

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 793**

51 Int. Cl.:

**G01R 31/36** (2006.01)

**H01M 10/06** (2006.01)

**H01M 10/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2015 E 15001495 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2947471**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo de diagnóstico de aptitud para la regeneración de una batería**

30 Prioridad:

**22.05.2014 FR 1401164**

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

**12.07.2017**

73 Titular/es:

**SUSTAINABLE DEVELOPMENT &  
COMPETITIVENESS (100.0%)  
Impasse Clos Morin  
26500 Bourg les Valence, FR**

72 Inventor/es:

**DIEDHIOU, SEYDINA OUMAR**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 623 793 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo de diagnóstico de aptitud para la regeneración de una batería

La presente invención concierne a un procedimiento y a un dispositivo de diagnóstico de aptitud para la regeneración de una batería.

- 5 Con el fin de orientar correctamente una batería hacia una cadena de recarga, de regeneración o de reciclaje, es importante realizar una estimación del estado funcional de esta batería.

La recarga consiste, de manera clásica, en aplicar una tensión sensiblemente constante durante un tiempo dado a fin de volver a dar a una batería su carga inicial. El procedimiento de carga emplea principalmente relaciones electroquímicas reversibles e inversas de aquéllas que se producen en descarga durante la utilización de la batería.  
10 La recarga puede ser aplicada típicamente por el usuario de la batería. El objetivo en este caso es volver a dar a una batería características funcionales sensiblemente idénticas a las características nominales de una batería nueva.

La regeneración comprende procedimientos eléctricos destinados a disolver ciertos depósitos cristalinos, por ejemplo por aplicación de una corriente pulsada a una frecuencia dada, y/o procedimientos de compensación de pérdida de material, por ejemplo por electrodeposición.

- 15 Los procedimientos de regeneración emplean principalmente relaciones denominadas irreversibles, por que las mismas no son invertidas por la simple recarga. La regeneración necesita típicamente una infraestructura más importante que la recarga. El objetivo en este caso es volver a dar a una batería características funcionales sensiblemente idénticas a las características nominales de una batería nueva.

- 20 Finalmente, cuando ni la recarga, ni la regeneración son susceptibles de volver a dar a una batería características funcionales sensiblemente nominales, conviene proceder a su reciclaje. Este reciclaje corresponde a la destrucción de la batería para extraer sus materiales y constituyentes de base, que podrán ser utilizados después.

Para estimar el estado funcional de una batería, pueden ser utilizadas diferentes características eléctricas o químicas.

- 25 Una medición de la tensión en vacío y/o de la tensión de servicio efectiva  $U_{\text{eff}}$  de una batería es un indicador del estado de la batería. Una comparación con un primer umbral, por ejemplo 10,2 V para una batería de tensión nominal  $U_N$  de 12 V, permite indicar, si su tensión es superior, que la batería puede ser recargada todavía y, si su tensión es inferior, que una recarga no es suficiente y que debe considerarse una regeneración de la batería. Una comparación con un segundo umbral, por ejemplo de 4 V para una batería de tensión nominal  $U_N$  de 12 V, permite indicar si la batería puede ser regenerada todavía o debe ser reciclada.

- 30 Sin embargo tal indicador es demasiado simplista por que el mismo no tiene en cuenta el estado de carga y las condiciones de utilización (corriente, temperatura, etc.). El mismo no permite tener una indicación para una batería de la aptitud para tener una carga ni tampoco su histórico electroquímico que determina la aptitud para ser regenerada.

- 35 El estado de la batería o SOH (del inglés State of Health) está basado en la capacidad  $C$  de una batería y es definido como la relación entre la capacidad efectiva  $C_{\text{eff}}$  y la capacidad nominal  $C_N$  o inicial de la batería. Esta relación disminuye con el tiempo y el número de ciclos de utilización, carga y descarga, de la batería. Se considera generalmente que cuando esta relación de capacidad  $C_{\text{eff}}/C_N$  se hace inferior al 80%, la batería concernida debe ser considerada como gastada.

- 40 Tal indicador, aunque el mismo constituye una mejor imagen del ciclo de vida y del estado funcional de una batería sigue siendo todavía demasiado simplista.

- 45 Otro método de análisis, denominado « golpe de látigo » explota una relación lineal entre una tensión de pico, una tensión plana y una capacidad  $C$  de la batería. El golpe de látigo es un efecto que aparece típicamente al principio de una descarga de una batería completamente cargada. El análisis necesita una medición de diferencia de tensión realizada descargando una batería cargada. Pero tal método, debido a la necesidad de aprovechar una batería con una carga completa, no es aplicable a una batería que no tenga la carga.

- 50 Alternativamente o complementariamente, es posible también proceder a análisis del electrolito. Una medición de densidad del electrolito es así indicativa de la composición química. Para que una batería sea apta para la regeneración, se considera clásicamente, para un electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido, una densidad efectiva  $d_{\text{eff}}$ , al menos igual a  $1,21 \text{ g/cm}^3$ . Puede ser añadido un criterio adicional de variación que no supere un umbral dado, por ejemplo  $0,04 \text{ g/cm}^3$ , entre las eventuales múltiples células de la batería. La densidad nominal  $d_N$  de tal electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido es superior o igual a  $1,26 \text{ g/cm}^3$ .

Ahora bien, una medición de densidad del electrolito es perjudicial por varias razones. Típicamente realizada manualmente con la ayuda de un comprobador de ácido la misma necesita acceder a las diferentes células de la batería, típicamente en número de 6, y así una apertura y un cierre de cada una de las células. La operación

completa que puede durar de 5 mn a 8 mn es larga y solamente permite probar de 8 a 12 baterías por hora. Además, el acceso al electrolito, ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  diluido, crea un riesgo de exposición del operario a la corrosión y un riesgo de exposición del entorno a la contaminación. Otro inconveniente de una medición de densidad del electrolito es que la misma no es aplicable ni a las baterías en las que el electrolito esté en forma de gel ni a las baterías denominadas sin entretenimiento en las que el electrolito, contenido en un depósito estanco, no es accesible.

De manera pragmática y económica, un inconveniente mayor de estos procedimientos es su fiabilidad. Un procedimiento de selección que combina los umbrales de tensión y los umbrales de densidad precedentes conduce a conservar y a presentar al procedimiento de regeneración baterías de las cuales solamente el 20% al 30% corresponden a un estado nominal apto para un nuevo empleo. Los documentos US2011/0054815, DE10103848, DE102008056304 divulgan procedimientos de diagnóstico de las baterías.

Se busca por tanto vivamente un procedimiento de diagnóstico de aptitud para la regeneración de una batería, que no presente los inconvenientes antes citados.

La invención tiene por objeto un procedimiento de diagnóstico de aptitud para la regeneración de una batería de tipo plomo-ácido con la reivindicación 1 que comprende el sometimiento de esta batería a las tres pruebas siguientes:

- (a) una prueba del electrolito que verifique que la cantidad de sulfato de plomo efectiva ( $m_{PbSO_4eff}$ ) en el electrolito de esta batería es inferior a la cantidad de sulfato de plomo umbral de regenerabilidad ( $m_{PbSO_4}$ ),
- (b) una prueba del material activo, que verifique que la cantidad de óxido de plomo efectiva ( $m_{PbO_2eff}$ ) en el electrolito de esta batería es superior a la cantidad de óxido de plomo umbral de regenerabilidad ( $m_{PbO_2R}$ ),
- (c) una prueba de los electrodos, que verifique que la corrosión de los electrodos es inferior a una corrosión umbral;

siendo efectuada cada una de estas pruebas sin tener que acceder a ninguno de los electrolitos de las células de esta batería, y siendo utilizados el o los resultados para establecer un diagnóstico de aptitud para la regeneración para esta batería de tipo plomo-ácido.

Las tres pruebas son realizadas en ese orden.

Se podrá realizar la prueba siguiente si la prueba precedente se ha revelado positiva o realizar sistemáticamente las tres pruebas consecutivamente. Ahora bien, la batería será desechada o reciclada en cuanto se rebase un umbral en una de estas tres pruebas.

En relación con la prueba del electrolito, la cantidad de sulfato de plomo efectiva ( $m_{PbSO_4eff}$ ) en la batería es estimada en relación con su tensión efectiva ( $U_{eff}$ ) y/o su resistencia efectiva ( $R_{eff}$ ). Se preferirá sin embargo utilizar la resistencia efectiva ( $R_{eff}$ ) de esta batería para estimar la cantidad de sulfato de plomo efectiva ( $m_{PbSO_4eff}$ ) en el electrolito de sus células.

En relación con esta resistencia efectiva ( $R_{eff}$ ), la cantidad de sulfato de plomo efectiva ( $m_{PbSO_4eff}$ ) en el electrolito de las células de esta batería es considerada como inferior a la cantidad umbral de sulfato de plomo de regeneración ( $m_{PbSO_4}$ ) (no satisfaciendo entonces la batería la prueba del electrolito), cuando su resistencia efectiva ( $R_{eff}$ ) es superior a 53,2 m $\Omega$  para una batería de placas delgadas (VU y VL), o a 56 m $\Omega$  para una batería de placas gruesas (PL)

Actualmente, no existen soluciones técnicas concebidas para medir hablando en propiedad la resistencia efectiva sin realizar previamente una descarga profunda de la batería hasta su tensión umbral de regenerabilidad  $U_R$ . La profundidad y la brusquedad de tal descarga provocaría un desprendimiento del material activo y por consiguiente la inaptitud para la regeneración de la batería.

En un modo de realización no automatizado, la resistencia efectiva puede ser medida en los bornes de la batería con un multímetro que tenga una impedancia de entrada al menos igual a 10 megaohmios (M $\Omega$ ) y constituido por un circuito integrado NJU5210. Este tipo de aparato está disponible en el comercio, pero no está previsto para la medición de resistencia en un circuito bajo tensión (caso de las baterías). Sin embargo, se puede medir la resistencia efectiva ( $R_{eff}$ ) modificando los componentes R7, R8 y R14 (R7 = 1,2 K $\Omega$ ; R8 = 220  $\Omega$ ; R14 = 430 K $\Omega$ ) del multímetro y procediendo como sigue:

- conectar el multímetro a los bornes de la batería que haya que controlar respetando la polaridad,
- colocar el conmutador en la función ohmímetro  $\Omega$  del multímetro,
- seleccionar el modo corriente continua y el calibre megaohmio M $\Omega$ ,
- lanzar la medición,

- el valor de la resistencia efectiva se estabiliza en los segundos que siguen al lanzamiento de la medición.
- corregir el calibre multiplicando el valor de resistencia efectiva ( $R_{\text{eff}}$ ) visualizado en ohmios por  $10^{-3}$ .

Así, el valor corregido corresponde a la resistencia efectiva de la batería expresada en miliohmios ( $m\Omega$ ).

5 Para la prueba del material activo, la cantidad de óxido de plomo efectiva ( $m_{\text{PbO}_2\text{eff}}$ ) en los electrolitos de esta misma batería puede ser estimada con la ayuda de diferentes parámetros como su tensión efectiva ( $U_{\text{eff}}$ ), su resistencia efectiva ( $R_{\text{eff}}$ ), su capacidad efectiva ( $C_{\text{eff}}$ ), su corriente de descarga efectiva ( $I_{\text{eff}}$ ), o también de su corriente de cresta efectiva ( $CCA_{\text{eff}}$ ).

10 Para esta estimación, la preferencia será esta vez la medición de su corriente de cresta efectiva, siendo considerada entonces la cantidad de óxido de plomo efectiva ( $m_{\text{PbO}_2\text{eff}}$ ) en los electrolitos de esta batería como superior a la cantidad umbral de óxido de plomo de regeneración ( $m_{\text{PbO}_2\text{R}}$ ), y siendo considerada la batería como pudiendo ser potencialmente regenerada, cuando su corriente de cresta efectiva ( $CCA_{\text{eff}}$ ) es superior a 200 A.

15 En un modo de realización no automatizado, la  $CCA_{\text{eff}}$  es medida por medio de un probador de carga de batería disponible en el comercio. Sin embargo, se aconseja privilegiar los modelos digitales a los modelos analógicos que ponen en práctica corrientes de descarga importantes (más de 10 A) y que, por este hecho, no pueden funcionar cuando la batería esté muy descargada (caso de las baterías gastadas). Para medir la  $CCA_{\text{eff}}$ , hay que conectar el probador de carga a los bornes de la batería que haya que controlar, al tiempo que se respete la polaridad. Seleccionar la norma de referencia que haya que utilizar (SAE / DIN / EN / JIS ...). Introducir el valor de la corriente de cresta nominal  $CCA_N$  indicada en la batería y lanzar la prueba. El valor de la  $CCA_{\text{eff}}$  viene dado en Amperios en los segundos que siguen al lanzamiento de la prueba.

20 Finalmente, y para la prueba de los electrodos, su estado de corrosión podrá ser estimado por la medición de la conductancia efectiva ( $G_{\text{eff}}$ ) o de la corriente de circuito efectiva ( $I_{\text{Ceff}}$ ) de la batería.

En relación con la corriente de circuito efectiva ( $I_{\text{Ceff}}$ ), el estado de corrosión de los electrodos será considerado como satisfactorio cuando la corriente de circuito efectiva ( $I_{\text{Ceff}}$ ) de esta batería sea superior a 193 A para una batería de placas delgadas (VU y VL), o a 172 A para una batería de placas gruesas (PL).

25 Al igual que la resistencia efectiva, no hay soluciones técnicas listas para el empleo para medir la conductancia efectiva ( $G_{\text{eff}}$ ) o la corriente de circuito efectiva ( $I_{\text{Ceff}}$ ) de una batería. Sin embargo, la corriente de circuito efectiva ( $I_{\text{Ceff}}$ ) puede ser determinada a continuación de la medición de la tensión efectiva  $U_{\text{eff}}$  (V) y de la resistencia efectiva  $R_{\text{eff}}$  ( $\Omega$ ) en los bornes de la batería por la instrumentación y el protocolo descritos anteriormente.  $I_{\text{Ceff}}$  viene dado por la relación:  $U_{\text{eff}} / R_{\text{eff}}$

30 Por simplificación, el estado de corrosión de los electrodos se considerará satisfactorio siempre que su corriente de circuito efectiva ( $I_{\text{Ceff}}$ ) sea superior a 193 A para una batería de 12 V que presente placas delgadas (VU y VL), o placas gruesas (PL).

35 Se puede imaginar también añadir simplemente a este procedimiento una etapa de determinación de las características nominales de la batería y una etapa de cálculo de los diferentes umbrales, por medio de diferentes modelos descritos en lo que sigue.

Se podrá también añadir y de modo bastante simple al procedimiento de acuerdo con la invención, una etapa de control del aspecto de la batería.

Otras características, detalles y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto de modo más claro en la descripción detallada que se hace seguidamente a título indicativo en relación con los dibujos, en los cuales:

- 40 - las figuras 1 y 3 presentan un modelo que representa la resistencia en función de la tensión,
- la figura 2 presenta un modelo que representa la tensión en función de la densidad del electrolito,
- la figura 4 presenta un modelo que representa la relación entre la cantidad de sulfato de plomo,  $\text{PbSO}_4$ , y la resistencia, en función de la tensión,
- 45 - la figura 5 presenta un modelo que representa la relación entre la cantidad de óxido de plomo,  $\text{PbO}_2$ , y la resistencia, en función de la tensión,
- la figura 6 presenta un modelo que representa la conductancia en función de la tensión,
- la figura 7 presenta un modelo que representa la corriente de cresta en función de la tensión,
- la figura 8 presenta una tabla de baterías ilustrativas con sus características nominales y efectivas y los resultados de la pruebas en aplicación del procedimiento.

Definición de las variables utilizadas:

U designa una tensión eléctrica y es expresada en voltios, V.

I designa genéricamente una corriente eléctrica, de modo más particular una corriente de descarga, y es expresada en amperios, A.

5 I<sub>c</sub> designa una corriente de circuito y es expresada en A.

CCA designa una corriente de cresta y es expresada en A.

R designa una resistencia y es expresada en Ohmios, Ω, o miliohmios, mΩ.

G designa la conductancia y es expresada en Ohms<sup>-1</sup>.

C designa una capacidad de carga y es expresada en amperios hora, Ah.

10 t designa un tiempo, en segundos, s.

d designa una densidad, en g/cm<sup>3</sup>.

m designa una masa en g.

n designa un número de moles.

M designa una masa molar en g.

15 V designa un volumen en cm<sup>3</sup>.

Una variable X queda ventajosamente precisada por la adición de un índice:

X<sub>N</sub> indica un valor nominal de la variable X, correspondiente al estado nuevo inicial.

X<sub>eff</sub> indica un valor efectivo, correspondiente al estado actual, tal como es medido

X<sub>R</sub> indica un valor umbral de regenerabilidad.

20 X<sub>RPM</sub> indica el valor umbral de regenerabilidad para una batería de placas delgadas.

X<sub>RPE</sub> indica el valor umbral de regenerabilidad para una batería de placas gruesas.

X<sub>p</sub> indica un valor relativo de la resistencia potencial para una descarga o una carga hasta la tensión umbral de regenerabilidad.

X<sub>a</sub> indica un valor relativo al electrolito.

25 X<sub>b</sub> indica un valor relativo a la batería.

X<sub>PbSO<sub>4</sub></sub> indica un valor relativo al sulfato de plomo.

X<sub>PbO<sub>2</sub></sub> indica un valor relativo al óxido de plomo.

X<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> indica un valor relativo al ácido sulfúrico.

30 En los diferentes modelos que se van a detallar en lo que sigue se considera que el estado funcional de una batería evoluciona, en el sentido de una degradación creciente, desde un estado nominal en el que la batería es operativa y está completamente cargada, hacia varios estados sucesivos. A título de ilustración de esta evolución, podrá referirse a la figura 6.

35 Un primer estado es denominado « reversible » o de « transformación reversible ». En este primer estado, se ha iniciado una transformación del electrolito, pero este fenómeno se mantiene reversible y una recarga de la batería es suficiente para mejorar el estado funcional hasta volver a encontrar un estado sensiblemente idéntico al estado nominal.

40 La degradación del estado funcional llega a un segundo estado, denominado « irreversible ». En este segundo estado se producen al menos tres fenómenos. En primer lugar, continúa la transformación del electrolito. Así, en el caso de una batería de plomo-ácido, continúa la transformación/sulfatación y sigue produciéndose sulfato de plomo PbSO<sub>4</sub>, pero este último, con el tiempo pasa de una forma soluble, que permite una inversión de la reacción, a una forma cristalina, más estable, que hace la reacción « irreversible ». Después, continuando la degradación del estado funcional, aparece todavía una degradación del material activo, el óxido de plomo PbO<sub>2</sub>, cuya masa se reduce progresivamente.

Finalmente, continuando la degradación del estado funcional, se produce una corrosión de los electrodos. Estos tres fenómenos son denominados « irreversibles ».

5 Para el primer fenómeno, es sin embargo posible, por medio del procedimiento de regeneración, por ejemplo por medio de una corriente pulsada, transformar el sulfato de plomo incluso desde la forma cristalina. Sin embargo conviene verificar que no se supere un umbral de regenerabilidad del electrolito, por ejemplo en forma de una cantidad de sulfato de plomo  $m_{\text{PbSO}_4}$  máxima.

Para el segundo fenómeno, es posible, al menos parcialmente, por un procedimiento de electrodeposición recargar el material activo a fin de restaurar su cantidad. Conviene sin embargo verificar que no se ha llegado a un umbral de regenerabilidad del material activo, por ejemplo en forma de una cantidad de óxido de plomo  $m_{\text{PbO}_2}$  mínima.

10 Para el tercer fenómeno, solo realmente irreversible, no existe medio curativo conocido. Sin embargo, conviene verificar que no ha sido alcanzada una corrosión demasiado importante, capaz de dificultar el buen funcionamiento de la batería.

15 En tanto que no se alcance ninguno de estos tres umbrales, la batería se encuentra en el segundo estado, y por tanto puede ser potencialmente regenerada a fin de corregir el estado de transformación del electrolito, o bien la cantidad de material activo.

Ahora bien, en cuanto se llegue a uno de los tres umbrales, la batería pasa al tercer estado. La misma no es entonces regenerable y lo más simple es desecharla o lo mejor reciclarla.

20 Así pues, un procedimiento de diagnóstico de aptitud para la regeneración de una batería comprende al menos una prueba entre tres pruebas que permiten cada una verificar cada uno de los tres fenómenos. Ventajosamente, las tres pruebas son realizadas conjuntamente y se consideran el o los resultados para establecer un diagnóstico de aptitud para la regeneración para esta batería.

Además, correspondiendo estas tres pruebas a una progresión de la degradación del estado funcional, es aconsejable aplicarlas en ese orden, realizando una prueba siguiente solamente si la prueba precedente es positiva.

25 Una primera prueba concierne al electrolito. Se trata aquí de verificar que el estado del electrolito es apto para ser regenerado, o simplemente recargado. Para esto se estima un grado de transformación y se le compara con un valor de transformación umbral mayorante de regenerabilidad.

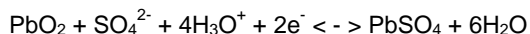
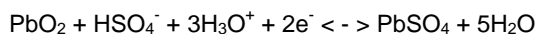
Una segunda prueba concierne al material activo y tiene por objetivo verificar que la cantidad de material activo residual es superior a una cantidad de material activo, considerada como umbral de regenerabilidad.

30 Una tercera prueba concierne a los electrodos. Esta prueba tiene por objetivo verificar que la corrosión de los electrodos es inferior a un umbral de corrosión crítico.

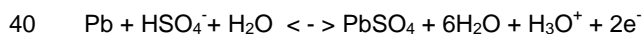
La primera prueba o prueba del electrolito, verifica el estado del electrolito y su aptitud para ser regenerado. El objetivo es verificar que el grado de transformación, asociado a la descarga de la batería, no es demasiado avanzado. Un indicador del estado de transformación del electrolito es generalmente una cantidad de un componente químico en el electrolito.

35 Para el caso particular de una batería de plomo-ácido, las ecuaciones químicas son las siguientes:

En el electrodo positivo:



En el electrodo negativo:



La transformación es aquí una sulfatación (del plomo) y el componente químico indicativo del grado de transformación o grado de sulfatación del electrolito puede ser ventajosamente el sulfato de plomo,  $\text{PbSO}_4$ .

45 La prueba del electrolito consistirá entonces en verificar que una cantidad de sulfato de plomo efectiva,  $m_{\text{PbSO}_4\text{eff}}$ , es inferior a una cantidad de sulfato de plomo umbral de regenerabilidad,  $m_{\text{PbSO}_4\text{R}}$ , tomada como umbral. Se considera que en tanto que la cantidad/masa/concentración de sulfato de plomo permanezca inferior al umbral, la transformación del electrolito no es demasiado avanzada y sigue siendo posible volver a un estado nominal por un procedimiento de regeneración. El resultado de la prueba de electrolito es entonces positivo. En su defecto, el electrolito no puede ser regenerado, el resultado de la prueba es negativo y la batería es dirigida preferentemente  
50 hacia el desecho o el reciclaje.

Sabiendo que el procedimiento de la invención está destinado a permitir un diagnóstico automatizado y lo más rápido posible, debe excluirse la estimación del valor efectivo  $m_{\text{PbSO}_4\text{eff}}$  de la cantidad de sulfato de plomo por su medición directa. Asimismo, debe excluirse también la medición indirecta de este valor determinando la densidad  $d_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , del electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en la medida en que la misma necesita a su vez acceder al electrolito de la batería.

- 5 El procedimiento de acuerdo con la invención utiliza por tanto un medio alternativo, únicamente « eléctrico », para obtener una estimación de la cantidad efectiva  $m_{\text{PbSO}_4\text{eff}}$  de sulfato de plomo o de la densidad efectiva  $d_{\text{eff}}$  del electrolito.

En relación con la densidad  $d_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , del electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , indicada de modo más simple por  $d$ , la misma evoluciona entre su valor nominal  $d_N$  y su valor efectivo  $d_{\text{eff}}$ . La masa efectiva  $m_{\text{PbSO}_4\text{eff}}$  de sulfato de plomo es calculada simplemente a partir de estos valores de densidad por la fórmula  $m_{\text{PbSO}_4\text{eff}} = (d_N - d_{\text{eff}}) \cdot M_{\text{PbSO}_4} / M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , donde  $M_X$  designa la masa molar del componente X. La densidad nominal  $d_N$  es conocida, igual a  $1,28 \text{ g/cm}^3$  para un electrolito ácido sulfúrico diluido  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , las masas molares  $M_{\text{PbSO}_4}$  y  $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  son conocidas,  $M_{\text{PbSO}_4} = 303,26 \text{ g}$  y  $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98,079 \text{ g}$ , entonces la densidad efectiva  $d_{\text{eff}}$ , medida o estimada, permite conocer la cantidad efectiva  $m_{\text{PbSO}_4\text{eff}}$  de sulfato de plomo.

- 15 Un primer medio consiste en utilizar una modelación, tal como la ilustrada en la figura 2, de la tensión efectiva  $U_{\text{eff}}$  de la batería en función de la densidad efectiva  $d_{\text{eff}}$  de electrolito. Una modelación afinada, de una batería de tensión nominal  $U_N = 12 \text{ V}$ , da:

$$U = 6d + 5,04$$

(para una célula electroquímica de tensión nominal  $U_N = 2 \text{ V}$ , se tiene por tanto  $U = d + 0,84$ ), lo que permite estimar la densidad efectiva  $d_{\text{eff}}$  del electrolito a partir de una medición de la tensión efectiva  $U_{\text{eff}}$  de la batería. A partir de esta densidad efectiva  $d_{\text{eff}}$  del electrolito, es posible determinar la cantidad efectiva  $m_{\text{PbSO}_4\text{eff}}$  de sulfato de plomo, como se describió anteriormente.

En este caso, se puede por tanto acceder a la masa efectiva  $m_{\text{PbSO}_4\text{eff}}$  de sulfato de plomo resolviendo las dos ecuaciones siguientes:

25  $U_{\text{eff}} = 6d_{\text{eff}} + 5,04$  y

$$m_{\text{PbSO}_4\text{eff}} = (1,28 - d_{\text{eff}}) \cdot 303,26 / 98,079$$

Otro medio consiste en modelar la variación de la relación entre la cantidad de sulfato de plomo  $m_{\text{PbSO}_4}$  y la resistencia  $R$ , en función de la tensión  $U$  de la batería. Un ejemplo de tal modelo está ilustrado en la figura 4. Este modelo es construido a partir del modelo de la resistencia interna  $R_i$  en función de la tensión  $U$ , del que un ejemplo está ilustrado en la figura 1. El modelo de la figura 1 es utilizado, especialmente prolongándole, para determinar una resistencia  $R$ , incluso en el ámbito de las tensiones características de una batería descargada. Esto está ilustrado en la figura 3. En el modelo de la figura 4 están representadas diferentes tensiones  $U$  características. Por valor decreciente, la tensión de desulfatación  $U_d$  marca el inicio de la reacción química de desulfatación durante la carga y la formación de sulfato de plomo  $\text{PbSO}_4$  que se acumula y cristaliza durante la descarga. Para una batería de tensión nominal  $U_N = 12 \text{ V}$ , la tensión de desulfatación  $U_d$  es igual a  $11,58 \text{ V}$ . Viene a continuación la tensión umbral de funcionamiento  $U_f$ , generalmente admitida como límite de descarga con necesidad de recarga. Para una batería de tensión nominal  $U_N = 12 \text{ V}$ , la tensión de umbral de funcionamiento  $U_f$  es igual a  $10,2 \text{ V}$ . Finalmente, se encuentra una tensión umbral de regenerabilidad  $U_R$ , umbral por debajo del cual una batería no es regenerable, se habla entonces de tensión umbral de regenerabilidad. Para una batería de tensión nominal  $U_N = 12 \text{ V}$ , la tensión umbral de regenerabilidad depende de la categoría de la batería. En el caso particular de las baterías de arranque, es común distinguir tres categorías de baterías, las baterías utilizadas para el arranque de vehículos ligeros indicadas por VL, las utilizadas para los vehículos utilitarios indicadas por VU y las utilizadas para los vehículos de gran tonelaje indicadas por PL. Una batería VL presenta una tensión umbral de regenerabilidad  $U_R$  igual a  $9,8 \text{ V}$ , una batería VU presenta una tensión umbral de regenerabilidad  $U_R$  igual a  $9,7 \text{ V}$ , están constituidas por placas de pequeño espesor, mientras que una batería PL presenta una tensión umbral de regenerabilidad  $U_R$  igual a  $9,6 \text{ V}$ .

En el intervalo de tensión  $U$  comprendido entre la tensión de desulfatación  $U_d$  y la tensión umbral de regenerabilidad  $U_R$ , la variación de la resistencia  $R$  de la batería es debida principalmente a la acumulación de sulfato de plomo  $\text{PbSO}_4$  y a su transformación progresiva con el tiempo de una forma soluble hacia una forma cristalina. Así, la resistencia  $R$  de una batería cuya tensión  $U$  es diferente de la tensión umbral de regenerabilidad  $U_R$  es la expresión de la suma de la resistencia interna  $R_i$  de la batería y de la resistencia potencial  $R_p$  para una descarga o una carga hasta la tensión umbral de regenerabilidad  $U_R$ , de donde  $R = R_p + R_i$ .

La resistencia potencial  $R_p$  puede ser medida o estimada a partir del modelo de la figura 3' que indica la relación entre la resistencia  $R_p$  y la tensión  $U$  según el tipo de batería, con, para una batería de tipo PM,  $R_p = -0,0039U^2 + 0,1012U - 0,6149$  y para una batería de tipo PE,  $R_p = -0,0039U^2 + 0,1012U - 0,6121$ .

- 55 La resistencia interna  $R_i$  puede ser estimada a partir del modelo la figura 1 o medida consecutivamente a una perturbación aportada a la batería en forma de almena. El término impedancia interna  $Z$  es empleado cuando la

perturbación utilizada es en forma sinusoidal. Para cualesquiera fines útiles, las ecuaciones siguientes pueden servir para determinar la resistencia interna  $R_i$  o la impedancia interna  $Z$ :

$R_i = \frac{\Delta U}{I}$  o  $[Z] = \frac{[E]}{[I]}$ , con  $\Delta U$  la variación de la tensión en un período de carga o de descarga de la batería,  $I$  la intensidad de la corriente en amperios  $A$  que haya servido para aportar la perturbación en forma de carga o de descarga.

$[Z]$  el módulo de la impedancia interna en ohms,  $[E]$  el módulo de la tensión alterna en los bornes de la batería, e  $[I]$  el módulo de la corriente en los bornes de esta misma batería en Amperios.

Estos dos métodos por tanto pueden ser utilizados para determinar la resistencia interna  $R_i$ .

En un modo de realización ventajoso,  $R_i$  es estimado por una descarga igual a  $2A$  en una duración de  $2s$ . El valor de  $R_{ieff}$  corresponde a resistencia interna en  $0s$  calculada a partir de la ecuación de la recta:  $R_i(t) = R_{i0s} + a\sqrt{t}$  que pasa por  $R_{i1s}$  para  $t = 1s$  y  $R_{i2s}$  para  $t = 2s$  con  $R_{i1s} = \frac{U_{1s} - U_{0s}}{-2}$  y  $R_{i2s} = \frac{U_{2s} - U_{0s}}{-2}$ ,  $U_{0s}$  es la tensión medida en los bornes de la batería en el lanzamiento de la descarga.  $U_{0s}$  es diferente de la tensión de circuito abierto (en inglés open circuit voltage OCV) o tensión de reposo.

Puede constatare que los tres puntos  $U_d$ ,  $U_f$  y  $U_R$  están sensiblemente alineados en la curva de la figura 4. También en el intervalo comprendido entre la tensión de desulfatación  $U_d$  y la tensión umbral de regenerabilidad  $U_R$ , la relación entre la cantidad de sulfato de plomo  $m_{PbSO_4}$  y la resistencia  $R$  es sensiblemente constante, también la resistencia efectiva  $R_{eff}$  es aquí directamente proporcional a la cantidad de sulfato de plomo  $m_{PbSO_4eff}$ . La medición de la resistencia efectiva permite una estimación de la cantidad efectiva de sulfato de plomo  $m_{PbSO_4eff}$ . La resistencia efectiva es estimada a partir de la ecuación definida anteriormente. Así, la resistencia efectiva  $R_{eff}$  es estimada por simple medición de la resistencia interna  $R_i$ , de la tensión  $U$  de la batería, y aplicación de la fórmula:

Para una batería tipo PM (VL y VU):

$$R_{eff} = R_{ieff} - 0,0039U_{eff}^2 + 0,1012U_{eff} - 0,6149$$

Para una batería tipo PE (PL):

$$R_{eff} = R_{i0eff} - 0,0039U_{eff}^2 + 0,1012U_{eff} - 0,6121.$$

A partir de la tensión umbral de regenerabilidad  $U_R$  determinada para una batería, el modelo de la figura 3 que indica la relación entre la resistencia  $R$  y la tensión  $U$ , con una fórmula analítica  $R = 0,0039U^2 - 0,1012U + 0,6681$ , permite determinar una resistencia umbral de regenerabilidad  $R_R$  apta para ser comparada con una resistencia efectiva  $R_{eff}$ .

En relación con estos elementos, el inventor ha podido determinar que para una batería de tensión nominal  $U_N = 12V$ , la resistencia umbral de regenerabilidad  $R_R$  para una batería VL cuya tensión umbral de regenerabilidad es igual a  $9,8V$ , presenta un valor de  $50,9 m\Omega \pm 0,2 m\Omega$ , o sea como mínimo  $50,7 m\Omega$ , una batería VU cuya tensión umbral de regenerabilidad es igual a  $9,7V$  presenta un valor de  $53,4 m\Omega \pm 0,2 m\Omega$  o sea como mínimo  $53,2 m\Omega$  y una batería PL cuya tensión umbral de regenerabilidad  $U_R$  es igual a  $9,6V$  presenta un valor de  $56 m\Omega \pm 0,2 m\Omega$ , o sea como mínimo  $55,8 m\Omega$ . En un modo de realización preferente, para simplificar el procedimiento de diagnóstico y alcanzar un nivel de fiabilidad máximo, se conviene ventajosamente utilizar una resistencia umbral de regenerabilidad  $R_R$  según el tipo de placas y el valor más exigente. Las baterías VL y las baterías VU están constituidas por placas mucho menos gruesas que las de las baterías PL. Sobre la base de este criterio, las baterías VL y las baterías VU son denominadas de tipo placas delgadas PM, mientras que las baterías PL son denominadas de tipo placas gruesas PE. Así, para las baterías de placas delgadas (baterías VL y VU), el valor de la resistencia umbral de regenerabilidad indicada por  $R_{RPM}$  que debe considerarse es igual a  $53,2 m\Omega$ . Para las baterías de placas gruesas PE, se considera ventajosamente que el valor de la resistencia umbral de regenerabilidad indicada por  $R_{RPE}$  es igual a  $56 m\Omega$ .

La tensión umbral de regenerabilidad  $U_R$ , y por tanto la resistencia umbral de regenerabilidad  $R_R$ , es indicativa de la cantidad de sulfato de plomo que haya que regenerar  $m_{PbSO_4R}$ . Se deduce de esto que la prueba del electrolito necesita una simple medición de la resistencia efectiva  $R_{eff}$  en los electrodos de la batería. Esta operación es rápida y ventajosamente no necesita acceso al electrolito. Esta medición de resistencia efectiva  $R_{eff}$  es comparada después con la resistencia umbral de regenerabilidad  $R_R$  anteriormente determinada en función de las características nominales de la batería. En el caso en que la prueba del electrolito sea positiva, la resistencia efectiva  $R_{eff}$  es superior o igual a la resistencia umbral de regenerabilidad  $R_R$ , y la batería es apta para la regeneración.

La segunda prueba o prueba del material activo, verifica la cantidad residual de material activo y su aptitud para la regeneración. Así, para una batería de tipo plomo-ácido, el material activo es el óxido de plomo  $PbO_2$  cuya estimación de la cantidad residual permite determinar si una batería es todavía regenerable o si ya no queda



bastante material activo. El resultado de la prueba del material activo es entonces positivo si la cantidad de material activo restante es suficiente y una regeneración permite reconstituir el citado material. En su defecto, el material activo no puede ser regenerado y el resultado de la prueba es negativo.

5 A fin de realizar esta segunda prueba, conviene, por una parte, estimar el valor efectivo  $m_{PbO_2\text{eff}}$  de la cantidad de óxido de plomo y, por otra, determinar el valor  $m_{PbO_2R}$  del umbral de regenerabilidad, a fin de poder compararles.

10 Un primer medio de obtener una estimación del valor efectivo  $m_{PbO_2\text{eff}}$  de la cantidad de óxido de plomo sería medirle directamente. Pero, sabiendo que el procedimiento de acuerdo con la invención está destinado a permitir un diagnóstico automatizado y lo más rápido posible, debe excluirse la estimación del valor efectivo  $m_{PbO_2\text{eff}}$  de la cantidad de óxido de plomo por su medición directa. Asimismo, debe excluirse también la medición indirecta de este valor determinando la densidad  $d_{H_2SO_4}$ , del electrolito  $H_2SO_4$ , en la medida en que la misma necesita a su vez acceder al electrolito de la batería.

Por ello, el procedimiento de acuerdo con la invención utiliza por tanto un medio alternativo, únicamente « eléctrico », para obtener una estimación de la cantidad efectiva  $m_{PbO_2\text{eff}}$  de óxido de plomo o de la densidad efectiva  $d_{\text{eff}}$  del electrolito.

15 Un primer medio consiste como para el sulfato de plomo, en utilizar una modelación, tal como la ilustrada en la figura 2, de la tensión efectiva  $U_{\text{eff}}$  de la batería en función de la densidad efectiva  $d_{\text{eff}}$  del electrolito, o como la ilustrada en la figura 5' con la fórmula:

$$m_{PbO_2\text{eff}} = 0,4065U_{\text{eff}} + 441,74.$$

20 Otro medio consiste en modelar la variación de la relación entre la cantidad de óxido de plomo  $m_{PbO_2}$  y la resistencia  $R$ , en función de la tensión  $U$  de la batería. Un ejemplo de tal modelo está ilustrado en la figura 5. Este modelo es construido a partir del modelo de la resistencia interna  $R_i$  en función de la tensión  $U$ , ilustrado en la figura 1. El modelo de la figura 1 es utilizado, especialmente prolongándole, para determinar una resistencia  $R$  incluso en el ámbito de las tensiones características de una batería descargada. Esto está ilustrado en la figura 3. En el modelo de la figura 5 están representadas las diferentes tensiones  $U$  características descritas anteriormente. Por valor decreciente, la tensión de desulfatación  $U_d$ , la tensión umbral de funcionamiento  $U_f$ , y la tensión umbral de regenerabilidad  $U_R$ . La cantidad de óxido de plomo residual es entonces inversamente proporcional a la resistencia  $R$  de la batería. Esta evolución está ilustrada por el modelo  $m_{PbO_2}/R = f(U)$  (véase la figura 5) que por deducción permite estimar de manera indirecta la cantidad de óxido de plomo  $PbO_2$ . Para estimar la cantidad de  $PbO_2$ , basta entonces medir la resistencia  $R$  y la tensión en los bornes de la batería y aplicar la ecuación:

30  $m_{PbO_2} = 443,077R^{-0,002}$  con  $R$  estimado a partir de su relación con la tensión  $U$  (véase la figura 3).

Es conocido igualmente que la capacidad  $C$  de una batería se reduce progresivamente con el tiempo. Se admite generalmente que esto está relacionado principalmente con la disminución de la cantidad de material activo. Por ello, la capacidad  $C$  puede ser utilizada para estimar el estado del material activo. La prueba del material activo puede comprender entonces una verificación de que la capacidad efectiva  $C_{\text{eff}}$  de la batería se encuentra ser superior a un valor umbral  $o$ , dicho de otro modo, que una tasa de utilización, definida por la relación entre la capacidad efectiva  $C_{\text{eff}}$  y la capacidad nominal  $C_N$  es superior a la tasa de utilización umbral de regenerabilidad. El citado umbral de regenerabilidad puede ser elegido igual a cualquier valor. Sin embargo, de manera clásica, se retiene ventajosamente un valor igual al 55%. La capacidad  $C$  de una batería está relacionada con la cantidad de material activo  $m_{PbO_2}$  por una relación lineal  $C = C_{PbO_2\text{th}} * m_{PbO_2}$ , con  $C_{PbO_2\text{th}}$  capacidad teórica del óxido de plomo, constante igual a  $0,224 \text{ Ah.g}^{-1}$ . La relación lineal precedente puede detallarse en  $C = 2 * F * m_{PbO_2} / M_{PbO_2}$ , con  $F = 26,8 \text{ Ah}$ . Se deduce de esto que la tasa de utilización  $C_{\text{eff}}/C_N$  es igual a la relación  $m_{PbO_2\text{eff}}/m_{PbO_2N}$  de la cantidad efectiva de óxido de plomo  $m_{PbO_2\text{eff}}$  y la cantidad nominal de óxido de plomo  $m_{PbO_2N}$ . El primer término  $m_{PbO_2\text{eff}}$  de esta relación puede ser determinado por la fórmula  $m_{PbO_2\text{eff}} = m_{PbO_2N} - (d_N - d_{\text{eff}}) * M_{PbO_2} / M_{H_2SO_4}$ , descrita anteriormente en función de la densidad efectiva  $d_{\text{eff}}$ . Se obtiene  $m_{PbO_2\text{eff}}/m_{PbO_2N} = [1 - (d_N - d_{\text{eff}}) * M_{PbO_2} / M_{H_2SO_4}] / m_{PbO_2N}$ . La densidad efectiva  $d_{\text{eff}}$  es estimada por ejemplo por uno de los métodos anteriormente descritos: medición o utilización del modelo  $d_{\text{eff}} = f(U_{\text{eff}})$ . El segundo término de esta relación, o sea la cantidad nominal de óxido de plomo  $m_{PbO_2N}$ , es determinada a partir de la capacidad nominal  $C_N$  de la batería, por la relación  $C = C_{PbO_2\text{th}} * m_{PbO_2N}$  que en el estado nominal pasa a ser  $C_N = C_{PbO_2\text{th}} * m_{PbO_2N}$  y da  $m_{PbO_2N} = C_N / C_{PbO_2\text{th}}$ . La relación puede ser comparada después con la tasa de utilización umbral de regenerabilidad. Se deduce que, según un modo de realización ventajoso, la prueba del material activo necesita una simple medición de la tensión efectiva  $U_{\text{eff}}$  en los electrodos de la batería. Esta operación es rápida y ventajosamente no necesita acceso al electrolito. De esta tensión efectiva  $U_{\text{eff}}$  se deduce por la utilización de un modelo de densidad efectiva  $d_{\text{eff}}$  del electrolito y por el cálculo una masa efectiva residual de óxido de plomo  $m_{PbO_2\text{eff}}$ . Ésta última puede ser comparada con su valor nominal  $m_{PbO_2N}$  determinable por el cálculo a partir de las características nominales de la batería.

55 De acuerdo con otro modo de realización, la prueba de material activo puede estar basada en la corriente de descarga  $I$ , cuyo valor efectivo  $I_{\text{eff}}$  está relacionado con la capacidad efectiva  $C_{\text{eff}}$  de la batería por la relación  $I_{\text{eff}} * t = C_{\text{eff}}$ , representando  $t$  el tiempo de descarga. Es así posible medir una corriente de descarga  $I_{\text{eff}}$  de la batería a fin de estimar la capacidad efectiva  $C_{\text{eff}}$ . La capacidad nominal  $C_N$  es conocida por las características nominales de la

batería. La relación  $C_{\text{eff}}/C_N$  puede ser calculada entonces y comparada con el valor de la tasa de utilización umbral de regenerabilidad.

De acuerdo con otro modo de realización, la corriente de descarga  $I$  está relacionada con la corriente de descarga máxima o corriente de cresta CCA por la relación  $I = CCA/10t_d$ , donde  $t_d$  es el régimen temporal de descarga de la batería, expresado en horas. La CCA representa la corriente que la batería es capaz de facilitar para un arranque en 10 s a -18 °C. La  $CCA_{\text{eff}}$  puede ser medida por una prueba de descarga a -18 °C según especificaciones de la normas SAE, IEC 95-1 o DIN EN 5032 o por un probador de batería del comercio. En un modo de realización ventajoso, la CCA es estimada a partir de la relación entre la caída de la tensión OCV de la batería hasta la tensión límite 7,2 V para una duración de 10 s y de la resistencia interna  $R_i$  a  $t = 30$  s de descarga  $R_{i30s}$ . El valor de  $R_{i30s}$

corresponde a la resistencia interna calculada a partir de la ecuación de la recta:  $R_i(t) = R_{i0s} + a\sqrt{30}$  establecido anteriormente. Así,  $CCA_{\text{eff}} = \frac{(U_{\text{eff}} - 7,2)}{0,1R_{i30s}}$ ,  $U_{\text{eff}}$  es la tensión de circuito abierto (en inglés open circuit voltaje OCV) o

tensión de reposo. La intensidad de descarga  $I_{\text{eff}}$  debe ser necesariamente superior a 1 A. También, para un régimen  $t_d$  igual a 20h, resulta que la corriente de descarga máxima CCA debe ser necesariamente superior a 200 A.

Finalmente, este valor de 200 A es utilizado entonces como umbral de regenerabilidad  $CCA_R$  con el cual puede ser comparada la corriente de descarga máxima efectiva  $CCA_{\text{eff}}$ .

La tercera prueba o prueba de la corrosión de los electrodos verifica que el grado de corrosión de los electrodos de la batería no ha alcanzado un valor crítico por encima del cual, ni siquiera una regeneración puede restaurar la batería a un estado sensiblemente nominal.

En este caso también, el objetivo del presente método es acceder a este dato sin tener que abrir la batería de modo que permita la automatización del mismo.

En un examen más profundo, se observará que la corrosión de un electrodo modifica su estructura y su porosidad, cuyas modificaciones implican por tanto una variación de la conductancia  $G$  de este electrodo. La conductancia  $G$  es determinada en función de la resistencia  $R$ , por la relación  $G = 1/R$ . La figura 6 modela este fenómeno e ilustra el impacto de la alteración de los componentes de la batería por corrosión. El modelo de la figura 6 es utilizado como referencia para apreciar el grado de corrosión.

Así, de acuerdo con un primer modo de realización, la prueba de la corrosión comprenderá una comparación de la conductancia efectiva  $G_{\text{eff}}$  de la batería diagnosticada con una conductancia umbral de regenerabilidad  $G_R$ . La conductancia efectiva  $G_{\text{eff}}$  puede ser medida, mientras que la conductancia umbral de regenerabilidad  $G_R$  es determinada a partir de la resistencia umbral de regenerabilidad  $R_R$  por la relación  $G_R = 1/R_R$ . Para que la batería sea apta para la regeneración, conviene que se verifique la relación  $G_{\text{eff}} > G_R$ . La prueba de corrosión es positiva, y la batería es apta para ser regenerada, si la conductancia efectiva  $G_{\text{eff}}$  es superior a la conductancia umbral de regenerabilidad  $G_R$ . Esta prueba presenta la ventaja sobre la precedente de informar sobre la existencia o no de cortocircuitos progresivos y/o de pérdida de aislamiento eléctrico entre los dos electrodos de la batería.

De acuerdo con otro modo de realización, puede utilizarse una corriente de circuito  $I_c$  para estimar la conductividad  $G$ . En efecto, estas dos magnitudes están relacionadas por la relación  $I_c = U/R = U \cdot G$ . La evolución de la corriente de circuito  $I_c$  en función de la tensión está modelada en la figura 7. Es así posible realizar la prueba de corrosión verificando que una corriente de circuito efectiva  $I_{c\text{eff}}$  es superior a una corriente de circuito umbral de regenerabilidad  $I_{cR}$ . La corriente de circuito  $I_{c\text{eff}}$  es obtenida a partir de la relación  $U_{\text{eff}}/R_{\text{eff}}$  obtenida de la medición de  $U_{\text{eff}}$  y  $R_{\text{eff}}$ . La corriente de circuito umbral de regenerabilidad  $I_{cR}$  es determinada por la fórmula  $I_{cR} = U_R/R_R$ . Así, por ejemplo, para una batería VL de tensión nominal  $U_N = 12$  V, la resistencia umbral de regenerabilidad  $R_R$  es igual a 50,7 mΩ y la tensión umbral de regenerabilidad  $U_R$  es igual a 9,8 V o sea una corriente de circuito umbral de regenerabilidad  $I_{cR}$  de 193 A. Para una batería VU de tensión nominal  $U_N = 12$  V, la resistencia umbral de regenerabilidad  $R_R$  es igual a 53,2 mΩ y la tensión umbral de regenerabilidad  $U_R$  es igual a 9,7 V o sea una corriente de circuito umbral de regenerabilidad  $I_{cR}$  de 183 A mientras que en una batería PL, de tensión nominal  $U_N = 12$  V, una resistencia umbral de regenerabilidad  $R_R$  es igual a 56 mΩ y una tensión umbral de regenerabilidad  $U_R$  es igual a 9,6 V o sea una corriente de circuito umbral de regenerabilidad  $I_{cR}$  de 172 A.

En un modo de realización preferente, para simplificar el procedimiento de diagnóstico y alcanzar un nivel de fiabilidad máxima, se conviene ventajosamente utilizar una corriente de circuito umbral de regenerabilidad  $I_{cR}$  de 193A para las baterías de tipo placas delgadas (PM) y las de tipo placas gruesas.

Las diferentes pruebas anteriormente descritas comparan magnitudes efectivas,  $X_{\text{eff}}$ , con magnitudes umbrales de regenerabilidad,  $X_R$ .

Una magnitud efectiva,  $X_{\text{eff}}$ , es obtenida directamente por medición, o por cálculo haciendo intervenir una medición y una o varias constantes o una o varias magnitudes nominales.

Una magnitud umbral de regenerabilidad,  $X_R$ , es obtenida por cálculo haciendo intervenir una o varias constantes o una o varias magnitudes nominales.

Las mediciones son realizadas directamente en la batería diagnosticada.

Para las magnitudes nominales, el procedimiento comprende una etapa de determinación de las magnitudes nominales de la batería diagnosticada. Son posibles aquí varios modos de realización, especialmente en el marco de un procedimiento parcial o totalmente automatizado.

- 5 Las magnitudes nominales son facilitadas generalmente por el constructor de la batería. De acuerdo con un primer modo de realización, una batería es identificada en una etapa de registro, por un identificador, un código, una referencia, un número de tipo, etc.

10 A este identificador está asociada una ficha, un registro, que contengan todas las magnitudes nominales asociadas a esta batería. Así, por ejemplo, una ficha indica que una batería con un código 3 presenta una tensión nominal  $U_N$  de 12 V, una capacidad nominal  $C_N$  de 220 Ah, y una corriente de cresta nominal  $CCA_N$  de 1400 A. El conocimiento del código informa así de todas las magnitudes nominales.

Tal etapa de identificación puede consistir en una entrada manual de un código por un operario, de una lectura manual o automática de un número de tipo, de un código de barras inscrito en la batería o también de una etiqueta RFID dispuesta en la batería o de cualquier otro medio de identificación posible.

- 15 Alternativamente, si una identificación no es realizada o no es posible, debido por ejemplo a una etiqueta ilegible o ausente, las magnitudes nominales pueden ser estimadas, incluso en el marco de un procedimiento automatizado.

20 Así, la tensión nominal  $U_N$  puede ser estimada teniendo en cuenta una medición de tensión efectiva  $U_{eff}$  y los calibres de tensión nominal existentes. Considerando los calibres de 6 V, 12 V y 24 V, una tensión efectiva  $U_{eff}$  de 5 V o de 6,5 V tiene grandes posibilidades de corresponder a una batería de tensión nominal  $U_N$  de 6 V, mientras que una tensión efectiva  $U_{eff}$  de 9 V o de 13 V tiene una gran probabilidad de corresponder a una batería de tensión nominal  $U_N$  de 12 V.

25 Asimismo la capacidad nominal  $C_N$  de una batería no identificada puede ser calculada a partir del volumen  $V_a$  de electrolito por medio de un factor de proporcionalidad. El volumen de electrolito  $V_a$  puede ser estimado en función de un nivel de electrolito, medido por un medio de medición no invasivo, tal como por ejemplo ultrasonidos, termometría, y añadido, en su caso mediante un factor de correlación l volumen y/o al peso de la batería, medidos o estimados en la batería, ventajosamente de manera automática. Alternativamente la capacidad nominal  $C_N$  puede ser estimada directamente a partir del volumen  $V_b$  de la batería y/o del peso. Así, una ley empírica tal como  $C_N = -5 \cdot 10^{-12} V_b^3 + 10^{-7} V_b^2 + 82 \cdot 10^{-4} V_b - 8,738$ , válida para un volumen  $V_b$  inferior a 30000 cm<sup>3</sup> y  $C_N = 225$  Ah para un volumen  $V_b$  superior permite estimar  $C_N$ .

- 30 A partir de los datos nominales, pueden calcularse los valores umbrales de regenerabilidad.

El procedimiento, incluso en versión automatizada, puede comprender ventajosamente una inspección visual de la batería. Tal inspección, realizada por un operario o por ejemplo por un sistema de formación de imágenes (análisis de imagen, ultrasonidos, etc.) tiene por objetivo realizar un control de aspecto con miras a detectar defectos tales como deformación, fisura, fuga de electrolito, etc., conducentes, generalmente al desecho de la batería.

- 35 Ventajosamente, el procedimiento precedente es implantado en un dispositivo que comprende medios aptos para la puesta en práctica de todas o de parte de las etapas. De manera óptima el dispositivo comprende una unidad de mando y es apto para realizar la totalidad del procedimiento, hasta el diagnóstico incluido, de manera totalmente automática. Una batería puede ser así recepcionada, identificada, medida, diagnosticada y orientada en consecuencia, en un tiempo muy corto, del orden de algunos segundos a algunas decenas de segundos.

- 40 La figura 8 presenta una tabla de valores que representan una muestra de baterías sometidas al procedimiento de acuerdo con la invención, con sus características nominales y efectivas, así como enfrente el resultado de las pruebas y del diagnóstico.

45 La columna 1 comprende un identificador de la batería utilizada como referencia. Las columnas 2-5 comprenden las características nominales, en este orden: tensión nominal  $U_N$ , capacidad nominal  $C_N$ , la corriente de cresta nominal  $CCA_N$  y el tipo, de placas gruesas, PE o de placas delgadas, PM. La columna 6 comprende la corriente de circuito umbral de regenerabilidad  $I_{CR}$ . Las columnas 7-10 comprenden las características efectivas, en este orden: la tensión efectiva  $U_{eff}$ , la resistencia efectiva  $R_{eff}$ , la corriente de cresta efectiva  $CCA_{eff}$  y la corriente de circuito efectiva  $I_{C_{eff}}$ . Las columnas 11-14 comprenden los resultados en las tres pruebas T1-T3 y el diagnóstico global de aptitud para la regeneración.

- 50 La primera prueba T1 compara la resistencia efectiva  $R_{eff}$  con una resistencia umbral de regenerabilidad de 56 mΩ para las baterías de placas gruesas 1-11, y con una resistencia de 53,2 mΩ para las baterías de placas delgadas 12-20. Las baterías 2, 10-15, 17-20 no satisfacen esta primera prueba T1. Éstas presentan verdaderamente una degradación del material activo y/o una corrosión demasiado importante de los electrodos.

## ES 2 623 793 T3

La segunda prueba T2 compara la corriente de cresta efectiva  $CCA_{\text{eff}}$  con una corriente de cresta umbral de regenerabilidad  $CCA_R$  tomada igual a 200 A. Las baterías 1, 2, 19 no satisfacen esta segunda prueba T2. Éstas presentan verdaderamente una degradación del material activo demasiado importante.

5 La tercera prueba T3 compara la corriente de circuito efectiva  $I_{\text{c}_{\text{eff}}}$  determinada por  $U_{\text{eff}}/R_{\text{eff}}$  con una corriente de circuito umbral de regenerabilidad  $I_{\text{c}_R}$  tomado igual a 193 A, con  $U_R = 9,7$  V (PM) o 9,6 V (PE) y  $R_R = 53,2$  m $\Omega$  (PM) o 56 m $\Omega$  (PE). Las baterías 1, 2 no satisfacen esta tercera prueba T3. Éstas presentan verdaderamente una corrosión de los electrodos muy importante.

Resulta así de las tres pruebas T1-T3 conjuntas que solo son regenerables las baterías 3-9 y 16.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de diagnóstico de aptitud para la regeneración de una batería de tipo plomo-ácido caracterizado por que el mismo comprende el sometimiento de esta batería a las tres pruebas siguientes:
- 5 a) una prueba del electrolito que verifica que la cantidad de sulfato de plomo efectiva ( $m_{PbSO4eff}$ ) en los electrolitos de esta batería es inferior a la cantidad de sulfato de plomo umbral de regenerabilidad ( $m_{PbSO4}$ ),
  - b) una prueba del material activo, que verifica que la cantidad de óxido de plomo efectiva ( $m_{PbO2eff}$ ) en los electrolitos de esta batería es superior a la cantidad de óxido de plomo umbral de regenerabilidad ( $m_{PbO2R}$ ),
  - c) una prueba de los electrodos, que verifica que la corrosión de los electrodos es inferior a una corrosión umbral;
- 10 siendo realizadas las tres pruebas en ese orden sin tener que acceder a ninguno de los electrolitos de esta batería, siendo utilizados el o los resultados de estas pruebas para realizar un diagnóstico de aptitud para la regeneración para esta batería de tipo plomo-ácido y en el que la batería de tipo plomo-ácido es desechada o reciclada cuando se rebase al menos un umbral de estas tres pruebas.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de sulfato de plomo ( $m_{pbSO4}$ ) en la batería es estimada en relación con su tensión efectiva ( $U_{eff}$ ) y/o su resistencia efectiva ( $R_{eff}$ ), preferentemente en relación con su resistencia efectiva ( $R_{eff}$ ).
- 15 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la cantidad de sulfato de plomo ( $m_{pbSO4}$ ) es estimada en relación con su resistencia efectiva ( $R_{eff}$ ) y en el que la cantidad de sulfato de plomo efectiva ( $m_{PbSO4eff}$ ) en el electrolito de esta batería es considerada como inferior a la cantidad de sulfato de plomo umbral de regenerabilidad ( $m_{PbSO4}$ ) cuando su resistencia efectiva ( $R_{eff}$ ) es superior a 53,2 mΩ para una batería de 12 V de placas delgadas (VU y VL), o a 56 mΩ para una batería de 12 V de placas gruesas (PL).
- 20 4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la cantidad de óxido de plomo efectiva ( $m_{pbO2eff}$ ) en la batería es estimada en relación con su tensión efectiva ( $U_{eff}$ ), su resistencia efectiva ( $R_{eff}$ ), su capacidad efectiva ( $C_{eff}$ ), su corriente de descarga efectiva ( $I_{eff}$ ), o también su corriente de corriente de cresta efectiva ( $CCA_{eff}$ ), preferentemente en relación con su corriente de cresta efectiva.
- 25 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la cantidad de óxido de plomo efectiva ( $m_{pbO2eff}$ ) en una batería de 12 V es estimada con respecto a su corriente de cresta efectiva ( $CCA_{eff}$ ) y en el que la cantidad de óxido de plomo efectiva ( $m_{pbO2eff}$ ) en el electrolito de esta batería es considerada como superior a la cantidad de óxido de plomo umbral de regenerabilidad ( $m_{PbO2R}$ ) cuando su corriente de cresta efectiva ( $CCA_{eff}$ ) es superior a 200 A.
- 30 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el estado de corrosión de los electrodos es estimado en relación con su conductividad efectiva ( $G_{eff}$ ) o su corriente de circuito efectiva ( $I_{C_{eff}}$ ).
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el estado de corrosión de los electrodos de una batería de 12 V es estimado en relación con su corriente de circuito efectiva ( $I_{C_{eff}}$ ) y en el que el estado de corrosión de los electrodos es considerado como satisfactorio cuando su corriente de circuito efectiva ( $I_{C_{eff}}$ ) es superior a 193 A para una batería de 12 V de placas delgadas (VU y VL), o para una batería de 12 V de placas gruesas (PL).
- 35

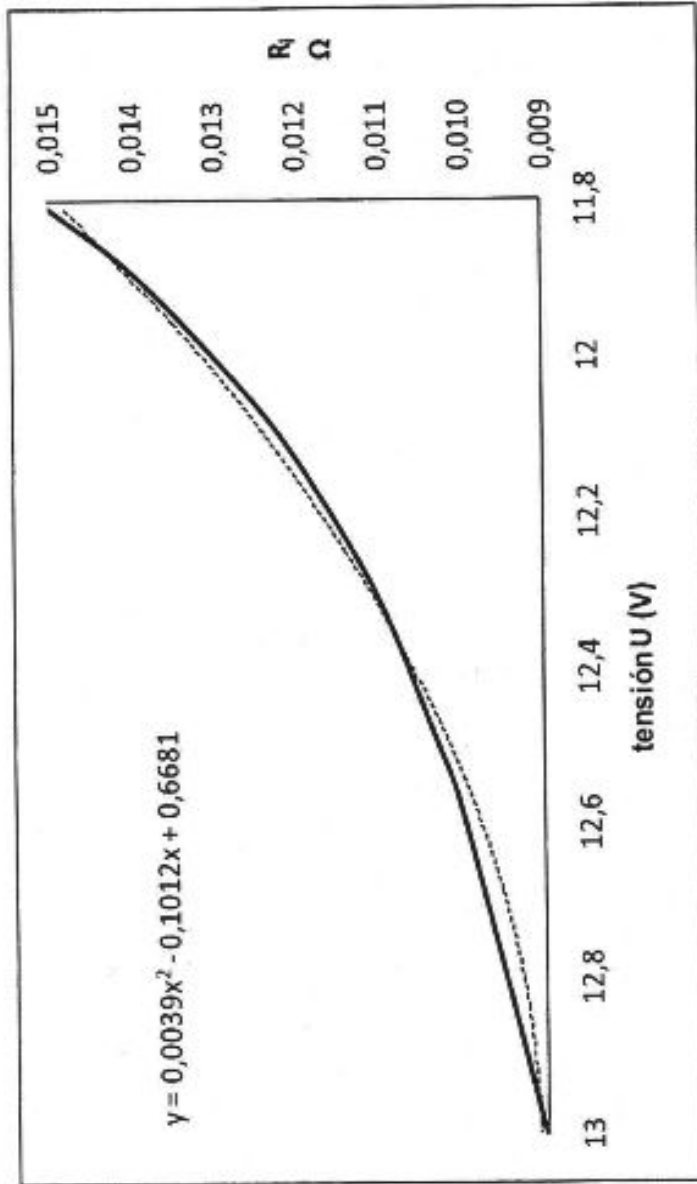


FIG. 1

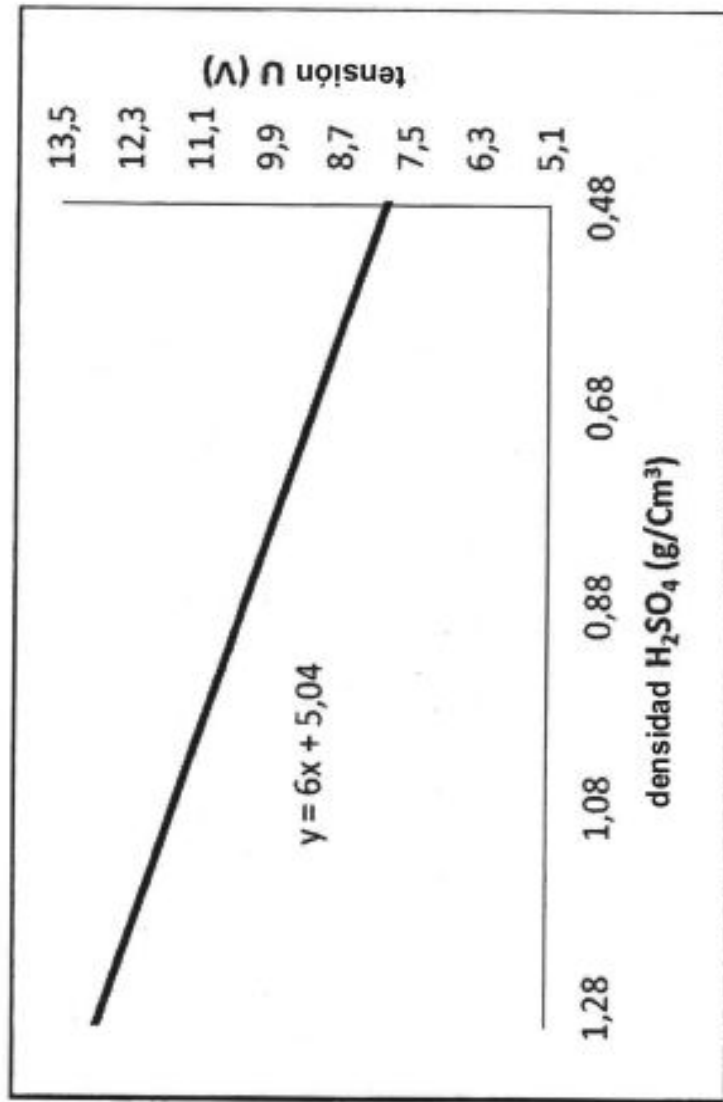


FIG. 2

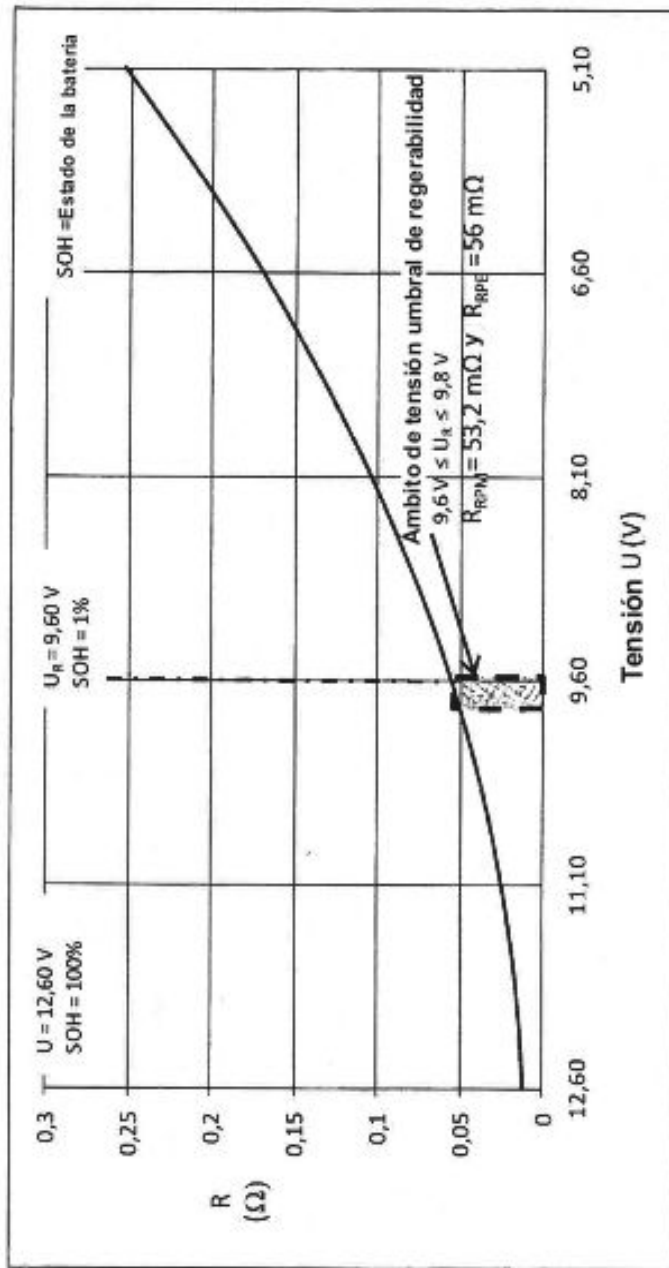


FIG. 3



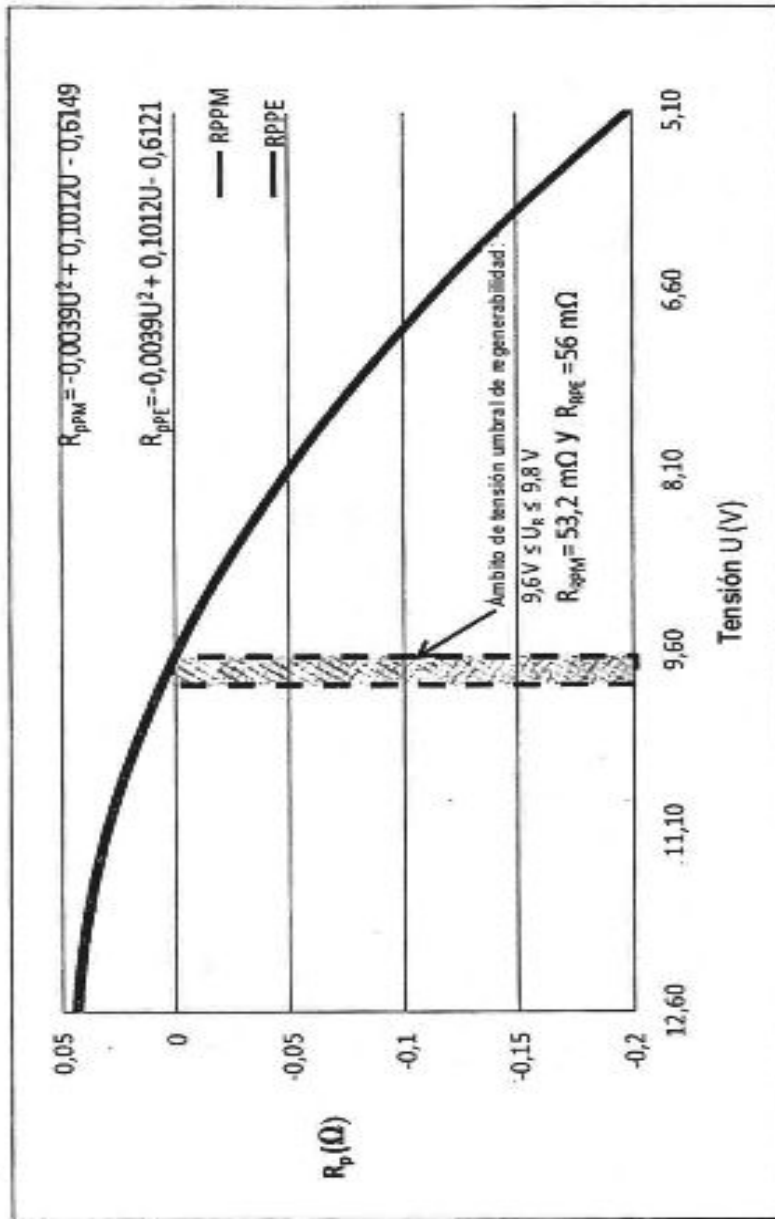


FIG. 3' (modelo para la determinación del  $R_{ref}$ )

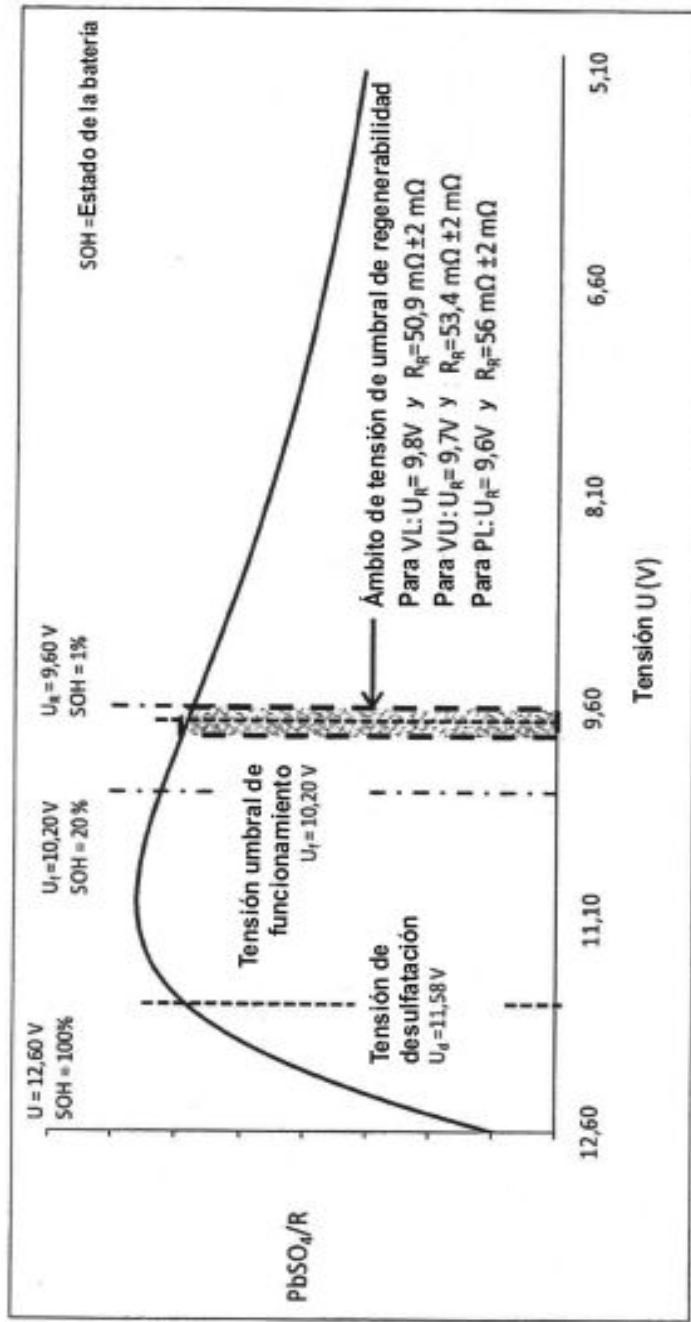


FIG. 4

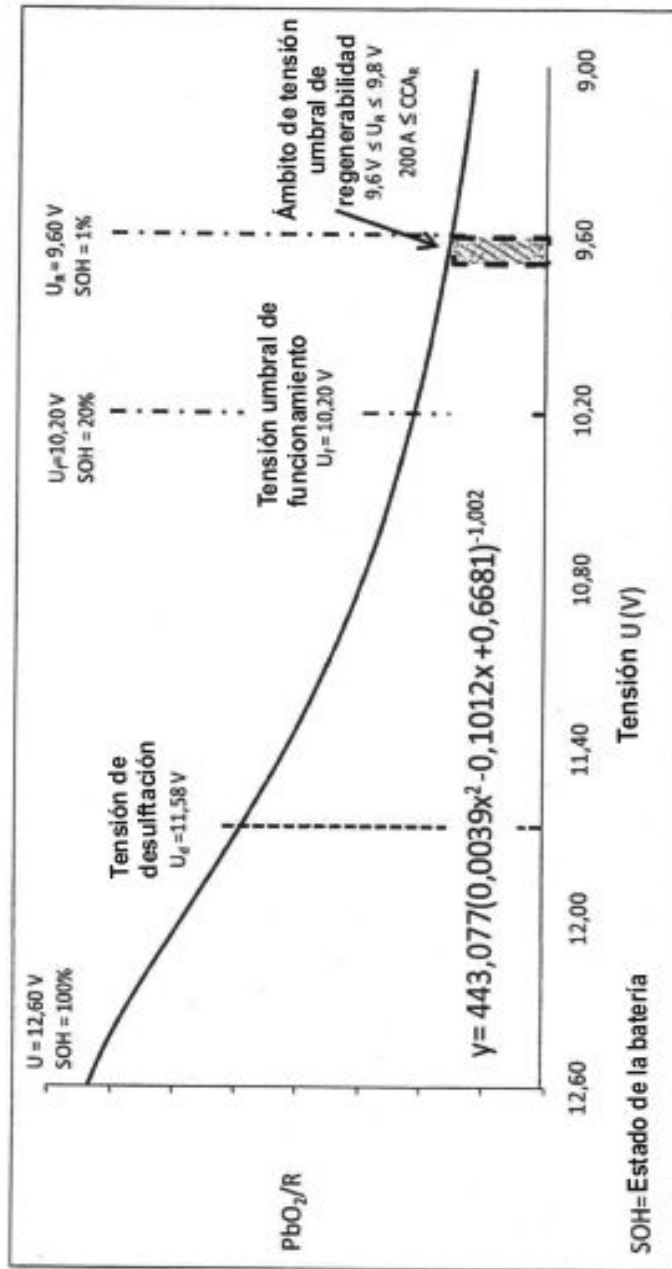


FIG. 5

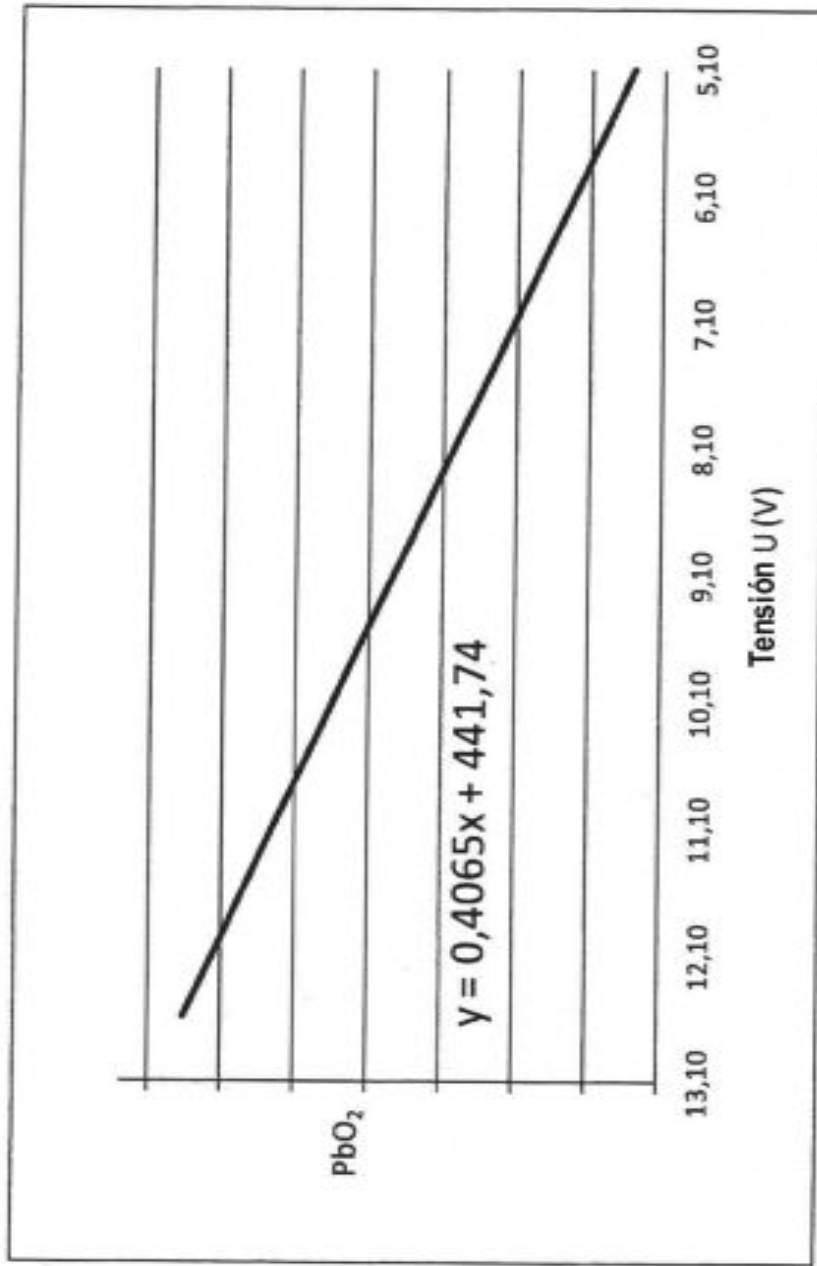


FIG. 5'

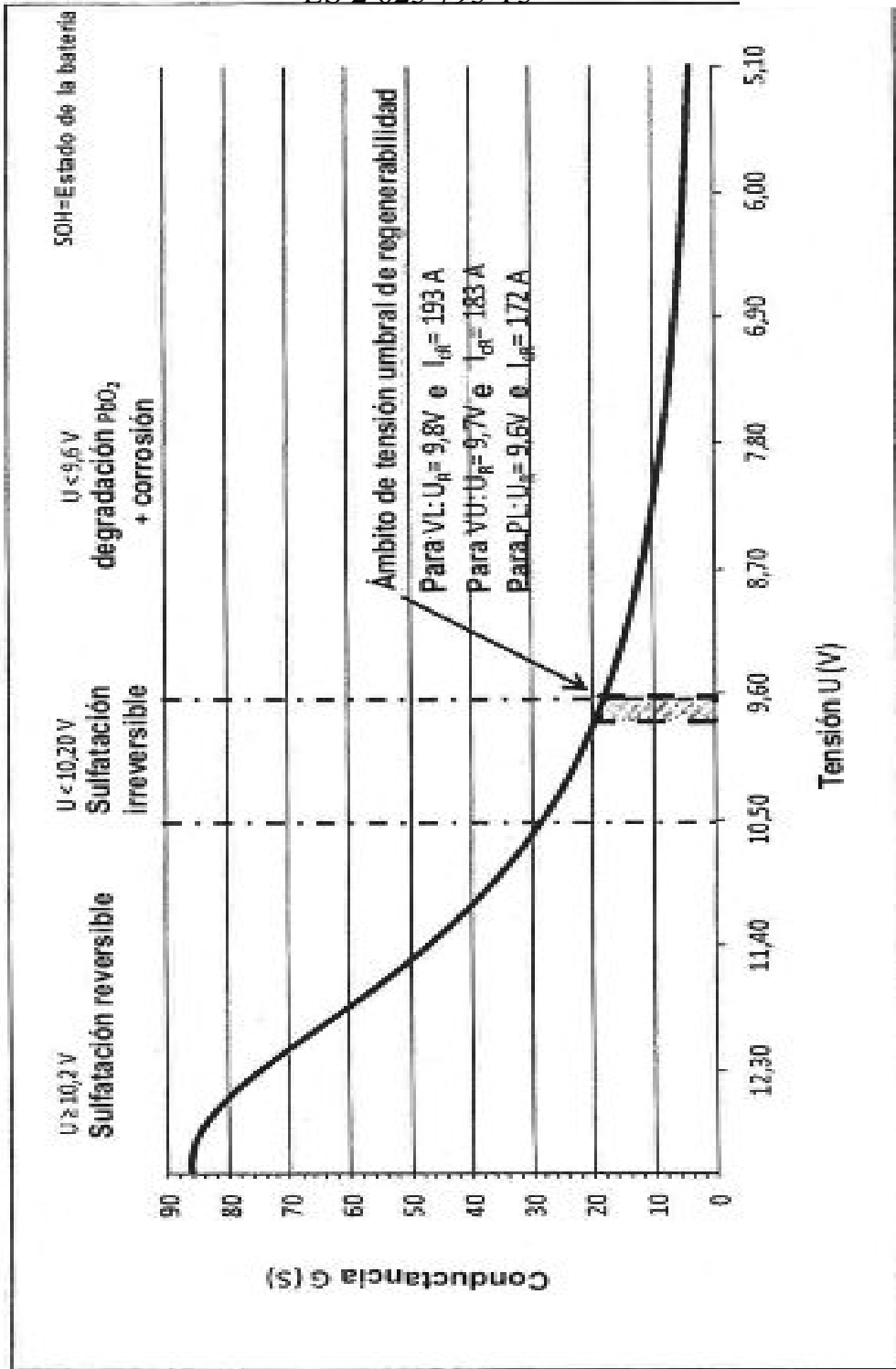


FIG. 6

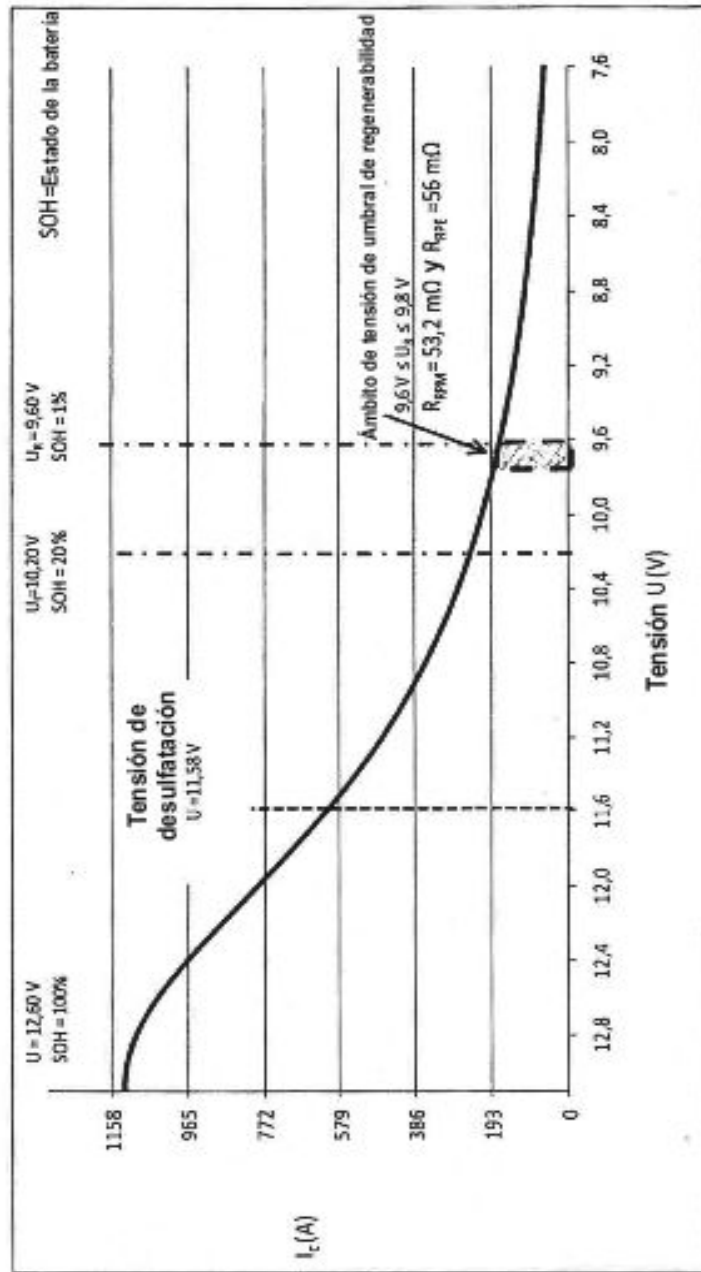


FIG. 7

|    | U <sub>W</sub> | C <sub>g</sub> | CC <sub>Ag</sub> | Tipo | I <sub>Cg</sub> | U <sub>eff</sub> | R <sub>eff</sub> | CC <sub>Ag,eff</sub> | I <sub>C<sub>eff</sub></sub> | T1  | T1  | T3  | Diag |
|----|----------------|----------------|------------------|------|-----------------|------------------|------------------|----------------------|------------------------------|-----|-----|-----|------|
| 1  | 12             | 100            | 650              | PE   | 1,82            | 10,45            | 56,3             | 181                  | 17                           | OK  | NOK | NOK |      |
| 2  | 12             | 180            | 1000             | PE   | 1,82            | 7,63             | 0                | 26                   | -                            | NOK | NOK | NOK |      |
| 3  | 12             | 180            | 1000             | PE   | 1,82            | 12,86            | 56,3             | 1050                 | 228                          | OK  | OK  | OK  | OK   |
| 4  | 12             | 180            | 1000             | PE   | 1,82            | 12,66            | 56,2             | 950                  | 296                          | OK  | OK  | OK  | OK   |
| 5  | 12             | 180            | 1000             | PE   | 1,82            | 12,67            | 56,4             | 1175                 | 225                          | OK  | OK  | OK  | OK   |
| 6  | 12             | 180            | 1000             | PE   | 1,82            | 12,67            | 56,5             | 1125                 | 224                          | OK  | OK  | OK  | OK   |
| 7  | 12             | 220            | 1400             | PE   | 1,82            | 12,21            | 56,2             | 1125                 | 217                          | OK  | OK  | OK  | OK   |
| 8  | 12             | 220            | 1000             | PE   | 1,82            | 12,39            | 56,3             | 1300                 | 220                          | OK  | OK  | OK  | OK   |
| 9  | 12             | 220            | 1000             | PE   | 1,82            | 12,38            | 56,4             | 1325                 | 220                          | OK  | OK  | OK  | OK   |
| 10 | 12             | 185            | 1000             | PE   | 1,82            | 12,81            | 52,8             | 381                  | 243                          | NOK | OK  | OK  |      |
| 11 | 12             | 185            | 1000             | PE   | 1,82            | 12,87            | 52,9             | 249                  | 243                          | NOK | OK  | OK  |      |
| 12 | 12             | 88             | 600              | PM   | 1,71            | 12,81            | 52,8             | 381                  | 243                          | NOK | OK  | OK  |      |
| 13 | 12             | 40             | 320              | PM   | 1,71            | 12,87            | 52,9             | 249                  | 243                          | NOK | OK  | OK  |      |
| 14 | 12             | 60             | 540              | PM   | 1,71            | 12,86            | 52,9             | 238                  | 243                          | NOK | OK  | OK  |      |
| 15 | 12             | 55             | 480              | PM   | 1,71            | 12,93            | 52,9             | 291                  | 244                          | NOK | OK  | OK  |      |
| 16 | 12             | 60             | 550              | PM   | 1,71            | 13,03            | 53,5             | 605                  | 244                          | OK  | OK  | OK  | OK   |
| 17 | 12             | 55             | 390              | PM   | 1,71            | 12,73            | 52,8             | 256                  | 241                          | NOK | OK  | OK  |      |
| 18 | 12             | 50             | 420              | PM   | 1,71            | 13,05            | 53               | 388                  | 246                          | NOK | OK  | OK  |      |
| 19 | 12             | 50             | 230              | PM   | 1,71            | 12,85            | 52,9             | 200                  | 243                          | NOK | NOK | OK  |      |
| 20 | 12             | 50             | 600              | PM   | 1,71            | 12,92            | 53               | 472                  | 244                          | NOK | OK  | OK  |      |

FIG. 8