utiliza el método de predicción de una realización, las características de vida útil a largo plazo de la batería secundaria de litio pueden predecirse de antemano con una fiabilidad muy alta utilizando los elementos básicos de diseño de la batería, sin tener que fabricar realmente una batería secundaria de litio y realizar pruebas de las características de vida útil a largo plazo. Como resultado, se pueden reducir muchas pruebas y errores en el proceso de investigación y desarrollo de la batería secundaria de litio, y se puede acortar enormemente el

proceso de investigación y desarrollo de la batería.

El método de predicción de dicha realización se describirá con más detalle para cada paso.

- 5 En el método de una realización, en primer lugar, la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo se somete a un análisis espectroscópico de impedancia bajo aplicación de frecuencias múltiples (primer paso).

10 En este momento, la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo que se va a analizar no sólo incluye un electrodo (por ejemplo, cátodo y/o ánodo) enfrentados de forma similar a una batería real, y un separador y un electrolito entre ellos, sino que se refiere a una forma de batería en la que una reacción electroquímica entre electrodos, como la reacción de oxidación o reducción o la reacción de intercalación/desintercalación del litio, que se denomina reacción faradéica, no se produce en el interior de la batería.

15 Cuando la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo se somete a un análisis espectroscópico de impedancia bajo la aplicación de una señal de corriente alterna de baja frecuencia, sólo se producen reacciones de difusión y adsorción de iones de litio a lo largo de la superficie del electrodo en el interior de la batería en forma de celda de bloqueo, como se muestra en la figura 1, dichos iones de litio se almacenan a lo largo de la superficie del electrodo. Por lo tanto, mediante el análisis espectroscópico de la impedancia de la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo, se mide la capacitancia para cada ciclo, se analiza la característica de la cantidad de carga de forma más fiable y se pueden predecir las características de vida útil de la batería secundaria de litio con una fiabilidad muy alta.

20 La batería secundaria de litio en forma de batería de bloqueo incluye electrodos con la misma polaridad que los electrodos enfrentados (por ejemplo, incluyendo sólo cátodos enfrentados) para evitar una reacción electroquímica entre los electrodos, o bien dicho electrodo incluye un electrodo de bloqueo, o puede fabricarse en una forma que incluya un electrolito de bloqueo.

25 En un ejemplo concreto, el electrodo de bloqueo puede tener la forma de un electrodo prístino en el que no se realiza la activación electroquímica, o de un electrodo en el que el SOC se controla a 0 o 100%, para impedir el progreso de la reacción de intercalación/desintercalación del litio entre los electrodos tras la fabricación de la batería.

30 Además, otro ejemplo de batería en forma de celda de bloque puede fabricarse de modo que incluya como electrolito un electrolito de bloqueo, como por ejemplo una sal de no intercalación. La sal de no intercalación se refiere a una forma de sal en la que el tamaño del catión contenido en ella es mayor que la distancia entre capas del material activo del electrodo (por ejemplo, óxido de metal de transición de litio o grafito, etc.), lo que puede suprimir la reacción electroquímica entre los electrodos, como la reacción de intercalación/desintercalación de litio entre los electrodos. Ejemplos más específicos de dicha sal no intercalante pueden ser el perclorato de tetrabutilamonio, el fluoruro de tetrabutilamonio, el hidrogenosulfato de tetrabutilamonio, el tetrabutilamonio de malondialdehído o similares, y además pueden utilizarse diversas sales con cationes grandes.

35 Mientras tanto, la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo puede fabricarse utilizando los mismos materiales y métodos que una batería general, excepto para incluir el electrodo de bloqueo o el electrolito antes mencionados, y puede reflejar el mismo tipo de material de electrodo, estructura de electrodo y/o material de electrolito que la batería que se va a investigar y desarrollar realmente.

40 La batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo puede analizarse utilizando el dispositivo general de espectroscopia de impedancia que se ha utilizado anteriormente para la caracterización electroquímica de las baterías y, por ejemplo, el análisis espectroscópico de impedancia puede realizarse bajo la aplicación de una señal de corriente alterna que tenga una amplitud de unos 5 a 10 mV y una frecuencia de 10^6 a 10^{-4} Hz.

45 En particular, en el método de predicción de una realización, como el análisis espectroscópico de impedancia procede bajo una frecuencia baja de 10^6 a 10^{-4} Hz, la fiabilidad de la predicción de la vida útil de una batería secundaria de litio puede mejorarse significativamente.

50 Cuando una batería secundaria general de litio se somete a un análisis espectroscópico de impedancia en la región de baja frecuencia, en el interior de la batería se producen reacciones electroquímicas como la intercalación/desintercalación de iones de litio entre los electrodos. Sin embargo, si la batería en forma de celda de bloqueo se somete a un análisis espectroscópico de impedancia en la región de baja frecuencia, la difusión y la adsorción de los iones de litio se producen principalmente en el electrodo, como se ha descrito anteriormente, y los iones de litio correspondientes pueden almacenarse a lo largo de la superficie del electrodo. Es decir, como resultado del análisis espectroscópico de impedancia a baja frecuencia para la batería de tipo celda de bloqueo, se puede calcular la cantidad de carga almacenada a lo largo de la superficie del electrodo. Así, teniendo en cuenta este punto, se deriva una expresión de predicción de los datos de cantidad de carga para cada ciclo y la capacidad para cada ciclo, y las características de vida útil de las baterías secundarias de litio pueden predecirse con gran fiabilidad.

Por cierto, durante el análisis espectroscópico de la impedancia, la difusión y la adsorción de los iones de litio se producen en la región de baja frecuencia, y en la gama de frecuencia ultrabaja, que es inferior a ésta, pueden producirse reacciones laterales entre los electrodos y el electrolito, lo que da lugar a la generación de corriente de fuga. Por cierto, dependiendo de la reactividad del electrodo, una región de frecuencia en la que se produce la difusión y adsorción de iones de litio puede solaparse parcialmente con una región de frecuencia en la que se produce la corriente de fuga. En este caso, la cantidad de carga almacenada en la superficie del electrodo no puede analizarse y calcularse correctamente, o puede producirse una reacción lateral en la superficie del electrodo que dañe el electrodo contenido en la batería en forma de celda de bloqueo. Como resultado, a partir del resultado del análisis espectroscópico de impedancia, no se pueden calcular de forma fiable la cantidad de carga y las características de capacidad para cada ciclo de la batería, por lo que la fiabilidad del método de predicción según la única realización puede reducirse significativamente.

A diferencia del mismo, en un método de realización, el análisis espectroscópico de impedancia se lleva a cabo bajo la aplicación de una frecuencia de 10^0 a 10^{-4} Hz. La capacitancia extraída en este proceso de análisis se divide en una corriente de fuga y una carga absorbida, de modo que la carga almacenada a lo largo de la superficie del electrodo dentro de la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo puede analizarse y confirmarse de forma fiable. Como resultado, la cantidad de carga y las características de capacidad para cada ciclo de la batería se calculan de forma fiable, de modo que la precisión y la fiabilidad del método de predicción de la única realización pueden mejorarse significativamente.

Mientras tanto, como se ha descrito anteriormente, cuando se realiza un análisis espectroscópico de impedancia para una batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo, se puede derivar un gráfico de Nyquist de la batería secundaria de litio como resultado directo del mismo, y a partir de éste, se pueden calcular además datos relacionados con diversas propiedades electroquímicas de la batería secundaria de litio, como datos de capacitancia real, datos de capacitancia imaginaria, datos de constante de tiempo, gráfico de relación de capacitancia para cada frecuencia y sus datos de distribución de picos.

Como referencia, en la figura 2 se muestra un ejemplo de un gráfico de Nyquist derivado directamente como resultado del análisis espectroscópico de la impedancia. Como se muestra en la figura 2, el gráfico de Nyquist puede derivarse como datos de relación de una impedancia real (eje x, $\Omega \cdot \text{cm}^2$) y una impedancia imaginaria (eje y, $\Omega \cdot \text{cm}^2$) para cada frecuencia (Hz) aplicada durante el análisis espectroscópico de impedancia. Además, debido a la diferencia en la aparición de reacciones electroquímicas como la intercalación/desintercalación del litio entre los electrodos, el gráfico de Nyquist de una batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo aparece de forma diferente al de una batería secundaria de litio general (celda sin bloqueo).

A partir del diagrama de Nyquist para la batería en forma de celda de bloqueo, se pueden derivar la impedancia real ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) y la impedancia imaginaria ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) para cada frecuencia (Hz), respectivamente, y calcular la impedancia compleja total a partir de las impedancias real e imaginaria.

Por lo tanto, en el método de predicción de una realización, una relación de capacitancia (F/cm^2) para cada frecuencia (Hz) se deriva del resultado del análisis espectroscópico de impedancia, y la cantidad de carga (F/cm^2) de la batería secundaria de litio puede calcularse a partir de ahí (segundo paso).

Más concretamente, la impedancia real ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), la impedancia imaginaria ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) y la impedancia compleja ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) para cada frecuencia (Hz) derivada del diagrama de Nyquist se sustituyen en la siguiente Ecuación 1, y se puede derivar una capacitancia real (F/cm^2) y una capacitancia imaginaria (F/cm^2) para cada frecuencia, respectivamente. Como referencia, el método para derivar las capacitancias reales e imaginarias para cada frecuencia a partir del gráfico de Nyquist se describen específicamente en "P.L.Taberna et al., Journal of The Electrochemical Society, 150 (3) A292-A300 (2003)" o "Nobuhiro Ogihara et al., J. Phys. Chem. Lett. 2019, 10, 5013-5018" y similares.

[Ecuación

$$C' = \frac{-Z''(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad C'' = \frac{-Z'(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2}$$

en la ecuación 1 anterior, C' representa la capacitancia real (F/cm^2) de la batería secundaria de litio, C'' representa la capacitancia imaginaria (F/cm^2), ω representa la velocidad angular definida como $2\pi \times \text{frecuencia}$, $Z'(\omega)$ representa la impedancia real ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) para cada velocidad angular, $Z''(\omega)$ representa la impedancia imaginaria ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) para cada velocidad angular, y $Z(\omega)$ representa la impedancia compleja total ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) calculada a partir de la impedancia real y la impedancia imaginaria.

Es decir, el diagrama de Nyquist derivado del análisis espectroscópico de impedancia antes mencionado, el

resultado de la derivación de la impedancia imaginaria, la impedancia real y la impedancia compleja para cada frecuencia, la relación de la capacitancia para cada frecuencia de la batería secundaria de litio a partir de la Ecuación 1, más concretamente, se puede derivar un gráfico de relación entre las capacitancias real e imaginaria (F/cm^2) para cada frecuencia (Hz), respectivamente, y un ejemplo de los mismos se muestra en las Figuras 3a y 3b, respectivamente.

Entre ellos, el gráfico de relación de la capacitancia imaginaria (F/cm^2) para cada frecuencia (Hz) de la batería secundaria de litio puede derivarse en forma de una única curva de distribución que tiene un único pico, como se muestra ejemplarmente en la figura 3b. El gráfico de relación de la capacitancia imaginaria para cada frecuencia puede representar la cantidad de energía perdida durante el proceso irreversible, y puede corresponder a la cantidad de iones de litio almacenados a lo largo de la superficie del electrodo en la batería en forma de celda de bloqueo. Por lo tanto, la cantidad de carga de la batería secundaria de litio puede calcularse a partir del gráfico de relación de la capacitancia imaginaria para cada frecuencia.

Concretamente, como se muestra en la figura 3b, si se establece una línea de base (línea inferior del área A en la figura 3b) en el gráfico de la forma de curva de distribución única y, a continuación, se integra el área bajo el pico (A) de esta curva de distribución única, la cantidad de carga (F/cm^2) de la batería secundaria de litio puede calcularse a partir de la conocida expresión de relación entre el área y la carga, concretamente, $\text{área (A)} = 0,682 \cdot \text{cantidad de carga } C_0$ (véase "Jong Hyun Jang et al, Journal of the Korean Electrochemical Society, 13, 4, 2010, 223-234"), y las características estructurales dentro del electrodo, como el área electroquímicamente activa del electrodo, pueden predecirse a partir del valor calculado de la cantidad de carga.

Además de la cantidad de carga de la batería, en el gráfico de relación de la capacitancia imaginaria para cada frecuencia en forma de curva de distribución única, se puede calcular la constante de tiempo y la salida de la batería secundaria de litio tomando como recíproco el valor de frecuencia del eje x correspondiente al punto máximo. Además, es posible calcular la distribución de picos (σ) del gráfico de relación de la capacitancia imaginaria para cada frecuencia, lo que puede reflejar la uniformidad estructural del electrodo.

Mientras tanto, como se muestra en las figuras 2, 3a y 3b, en el método de predicción de una realización, mientras se repite la reacción electroquímica durante x ciclos de la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo que se va a analizar, el proceso del análisis espectroscópico de impedancia antes mencionado para cada ciclo regular, se puede realizar repetidamente el cálculo de la cantidad de carga (F/cm^2) de la batería, y derivar diversos datos característicos electroquímicos como la distribución de picos del gráfico de relación de la capacitancia por constante de tiempo, salida y frecuencia de otras baterías (tercer paso).

A través de estos procesos repetitivos, se pueden recobrar datos de la cantidad de carga para cada ciclo x de la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo. Además, aparte de los datos de cantidad de carga de cada ciclo, los datos de capacidad de cada ciclo medidos por separado para una batería secundaria de litio general en forma de celda no bloqueante, es decir, una batería secundaria de litio en forma de celda no bloqueante, se hacen corresponder con los datos de cantidad de carga recogidos para cada ciclo (véase la figura 4). A partir del resultado de la correspondencia entre estos datos, se infiere el patrón de cambio de la estructura del electrodo (por ejemplo, el área electroquímicamente activa del electrodo, etc.) para cada ciclo y el grado de degradación de la batería, mientras que es posible asegurar/recoger datos de predicción sobre cómo cambia la capacidad y (mAh/g) para cada ciclo x en la batería secundaria de litio.

Cuando se realiza una regresión lineal sobre los datos de predicción de la capacidad y para cada ciclo x recogidos por dicho método, la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo de la batería secundaria de litio puede derivarse en la forma de, por ejemplo, $y = ax + b$ (a y b son constantes determinadas por regresión lineal) (cuarto escalón).

En dicho proceso de regresión lineal, la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo puede derivarse de una expresión de relación de la capacidad y para cada ciclo x después de que la reacción electroquímica haya procedido durante 30 ciclos o más, por ejemplo, de 30 a 200 ciclos, o de 40 a 100 ciclos para la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo.

Como referencia, los 30 ciclos iniciales son los ciclos de estabilización de la batería, y se confirmó que la capacidad calculada a partir de los datos de estos 30 ciclos iniciales refleja no sólo el resultado de la reacción electroquímica en el electrodo (almacenamiento según difusión y adsorción de iones de litio) sino también la capacidad generada durante la formación de la interfaz sólido-electrolito (SEI). Por lo tanto, se confirmó que como la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo se obtiene a partir de los datos tras 30 ciclos, las características de vida útil de la batería secundaria de litio pueden predecirse con mayor fiabilidad.

Mientras tanto, en el método de una realización, las características de vida útil de una batería secundaria de litio pueden predecirse utilizando la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo derivada a través del proceso anterior, pero puede realizarse un paso de corrección adicional para mejorar aún más su fiabilidad. Para ello, el método de una realización puede incluir además un quinto paso de corrección de la expresión de predicción

de la capacidad para cada ciclo derivada en el cuarto paso mediante la realización del aprendizaje de la red neuronal artificial, basándose en los resultados del análisis espectroscópico de la impedancia realizado de la misma manera que se ha descrito anteriormente para una pluralidad de baterías secundarias de litio en forma de celdas en bloque que sean idénticas o equivalentes a las baterías que se han sometido a los pasos primero a tercero.

En este momento, el paso de derivación de la expresión de predicción por correspondencia de datos del cuarto paso y el paso de aprendizaje de la red neuronal artificial del quinto paso pueden realizarse secuencialmente, pero cada uno de estos pasos puede realizarse simultáneamente o dentro del mismo sistema. Además, el cálculo de la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo y la corrección mediante el aprendizaje de redes neuronales artificiales pueden realizarse simultáneamente en el mismo sistema.

Mientras tanto, el proceso de aprendizaje de la red neuronal artificial puede realizarse mediante un método de retroalimentación basado en datos, incluidos los datos de propiedades electroquímicas derivados del resultado del análisis espectroscópico de impedancia, por ejemplo, datos de capacitancia real e imaginaria de una batería, datos de constante de tiempo, datos de distribución de picos de un gráfico de relación de capacitancia para cada frecuencia. De este modo, se puede mejorar la fiabilidad corrigiendo la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo en el cuarto escalón.

El tipo y la estructura del sistema de red neuronal artificial que puede aplicarse en el proceso de aprendizaje y corrección no están particularmente limitados, y puede aplicarse cualquier sistema de red neuronal artificial que se haya aplicado previamente para evaluar y predecir las características de la batería. Los expertos en la materia conocen fácilmente ejemplos de estos sistemas de redes neuronales artificiales a través de "Li Y, Dong B, Zerrin T, et al. Predicción del estado de salud de las baterías de iones de litio mediante espectroscopia de impedancia electroquímica y redes neuronales artificiales. Almacenamiento de energía. 2020; e186" y "Soon-Jong Kwon et al, Journal of Electroanalytical Chemistry 858 (2020) 113729", etc.

Mientras tanto, se describirán a continuación ejemplos específicos de avance en el aprendizaje de redes neuronales artificiales.

Se sabe que las características de vida útil de una batería secundaria de litio pueden evaluarse mediante diversas características como, por ejemplo, la capacidad residual por ciclo o las características de limitación de velocidad. Y se sabe que estas características se ven afectadas por cambios en la estructura del electrodo debidos a la formación de la capa SEI en la superficie del electrodo, cambios químicos del material activo del electrodo y similares.

Entre ellas, la característica limitadora de velocidad corresponde a los datos de la constante de tiempo de la batería que pueden derivarse del resultado del análisis espectroscópico de impedancia antes mencionado, que está relacionado con la velocidad de carga de la batería. Por ejemplo, en el caso de una batería con una constante de tiempo corta y buenas características de limitación de velocidad, se puede expresar una capacidad suficiente en las mismas condiciones de carga, y a la inversa, en el caso de una batería con una constante de tiempo larga y malas características de limitación de velocidad, puede ser difícil mostrar una capacidad suficiente en las mismas condiciones de carga.

Por lo tanto, en el proceso de aprendizaje de la red neuronal artificial según una realización, los patrones de las características de limitación de velocidad de cada batería, los cambios en la estructura de los electrodos resultantes y las características de vida útil (características de capacidad para cada ciclo) pueden predecirse utilizando los datos de la constante de tiempo para una pluralidad de baterías en forma de celdas de bloque.

En otras palabras, utilizando los datos de la constante de tiempo derivados del resultado del análisis espectroscópico de impedancia como se ha descrito anteriormente, se predicen y retroalimentan la característica limitadora de velocidad y el cambio de estructura del electrodo según el ciclo y el cambio de capacidad, y basándose en el resultado de la retroalimentación, se puede corregir la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo derivada en el cuarto escalón.

Además, se sabe que la distribución de picos (σ) del gráfico de relación de la capacitancia para cada frecuencia que puede derivarse del proceso de análisis espectroscópico de la impedancia antes mencionado está relacionada con la uniformidad de la estructura del electrodo, por ejemplo, la estructura de poros en el electrodo.

Por lo tanto, en el proceso de aprendizaje de la red neuronal artificial según otra realización, utilizando los datos de distribución de picos del gráfico de relación de la capacidad para cada frecuencia, se predice y retroalimenta el patrón de cambio en la estructura de poros del electrodo y la uniformidad de la estructura del electrodo para cada ciclo, y basándose en el resultado de la retroalimentación, se puede corregir la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo derivada en el cuarto paso.

De este modo, cuando varios datos característicos electroquímicos derivados del proceso de análisis espectroscópico de la impedancia, por ejemplo, los datos relacionados con el modo de cambio de la estructura del

electrodo para cada ciclo, se realimentan y se someten al aprendizaje de la red neuronal artificial, los datos según el modo de cambio de la estructura del electrodo se consideran conjuntamente en la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo a partir del resultado del cálculo de la cantidad de carga para cada ciclo, y pueden derivarse finalmente en un estado en el que la fiabilidad se mejora enormemente.

Utilizando la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo finalmente derivada como se ha descrito anteriormente, es posible predecir las características de capacidad de ciclo de la batería secundaria de litio objetivo de medición que se va a fabricar realmente (sexto paso). Por ejemplo, si se utiliza la expresión de predicción antes mencionada en forma de función lineal, es posible predecir con gran certeza qué capacidad presenta en cada ciclo una batería secundaria de litio real que contenga electrodos y/o electrolitos del mismo tipo que una batería en forma de celdas bloqueadas.

El gráfico del resultado del cálculo de la cantidad de carga para cada ciclo (Cantidad de carga) y el gráfico de la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo (Capacidad predicha) para la batería en forma de celda de bloqueo derivada del método de predicción de una realización descrita anteriormente, y el gráfico de la capacidad real de la batería secundaria de litio para cada ciclo (Capacidad real) se muestran juntos en la figura 4. En referencia a la figura 4, se confirma que la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo derivada del método de predicción de una realización puede predecir el resultado real de la medición con una fiabilidad muy alta.

Mientras tanto, según otra realización de la presente divulgación, se proporciona un sistema para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio que realiza el método de predicción de una realización descrita anteriormente. El sistema de predicción de esas otras realizaciones puede incluir, por ejemplo, una primera unidad de medición que incluya un dispositivo de análisis espectroscópico de la impedancia; una segunda unidad de medición que mida la capacidad para cada ciclo mientras se realiza una reacción electroquímica en una batería secundaria de litio en forma de celda no de bloqueo; una unidad de procesamiento de datos que calcule una cantidad de carga (F/cm^2) y una cantidad de carga para cada ciclo a partir de los datos de resultados del análisis espectroscópico de la impedancia de la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo derivados de la primera unidad de medición; y una unidad de cálculo que derive una expresión de predicción de capacidad para cada ciclo de una batería secundaria de litio, a partir de los datos de capacidad para cada ciclo de la batería secundaria de litio en forma de celda de no bloqueo que se introducen desde la segunda unidad de medición y los datos de cantidad de carga para cada ciclo de la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo que se introducen desde la unidad de procesamiento de datos.

En el sistema de predicción de la otra realización, la unidad de procesamiento de datos puede calcular la cantidad de carga para cada ciclo, a partir de los datos de relación de la capacitancia imaginaria (F/cm^2) para cada frecuencia (Hz) incluida en los datos de resultados del análisis espectroscópico de impedancia.

En el sistema de predicción de esa otra realización, en la primera unidad de medición, se puede realizar una parte del primer paso de someter la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo a un análisis espectroscópico de impedancia bajo la aplicación de múltiples frecuencias y el tercer paso de realizar repetidamente el análisis espectroscópico de impedancia anterior para cada ciclo.

Además, en la unidad de procesamiento de datos, se puede realizar una parte del segundo paso y el tercer paso de derivar la relación de la capacitancia (F/cm^2) para cada frecuencia (Hz) a partir de los datos del resultado del análisis espectroscópico de impedancia, calcular la cantidad de carga (F/cm^2) de la batería secundaria de litio a partir de ahí y realizar repetidamente este proceso para cada ciclo para calcular la cantidad de carga para cada ciclo.

Además, en la segunda unidad de medición, la capacidad de cada ciclo puede medirse mientras se realiza una reacción electroquímica para la batería secundaria de litio en forma de celda no bloqueante.

Y, en la unidad de cálculo, puede realizarse el cuarto paso de derivar la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo de la batería secundaria de litio mediante la correspondencia mutua de los datos de capacidad para cada ciclo de la batería secundaria de litio en forma de celda de no bloqueo que se introducen desde la segunda unidad de medición y los datos de cantidad de carga para cada ciclo de la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo que se introducen desde la unidad de procesamiento de datos.

Además, el sistema de predicción de la otra realización puede incluir además una unidad de aprendizaje de red neuronal artificial que realiza el aprendizaje de red neuronal artificial basándose en los datos de resultados del análisis espectroscópico de impedancia que se introducen desde la primera unidad de medición, y corrige la expresión de predicción de capacidad para cada ciclo derivada de la unidad de cálculo. La unidad de aprendizaje de la red neuronal artificial puede estar separada o integrada en la unidad de cálculo. Cuando la unidad de aprendizaje de la red neuronal artificial y la unidad de cálculo están integradas en un único sistema, el proceso de derivación de la expresión de predicción del cuarto escalón y el proceso de corrección de la expresión de predicción mediante el aprendizaje de la red neuronal artificial del quinto escalón pueden realizarse simultáneamente.

Como se ha descrito anteriormente, utilizando el sistema de predicción de otra realización, se puede llevar a cabo el método de predicción de las características de vida útil de la batería secundaria de litio de una realización, mediante el cual se pueden predecir de forma fiable las características de vida útil incluyendo el patrón de cambio de la capacidad para cada ciclo de la batería secundaria de litio.

Sin embargo, la primera y la segunda unidades de medición incluidas en el sistema de predicción de otra realización pueden tener una configuración de un dispositivo general de espectroscopia de impedancia y un dispositivo de medición de la capacidad de una batería secundaria de litio, y la unidad de procesamiento de datos y la unidad de cálculo (unidad de aprendizaje de red neuronal artificial) también pueden tener una configuración de un sistema general de aprendizaje de red neuronal artificial.

Además, con respecto al método específico de los pasos primero a quinto realizados en cada parte del sistema de predicción, dado que el método de una realización ya se ha descrito anteriormente, se omitirá una descripción adicional del mismo.

Efectos ventajosos

Como se ha descrito anteriormente, según la presente divulgación, las características de vida útil a largo plazo de la batería secundaria de litio, en concreto, el patrón de cambio de la capacidad para cada ciclo puede predecirse de antemano con muy alta fiabilidad utilizando elementos básicos de diseño de la batería, sin necesidad de fabricar realmente una batería secundaria de litio y realizar sus pruebas de vida útil a largo plazo,

Por lo tanto, al aplicar el método de predicción y el sistema de predicción de la presente divulgación, es posible reducir muchas pruebas y errores en el proceso de investigación y desarrollo de las baterías secundarias de litio, y acortar significativamente el proceso de investigación y desarrollo de las baterías.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama que muestra esquemáticamente las reacciones de difusión y adsorción de los iones de litio que se producen durante el análisis espectroscópico de impedancia en el interior de una batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo utilizada en un método de predicción según una realización de la presente divulgación.

La figura 2 es un diagrama que muestra un ejemplo de un gráfico de Nyquist derivado como resultado de la espectroscopia de impedancia en un método de predicción según una realización de la presente divulgación,

La figura 3a es un diagrama que muestra un ejemplo de gráfico de relación de la capacitancia real (F/cm^2) para cada frecuencia (Hz) derivado de un diagrama de Nyquist en un método de predicción según una realización de la presente divulgación, la figura 3b es un diagrama que muestra un ejemplo de gráfico de relación de una capacitancia imaginaria (F/cm^2) para cada frecuencia (Hz) derivado del diagrama de Nyquist.

La figura 4 es un diagrama que muestra una comparación del gráfico del resultado del cálculo de la cantidad de carga para cada ciclo (Cantidad de carga) y el gráfico de la expresión de predicción de la capacidad por ciclo (Capacidad predicha) para una batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo derivada del método de predicción según una realización de la divulgación, y el gráfico medido de las capacidades para cada ciclo (Capacidad real) para una batería secundaria de litio real en forma de celda de no bloqueo.

Descripción detallada de las realizaciones

A continuación, se describen las realizaciones preferidas para ayudar a la comprensión de la presente divulgación. No obstante, los siguientes ejemplos son meramente ilustrativos y la presente divulgación no pretende ser tal.

Ejemplo de preparación: Preparación de una batería secundaria de litio en forma de celda no bloqueante y de celda bloqueante

En primer lugar, se preparó una batería secundaria de litio en forma de celda no bloqueante por el método siguiente.

Como material activo catódico se utilizó $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ el 90 % en peso de este material activo catódico $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ el 5 % en peso de material conductor Super C65 y el 5 % en peso de PVdF como aglutinante se añadieron a NMP como disolvente, y se mezclaron para preparar una pasta catódica. La pasta del cátodo se aplicó a una lámina de aluminio con un grosor de $20\ \mu m$, y después se balanceó y secó para producir una capa de material activo y un cátodo.

Mientras tanto, se utilizó metal de litio de 1 mm como material activo del ánodo.

Se cortaron el ánodo y el cátodo respectivamente producidos anteriormente, se interpuso un separador poroso de polietileno entre el cátodo y el ánodo y, a continuación, una solución electrolítica en la que se disolvió 1M de $LiPF_6$ en un disolvente mixto de CE: DEC = 1:1 (relación de volumen) se inyectó para producir una batería

secundaria de litio en forma de celda no bloqueante. Para dicha batería secundaria de litio en forma de celda no bloqueante, se realizaron un total de 75 ciclos de reacción electroquímica (carga/descarga) en un rango de tensión de 3,0 a 4,2 V en las condiciones de carga CC (0,5 C), CV (0,05 C) y descarga CC (0,5 C), CV (0,05 C).

En el proceso de proceder a la reacción electroquímica de los 75 ciclos, se realizaron las reacciones electroquímicas para cada ciclo de 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 70 ciclos, y después se descargó completamente la batería secundaria de litio en forma de celda no bloqueante para controlar el SOC hasta el 0%. A continuación, se desmontó la batería secundaria de litio en forma de celda no bloqueante, se enfrentaron dos cátodos idénticos en lugar de los ánodos, se interpuso entre ellos el mismo separador y se inyectó la misma solución electrolítica para producir una batería secundaria de litio en forma de celda bloqueante correspondiente a cada ciclo.

Ejemplo: Derivación de una expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo de una batería secundaria de litio y evaluación de su fiabilidad

En el ejemplo de preparación, tras la reacción electroquímica de 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 70 ciclos, se realizó el análisis espectroscópico de impedancia de las baterías secundarias de litio en forma de celdas de bloqueo fabricadas respectivamente por el método siguiente.

Este análisis se realizó mediante un dispositivo de espectroscopia de impedancia (fabricante: Biológico; nombre del producto: SP-300), y se procedió bajo la aplicación de una señal de corriente alterna con una amplitud de 10 mV y una frecuencia de 10^6 a 10^{-4} Hz.

A partir de estos resultados del análisis espectroscópico de la impedancia, se obtuvo un diagrama de Nyquist para una batería en forma de celda de bloqueo para cada ciclo del Ejemplo de preparación, que se muestra en la Figura 2. A continuación, se obtuvieron la impedancia real ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), la impedancia imaginaria ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) y la impedancia compleja ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) para cada frecuencia (Hz) a partir del diagrama de Nyquist, respectivamente, que luego se sustituyeron en la siguiente ecuación 1, y se obtuvieron la capacitancia real (F/cm^2) y la capacitancia imaginaria (F/cm^2) para cada frecuencia, respectivamente.

[Ecuación

$$C' = \frac{-Z''(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad C'' = \frac{-Z'(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2}$$

en la ecuación 1 anterior, C' representa la capacitancia real (F/cm^2) de la batería secundaria de litio, C'' representa la capacitancia imaginaria (F/cm^2), ω representa la velocidad angular definida como $2\pi \cdot \text{frecuencia}$, $z'(\omega)$ representa la impedancia real ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) para cada velocidad angular, $z''(\omega)$ representa la impedancia imaginaria ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) para cada velocidad angular, y $z(\omega)$ representa la impedancia compleja total ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) calculada a partir de la impedancia real y la impedancia imaginaria.

A partir de los resultados de la derivación anterior, se derivó un gráfico de relación de capacitancias reales e imaginarias (F/cm^2) para cada frecuencia (Hz) para la batería en forma de celda de bloqueo para cada ciclo, y se muestra en las figuras 3a y 3b, respectivamente. Además, como se muestra en la figura 3b, en el gráfico de relación del número de capacitancias imaginarias para cada frecuencia, se fijó la línea de base de la curva de distribución única (conducto inferior del área A en la figura 3b) y, a continuación, se integró el área bajo el pico (A) de esta curva de distribución única, y se substituyó en la expresión de relación de área (A) = $0,682 \cdot \text{cantidad de carga } C_0$. De este modo, se calculó la cantidad de carga (F/cm^2) para cada ciclo de la batería de tipo celda de bloqueo, respectivamente. Los datos de la cantidad de carga de cada ciclo calculados y recogidos mediante este proceso se muestran en el gráfico de Cantidad de carga de la figura 4.

Por separado, en el gráfico de relación de la capacitancia imaginaria para cada frecuencia, se tomó como recíproco el valor de frecuencia del eje x correspondiente al punto máximo, se calcularon por separado la constante de tiempo y los datos de salida de la batería. Además, se calcularon conjuntamente los datos de la distribución de picos (σ) del gráfico de relación de la capacitancia para cada frecuencia.

Mientras tanto, por separado del proceso anterior, la batería secundaria de litio en forma de celda no bloqueante producida en el ejemplo de preparación se sometió a un proceso de carga/descarga de 75 ciclos. Se midió la capacidad (mAh/g) de cada ciclo, que se muestra en forma de gráfico negro en la figura 4.

A continuación, los datos de cantidad de carga de cada ciclo para la batería en forma de celda de bloqueo y los datos de capacidad de cada ciclo para la batería en forma de celda de no bloqueo se hicieron corresponder entre sí. Así, se recogieron los datos de predicción para predecir el patrón de cambio de la capacidad y para cada ciclo x. Entre estos datos, por regresión lineal de los datos de predicción de la capacidad y para cada ciclo x recogidos a 30 o más ciclos, se derivó la expresión de predicción de la capacidad por ciclo. Por otro lado, utilizando la

constante de tiempo de la batería y los datos de la distribución de picos (σ) del gráfico de relación de la capacidad para cada frecuencia descrita anteriormente, se realizó un aprendizaje de red neuronal artificial, que se retroalimentó para corregir la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo derivada anteriormente.

- 5 Mediante el proceso descrito anteriormente, se obtuvo un gráfico (azul en la figura 4; $y=-1,40184x+64,2$) de la capacidad final corregida para cada ciclo, respectivamente, que se muestra en la figura 4. Comparando esto con el gráfico real de la capacidad (mAh/g) para cada ciclo que se muestra en el gráfico negro de la figura 4, se confirma que la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo derivada en los Ejemplos refleja los resultados reales de las mediciones con una fiabilidad muy alta.

REIVINDICACIONES

1. Un método para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio, el método **caracterizado porque** comprende:

un primer paso consiste en someter una batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo a un análisis espectroscópico de impedancia bajo la aplicación de múltiples frecuencias;

un segundo paso de derivación de una relación de capacitancia (F/cm^2) para cada frecuencia (Hz) a partir del resultado del análisis espectroscópico de impedancia, y cálculo de la cantidad de carga (F/cm^2) de la batería secundaria de litio a partir del mismo;

un tercer paso de realizar repetidamente los pasos primero y segundo mientras se realiza repetidamente la reacción electroquímica para la batería secundaria de litio durante x ciclos, para recoger así datos de cantidad de carga (F/cm^2) de la batería secundaria de litio para cada x ciclos; y

un cuarto escalonado de medición de la capacidad y (mAh/g) para cada ciclo x de una batería secundaria de litio en forma de celda no bloqueante, y que permita que se corresponda con los datos de cantidad de carga (F/cm^2) para cada ciclo x recogidos en el tercer escalonado, para derivar así una expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo de la batería secundaria de litio.

2. El método para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

la batería secundaria de litio de tipo celda de bloqueo incluye un electrodo, un separador y un electrolito enfrentados, y

el electrodo enfrentado incluye un electrodo de la misma polaridad o un electrodo prístino, o el electrolito incluye una sal de no intercalación.

3. El método para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el análisis espectroscópico de impedancia del primer paso se realiza bajo la aplicación de una frecuencia de 10^6 a 10^{-4} Hz.

4. El método para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, como resultado del análisis espectroscópico de la impedancia, se obtienen los datos resultantes que incluyen el gráfico de Nyquist de la batería secundaria de litio, los datos de la capacitancia real, los datos de la capacitancia imaginaria, los datos de la constante de tiempo, el gráfico de la relación de capacitancia para cada frecuencia y los datos de su distribución de picos.

5. El método para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el segundo paso comprende,

obtener un gráfico de relación de la capacitancia imaginaria (F/cm^2) para cada frecuencia (Hz) de la batería secundaria de litio; y
calcular la cantidad de carga (F/cm^2) de la batería secundaria de litio a partir del valor integral del gráfico de relación.

6. El método para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el paso de derivar un gráfico de relación de la capacitancia imaginaria para cada frecuencia comprende,

derivar un diagrama de Nyquist de la batería secundaria de litio a partir de los resultados del análisis espectroscópico de impedancia; y

sustituyendo la impedancia real ($\Omega \cdot cm^2$), la impedancia imaginaria ($\Omega \cdot cm^2$) y la impedancia compleja ($\Omega \cdot cm^2$) para cada frecuencia (Hz) derivada del diagrama de Nyquist en la siguiente Ecuación 1, y derivando una capacitancia real (F/cm^2) y una capacitancia imaginaria (F/cm^2) para cada frecuencia, respectivamente:

[Ecuación

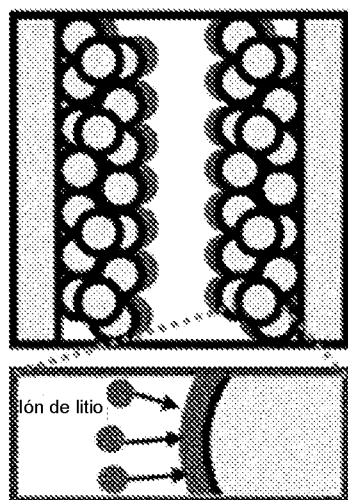
$$C' = \frac{-Z''(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad C'' = \frac{-Z'(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2}$$

en la ecuación 1 anterior, C' representa la capacitancia real (F/cm^2) de la batería secundaria de litio, C'' representa la capacitancia imaginaria (F/cm^2), ω representa la velocidad angular definida como $2\pi \cdot \text{frecuencia}$, $z'(\omega)$ representa la impedancia real ($\Omega \cdot cm^2$) para cada velocidad angular, $z''(\omega)$ representa la impedancia imaginaria ($\Omega \cdot cm^2$) para cada velocidad angular, y $z(\omega)$ representa la impedancia compleja total ($\Omega \cdot cm^2$) calculada a partir de la impedancia real y la impedancia imaginaria.

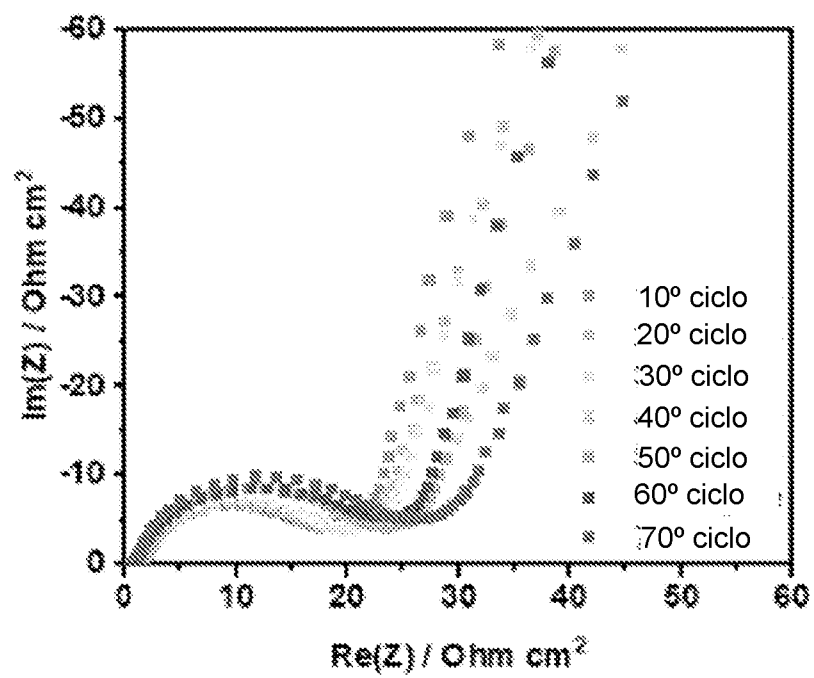
7. El método para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 1, comprende además un quinto paso de corrección de la expresión de predicción del cuarto paso mediante la realización de un aprendizaje de red neuronal artificial basado en el resultado del análisis espectroscópico de impedancia.
8. El método para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo en el cuarto paso se deriva de la expresión relacional de la capacidad y para cada ciclo x después de que se hayan realizado 30 o más ciclos de reacciones electroquímicas para la batería secundaria de litio.
9. El método de predicción de las características de vida útil de una batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la etapa de correspondencia de datos de la cuarta etapa y la etapa de aprendizaje de la red neuronal artificial de la quinta etapa se realizan simultáneamente o dentro del mismo sistema, de modo que se deriva una expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo de la batería secundaria de litio.
10. El método para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 7, en el que:
- como resultado del análisis espectroscópico de la impedancia, se obtienen los datos resultantes que incluyen el diagrama de Nyquist de la batería secundaria de litio, los datos de la capacitancia real, los datos de la capacitancia imaginaria, los datos de la constante de tiempo, el gráfico de la relación de capacitancia para cada frecuencia y sus datos de distribución de picos, y en el quinto escalón, se realiza el aprendizaje de la red neuronal artificial basándose en los datos que incluyen datos de capacitancia real, datos de capacitancia imaginaria, datos de constante de tiempo y datos de distribución de picos de un gráfico de relación de capacitancia para cada frecuencia derivada del resultado del análisis espectroscópico de impedancia.
11. El método de predicción de las características de vida útil de una batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 1 o 7, comprende además un sexto paso de predicción de las características de capacidad para cada ciclo de la batería secundaria de litio que se va a medir, basado en la expresión de predicción del cuarto paso o en la expresión de predicción corregida del quinto paso.
12. Un sistema para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio, el sistema comprende:
- una primera unidad de medida que incluye un dispositivo de análisis espectroscópico de la impedancia; **caracterizada porque**
- una segunda unidad de medición que mide la capacidad de cada ciclo mientras se somete una batería secundaria de litio en forma de celda no bloqueada a una reacción electroquímica;
- una unidad de procesamiento de datos que calcula una cantidad de carga (F/cm^2) y una cantidad de carga para cada ciclo a partir de los datos del resultado del análisis espectroscópico de impedancia de la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo derivados de la primera unidad de medición; y
- una unidad de cálculo que deriva una expresión de predicción de la capacidad para cada ciclo de una batería secundaria de litio, a partir de los datos de capacidad para cada ciclo de la batería secundaria de litio en forma de celda de no bloqueo que se introducen desde la segunda unidad de medición y los datos de cantidad de carga para cada ciclo de la batería secundaria de litio en forma de celda de bloqueo que se introducen desde la unidad de procesamiento de datos.
13. El sistema para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la unidad de procesamiento de datos calcula la cantidad de carga para cada ciclo, a partir de los datos de relación de la capacitancia imaginaria (F/cm^2) para cada frecuencia (Hz) incluida en los datos de resultado del análisis espectroscópico de impedancia.
14. El sistema para predecir las características de vida útil de una batería secundaria de litio de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende además una unidad de aprendizaje de red neuronal artificial que realiza un aprendizaje de red neuronal artificial basado en los datos de resultados del análisis espectroscópico de impedancia que se introducen desde la primera unidad de medición, y corrige la expresión de predicción de capacidad para cada ciclo derivada de la unidad de cálculo.

DIBUJOS

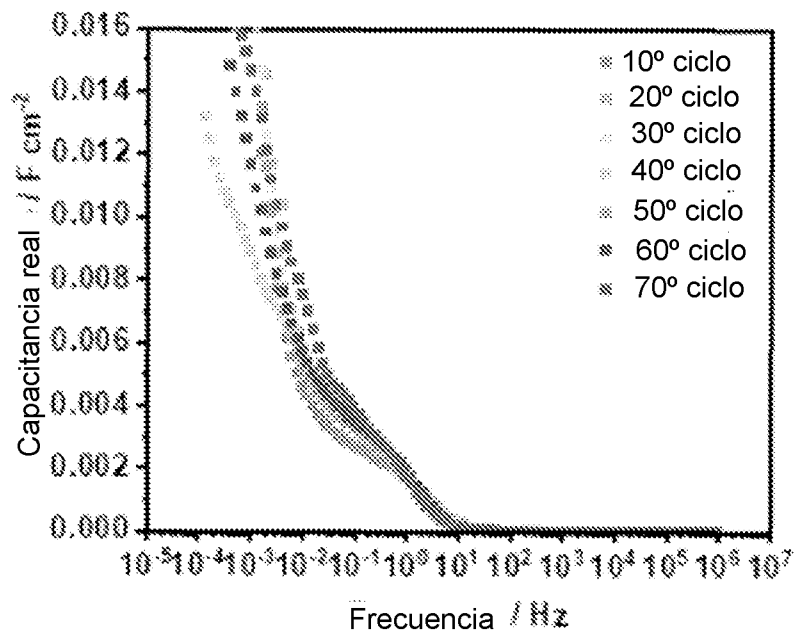
[FIG. 1]



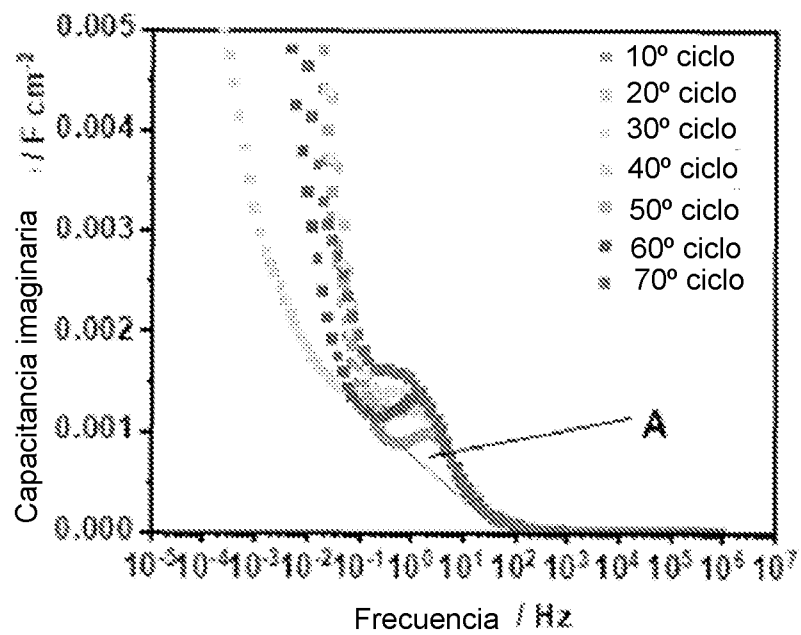
[FIG. 2]



【FIG. 3a】



【FIG. 3b】



[FIG. 4]

