

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 123**

51 Int. Cl.:

G01R 31/36 (2009.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2013 PCT/EP2013/059628**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.11.2013 WO13167678**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2013 E 13723729 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 2834656**

54 Título: **Procedimiento para determinar una pérdida total de capacidad de un elemento secundario**

30 Prioridad:

11.05.2012 DE 102012207860

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

28.04.2020

73 Titular/es:

**SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Werner-von-Siemens-Straße 1
80333 München, DE**

72 Inventor/es:

**MOST, DIETER;
WEYDANZ, WOLFGANG y
WOLFSCHMIDT, HOLGER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 757 123 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para determinar una pérdida total de capacidad de un elemento secundario

La invención se refiere a un procedimiento para determinar una pérdida total de capacidad de un elemento secundario que reproduce procesos de envejecimiento del elemento secundario.

5 Debido a la creciente participación de las energías renovables en la infraestructura de la generación de corriente se producen fluctuaciones en la cantidad de la corriente generada en la red eléctrica. Estas fluctuaciones deben compensarse durante la generación de corriente para garantizar la estabilidad de sistema en la red eléctrica.

10 Las fluctuaciones de la corriente en la red eléctrica no pueden planearse y son en parte muy intensas. Por tanto son necesarios acumuladores de energía que pueden tomar de la red eléctrica una sobreintensidad de corriente o en el caso de escasez de corriente pueden alimentar corriente a la red eléctrica.

15 Las células secundarias, en particular baterías recargables o acumuladores representan una posibilidad conocida de acumular y emitir corriente. Ofrecen la posibilidad de acumular energía eléctrica como energía química y emitirla de nuevo en caso de demanda. Las células secundarias ofrecen además la ventaja de que la capacidad puede adaptarse según la demanda mediante la utilización de los denominados paquetes. Un paquete representa a este respecto una unión de al menos dos células secundarias.

20 Las células secundarias sin embargo están sometidas a procesos de envejecimiento que llevan a una pérdida de capacidad. Estos procesos de envejecimiento afectan a la carga y a la descarga del elemento secundario. La pérdida de capacidad depende en particular de la temperatura, el tiempo, la densidad de la corriente, la profundidad de la descarga y del estado de carga en el que se hace funcionar o se almacena un elemento secundario. Die determinación de la pérdida de capacidad se realiza o directamente mediante medición, lo que durante el funcionamiento generalmente no es posible, o mediante simulación mediante modelos matemáticos. En estos modelos se establece una relación sencilla de rendimiento de carga y pérdida de capacidad. Esta relación puede describirse con la fórmula 1.

$$Q_{\text{pérdida}} = B \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot (I * t)^z$$

Fórmula 1

25 En la fórmula 1, que se conoce por el documento "Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells" (John Wang et al., Journal of Power Sources 196 (2011) 3942-3948), página 3945, R describe la constante de gas universal, T la temperatura, I la corriente y t el tiempo. Estos parámetros son fijos. B representa un factor previo, E_a la energía de activación y z un exponente. Estos parámetros son adaptables. Deben adaptarse a las condiciones marginales de cada elemento secundario especial al averiguarse dependencias, por ejemplo, de la temperatura, del tiempo, de la densidad de la corriente, de la profundidad de la descarga o del estado de carga actual.

30 Si las condiciones marginales varían durante el funcionamiento del elemento secundario se determinan las pérdidas parciales de capacidad. Las pérdidas parciales de capacidad se añaden entonces para determinar la pérdida total de capacidad. La relación de las pérdidas parciales de capacidad se establece de modo que el rendimiento de carga al final de una pérdida parcial de capacidad corresponde al rendimiento de carga al comienzo de la siguiente pérdida parcial de capacidad.

La figura 1 aclara este proceso. Allí se traza la pérdida de capacidad frente al rendimiento de carga. Pueden verse además dos funciones que describen dos diferentes condiciones marginales A y B. Para ambas condiciones marginales la pérdida de capacidad aumenta con rendimiento creciente. Si las condiciones marginales varían se lleva a cabo el cambio de la primera función a la segunda función de la siguiente manera.

40 En una primera etapa el elemento secundario se ve perjudicado desde un primer rendimiento de carga a hasta un segundo rendimiento de carga b bajo la condición marginal A. En un primer valor final 5 las condiciones marginales varían de A hacia B. A este respecto, para la continuación del funcionamiento bajo la condición marginal B para el mismo rendimiento de carga se determina el punto de intersección con la función para la condición marginal B. Esta sirve ahora como segundo valor inicial 6 para el funcionamiento del elemento secundario bajo la condición marginal B.

45 Después de un funcionamiento desde el segundo rendimiento de carga b hasta el tercer rendimiento de carga c hasta el segundo valor final 7 las condiciones marginales de B hacia A varían. La determinación del tercer valor inicial 8 se realiza de manera análoga en un rendimiento de carga constante. Una primera pérdida parcial de capacidad 9 y una segunda pérdida parcial de capacidad 10 para los rangos de rendimiento de carga a a b y b a c

se leen y se añaden en el eje y.

5 En este método es desventajoso que los procesos de envejecimiento y la pérdida total de capacidad que resulta de estos se determinan sin incluir de manera suficiente un daño previo del elemento secundario. Además, no se tienen en cuenta daños, en particular mediante sucesos como grandes variaciones de un estado de carga. Por ello resulta una pérdida total de capacidad demasiado baja que no reproduce la realidad de manera suficiente.

Por los documentos EP 1 450 173 A2 y DE 195 40 827 A1 se conocen procedimientos para determinar el envejecimiento o el estado de envejecimiento de una batería. El documento EP 1 387 177 A2 muestra un procedimiento para determinar el desgaste de un acumulador de energía electroquímico.

10 Por tanto, el objetivo de la presente invención es indicar un procedimiento para determinar una pérdida total de capacidad de un elemento secundario que reproduzca de una manera más cercana a la realidad el daño previo en el caso de condiciones marginales cambiantes durante el funcionamiento.

El objetivo se resuelve mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes se refieren a perfeccionamientos ventajosos de la invención.

15 En el procedimiento de acuerdo con la invención la pérdida total de capacidad de un elemento secundario se determina en el paso de un primer intervalo desde un primer valor inicial hasta un primer valor final para el rendimiento de carga y de un segundo intervalo que sigue al primer intervalo desde un segundo valor inicial hasta un segundo valor final para el rendimiento de carga, describiéndose la pérdida total de capacidad y el rendimiento de carga (2) a través de la relación $Q_{pérdida} = B \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot (I * t)^z$. La pérdida total de capacidad consta de pérdidas

20 parciales de capacidad que forman mediante adición la pérdida total de capacidad. A este respecto se determina una primera pérdida parcial de capacidad mediante una primera función, que describe la relación entre rendimiento de carga y pérdida de capacidad con una primera condición marginal, para el primer intervalo. Una segunda pérdida parcial de capacidad se determina mediante una segunda función, que describe la relación entre rendimiento de carga y pérdida de capacidad con una segunda condición marginal, para el segundo intervalo. A este respecto el segundo intervalo para el uso en la segunda función se desplaza de tal modo que un valor resultante de la segunda función para el segundo valor inicial corresponde a un valor resultante de la primera función para el primer valor final.

25 Con ello se consigue ventajosamente que el daño previo del elemento secundario se incluya mejor en la determinación de la pérdida total de capacidad. En caso de un desplazamiento adicional del intervalo el proceso se realiza de manera análoga, denominándose el segundo intervalo entonces primer intervalo y un tercer intervalo segundo intervalo. La pérdida total de capacidad se describe entonces ya en rendimientos de carga bajos de una manera cercana a la realidad, es decir de manera suficientemente elevada. Además la pérdida total de capacidad puede leerse en el eje y dado que las pérdidas parciales de capacidad se añaden unas a otras.

30 En una ventajosa configuración y perfeccionamiento de la invención la pérdida total de capacidad del elemento secundario se amplía a la pérdida total de capacidad de un paquete, que al menos se compone de dos células secundarias. Con ello puede averiguarse la pérdida total de capacidad de un paquete de células secundarias se determinan. La valoración de esta pérdida total de capacidad se simplifica entonces en el sentido de que solo se realiza para un elemento secundario. Esta configuración es posible sin ningún problema con respecto a la corriente, tiempo, profundidad de la descarga y estado de carga. Con respecto a la temperatura en particular, deben formarse valores promedio de manera adecuada o emplearse valores promedio ponderados o valores máximos de elementos individuales, dado que estos reflejan mejor el comportamiento de envejecimiento del paquete.

35 En una configuración ventajosa adicional y perfeccionamiento de la invención se emplea hasta un valor umbral de la tasa C la primera función y a partir de la superación del valor umbral de la tasa C se emplea la segunda función. Se emplean preferiblemente para varios valores umbral diferentes de la tasa C en el uso de varios intervalos también varias funciones diferentes. La tasa C es una medida de la velocidad con la que se carga o se descarga un elemento secundario con respecto a su capacidad máxima. Una tasa C de 1 significa que una corriente de descarga descarga el elemento secundario en una hora. En particular para tasas Cn de < 0,2 se seleccionan grandes intervalos de tiempo de la comprobación de las condiciones marginales para la determinación de la pérdida total de capacidad. En particular, para tasas C > 3, en cambio deben seleccionarse intervalos de tiempo pequeños de la comprobación de las condiciones marginales (en particular, temperatura, estado de carga, situación de la tensión) para la determinación de la pérdida total de capacidad dado que las condiciones marginales varían de una manera significativamente más rápida y con mayor frecuencia. El número de las etapas de cálculo puede reducirse por consiguiente para tasas C pequeña.

En una configuración ventajosa adicional y perfeccionamiento de la invención hasta un valor umbral de una variación de temperatura que se aparta de la temperatura operativa actual, en particular variaciones de temperatura de $> 2^{\circ}\text{C}$, se emplea la primera función y a partir de la superación del valor umbral la segunda función. Preferiblemente para varios valores umbral de la temperatura diferentes cuando se usan varios intervalos también se emplean diferentes funciones. Por debajo del valor umbral de la variación de temperatura pueden suponerse parámetros constantes de las condiciones marginales de modo que el número de las etapas de cálculo se minimiza. Esto se aplica también para la temperatura absoluta. A partir de un primer valor umbral, en particular a partir de 30°C , se supone una segunda función de envejecimiento dependiente de la temperatura. Asimismo pueden suponerse otros límites de temperatura, preferiblemente hacia temperaturas superiores (pero por debajo del límite de temperatura permitido) para funciones adicionales.

En una configuración ventajosa adicional y perfeccionamiento de la invención las pérdidas parciales de capacidad se multiplican antes de la adición con en cada caso un factor de ponderación adaptado a la pérdida parcial de capacidad. Este factor de ponderación describe un daño del elemento secundario. La utilización de estos factores de ponderación hace posible ventajosamente incluir parámetros en la pérdida total de capacidad que no se registran por la función.

En una configuración ventajosa adicional y perfeccionamiento de la invención el factor de ponderación comprende un primer parámetro que describe un primer daño mediante una carga parcial y/o descarga parcial. En este sentido la descarga parcial o carga parcial describen la profundidad de ciclo. Durante el funcionamiento, al elemento secundario se aplica una carga definida en particular en la dirección de carga hasta que el elemento se descarga a continuación. Este se registra en cuanto a la técnica de medición. De ello puede determinarse un valor para la profundidad de ciclo. A este respecto en una forma de realización adicional puede ignorarse una descarga del elemento aplicada por debajo de un nivel umbral predeterminado. Por consiguiente las oscilaciones mínimas en la "dirección contraria" no se entienden como ciclos parciales en esta dirección. El valor límite puede situarse a este respecto en particular en $0,1\%$ - $1,0\%$ del SOC (estado de carga). Este primer parámetro se incluye ventajosamente en la pérdida total de capacidad.

En una configuración ventajosa adicional y perfeccionamiento de la invención el factor de ponderación comprende un segundo parámetro que describe un segundo daño mediante un estado de carga en rangos límite de estados de carga bajos. En una configuración ventajosa adicional y perfeccionamiento de la invención el factor de ponderación comprende un tercer parámetro que describe un tercer daño mediante un estado de carga en rangos límite de estados de carga máximos. Los rangos límite de los estados de carga bajos y máximos dependen en gran medida de la química del elemento secundario utilizado. En particular, para elementos de iones de litio con cátodos con fosfatos de metal y litio (el metal es preferiblemente uno de los elementos Fe, Co, Mn) los rangos límite para estados de carga bajos se sitúan en $< 20\%$ y para estados de carga máximos en $> 90\%$. Para elementos de iones de litio con cátodos recubiertos de óxido los daños aparecen dependiendo en gran medida del potencial intensamente en el rango de estado de carga superior. También para baterías de Pb y ácido, elementos de NiCd y NiMH y baterías a alta temperatura (batería ZEBRA, batería de sodio y azufre) o batería de metal-aire pueden definirse de manera análoga rangos típicos del estado de carga. Además los rangos están influidos por la química del ánodo. La intensidad del daño puede ser diferente para diferentes rangos en el estado de carga. El segundo y tercer parámetro se ventajosamente en la pérdida total de capacidad.

En una configuración ventajosa adicional y perfeccionamiento de la invención el factor de ponderación comprende un cuarto parámetro que describe un cuarto daño mediante intensas variaciones del estado de carga. Las variaciones intensas se refieren en este sentido a variaciones del estado de carga en más de 5% . Este tercer parámetro se incluye por consiguiente ventajosamente en la pérdida total de capacidad.

En una configuración y perfeccionamiento adicionales de la invención el factor de ponderación comprende un quinto parámetro que describe un quinto daño mediante estados operativos erróneos, en particular superación de la temperatura operativa máxima. Esto puede realizarse también sin el funcionamiento del elemento secundario, en particular mediante calentamiento externo. Ventajosamente el daño del elemento secundario se reproduce en este caso de la manera más cercana a la realidad en la pérdida total de capacidad.

En una configuración y perfeccionamiento adicionales de la invención, los parámetros se averiguan mediante mediciones en al menos un elemento secundario. Los parámetros pueden resumirse ventajosamente en tablas. Esta tabla se deposita en un equipo de almacenamiento para que pueda accederse a los datos durante el funcionamiento del elemento secundario. Por ello puede reducirse el número de las mediciones.

La invención se explica de manera adicional a continuación mediante un ejemplo de realización con referencia al dibujo. La figura 2 muestra dos funciones que describen la pérdida de capacidad dependiendo rendimiento de carga.

Las dos funciones 3, 4 reproducen dos condiciones marginales A y B diferentes. En una primera etapa el elemento secundario se hace funcionar desde un primer rendimiento de carga a hasta un segundo rendimiento de carga b bajo la condición marginal A. En el primer valor final 5 se modifican las condiciones marginales de A a B. La

variación de la condición marginal A a B describe en este ejemplo una variación de temperatura que se aparta de la temperatura operativa original en 5°C.

5 Para la continuidad del funcionamiento bajo la condición marginal B para la misma pérdida de capacidad del primer valor final 5 de la condición marginal A se determina el punto de intersección con la función para la condición marginal B. Este sirve ahora como segundo valor inicial 6 para el funcionamiento del elemento secundario bajo la condición marginal B. El elemento secundario se hace funcionar ahora bajo la condición marginal B desde el segundo rendimiento de carga b hasta un tercer rendimiento de carga c. El segundo rendimiento de carga b se desplaza con el segundo valor inicial 6 hacia un cuarto rendimiento de carga b2. También el tercer rendimiento de carga c se desplaza hacia un quinto rendimiento de carga c2. Tras alcanzar el segundo valor final 7 las condiciones marginales varían de nuevo de B a A. La determinación del tercer valor inicial 8 se realiza de manera análoga en caso de una pérdida de capacidad 1 constante. La primera pérdida parcial de capacidad 9 y la segunda pérdida parcial de capacidad 10 para los rangos de rendimiento de carga de a a b y b a c pueden ventajosamente leerse en el eje y directamente.

15 La primera pérdida parcial de capacidad 9 se determina para un rendimiento de carga de a a b. El elemento secundario mientras tanto se hizo funcionar en el rango límite de un estado de carga de > 90%. La primera pérdida parcial de capacidad se pondera por tanto con un factor de 1,2 de modo que la pérdida total de capacidad es más alta que después de la adición de las pérdidas parciales de capacidad 9 y 10 primera y segunda no ponderadas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para determinar una pérdida total de capacidad de un elemento secundario en el paso de un primer intervalo desde un primer valor inicial hasta un primer valor final (5) para un rendimiento de carga (2) y de un segundo intervalo que sigue al primer intervalo desde un segundo valor inicial (6) hasta un segundo valor final (7) para el rendimiento de carga (2), en donde la pérdida total de capacidad y el rendimiento de carga (2) se describen a través de la relación $Q_{p\acute{e}rdida} = B \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot (I \cdot t)^z$, en la que $Q_{p\acute{e}rdida}$ es la pérdida de capacidad, R la constante de gas universal, T una temperatura, I una corriente, t un tiempo, B un factor previo adaptable a condiciones marginales del elemento secundario, E_a una energía de activación adaptable a condiciones marginales del elemento secundario y z un exponente adaptable a condiciones marginales del elemento secundario, en donde en el procedimiento
- se determina una primera pérdida parcial de capacidad (9) mediante una primera función (4), que describe la relación entre el rendimiento de carga (2) y la pérdida de capacidad (1) con una primera condición marginal, para el primer intervalo con el primer valor final (5),
 - se determina una segunda pérdida parcial de capacidad (10) mediante una segunda función (3), que describe la relación entre el rendimiento de carga (2) y la pérdida de capacidad (1) con una segunda condición marginal, para el segundo intervalo,
 - la pérdida total de capacidad se determina mediante adición de las pérdidas parciales de capacidad (9, 10),
- caracterizado por que**
 el segundo intervalo para el uso en la segunda función (3) se desplaza de tal modo que un valor resultante de la segunda función para el segundo valor inicial (6) corresponde a un valor resultante de la primera función para el primer valor final (5).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde hasta un valor umbral de una tasa C, que es una medida de la velocidad con la que se carga o se descarga un elemento secundario con respecto a su capacidad máxima se emplea la primera función (4), y a partir de la superación de un valor umbral de la tasa C se emplea la segunda función (3).
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en donde hasta un valor umbral de una variación de temperatura que se aparta de una temperatura operativa se emplea la primera función (4) y a partir de la superación del valor umbral se emplea la segunda función (3).
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las pérdidas parciales de capacidad (9, 10) se multiplican antes de la adición con un factor de ponderación adaptado en cada caso a la pérdida parcial de capacidad que describe un daño del elemento secundario.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde el factor de ponderación comprende un primer parámetro que describe un primer daño mediante una carga parcial y/o descarga parcial.
6. Procedimiento según la reivindicación 4 o 5, en donde el factor de ponderación comprende un segundo parámetro que describe un segundo daño mediante un estado de carga en rangos límite de estados de carga bajos, en particular estados de carga inferiores a 20%.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 6, en donde el factor de ponderación comprende un tercer parámetro, que describe un tercer daño mediante un estado de carga en rangos límite de estados de carga máximos, en particular estados de carga superiores a 90%.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 7, en donde el factor de ponderación comprende un cuarto parámetro, que describe un cuarto daño mediante variaciones intensas del estado de carga, en particular variaciones en más de 5%.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 8, configurado de tal modo que el factor de ponderación comprende un quinto parámetro, que describe un quinto daño mediante estados operativos erróneos.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 9, configurado de tal modo que al menos dos pérdidas parciales de capacidad comprenden al menos un parámetro constante.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, configurado de tal modo que los parámetros se determinan mediante mediciones en al menos un elemento secundario.

FIG 1

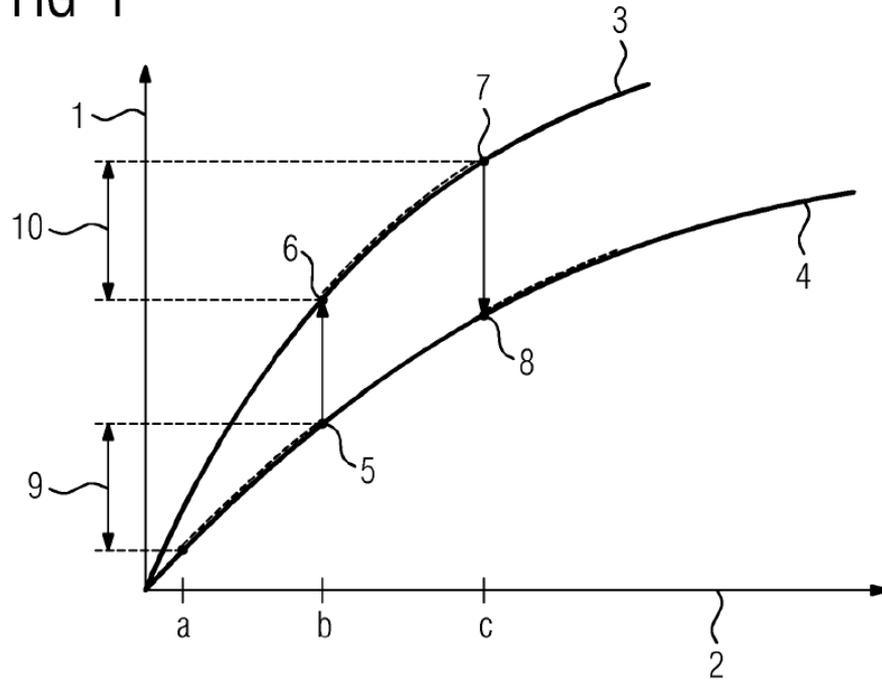


FIG 2

