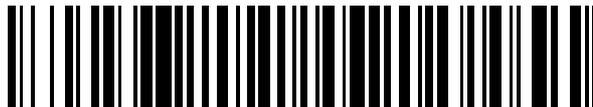


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 192**

51 Int. Cl.:

G01R 31/36 (2006.01)

G01R 19/165 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.08.2012 PCT/US2012/050832**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.02.2013 WO13025738**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.08.2012 E 12823729 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2764378**

54 Título: **Aparato y método para supervisión precisa de estado de salud (SoH) de dispositivo de energía**

30 Prioridad:

15.08.2011 US 201161523713 P

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

07.08.2017

73 Titular/es:

**KELLY, SHAWN P. (100.0%)
46 Plantation Circle
Westfield, MA 01085, US**

72 Inventor/es:

KELLY, SHAWN P.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 629 192 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

Aparato y método para supervisión precisa de estado de salud (SoH) de dispositivo de energía

5 Antecedentes de la invención

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, *Electrochemical impedance spectroscopy*) se ha usado durante años en estudios del comportamiento de electrodos y placas durante la carga y la descarga. La respuesta de impedancia de la batería, o en términos más generales, de cualquier dispositivo electroquímico de almacenamiento y / o de conversión de energía (incluyendo determinados tipos de tecnologías de pila de combustible, celdas solares, e incluso determinados tipos de tecnologías de condensadores), depende de la frecuencia de la medición y el "estado" del dispositivo de energía en el momento en el que se somete a prueba el mismo. Para el caso específico de una batería, se ha notificado que este método se ve afectado, en grados variables, por muchos parámetros fundamentales de las baterías, incluyendo el diseño de la batería, las tolerancias de fabricación, el envejecimiento, la temperatura y el estado de carga (SoC, *State of Charge*). El fin de las técnicas de supervisión de Estado de Salud (SoH, *State of Health*) de EIS es extraer tanta información como sea posible acerca de la salud electroquímica de la batería. Basándose en la variabilidad que se introduce por los parámetros que se han hecho notar en lo que antecede, esta técnica de supervisión se ha mostrado insuficiente en el mercado. La evolución de la tecnología siguió una senda muy predecible y la presente solicitud divulga la siguiente generación de esta tecnología, que es un avance revolucionario en la ciencia de la supervisión de baterías de SoH de EIS.

La presente divulgación esclarecerá la novedad, la actividad inventiva y la viabilidad industrial de un método y dispositivo para medir de forma más precisa el SoH de un dispositivo de energía mediante la ilustración de los inconvenientes de las técnicas actuales de medición y de predicción de SoH sobre la química de las baterías de plomo - ácido y para mostrar cómo el uso de una energía de ultrasonidos como parte del proceso de medición supera estas deficiencias. No obstante, se debería entender que las divulgaciones en el presente caso se pueden aplicar a cualquier dispositivo electroquímico de almacenamiento de energía y / o de conversión de energía (a los que se hace referencia, en general, simplemente como "dispositivos de energía"), incluyendo pero sin limitarse a, determinados tipos de tecnologías de pilas de combustible, de celdas solares y de condensadores. En la comprensión amplia del método y dispositivo que se divulgan en el presente caso, este es de aplicación a cualquier dispositivo electroquímico de energía en el que haya limitaciones y / o deficiencias cinéticas de especies iónicas. Determinadas pilas de combustible, celdas solares y condensadores también tienen deficiencias cinéticas iónicas conocidas que afectan a sus características operativas y a su desempeño, y se debería entender que este método y dispositivo que se divulgan abarcan asimismo estos tipos de dispositivos.

Es necesario un breve trasfondo con el fin de esclarecer la novedad de la invención que se está presentando. En los últimos años se ha producido una actividad y un debate considerables en lo que respecta al uso de características de "impedancia" interna como una medición del estado de la batería. El interés refleja el deseo por unos medios electrónicos simples para sustituir la prueba de descarga como una determinación práctica de la capacidad residual de la batería, en particular, dado el uso aumentado de las baterías de plomo - ácido reguladas por válvula (VRLA, *valve-regulated lead-acid*) (para el ejemplo de la química de plomo - ácido). Se acepta ampliamente que la única forma de conocer verdaderamente la verdadera salud de una batería es llevar a cabo descargas de prueba de forma periódica. Una vez que la descarga de prueba se ha completado, y se ha pasado, esto es un 'buen' indicador de que la batería está operando tal como se diseñó y la misma proporciona la tranquilidad de que la batería realizará su función prevista cuando se recurra a la misma. Desafortunadamente, la realización de una descarga de prueba es costosa y consume mucho tiempo. Lo que es más importante, si una descarga de prueba se ejecuta sobre un paquete de batería con demasiada frecuencia, la misma reducirá en última instancia la vida operativa de la batería, y la sustitución subsiguiente probará ser extremadamente costosa. Las baterías no responden bien a descargarse completamente y esto merma directamente la vida de la batería.

Cuando se lleva a cabo una descarga de prueba, con frecuencia es necesario poner sin conexión la batería, es decir, desconectarla de su función prevista y, por lo tanto, es necesario que se encuentren en vigor medidas alternativas para alimentación de respaldo. Por lo general, un paquete de batería de respaldo, u otros medios de alimentación, tales como un generador de diésel, una pila de combustible, etc., se añade al diseño del sistema para reducir al mínimo el impacto de esta restricción operativa necesaria, no obstante, este intento de tipo fuerza bruta añade un significativo coste de capital inicial y de mantenimiento al proyecto. La longitud de una descarga de prueba para una instalación de respaldo de batería primaria depende de la tasa a la que se descarga la misma. Por lo general, este tiempo se determina por cuánto de una carga se encuentra en el sistema y durante cuánto tiempo se puede necesitar en una situación de emergencia. Como un punto de referencia, algunas aplicaciones requieren que el paquete de batería soporte cargas críticas durante un periodo de hasta ~ 72 horas. Por lo tanto, el tiempo mínimo que el paquete de batería se encontrará sin conexión es de aproximadamente 3 días, mientras que la batería se está descargando. No obstante, después de que la descarga de prueba de 3 días se haya completado, la batería no se encuentra disponible aún para su función prevista. La batería se ha de cargar de nuevo, y esto también es un proceso que consume mucho tiempo. Si la batería se carga demasiado duramente o demasiado rápido, esto mermará la vida operativa de la batería y, una vez más, los costes de sustitución son significativos. Por lo tanto, una regla general es que la batería se debería cargar durante al menos el periodo de tiempo que se descargó la misma,

no obstante, los fabricantes de baterías preferirían un tiempo de carga mucho más prolongado (del orden de 30 días para paquetes de batería de plomo - ácido muy grandes). Por lo tanto, el tiempo mínimo que la fuente de respaldo de batería crítica en este ejemplo se encontrará sin conexión, excluyendo el tiempo de instalación y de prueba, es de aproximadamente 6 días. No obstante, este algoritmo de carga agresivo está al filo de lo que los fabricantes de baterías están dispuestos a garantizar, por lo que un juicio ingenieril prudente dictaría el uso de unos tiempos de carga más largos, aumentando de este modo el tiempo fuera de servicio de una fuente de energía crítica.

Un fin de esta técnica de excitación mecánica novedosa, inventiva y diligente es la eliminación de esta incertidumbre inherente en la técnica de medición electrónica, obviando de ese modo la necesidad de llevar a cabo descargas de prueba frecuentes y costosas. La realización de descargas de prueba periódicas del respaldo de batería crítico de la instalación no solo impone unas restricciones operativas severas sobre la instalación, sino que, lo que es aún más importante, la misma reduce la vida operativa del paquete de batería y da como resultado una sustitución prematura del paquete de batería. Si la empresa de servicio público intenta reducir al mínimo el periodo de tiempo que esta restricción operativa necesaria se encuentra impuesta, mediante la carga de la batería a una tasa más rápida de la recomendada, entonces esto dará como resultado en última instancia una sustitución de paquete de batería no deseada, prematura y costosa. Por lo tanto, la tranquilidad que acompaña a saber que vuestra fuente de respaldo de batería crítica está lista para su función prevista se obtiene a un gran coste. La empresa de servicio público ha de ponderar el riesgo de reducir al mínimo las restricciones operativas frente al acechante coste de sustituir su paquete de batería. Como resultado, muchas empresas están intentando determinar la salud de la batería sin descarga de prueba. El método que se divulga en el presente documento ofrecerá a los propietarios de instalaciones la tranquilidad de que su paquete de batería realizará su función prevista sin la necesidad de realizar descargas de prueba costosas, restrictivas y oportunas.

Sumario de la invención

Un dispositivo y un método de prueba asociado para someter a prueba el Estado de Salud (SoH, *State of Health*) de un dispositivo electroquímico de almacenamiento de energía y/o de conversión de energía ("dispositivo de energía") y para determinar una información de salud electroquímica adicional que no se encontraría disponible sin dicho método, que comprende: aplicar unas excitaciones eléctricas al dispositivo de energía a una frecuencia de excitación eléctrica previamente determinada ω_e ; aplicar unas excitaciones mecánicas al dispositivo de energía a una frecuencia de excitación mecánica previamente determinada ω_m ; medir una diferencia de fase inducida de forma eléctrica $\Delta\theta_e(\omega_e)$ entre la tensión (V) y la corriente (I) dentro del dispositivo de energía a partir de la aplicación de las excitaciones eléctricas; medir una diferencia de fase inducida de forma mecánica $\Delta\theta_m(\omega_m)$ entre la tensión (V) y la corriente (I) dentro del dispositivo de energía a partir de la aplicación de las excitaciones mecánicas; y deducir el estado de salud del dispositivo de energía mediante la comparación de la diferencia de fase inducida de forma eléctrica $\Delta\theta_e(\omega_e)$ con la diferencia de fase inducida de forma mecánica $\Delta\theta_m(\omega_m)$.

Este mismo método se puede usar para proporcionar una información precisa de tiempo de ejecución y de desempeño eléctrico, y predicciones de tiempo de vida para el dispositivo de energía. En una realización de la invención, se aplica este método de prueba y se determina una diferencia de fase de referencia inicial entre la corriente y la tensión. Entonces, en un tiempo posterior, cuando se desea someter a prueba la salud del dispositivo de energía, una vez más se aplica este método de prueba y se compara la diferencia de fase posterior con la diferencia de fase de referencia inicial. Que la diferencia de fase posterior disminuya con respecto a la diferencia de fase de referencia inicial indica un envejecimiento del dispositivo de energía, y una disminución en la salud electroquímica del dispositivo de energía, de forma aproximadamente lineal con la disminución. Con el uso de diversos algoritmos de predicción y técnicas de predicción, este método y dispositivo se puede usar para predecir de forma precisa la capacidad de energía residual del dispositivo de energía disponible para su uso así como el tiempo de vida restante del dispositivo.

Breve descripción de los dibujos

Las características de la invención que se creen novedosas se exponen en las reivindicaciones adjuntas. La invención, no obstante, junto con objetos y ventajas adicionales de la misma, se puede entender del mejor modo por referencia a la siguiente descripción, que se toma junto con el dibujo o dibujos adjuntos que se resumen en lo sucesivo.

La figura 1 es una gráfica que ilustra la relación de fase entre la tensión (V) y la corriente (I) en un condensador ideal.

La figura 2 ilustra un modelo de una batería de plomo - ácido de tipo inundado.

La figura 3 es una gráfica que ilustra la relación de fase entre la tensión (V) y la corriente (I) usando una técnica de EIS de frecuencia individual.

La figura 4 es una gráfica que ilustra la relación de fase entre la tensión (V) y la corriente (I) usando una técnica de EIS de frecuencia doble.

La figura 5 es una gráfica que ilustra la relación de fase entre la tensión (V) y la corriente (I) usando una técnica de ultrasonidos.

La figura 6 es una gráfica que ilustra, en términos generales, la medición del verdadero estado de salud de acuerdo con diversas realizaciones de la invención basándose en las diferencias de fase de la tensión (V) frente a las de la corriente (I) usando unas excitaciones eléctricas y mecánicas.

5 Descripción detallada

La presente divulgación esclarecerá la novedad, la actividad inventiva y la viabilidad industrial de este método y dispositivo mediante la ilustración de los inconvenientes de las actuales técnicas de medición de SoH sobre la química de las baterías de plomo - ácido, no obstante, se debería entender que esta técnica se puede aplicar a cualquier dispositivo electroquímico de almacenamiento y / o de conversión de energía; incluyendo determinados tipos de pilas de combustible, celdas solares y condensadores (es decir, tecnologías de condensadores híbridos y súper condensadores).

En general, muchas de las limitaciones inherentes de los dispositivos electroquímicos de almacenamiento y / o de conversión de energía típicos son el resultado de deficiencias cinéticas, es decir, bajas tasas de difusión y de migración de los iones de producto de reacción química (es decir, especies iónicas). De hecho, estas mismas deficiencias cinéticas son el principal diferenciador entre el desempeño de un condensador ideal y un dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica (por ejemplo, una batería). Determinados tipos de pilas de combustible, tales como: Membrana de Electrolito de Polímero (PEM, *Polymer Electrolyte Membrane*) también tienen deficiencias cinéticas iónicas para las cuales se puede aprovechar este método y dispositivo para obtener información de salud electroquímica adicional que ayudará a proporcionar unos métodos de medición y de predicción de SoH precisos. En un condensador ideal no hay reacción química alguna que esté teniendo lugar y, por lo tanto, las limitaciones del transporte cinético de las especies iónicas son inexistentes y no afectan al desempeño de este dispositivo de almacenamiento, es decir, un tiempo de carga casi instantáneo y un ciclo de vida casi infinito. No obstante, los condensadores ideales no tienen la capacidad de almacenamiento de energía que sería útil para aplicaciones de respaldos de almacenamiento de energía críticos grandes. De hecho, sus capacidades de almacenamiento son de órdenes de magnitudes menores que las de incluso el más limitado de los dispositivos de almacenamiento electroquímico (por ejemplo, una batería). No obstante, existen otros tipos de condensadores en el mercado y en desarrollo en los que hay reacciones químicas teniendo lugar y que, por lo tanto, adolecen de limitaciones cinéticas iónicas; en la presente divulgación se utilizará el comportamiento de este condensador ideal como un ejemplo, sin limitación implicada, para esclarecer la eficacia del novedoso e innovador método y dispositivo de supervisión de SoH de EIS divulgados.

35 *La relación de fase entre la tensión (V) y la corriente (I) en un condensador ideal*

La figura 1 es un diagrama de fases que se usará por la totalidad del resto de la presente divulgación para proporcionar una perspectiva de la novedad y la actividad inventiva de este método y dispositivo. En la presente divulgación, el uso del término 'ideal' en referencia al condensador ideal se usa para esclarecer la carencia de toda deficiencia cinética iónica que azota a muchos otros tipos de dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía y / o de conversión de energía. En este diagrama se muestra la relación de fase entre la Tensión (V) y la Corriente (I) cuando se aplican a un condensador ideal. Una tensión sinusoidal de muy pequeña amplitud se aplica entre los terminales del condensador y se mide la diferencia de fase resultante ($\Delta\theta$) de la respuesta de corriente. En el caso de un condensador ideal, esta diferencia de $\Delta\theta$ es exactamente de 90° . Alguien puede preguntar que, si se aplica V en primer lugar, entonces por qué se muestra la corriente (I) en primer lugar en el diagrama de fases. Esto no es intuitivo, por lo que se analizará brevemente. Cuando se percibe el potencial eléctrico entre los electrodos del condensador, los electrones comienzan a acumularse sobre el electrodo negativo y, entonces, los mismos empujan, en esencia, a los electrones fuera del electrodo positivo, dejando de ese modo ese electrodo cargado de forma positiva, y es aquí cuando la V entre los electrodos del condensador comienza a crecer. Por lo tanto, cuando la totalidad del flujo de electrones se detiene (el punto A en la figura 1), se mide la máxima V entre los terminales del condensador.

La relación de fase que se muestra en la figura 1 es la de un condensador ideal. Los únicos portadores de carga que están involucrados son los electrones y no hay reacciones químicas ocurriendo dentro de ese condensador y, por lo tanto, no hay deficiencias o limitaciones cinéticas iónicas. Es evidente que, si esta misma señal de V se aplicara entre los terminales de una batería, un dispositivo electroquímico que experimenta etapas de reacciones químicas, la diferencia de fase $\Delta\theta$ entre V e I será muy diferente. Esta nueva diferencia de fase será un resultado de muchos factores, pero la diferencia más significativa se deberá a la introducción de un nuevo tipo de portador de carga, los portadores de carga de *iones* de producto químico. Estos portadores de carga de iones son mucho más lentos que los electrones y sus tasas dependen de muchos factores diferentes, que se analizarán en lo sucesivo.

60 *La técnica de frecuencia de excitación eléctrica individual (ω_e)*

Los primeros intentos de determinar la salud de una batería sin invocar descargas de pruebas perturbadoras y costosas se mostraron insuficientes. Con esta técnica, se aplica una tensión de excitación eléctrica sinusoidal pequeña entre el terminal de la batería y se mide la diferencia de fase resultante $\Delta\theta$ de la corriente de respuesta. La ventaja evidente de este método es que el mismo se puede usar sin poner sin conexión el respaldo de batería crítico

y esta es una prueba muy rápida. Si este método de determinación de SoH fuera preciso, entonces este obviaría la necesidad de poner el paquete de batería fuera de servicio, y eliminaría las restricciones operativas resultantes que se han analizado en lo que antecede. La diferencia de fase $\Delta\theta$ está correlacionada con la impedancia interna de la batería (Z_{INT}), por lo tanto la misma es una medida indirecta de la oposición de la batería al flujo de energía y esto se puede relacionar con la salud de la batería. Con el fin de examinar esta técnica más de cerca, se usará un modelo típico y aceptado de una batería de plomo - ácido de tipo inundado, y este se muestra en la figura 2, en donde:

R_m = Resistencia metálica (borne, aleación, rejilla y pasta de rejilla)
 R_{el} = Resistencia electroquímica (pasta, separador y electrolito)

En la figura 2, la ilustración de arriba modela los componentes físicos que ofrecen una oposición al flujo de energía a través de la batería. El circuito equivalente (la ilustración de debajo) ha agrupado estos componentes con el fin de describir mejor el comportamiento de la batería en lo que este se refiere a diferentes tipos de portadores de carga (es decir, iones y electrones). El símbolo de la capacidad (C_b) representa la capacidad de almacenamiento de la batería. La resistencia metálica (R_m) representa la oposición al flujo para cargar portadores de electrones, y la resistencia electroquímica (R_{el}) representa la oposición al flujo de portadores de carga de iones. Este desglose de las oposiciones de portadores de cargas ayudará en la siguiente descripción:

(1) Impedancia compleja de batería (Z_{INT})

$$Z_{INT} = \left(R_m(\omega_e) + \frac{\frac{1}{R_{el}(\omega_e)}}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_e)} + (\omega_e C_b(\omega_e))^2} \right) - j \left(\frac{\omega_e C_b(\omega_e)}{\frac{1}{R_{el}^2} + (\omega_e C_b(\omega_e))^2} \right)$$

en donde:

C_b = Capacidad de la batería
 ω_e = frecuencia de excitación eléctrica

La ecuación 1 en lo que antecede se obtuvo mediante la realización de un análisis de CA simple del circuito equivalente en la figura 2. Z_{int} es una expresión para la impedancia compleja total de la batería, que representa la oposición al flujo de energía para una señal de excitación eléctrica de CA con una frecuencia (ω_e). A modo de nota: Si se aplica una señal de CC, entonces $\omega_e = 0$, y la expresión de Z_{int} se simplifica a $Z_{int} = R_m + R_{el}$.
 (2) Relación de fasores de Tensión (V) y de Corriente (I)

$$\frac{V\sqrt{\theta_e}}{I} = Z_{INT}$$

En donde:

θ_e = Ángulo de fase debido a la excitación de frecuencia eléctrica

La ecuación 2 en lo que antecede es una expresión de la relación de fase entre V, I y Z_{INT} . Esto es simplemente la ley de Ohm reordenada y en su forma compleja. El ángulo de fase resultante (θ_e) se presenta con el subíndice (e), y el mismo está asociado con la frecuencia de excitación eléctrica (ω_e) que se presenta en la ecuación (1). Por lo general, estos subíndices no se muestran, pero esta granularidad será útil en mostrar la novedad del método que se está divulgando.

Tal como se muestra en las ecuaciones (2), el ángulo de fase (θ_e) se puede correlacionar con Z_{INT} . Se debería reconocer que, si Z_{INT} cambia su respuesta a una señal de excitación de CA, por cualquier razón, entonces su respuesta de impedancia compleja resultante, a una determinada frecuencia (ω_e), cambiará asimismo y dará como resultado un ángulo de fase (θ_e) diferente. Si se supone que la V, la I y el ω_e entre diversas mediciones son los mismos, entonces el ángulo de fase resultante (θ_e), el parámetro medido, solo dependerá de Z_{INT} . Por lo tanto, la respuesta de ángulo de fase entre V e I a una frecuencia específica (ω_e) se puede correlacionar con la impedancia compleja Z_{INT} de una batería en el momento en el que se toma la medición y, en teoría, se puede usar para determinar de forma indirecta la salud de una batería. No obstante, en la práctica, este método está lejos de ser preciso tal como se analizará más adelante en la presente divulgación.

La impedancia compleja de la batería Z_{INT}

A medida que la batería envejece, el material activo disponible (capacidad de energía - Ah) disminuye, el sulfato de plomo y otros compuestos terciarios cristalizan y forman uniones no deseadas, lo que da lugar a que se formen unas masas no recargables sobre, en torno a y dentro de la pasta de electrodo, la aceptación de carga disminuye, la eficiencia cíclica cae, la densidad de potencia disminuye y, con el tiempo, la batería no puede atender su función prevista. Cada uno de los componentes en la figura 2 se ve afectado por el fenómeno de envejecimiento de la batería de una forma diferente y cada una de sus contribuciones afectará a la impedancia compleja de la batería (Z_{INT}) de una forma diferente. Esto se mostrará en una diferencia en el ángulo de fase medido (θ_e) entre la V y la I a una frecuencia específica (ω_e). En la ecuación 1 en lo que antecede, es evidente que R_m , R_{el} , C_b y ω_e afectan, todos ellos, a la respuesta de impedancia compleja para una señal de excitación eléctrica.

Además del fenómeno de envejecimiento, hay otros estados de la batería que también afectan a la respuesta de impedancia compleja de la batería, tales como; el Estado de Carga (SoC, *State of Charge*), la temperatura interna de la batería (T), el diseño de la batería y el proceso y las tolerancias de fabricación de la batería. Estos estados afectan a los componentes de la batería y a su contribución a Z_{INT} , y esto también da como resultado una diferencia en el ángulo de fase medido (θ_e). Es necesaria una mirada más de cerca de cómo se ve afectado cada uno de estos componentes por estos factores con el fin de entender mejor los problemas con la precisión de la *técnica de medición de excitación de frecuencia individual*. La clave para comprender las limitaciones en cuanto a la precisión que es posible con el método de excitación de frecuencia individual es *comprender la variabilidad* que se introduce en esta técnica de medición por los diferentes componentes en el modelo de batería que se muestra en la figura 2.

Cada uno de estos componentes se ve afectado de forma diferente por la edad de la batería, el SoC, la temperatura y su diseño (el material y la construcción), las tolerancias de fabricación y de proceso. Con el fin de que esta técnica sea un elemento de supervisión de SoH preciso y de confianza, la misma ha de revelar información acerca de la verdadera salud electroquímica de la batería. Su resultado de medición no puede ser alterado por estados de la batería tales como el SoC, la temperatura y su diseño o la misma no suministrará la información apropiada al usuario de la batería con el fin de que el mismo tome decisiones críticas y costosas acerca de su paquete de batería.

¿Cómo afecta el envejecimiento de la batería a Z_{INT} ?

En general, R_{borne} , $R_{aleación}$ y $R_{rejilla}$, que son, todos ellos, componentes de R_m , no se ven afectados de forma significativa por el envejecimiento de la batería. No obstante, los siguientes componentes se ven afectados:

- a) $R_{Pasta_rejilla}$, un componente de R_m . Durante los primeros varios ciclos de una batería de plomo - ácido, la unión entre la rejilla y la pasta tiende a hacerse más fuerte, después de lo cual, las uniones tienden a descomponerse. Por lo tanto, la contribución de este componente al ángulo de fase resultante (θ_e) dará lugar a que este vaya en un sentido al comienzo de su vida y, entonces, vaya en el otro sentido a medida que la batería envejece, acrecentando adicionalmente la variabilidad de este tipo de técnica de medición.
- b) R_{pasta} , un componente de R_{el} , aumenta a medida que la batería envejece, y esto es principalmente un resultado de compuestos terciarios no deseados, es decir, óxidos de plomo y sulfatos de plomo básicos (tribásicos y tetrabásicos), que precipitan fuera de la solución en condiciones de alcalinidad desequilibrada durante la descarga. Estos compuestos terciarios interactúan y establecen relaciones de unión con el volumen de $PbSO_4$ recargable y el electrodo, sobre la superficie del electrodo y dentro de sus poros. Estas interacciones (es decir, uniones) son principalmente del tipo covalente o incluso metálico, pero con independencia del tipo, las mismas son no deseadas debido a que afectan de forma negativa a la capacidad de este dispositivo de almacenamiento. Esto limita, en efecto, el flujo y la transferencia iónica subsiguiente de los productos de iones químicos del electrolito y se presenta a sí mismo como un aumento en la oposición del flujo de energía, es decir, un aumento en Z_{INT} . Esto es, en esencia, una disminución en la utilización del material activo (una medida de la capacidad de la batería - Ah). Se puede ver cómo esto afecta de forma negativa tanto a la descarga como a la carga de la batería. Durante la descarga, existe menos material activo disponible para experimentar una conversión de energía y, durante la recarga, todo compuesto y/o unión adicional que se cree durante la reacción de descarga se ha de deshacer durante la reacción de recarga (es decir, una disminución en la aceptación de carga). La contribución resultante de este componente tiende a aumentar el ángulo de fase (θ_e) a medida que la batería envejece, acrecentando adicionalmente de ese modo la variabilidad de esta técnica de medición.
- c) R_{sep} , un componente de R_{el} , tiende a descomponerse a medida que la batería envejece, y esto también afecta al ángulo de fase resultante (θ_e), acrecentando adicionalmente de ese modo la variabilidad de esta técnica de medición.
- d) $R_{electrolito}$, un componente de R_{el} , es bastante complicado debido a la existencia de muchos tipos diferentes de electrolitos que se usan en la actualidad en la industria: Líquido, Gel y Separador de Vidrio Absorbente (AGM, *Absorbent Glass Matting*), etc. La lista es grande y el mecanismo de envejecimiento de cada uno es diferente, algunos peores que otros; no obstante, en general, la contribución de este componente al ángulo de fase resultante (θ_e) se verá afectada por la edad de la batería, acrecentando adicionalmente de ese modo la variabilidad de este tipo de técnica de medición.

e) C_b , un componente del modelo de batería en la figura 2, también se ve afectado por el envejecimiento. Debido a que C_b es una medida de la capacidad interna de la batería, los mismos efectos de envejecimiento que se describen para R_{pasta} y $R_{Electrolito}$ también afectan a la capacidad de la batería para suministrar energía. En general, la variabilidad de la técnica de medición debido a este componente aumenta a medida que la batería envejece.

¿Cómo afecta el Estado de Carga (SoC, State of Charge) de la batería a Z_{INT} ?

En general, R_{borne} , $R_{aleación}$, $R_{rejilla}$, $R_{pasta_rejilla}$, que son, todos ellos, componentes de R_m y R_{sep} , componentes de R_{el} , no se ven afectados de forma significativa por el SoC de la batería. Los siguientes componentes se ven afectados:

a) $R_{electrolito}$, un componente de R_{el} , depende mucho del SoC de la batería. La oposición al flujo de energía, es decir, los iones, aumenta a medida que baja la concentración del SO_4^{2-} en la solución de electrolito. En efecto, existe menos SO_4^{2-} para reaccionar con los iones de material activo (Pb^{2+}) y esto se presenta por sí mismo como un aumento en la oposición del flujo. Por lo tanto, la contribución de este estado de la batería cambiará el ángulo de fase resultante (θ_e), acrecentando adicionalmente de ese modo la variabilidad de esta técnica de medición. Esta variabilidad también aumenta a medida que continúa la descarga de la batería.

b) R_{pasta} , un componente de R_{el} , depende del SoC de la batería. Si la celda de la batería no está completamente cargada, entonces hay una capa de sulfato de plomo sobre la superficie y dentro de los poros de la placa. Por lo tanto, esta capa aumenta la oposición al flujo de iones. Por lo tanto, la contribución de este estado de la batería cambiará el ángulo de fase resultante (θ_e), acrecentando adicionalmente de ese modo la variabilidad de esta técnica de medición. Este componente de R_{el} también es el componente que da lugar a que la tensión de los terminales de la batería baje cuando la batería alcanza un SoC muy bajo. Durante la primera porción principal de la descarga de una batería de plomo - ácido, la tensión de salida es relativamente constante, no obstante, cerca del fin de la descarga la tensión disminuye con rapidez. Debido a que Z_{INT} aumenta con rapidez, esto marca el fin de la descarga. Por lo tanto, la contribución de este estado de la batería también cambiará el ángulo de fase resultante (θ_e) y la variabilidad de esta técnica de medición aumentará a medida que continúa la descarga

c) C_b , un componente del modelo de batería en la figura 2, también se ve afectado por el SoC. Si la celda de la batería no está completamente cargada, entonces hay una capa de sulfato de plomo sobre la superficie y dentro de los poros de la placa. Por lo tanto, esta capa altera la permitividad de la celda, afectando de este modo a la capacidad representativa de la celda. Por lo tanto, la contribución de este estado de la batería cambiará el ángulo de fase resultante (θ_e), acrecentando adicionalmente de ese modo la variabilidad de esta técnica de medición.

¿Cómo afecta la temperatura de la batería a Z_{INT} ?

En general, R_{sep} , un componente de R_{el} , podría ser sensible a la temperatura pero, en general, esta no se encuentra en los intervalos de temperatura de interés, por lo tanto en la mayor parte de las situaciones prácticas este componente tendrá un impacto mínimo sobre el ángulo de fase resultante (θ_e). Los efectos de la contribución de la temperatura sobre C_b son mínimos en comparación con los efectos que se hacen notar en lo sucesivo. Los siguientes componentes se ven afectados por la temperatura:

a) $R_{rejilla}$, $R_{aleación}$, R_{borne} y $R_{pasta_rejilla}$, componentes de R_m , son sensibles a la temperatura. Por lo tanto, la mayor parte de la oposición metálica (R_m) al flujo de energía, es decir, el flujo de electrones, depende de la temperatura de la batería cuando se toma la medición. Por lo tanto, este estado de la batería afecta a la contribución que estos componentes añaden al ángulo de fase resultante (θ_e), acrecentando adicionalmente la variabilidad de esta técnica de medición.

b) $R_{electrolito}$ y R_{pasta} , componentes de R_{el} , son muy sensibles a la temperatura. Siempre que se calienta una reacción química, aumentará la tasa de reacción. Por lo tanto, este estado de la batería afecta a la contribución que estos componentes añaden al ángulo de fase resultante (θ_e), acrecentando adicionalmente la variabilidad de esta técnica de medición.

¿Cómo afectan el diseño, el proceso y / o las tolerancias de fabricación de la batería a Z_{INT} ?

En general, la totalidad de los componentes de la batería se ven afectados por su diseño / proceso y tolerancia de fabricación. No obstante, algunos no son tan significativos como otros.

a) Los componentes de R_m están sujetos a variaciones basándose en diferentes diseños de batería y los materiales que se usan. Lo que es más importante, estos componentes son muy susceptibles a los procesos y tolerancias de fabricación, es decir, diversas técnicas de soldeo / unión. Cada fabricante hace la batería ligeramente diferente, por lo tanto la respuesta de impedancia compleja para la misma química de batería será diferente. El mero hecho de que la totalidad de las baterías sean del mismo lote no quiere decir que sus características de respuesta eléctrica sean las mismas. La fabricación de baterías es un proceso engorroso y muy variable. En particular, cada batería tendrá su propia característica de impedancia, afectando de este modo al ángulo de fase resultante (θ_e) y acrecentando adicionalmente la variabilidad de esta técnica de medición.

b) La pasta, el separador y el electrolito se controlan de forma estricta por medio de reglamentos industriales. R_{pasta} , R_{sep} y $R_{electrolito}$, componentes de R_{el} , y son menos susceptibles al diseño, las tolerancias de fabricación

y / o las variaciones en el proceso. No obstante, la respuesta de impedancia compleja y, por lo tanto, el ángulo de fase resultante (θ_e) se ven afectados por este factor, acrecentando de ese modo la variabilidad de esta técnica de medición.

c) Es evidente que C_b depende mucho del diseño y el proceso de fabricación y, por lo tanto, este estado de la batería afecta a la contribución que este componente añade al ángulo de fase resultante (θ_e), acrecentando adicionalmente la variabilidad de esta técnica de medición.

Cabe hacer notar que, debido a que cada batería es un poco diferente, es decir, tiene una respuesta de frecuencia de excitación eléctrica diferente, los equipos de EIS reales que diseñan diferentes fabricantes también acrecientan la variabilidad de esta técnica de medición. Por lo tanto, incluso una batería procedente del mismo lote y bajo un estricto reglamento industrial, responderá de forma diferente, y se extraerán conclusiones diferentes acerca de la salud de la batería, basándose en el ángulo de fase resultante (θ_e), debido a que el fabricante de EIS usa una frecuencia de excitación eléctrica diferente. Los fabricantes no se han decidido por la misma (la correcta) frecuencia de excitación eléctrica y esto, por sí solo, añade variabilidad a esta técnica de medición.

En resumen, la técnica de medición de frecuencia individual se ve acompañada por una variabilidad de medición significativa y esto merma su precisión. Por lo tanto, todo resultado procedente de esta técnica permanecerá en tela de juicio y su capacidad para eliminar la descarga de prueba costosa, restrictiva y que consume mucho tiempo se ha mostrado insuficiente. En el mejor de los casos, esta técnica puede ser útil en la identificación de un fallo inminente, es decir, una celda conflictiva, pero esto supone demasiado poco y demasiado tarde. En consecuencia, basándose en la variabilidad inherente en esta técnica de medición, si este fuera el único indicador que usara la empresa de servicio público en la determinación de la salud de un paquete de batería, entonces una sustitución 'prematura' y costosa del paquete de batería se basaría, probablemente, solo en la incertidumbre.

La figura 3 muestra el ángulo de fase resultante (θ_e) usando la técnica de EIS de frecuencia de excitación individual. El área sombreada de color verde es representativa de la diferencia de fase con respecto a la que presentaría un condensador ideal a la misma frecuencia (recuérdese a partir de la figura 1 que, para un condensador ideal, V alcanza un máximo o mínimo justo cuando I es cero, y viceversa). La diferencia se basa en las limitaciones de transporte cinético inherentes de la batería, es decir, un flujo más lento de iones, pero esta también está compuesta por la variabilidad y la incertidumbre que era un resultado del cambio en cuanto a la respuesta de impedancia compleja de la batería a partir de los efectos del envejecimiento, el SoC, la temperatura y el diseño, los procesos y / o las tolerancias de fabricación de la batería. Por lo tanto, debería ser evidente que solo parte del área sombreada de color verde representa verdaderamente el SoH de la batería, su edad, y el resto representa características inherentes de la batería incluso para una batería completamente nueva con un SoH excelente.

Se podría conjeturar que cada uno de los suministradores de equipos de EIS podría determinar la respuesta de impedancia compleja de todas y cada una de las baterías que se encuentran disponibles y usar esta medición del comienzo de la vida para dar mejores resultados. Este fabricante de equipos podría mantener una amplia base de datos de tal modo que, cuando se usara su equipo, este daría una mejor indicación de la salud de esa batería. No obstante, esta es, cuando menos, una tarea abrumadora; en primer lugar, los fabricantes de baterías no son tan comunicativos con los datos de las baterías y lo más probable es que los mismos no proporcionasen esta medición inicial, en segundo lugar hay demasiados tipos de baterías disponibles como para realizar un seguimiento de las mismas y, por último, esto solo eliminaría parte de las variabilidades que se han analizado en lo que antecede. Por lo tanto, este intento complicaría de forma significativa y añadiría coste a esta técnica de medición y los beneficios para emprender este enfoque serían obviados por la variabilidad (falta de precisión) restante que seguía encontrándose en la medición.

Significado del verdadero estado de salud (SoH, State of Health)

El SoH tiene muchos significados diferentes y con frecuencia se interpreta de forma errónea. Se supone que la medición del verdadero SoH da al usuario una mejor comprensión de la energía potencial química (julios) que se encuentra disponible para la conversión en energía eléctrica utilizable (Ah) cuando se recurra a la batería. Si la técnica de medición que se usa se ve influenciada por factores tales como el SoC, la temperatura y el diseño, el proceso y / o las tolerancias de fabricación de la batería, al igual que lo es la técnica de excitación de frecuencia individual, entonces no se presentará al usuario la información correcta para tomar una decisión acerca de si sustituir, o no, el paquete de batería. Esta incertidumbre es, cuando menos, costosa y, por lo tanto, esta es la razón por la cual las empresas de servicios públicos se siguen basando hasta la fecha en descargas de prueba periódicas costosas, restrictivas y que consumen mucho tiempo.

Lo que en realidad se desea saber a partir de una técnica de medición de SoH es la verdadera salud electroquímica del paquete de batería. El SoC, la temperatura y el diseño, el proceso y / o las tolerancias de fabricación de la batería, y sus contribuciones a la respuesta de impedancia compleja de la batería, y la respuesta de ángulo de fase resultante, no nos indica si nuestro paquete de batería goza, o no, de buena salud y se necesita una forma de tener en cuenta estos factores. ¡Lo que realmente es necesario conocer con el fin de tomar una decisión bien fundada acerca de la salud de nuestra batería es qué edad tiene la misma, la edad de la batería en términos eléctricos! Es evidente que se desea saber cómo ha envejecido nuestro paquete de batería basándose en el régimen por el cual

se le ha hecho pasar. Por lo tanto, con el fin de que una técnica de medición sea informativa, lo que se necesita es eliminar la variabilidad que se introduce por sus componentes basándose en el SoC, la temperatura y el diseño, los procesos y las tolerancias de fabricación y también es necesario eliminar la variabilidad que es introducida por diferentes equipos de medición de EIS. Tal como se ha analizado previamente, cada fabricante de dispositivos de EIS usa diferentes frecuencias de excitación eléctrica y esto introduce, por sí solo, una variabilidad de medición. Si se pudiera conseguir que la totalidad de los fabricantes usaran las mismas frecuencias de excitación eléctrica, entonces esta variabilidad se podría reducir de forma sustancial, pero esto es muy improbable. Es necesario que la medición resultante nos dé indicaciones acerca de cómo va a afectar la edad de la batería a su capacidad para atender a su función prevista cuando se recurra a la misma, la conversión de julios a Ah. Por lo tanto, es necesario que la técnica de medición elimine de algún modo las variabilidades que se han analizado en lo que antecede.

A partir de la figura 3, el fin último es reducir el área sombreada de color verde, lo que querría decir que se tendría que eliminar parte de la variabilidad que se introduce por factores que no sean el envejecimiento de la batería y la medición resultante sería más indicativa del verdadero SoH de la batería, es decir, su salud electroquímica.

Intento de *Frecuencia de excitación eléctrica doble* (ω_e^1 y ω_e^2)

Como una respuesta natural a los inconvenientes del método de medición de frecuencia individual, se realizó un intento para usar dos frecuencias de excitación eléctrica, ω_e^1 y ω_e^2 , de forma respectiva. El fin en el presente caso era extraer información de salud electroquímica adicional, mediante la eliminación de parte de las variaciones que se introducen por factores no relevantes, mediante la excitación de la batería con dos frecuencias de excitación eléctrica diferentes, cerca en el tiempo. No obstante, este método también se mostró insuficiente. Las siguientes relaciones ilustran este concepto:

(3) Impedancia compleja de batería (Z_{INT}), con ω_e^1 y ω_e^2

$$Z_{INT}^1 = \left(R_m(\omega_e^1) + \frac{\frac{1}{R_{el}(\omega_e^1)}}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_e^1)} + (\omega_e^1 C_b(\omega_e^1))^2} \right) - j \left(\frac{\omega_e^1 C_b(\omega_e^1)}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_e^1)} + (\omega_e^1 C_b(\omega_e^1))^2} \right)$$

$$Z_{INT}^2 = \left(R_m(\omega_e^2) + \frac{\frac{1}{R_{el}(\omega_e^2)}}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_e^2)} + (\omega_e^2 C_b(\omega_e^2))^2} \right) - j \left(\frac{\omega_e^2 C_b(\omega_e^2)}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_e^2)} + (\omega_e^2 C_b(\omega_e^2))^2} \right)$$

En donde:

ω_e^1 = 1ª frecuencia de excitación eléctrica

ω_e^2 = 2ª frecuencia de excitación eléctrica

(4) Relación de fasores de Tensión (V) y de Corriente (I), con ω_e^1 y ω_e^2

$$\frac{V\sqrt{\theta_e^1}}{I} = Z_{INT}^1$$

$$\frac{V\sqrt{\theta_e^2}}{I} = Z_{INT}^2$$

En donde:

θ_e^1 = Diferencia de ángulo de fase entre V e I debido a la 1ª excitación de frecuencia eléctrica

θ_e^2 = Diferencia de ángulo de fase entre V e I debido a la 2ª excitación de frecuencia eléctrica

En la ecuación 4, hay dos respuestas de impedancias internas complejas diferentes, Z_{INT}^1 y Z_{INT}^2 . La batería responde de forma diferente debido a que la misma está siendo excitada por una frecuencia de excitación eléctrica diferente y la respuesta de impedancia interna compleja resultante para cada una es diferente. Parte de los componentes que constituyen la impedancia interna compleja de la batería (Z_{INT}) presentan una oposición diferente para las diversas frecuencias con las que se están excitando los mismos. Los componentes que constituyen R_m (la oposición metálica, electrones) no son muy sensibles a la frecuencia a las frecuencias de interés. No obstante, los componentes que constituyen R_{el} (la oposición electroquímica, iones) son sensibles a todas las frecuencias.

Adicionalmente, la componente capacitiva, en la figura 1, y su contribución a la respuesta de impedancia compleja de la batería también es sensible a la frecuencia. Por lo tanto, debería ser evidente, que las dos expresiones para Z_{INT} en la ecuación 4, Z_{INT}^1 y Z_{INT}^2 , tendrán una respuesta diferente para diferentes frecuencias de excitación, ω_1 y ω_2 , de forma respectiva. Pero ha de recordarse que el problema principal con el método de frecuencia individual era que la respuesta de impedancia compleja, y su ángulo de fase resultante, dependía mucho de la edad, el SoC, la temperatura y diversos diseños, procesos y / o tolerancias de fabricación. Por lo tanto, con el fin de que este enfoque sea eficaz, y para infundir confianza en esta técnica de medición de SoH de batería electrónica, este tendría que eliminar la totalidad de estas dependencias de tal modo que la medición resultante fuera verdaderamente indicativa de la edad de la célula.

Esta técnica de medición toma la diferencia de la respuesta de ángulo de fase resultante, θ_e^1 y θ_e^2 , que se mide en los terminales de la batería, y esto proporciona una perspectiva adicional en lo que respecta a las partes internas de la batería y esto ayuda en la determinación del verdadero SoH de la batería. Se podría pensar que este enfoque de dos frecuencias es muy superior al enfoque de frecuencia individual; no obstante, el objetivo de la presente divulgación es mostrar lo contrario. El mero uso de dos frecuencias de excitación eléctrica que se toman cerca en el tiempo no es suficiente para hacer este método de medición aceptable en la industria. Hay otras variaciones de este concepto que han sido exploradas, por ejemplo, la exploración a través de un amplio intervalo de frecuencias y la medición de varias respuestas resultantes, la totalidad de los tipos de excitación eléctrica. Estos intentos tienen mérito pero los mismos también son limitados y estos también presentan varias variaciones en la respuesta que hacen que estas mediciones sean asimismo poco fiables. La exploración añadida complica de forma significativa los componentes electrónicos requeridos y eleva en gran medida el coste. Se ha de tener en mente que la empresa de servicio público o el usuario final no va a pagar más por un sistema de supervisión de baterías que por la propia batería. Esto no tendría mucho sentido desde un punto de vista comercial; por qué no simplemente sustituir la batería cuando se sospecha de la misma. Por lo tanto, el fin es eliminar la variación sin complicar los componentes electrónicos requeridos y aumentar el coste.

(5) La *diferencia* de impedancia interna ΔZ_{INT} de la batería basándose en (3) es:

$$\Delta Z_{INT}^e = Z_{INT}^{e1} - Z_{INT}^{e2}$$

$$= \left(\frac{\frac{1}{R_{el}(\omega_e^1)}}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_e^1)} + (\omega_e^1 C_b(\omega_e^1))^2} - \frac{\frac{1}{R_{el}(\omega_e^2)}}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_e^2)} + (\omega_e^2 C_b(\omega_e^2))^2} \right) - j \left(\frac{\omega_e^1 C_b(\omega_e^1)}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_e^1)} + (\omega_e^1 C_b(\omega_e^1))^2} - \frac{\omega_e^2 C_b(\omega_e^2)}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_e^2)} + (\omega_e^2 C_b(\omega_e^2))^2} \right)$$

La diferencia de impedancia en la ecuación 5, pese a ser tediosa, representa las ventajas del enfoque de frecuencia eléctrica doble. Lo más importante es que esta respuesta de impedancia compleja no contiene R_m , que cae cuando se toma esta diferencia, y tal como se recordará a partir de la descripción del método de frecuencia individual, este término se encontraba presente en la impedancia compleja (Z_{int}) y la variabilidad añadida al ángulo de fase medido (θ_e). Solo un componente de R_m , $R_{pasta_rejilla}$, fue afectado por la edad, pero la totalidad de los componentes de R_m ; R_{borne} , $R_{aleación}$, $R_{rejilla}$ y $R_{pasta_rejilla}$ fueron afectados, todos ellos, por la temperatura y el diseño, el proceso y / o la tolerancia de fabricación de la batería. Por lo tanto, la eliminación de este término de la expresión de la impedancia compleja fue un paso en la dirección adecuada. Es decir, este método de diferencia de excitación de frecuencia doble eliminó los efectos que tenían dos de los estados de la batería, es decir, la temperatura y la batería, su diseño, su proceso y / o su tolerancia de fabricación, sobre R_m , y, por lo tanto, redujeron esta contribución a la variabilidad de la medición.

Mediante la excitación de la batería cerca en el tiempo y al tomar la diferencia de la respuesta de fase de dos frecuencias de excitación eléctrica distintas, se han eliminado dos de los grandes contribuidores a la variación de la medición. Por lo tanto, se ha reducido la variabilidad en esta técnica de medición, y se aproxima mejor a una medición que es más representativa del verdadero SoH de la batería, su edad. En esencia, debido a que la temperatura no cambió y el diseño de la batería es el mismo entre las dos mediciones, se elimina su contribución a la variabilidad en la medición. La figura 4 muestra que el área sombreada de color verde en la figura 3 en lo que

antecede se ha reducido mediante este enfoque de frecuencia doble. El área sombreada de color rojo representa la variabilidad que se eliminó mediante la eliminación de los efectos de la temperatura y el diseño, el proceso y / o las tolerancias de fabricación de la batería sobre R_{ei} .

5 No obstante, a partir de la ecuación 5 se muestra que Z_{INT} sigue dependiendo de R_{ei} , C_b y ω_e . Tal como se ha descrito en lo que antecede, R_{ei} se ve afectado por la edad de la batería, el SoC, la temperatura y el diseño, los procesos y / o las tolerancias de fabricación de la batería. Por lo tanto, incluso con este enfoque de diferencia de excitación de frecuencia doble, seguirá habiendo una variabilidad significativa en la medición y no toda ella es debida a la edad de la batería. El fin principal del enfoque de frecuencia doble era eliminar la variación en la medición, de tal modo que la misma representara mejor la verdadera salud de la batería, no obstante, al hacer esto, esta técnica de medición en la práctica añadió una variabilidad a los resultados de medición. Debido a que los componentes que constituyen R_{ei} se comportarán de forma diferente para diferentes frecuencias de excitación eléctrica, este comportamiento manifiesta por sí mismo la medición de diferencia. Por lo tanto, se han añadido nuevas incógnitas a la técnica de medición que eran inexistentes en la técnica de excitación eléctrica individual. Por lo tanto, la selección de la segunda frecuencia de excitación por sí sola dará resultados diferentes en la diferencia de ángulo de fase medida, $\Delta\theta_e$.

Es evidente que, incluso a pesar de que el enfoque de frecuencia doble ayudara, y fuera superior al enfoque de frecuencia individual, este sigue teniendo limitaciones en cuanto a su capacidad para medir de forma precisa el SoH de una batería. Las variaciones que son inducidas por diferentes tipos de batería y diferente material, es decir, la pasta, el separador y el electrolito, el envejecimiento, el SoC, la temperatura, se siguen encontrando presentes dentro de la expresión de ΔZ_{INT} en la ecuación 5 y estos son un resultado directo de las variaciones en R_{ei} y su respuesta de frecuencia a dos frecuencias de excitación eléctrica distintas.

Merece la pena hacer notar que se ha dedicado mucho estudio y exploración a la selección de frecuencia eléctrica para este tipo de método de medición. A partir de la ecuación 5, es evidente que el valor tanto de ω_e^1 como de ω_e^2 afectará a la diferencia de fase, $\Delta\theta_e$. Lo que quiere decir que, si dos baterías idénticas se someten a prueba y todos los otros parámetros permanecieran iguales, se obtendrían dos $\Delta\theta_e$ diferentes, si se usaran dos equipos de EIS suministrados de forma diferente. Esto no es visible para el usuario final debido a que los fabricantes de equipos extraen sus propias conclusiones acerca de qué es el SoH real, basándose en la respuesta de diferencia de fase que es observada por su sistema. El fin real era reducir la variabilidad en la medición de SoH, con el fin de obtener la verdadera salud electroquímica de la batería, ahora incluso hemos promovido el nivel de variación: la selección del suministrador de equipos de EIS de dos frecuencias de excitación eléctrica. Por lo tanto, se eliminó parte de la variabilidad de la técnica de excitación individual pero se añadió algo de variabilidad basándose en nuestra técnica de medición potenciada. Por lo tanto, esto tiende a mantener el área sombreada de color verde en la figura 4 más grande de lo que debiera ser. En consecuencia, no es sorprendente que un fabricante de EIS pueda decir que su sistema es superior basándose en la selección de frecuencia pero, tal como han divulgado los inventores de la presente invención, todos los equipos de EIS que usan este método de medición eléctrica están sujetos a las variaciones que son causadas por R_{ei} . No obstante, la variación puede ser menor de una selección de frecuencia a la siguiente, no obstante, esta diferencia es marginal en el mejor de los casos. ¡Lo que ciertamente no es un diferenciador de desempeño 'real' en el mercado!

El método de frecuencia de excitación mecánica (ω_m) y frecuencia de excitación eléctrica individual (ω_e)

Tal como se muestra, los enfoques de frecuencia de excitación eléctrica individual y doble tienen ambos sus ventajas y desventajas. La evolución de las técnicas / tecnologías de EIS ha crecido en complejidad y coste pero el desempeño, es decir, su capacidad para medir de forma precisa el SoH, no ha crecido en proporción. Se divulga en el presente caso que existe un método mucho más preciso para determinar el SoH real de una batería. El principio tras este método es introducir una frecuencia de excitación mecánica ω_m tal como se divulga en la patente de EE. UU. con n.º 7.592.094. Esta técnica anterior muestra que la introducción de una frecuencia de excitación mecánica ω_m en un dispositivo de almacenamiento de energía hace que el dispositivo opere de una forma mucho más eficiente y reducirá sustancialmente al mínimo la degradación de este dispositivo de almacenamiento. La presente divulgación se centra en las ventajas que puede tener adicionalmente la excitación mecánica sobre la capacidad de una persona para determinar de forma precisa el verdadero SoH de la batería, su edad. Esto añade valor al uso de la excitación mecánica en el mercado del almacenamiento de energía, lo que quiere decir que, si la empresa de servicio público se está aprovechando de las mejoras en el desempeño y en el ciclo de vida que ofrece la excitación mecánica, entonces tiene sentido desde un punto de vista comercial aprovecharse de este método novedoso y diligente de determinación de SoH. La combinación tanto de una excitación mecánica para un desempeño y una vida mejorados como de una técnica de medición de SoH mejor y más precisa cambiará la imagen del almacenamiento de energía tal como lo conocemos en la actualidad.

Se mostrará que las variaciones que son causadas por R_{ei} , en la frecuencia de excitación eléctrica individual y doble casi se pueden eliminar mediante la aplicación apropiada de una frecuencia de excitación mecánica (ω_m). Tal como se ha analizado en lo que antecede, la expresión para ΔZ_{INT} en la ecuación 5 se vio afectada por el SoC, la temperatura y diversos diseños, procesos y / o tolerancias de fabricación de la batería, así como la edad del

dispositivo, es decir, el SoH. Cuando se somete a prueba una serie de baterías con el mismo dispositivo de medición de excitación eléctrica, el usuario obtendrá una lectura de $\Delta\theta_e$, es decir, de SoH, diferente para cada batería en la serie. El fin de toda técnica de medición es asegurar que el $\Delta\theta_e$ medido es indicativo del verdadero SoH de la batería, y de nada más.

5 A modo de ejemplo, tómesese una serie de baterías e imagínese que se va a someter a prueba cada una de forma individual. Cada batería en la serie se encontrará a una edad diferente, incluso a pesar de que la serie estaba compuesta por baterías procedentes del mismo lote y que se pusieron en servicio al mismo tiempo. El problema es que cada celda de la batería se carga y se descarga a diferentes tasas a lo largo de la totalidad de su vida y esto se debe principalmente a las diferencias en su impedancia interna (Z_{INT}) y a los desequilibrios entre las celdas en la serie. Estas son las mismas diferencias que hacen que los medios electrónicos de excitación actuales de determinación del verdadero SoH de la batería sean muy poco precisos y poco fiables. Por lo tanto, cada célula se encontrará en un ciclo de vida, que también se conoce como edad, diferente. Con frecuencia, se confunde el ciclo de vida con la vida de calendario pero la diferenciación es crítica.

15 Debido a que ya se determinó que la magnitud de R_{ei} es sensible a los mecanismos de envejecimiento, parte de la respuesta de impedancia compleja de cada célula a una frecuencia de excitación eléctrica, y el correspondiente $\Delta\theta_e$, se debe a la edad. La cuestión es, ¿cuánto de la diferencia de fase medida se puede atribuir a la edad? Después de todo, esto es lo que todo el mundo está buscando, debido a que el verdadero SoH de la batería es, o más correctamente, debería ser, una medida de su salud electroquímica, por ejemplo, su capacidad para convertir la energía potencial química en energía eléctrica y de vuelta una vez más. Por lo tanto, lo que en realidad se desea saber es cómo interactuarán la pasta, el separador y el electrolito, es decir, el proceso de conversión de energía, cuando se recurra a la misma para el servicio. Los efectos procedentes del SoC, la temperatura y el diseño, el proceso y / o la tolerancia de fabricación de la batería, no se deberían de encontrar presentes en la medición. Incluso a pesar de que estos parámetros desempeñan una parte en lo que suministrará la batería, es decir, la capacidad - Ah, para su estado dado, ninguno debería conducir por error a sustituir de forma prematura un paquete de batería basándose en la variabilidad que los mismos añaden a la técnica de medición elegida. ¡Todo lo que realmente se desea en el resultado de medición son los efectos que se deben a la edad de la batería! La magnitud de R_{ei} en respuesta a una frecuencia de excitación eléctrica, o la diferencia en la respuesta a partir de dos frecuencias de excitación eléctrica, por sí sola es descriptiva, pero la misma también es muy engañosa y esta incertidumbre inherente afecta directamente al factor decisivo de una empresa de servicio público, ¡es decir, el coste! Es evidente que, si el SoH de un paquete de batería está en tela de juicio basándose en los resultados de la técnica de medición aplicada, entonces esto impulsará a la empresa de servicio público a la realización de una descarga de prueba costosa y operativamente restrictiva que, tal como se ha explicado en lo que antecede, en la práctica resta valor a la vida útil del paquete de batería. Por lo tanto, el fin de esta técnica de excitación mecánica novedosa, inventiva y diligente es la eliminación de esta incertidumbre inherente en la técnica de medición electrónica, obviando de ese modo la necesidad de llevar a cabo descargas de prueba frecuentes y costosas.

40 R_{ei} está compuesto por tres componentes; R_{pasta} , R_{sep} y $R_{electrolito}$, su respuesta de magnitud individual a una frecuencia de excitación eléctrica se analizará en lo sucesivo:

1. R_{pasta} , R_{sep} , $R_{electrolito}$ y C_b son sensibles al envejecimiento, añadiendo de ese modo variabilidad al $\Delta\theta_e$ resultante
2. R_{pasta} y $R_{electrolito}$ son sensibles a la temperatura, añadiendo de ese modo variabilidad al $\Delta\theta_e$ resultante a. Tal como se ha analizado en lo que antecede, R_{sep} podría ser sensible a la temperatura, pero en general, en la mayor parte de las circunstancias prácticas, este no se encuentra en el intervalo de temperatura de interés.
3. $R_{electrolito}$, R_{pasta} y C_b son sensibles al SoC, añadiendo de ese modo variabilidad al $\Delta\theta_e$ resultante
4. R_{pasta} , R_{sep} , $R_{electrolito}$ y C_b son susceptibles al material y el proceso y / o las tolerancias de fabricación de la batería, añadiendo de ese modo variabilidad al $\Delta\theta_e$ resultante.

50 Por lo tanto, tal como se puede ver, cada una de las respuestas de magnitud de estos componentes a una frecuencia de excitación eléctrica se ve afectada por los estados que se han hecho notar en lo que antecede, acrecentando de ese modo la variabilidad del ángulo de fase medido resultante θ_e . Por lo tanto, los verdaderos efectos del envejecimiento sobre la salud electroquímica de la batería, es decir, el SoH, se ven enmascarados por los efectos de la temperatura, el SoC y el diseño, los procesos y / o las tolerancias de fabricación de la batería. Esta también está sujeta al diseño y a las tolerancias de equipos de EIS así como a la interpretación de este suministrador de equipos de la respuesta medida de excitación eléctrica.

60 Mediante la medición de la impedancia interna con y sin una frecuencia de excitación mecánica (ω_m) y usando solo una frecuencia de excitación eléctrica individual (ω_e), las influencias de la temperatura, el SoC y el diseño, los procesos y / o las tolerancias de fabricación de la batería sobre el ángulo de fase medido θ_e se pueden eliminar y el θ_e medido resultante será indicativo de la verdadera salud electroquímica, es decir, el SoH (la edad), de la batería. Esta técnica de medición mecánica también reduce la susceptibilidad de la respuesta al diseño y la tolerancia de equipos de EIS y reduce de forma sustancial la varianza que se introduce por la interpretación del diseñador de la respuesta medida resultante.

(6) Diferencia de impedancia interna de la batería, con ω_e y ω_m , $\Delta Z_{INT}^{\omega}(\omega_m)$, compárese con la ecuación (5) en la que ambas frecuencias aplicadas son eléctricas.

$$\Delta Z_{INT}^{\omega}(\omega_m) = Z_{INT}^{\omega_e} - Z_{INT}^{\omega_m}$$

$$= \left(\frac{\frac{1}{R_{el}(\omega_e)}}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_e)} + (\omega_e C_b(\omega_e))^2} - \frac{\frac{1}{R_{el}(\omega_m)}}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_m)} + (\omega_e C_b(\omega_m))^2} \right) - j \left(\frac{\omega_e C_b(\omega_e)}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_e)} + (\omega_e C_b(\omega_e))^2} - \frac{\omega_e C_b(\omega_m)}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_m)} + (\omega_e C_b(\omega_m))^2} \right)$$

5

Restricciones sobre la excitación eléctrica

(7)

$$(\omega_e C_b)^2 \gg \frac{1}{R_{el}^2} \quad y \quad (\omega_e C_b(\omega_m))^2 \gg \frac{1}{R_{el}^2(\omega_m)}$$

10 La ecuación 6 se puede manipular y transformar mediante el uso de unas restricciones similares a la que se muestra en la ecuación 7. Se debería tener en mente que existen otras restricciones sobre la selección de frecuencia de excitación eléctrica que han sido aprendidas y aplicadas por los suministradores de equipos de EIS a lo largo de décadas de uso y que estas también se deberían considerar durante la implementación de esta técnica de medición divulgada. La selección de frecuencia de excitación mecánica depende de las restricciones electroquímicas, es decir, las reacciones químicas y la química de las baterías, lo que se analizará más adelante en la presente divulgación. La expresión de Z_{INT} en la ecuación 6 representa la impedancia interna compleja de la batería y revela su dependencia de la frecuencia de excitación tanto eléctrica como mecánica. Las ecuaciones 8 y 9 en lo sucesivo representan la forma polar de la impedancia interna de la batería (Z_{INT}) y se usan para fines ilustrativos, y muestran que la magnitud resultante de Z_{INT} y el desfase resultante θ_e entre V e I es diferente cuando se aplica una excitación mecánica ω_m al tiempo que se toma una medición de frecuencia eléctrica individual. El desfase θ_e (la ecuación 8) es un resultado de la excitación eléctrica y este depende de la excitación mecánica ω_m (la ecuación 9). Las diferencias en el desfase θ_e con y sin excitación mecánica se deben a las contribuciones de R_{el} y C_b en la ecuación 6 en lo que antecede.

15

20

(8)

$$Z_{INT}^{\omega} \angle \theta^e \quad \text{sin excitación mecánica}$$

25

(9)

$$Z_{INT}^{\omega}(\omega_m) \angle \theta^e(\omega_m) \quad \text{sin excitación mecánica}$$

30

35

Esta expresión de diferencia para Z_{INT} , con y sin excitación mecánica, revela una información de salud electroquímica muy pertinente acerca de la batería. A partir de la figura 5, la diferencia con respecto a la respuesta de fase de excitación eléctrica individual, y la respuesta de fase de excitación eléctrica individual con la excitación de frecuencia mecánica (el área sombreada de color rojo), se pueden usar para determinar mejor el verdadero SoH de la batería (el área sombreada de color verde). En esencia, esta diferencia de fase se mide con y sin excitación mecánica, y la diferencia resultante (el área sombreada de color verde) es indicativa de la salud electroquímica de la batería.

40

45

El área sombreada de color verde (por encima del eje horizontal) en la figura 5 no tiene la variabilidad que azota al método de excitación eléctrica individual con la excepción de la que es inducida por la edad del dispositivo. Estas mediciones se toman muy cerca en el tiempo en un entorno en el que la temperatura se mantiene sustancialmente constante, por lo tanto, la temperatura no afecta al cambio en cuanto a la respuesta de magnitud de R_{el} con y sin excitación mecánica, el SoC no afecta al cambio en cuanto a la respuesta de magnitud de R_{el} con y sin excitación mecánica y, por último, el diseño, los procesos y / o las tolerancias de fabricación de la batería no afectan al cambio en cuanto a la respuesta de magnitud de R_{el} con y sin excitación mecánica. Estas variabilidades se representan mediante el área sombreada de color rojo (por debajo del eje horizontal) en la figura 5. Todo lo que afecta a la magnitud de R_{el} en esta técnica de medición es el efecto de la señal de excitación mecánica (ω_m) sobre la oposición al flujo de energía. Por lo tanto, la respuesta de impedancia compleja interna de la batería no solo depende de la

frecuencia de excitación eléctrica (ω_e), la misma también es una función de la frecuencia de excitación mecánica (ω_m).

Mediante la aplicación de energía mecánica a la frecuencia y la amplitud apropiadas, se mitigan las deficiencias de transporte cinético de los iones de reacción. El resultado es una reducción en R_{el} y esto, a su vez, afectará a la respuesta de impedancia compleja y el correspondiente ángulo de fase. Esta reducción en R_{el} se da en la superficie de separación de electrodo - electrolito y esto se debe principalmente a la contribución de R_{pasta} y de $R_{electrolito}$. Esto se logra mediante la interacción de la onda mecánica y la alteración subsiguiente de limitar los tamaños de poro que se forman dentro de la capa aislante ($PbSO_4$) que se halla por la totalidad del área de reacción de los electrodos durante la descarga. La forma de onda mecánica se encuentra en una frecuencia que asegura que las dimensiones de poro se mantienen lo bastante grandes como para permitir / asegurar el paso de los iones de producto de reacción más grandes y menos energéticos (HSO_4^- y SO_4^{2-}) de tal modo que sus niveles de concentración y los flujos iónicos correspondientes sean, en general, más altos y que estos sean más capaces de cambiar con rapidez, a unas distancias que se encuentran más cerca de la superficie del electrodo, en respuesta a cambios en el flujo de iones de Pb^{2+} (que se basan en cambios de potencial de los electrodos). Si la energía mecánica no reduce R_{el} , entonces la salud electroquímica de la celda está en tela de juicio. A medida que la batería envejece, los efectos de la energía mecánica sobre la magnitud de R_{el} disminuirán lentamente con el tiempo, y darán como resultado un menor impacto sobre la respuesta de impedancia compleja de la batería y, por lo tanto, un menor cambio en cuanto al ángulo de fase resultante.

También se debería observar que la varianza que se introduce por el propio equipo de EIS se ha eliminado de la respuesta de impedancia compleja resultante y, por lo tanto, no contribuye a la variabilidad en esta técnica de medición, siempre que la selección de frecuencia de excitación eléctrica sea suficiente de tal modo que se cumplan las restricciones que se ilustran en la ecuación 7.

La única cosa que influirá sobre el cambio en cuanto a la respuesta de magnitud de R_{el} es la señal de excitación mecánica previamente determinada. En esta técnica de medición, la única variabilidad que se introduce será debida a los efectos del envejecimiento sobre R_{el} y C_b . Este es el fin de toda técnica de medición de EIS.

Medición del verdadero estado de salud usando la técnica de excitación de frecuencia eléctrica individual (ω_e) y mecánica (ω_m)

Debido a que la variabilidad en la técnica de frecuencia eléctrica individual se eliminó mediante la aplicación de una frecuencia de excitación mecánica, ahora es posible una medición simple y sencilla del verdadero SoH de la batería. No obstante, se debería entender que, basándose en la presente divulgación, se pueden emplear muchos algoritmos y modelos de predicción diferentes. La premisa subyacente que hace que estos otros algoritmos de modelado y métodos de predicción sean implantables es que la aplicación de una energía de excitación mecánica ha proporcionado información adicional acerca de la verdadera salud electroquímica del dispositivo electroquímico de almacenamiento de energía y / o de conversión de energía. Esta medida es indicativa de la verdadera salud electroquímica de la batería y la misma dará, al usuario de la batería, una información fiable e incuestionable acerca de la salud de la batería, su edad. El único cambio en cuanto al ángulo de fase $\Delta\theta_e$ devuelto mientras que la batería se encuentra bajo la influencia de la energía de excitación mecánica apropiada se deberá a los componentes de la batería que son susceptibles al fenómeno de envejecimiento. A medida que la batería envejece, estos componentes de la batería serán cada vez menos susceptibles a los efectos de la energía mecánica aplicada y el cambio de fase eléctrica basándose en esta excitación mecánica se hará cada vez menos prominente, es decir, $\Delta\theta_e(\omega_e) - \Delta\theta_e(\omega_m) \rightarrow 0$. En esencia, el área sombreada de color verde (por encima del eje horizontal) en la figura 5 se hará más y más grande a medida que la batería experimenta el fenómeno de envejecimiento, con $\Delta\theta_e(\omega_m) \rightarrow \Delta\theta_e(\omega_e)$. La magnitud de este cambio de ángulo de fase $\Delta\theta_e(\omega_m)$, cuando se aplica una excitación mecánica (ω_m), solo depende de las contribuciones de los componentes de la batería, R_{pasta} , R_{sep} , $R_{electrolito}$ y C_b . A medida que estos componentes envejecen, la energía mecánica (ω_m) dejará de tener un efecto tan acusado sobre sus contribuciones a este cambio de fase eléctrica $\Delta\theta_e(\omega_m)$, y esto será una indicación de que la salud electroquímica de la batería está disminuyendo. Una medición del $\Delta\theta_e(\omega_m)$, al tiempo que se aplica una excitación mecánica (ω_m), será la base con la que se compararán todas las mediciones futuras. Si, en algún momento futuro en la vida de la batería, el $\Delta\theta_e(\omega_m)$ medido, al tiempo que se aplica una excitación mecánica (ω_m), es menor que el de la medición previa, entonces esta diferencia se debe solo al envejecimiento de la batería. Con el tiempo, cuando la batería ha envejecido mucho, o se encuentra cerca del fin de su vida, la energía de excitación mecánica no cambiará el ángulo de fase eléctrica θ_e , es decir, la diferencia entre estas dos diferencias de fase $\Delta\theta_e(\omega_e) - \Delta\theta_e(\omega_m) \rightarrow 0$, y se debería sustituir el paquete, y / o la celda, de batería.

Debido a que el efecto de envejecimiento de los componentes de la batería puestos en tela de juicio reducirá de forma gradual sus respectivas contribuciones a la respuesta de impedancia compleja interna de la batería, y cambiará de forma correspondiente el ángulo de fase medido θ_e , se pueden tomar mediciones en unos instantes previamente determinados, representar mediante una gráfica la progresión en el cambio de ángulo de fase y predecir en la práctica cuándo la batería, y / o la celda, alcanzará el fin de su vida útil. *De hecho, si se conoce el SoH real del dispositivo sometido a prueba, se puede aplicar un factor de SoH a un SoC conocido y ser capaz de determinar la capacidad disponible de ese dispositivo de almacenamiento de energía y / o la eficiencia de conversión*

de un dispositivo de conversión de energía. También se debería entender que la variabilidad que se introduce por la mayor parte de los componentes de la batería en la técnica de frecuencia eléctrica individual también puede seguir dando una información útil acerca de la salud global de la batería.

5 Se pueden incorporar varias variaciones diferentes y útiles de este modelo de predicción y, entonces, esto ayudará al usuario de la batería en la toma de decisiones acerca de la salud de su paquete de batería y cuándo es necesaria una sustitución inminente. Se toman varias mediciones del ángulo de fase $\theta_e(\omega_m)$, al tiempo que se aplica una excitación mecánica (ω_m), y se determina una proyección de la vida restante de la batería. En una realización no limitante de la presente divulgación, las contribuciones relacionadas con la edad se proyectan usando un método de aproximación de línea recta y se determina una predicción acerca de la vida restante de la batería. Con el uso de diversos algoritmos de predicción y técnicas de predicción, este método y dispositivo también se puede usar para predecir de forma precisa la capacidad de energía residual del dispositivo disponible para su uso así como el tiempo de vida restante del dispositivo. A pesar de que en la presente divulgación solo se describe el método de determinación de SoH, se debería entender que la premisa subyacente de la técnica de medición y de predicción que se divulga en el presente caso se basa en la disponibilidad de información de salud electroquímica adicional que se hace posible con el uso de una energía de excitación mecánica con las técnicas de medición solo por excitación eléctrica actuales y futuras, ya sea esta de frecuencia individual, doble, de exploración, etc.

20 Como un ejemplo no limitante, la figura 6 es el método de aproximación de línea recta para una batería típica. Permítase que indiquemos, a modo de ejemplo ilustrativo y no limitante que, cuando una batería dada es nueva, una batería se somete a prueba, y como una referencia inicial, se establece que $\Delta\theta \equiv \Delta\theta_e(\omega_e) - \Delta\theta_e(\omega_m) = 80^\circ$. Con el paso del tiempo, a medida que la batería envejece, estos 80° disminuirán, es decir, $\Delta\theta_e - \Delta\theta_e(\omega_m)$ mostrará una tendencia hacia abajo, hacia cero. Debido a que $\Delta\theta \equiv \Delta\theta_e(\omega_e) - \Delta\theta_e(\omega_m) \rightarrow 0^\circ$, esto quiere decir que la batería se está aproximando al fin de su vida. A pesar de que el estado de salud real puede no ser perfectamente lineal tal como se ilustra en la figura 6, es decir, a pesar de que una lectura de $\Delta\theta_e(\omega_e) - \Delta\theta_e(\omega_m) = 40^\circ$, que se encuentra a medio camino entre el fin de su vida de 0° y la referencia inicial de 80° , puede no querer decir que la batería se encuentre a exactamente un 50 % de su vida útil (es decir, a pesar de que la línea recta de pendiente negativa en la figura 6 puede no ser exactamente una línea), se puede usar la escala lineal en la figura 6 como una buena aproximación de primer orden de la vida restante de la batería. La figura 6 es análoga, entonces, al indicador en un automóvil que muestra aproximadamente la proporción de gasolina que queda en el depósito. No obstante, $\Delta\theta = \Delta\theta_e(\omega_e) - \Delta\theta_e(\omega_m) \rightarrow 0^\circ$ es, en todos los casos, la medición que indica el fin real de la vida de la batería, por lo que la magnitud de $\Delta\theta_e(\omega_e) - \Delta\theta_e(\omega_m)$ en relación con una diferencia de fase de tiempo de referencia inicial (tal como el ejemplo de 80° en lo que antecede) se puede tomar como un indicador lineal aproximado del SoH de la batería.

35

REIVINDICACIONES

1. Un método para someter a prueba el estado de salud de un dispositivo electroquímico de energía, que comprende:
- 5 aplicar unas excitaciones eléctricas al dispositivo de energía a una frecuencia de excitación eléctrica previamente determinada ω_e ;
 medir una diferencia de fase inducida de forma eléctrica $\Delta\theta_e(\omega_e)$ entre la tensión (V) y la corriente (I) dentro del dispositivo de energía a partir de la aplicación de dichas excitaciones eléctricas;
- 10 caracterizado por
- aplicar unas excitaciones mecánicas al dispositivo de energía a una frecuencia de excitación mecánica previamente determinada ω_m
 15 medir una diferencia de fase inducida de forma mecánica $\Delta\theta_e(\omega_m)$ entre la tensión (V) y la corriente (I) dentro del dispositivo de energía a partir de la aplicación de dichas excitaciones mecánicas; y
 deducir el estado de salud de dicho dispositivo de energía mediante la comparación de dicha diferencia de fase inducida de forma eléctrica $\Delta\theta_e(\omega_e)$ con dicha diferencia de fase inducida de forma mecánica $\Delta\theta_e(\omega_m)$.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente:
- tomar una diferencia $\Delta\theta = \Delta\theta_e(\omega_e) - \Delta\theta_e(\omega_m)$ entre dicha diferencia de fase inducida de forma eléctrica $\Delta\theta_e$ y dicha diferencia de fase inducida de forma mecánica $\Delta\theta_e(\omega_m)$; y
 25 usar dicha diferencia como una base para deducir dicho SoH.
3. El método de la reivindicación 2, que comprende adicionalmente:
- deducir el estado de salud de dicho dispositivo de energía mediante la determinación de una magnitud de $\Delta\theta = \Delta\theta_e(\omega_e) - \Delta\theta_e(\omega_m)$ en relación con 0° , en el que un mejor estado de salud se deduce a partir de que dichas magnitudes sean más grandes y un peor estado de salud se deduce a partir de que dichas magnitudes sean más pequeñas.
- 30 4. El método de la reivindicación 2, que comprende adicionalmente:
- deducir que dicho dispositivo de energía se está aproximando al fin de su vida mediante la determinación de que $\Delta\theta = \Delta\theta_e(\omega_e) - \Delta\theta_e(\omega_m) \rightarrow 0^\circ$.
- 35 5. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente:
- 40 en un tiempo de referencia inicial, determinar unas diferencias de fase de tiempo de referencia inicial $\Delta\theta_e(\omega_e)$ y $\Delta\theta_e(\omega_m)$ entre la corriente y la tensión de dicho dispositivo de energía;
 en un tiempo posterior, determinar unas diferencias de fase de tiempo posterior $\Delta\theta_e(\omega_e)$ y $\Delta\theta_e(\omega_m)$ entre la corriente y la tensión de dicho dispositivo de energía; y
 deducir dicho estado de salud mediante la comparación de dicha diferencia de fase de tiempo posterior con dicha
 45 diferencia de fase de tiempo de referencia inicial.
6. El método de la reivindicación 5, que comprende adicionalmente:
- deducir dicho estado de salud mediante la determinación de cuánto ha disminuido dicha diferencia de fase de tiempo posterior con respecto a dicha diferencia de fase de tiempo de referencia inicial.
- 50 7. El método de la reivindicación 6, que comprende adicionalmente deducir una magnitud de disminución en dicho estado de salud sustancialmente en proporción a dicha disminución.
- 55 8. El método de la reivindicación 1, en el que:
- una diferencia entre mediciones de la impedancia interna Z_{INT} del dispositivo de energía cuando se aplica dicha frecuencia de excitación eléctrica ω_e frente a cuando se aplica dicha frecuencia de excitación mecánica ω_m , se determina de acuerdo con:
- 60

$$Z_{INT}^e(\omega_e) - Z_{INT}^e(\omega_m) = \left[\frac{\frac{1}{R_{el}(\omega_e)}}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_e)} + (\omega_e C_b(\omega_e))^2} - \frac{\frac{1}{R_{el}(\omega_m)}}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_m)} + (\omega_e C_b(\omega_m))^2} \right] - j \left[\frac{\omega_e C_b(\omega_e)}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_e)} + (\omega_e C_b(\omega_e))^2} - \frac{\omega_e C_b(\omega_m)}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_m)} + (\omega_e C_b(\omega_m))^2} \right],$$

en donde R_{el} designa una resistencia electroquímica de dicho dispositivo de energía y C_b designa una capacidad de almacenamiento de dicho dispositivo de energía; que comprende adicionalmente:

deducir dicha diferencia de fase inducida de forma eléctrica $\Delta\theta_e(\omega_e)$ entre dicha tensión V y dicha corriente I de acuerdo con $Z_{INT}^e(\omega_e) = \frac{V\sqrt{\theta_e(\omega_e)}}{I}$; y deducir dicha diferencia de fase inducida de forma mecánica $\Delta\theta_e(\omega_m)$ entre dicha tensión V y dicha corriente I de acuerdo con $Z_{INT}^e(\omega_m) = \frac{V\sqrt{\theta_e(\omega_m)}}{I}$.

9. Un aparato para someter a prueba el estado de salud de un dispositivo electroquímico de energía, que comprende:

una fuente de excitación eléctrica para aplicar unas excitaciones eléctricas al dispositivo de energía a una frecuencia de excitación eléctrica previamente determinada ω_e ;
un dispositivo de medición para medir una diferencia de fase inducida de forma eléctrica $\Delta\theta_e(\omega_e)$ entre la tensión (V) y la corriente (I) dentro del dispositivo de energía a partir de la aplicación de dichas excitaciones eléctricas; y

caracterizado por

una fuente de excitación mecánica para aplicar unas excitaciones mecánicas al dispositivo de energía a una frecuencia de excitación mecánica previamente determinada ω_m ; dicho dispositivo de medición para medir adicionalmente una diferencia de fase inducida de forma mecánica $\Delta\theta_e(\omega_m)$ entre la tensión (V) y la corriente (I) dentro del dispositivo de energía a partir de la aplicación de dichas excitaciones mecánicas;
en el que el estado de salud de dicho dispositivo de energía se deduce mediante la comparación de dicha diferencia de fase inducida de forma eléctrica $\Delta\theta_e(\omega_e)$ con dicha diferencia de fase inducida de forma mecánica $\Delta\theta_e(\omega_m)$.

10. El aparato de la reivindicación 9, en el que:

el estado de salud de dicho dispositivo de energía se deduce al tomar una diferencia $\Delta\theta = \Delta\theta_e(\omega_e) - \Delta\theta_e(\omega_m)$ entre dicha diferencia de fase inducida de forma eléctrica $\Delta\theta_e$ y dicha diferencia de fase inducida de forma mecánica $\Delta\theta_e(\omega_m)$.

11. El aparato de la reivindicación 10, en el que:

el estado de salud de dicho dispositivo de energía se deduce mediante la determinación de una magnitud de $\Delta\theta = \Delta\theta_e(\omega_e) - \Delta\theta_e(\omega_m)$ en relación con 0° , y en el que un mejor estado de salud se deduce a partir de que dichas magnitudes sean más grandes y un peor estado de salud se deduce a partir de que dichas magnitudes sean más pequeñas.

12. El aparato de la reivindicación 10, en el que:

dicho dispositivo de energía se está aproximando al fin de su vida se deduce mediante la determinación de que $\Delta\theta = \Delta\theta_e(\omega_e) - \Delta\theta_e(\omega_m) \rightarrow 0^\circ$.

13. El aparato de la reivindicación 9, en el que:

las diferencias de fase de tiempo de referencia inicial $\Delta\theta_e(\omega_e)$ y $\Delta\theta_e(\omega_m)$ entre la corriente y la tensión de dicho dispositivo de energía se determinan en un tiempo de referencia inicial;
las diferencias de fase de tiempo posterior $\Delta\theta_e(\omega_e)$ y $\Delta\theta_e(\omega_m)$ entre la corriente y la tensión de dicho dispositivo de energía se determinan en un tiempo posterior;
dicha diferencia de fase de tiempo de referencia inicial se compara con dicha diferencia de fase de tiempo posterior para deducir dicho estado de salud.

14. El aparato de la reivindicación 13, en el que:

5 dicho estado de salud se deduce mediante la determinación de cuánto ha disminuido dicha diferencia de fase de tiempo posterior con respecto a dicha diferencia de fase de tiempo de referencia inicial.

15. El aparato de la reivindicación 14, en el que una magnitud de disminución en dicho estado de salud se deduce sustancialmente en proporción a dicha disminución.

10 16. El aparato de la reivindicación 9, en el que:

una diferencia entre mediciones por dicho dispositivo de medición de la impedancia interna Z_{INT} del dispositivo de energía cuando se aplica dicha frecuencia de excitación eléctrica ω_e frente a cuando se aplica dicha frecuencia de excitación mecánica ω_m , se determina de acuerdo con:

15

$$Z_{INT}^e(\omega_e) - Z_{INT}^e(\omega_m) = \left[\frac{\frac{1}{R_{el}(\omega_e)}}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_e)} + (\omega_e C_b(\omega_e))^2} - \frac{\frac{1}{R_{el}(\omega_m)}}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_m)} + (\omega_e C_b(\omega_m))^2} \right] - j \left[\frac{\omega_e C_b(\omega_e)}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_e)} + (\omega_e C_b(\omega_e))^2} - \frac{\omega_e C_b(\omega_m)}{\frac{1}{R_{el}^2(\omega_m)} + (\omega_e C_b(\omega_m))^2} \right],$$

en donde R_{el} designa una resistencia electroquímica de dicho dispositivo de energía y C_b designa una capacidad de almacenamiento de dicho dispositivo de energía;

20 dicha diferencia de fase inducida de forma eléctrica $\Delta\theta_e(\omega_e)$ entre dicha tensión V y dicha corriente I se deduce

de acuerdo con $Z_{INT}^e(\omega_e) = \frac{V\sqrt{\theta_e(\omega_e)}}{I}$; y

dicha diferencia de fase inducida de forma mecánica $\Delta\theta_e(\omega_m)$ entre dicha tensión V y dicha corriente I se deduce de acuerdo con $Z_{INT}^e(\omega_m) = \frac{V\sqrt{\theta_e(\omega_m)}}{I}$.

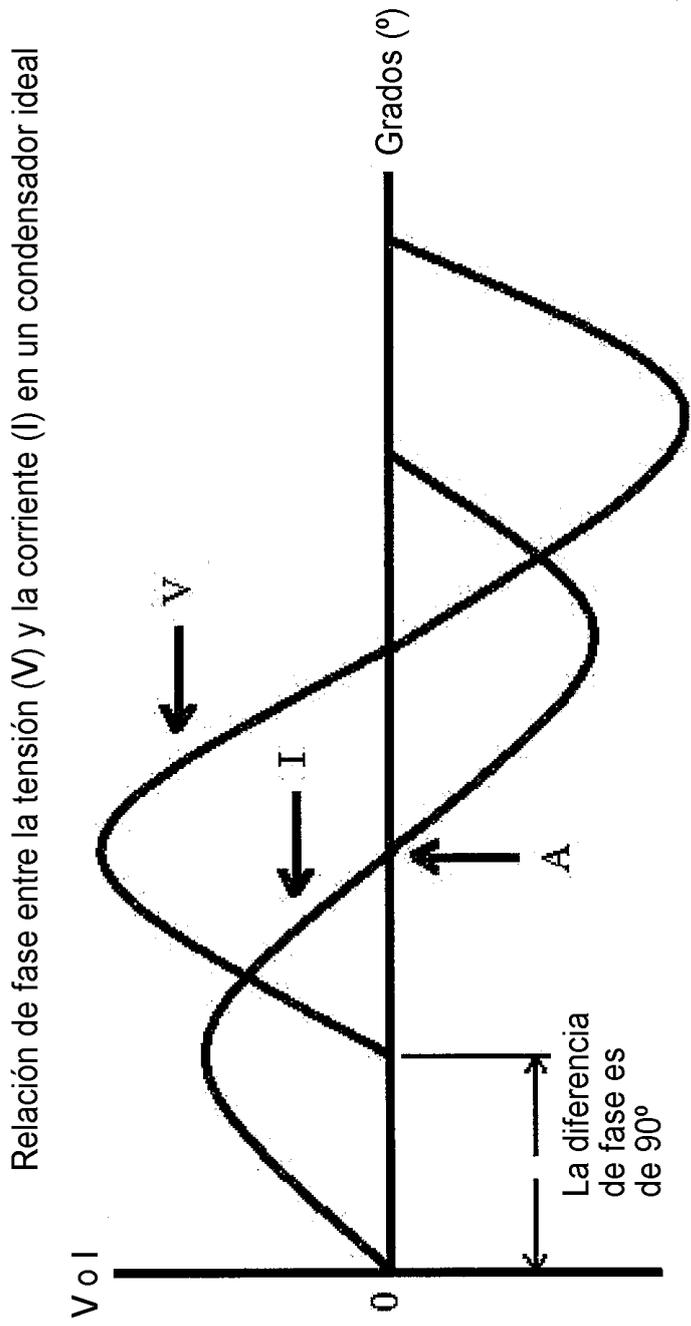


Figura 1

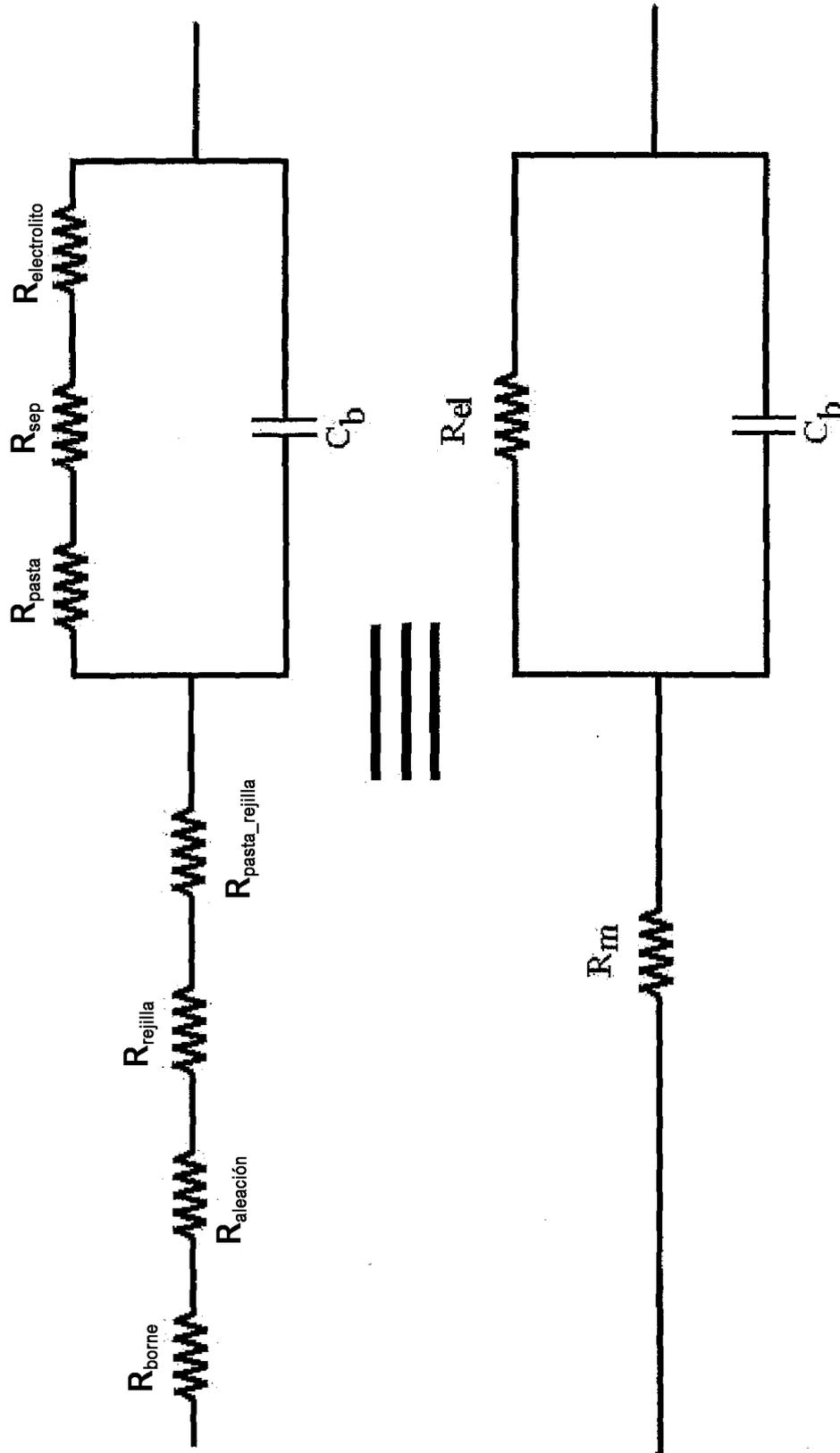


Figura 2

Relación de fase entre la tensión (V) y la corriente (I), técnica de frecuencia individual

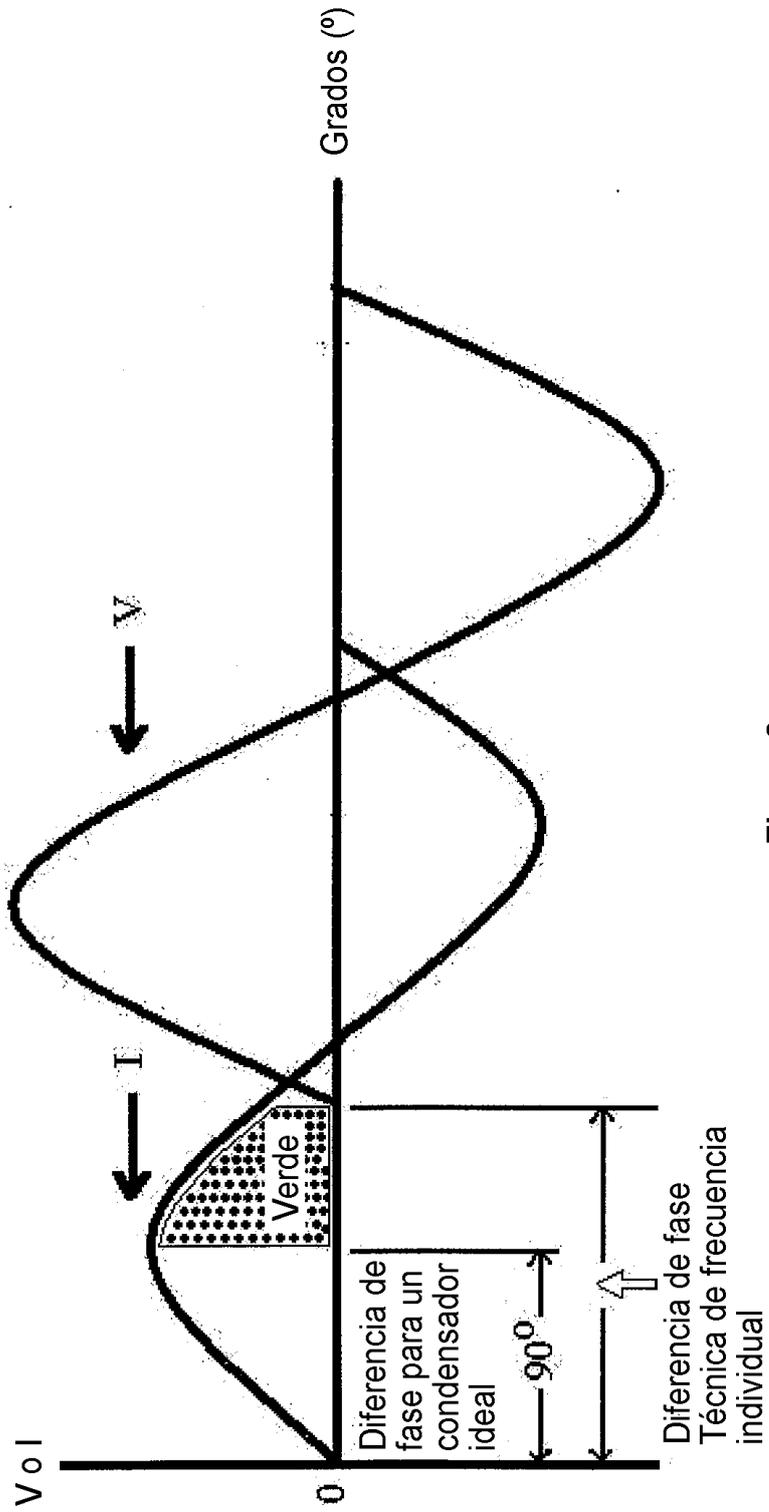


Figura 3

Relación de fase entre la tensión (V) y la corriente (I), técnica de frecuencia doble

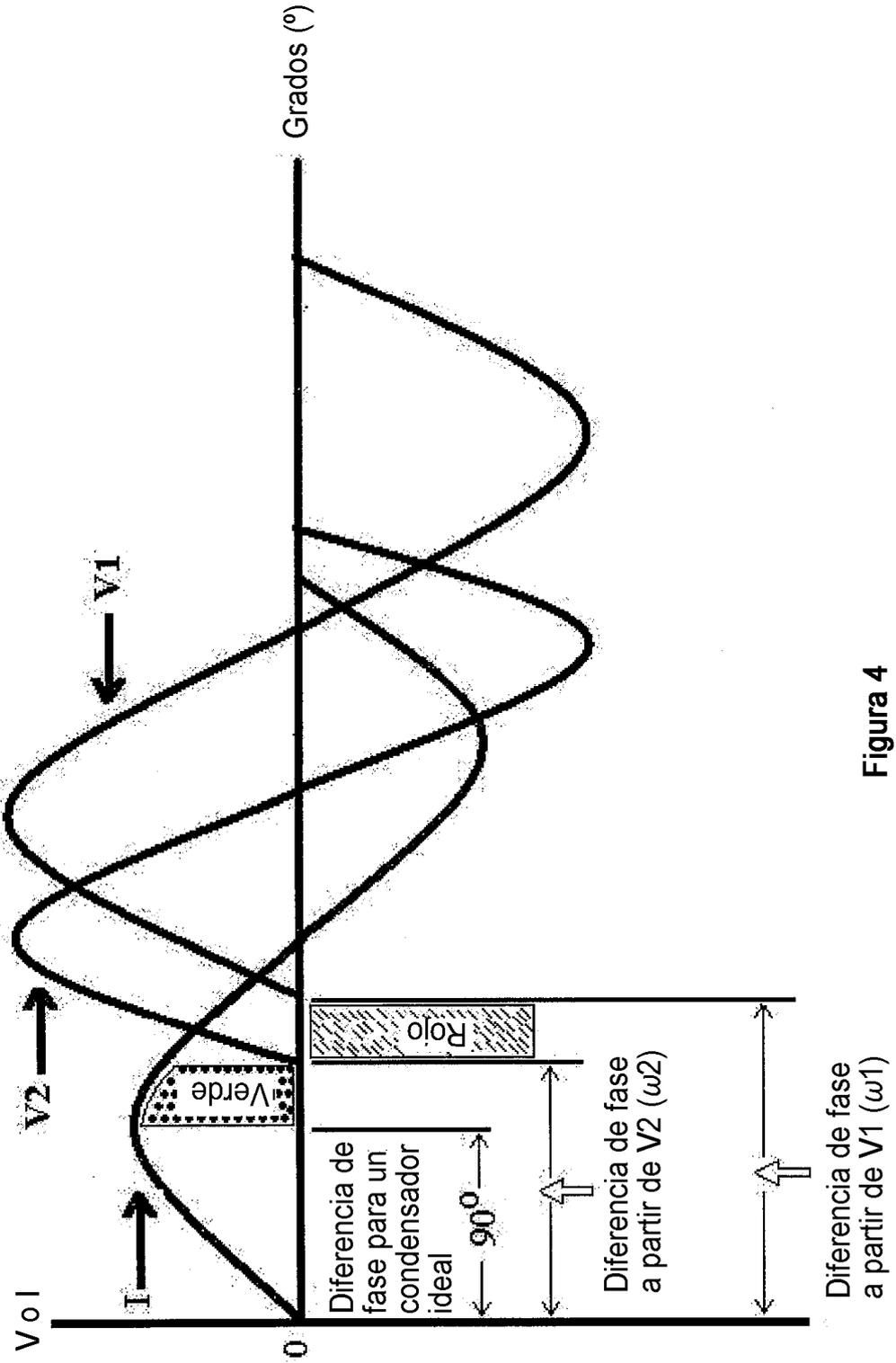


Figura 4

Relación de fase entre la tensión (V) y la corriente (I), técnica de ultrasonidos

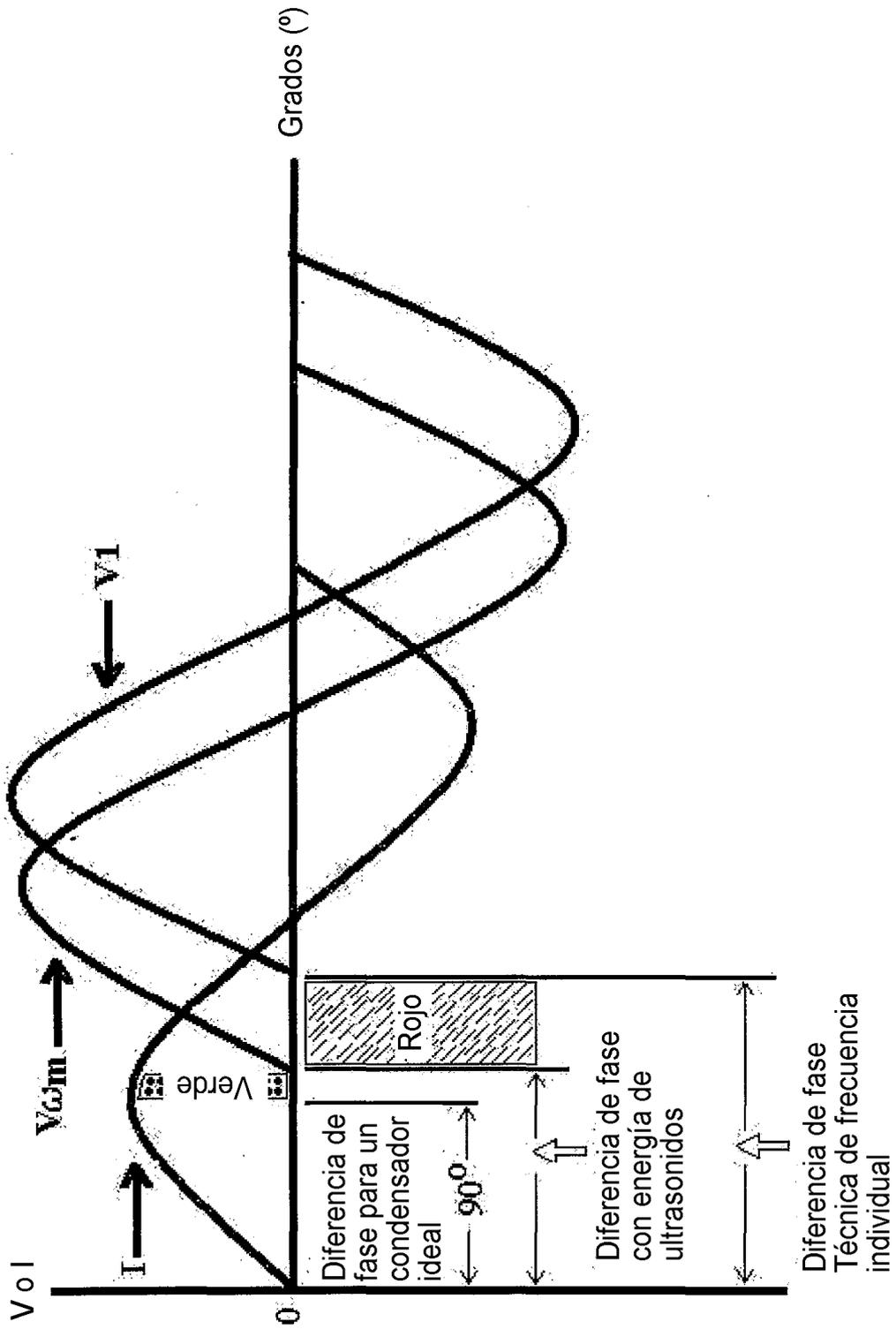


Figura 5

$\Delta\theta$ Medición del verdadero estado de salud (SoH) usando método de excitación de frecuencia eléctrica individual y mecánica - - Método de línea recta

$$\Delta\theta \equiv \Delta\theta_e(\omega_e) - \Delta\theta_m(\omega_m) = \text{Medida del SoH de la batería}$$

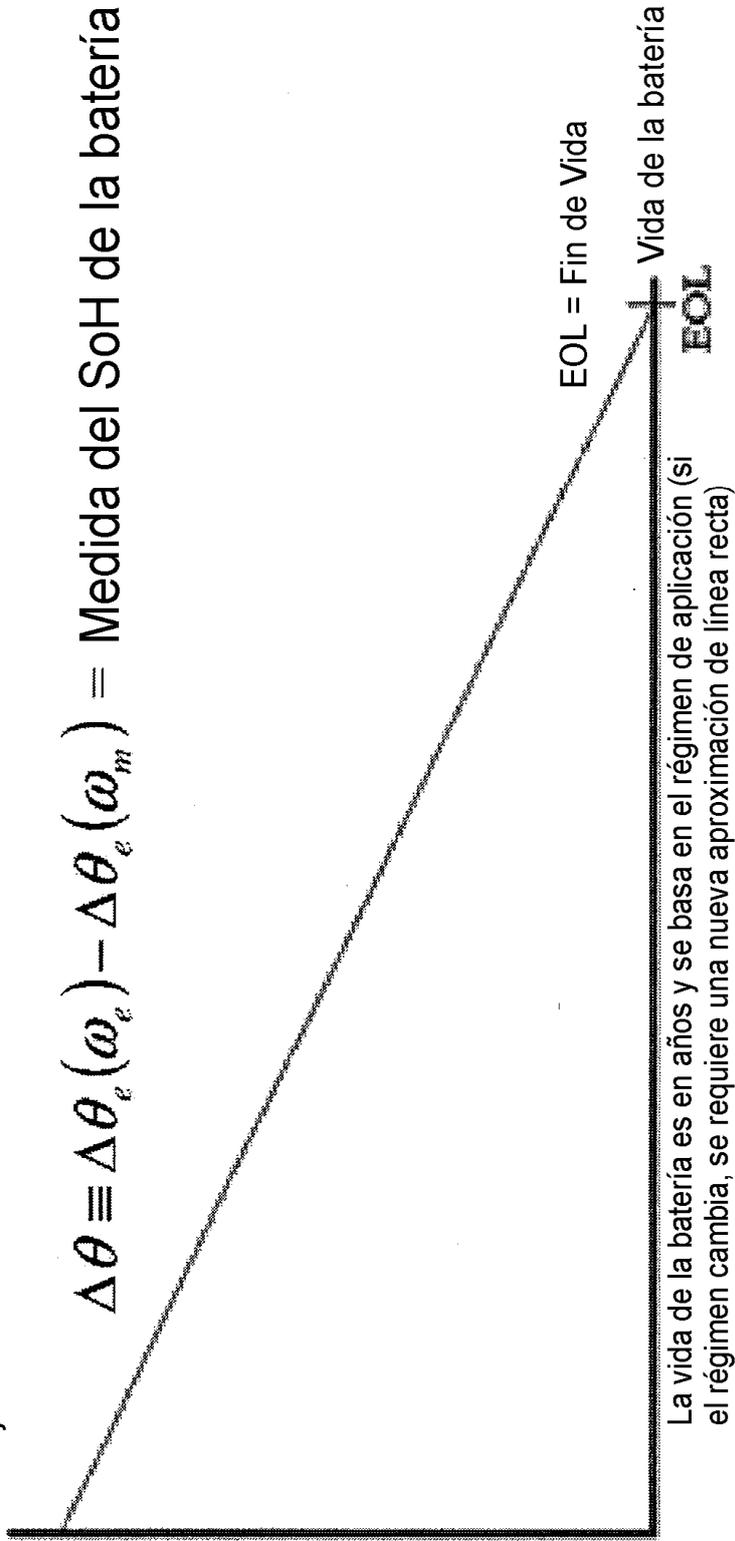


Figura 6