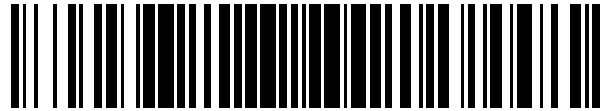


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 992**

51 Int. Cl.:

H01M 10/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07859234 .2**

96 Fecha de presentación: **10.10.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2198474**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2010**

54 Título: **Procedimiento para la estimación del estado de carga de una batería de plomo-ácido**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

03.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

03.12.2012

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris , FR**

72 Inventor/es:

KIRCHEV, ANGEL, ZHIVKOV

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 391 992 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la estimación del estado de carga de una batería de plomo-ácido

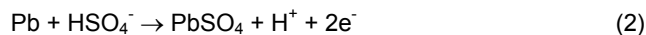
5 **Antecedentes de la invención**

La invención se refiere a un procedimiento para la estimación del estado de carga de una batería de plomo-ácido que comprende un electrodo de referencia de unión líquida integrado, comprendiendo dicho procedimiento la medición de la diferencia de tensión de circuito abierto entre el electrodo de referencia y un polo negativo de la batería durante al menos un periodo de desconexión.

Estado de la técnica

El estado de carga (EDC) de una batería normalmente se define como la capacidad electroquímica (en Ah o en % de un valor de referencia de la capacidad) de la batería que se puede conseguir mediante la descarga en condiciones predeterminadas de corriente de descarga, temperatura, tensión, etc. La estimación e indicación del EDC es un requisito importante en cualquier sistema que use un almacenamiento electroquímico de energía. El estado de salud (EDS) de una batería se define como la pérdida irreversible de la capacidad de la batería debido a diferentes fenómenos de degradación. Normalmente se expresa como relación entre la capacidad total disponible de la batería y algún valor de referencia, por ejemplo la capacidad nominal o máxima de la batería.

En una batería de plomo-ácido el valor de la concentración del electrolito varía en un amplio intervalo, de aproximadamente 20 % (en peso) al final de la descarga a aproximadamente 40 % (en peso) cuando la batería está completamente cargada. La concentración también se puede expresar en términos de densidad o peso específico del electrolito. Las variaciones en la concentración del electrolito se deben principalmente a la acción del ácido sulfúrico en el proceso de carga/ descarga. Las ecuaciones siguientes representan las reacciones químicas en los electrodos positivo y negativo, respectivamente, de la batería durante la carga de la batería:



Las curvas A y B de la fig. 1 ilustran respectivamente la variación de la concentración molar del electrolito [H_2SO_4] (en mol/l) y de la densidad del electrolito d (en g/cm^3) frente al estado de carga (EDC) de la batería (en %) para una celda de plomo-ácido de 50 Ah que contiene 765 ml de ácido sulfúrico con una densidad de $1,28 \text{ g}/\text{cm}^3$ en estado completamente cargado. Ambas curvas son prácticamente lineales.

Así, el EDC se podría estimar mediante una simple titulación de una muestra de electrolito de la batería, una medición de la densidad usando refracción óptica o por medio de un sensor para la concentración de iones integrado en la batería, por ejemplo como se describe en la patente de EE.UU. nº 5,288,563. Un inconveniente fundamental de la medición directa de la concentración reside en que la concentración se mide solo localmente. Este inconveniente es fundamental puesto que la concentración del electrolito presenta clásicamente un perfil que se distribuye tanto en dirección vertical, debido a la acción de la gravedad, que causa estratificación, como en dirección horizontal, debido más específicamente a la diferencia entre las reacciones 1 y 2, lo que conduce a una dilución local del electrolito marcadamente mayor en la placa positiva durante la descarga.

La concentración de ácido afecta en gran medida a algunos parámetros eléctricos de la batería, como, por ejemplo, a la tensión de circuito abierto V_{celda} , que también se puede usar para la estimación del estado de carga de una batería. Esto se debe principalmente al hecho de que, en condiciones predeterminadas, la tensión de circuito abierto de la batería de plomo-ácido es próxima a la fuerza electromotriz E del sistema $\text{Pb}/\text{PbSO}_4//\text{H}_2\text{SO}_4//\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$. De acuerdo con la ecuación de Nernst:

$$50 \quad E = E^0 + (RT/2F) (\ln a_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \ln a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3)$$

55 en la que

E^0 es el potencial normal de electrodo del par de electrodos,
 R es la constante universal de los gases: $R = 8,314570 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$,
 T es la temperatura en grados Kelvin,
 F es la constante de Faraday y
 $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ y $a_{\text{H}_2\text{O}}$ son las actividades químicas de H_2SO_4 y de H_2O , respectivamente.

Sin embargo, la tensión de circuito abierto V_{celda} solo alcanza valores próximos a la fuerza electromotriz E de la batería al cabo de un largo periodo de relajación tras una carga o descarga. Las figuras 2 y 5 muestran la variación

de la tensión de circuito abierto V_{celda} de una celda de plomo-ácido al final de la carga y la descarga, respectivamente, frente al tiempo.

5 La tensión de la batería V_{celda} equivale a la diferencia entre el potencial electroquímico de la placa positiva y el potencial electroquímico de la placa negativa. Las tensiones representativas de estos potenciales de circuito abierto se pueden medir por separado con respecto al mismo electrodo de referencia, por ejemplo un electrodo de referencia de Ag/Ag_2SO_4 , como se muestra al final de la carga y la descarga, respectivamente, en condiciones de circuito abierto, en las figuras 3 y 6 para la tensión de circuito abierto en la placa positiva V_+ y en las figuras 4 y 7 para la tensión de circuito abierto en la placa negativa V_- . La tensión en la placa negativa V_- alcanza el valor de estado estacionario mucho más rápidamente que la tensión en la placa positiva V_+ , tanto tras la carga (figs. 3 y 4) como tras la descarga (figs. 6 y 7).

15 Este hecho se usa en la solicitud de patente europea EP-A-595466 para estimar el estado de carga de una batería de plomo-ácido usando la diferencia entre un electrodo de referencia adicional de $PbO_2/PbSO_4$ o Hg/Hg_2SO_4 y la placa negativa. La poca estabilidad del electrodo de referencia de $PbO_2/PbSO_4$ a largo plazo hace que éste apenas se pueda usar de forma permanente en celdas de plomo-ácido, mientras que el electrodo de Hg/Hg_2SO_4 es caro y constituye un riesgo para el medio ambiente.

20 **Objetivo de la invención**

El objetivo de la invención consiste en superar los inconvenientes de los procedimientos conocidos para la estimación del estado de carga de una batería de plomo-ácido y, en particular, en aumentar la precisión de esta estimación.

25 De acuerdo con la invención, este objetivo se alcanza mediante un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas y, en particular, por el hecho de que éste comprende adicionalmente la determinación del signo de la corriente a través de la batería antes de la desconexión y la estimación del estado de carga en base a dicha diferencia de tensión de circuito abierto y, de acuerdo con dicho signo, en base a una curva de calibración de carga o descarga, respectivamente, determinada previamente durante un procedimiento de calibración.

30 **Breve descripción de los dibujos**

Otras ventajas y características resultarán evidentes a partir de la descripción siguiente de realizaciones concretas de la invención, proporcionadas únicamente como ejemplos no restrictivos y representadas en los dibujos adjuntos, en los que:

35 La figura 1 ilustra esquemáticamente la variación de la concentración molar del electrolito [H_2SO_4] (curva A) y de la densidad del electrolito d (curva B) frente al estado de carga (EDC) de una batería de plomo-ácido conocida de 50 Ah.

40 Las figuras 2 a 4 ilustran, respectivamente, las variaciones de la tensión de circuito abierto de la batería V_{celda} , de la tensión en la placa positiva V_+ y de la tensión en la placa negativa V_- tras la carga en función del tiempo.

45 Las figuras 5 a 7 ilustran, respectivamente, las variaciones de la tensión de circuito abierto de la batería V_{celda} , de la tensión en la placa positiva V_+ y de la tensión en la placa negativa V_- tras la descarga en función del tiempo.

La figura 8 ilustra las variaciones del potencial de unión E_j calculado frente al EDC de la batería de plomo-ácido de 50 Ah antes mencionada.

50 La figura 9 ilustra el valor absoluto de la tensión en la placa negativa $|V_-|$ de la batería de plomo-ácido en diferentes condiciones de carga y descarga, así como cuatro curvas de calibración (C1, C1, D1, D2) usadas en un procedimiento de estimación de acuerdo con la invención, en función del EDC.

55 La figura 10 ilustra esquemáticamente un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención.

La figura 11 ilustra la variación de la pérdida relativa de agua del electrolito (curva E) y del peso específico G del electrolito (curva F) frente al potencial de unión teórico E_j de la batería de plomo-ácido.

60 **Descripción de realizaciones concretas**

En el procedimiento de estimación del EDC de acuerdo con la invención se usa la correlación existente entre el EDC y la tensión de circuito abierto en la placa negativa V_- , es decir, la diferencia de tensión de circuito abierto entre la placa negativa y un electrodo de referencia con unión líquida, por ejemplo un electrodo de referencia de Ag/Ag_2SO_4 , Hg/Hg_2SO_4 o $Cu/CuSO_4$.

La tensión en la placa negativa V- equivale a la diferencia de potencial ΔE entre el electrodo negativo de Pb/PbSO₄ y el electrodo de referencia de Ag/Ag₂SO₄ o Hg/Hg₂SO₄, dada por la ecuación:

$$\Delta E = \Delta E^0 + (RT/2F)(2t_+ - 1)(\ln a_{\text{HSO}_4^-}^{\text{celda}} - \ln a_{\text{HSO}_4^-}^{\text{ER}}) = \Delta E^0 + E_j \quad (4)$$

en la que

t_+ es el número de transporte de H⁺,

$a_{\text{HSO}_4^-}^{\text{celda}}$ y $a_{\text{HSO}_4^-}^{\text{ER}}$ son las actividades químicas de HSO₄⁻ en la celda de plomo-ácido y en el electrodo de referencia, respectivamente,

ΔE^0 es la diferencia entre los potenciales electroquímicos normales de los electrodos negativo y de referencia y

E_j es el potencial de unión, es decir, el potencial de la unión líquida entre el electrodo de referencia y el electrolito de la batería.

ΔE^0 depende únicamente de la temperatura, mientras que el potencial de unión E_j varía con la diferencia de concentración a ambos lados de la unión líquida. Por lo tanto, el potencial de unión E_j se podría usar teóricamente como parámetro representativo del estado de carga de la celda de plomo-ácido si la densidad del ácido del electrodo de referencia se mantiene constante. Aunque la ecuación (4) solo es válida cuando el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, se podría considerar, no obstante, una buena aproximación una vez que el sistema haya alcanzado un estado estacionario.

Sin embargo, en la práctica, la ecuación (4) apenas se cumple, ni siquiera después de un largo periodo en el estado de circuito abierto, y la dependencia calculada del EDC como función del potencial de unión E_j , como se muestra en la figura 8, no se puede usar como criterio para la estimación del EDC. Esto está relacionado principalmente con el hecho de que ocurren tres tipos de fenómenos en la placa negativa después de la desconexión, bien después de una carga o bien después de una descarga. En primer lugar, una rápida autodescarga o autorrecarga de la doble capa electroquímica, formada clásicamente al nivel del electrodo durante el funcionamiento de la celda, corresponde a una rápida bajada (después de una carga) o subida (después de una descarga) del potencial inicial junto con una rápida igualación de la concentración del electrolito en los poros de la placa del electrodo. Después se produce un cambio mucho más lento en el potencial de circuito abierto debido a la igualación de todo el electrolito en la celda y, por último, tiene lugar una autodescarga del electrodo negativo de Pb/PbSO₄.

Este problema se muestra en la figura 9, que ilustra el valor absoluto de la tensión de circuito abierto en la placa negativa |V-| de una batería de plomo-ácido en función del EDC. En la figura 9, los cuadrados y los puntos corresponden a los valores de la tensión de circuito abierto en la placa negativa medidos tras una descarga y tras una carga, respectivamente, de la batería de plomo-ácido. Los cuadrados y puntos blancos y negros corresponden a los valores medidos, respectivamente, 1 h después de una descarga o una carga y 5 min después de una descarga o una carga.

Incluso después de un periodo de 1 h sigue existiendo una histéresis entre las curvas correspondientes a los valores de la tensión de circuito abierto en la placa negativa tras una carga (puntos blancos) y tras una descarga (cuadrados blancos). Sin embargo, la pequeña diferencia existente entre los valores correspondientes medidos al cabo de 5 min (puntos y cuadrados negros) y al cabo de 1 hora (puntos y cuadrados blancos) muestra que el estado estacionario ya se alcanza al cabo de 5 min. Así pues, este periodo parece ser suficiente para una estimación fiable del estado de carga basada en la tensión en la placa negativa. Si este periodo es inferior a 5 min, por ejemplo inferior a 1 min, como se ha propuesto en la solicitud de patente europea EP-A-595466 antes mencionada, la tensión de circuito abierto medida en la placa negativa puede diferir notablemente del valor del estado estacionario y la estimación del EDC no es fiable.

Como se ilustra en la figura 9 mediante la histéresis antes mencionada entre los valores medidos tras una carga (puntos) y los valores medidos tras una descarga (cuadrados), una estimación fiable del EDC debe, además, distinguir entre estos dos tipos de valores. Esto se obtiene mediante la determinación del signo de la corriente antes de su desconexión, siendo un signo positivo representativo de una carga y un signo negativo, de una descarga. Después se puede estimar el EDC en base a la tensión de circuito abierto medido en la placa negativa V- y a una curva de calibración apropiada determinada previamente durante un procedimiento de calibración. Para la estimación del EDC en base a la tensión de circuito abierto medido en la placa negativa se usa una curva de calibración de carga si el signo de la corriente es representativo de una carga antes de la desconexión, y se usa una curva de calibración de descarga si el signo de la corriente es representativo de una descarga antes de la desconexión.

Con el fin de obtener resultados para el EDC con la mayor precisión, la calibración debería realizarse en teoría individualmente para cada tipo, tamaño y diseño de la celda de plomo-ácido. Sin embargo, el procedimiento de calibración debería ser lo más rápido y sencillo posible. Como se muestra en las figuras 8 y 9, ni el potencial de unión E_j ni la tensión de circuito abierto en la placa negativa V- son funciones lineales del estado de carga EDC de la batería, de manera que no se deben usar rectas de calibración.

La curva que representa el potencial de unión E_j frente al EDC, o frente a la concentración del electrolito respectivamente, en la fig. 8 corresponde realmente a una función monótona. Se puede interpolar con alta precisión con un polinomio de segundo orden, es decir, una parábola. Por interpolación de acuerdo con una representación de la función de E_j (EDC) mediante la serie de Taylor alrededor del punto correspondiente a $EDC = 50 \%$ hasta el segundo grado es posible, por ejemplo, obtener la siguiente ecuación de segundo grado entre el potencial de unión E_j y el EDC correspondiente a la fig. 8:

$$E_j = -7,078 \times 10^{-7} (EDC)^2 + 2,38 \times 10^{-4} (EDC) - 1,738 \times 10^{-2} \quad (5)$$

Se puede aplicar una estrategia similar a las curvas de calibración de carga y de descarga. La figura 9 muestra dos curvas de calibración de carga C1 (línea continua) y C2 (línea discontinua) y dos curvas de calibración de descarga D1 (línea continua) y D2 (línea discontinua). Una pareja, formada por la curva de calibración de carga C1 y la curva de calibración de descarga D1, se ha generado mediante un primer tipo de procedimiento para la generación de curvas de calibración, mientras que la otra pareja, formada por la curva de calibración de carga C2 y la curva de calibración de descarga D2, se ha generado mediante un segundo tipo de procedimiento.

El primer tipo de procedimiento de calibración, y el más preciso, incluye todos los puntos experimentales medidos en el dominio del EDC entre el 5 % y el 95 %, y la curva de calibración correspondiente (C1 o D1) se calcula mediante regresión lineal por mínimos cuadrados con polinomio de segundo orden.

El segundo tipo de procedimiento de calibración solo tiene en cuenta tres puntos experimentales a valores bajos, medios y altos, respectivamente, del EDC. Estos tres puntos de calibración son realmente suficientes para formar un polinomio de interpolación de segundo orden. Los tres valores óptimos del EDC para la generación de un polinomio de calibración con suficiente precisión son entonces los estados parciales de carga comprendidos entre 5 y 10 %, entre 43 y 47 % y entre 80 y 85 %, respectivamente. En el procedimiento de calibración se deberá usar entonces una batería de plomo-ácido bien cargada que primero se descarga galvanostáticamente por completo hasta una profundidad de descarga del 100 %, con al menos tres interrupciones de 5 min en los dominios de EDC antes mencionados (5-10 %, 43-47 % y 80-85 %), y después se carga galvanostáticamente con al menos tres periodos de interrupción de 5 min en los mismos tres dominios del EDC. La batería se considera completamente descargada cuando la tensión de circuito abierto medida V_- es más positiva que el valor correspondiente al $EDC = 0 \%$.

El segundo y rápido procedimiento de calibración con tres puntos proporciona una precisión suficientemente alta en comparación con el primer procedimiento de calibración, que es completo pero más lento.

Tras la calibración se puede obtener la estimación del EDC de la batería a partir del siguiente polinomio de calibración representativo de la curva de calibración correspondiente:

$$EDC = k_2 (V_-)^2 + k_1 (V_-) + k_0 \quad (6)$$

en el que los coeficientes k_0 , k_1 y k_2 se calculan durante el procedimiento de calibración. Estos coeficientes se pueden obtener ventajosamente bien mediante regresión lineal por mínimos cuadrados en el primer procedimiento de calibración (con más de tres puntos de calibración para cada curva de calibración) o bien mediante las ecuaciones siguientes en el procedimiento de calibración con tres puntos:

$$k_2 = (S_0 f_1 + S_2 f_0 + S_1 f_2 - S_2 f_1 - S_0 f_2 - S_1 f_0) / (f_0^2 f_1 + f_1^2 f_2 + f_2^2 f_0 - f_2^2 f_1 - f_0^2 f_2 - f_1^2 f_0) \quad (7)$$

$$k_1 = (S_1 f_0^2 + S_0 f_2^2 + S_2 f_1^2 - S_1 f_2^2 - S_0 f_1^2 - S_2 f_0^2) / (f_0^2 f_1 + f_1^2 f_2 + f_2^2 f_0 - f_2^2 f_1 - f_0^2 f_2 - f_1^2 f_0) \quad (8)$$

$$k_0 = (S_2 f_0^2 f_1 + S_0 f_1^2 f_2 + S_1 f_2^2 f_0 - S_0 f_2^2 f_1 - S_2 f_1^2 f_0 - S_1 f_0^2 f_2) / (f_0^2 f_1 + f_1^2 f_2 + f_2^2 f_0 - f_2^2 f_1 - f_0^2 f_2 - f_1^2 f_0) \quad (9)$$

en las que S_0 , S_1 y S_2 son los tres valores de calibración del EDC y f_0 , f_1 y f_2 son los valores correspondientes de la tensión de circuito abierto en la placa negativa V_- .

Si la precisión del voltímetro usado para medir la tensión de circuito abierto es $\pm 0,5$ mV, es decir, se encuentra en la escala de milivoltios, se recomienda el procedimiento de calibración con tres puntos. Por el contrario, si la precisión del voltímetro es mayor (por ejemplo $\pm 0,1$ mV), la calibración se puede realizar ventajosamente con más de 3 puntos, con el fin de lograr una precisión mayor en la estimación del EDC.

Una vez obtenidos los valores k_0 , k_1 y k_2 , la curva de calibración completa correspondiente $EDC(V_-)$ se puede generar numéricamente para valores del EDC de hasta el 100 % y el 0 % y almacenar en la memoria de un circuito de monitorización de la batería. La estimación del estado de carga de la batería se puede efectuar después mediante una simple comparación entre la tensión de circuito abierto medido en la placa negativa V_- y la curva de calibración de carga o descarga digitalizada apropiada.

Como se muestra en la figura 9, los valores de la tensión de circuito abierto en la placa negativa V- varían al menos en una región de 20 mV para cada curva de calibración (aproximadamente 20 mV para las curvas de calibración de carga C1 y C2 y ligeramente más de 30 mV para las curvas de calibración de descarga D1 y D2). Así, cuando la medición de la tensión en la placa negativa se efectúa con una precisión de +/- 0,5 mV, la escala completa de los valores del EDC consistirá en al menos 20 puntos y el error en la estimación del EDC será, a lo sumo, de aproximadamente 5 %.

El procedimiento de calibración comprende preferentemente la determinación de una pareja de curvas de calibración (carga y descarga) para cada una de una pluralidad de temperaturas ambientales. La estimación del EDC comprende entonces una medida de la temperatura y la elección de la pareja de curvas de calibración asociada a la temperatura medida. Una pareja de curvas de calibración para cada intervalo de 10°C (15±5°C, 25±5°C, etc.) es suficiente para mantener el error del EDC en el intervalo del 5 %.

En la realización específica de la figura 10, la batería de plomo-ácido 1 comprende clásicamente una pluralidad de celdas. El signo de la corriente I a través de la batería 1 antes de la desconexión se obtiene midiendo el signo de la tensión V_R a través de una derivación R conectada en serie con el polo negativo 2 de la batería. El circuito de monitorización 3 de la batería está conectado a ambos polos de la derivación R, al polo negativo 2 de la batería, al polo positivo 4 de la batería y a un electrodo de referencia 5, preferentemente integrado en la última celda 6 próxima al polo negativo 2. El circuito de monitorización 3 de la batería preferentemente también está conectado, mediante un enlace de datos bidireccional, a una unidad de gestión 7 de la batería conectada al polo positivo 4 de la batería y al polo negativo 2 a través de la derivación R.

El circuito de monitorización 3 de la batería mide la tensión a través de la derivación R, la cual forma parte de la conexión del suministro de energía entre el polo negativo 2 de la batería y la unidad de gestión 7 de la batería, y la diferencia de tensión entre el polo negativo 2 y el electrodo de referencia 5, es decir, la tensión en la placa negativa V-.

La conexión del circuito de monitorización 3 de la batería y de la unidad de gestión 7 (si existe) de la batería al polo positivo 4 de la batería está prevista, junto con su conexión al polo negativo 2 de la batería, para asegurar el suministro de energía del circuito 3 y la unidad 7. Sin embargo, esta conexión al polo positivo de la batería se interrumpe durante el periodo de desconexión de 5 min, durante el cual se mide la diferencia de tensión de circuito abierto entre el electrodo de referencia 5 y el polo negativo 2 de la batería para la estimación del EDC. Por lo tanto, al menos el circuito de monitorización 3 de la batería debería ser abastecido también por un pequeño acumulador auxiliar (no representado en la fig. 10) que suministre, por ejemplo, aproximadamente 100 mAh, para asegurar el funcionamiento del circuito de monitorización de la batería durante este periodo de desconexión de 5 min. Fuera de este periodo de desconexión, la batería auxiliar puede permanecer en un régimen de carga en flotación.

En una realización preferida, el circuito de monitorización 3 de la batería se puede insertar en la parte superior de la caja de la batería.

Como se ha descrito anteriormente, el circuito de monitorización 3 de la batería puede estimar el estado de carga de la batería. En una realización preferida, el circuito de monitorización de la batería puede determinar, además, la pérdida de agua estimada de la batería y/o el estado de salud (EDS) estimado de la batería si la unidad de gestión 7 correspondiente de la batería es capaz de enviar al circuito 3 información representativa sobre la finalización de la carga y la finalización de la descarga. El circuito de monitorización 3 de la batería actúa entonces de monitor del estado de carga completa de la batería. Los valores estimados para el EDC, el EDS y la pérdida de agua se pueden mostrar, por ejemplo, en tres escalas diferentes, las cuales se pueden integrar en el circuito de monitorización 3 de la batería o en la unidad de gestión 7 de la batería.

Durante la sobrecarga de una batería de plomo-ácido se descompone agua en hidrógeno y oxígeno. Así, cuando la batería alcanza la carga completa después de algunos ciclos de carga/ descarga, la concentración de electrolito es mayor que la inicial. Esto da lugar a una tensión de circuito abierto en la placa negativa V- que es más negativa que la tensión de circuito abierto en la placa negativa correspondiente a un EDC del 100 % en la curva de calibración de carga. La diferencia entre los valores absolutos de estas tensiones es aproximadamente igual al potencial de unión E_j en la ecuación (4). Por lo tanto, este aumento medido del valor absoluto $|V_-|$ de la tensión de circuito abierto en la placa negativa se puede convertir en una pérdida de agua estimada, como se describe más adelante, y se puede visualizar.

La curva E de la fig. 11 representa las variaciones calculadas de la pérdida relativa de agua PA (en %), es decir, la pérdida de agua normalizada respecto al peso inicial del agua en el electrolito en un EDC = 100 %, frente al potencial de unión teórico E_j . La curva F de la fig. 11 representa las variaciones del peso específico G del electrolito en un EDC = 100 % frente al E_j . Como se muestra en la fig. 11, un aumento del potencial de unión de 4,5 mV equivale a una pérdida de agua de aproximadamente 20 % y a un aumento del peso específico de aproximadamente 1,325. Esto es representativo de una privación sustancial de electrolito.

5 Ambas curvas E y F son prácticamente lineales y presentan una pendiente de 4,2 % por milivoltio y 0,0098 por milivoltio, respectivamente. Así pues, es fácil de calcular la pérdida de agua, bien a partir de la pérdida relativa de agua PA en base a un aumento del 4,2 % por milivoltio de incremento del potencial de unión Ej en circuito abierto o bien a partir del peso específico G en base a un aumento de 0,0098 por milivoltio de incremento del potencial de unión Ej en circuito abierto, es decir, a un aumento correspondiente de la diferencia entre los valores absolutos de la tensión de circuito abierto medido en la placa negativa ($|V_-|$) y la tensión correspondiente de la curva de calibración de carga representativa de un estado de carga del 100 %.

10 El estado de salud (EDS) de una batería se puede definir como la pérdida irreversible de la capacidad de la batería. Considerando los cambios en la concentración de electrolito durante el envejecimiento de la batería, existen dos mecanismos principales diferentes para la pérdida de capacidad. El primero conduce a la imposibilidad de cargar la batería debido a una sulfatación irreversible o intensa, mientras que el segundo conduce a la imposibilidad de descargar la batería debido al desarrollo de diversos fenómenos, tales como la pérdida de actividad del expansor en la masa activa del electrodo negativo, el reblandecimiento y derramamiento de la masa activa del electrodo positivo, la corrosión de la red positiva, etc. Para medir el estado de salud de la batería el circuito de monitorización 3 de la batería debe recibir de la unidad de gestión 7 asociada de la batería, responsable de la carga y descarga de la batería, señales o datos representativos sobre la finalización de la carga y la finalización de la descarga en un periodo de tiempo relativamente corto, es decir, en un plazo de 1 a 3 días o al cabo de 1 a 3 ciclos de carga/descarga.

20 Cuando el circuito de monitorización 3 de la batería recibe de la unidad de gestión 7 de la batería la indicación de que la carga ha finalizado, éste estima el estado de carga correspondiente, es decir, el estado de carga aparente al finalizar la carga EDC_{ap}^c . Si la batería está completamente cargada, este valor deberá ser igual al 100 %. Pero si parte del material activo está sulfatado, la concentración de ácido en la celda será demasiado baja y el EDC_{ap}^c estimado será inferior al 100 %. El estado de carga aparente al finalizar la carga se puede definir como el estado de salud parcial al finalizar la carga ($EDSP^c$), que es representativo de la sulfatación de la batería:

$$EDSP^c = EDC_{ap}^c \quad (10)$$

30 De forma similar, cuando el circuito de monitorización 3 de la batería recibe de la unidad de gestión 7 de la batería la indicación de que la descarga ha finalizado, éste estima el estado de carga correspondiente, es decir, el estado de carga aparente al finalizar la descarga EDC_{ap}^{dc} . Si la batería está completamente descargada, este valor deberá ser igual al 0 %. Si algunos fenómenos de degradación limitan la descarga completa de la batería al finalizar la descarga, el EDC_{ap}^{dc} estimado será superior al 0 % y este valor se puede usar para calcular el estado de salud parcial al finalizar la descarga ($EDSP^{dc}$):

$$EDSP^{dc} = 100 - EDC_{ap}^{dc} \quad (11)$$

40 El valor del estado de salud completo EDS se puede calcular entonces como sigue:

$$EDS = EDSP^c + EDSP^{dc} - 100 = EDC_{ap}^c - EDC_{ap}^{dc} \quad (12)$$

45 Por ejemplo, si la batería presenta una pérdida de capacidad del 10 % debido a la sulfatación, entonces $EDSP^c = EDC_{ap}^c = 90$ %. Si la batería presenta además una pérdida de capacidad del 10 % debido al derramamiento de los materiales activos, entonces $EDC_{ap}^{dc} = 10$ % y, de acuerdo con la ecuación (12), el estado de salud EDS de la batería es del 80 %.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la estimación del estado de carga de una batería de plomo-ácido (1) que comprende un electrodo de referencia de unión líquida integrado (5), comprendiendo dicho procedimiento la medición de la diferencia de tensión de circuito abierto (V_-) entre el electrodo de referencia (5) y un polo negativo (2) de la batería durante al menos un periodo de desconexión, **caracterizado el procedimiento porque** comprende adicionalmente la determinación del signo de la corriente (I) a través de la batería antes de la desconexión y la estimación del estado de carga (EDC) en base a dicha diferencia de tensión de circuito abierto (V_-) y, de acuerdo con dicho signo, en base a una curva de calibración de carga o descarga, respectivamente (C1, C2, D1, D2),
10 determinada previamente durante un procedimiento de calibración.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicha determinación del signo comprende la medición del signo de la tensión (V_R) a través de una derivación (R) conectada en serie con el polo negativo (2) de la batería.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** dicho periodo de desconexión presenta una duración de al menos 5 min.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** dicho electrodo de referencia es un electrodo de referencia de Ag/Ag_2SO_4 , Hg/Hg_2SO_4 o $Cu/CuSO_4$.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el procedimiento de calibración comprende la determinación de una pareja de curvas de calibración de carga y descarga (C, D) para cada una de una pluralidad de temperaturas del polo negativo (2), comprendiendo dicho procedimiento adicionalmente la medición de la temperatura del polo negativo y basándose dicha estimación en dicha pareja de curvas de calibración de carga y descarga asociadas con dicha temperatura medida.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** dicho procedimiento de calibración comprende al menos tres puntos de calibración en los estados parciales de carga alto, medio y bajo, respectivamente, y el cálculo de los coeficientes de la curva de calibración en forma de un polinomio de segundo orden.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** dichos estados parciales de carga alto, medio y bajo corresponden a un estado de carga (EDC) comprendido entre 80 y 85 %, entre 43 y 47 % y entre 5 y 10 %, respectivamente.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** comprende adicionalmente la estimación de la pérdida de agua (PA) cuando el valor absoluto de la diferencia de tensión de circuito abierto medida ($|V_-|$) supera el valor absoluto de la diferencia de tensión correspondiente de la curva de calibración de carga representativa de un estado de carga del 100 %, siendo dicha pérdida de agua una función de la diferencia entre dichos valores absolutos.
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** un incremento de 1 mV en dicha diferencia entre los valores absolutos es equivalente a una pérdida relativa de agua del 4,2 % o a un aumento de 0,0098 en el peso específico del electrolito.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** comprende adicionalmente la determinación de un primer y un segundo valor para el estado de carga (EDC_{ap}^c , EDC_{ap}^{dc}) al finalizar una carga y una descarga, respectivamente, siendo la diferencia entre dichos primer y segundo valores del estado de carga representativa de un estado de salud (EDS) estimado de la batería.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** dichos primer y segundo valores del estado de carga (EDC_{ap}^c , EDC_{ap}^{dc}) se miden en un plazo de 1 a 3 días o al cabo de 1 a 3 ciclos de carga/descarga.

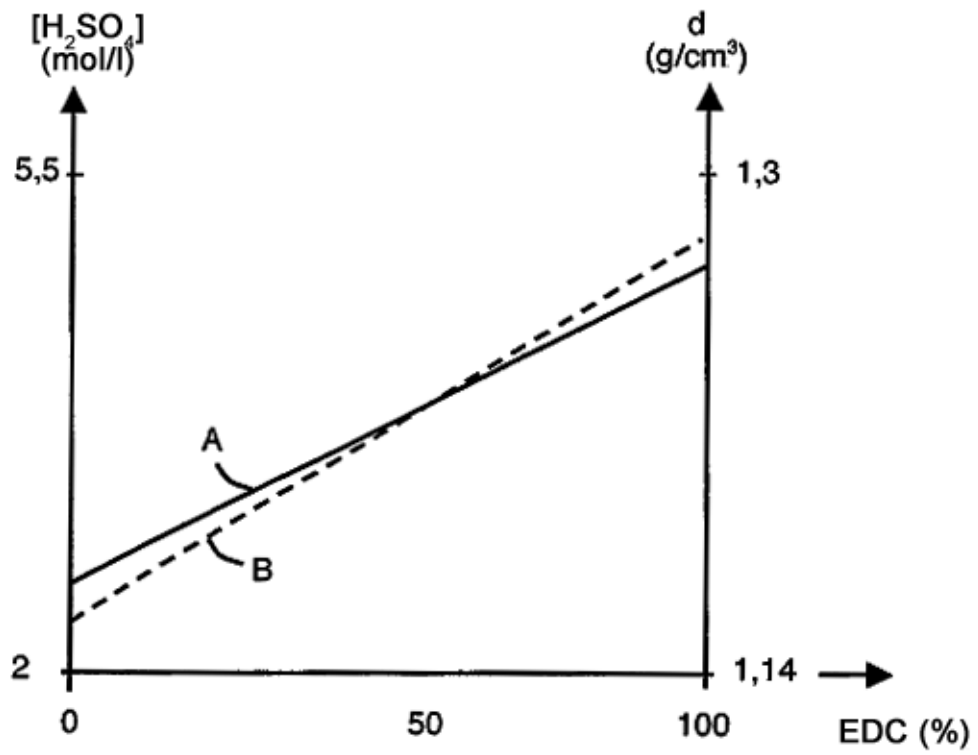


Figura 1

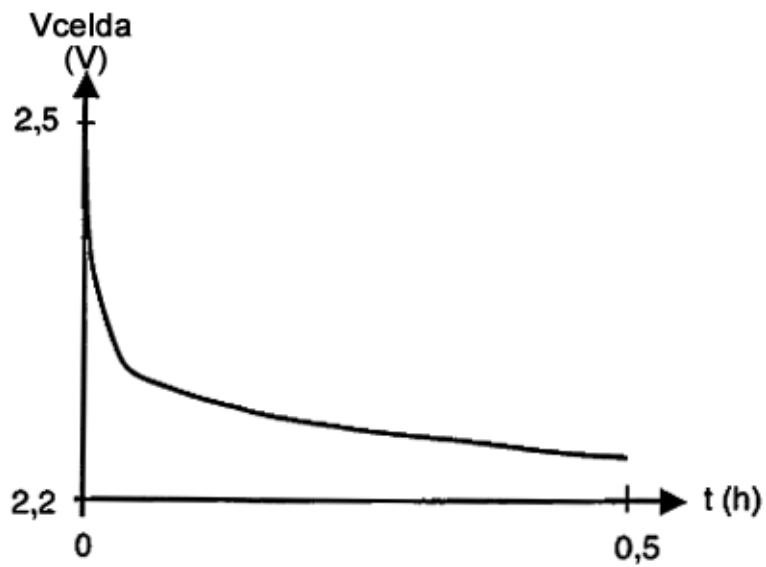


Figura 2

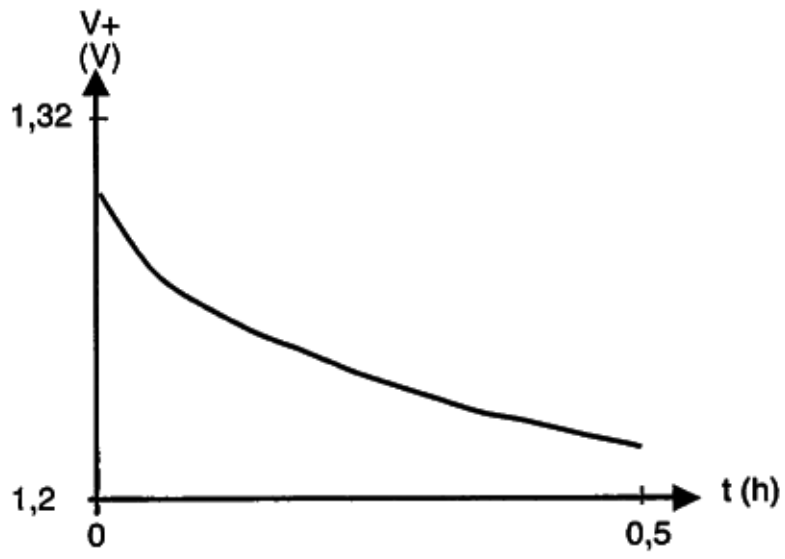


Figura 3

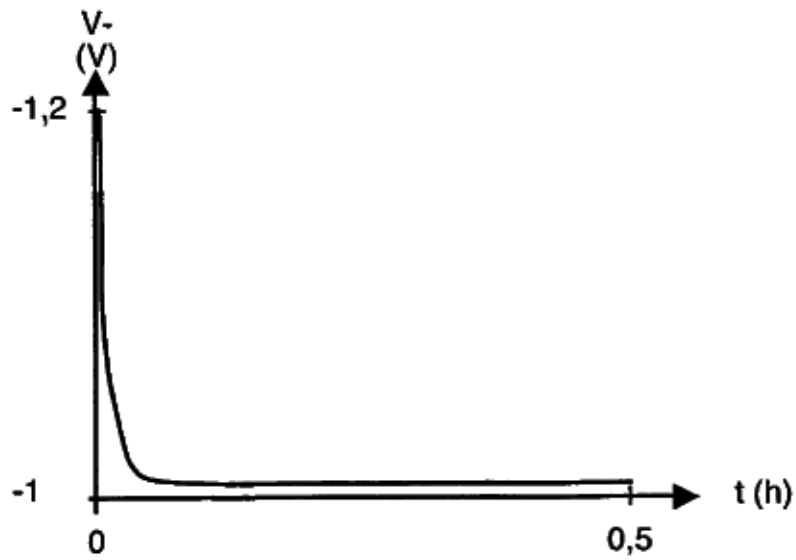


Figura 4

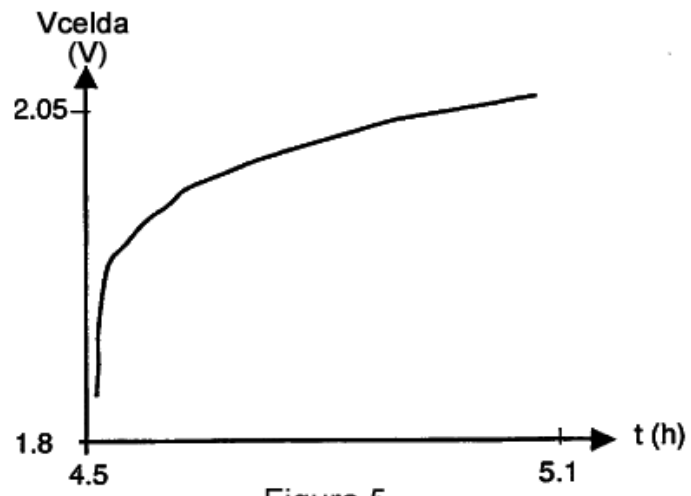


Figura 5

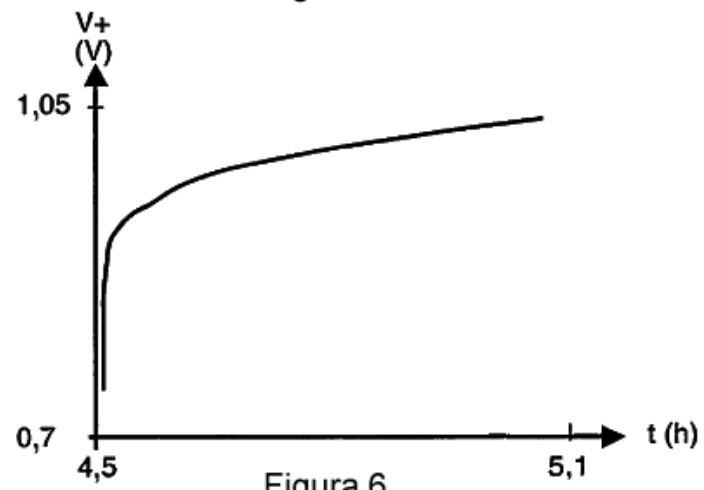


Figura 6

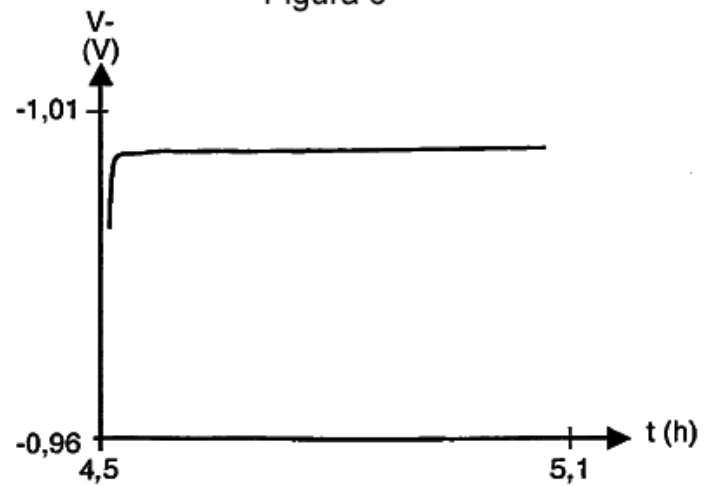


Figura 7

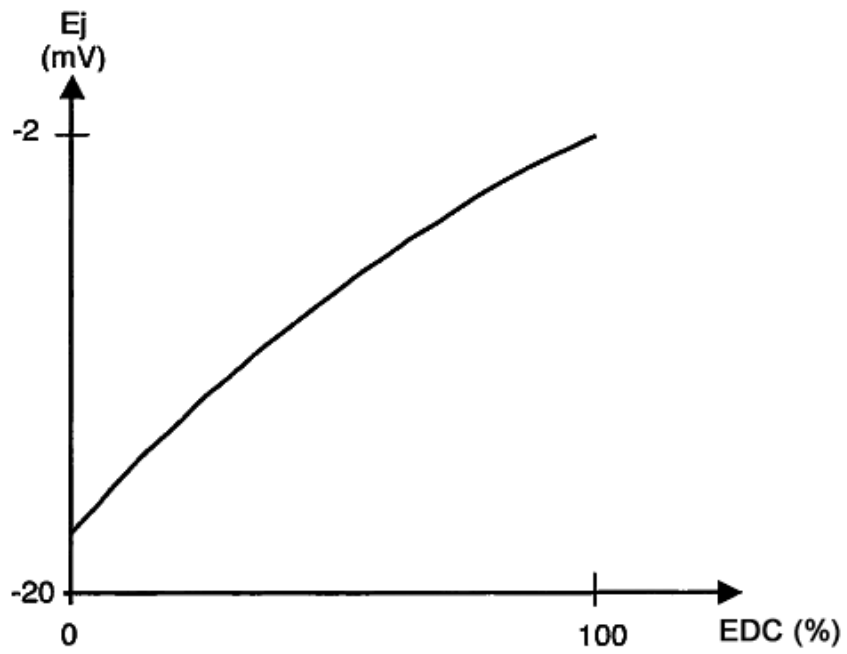


Figura 8

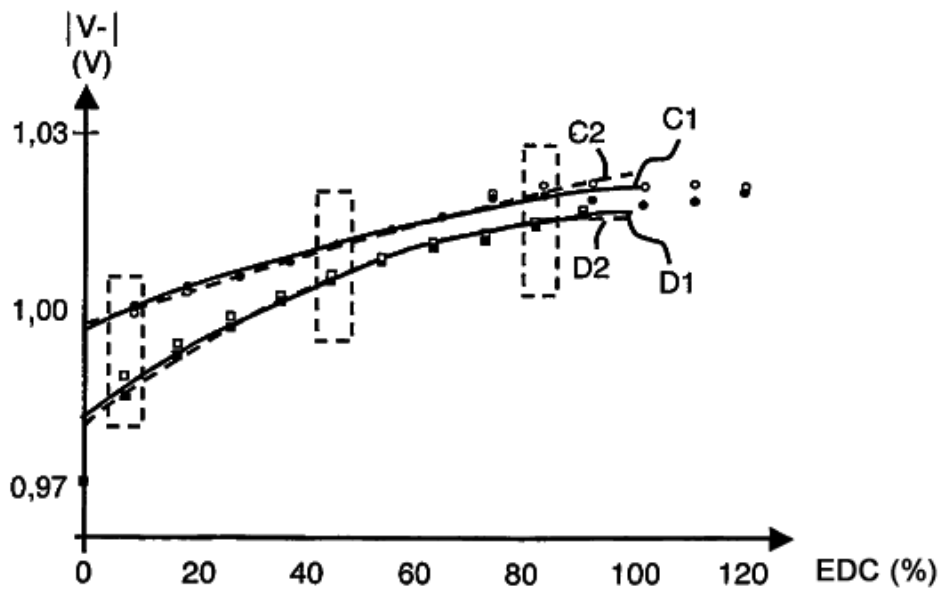


Figura 9

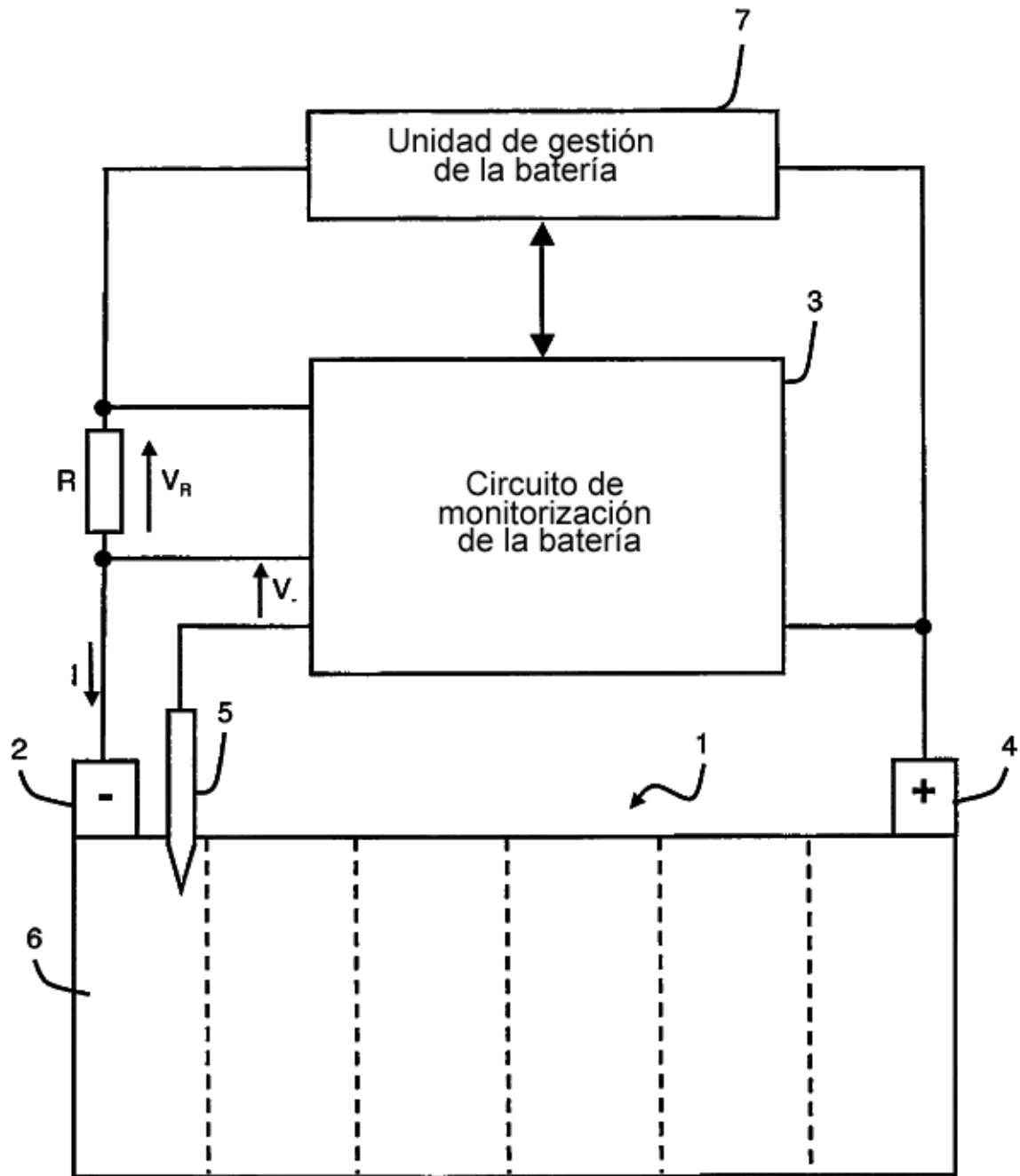


Figura 10

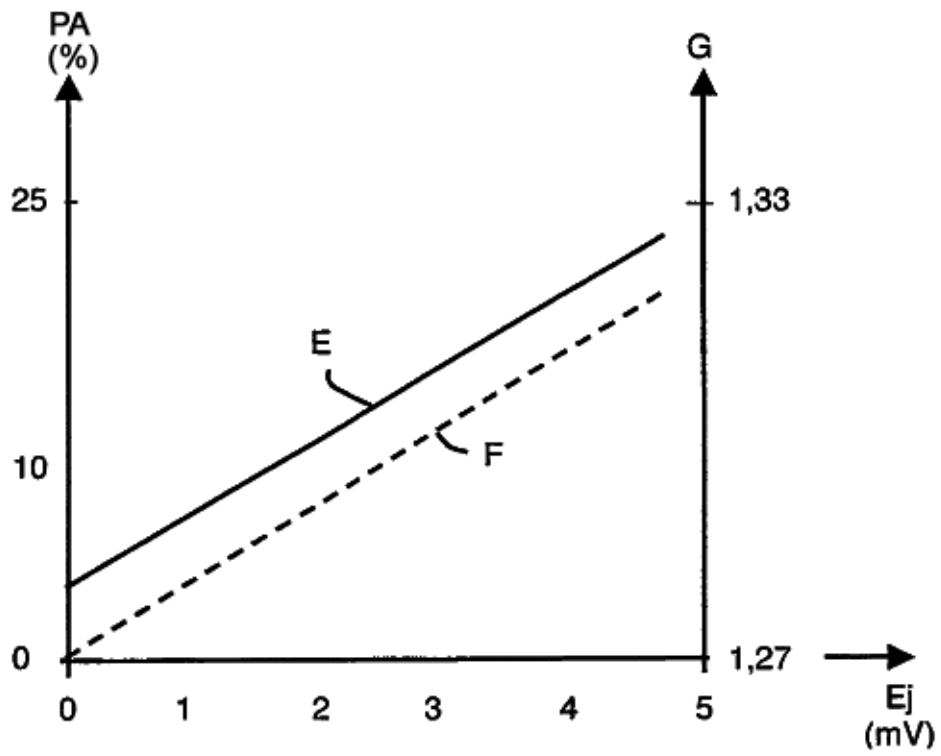


Figura 11