



Modelos de diagnóstico predictivos de SOH (State of Health) de baterías

Doctorando:

JAVIER MOISÉS OLARTE SAN JUAN

Director:

EKAITZ ZULUETA GUERRERO

Vitoria - Gasteiz
mayo de 2022

*A mi familia por su
generosidad, amor e infinita
paciencia con mis muchos
defectos*

*Si quieres llegar rápido viaja
solo, si quieres llegar lejos
viaja acompañado.
Proverbio Africano*

Resumen

Como hipótesis inicial de trabajo de esta tesis se identificó la posibilidad de estimar el estado de salud y capacidad de una batería de plomo estanco de alta temperatura en aplicaciones estacionarias para servicios de respaldo, con nuevos modelos operados en tiempo real y basados en identificación de correlación entre la espectroscopia de la impedancia, y las diferentes condiciones de operación a lo largo de la vida de una batería, así como sus modos de fallo.

Otra de las aportaciones del trabajo se basa en el método de diseño de experimentos y validación del modelo de diagnóstico, a partir de ensayos sistemáticos que replican las condiciones reales de operación, así como un protocolo de análisis con ensayos de termografía y técnicas de diagnóstico post-mortem que aportan contrastes sobre los modos de degradación y fallo de las baterías.

No menos importante ha sido la implementación física de los modelos sobre un módulo de diagnóstico: hardware y software, que incorpora sensores de espectroscopia de impedancia, temperatura, corriente y tensión a nivel de celda y que permite la monitorización en tiempo real de la batería en su conjunto. El sistema propuesto permite de forma muy flexible recoger múltiples variables y datos de operación de la batería que vectorizados como factores de envejecimiento permite implementar diferentes estrategias para la optimización de la gestión y el diagnóstico del estado de salud de la batería.

Los modelos y su implementación física han sido validados en instalaciones reales donde, adicionalmente, se han diseñado e implementado innovaciones en la arquitectura de los sistemas de energía segura de una subestación eléctrica, mismos que también son presentados como trabajo de la tesis. A modo de ejemplo, se presenta alguna de las mejoras que los modelos ofrecen para optimizar la estrategia de gestión y operación y minimizar algunos modos de degradación conocidos para las baterías de plomo estanco.

Aunque los resultados de la tesis se han centrado sobre ensayos para baterías de plomo de alta temperatura, también se han realizado trabajos preliminares con otro tipo de tecnologías, como las baterías basadas en el material catódico litio fosfato hierro, y baterías de NiCd sobre las que se han identificados trabajos futuros para desarrollar modelos de estimación utilizando la medida de impedancia a nivel de celda como se sugiere en el apartado de conclusiones.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero mostrar mi agradecimiento a Ekaitz Zulueta Guerrero como director de tesis, por su encomiable ayuda, por ser un gran apoyo científico y por su contagioso entusiasmo para la búsqueda de soluciones innovadoras. Tengo que agradecer especialmente a Raquel Ferret y Nuria Gisbert por impulsarme a afrontar este reto en esta etapa de mi vida que me ha recordado aquello de que aprender es una actitud, es independientemente de la edad y que te ayuda a crecer y reinventarte cada día.

Muchas gracias por la generosidad y dedicación a todas las personas que me han acompañado y apoyado en la investigación y las publicaciones como Jaione Martínez de Ilarduya, Unai Fernández-Gámiz, Jose Manuel Lopez-Guede, Roberto Pacios, Emilie Bekaert, Francisco Pazos, Xabier Ibarrondo, Noemí Alonso, Jean-Luc Dauvergne, Alvaro Herrán, Nicholas E. Drewett, Aitor Beloki sin los cuales hubiera sido imposible realizar este trabajo.

Han sido muchas las personas de BCARE que también me han ayudado a sacar adelante la tesis, pero me gustaría agradecer el apoyo de Estibaliz Junguitu por su ayuda incondicional que me ha permitido centrar mi tiempo en los trabajos más creativos, a Jaione Martínez de Ilarduya por haber sido mi guía sobre electroquímica y por su incansable dedicación, a Gorka Ramirez, Joseba Segura Miguel Recarte, alba Saenz y a Jon Lopez de Armentia por su ilusión y compromiso, en los trabajos de desarrollos de los modelos, el hardware y software de los sensores y los sistemas de diagnóstico que hemos desarrollado juntos.

La tesis en su modalidad de mención industrial ha sido posible gracias al trabajo encomendando por y para Iberdrola distribución eléctrica (iD-E) para la gestión de sus baterías de subestaciones. Me gustaría, por tanto, expresar mi más sincero y eterno agradecimiento a todo el equipo iD-E que ha sido motor para el desarrollo del trabajo objeto de este doctorado y con especial mención a Patxi Pazos por su incondicional confianza y apoyo.

No pueden faltar mi familia y amigos en este agradecimiento, sin los cuales mi vida sería más aburrida a la vez que incompleta.

Por último, agradezco el esfuerzo realizado por cada miembro del jurado por estar en la defensa de mi tesis.

Contenido

Resumen	1
Agradecimientos	2
Índice de tablas	6
Índice de ilustraciones	7
Acrónimos	10
Nomenclatura	12
1. Introducción	13
1.1. Antecedentes.....	13
1.2. Objetivo industrial.....	14
1.3. Estado del arte y objetivos de investigación.....	14
1.4. Metodología y ensayos de caracterización.....	15
1.5. Métodos de estimación de salud y capacidad.....	16
1.6. Implementación práctica de los modelos	16
1.7. Conclusiones y trabajos futuros.....	16
2. Estado del Arte	18
2.1. Requisitos de respaldo de subestaciones eléctricas.....	18
2.2. Las baterías de plomo VLRA de alta temperatura.....	20
2.2.1. Modos de fallo y degradación	20
2.2.2. Definición de estimadores SoC y SoH.....	21
2.3. Técnicas de modelización, simulación e identificación de estado de baterías	22
2.3.1. Escala atómica o molecular	23
2.3.2. Escala macroscópica.....	24
2.3.3. Modelos continuos	24
2.3.4. Modelos de parámetros globales (lumped).....	25
2.3.5. Modelos basados en circuitos eléctricos equivalentes.....	26
2.3.6. Modelos basados CEE a partir de espectroscopía de impedancia.....	26
2.4. Tipos de modelos estudiados para la estimación de salud y capacidad.....	29
2.4.1. Métodos basados en contadores	30
2.4.2. Modelos basados en medida de OCV	31
2.4.3. Modelos basados espectroscopía de impedancia y en CEE.....	31
2.4.4. Modelos híbridos	33
2.5. Termografía y post-mortem como herramientas para detección de modos de fallo	35
2.6. Conclusiones sobre estado del arte	36
3. Metodología y ensayos	37
3.1. Metodología.....	37
3.1.1. Selección de tecnología de baterías	38
3.1.2. Ensayos de envejecimiento y caracterización	39
3.1.3. Diagnóstico ante-mortem.....	40
3.1.4. Análisis de modos de fallo.....	40
3.1.5. Diagnostico post-mortem.....	40
3.1.6. Desarrollo y validación de modelos.....	41
3.2. Análisis de los ensayos.....	41

3.2.1.	Análisis post-mortem.....	41
3.2.2.	Análisis de SOC, SOH y EIS	43
3.3.	Conclusiones sobre la metodología y los ensayos	58
3.3.1.	Observaciones sobre ensayos post-mortem	58
3.3.2.	Observaciones sobre SOC.....	59
3.3.3.	Observaciones sobre SOH	60
4.	Modelos de estimación de capacidad y salud.....	62
4.1.	Modelos de estimación de SOC y SOH basados en contadores.....	62
4.1.1.	Integración de amperios hora	62
4.1.2.	Integración de ciclos equivalentes completos	63
4.1.3.	Integración de temperatura	64
4.2.	Modelo de estimación de SOC y SOH basado en OCV.....	64
4.3.	Modelo de estimación de SOH por medio de evaluación de EIS.....	67
4.4.	Calculo automático de circuitos equivalentes.....	68
4.4.1.	Algoritmos de identificación de parámetros comparados	69
4.4.2.	Comparación de algoritmos	77
4.5.	Modelo híbrido.....	79
4.6.	Conclusiones de los modelos propuestos	80
5.	Digitalización de las baterías e implementación práctica.....	82
5.1.	Arquitectura modular y escalable.....	82
5.2.	Rectificador-batería	85
5.3.	Cuadro de distribución de continua.....	86
5.3.1.	Módulo de medidas (MM)	87
5.4.	Monitorización remota	87
5.5.	El módulo de diagnóstico de baterías.....	88
5.5.1.	Especificaciones y ajuste del sensor VTZ.....	91
5.6.	Sistema paralelo y reparto de corrientes.....	95
5.6.1.	Simulación en Simulink.....	97
5.6.2.	Ensayos de laboratorio.....	98
5.6.3.	Ensayos en instalación	99
5.7.	Conclusiones sobre el diseño del sistema.....	101
6.	Conclusiones y trabajos futuros.....	102
6.1.	Conclusiones	102
6.2.	Trabajos futuros	103
6.2.1.	Detección de modos de fallo de baterías de NiCd	103
6.2.2.	Estudio comparativo de expectativa de vida de VLRA.....	104
6.2.3.	SOH en función del tiempo de carga	105
6.2.4.	Detección de modos de fallo en baterías de litio hierro fosfato	105
	Publicaciones.....	107
	Bibliografía	110
	Anexo A: Ensayos termográficos y de correlación con ensayos eléctricos.....	116
	Descripción de los ensayos	116
	Análisis de los resultados.....	119
	Conclusiones sobre termografía.....	123

Anexo B: Diagnostico post-mortem como herramienta de diagnóstico de baterías.....	124
Diagnóstico ante-mortem de las baterías	124
Diagnóstico post mortem de las baterías.....	124
Desmontaje e inspección visual	125
Caracterización física, química y morfológica.....	125
Caracterización de la superficie del electrodo/electrolito	127
Anexo C: Algoritmos de identificación automática de los parámetros de los circuitos equivalentes (Matlab).....	130
Cálculo de parámetros óptimos de modelos de correlación EIS >> EEC	130
Cálculo <i>in-operando</i> de parámetros del circuito equivalente a partir de espectro de impedancia	136

Índice de tablas

Tabla 1. Fabricantes y modelos de baterías de plomo de alta temperatura analizados.....	39
Tabla 2. Comparación de datos de las baterías analizadas en condiciones nuevas y degradadas.....	42
Tabla 3. Principales resultados del análisis post-mortem de cuatro baterías de plomo-ácido envejecidas.	42
Tabla 4. Comparación de datos de las baterías analizadas en condiciones nuevas y degradadas.....	46
Tabla 5. Niveles de degradación de las baterías tras los ensayos de envejecimiento	59
Tabla 6. Resumen de correlaciones.....	61
Tabla 7. Resumen de correlaciones.....	61
Tabla 8. Parámetros extraídos del EIS mediante ajustes en el software Zview.....	72
Tabla 9. Análisis de la red neuronal con diferentes condiciones.....	77
Tabla 10. Error medio métodos comparados para el conjunto de 36 datos experimentales EIS	79
Tabla 11. Especificaciones de medida del VTZ.....	92

Índice de ilustraciones

Figura 1. Clasificación de baterías por potencia y tiempo de descarga según [8].	19
Figura 2. Clasificación de técnicas de modelización de baterías	23
Figura 3. Forma de un diagrama de Nyquist idealizado para una batería de plomo y fenómenos asociados a cara parte del espectro [37].	27
Figura 4. Ejemplos de espectro de impedancia para diferentes estados de carga	32
Figura 5. Diagrama de flujo que recoge la metodología de trabajo seguida para obtención de los modelos de estimación de salud	38
Figura 6. Circuito eléctrico equivalente seleccionado para el análisis de las baterías de plomo.	40
Figura 7. Curvas de evolución de la tensión de circuito abierto para diferentes estados de salud (SOH) y diferentes estados de capacidad (SOC).	44
Figura 8. Variación de la tensión OCV versus SOH para SOC del 0%	45
Figura 9. Variación de la tensión SOH versus OCV para SOC del 80%	45
Figura 10. Variación de la tensión SOH versus OCV para SOC del 100%	46
Figura 11. Variaciones del módulo de la impedancia a 31Hz en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH.	47
Figura 12. Variaciones del módulo de la impedancia a 100Hz en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH.	47
Figura 13. Variaciones del módulo de la impedancia a 282Hz en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH.	48
Figura 14. Variaciones del módulo de la impedancia a 0,1 Hz versus el porcentaje de SOH para un SOC del 100%	49
Figura 15. Variaciones de la fase de la impedancia a 10Hz en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH	49
Figura 16. Variaciones de la fase de la impedancia a 1Hz para un SOC del 100% para las diferentes baterías ensayadas.	50
Figura 17. Variaciones R1 en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH	51
Figura 18. Variaciones R1 para un SOC del 100% para las diferentes baterías ensayadas	51
Figura 19. Variaciones R2 en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH	52
Figura 20. Variaciones R2 para un SOC del 100% para las diferentes baterías ensayadas	52
Figura 21. Variaciones CPE1-T en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH.	53
Figura 22. Variaciones CPE1-T para un SOC del 100% para las diferentes baterías ensayadas	54
Figura 23. Variaciones CPE1-P en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH.	54
Figura 24. Variaciones CPE1-P para un SOC del 100% para las diferentes baterías ensayadas	55
Figura 25. Variaciones CPE2-T en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH.	56
Figura 26. Variaciones CPE2-T para un SOC del 100% para las diferentes baterías ensayadas	56
Figura 27. Variaciones CPE2-P en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH.	57
Figura 28. Variaciones CPE2-P para un SOC del 100% para las diferentes baterías ensayadas	58
Figura 29. Modelo de Simulink de integrador de energía para calibración de SOC y SOH.	63
Figura 30. Relación entre tensión en circuito abierto (OCV) y estado de salud para SOC=0% [64]	65
Figura 31. (a) Curvas de tensión en circuito abierto al 0% de SOC para diferentes estados de salud (Referencia 1.1). (b) Valor de la primera derivada numérica.[64].	66
Figura 32. Valores experimentales del módulo a 0,01 Hz para diferentes SOH (%)	67
Figura 33. Modelo de regresión lineal para los datos experimentales del canal 15 de la figura 33.	68
Figure 34. Muestras de los gráficos de Nyquist para una batería nueva y otra envejecida a diferentes temperaturas y SOC.	69
Figura 35. Flujo del proceso de selección de redes neuronales y esquema básico de estimación de parámetros EIS a EEC.	71
Figura 36. (a) Modelo de circuito EIS equivalente propuesto y (b) ajuste del EIS del bloque de 12 V en el estado de carga (SOC) del 100% utilizando el software manual Zview.	72
Figura 37. Diagrama de flujo para generación de datos aumentados	73

Figura 38. Ejemplo de los espectros de impedancia electroquímica aceptados generados por datos sintéticos.....	74
Figura 39. Histograma de errores 10 neuronas 100 epochs	75
Figura 40. Evolución del error durante el entrenamiento para 10 neuronas y 100 epochs	75
Figura 41. Histograma de errores con 10 neuronas y 200 epochs.....	76
Figura 42. Histograma de errores con 5 neuronas y 100 épocas.....	76
Figura 43. Histograma de errores con 20 neuronas y 100 épocas.....	77
Figura 44. Resultados finales y comparación con los datos experimentales.....	78
Figura 45. Distribución de errores para el método de 4 puntos de referencia y para el conjunto de 36 datos EIS experimentales.....	79
Figura 46. Esquema de resumen de vectores de envejecimiento para modelos de estimación híbridos.....	80
Figura 47. Diagrama básico de arquitectura de comunicaciones entre cargador-batería y cuadro de distribución de una subestación.....	83
Figura 48. Esquema unifilar de agrupación de doble grupo de rectificadores (A y B) alimentando a cuadro de distribución de continua con doble barra y acoplamiento automatizado.....	84
Figura 49. Esquema de arquitectura de modular escalable de conjuntos cargado- batería.	84
Figura 50. Esquema unifilar de detalle de conexionado y comunicaciones de la arquitectura de equipos de alimentación de 125VCC para control, protección y comunicaciones de subestación y equipos rectificador-batería.....	85
Figura 51. Esquema unifilar de los elementos fundamentales del rectificador-batería.....	86
Figura 52. Diseño y conexionado del Módulo de Medidas.....	87
Figura 53. Ilustración de conexionado de comunicaciones entre cargador y cuadro de distribución	88
Figura 54. Esquema de conexionado de Comunicaciones multi equipo	88
Figura 55. Diagrama de arquitectura del sistema del módulo de diagnóstico.....	89
Figura 56. Módulo de diagnóstico y sensores de tensión, temperatura e impedancia.....	90
Figura 57. Diseño del sensor VTZ e identificación de conectores y ejemplo de conexionado en una serie de baterías.	90
Figura 58. Ejemplo del sinóptico del software.....	91
Figura 59. Diagrama de bloques del sensor VTZ.....	92
Figura 60. Comparación EIS del Gamry 3000 y del sensor VTZ con $R_{sense}=100 \Omega$	93
Figura 61. Comparación EIS del Gamry 3000 y del sensor VTZ con $R_{sense}=50 \Omega$	94
Figura 62. Comparación EIS del Gamry 3000 y del sensor VTZ con $R_{sense}=25 \Omega$	94
Figura 63. Dispersión de la medición EIS de 10 bloques diferentes de baterías de plomo-ácido de 12 V... ..	95
Figura 64. Modelo de Simulink de dos baterías en paralelo	97
Figura 65. Simulación en Matlab de dispersión de reparto de corriente entre dos cargadores operando en paralelo para un error de tensión de 0,5%	97
Figura 65. Curva de diferencias de tensiones entre dos baterías operando en paralelo versus diferencias de corriente.....	98
Figura 67. Análisis de sensibilidad de variaciones de corriente entre 4 cargadores a variaciones de tensión de uno de ellos con 10 A de consumo.....	99
Figura 68. Dispersión máxima para cada tensión de referencia para los 4 cargadores.	99
Figura 69. Imágenes de instalación de 4 equipos en paralelos y sus corrientes parciales (diagramas) junto con los consumos totales de la subestación (voltímetros).....	100
Figura 70. Ensayo de batería de NiCd con sensor VTZ asociado a 10celdas cada uno para medida de impedancia y tensión.....	104
Figura 71. Análisis EIS de agrupaciones de 10 celdas de NiCD.....	104
Figura 72. Diagrama comparativo de tiempos de carga/descarga.....	105
Figura 73. Variaciones de parametroCPE2-T y SOH entre el 100% y el 80% para un estado de SOC del 100% para una celda de litio fosfato hierro.....	106
Figura 74. Esquema de a) la batería; b) corte de la celda; c) estructura de la rejilla interna.....	116
Figura 75. Imagen de las dos baterías en la cámara de pruebas.....	117
Figura 76. a) Escena térmica de las dos baterías estudiadas ($t = 0$ s); b) dos zonas, en negro, que representan el cálculo de los termografías experimentales medios. Las baterías del lado izquierdo y derecho de cada imagen corresponden al sistema BoL y al degradado	118
Figura 77. (De izquierda a derecha y de arriba a abajo) Escena térmica en el tiempo $t = 0$ s, 10000 s, 20000	

s, 30000 s, 40000 s, 50000 s, 60000 s y 70000 s. Las pilas del lado izquierdo y del lado derecho de cada imagen corresponden al BoL y al sistema degradado.	119
Figura 78. Centro, ubicación estimada del defecto; alrededor, imágenes infrarrojas de las cuatro caras de la batería degradada.	120
Figura 79. a) Imagen térmica del borde de la batería con la identificación de las celdas; b) Imagen térmica del frente de la batería con la identificación de los bloques; c) esquema del diseño de la batería con el punto caliente y la asignación de bloques y celda.....	120
Figura 80. Imagen de la célula abierta con la identificación de la zona de interés.	121
Figura 81. a) Resultados de DRX del ánodo arriba (rojo) y del ánodo abajo (azul), * indica los picos de plomo; esquema de la ubicación del ánodo arriba y abajo; b) Imágenes de MEB del ánodo (rojo: ánodo arriba, zona del punto caliente; azul: ánodo abajo, fuera de	121
Figura 82. a) ciclo de carga y descarga y medida de IR de una batería en buen estado b) ciclo de carga y descarga y medida de IR de una batería defectuosa.	122
Figura 83. Ejemplo de desmontaje de celdas electroquímicas durante el diagnóstico ante-mortem/post-mortem	125
Figura 84. Ejemplo de patrón de difracción XRD de un electrodo [38]	126
Figura 85. Ejemplo de imagen SEM de un electrodo [39].....	126
Figura 86. Ejemplo de montaje de pruebas de adherencia para un electrodo [40].....	127
Figura 87. Ejemplo de espectros Raman de una muestra de carbono (típico de los electrodos anódicos) [41]	127
Figura 88. Ejemplo de patrón de GC-MS [42].....	128

Acrónimos

<i>AI</i>	<i>Artificial Intelligence (Inteligencia artificial)</i>
<i>BCARE</i>	<i>Battery Care S.L.</i>
<i>BMS</i>	<i>Battery management system (Sistema de gestión de baterías)</i>
<i>BoL</i>	<i>Beginning of life (Inicio de vida)</i>
<i>CDL</i>	<i>Capacitancia de doble capa</i>
<i>CPE</i>	<i>Constant phase element (Elemento de fase constante)</i>
<i>CEE</i>	<i>Circuito Eléctrico Equivalente</i>
<i>CIC energiGUNE</i>	<i>Centro De Investigacion Cooperativa En Energias Alternativas</i>
<i>C-rate</i>	<i>Rate at which a battery is charged or discharged relative to its capacity</i>
<i>CC-CV</i>	<i>Constant Current Constant Voltage (Corriente Constante – Tensión Constante)</i>
<i>DFT</i>	<i>Teoría funcional de la densidad</i>
<i>DoD</i>	<i>Depth of discharge (Profundidad de descarga)</i>
<i>DRX</i>	<i>Difracción de rayos X</i>
<i>EDP</i>	<i>Ecuaciones diferenciales parciales</i>
<i>EES</i>	<i>Energy storage system (Sistema de almacenamiento)</i>
<i>EIS</i>	<i>Electrochemical impedance spectroscopy (Espectroscopia de impedancia electroquímica)</i>
<i>EoL</i>	<i>End of life (Final de vida)</i>
<i>Epocs</i>	<i>Pasada completa por todo el conjunto de entrenamiento</i>
<i>H/W</i>	<i>Hardware</i>
<i>i-DE</i>	<i>Iberdrola Distribución Eléctrica</i>
<i>LBM</i>	<i>Método Boltzmann reticular</i>
<i>LiFePO₄</i>	<i>Lithium iron phosphate-graphite cell</i>
<i>Li-ion</i>	<i>Lithium-ion</i>
<i>Lumped</i>	<i>Modelos de parámetros globales</i>
<i>MD</i>	<i>Dinámica Molecular</i>
<i>MEB</i>	<i>Microscopio electrónico de barrido</i>
<i>NDE</i>	<i>Non-Destructive Evaluation</i>
<i>Ni-Cd</i>	<i>Nickel cadmium battery</i>
<i>Ni-Mh</i>	<i>Nickel Metal hydride battery</i>
<i>NN</i>	<i>Neural Network</i>
<i>OCV</i>	<i>Open Circuit Voltage (Tensión de circuito abierto)</i>
<i>Pb-Ac</i>	<i>Lead acid battery (batería de plomo)</i>
<i>RRNN</i>	<i>Redes Neuronales</i>
<i>RTC</i>	<i>Resistencia de transferencia de cargas</i>
<i>RUL</i>	<i>Remaining Useful Life (Vida remanente)</i>

<i>PNM</i>	<i>Pore Network Modelling</i>
<i>SEM-EDX</i>	<i>Microscopía electrónica de barrido</i>
<i>SoC</i>	<i>State of Charge (Estado de carga)</i>
<i>SoH</i>	<i>State of Health (Estado de salud)</i>
<i>SoS</i>	<i>State of Safety (Estado de seguridad)</i>
<i>SoX</i>	<i>SoH, SoC, SoS, SoF</i>
<i>TCO</i>	<i>Total Cost of Ownership (coste total de propiedad)</i>
<i>Throughput</i>	<i>Energía total cargada y descargada durante la vida de la batería</i>
<i>VRLA</i>	<i>Valve Regulated Lead Acid (Batería de plomo con válvula de seguridad)</i>
<i>VTZ</i>	<i>Sensor de tensión temperatura e impedancia</i>
<i>XCT</i>	<i>Tomografía computacional de rayos X</i>
<i>0D</i>	<i>Modelos de cero dimensiones o lumped</i>
<i>1D</i>	<i>Modelos unidimensionales</i>
<i>3D</i>	<i>Modelos tridimensionales</i>

Nomenclatura

Simbolo	Descripción	Unidad
C	Capacidad	Ah
SoC	State of Charge	%
DoD	Deep of Discharge	%
SoH	State of Health	%
Cn	Capacidad nominal	Ah
t	Tiempo	seg
T	Temperatura	°C
FECa	Ciclos completos equivalentes acumulados	N
FECn	Ciclos completos equivalentes nomilales	N
OCV	Tensión de circuito abierto	V
R1	Resistencia 1 del CEE	Ω
R2	Resistencia 2 del CEE	Ω
R3	Resistencia 3 del CEE	Ω
CPE-T	Parametro T de elemento de fase constante	-
CPE-P	Parametro P de elemento de fase constante	-
J	Función de costes	-
mHz	Mili Hercios	Hz
Hz	Hercios	Hz

1. Introducción

1.1. Antecedentes

El trabajo de esta tesis ha estado dirigido por los objetivos del proyecto desarrollado por BCARE para i-DE con el objetivo de diseñar e implantar una nueva arquitectura del sistema de alimentación de servicios auxiliares de las subestaciones integrando nuevas baterías de plomo de alta temperatura, dotando a esta arquitectura de nuevos modelos para el diagnóstico, con el objetivo de minimizar los costes tanto de inversión como de operación y mantenimiento, así como alargar la vida de las mismas. Se han implementado nuevas estrategias de digitalización de los sistemas actuales incorporando monitorización y control en los equipos cargadores, las baterías y los cuadros de distribución. Además, se han implementado protocolos adecuados a los nuevos estándares de ciberseguridad permitiendo una explotación segura de estos activos de red.

La selección de las baterías, así como el resto de equipos asociados ha estado guiada por criterios de fiabilidad, disponibilidad y expectativa de vida para maximizar la seguridad de la alimentación de los servicios de las subestaciones. Se ha generado, así mismo, un conjunto de herramientas y especificaciones que permitirán mejores prácticas de dimensionamiento, aprovisionamiento, instalación y operación de las subestaciones, documentación que no ha sido incorporada al cuerpo de la tesis por razones de confidencialidad.

A los trabajos específicos del proyecto para las subestaciones se suman resultados de trabajos afines realizados por la empresa BCARE que ha cedido parte de los resultados realizados con otras electroquímicas diferentes al plomo y que han sido parte relevante de la investigación que se presenta en el apartado de conclusiones y trabajos futuros.

Como hipótesis de investigación inicial del trabajo de esta tesis se identificó la posibilidad de estimar el estado de salud y capacidad de una batería de plomo estanco de alta temperatura, con nuevos modelos operados en tiempo real y basados en identificación de correlación entre la espectroscopia de la impedancia, y las diferentes condiciones de operación a lo largo de la vida de una batería, así como sus modos de fallo.

Otra de las aportaciones del trabajo se basa en el método de diseño de experimentos y validación del modelo de diagnóstico, a partir de ensayos sistemáticos que replican las condiciones reales de operación, así como un protocolo de análisis con ensayos destructivos referenciados como trabajos de post-mortem y análisis termográficos que juntos aportan contrastes sobre los modos de degradación y fallo de las baterías.

En los siguientes apartados se describe brevemente la estructura del trabajo realizado y organización de los capítulos de la tesis.

1.2. Objetivo industrial

Las baterías realizan una función crítica en las subestaciones eléctricas, en los centros de transformación y en los órganos de corte remotos, por su función de seguridad para la red de distribución eléctrica. Actualmente, el escenario en relación con los sistemas de almacenamiento del cual se parte en i-DE presenta numerosos retos que superar. Por un lado, el parque instalado de subestaciones en España presenta modelos de baterías de Ni-Cd fiables, pero con una necesidad de frecuencia de operaciones de mantenimiento alto en conjunto con rectificadores que implementan una prestaciones básicas de monitorización a través de un conjunto de alarmas que son integradas en la remota de la subestación y que permite identificar alarmas urgentes y no urgentes del sistema que son utilizadas por los equipos de mantenimiento para toma de decisiones en actuaciones de mantenimiento correctivo.

La aparición de nuevas tecnologías y las mejoras de coste y prestaciones aconsejan revisar las especificaciones de diseño de los sistemas de alimentación tanto de las baterías como del resto de los componentes del sistema de energía continua de las subestaciones.

A partir del actual escenario, y como se resume en la publicación [1], se plantean una serie de soluciones, cuya descripción y desarrollo se enmarcan en el presente trabajo. Con respecto al parque instalado de subestaciones, se busca minimizar la frecuencia de mantenimiento con la implementación de cargadores inteligentes, y se opta por introducir baterías VRLA de alta temperatura, que presentan expectativas de vida adecuada para los requisitos regulatorios y mayor adecuación en rangos de temperatura superiores. Se apuesta por diseñar un sistema propio de diagnóstico, que irá de la mano de equipos modulares para una mejor gestión de stocks y compras. Además, se normalizan los sistemas de comunicaciones para una gestión remota óptima y se facilita la puesta en servicio de los activos, minimizando los costes al evitar la intervención de personal en campo.

Como contribución o trabajo de desarrollo, y no menos importante, ha sido la implementación de los modelos de estimación de capacidad y salud de las baterías (resultado del trabajo de investigación y descrito en el capítulo 4) sobre un innovador módulo de diagnóstico, hardware y software, que incorpora sensores de espectroscopía de impedancia, temperatura y tensión a nivel de celda y que permite la monitorización en tiempo real de la batería en su conjunto. El sistema propuesto permite de forma muy flexible integrar múltiples variables y datos de operación de la batería que vectorizados como factores de envejecimiento permite implementar mejoras incrementales de los modelos y diferentes algoritmos de supervisión.

1.3. Estado del arte y objetivos de investigación

En el **capítulo 2** se hace un resumen del estado del arte de las baterías que se suelen utilizar en este tipo de aplicación de respaldo, con especial énfasis en las técnicas de modelización y simulación que permiten desarrollar nuevos modelos de diagnóstico para un

mejor uso de estas. En el anexo B se presenta las técnicas de análisis post-mortem utilizadas como herramientas complementarias para diagnóstico y aprendizaje para mejora del conocimiento sobre los modos de degradación y fallo.

Respecto al objetivo de investigación, hay un consenso general tanto en la comunidad científica como industrial sobre la necesidad de desarrollar mejores modelos de estimación del estado de operación (salud, capacidad, seguridad, expectativa de vida) de la baterías para por un lado corregir o compensar estrategias de gestión y por otro lado para poder anticipar modos de fallo [2] o alargar su vida.

Uno de los retos en el desarrollo de modelos que sean fieles al comportamiento de las baterías a lo largo de su vida de operación está marcado por la multitud de parámetros de determinan sus prestaciones (diseño, calidad de la fabricación, condiciones de envejecimiento, parámetros de operación o abuso además de la temperatura o su estado de carga) [3].

Como hipótesis de trabajo de esta tesis se identificó la posibilidad de estimar el estado de salud, con nuevos modelos operados en tiempo real y basados en identificación de correlación de la espectroscopía de la impedancia y las diferentes condiciones de operación y modos de fallo como se sugiere en [4] con el uso de variaciones de los parámetros del modelos de circuitos equivalentes. El método propuesto obedece, además, a la necesidad de que los modelos y algoritmos propuestos puedan ser implementados e hibridados con otros vectores de estimación de forma económica en sistemas reales de monitorización y diagnóstico, motivo por el cual una parte de la investigación se ha orientado al desarrollo del hardware y el software con algoritmos con bajos costes de computación.

1.4. Metodología y ensayos de caracterización

En el **capítulo 3** se resumen las fases fundamentales de la metodología propuesta, así como los ensayos de caracterización y degradación realizados sobre las baterías seleccionadas.

Para la caracterización de las baterías, objeto de análisis, se han llevado a cabo test de envejecimiento por ciclado y flotación (de acuerdo con el perfil de aplicación de subestaciones, principalmente, incluyendo medidas de corriente de carga, tensiones en vacío, impedancia electroquímica y capacidad).

También se presentan los resultados y análisis de las correlaciones entre, datos de la evolución de variables medibles y los parámetros químicos de envejecimiento a partir de ensayos sistemáticos y que replican las condiciones reales, así como un protocolo de análisis con ensayos destructivos referenciados, como trabajos de post-mortem.

Aunque en el trabajo de esta tesis prestamos la mayor atención a los ensayos realizados con baterías de plomo de alta temperatura, la metodología propuesta y una buena parte de las ideas expuestas son aplicables a otras tecnologías de almacenamiento electroquímico.

1.5. Métodos de estimación de salud y capacidad

En el **capítulo 4** se describen los trabajos de desarrollo de los métodos propuestos para la estimación de capacidad y salud basados en la utilización del sensor de tensión, temperatura y espectroscopía de impedancia para la aplicación estacionaria de las subestaciones, que, por otra parte, han dado lugar a varias de las publicaciones del doctorando como detalladas en el apartado de publicaciones. Concretamente, se detallan los trabajos de los modelos para estimación de capacidad tanto para las baterías de plomo de alta temperatura como para baterías de NiCd.

También se detalla la aportación más innovadora que se ha desarrollado y validado proponiendo un algoritmo de identificación automático de los parámetros del circuito equivalente de una batería, basados en redes neuronales, con unos niveles de precisión mejores frente a otros métodos identificados previamente en la literatura. Los resultados de este algoritmo alimentan uno de los vectores de degradación que, combinados con otros analizados, permiten proponer supervisores sintonizados ad-hoc para una electroquímica definida y un perfil de utilización objetivo.

1.6. Implementación práctica de los modelos

En el **capítulo 5** se presenta con detalle tanto los componentes que constituyen los nuevos elementos que dotan de más inteligencia a la arquitectura para su digitalización e integración en los sistemas de información de ID-E, como los resultados del desarrollo de los sensores de medida de espectroscopía de impedancia desarrollados y que son los que, en última instancia, han permitido proponer nuevos modelos híbridos o adaptivos de estimación del estado de salud de las baterías y hacer una gestión de carga menos agresiva con técnicas de equilibrado diferentes a las utilizadas habitualmente basadas en cargas de igualación, mismas que aceleran algunos procesos de degradación.

También se presentan algunas ideas de mejora de diseño y operación de los sistemas de respaldo o emergencia basados en baterías para uso de los servicios auxiliares de las subestaciones, donde se pone de manifiesto la importancia de la estrategia de gestión de las baterías, así como el diseño y requisitos de la arquitectura del conjunto.

1.7. Conclusiones y trabajos futuros

Finalmente, en el **capítulo 6** se presentan los resultados más significativos del desarrollo de la tesis.

A modo de síntesis, los modelos electroquímicos desarrollados para baterías de plomo VLRA de alta temperatura para subestaciones han conseguido implementar un método de diagnóstico que permite optimizar la estrategia de gestión y cuidado de las baterías, así como los datos para extender la vida de cada batería en función de la demanda de autonomía real de cada posición.

Complementariamente, se apuntan algunas de las ideas surgidas para la realización de trabajos futuros de investigación y desarrollo en los aspectos fundamentales que se han trabajado orientados a la mejora de los modelos híbridos con la adecuación de los algoritmos a partir de los datos históricos recogidos en la operación de los sistemas. La monitorización en tiempo real de la impedancia en un amplio rango de frecuencia como permite el sensor utilizado proporciona una gran oportunidad de mejora de los algoritmos de diagnóstico.

A partir de unos ensayos preliminares realizados otras tecnologías de baterías se propone investigar las posibilidades del uso de la espectroscopía de impedancia en trabajos futuros.

2. Estado del Arte

En este capítulo se realiza un repaso del estado del arte de los temas fundamentales de investigación o desarrollos abordados en esta tesis, esto es: tecnologías y requisitos de baterías para aplicaciones de respaldo con especial énfasis en las baterías de tipo VLRA de alta temperatura, se revisan los métodos de modelización baterías: primero en general, independientemente de la tecnología de almacenamiento electroquímico, y posteriormente para baterías de plomo-ácido. Se revisan también los métodos de estimación de capacidad y salud.

Se identifican brevemente las técnicas de termografía y análisis post-mortem que han sido utilizadas como herramientas para mejora tanto de los modelos como para la identificación de modos de fallo, degradación y calidad de las baterías ensayadas, que son descritas en los anexos A y B.

2.1. Requisitos de respaldo de subestaciones eléctricas

En todas subestaciones eléctricas se utilizan sistemas de respaldo o emergencia basados en baterías electroquímicas para dar continuidad a los servicios auxiliares. Se utilizan habitualmente tensiones en continua de 125 VDC. Las baterías realizan una función crítica en su función de seguridad para situaciones de emergencia y faltas de suministro en la red de distribución eléctrica.

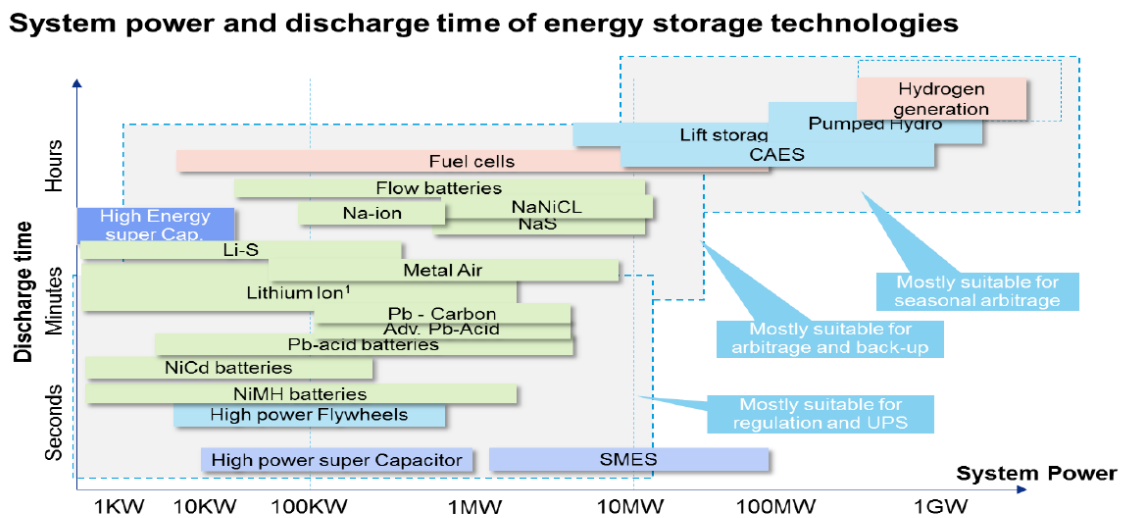
Los equipos electrónicos, cargadores de batería, destinados para la carga y gestión de la batería suelen ser bien de tecnologías de tiristores (tecnología más tradicional muy robusta y con muy alta durabilidad) o basados en fuentes o convertidores conmutados (con mejores rendimientos y mayores densidades de potencia).

En lo referente a la configuración de los sistemas de energía se suele utilizar sistemas redundantes con al menos dos conjuntos de rectificadores-batería que alimentan a un cuadro común de distribución de corriente continua que a su vez alimenta a los equipos auxiliares de la subestación. A modo de ejemplo, una referencia que describe los criterios más relevantes de diseño corresponde a Michael J. Thompson, en [5]. En algunas configuraciones se utiliza una doble barra de alimentación que puede funcionar acoplada o desacoplada. Cuando se opera desacoplada se suele obtener la redundancia de operación de seguridad de disparo de las protecciones de la red alimentando las protecciones de línea con uno de las baterías y las protecciones de los transformadores con la segunda.

Respecto a la tecnología de batería, sin duda, la tecnología plomo-ácido y la tecnología de Ni-Cd han sido las más utilizadas durante décadas en estas aplicaciones de repaso, pero nuevas químicas como el litio fosfato hierro o el Ni-Zn se están abriendo mercado en este nicho de aplicación de las baterías [6][7].

Sin embargo, el espectro de opciones definidas fundamentalmente por sus requisitos de potencia y tiempo de autonomía es más amplio como muestra la figura 1 tomada del

estudio de Pillot C. [8], donde se representa una comparativa de prestaciones de las químicas de baterías más usuales en aplicaciones estacionarias (ver cuadro azul de líneas de puntos referenciado como *Mostly suitable for regulation and UPS / Principalmente adecuado para la regulación y SAIs*).



Source: AVICENNE Energy, 2016

114

Figura 1. Clasificación de baterías por potencia y tiempo de descarga según [8].

De todo el espectro de tecnologías de baterías disponibles en el mercado para las citadas aplicaciones estacionarias, las más utilizadas son las de plomo tanto estancas o VLRA como abiertas. Dentro de las primeras hay un amplio rango de calidades y variaciones de sus expectativas de vida desde las más económicas VLRA, comercialmente denominadas libres de manteniendo hasta las OPzV y OPzS o abiertas con expectativas de vida similares al Ni-Cd. Las segundas, caracterizadas por su fiabilidad, han sido fundamentalmente instaladas en las eléctricas españolas tanto en subestaciones como en centrales de generación, pero la mejoras en temperaturas de operación y expectativa de vida de nuevas generaciones de VLRA impulsadas por la necesidad de ahorro en aplicaciones de telecomunicaciones han impulsado su uso en subestaciones eléctricas.

Recientemente, y con el gran crecimiento de la movilidad eléctrica, la química de litio basada en cátodos de litio fosfato de hierro está viviendo un gran incremento de uso en aplicaciones estacionarias derivado de la reducción de sus costes, el aumento de la expectativa de vida y seguridad intrínseca frente a otras químicas del litio como se presenta en el trabajo de Fredrik P. en [9]. Como resume el trabajo de Fredrik, a la fecha de su estudio, las tecnologías comparadas son, probablemente, las dos mejoras opciones con matices en función del perfil final de la aplicación, concluyendo que la mejor opción de coste-eficiencia para aplicaciones estacionarias de pocos ciclos sería la tecnología de plomo-ácido.

2.2. Las baterías de plomo VLRA de alta temperatura

Como se ha mencionado en la introducción la motivación de este trabajo busca minimizar la frecuencia de mantenimiento con la implementación de cargadores inteligentes, y se opta por introducir baterías VRLA de alta temperatura, que presentan mejores expectativas de vida, son libres de mantenimiento y tienen una mayor adecuación en rangos de temperatura superiores en el momento de la realización del estudio de costes realizado por ID-E.

Aunque su trabajo es posterior a la decisión de la tecnologías para este proyecto es reconfortante confirmar que las conclusiones de Fredrik P son coherentes con las de este trabajo, como resume en sus conclusiones en [9] que coinciden en identificar las baterías VLRA como las más rentables para situaciones de pocos ciclos de operación durante la vida de la batería y temperaturas inferiores a 30°C. Otros trabajos como el de Avelar y Zacho en [10] presenta resultados similares con la incertidumbre de la evolución de los precios del litio. Una comparativa también valiosa para una aplicación similar en instalaciones de telecomunicaciones es el trabajo de [11] donde aporta el vector diferencial a favor del litio para aplicaciones donde se integran renovables lo que implica uso cíclico de la batería.

En lo fundamental y con variaciones entre fabricantes de sus formulaciones orientadas a dotar de mayor expectativa de vida para rangos de temperaturas de operación más altas, las baterías VLRA seleccionadas tienen una composición similar a otros modelos de plomo conocidos. No es el objeto de este trabajo el análisis del diferencial de mejora que los fabricantes utilizan por ser información no publica, pero a modo de ejemplo es ilustrativo el trabajo de [12] que muestra algunas rutas de mejora en expectativas de vida con la utilización de carbón en el electrodo negativo.

Modos de fallo y degradación

En general todas tecnologías de baterías pueden fallar por diferentes razones: fallos de diseño, problemas de calidad en la producción, errores de control en la forma de operarlas o abuso. El trabajo de esta tesis se enfoca en el análisis de los modos de fallo que denominamos normales o por degradación y que se pueden monitorizar o minimizar dejando fuera los fallos de diseño o problemas de calidad.

Los mecanismos de degradación o envejecimiento de las baterías de plomo son un conjunto de procesos químicos y/o mecánicos que causan el fallo de la misma. Estos fallos pueden ser procesos largos de degradación o eventos catastróficos cortos y, en algunos casos, una combinación de ambos y están bien descritos en la literatura [13] [14] e incluyen:

- ✓ Sulfatación dura/irreversible: aunque el PbSO_4 es un producto normal de una descarga en ambos electrodos, con el envejecimiento de la batería se produce una sulfatación irreversible [15]. En esencia, la formación de cristales grandes e insolubles hace que se acumule su presencia y que se pierda el contacto entre la placa y el electrolito, lo que provoca una reducción permanente de la capacidad y un aumento de la resistencia interna.

- ✓ Corrosión de la rejilla positiva: la corrosión de la placa positiva de la batería (normalmente cerca de la conexión con la carcasa) restringe el flujo de la corriente, aumenta la resistencia interna debido a la formación de la capa de pasivación de PbO_x y, por lo tanto, conduce a un fallo por bloqueo de la corriente o por agrietamiento de la masa [16].
- ✓ Estratificación del electrolito o diferencias de densidad que conducen a la separación del electrolito durante el reposo, lo que da lugar a una actividad no homogénea durante la carga/descarga, a un aumento de la sulfatación en las zonas con alta concentración de ácido y, por consiguiente, a un mayor desgaste [17].
- ✓ Pérdida de agua/desecación - evaporación inducida térmicamente y/o división del agua en estados de carga elevados que conducen a la pérdida de electrolito, contacto no homogéneo y, por tanto, regiones activas e inactivas que conducen a un desgaste localizado [18].
- ✓ Desprendimiento: la masa activa se pierde de las placas y se acumula en el fondo de la batería, lo que reduce la masa activa disponible (y, por tanto, la capacidad) y, si se acumula suficiente masa, puede provocar un cortocircuito [19].
- ✓ Degradación de la masa activa: cambios químicos y físicos en la masa activa que conducen a la pérdida de material electroquímicamente activo y, posteriormente, a la capacidad [17].

En todos los casos los procesos que de fallo o degradación que denominamos normales se manifiestan en pérdida de capacidad y aumento de la impedancia interna de la celda, que son las variables que ambicionamos estimar en este trabajo, así como las condiciones de operación que nos permiten tanto monitorizarlos como minimizarlos.

Definición de estimadores SoC y SoH

El estado de capacidad (SoC) de una batería es una medida de la capacidad disponibles en cada momento respecto a su capacidad nominal para una temperatura T , se calcula con la siguiente formula, donde $SOC(T)$ se expresa en el porcentaje resultante de la ratio entre la capacidad disponible $Cd(T)$ medida en un instante t y la capacidad nominal de la batería $Cn(T)$, como se presenta en la formula (1).

$$SoC(T) = \frac{Cd(T),t}{Cn(T)} \times 100 \% \quad (1)$$

El estado de salud de una batería (SOH) también una medida de la capacidad disponibles en cada momento respecto a su capacidad máxima, se calcula con la siguiente formula, donde SOH se expresa en el porcentaje resultante del ratio entre la capacidad máxima $Cmax$ (el valor de capacidad cuando la batería es nueva) y la capacidad remanente disponible en un instante Cr, t entendiéndose que el valor Cr es menor al valor $Cmax$ por el efecto de la degradación o perdida de capacidad por múltiples factores a lo largo de la vida de la batería, como se presenta en la formula (2).

$$SoH = \frac{C_{max}}{C_{r,t}} \times 100\% \quad (2)$$

La mayor parte de investigaciones miden el SOH como ratios de capacidad disponible cuando la batería es nueva versus la capacidad disponible en el momento de la evaluación y podemos encontrar métodos basados en contadores donde el test de SOH se determina a partir de descargas controladas u otras estrategias que integran datos nominales frente a utilizados: ciclos, energía total, etc.

Ienkaran Arasaratnam *et al* en [20] presenta una definición del estado de salud diferente en base al ratio de impedancia “fresca” respecto al valor de impedancia a medida que la batería va degradando, que es un método de evaluación muy extendido con las baterías de plomo, como se expresa en la formula (3)

$$SoH = \frac{R_{s,n}}{R_{s,t}} \quad (3)$$

Esta técnica es válida siempre que se pueda correlacionar el valor $R_{s,t}$ con la capacidad disponible. En el caso de las baterías de plomo hay muchos trabajos en esta línea pero para una utilización correcta es importante disponer de datos experimentales para el modelo y modo de uso de la batería como se describe en el trabajo de I. Arasaratnam [21]. Martin M. en el artículo técnico [22] resume los métodos de cálculo de capacidad, salud para celdas de litio, mismas que pueden ser consideradas para plomo.

2.3. Técnicas de modelización, simulación e identificación de estado de baterías

En este apartado se hace una revisión general de las técnicas de modelización utilizadas en toda la cadena de valor de las baterías desde la selección y caracterización de los materiales, pasando por la identificación de los procesos físico químicos y la producción hasta su utilización. Posteriormente se revisa con más detalle las técnicas seleccionadas para este trabajo de las tesis orientadas a mejora de la gestión y estimación de la vida y el diagnóstico de modos de fallo o degradación.

En la figura 2, imagen cedida por el grupo de modelización atomística de CIC energiGUNE, se identifican la asociación entre los usos y utilidad (columna de la izquierda) con las técnicas de modelización, tanto las basadas en modelos físicos como las basadas en experimentación. En el trabajo [23] T. Lombardo *et al* ofrecen una visión complementaria del estado del arte y de los retos del mapa ilustrado. En esta tesis nos centraremos en los modelos orientados identificación de los modelos de degradación o estimación de salud, aunque en los apartados siguientes se hace un repaso de todo el mapa de técnicas.

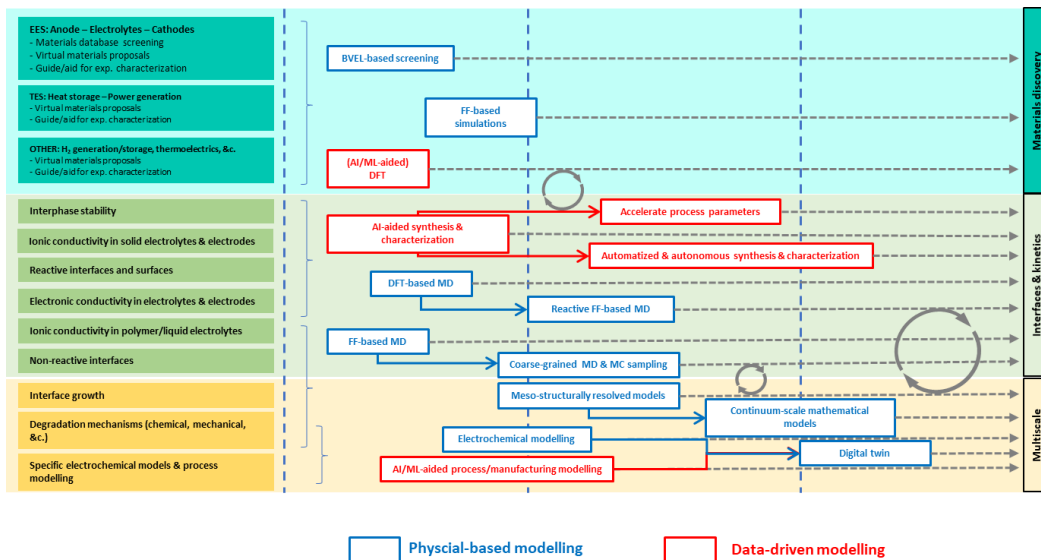


Figura 2. Clasificación de técnicas de modelización de baterías

Otro trabajo que permite tener una visión 360° de las técnicas de modelización usadas en baterías es el de las notas de clase y grabaciones para ECE4710/5710: Modelado, simulación e identificación de la dinámica de las baterías [24]. El citado curso del Dr. Gregory L. Plett proporciona un exhaustivo repaso por las técnicas de modelización y simulación.

Escala atómica o molecular

En el nivel más fundamental, el desarrollo de tecnologías de modelización ha permitido el uso de modelos moleculares y atomísticos como herramientas de observación y optimización a la escala más elemental. Métodos computacionales como la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) o la Dinámica Molecular (MD) han ganado presencia en la comunidad de las baterías debido a su practicidad en el estudio de la estructura electrónica de los variados átomos y moléculas que constituyen el sistema y las interacciones dinámicas entre ellos. La utilización de este tipo de simulaciones numéricas puede proporcionar información física relevante sobre la estructura y la naturaleza de las partículas fundamentales, de hecho, se espera que desempeñen un papel clave en la mejora de la densidad energética de las baterías al mejorar las propiedades de solubilidad y estabilidad de las químicas de las soluciones. Por si fuera poco, una evolución progresiva de los modelos moleculares y atómicos también puede proporcionar un mecanismo eficaz para la detección de especies redox prometedoras y nuevos electrolitos con características mejoradas [25].

Un paso por encima del nivel molecular/atómico, se establecen enfoques de modelización y simulación a microescala. Al igual que ocurre con los modelos computacionales mencionados anteriormente, encuentran su principal aplicabilidad en la investigación a escala de materiales, sin embargo, como sugiere el título de su categoría, se centran en el estudio de los procesos fisicoquímicos que ocurren a nivel microscópico. Las técnicas de modelización a escala micrométrica son fundamentales para comprender el comportamiento interrelacionado de los electrodos y los electrolitos, así como para

optimizar sus composiciones, dado que las reacciones electroquímicas, por ejemplo, dependen en gran medida de las propiedades intrínsecas de los propios materiales [26].

Uno de los enfoques más extendidos en el ámbito de la micro longitud es el llamado método de Boltzmann reticular (LBM) [27], que en conjunción con las técnicas de imagen 3D ya se ha abierto camino en la modelización y simulación de los fenómenos de transporte y reacción locales que se producen a escala de los poros del electrodo. Métodos como la Tomografía Computacional de Rayos X (XCT) se emplean para construir mapeos 3D precisos de las microestructuras de los electrodos, que posteriormente se utilizan como datos de entrada para modelar la dinámica en la interfaz electrodo-electrolito. Esta combinación de técnicas de imagen en 3D junto con un modelo a escala de poros en 3D es una potente herramienta que permite, en primer lugar, determinar las características físicas de la microestructura del electrodo, como las áreas de superficie activa, las porosidades, la permeabilidad, etc. Además, también permite medir la variación de estas características físicas, por ejemplo, cuando los electrodos se someten a compresiones estructurales o tratamientos superficiales. Así, se puede investigar el comportamiento de cada una de las características físicas de una estructura de poros de electrodo específica en los procesos que ocurren en la interfaz electrodo-electrolito.

Hasta la fecha, uno de los principales inconvenientes de estos métodos es la necesidad de disponer de altas capacidades computacionales para poder hacer uso de las representaciones tomográficas 3D precisas de las microestructuras de los electrodos. En consecuencia, se han derivado algunos esfuerzos hacia la investigación de la simplificación numérica, dando lugar a soluciones prometedoras como el enfoque Pore Network Modelling (PNM), que obtiene una considerable ventaja computacional al plagar los poros y gargantas reales del electrodo por esferas y cilindros [28].

Escala macroscópica

Finalmente, el tercer grupo corresponde a los enfoques de modelización y simulación a macro escala. Pasando del ámbito cuántico al macroscópico, esta categoría reúne la mayor parte de los modelos de baterías disponibles en la literatura. Los modelos pertenecientes a este grupo abarcan desde modelos matemáticos basados en la física, destinados a estudios a nivel de elementos celulares, hasta modelos empíricos dedicados a estimaciones que son usados junto con técnicas de inteligencia artificial para acelerar los procesos de desarrollo y optimización de materiales [29].

Modelos continuos

Siguiendo el orden ascendente de la escala de aplicación de los modelos, en la investigación a nivel de celda, la tarea de mejorar el diseño de los componentes de la misma ha encontrado un gran aliado en la utilización de modelos continuos o distribuidos en los últimos tiempos. A diferencia de los métodos de modelización a microescala, los modelos continuos pretenden proporcionar una descripción matemática más general del comportamiento electroquímico de la celda, considerando los procesos de transporte y reacción acoplados y su dependencia respecto a la estructura de la celda, las propiedades de

los materiales y los parámetros operativos. Podemos encontrar trabajos relacionados para modelización de procesos de degradación con modelos continuos [30].

En la práctica, para predecir parámetros como la distribución espacial de la concentración de especies, las velocidades, las densidades de corriente o los sobrepotenciales a lo largo de la celda, los modelos continuos utilizan ecuaciones diferenciales parciales (EDP) no lineales derivadas de las leyes de conservación de la masa (especies), la carga, la energía y el momento; además, el conjunto de ecuaciones se completa generalmente con las expresiones de Butler-Volmer y Nernst, que describen la cinética de reacción y el potencial de circuito abierto, respectivamente. Un trabajo interesante en esta línea con baterías de plomo lo encontramos en [31]. La solución de este conjunto de EDP acopladas sólo es posible si se establecen previamente las condiciones iniciales y de contorno adecuadas, lo que a menudo no es una tarea sencilla. En su lugar, a menudo se adoptan suposiciones simplificadoras para definir dichas condiciones. Dependiendo del grado de simplificación empleado, los modelos distribuidos pueden variar en orden desde los modelos tridimensionales (3D) hasta los modelos unidimensionales (1D), en los que los órdenes de modelos más altos implican una mayor precisión del modelo, pero a costa de tiempos de cálculo más largos.

Modelos de parámetros globales (lumped)

Al igual que los modelos continuos, los modelos de parámetros globales (lumped) también intentan emular explícitamente los procesos fisicoquímicos que tienen lugar en una batería. Sin embargo, las simplificaciones habituales que se adoptan para construir este tipo de modelos, por ejemplo, la consideración de una distribución uniforme de las concentraciones de reactivos activos, impide estudiar localmente los fenómenos de transferencia de carga y masa, y por ello suelen conocerse también como modelos continuos 0D. En cambio, los modelos de parámetros lumped proporcionan una descripción matemática más general y simplista de los procesos electroquímicos que rigen el dominio de la celda. Suelen basarse en las leyes de conservación de la masa y la energía, junto con versiones simplificadas de las expresiones de Butler-Volmer y Nernst, formando un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias fáciles de resolver. En consecuencia, los modelos lumped presentan una menor precisión a la hora de predecir el comportamiento dinámico de las distintas variables electroquímicas, pero, aun así, dependiendo de cuál sea el objetivo final de investigación del modelo, esta pérdida puede justificarse por la simplicidad del cálculo. Los supuestos prácticos generalmente adoptados en la implementación del modelo descartan la utilización de este tipo de modelos en actividades de optimización del diseño de celdas, sin embargo, su protagonismo se centra en otras tareas igualmente importantes. Por ejemplo, se utilizan para simulaciones de baterías a gran escala, en el desarrollo y mejora de algoritmos de control, o con fines de monitorización dinámica de baterías. Un ejemplo de esta técnica para baterías de plomo lo encontramos en el trabajo de Esfahanian et al [32].

Modelos basados en circuitos eléctricos equivalentes

Junto con los modelos de parámetros fijos, los modelos de circuitos equivalentes también han demostrado su utilidad en las simulaciones a nivel de sistema destinadas al análisis del rendimiento de las baterías [4][33] y a los objetivos de control/monitorización [34]. También en este caso, las elevadas precisiones alcanzadas y los reducidos tiempos de simulación son las principales características que sugieren su utilización en este tipo de aplicaciones. Sin embargo, existe una gran diferencia entre los dos modelos macroscópicos, y es el hecho de que los modelos CEE (Circuitos Eléctricos Equivalentes) hacen uso de componentes eléctricos para emular los fenómenos fisicoquímicos que se producen dentro de las celdas electroquímicas en lugar de expresiones matemáticas. Los CEE más básicos consisten en una fuente de tensión en serie con una resistencia que representan la tensión de circuito abierto de la célula y la resistencia interna de la misma, respectivamente. A continuación, se suelen añadir escalas R-C adicionales en serie para simular aún más los fenómenos de transferencia de carga y masa que se producen en la interfaz electrolito-electrodo y sus alrededores. Además, antes se explicó que los modelos lumped se construyen siguiendo directamente las concentraciones de reactivos activos en cada paso de la simulación mediante ecuaciones de conservación de masa. Por el contrario, los CEEs a priori no tienen en cuenta dichas variables internas y la estimación del SOC no es tan sencilla. Este problema podría resolverse utilizando alternativas como el método de contadores de energía o adoptando las ecuaciones de concentración de reactivos empleadas en los modelos lumped.

Uno de los métodos para la selección del circuito equivalente es simular diferentes condiciones de funcionamiento, la parametrización de los componentes eléctricos que constituyen el circuito se realiza normalmente utilizando mediciones experimentales de tensión y corriente. Otra opción que es la utilizada en esta tesis es mediante espectroscopia de impedancia. En comparación con las técnicas de caracterización utilizadas para alimentar los modelos matemáticos, la adquisición de medidas de tensión y corriente o el uso de la espectroscopia son más fáciles de realizar y más accesible; sin embargo, debido a la naturaleza variable de los componentes de la red R-C con respecto a las condiciones de funcionamiento (SOC, temperatura, caudal o corriente), el proceso de parametrización se convierte en una tarea pesada. Cuanto más amplia sea la ventana de funcionamiento y mayor sea la precisión deseada, la cantidad necesaria de datos experimentales aumenta considerablemente y los algoritmos necesarios para realizar la parametrización dinámica se vuelven cada vez más complejos. Es en base a esta circunstancia que se propone utilizar la espectroscopia a partir de un sensor que permite de forma ágil determinar los parámetros del circuito equivalente a lo largo de la vida de la batería.

Modelos basados CEE a partir de espectroscopía de impedancia

La espectroscopía de impedancia electroquímica (en inglés, Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), es una técnica reciente utilizada para comprender las propiedades eléctricas y dieléctricas de los materiales utilizados en las celdas electroquímicas [35]. Esta técnica es también llamada como Espectroscopía de Impedancia AC, debido a la naturaleza de su implementación, basada en señales alternas. Se destaca por ser un método no destructivo que busca caracterizar las propiedades electroquímicas de las

baterías, de esta forma entregando información cuantitativa acerca de los componentes individuales de la batería.

C. Aksakal, A. Sisman en [36] nos describe con mayor detalle los fenómenos electroquímicos asociados a cada rango de frecuencias para una batería de plomo.

La asociación o determinación de un circuito eléctrico equivalente para un espectro permite tener un modelo del comportamiento de la batería donde se identifican diferentes componentes del circuito a cada rango de frecuencia, como detalla [5] con el circuito equivalente para una batería de plomo AGM de 12 V

Otro ejemplo donde el cálculo de los parámetros ha sido realizado con la ayuda de una herramienta gráfica desarrollada por M. Kwiecien, J. Badeda, M. Huck, K. Komut, D. Duman, D. Uwe Sauer [21].

J. Badeda, M. Kwiecien, D. Schulte, D. U. Sauer y de C. Aksakal, A. Sisman en [37] nos detalla la interpretación de los fenómenos físico-químicos asociados a cada parte del espectro de la impedancia para la tecnología de plomo a partir de la clasificación de la siguiente figura 3.

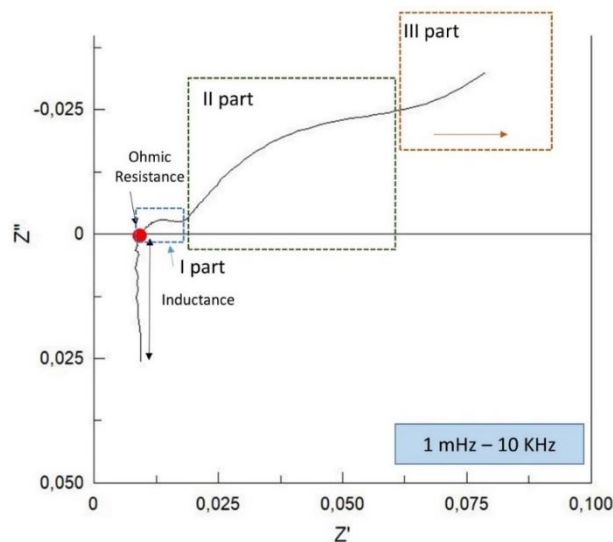


Figura 3. Forma de un diagrama de Nyquist idealizado para una batería de plomo y fenómenos asociados a cada parte del espectro [37]

Badeda también nos presenta conclusiones sobre las variaciones de estos valores en función del estado de una batería de plomo:

Inductancia: Componentes conductores relacionados (conexiones de la batería).

Resistencia óhmica: En el diagrama de Nyquist de una batería se incluye la resistencia óhmica debida a las conexiones, el separador, la resistividad del electrolito y la cobertura superficial de los electrodos por sulfato de plomo cristalizado. La resistencia óhmica, situada en la intersección del eje x, corresponde a una frecuencia de aproximadamente 1 kHz (dependiendo de la batería, el SOC, etc.). la resistencia

aumenta durante la descarga, el mayor aumento se produce al final de la misma. La resistencia óhmica es mayor a menor porcentaje de SOC. Según algunos autores la frecuencia que da más información es 853 Hz.

Parte I: El bucle capacitivo (llamado RCT) está determinado por la porosidad de los electrodos. La RCT representa la resistencia a la transferencia de carga en los electrodos. La reacción de transferencia de carga tiene una cierta velocidad que depende de la temperatura, de la concentración de los productos de reacción y del potencial de los electrodos. Para el electrodo positivo durante la descarga, es la resistencia de la transferencia de electrones del cristal al electrolito y la resistencia de la transferencia de carga durante la reducción de los iones Pb^{4+} a Pb^{2+} . La localización de la RCT corresponde a una frecuencia entre 0,1 y 100 Hz, disminuye durante la descarga hasta el 15% del SOC. Luego, al final de la descarga, aumenta ligeramente.

Durante la descarga, la porosidad de los electrodos disminuye, porque los cristales de $PbSO_4$ llenan los poros de la masa activa de los electrodos.

La frecuencia que da más información: 5,37 Hz (representación de RCT). Está relacionada con la porosidad de los electrodos y la reacción electroquímica en la interfaz electrodo-electrolito. Al principio de la descarga, el módulo Z a una frecuencia de 5,37 Hz desciende ligeramente y al final de la descarga aumenta como el módulo Z a una frecuencia de 853 Hz. La dependencia durante la carga es ligeramente diferente a la de la descarga. Al principio de la carga, el módulo Z disminuye bruscamente, luego vuelve a aumentar del 20% al 70% del SoC y al final de la carga disminuye ligeramente. La dependencia del módulo Z a la frecuencia de 5,37 Hz al principio de la carga disminuye bruscamente. Del 10% al 70% de la carga, el módulo Z aumenta y vuelve a disminuir ligeramente al final de la carga. Por ello, la frecuencia de 5,37 Hz no es adecuada para la estimación del estado de carga.

Otros autores dicen que el primer semicírculo después de la cola hacia la disminución de la frecuencia es el proceso de transferencia de carga, sólo, en el electrodo negativo.

Parte II o Capacitancia de doble capa: La capacitancia de doble capa CDL está determinada por la distribución de la carga espacial en las capas dobles electroquímicas.

El segundo bucle a bajas frecuencias está controlado por el transporte de masa de los iones Pb^{2+} y depende de la reacción de sulfatación en los electrodos. La impedancia Warburg ZW está causada por la difusión iónica en el electrolito y en los poros de los electrodos. Las frecuencias inferiores a 0,1 Hz representan la impedancia Warburg ZW causada por la difusión iónica en el electrolito y en los poros de los electrodos. En estas frecuencias la impedancia cae bruscamente al principio de la descarga y al final de la misma vuelve a aumentar.

La mejor opción parece ser la medición de la combinación de dos mediciones del módulo Z para alta y para baja frecuencia (853 Hz y 351 mHz). Estas dos mediciones

podrían estimar exactamente el estado de carga. El rango del 0% al 70% del SOC puede detectarse mejor a partir de la frecuencia de 351 mHz, donde la dependencia del módulo Z disminuye significativamente. Por el contrario, el final de la descarga del 70% al 100% del SOC se estima mejor a partir de la frecuencia 853 Hz, donde el módulo Z crece significativamente. A la frecuencia de 351 mHz el módulo Z también aumenta, pero su valor es similar al del principio de la descarga, por ejemplo, el valor del módulo Z medido a 351 mHz para el 40% y el 85% de la descarga es el mismo.

Parte III: El proceso de transferencia de carga en el electrodo positivo genera el tercer semicírculo a frecuencias inferiores a 100 mHz. Este proceso de transferencia de carga se ve afectado por la difusión, cuando el semicírculo se convierte en una cola.

El espectro de impedancia restante hacia frecuencias más bajas describe el proceso desconocido en el electrodo negativo y el proceso de transferencia de carga en el electrodo positivo.

2.4. Tipos de modelos estudiados para la estimación de salud y capacidad

En la última década, se han dedicado muchos esfuerzos al desarrollo de métodos fiables y robustos para determinar el estado de salud y el estado de carga de las baterías. Varios autores han descrito diferentes formas de estimar las variables SOC y SOH de las baterías; pueden dividirse en diferentes categorías -como mediciones directas, modelos eléctricos y electroquímicos, y métodos adaptativos y de aprendizaje automático.

En la categoría de mediciones directas, se pueden utilizar pruebas de capacidad de descarga para detectar la capacidad al principio de la vida útil de la batería, o bien se pueden utilizar mediciones intermedias para determinar el estado de salud. Sin embargo, aunque este tipo de método es preciso, no siempre puede incorporarse a un sistema de detección de diagnóstico inteligente por sí mismo; véase Lukic et al. [38]. Las mediciones de la tensión en circuito abierto (OCV) se utilizan en tecnologías como el plomo-ácido, el NiCd o el Zn/Br, que se basan en la relación de la OCV y el SOC. Esta tensión en circuito abierto suele medirse en condiciones offline, pero puede hacerse online si la OCV se infiere a partir de mediciones de tensión en los terminales o de modelos adecuados. La espectroscopia de impedancia electroquímica es otro método que puede utilizarse para la predicción en tiempo real mediante la interpretación de parámetros a partir de los espectros [39]. Sin embargo, en un principio, el modelo electroquímico es difícil de implementar y es muy específico para cada tecnología; véase el estudio de Piller et al. [40]. Por lo tanto, es necesario desarrollar protocolos específicos para la extracción de medidas EIS para cada tipo de tecnología de almacenamiento de energía electroquímica; véase Meddings et al. [41]. En cuanto a los métodos adaptativos basados en algoritmos, existen algunas otras aproximaciones basadas en series temporales [42] o en el análisis fraccionario [43]. Otros enfoques muy utilizados son los de optimización basados en algoritmos genéticos, desarrollados por Ramos et al. [44], o los basados en redes neuronales, presentados por Chun et al. [45]. De todas las opciones mencionadas, es necesario identificar los métodos que pueden ser implementados directamente durante las operaciones reales en aplicaciones estacionarias para evitar

interferir en el modo de funcionamiento, como sugieren Shahriari y Farrokhi [46]. En su trabajo, se desarrolló un método para la medición en línea del SOC y el SOH, sin el requisito de desconectar la batería del circuito. Sin embargo, la batería estaba obligada a cargarse o descargarse continuamente, entre otros inconvenientes. Además, Khare et al. [47] propusieron un método en línea para estimar el SOH de los vehículos eléctricos híbridos utilizando varios parámetros de la batería, como la resistencia interna, el voltaje de los terminales y la gravedad específica de la batería, pero esto difiere de nuestra aplicación objetivo. Sedighfar y Moniri [48] también desarrollaron un método en línea para la estimación del SOC y el SOH de baterías de plomo-ácido reguladas por válvula (VRLA), que están orientadas a la aplicación de vehículos eléctricos. Según Marrero et al. [49], la integración de sensores y el desarrollo y optimización de un sistema de gestión de baterías tienen una gran importancia en la creación de sistemas de baterías con el fin de aumentar la esperanza de vida o la disponibilidad, en lugar de centrarse únicamente en las baterías de iones de litio, como están haciendo la mayoría de los investigadores; véase también [50] [51].

En las siguientes subsecciones presentamos los trabajos más relevantes identificados para baterías de plomo clasificados por los tipos de modelos que han sido objeto de desarrollo en la tesis:

- ✓ Métodos basados en contadores
- ✓ Modelos basados en de medida de OCV
- ✓ Modelos basados en CEE y espectroscopia de impedancia
- ✓ Modelos híbridos

Métodos basados en contadores

Los métodos de estimación de salud basados en contadores por integración de energía cargando o descargando en la versión de contadores de amperios hora o en la versión de conteo de ciclos completos equivalentes o “energy throughput” (entendido como el balance total de energía cargada y descargada a lo largo de la vida) son métodos muy sencillos de implementar y son válidos para muchas aplicaciones. Los métodos basados en integración de Ah pueden ser muy fácil de implementar, pero se necesitan sensores de corriente precisos.[40],[52].

J. Varela Barreras en [53] presenta unos modelos basados en regresiones lineales de estimación de pérdida de capacidad o estado de salud partir del balance de energía cargada y descargada en la batería comparada con la energía estimada que la batería podrá cargar y descargar a lo largo de su vida según datos del fabricante.

El “white paper” [54] presenta ejemplo de fácil implementación de estimadores de capacidad, salud y potencia basados en esta estrategia. Un trabajo interesante para la estimación de SOH es el presentado por I. Arasaratnam [20].

Por último, los métodos basados en contadores pueden implementarse mediante la inicialización previa de los parámetros, basada en datos experimentales o en datos

específicos del fabricante,[42] [55] [44] [56] [46] analizando la tasa de corrientes de carga y descarga, la temperatura, las resistencias internas, etc. También se pueden crear y contabilizar el histórico en las baterías con respecto a diferentes ciclos de descarga bajo diversas C-rates [57]. Alberto B. et al, propone un método muy sencillo para comparar número de ciclos a partir de los datos de las especificaciones [58], aunque no considera el impacto de la temperatura lo que limita su aplicabilidad.

Otra de las líneas de trabajo para el desarrollo de modelos que podemos incluir en el capítulo de contadores es el trabajo de Kristen A. Severson et al [59] que propone modelizar la degradación a partir de medidas de dispersión de las curvas de descarga obtenidas de forma experimental.

Modelos basados en medida de OCV

La medición de la OCV se utiliza en muchos sistemas de almacenamiento de energía electroquímica, que se basa en la relación entre la OCV y la SOC.

Para el caso de las baterías de alta temperatura de plomo-ácido, existe una relación casi lineal entre OCV y SOC. Sin embargo, hay que tener en cuenta, como informan Deepti y Ramanarayanan, que las lecturas de voltaje tardan mucho tiempo en estabilizarse y que las mediciones de voltaje pueden variar en función de las condiciones de medición, por ejemplo, el nivel de voltaje real, la temperatura, la tasa de descarga y la edad de la celda. La información de autores como Ng et al. explica cómo la medición de la tensión en circuito abierto cambia en los procesos de carga y descarga y la tasa que se aplica cuando se aplica el tiempo de relajación [60], y la recuperación del parámetro OCV depende en gran medida de la tasa de descarga anterior. En estos casos, Murnane explicó que sería posible aplicar un término de corrección proporcional a la corriente de la batería para compensar la lectura de la tensión en el circuito abierto[22]. Para medir la tensión en circuito abierto, también es necesario establecer un tiempo de relajación previo, ya que la polarización y la transferencia de masa en el interior de la batería cuando se carga o se descarga tienen una dinámica muy lenta y se producen a lo largo de horas provocando diversas variaciones de tensión, tal y como describen Li et al. Cuanto más largo sea el tiempo de relajación, más se acercará la medida de la tensión de la batería a la OCV real [61].

Las técnicas basadas en análisis de la tensión de circuito abierto y técnicas relacionadas con los tiempos de relajación son sin duda una línea de gran interés y aplicabilidad para aplicaciones estacionarias como se refleja en los múltiples trabajos [62] [63] [61] y refrendado por el trabajo objeto de esta tesis para las químicas de plomo [64] y Ni-Cd [65].

En el trabajo de [66] se utilizan técnicas de lógica difusa para correlacionar la tensión de circuito abierto y el estado de capacidad.

Como método relacionado con la lectura del OCV, se ha estudiado mucho la identificación de la curva “coup de fouet” para la identificación del estado de carga como muestran el trabajo de A. Delaille et al en [67].

Modelos basados espectroscopía de impedancia y en CEE

La espectroscopia electroquímica es uno de los parámetros que puede medirse al mismo tiempo que el parámetro de tensión en circuito abierto, y puede utilizarse para la identificación de los parámetros de un circuito eléctrico equivalente. Sin embargo, el modelo electroquímico es difícil de implementar, y es muy específico para cada tecnología[40].

Un trabajo específico para baterías de plomo es el de Philip D. en [68] donde propone un modelo de circuito equivalente general y muestra las diferencias de para diferentes tecnologías de plomo con el mismo modelo de circuito equivalente.

Un dato relevante que afecta a las posibilidades de aplicación de la espectroscopia de impedancia para estimación de la salud y la capacidad es que de forma general y como se ilustra en la figura 4 la respuesta frecuencial o diagrama Nyquist varía con el estado de carga de la batería además de con la temperatura y el estado de salud. La selección del CEE adecuado es fundamental para el uso de los métodos de estimación del SOH basados en EIS, que además deben tener muy en cuenta el impacto de la temperatura y el SOH en los modelos, como también informan X. Wang et al. en [69].

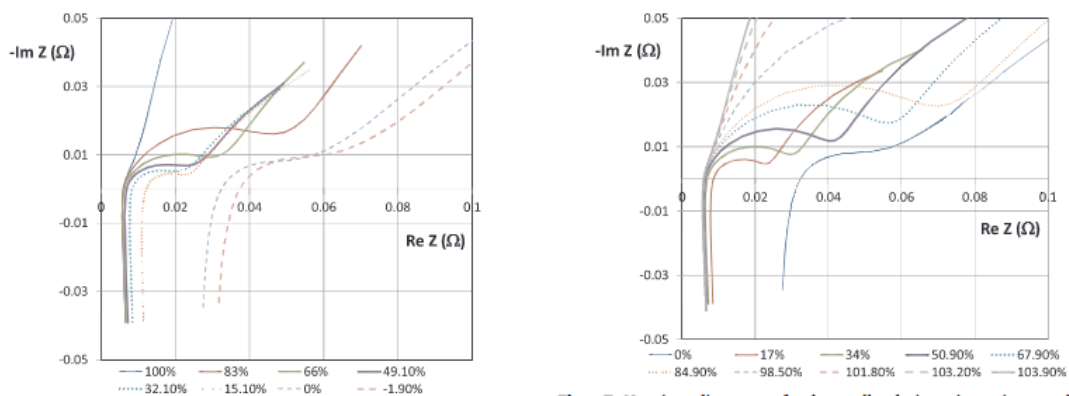


Figura 4. Ejemplos de espectro de impedancia para diferentes estados de carga

Otro dato relevante a la hora de utilizar la espectroscopia de impedancia es que la magnitud y forma de la señal eléctrica utilizada como excitación para la medida de la impedancia también tiene impacto en el resultado final de la misma forma que en rango de frecuencias utilizado como se puede revisar en los trabajos de las referencias mencionadas de J. Badeda, M. Kwiecien, D. Schulte, D. U. Sauer y de C. Aksakal, A. Sisman en [70]

Los dos aspectos mencionados han sido considerados para el desarrollo de los modelos para la aplicación objetivo de la tesis como se describe en el capítulo 5.

La EIS permite por tanto identificar las variaciones de los parámetros del circuito equivalente de una batería como ilustra Eckhard K et al en [39]. En caso concreto de aplicaciones de respaldo objeto de esta investigación son muchos otros los trabajos que apuntan en esta dirección [34] [37] [71] [72] [73] [74].

Aunque el objeto de esta apartado no es ilustrar los posibles métodos de selección del circuito equivalente para una batería, a modo de ejemplo, Blanke et al en [75] nos propone un circuito equivalente para estudiar el SOC y el SOH de batería de plomo.

En muchos de los trabajos ya referenciados en apartados anteriores de esta tesis relacionados con el envejecimiento, la predicción de la salud y los métodos de estimación en línea, la espectroscopia de impedancia electroquímica de las baterías aparece como una técnica muy prometedora para obtener modelos de estimación en línea cada vez más precisos, como han demostrado Kwiecien et al. [76] y otros investigadores [77] [78],[79],[39] [21]. Habitualmente, la identificación de los parámetros del circuito eléctrico equivalente que se extraen del EIS requiere de experiencia humana complementaria a la ayuda de un software específico como Zview que ofrece herramientas de visualización de la impedancia/fase de ganancia y consejos de selección de circuitos guiados, como se ve en el estudio realizado por Csomós et al. [80].

Otro estudio que propone el uso de la espectroscopia de impedancia electroquímica y que nos ha inspirado para la realización de algunos de los ensayos presentados en trabajos futuros en el capítulo 6 es la publicación de Abderrezak H. et al [81], aunque las condiciones de medida son diferentes de las propuestas en nuestro trabajo. El trabajo de Michael Greenleaf et al va en la misma línea e incluye en el modelo la dependencia de la temperatura y el C-rate en los valores de los parámetros del circuito equivalente [82].

El trabajo [83] de Zhiyong Xia et al también propone utilizar las variaciones de los parámetros del circuito equivalente para una batería de litio y relacionarlo con el estado de salud.

El trabajo Stevanatto L.C en [84] presenta otro ejemplo donde correlaciona el valor del parámetro del modelo de Randles con el estado de capacidad para baterías de plomo. En la misma línea

Modelos híbridos

Son muchos los trabajos que proponen utilizar de forma conjunta múltiples técnicas para obtener modelos mejorados. Muchos de ellos combinan algunos de los métodos anteriormente mencionados y otros recurren a nuevos modelos donde la inteligencia artificial está jugando un papel muy relevante [23].

El trabajo de Lluc Canals Casals ilustra el impacto de los diferentes factores de envejecimiento en las baterías en su trabajo [85] que ilustra el impacto que estas variables tienen en los diferentes modos y rutas de degradación, que a su vez nos ilustran sobre la importancia que estas diferentes condiciones tienen en el comportamiento de las baterías para su segunda vida.

La mayor parte de los trabajos se centran no tanto en aplicaciones de respaldo y pocos ciclos como nos ocupa en este trabajo sino en aplicaciones intensivas en ciclos como se describen en el trabajo de Valentin M. et al [86] que propone un método que considera varios factores de degradación a partir de datos experimentales

Zhuang Hui-min et al en [87] proponen un modelo basado en el algoritmo “advance particle swam optimización” considerando la tensión de relajación la temperatura y el c-rate de descarga.

Las redes neuronales se han utilizado ampliamente en el desarrollo de modelos de batería para su diagnóstico y pronóstico, como informan Teo et al. en [23]. En este experimento, los autores han aplicado las redes neuronales en la identificación de parámetros por su capacidad de crear y ajustar relaciones no lineales entre las entradas (datos EIS) y las salidas (parámetros del circuito equivalente), como en el caso de Chun et al. [56]. Jiménez-Bermejo et al. también las han utilizado para obtener una estimación más precisa del SOC de la batería en vehículos eléctricos [88], y Yang et al. han utilizado redes neuronales BP para la estimación adecuada del SOH de una batería en vehículos eléctricos, en las que utilizaron una gran cantidad de datos experimentales para alimentar la NN [89].

Capizzi et al. [90] han utilizado redes neuronales recurrentes para modelar las curvas de tensión de carga y descarga de las baterías de plomo-ácido.

Otro estudio muy interesante basado en redes neuronales es el de Young et al. [91], que entrena las redes con datos de gravedad específica de tensión de flotación y nivel de electrolito de adición de agua como estimadores del rendimiento de la batería.

Yoshifumi Morita [92]propuso estimar el SOC a partir de datos observables con un preproceso que implica el cálculo de variables intermedias de un modelo equivalente, concretamente con el índice de polarización, lo que le permitió mejorar sustancialmente la precisión de la estimación.

X. Wanga et al. [93] presenta un interesante trabajo para estimar el estado de salud de las baterías de iones de litio basado en la resistencia de transferencia de carga considerando diferentes temperaturas y estados de carga a partir de datos EIS.

En una publicación previa J. Olarte et al, ya informaron de un algoritmo de identificación de parámetros en dos pasos [94] para implementar la monitorización de las variaciones de los parámetros CEE. El objetivo final de los autores con el método propuesto es monitorizar automáticamente las variaciones de los parámetros del circuito equivalente en funcionamiento con sensores de impedancia de bajo coste que permitan inducir las variaciones del estado de salud de la batería o los modos de fallo a partir de la interpretación electroquímica de estos valores, tal y como sugieren [34] y [21].

Un trabajo muy interesante que utiliza el algoritmo “rainfall counting” para el contage de ciclos es el trabajo de [86] en combinación con otros factores que impactan en la degradación de las baterías.

Un aspecto relevante y que tiene un gran impacto en la mejora de expectativa de vida de las baterías objeto de la aplicación es el poder mantenerlas equilibradas como muestra el trabajo de Philip T. Krein et al en [95]. En el capítulo 5 se presenta la funcionalidad implementada para esta función de equilibrado y el algoritmo propuesto.

Wubin Wnag et al, en [96] propone un método híbrido de superposición lineal basado en la monitorización de las curvas de tensión junto con la identificación de la resistencia proporcionada por la espectroscopia de impedancia electroquímica para la estimación de la condición de final de vida.

El trabajo de Xintian Lui et al en [97] combina las variaciones de la resistencia interna con la tensión de flotación para estimar la salud en una batería de plomo en una aplicación estacionaria para una subestación.

2.5. Termografía y post-mortem como herramientas para detección de modos de fallo

El desarrollo de herramientas para examinar y predecir el rendimiento de las baterías representa un reto importante para el campo de la monitorización, ya que depende de las técnicas de evaluación no destructiva (NDE) para proporcionar descriptores clave del comportamiento. Dado que el comportamiento térmico de una batería influye en su química interna, las imágenes térmicas representan una técnica NDE “in operando” capaz de proporcionar información valiosa para facilitar la comprensión del rendimiento electroquímico general de una batería. Sin embargo, los intentos anteriores de vincular directamente los análisis de imágenes térmicas con la química interna han resultado ser un reto hasta ahora, debido en parte a la complejidad de las relaciones entre el comportamiento térmico y electroquímico de la batería.

En la publicación [98] se propone y describe un enfoque más refinado en el que se establece primero la correlación entre los resultados de las imágenes térmicas y las reacciones internas de la batería, proporcionando una base para determinar los descriptores para desarrollar la detección temprana de fallos. En el anexo A se presentan los resultados del trabajo donde este enfoque se valida experimentalmente mediante el uso de una combinación de análisis electroquímicos, de termografía infrarroja in operando y post-mortem, que se llevaron a cabo para caracterizar baterías de plomo-ácido seleccionadas. Estos resultados y sus implicaciones para la detección precoz de fallos se discuten, junto con los retos a los que se enfrentan las imágenes térmicas in operando de las baterías, sentando las bases para desarrollar la comprensión vital para futuras mejoras iterativas del diseño.

2.6. Conclusiones sobre estado del arte

Las diferentes técnicas de modelización tanto basadas en datos estadísticos como en modelos continuos son capaces de establecer modelos de estimación que pueden ser adecuados para unas determinadas condiciones de operación pero que no siempre son capaces de modelar todas las condiciones de operación o modos de fallo. La monitorización continua de la EIS permite, sin duda, ajustar y mejorar la certidumbre de los modelos basados en modelos continuos por permitir identificar condiciones iniciales como se identifica en muchos de los trabajos presentados en este capítulo. En caso concreto de aplicaciones de respaldo, objeto de esta investigación, son muchos otros los trabajos que apuntan en esta dirección [34] [37] [71] [72] [73] [74].

Las técnicas basadas en análisis de la tensión de circuito abierto y técnicas relacionadas con los tiempos de relajación son sin duda una línea de gran interés y aplicabilidad para aplicaciones estacionarias como se refleja en los múltiples trabajos [62] [63] [61] y refrendado por el trabajo objeto de esta tesis para las químicas de plomo [64] y Ni-Cd [65].

Los trabajos de modelización basados en modelos físicos aparecen como más adecuados para desarrollo y optimización de materiales y diseños de celdas mientras que los modelos basados en datos experimentales y circuitos equivalentes aparecen como más adecuados para desarrollo de estimadores de operación tanto de celdas como se de baterías [99].

Sin duda hay una gran oportunidad de mejora a través de la hibridación y el uso de técnicas de inteligencia artificial que pueden tender puentes entre los modelos basados en datos y los basados en modelos continuos [23].

La termografía [100], así como el análisis detallado por técnicas de post-mortem [101] son herramientas muy potentes tanto para identificar procesos o modos de degradación o fallo como para identificar y validar las relaciones de causalidad identificadas por las variables medibles y los estimadores.

La breve revisión de la literatura relativa a la modelización y simulación de las baterías presentada anteriormente sugiere que algunos enfoques son más adecuados que otros dependiendo de cuál sea el objetivo final de la investigación [102]. En el caso de este trabajo, queda claro que la intención de desarrollar un modelo de baterías está orientada a la futura tarea de diseñar, probar y optimizar algoritmos de monitorización y control que pretendan mejorar el rendimiento global del sistema optimizando la vida remanente (RUL). Teniendo en cuenta el mapa de los distintos enfoques de modelización existentes, a priori está bastante claro que la opción más factible sería optar por un modelo semi empírico e híbrido como lo clasifica M. Naumann en [103] por sus ventajas de bajo coste de computación y precisión aceptable. Como novedad a este trabajo se propone hibridar modelos empíricos basados en monitorización de los parámetros de circuitos equivalente junto con medidas de temperatura, tensión de circuito abierto y medidas integración de capacidad real en descargas controladas con una frecuencia adaptada a las variaciones de la estimación de degradación.

3. Metodología y ensayos

La motivación fundamental del trabajo de la tesis se basa en el método de diseño de experimentos de degradación y caracterización de baterías para el diseño y validación de modelos híbridos basados en circuitos eléctricos equivalentes conjuntamente con otras variables medibles o estimables para la de estimación de salud, capacidad y vida útil de las baterías y modos de degradación o fallo. Se trata de identificar las correlaciones entre variables medibles y los parámetros químicos de envejecimiento, conjuntamente con un protocolo de análisis con ensayos destructivos (diagnóstico post-mortem), metodología desarrollada por el centro CIC EnergiGUNE [104].

En este capítulo se presenta la metodología propuesta, se analizan los ensayos más relevantes de un conjunto de baterías de plomo de 100Ah de alta temperatura, y se presenta el análisis de correlación con datos de espectrometría de impedancia y las tensiones de relajación (OCV).

Por otro lado, también se han ensayado baterías VLRA de 30Ah de plomo cristal utilizando termografía para la identificación modos de fallo y correlación con datos de los ensayos eléctricos. Estos ensayos se presentan en el anexo B dado que, aunque se han identificado correlaciones entre los ensayos de termografía y los modos de degradación, éstos no han sido finalmente implementados en modelos descritos en el capítulo 5, aunque si han generado interés para trabajos futuros como se resume en el apartado de conclusiones.

En los Anexos A y B se presentan los resultados de los ensayos termográficos y la descripción de la metodología y una descripción más exhaustiva de los ensayos de post-mortem utilizados en el trabajo de selección y análisis de las baterías ensayadas.

3.1. Metodología

El trabajo realizado en esta tesis también está orientado a la optimización y reducción de los tiempos y medios de caracterización para desarrollo de los modelos unido a la propuesta de incluir medidas de impedancia busca obtener modelos más precisos de estimación.

En la figura 5 se resumen las fases fundamentales de la metodología llevada a cabo en el trabajo, así como las tareas fundamentales de la metodología de caracterización y generación de modelos de las baterías.

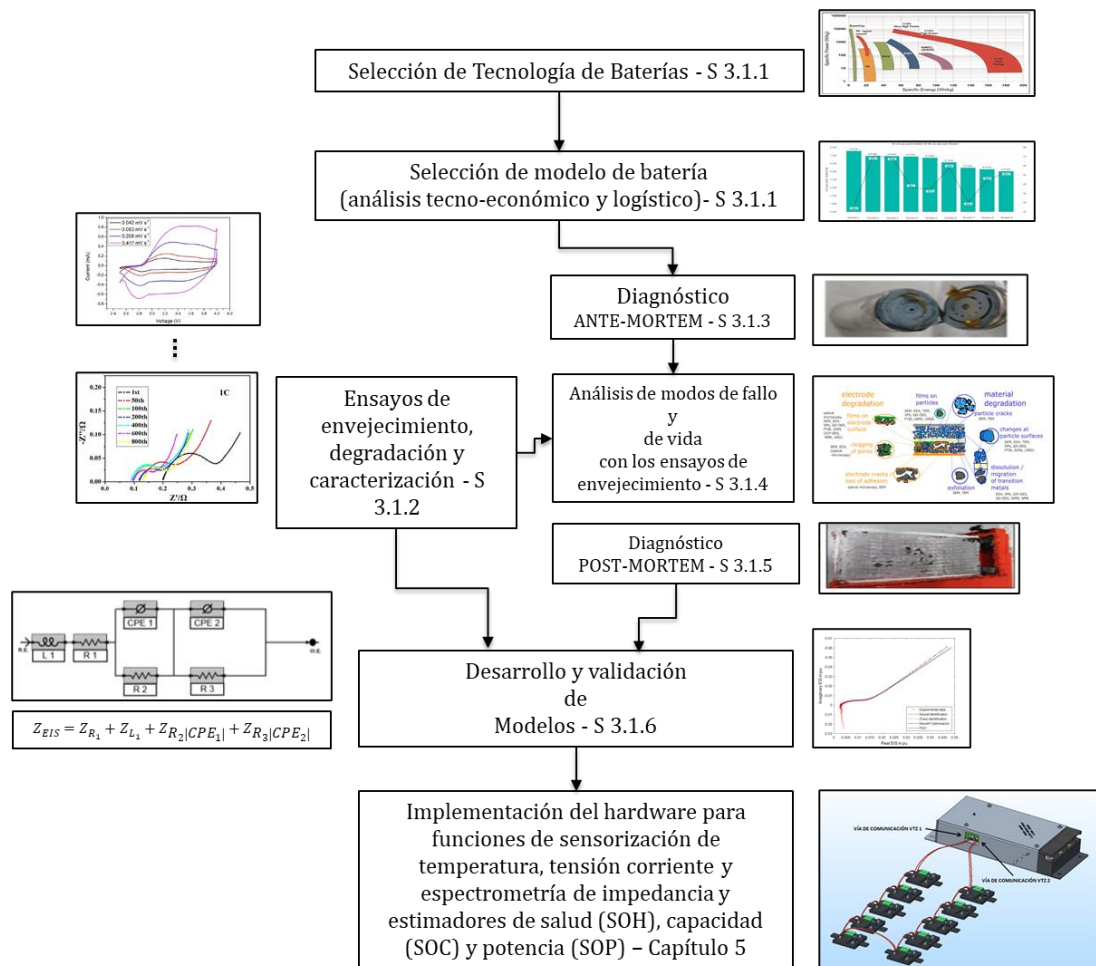


Figura 5. Diagrama de flujo que recoge la metodología de trabajo seguida para obtención de los modelos de estimación de salud

En los siguientes apartados se describen cada una de las fases del flujograma de la metodología.

Selección de tecnología de baterías

Actualmente, el escenario en relación con los sistemas de almacenamiento para aplicaciones de respaldo del cual se parte en i-DE España presenta numerosos retos que superar. Por un lado, el parque instalado de subestaciones presenta modelos de baterías de NiCd fiables, pero con una necesidad de frecuencia de operaciones de mantenimiento muy alto en conjunto con rectificadores que no permiten la monitorización remota. La disponibilidad de un número suficiente de suministradores fiables aconseja buscar otras opciones tecnológicas que ofrezcan prestaciones similares o mejores electroquímicas y fabricantes de baterías más adecuados y posteriormente, se ha realizado el estudio económico buscando el mínimo coste total a lo largo de la vida de la batería y que además cumplan con los requisitos mínimos de fiabilidad y durabilidad.

Como resultado se han seleccionado 4 fabricantes que disponen de baterías de plomo-ácido de alta temperatura. Los fabricantes correspondientes y sus modelos seleccionados se incluyen en la siguiente tabla 1.

Tabla 1. Fabricantes y modelos de baterías de plomo de alta temperatura analizados.

FABRICANTE	MODELO
Energys	PowerSafe SBSXL 80F
Narada	12HTB100
Fiamm	12FHT101
Vision	CT12-105X-HTB

Ensayos de envejecimiento y caracterización

Como principio básico de la metodología propuesta se deben diseñar los experimentos de degradación o envejecimiento siguiendo los mismos patrones de operación y condiciones ambientales de la aplicación real con el objetivo de disponer de datos representativos de todas las condiciones. En el caso que nos ocupa de la aplicación de seguridad o respaldo de las subestaciones eléctricas los ensayos consisten en la aplicación de cargas y descargas en diferentes condiciones de operación (temperatura, C-rate, ventanas de tensión, etc.), junto con ensayos de flotación y ciclos.

Para extraer los parámetros electroquímicos relevantes, se han realizado pruebas de envejecimiento por ciclos y etapas de flotación, que incluyen mediciones de la corriente de carga, tensiones en vacío, impedancia electroquímica y capacidad de cada batería de forma individual utilizando el equipo de pruebas de laboratorio ARBIN BT200 acoplado con el equipo de medida de impedancia GAMRY 3000. Se ha realizado ensayos a temperatura ambiente y otros ensayos a 50°C (en una cámara climática diseñada especialmente para estas baterías) con el objetivo de identificar modos de degradación complementarios a los provocados por ciclos o tiempo en flotación.

El protocolo de pruebas incluyó la etapa de carga a corriente constante (CC) y la etapa de carga a tensión constante (CV) hasta 2,35 V/celda en cada batería de plomo-ácido, mientras que el proceso de descarga se realiza hasta 1,8 V. Se realizaron mediciones periódicas de impedancia a diferentes niveles de estado de carga (0%, 20%, 40%, 60%, 80% y 100%). En cada nivel de SOC, se establecieron 12 horas de relajación antes de realizar la medida de impedancia, que se llevó a cabo bajo una corriente de excitación de 50 mA y en un rango de frecuencia de 10 mHz a 10 kHz. De este modo, se obtienen espectros de impedancia a diferentes estados de carga de las baterías, al 0%, 20%, 40%, 60%, 80% y 100%, en diferentes condiciones de envejecimiento y referencias del mismo fabricante.

A partir de estos ensayos de envejecimiento acelerado, se extraen los parámetros/señales adecuadas del sistema electroquímico para integrarlos en la modelización para la determinación del SOH y los modos de fallo de las baterías de Plomo-Ácido.

Durante ambos tipos de pruebas, se registran los datos electroquímicos. En concreto, a partir de los espectros EIS, se identifican los parámetros eléctricos del Circuito Eléctrico Equivalente (CEE), ver figura 6. En concreto, este CEE se selecciona con elementos de fase constante para ajustar los datos experimentales se tiene en cuenta el comportamiento

capacitivo no ideal de un electrodo (semicírculos suprimidos en el gráfico de Nyquist), se utiliza un elemento de fase constante (CPE), que es un condensador con un parámetro de fuga de α , si este parámetro es 1, el elemento se convierte en un condensador puro.

Aunque como hemos visto en el estudio del estado del arte se pueden utilizar diferentes modelos de circuitos, se ha seleccionado este circuito equivalente porque es el que obtiene menor error de ajuste para la mayor parte de los espectros de impedancia recogidos en todas las condiciones ensayadas.

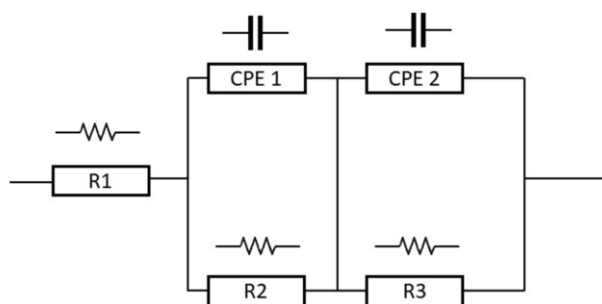


Figura 6. Circuito eléctrico equivalente seleccionado para el análisis de las baterías de plomo.

Diagnóstico ante-mortem

Este primer análisis corresponde a la inspección preliminar de la batería, en cuanto a peso, tipos de conexiones, resistencias y/o impedancias, calidad de fabricación, etc. con el fin de tener una referencia para la comparación de los resultados del diagnóstico post-mortem”.

El trabajo de ante-mortem permite identificar la calidad de diseño de la batería, identificar aspectos constructivos y por supuesto, analizar las composiciones de los materiales de forma previa a realizar ensayos lo que permitirá estudiar la degradación contra los resultados del análisis post-mortem como se detalla en el anexo B.

Análisis de modos de fallo

Cada tecnología de batería tiene diferentes modos de degradación o causas a los que hemos denominado modos de fallo normales y que afectan a la variación de la impedancia y la degradación de la capacidad. Se debe estudiar con detalle los modos de degradación, dado que de otra forma no se podrán identificar en los trabajos de contraste entre los datos electroquímicos de los ensayos y los resultados de los análisis pre y post-mortem. Se han descrito los procesos de degradación en el apartado 2.2.1, correspondientes a la química de plomo-ácido.

Diagnostico post-mortem

Como se ha mencionado, el trabajo post-mortem permite identificar los niveles de degradación o modos de fallo a partir de las técnicas de análisis descritas. Las técnicas utilizadas se detallan en el anexo B y los resultados se presentan en el apartado 3.2.1

Desarrollo y validación de modelos

A partir de los datos de caracterización y medidas de impedancia en todo el rango de condiciones de operación se realiza el trabajo de identificación del mejor circuito eléctrico equivalente (como se describe en el apartado 3.12), se identifican otras posibles correlaciones entre valores de OCV, SOH, variaciones de los parámetros del circuito equivalente o valores específicos de la espectroscopia de impedancia. También se integran los métodos basados en integración de temperatura, energía en contraste con los datos de los fabricantes como vectores de degradación. Esta fase del trabajo se describe con detalle en el capítulo 4.

3.2. Análisis de los ensayos

En este apartado se presentan los resultados de los ensayos tanto de post-mortem como electroquímicos de las baterías VLRA de 100Ah correspondientes a 4 fabricantes identificados en la tabla 1. El desarrollo de los modelos a partir de las correlaciones identificadas de las medidas de espectrometría de impedancia se desarrolla en el capítulo 4.

Análisis post-mortem

En este apartado se describen los resultados del análisis post-mortem de las baterías de 100Ah correspondientes a los 4 fabricantes de la tabla 1..

Pre-apertura

Durante la revisión previa a la apertura, no se detectaron fugas, golpes u otros posibles deterioros visibles. Las lecturas con el medidor de impedancia Hioki 3554 presentaron valores de tensión normales (al 100 de estado de carga), lo que significa que no sufrió una pérdida de potencial desde su última carga. Los valores de resistencia también fueron los esperados de acuerdo a los datos de las especificaciones de los fabricantes. La tabla 2 resume los resultados de ocho baterías, 4 nuevas y 4 degradadas o envejecidas

Tabla 2. Comparación de datos de las baterías analizadas en condiciones nuevas y degradadas.

	VISION	FIAMM	NARADA	ENERSYS
Tensión (Hioki)- nueva	12.73 V	12.68 V	12.75 V	12.71 V
Tensión (Hioki)- degradada	12.79 V	12.93 V	12.80 V	13.07 V
Resistencia (Hioki)- nueva	7,5 mΩ	2,7 mΩ	13,7 mΩ	4,5 mΩ
Resistencia (Hioki)- degradada	4.3 mΩ	3 mΩ	4.2 mΩ	3 mΩ
Tiempo almacenadas- nueva*	2.5 meses	2 meses	3.5 meses	9 meses
Tiempo almacenadas- degradada*	7.5 meses	7 meses	9 meses	2 meses

*El tiempo de almacenamiento se refiere al periodo transcurrido desde que se recibieron las baterías hasta que se empezó a ciclar.

Apertura e inspección después de envejecimiento

Tras la apertura de las baterías envejecidas, en todas las baterías aparecieron signos de degradación como se esperaba tras el envejecimiento, que se resumen en la Tabla 3. Hay fallos relacionados con el envejecimiento electroquímico, como la pérdida de material cerca del colector de corriente o la corrosión del cátodo, y fallos posiblemente relacionados con el proceso de fabricación (mismos que también se identificaron en las pruebas de ante-mortem), como marcas superficiales, agujeros en los electrodos o placas dobladas y rotas.

Tabla 3. Principales resultados del análisis post-mortem de cuatro baterías de plomo-ácido envejecidas.

MODELOS	DESCRIPCIÓN DE FALLOS IDENTIFICADOS
Vision	Huecos / pérdida de material cerca del colector de corriente (ambos electrodos). Marcas y ranuras en la superficie del ánodo. Fijación del separador.
Fiamm	Huecos / pérdida de material cerca del colector de corriente (ambos electrodos). Abundantes marcas superficiales en ambos electrodos. Cinta adhesiva (no conductora) en la celda 1. Fijación del separador.
Narada	Huecos / pérdida de material cerca del colector de corriente (ambos electrodos). Marcas superficiales y agujero en una placa catódica. Posible corrosión de los colectores de corriente catódica. Fijación del separador.
Enersys	Huecos/pérdidas de material cerca del colector de corriente (ánodo). Placa anódica rota. Pérdida de material en la superficie del cátodo. Rejilla metálica doblada en algunas placas anódicas. Fijación del separador.

A continuación, se detallan los resultados de las diferentes analíticas realizadas en el post-mortem (cuayas técnicas se detallan estos ensayos en el Anexo B).

✓ Valoración ácido-base

La concentración global de ácido sulfúrico en el electrolito de las baterías envejecidas fue ligeramente superior a la de las baterías vírgenes en el caso de Vision a Fiamm, significativamente superior en el caso de Enersys, y similar en el caso de Narada. Aunque una mayor molaridad del electrolito podría favorecer una sulfatación dura, parece que este ligero aumento en las baterías envejecidas no afectó a la formación de cristales de PbSO_4 , como muestran los análisis EDX (relación Pb/S) y XRD (picos de PbSO_4). No obstante, podría ser que, a largo plazo, es decir, con un periodo de envejecimiento más largo, una concentración elevada de ácido sulfúrico podría provocar un proceso de sulfatación grave.

✓ SEM/EDX

Mientras que la batería Narada envejecida tiene la relación S/Pb y la estratificación más baja, el resto de las baterías envejecidas tenían una mayor sulfatación y estratificación, siendo la sulfatación del cátodo mayor en Enersys. Si se comparan con las baterías nuevas, las baterías envejecidas tenían una relación S/Pb en el mismo rango, en muchos casos con valores incluso más bajos. Este es un hecho inesperado, pero podría estar relacionado con la suave sulfatación que se produce en las baterías nuevas como consecuencia del envejecimiento por calandrado o de la ausencia de ciclos de acondicionamiento. De hecho, en algunas baterías nuevas se encontraron cristales en forma de aguja, mientras que éstos no eran visibles en ninguna de las baterías envejecidas estudiadas. En cuanto a la morfología de los electrodos observada en el MEB, así como la composición elemental medida con EDX, fueron similares tanto en las baterías envejecidas como en las prístinas.

✓ XRD

Los niveles de sulfatación de las baterías envejecidas eran generalmente más altos en la parte inferior de los electrodos, tanto en los cátodos como en los ánodos. En cuanto a los niveles generales de sulfatación, la batería Fiamm presentó menos picos relacionados con el PbSO_4 en ambos electrodos en comparación con Narada (ánodos) y Enersys (ánodos y cátodos).

Mencionar que a partir de los datos de degradación y los ensayos post-mortem posteriores a la degradación uno de los fabricantes fue descartado en el proceso de selección.

Análisis de SOC, SOH y EIS

En las siguientes subsecciones se presentan los datos y gráficos a modo de resumen del análisis de correlación de los datos electroquímicos medidos durante los ensayos de envejecimiento (OCV, EIS) y los estimadores objetos de migrar a los modelos de estimación (SOC y SOH) a ser implementados en el módulo de diagnóstico presentado en el capítulo 5. Los datos presentados son los correspondientes solamente a un número limitado de baterías y para 25°C Las conclusiones presentadas son representativas del conjunto de todos los ensayos donde se identifican los siguientes análisis de correlación:

- ✓ Valores OCV en función del SOH para diferentes valores de SOC
- ✓ Parámetro módulo de la impedancia en función del SOH para diferentes valores de SOC
- ✓ Valores de la fase de la impedancia en función del SOH para diferentes valores de SOC
- ✓ Valores R1 en función del SOH para diferentes valores de SOC
- ✓ Valores R2 en función del SOH para diferentes valores de SOC
- ✓ Valores CPE1-T en función del SOH para diferentes valores de SOC
- ✓ Valores CPE1-P en función del SOH para diferentes valores de SOC
- ✓ Valores CPE2-T en función del SOH para diferentes valores de SOC
- ✓ Valores CPE2-P en función del SOH para diferentes valores de SOC

Nótese que el parámetro R3 no ha sido incluido en este análisis dado que no se han identificado ninguna correlación que permitan establecer indicadores del estado SOC o SOH.

El resto de datos correspondientes a todas las baterías y para las dos condiciones de ensayo a 25°C y a 50°C están disponibles en anexos que nos han sido incluidos en el documento de la tesis por extensión de los mismos.

Valores OCV en función del SOH para diferentes valores de SOC

En la figura 7 se presenta la tensión de circuito abierto tras 12 horas de relajación al alcanzar cada valor de SOC (%), donde se obtienen las siguientes tendencias. Hay que tener en cuenta que este tipo de líneas se obtienen para Temperatura Ambiente (25 °C).

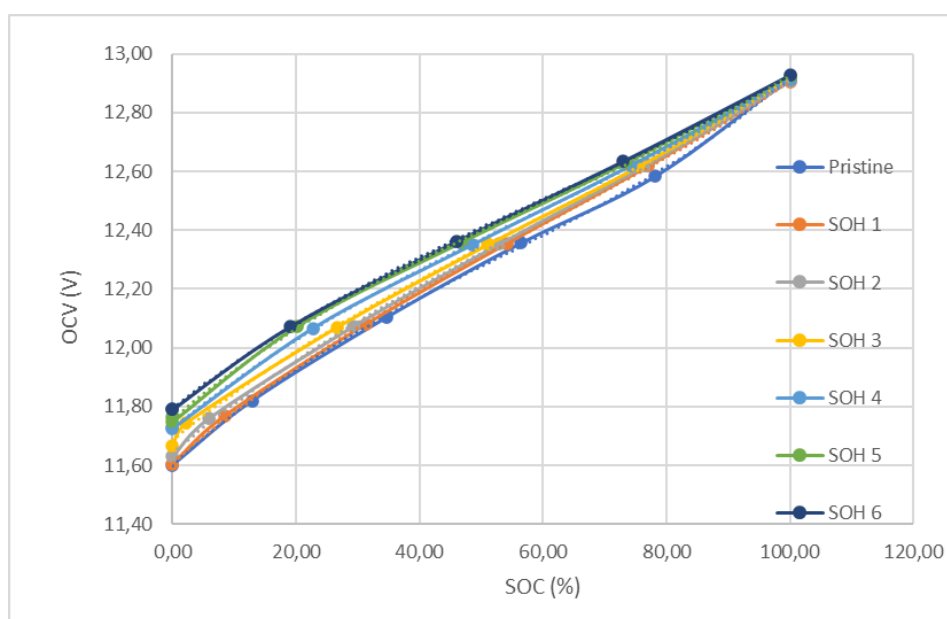


Figura 7. Curvas de evolución de la tensión de circuito abierto para diferentes estados de salud (SOH) y

diferentes estados de capacidad (SOC).

Se observa que es posible evaluar el estado de salud de la batería a partir de la atención de OCV en el estado completamente descargado de la misma (incluso entre diferentes modelos). Sin embargo, al 100% de SOC, incluso al 80% de SOC, no hay una correlación clara.

Por lo tanto, se observa que es factible evaluar el Estado de Carga a partir del OCV, pero no evaluar la evolución del SOH, puesto que habría que hacerlo en un estado completamente descargado de la batería, opción no factible en operación real en subestación.

En las tres siguientes figuras 8, 9 y 10 se presenta la correlación entre la tensión de circuito abierto OCV y el SOH para estados de SOC de 0% 80% y 100% respectivamente

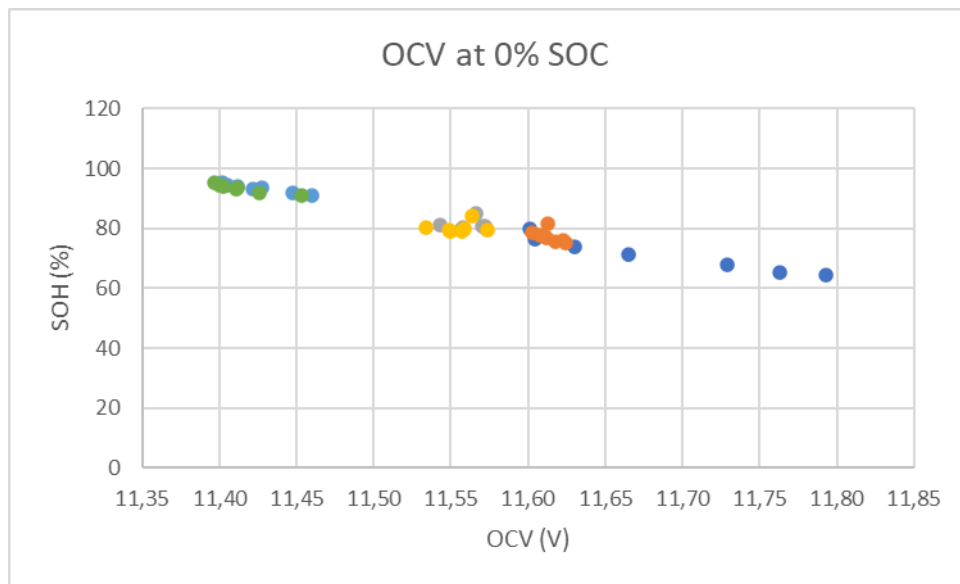


Figura 8. Variación de la tensión OCV versus SOH para SOC del 0%

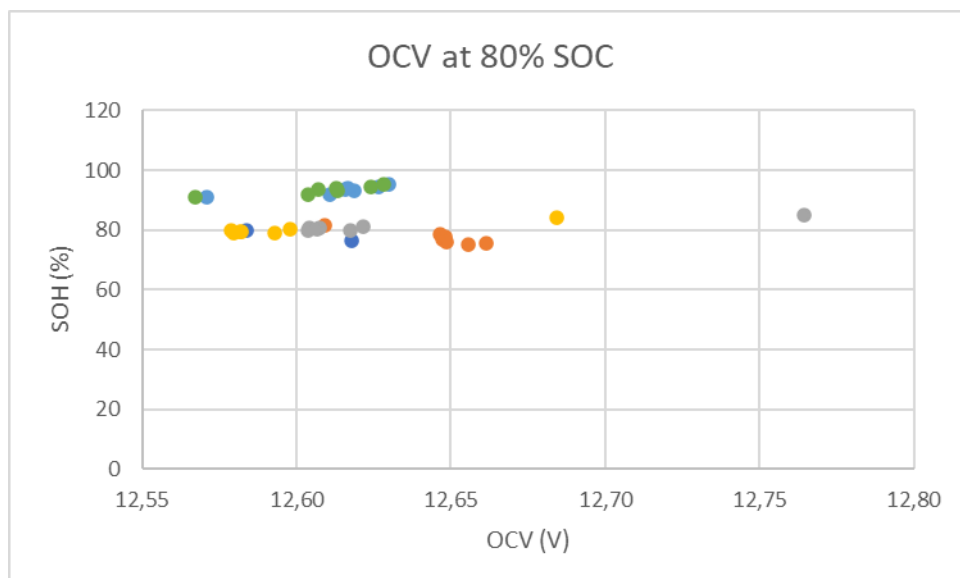


Figura 9. Variación de la tensión SOH versus OCV para SOC del 80%

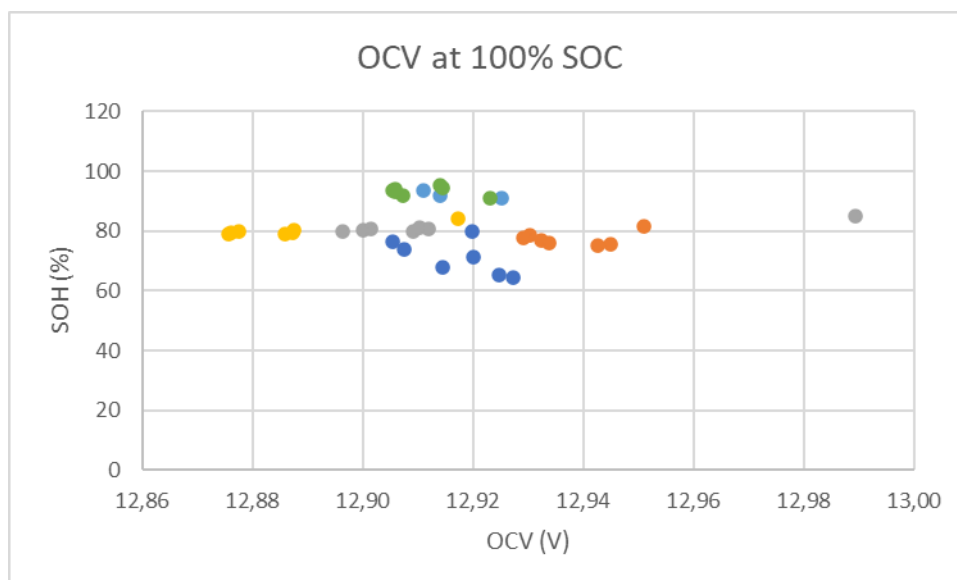


Figura 10. Variación de la tensión SOH versus OCV para SOC del 100%

A modo de conclusión la tabla 4 resume los valores de tensión y su correlación con el SOH para todas las baterías ensayadas

Tabla 4. Comparación de datos de las baterías analizadas en condiciones nuevas y degradadas.

Fabricantes	SOH	Valor absoluto OCV (V)
Narada	100%	> 12.93
Vision	100%	sin datos
Energys	100%	sin datos
Narada	90-95%	12.90-12.93
Vision	90-95%	12.925-12.95
Energys	90-95%	sin datos
Narada	80-90%	12.80-12.90
Vision	80-90%	sin datos
Energys	80-90%	12.95-13
Narada	<80%	<12.80
Vision	<80%	<12.80
Energys	<80%	<12.95
Narada	<60%	sin datos
Vision	<60%	<12.70
Energys	<60%	<12.70

Análisis del módulo de la impedancia

En este apartado se muestran los ensayos con los resultados de los valores de los módulos de la impedancia para las frecuencias de 31 Hz, 100 Hz y 282 Hz en las figuras 11 12 y 13 respectivamente y su correlación con el SOC para diferentes valores de SOH. Los

resultados corresponden a uno de los modelos de batería, pero los resultados son similares para el resto de fabricantes.

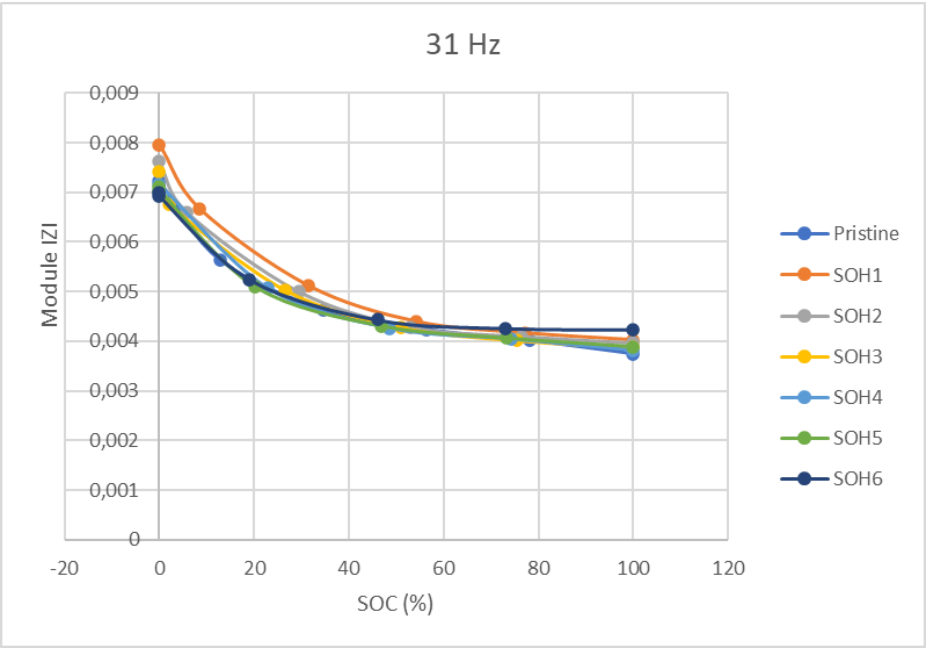


Figura 11. Variaciones del módulo de la impedancia a 31Hz en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH

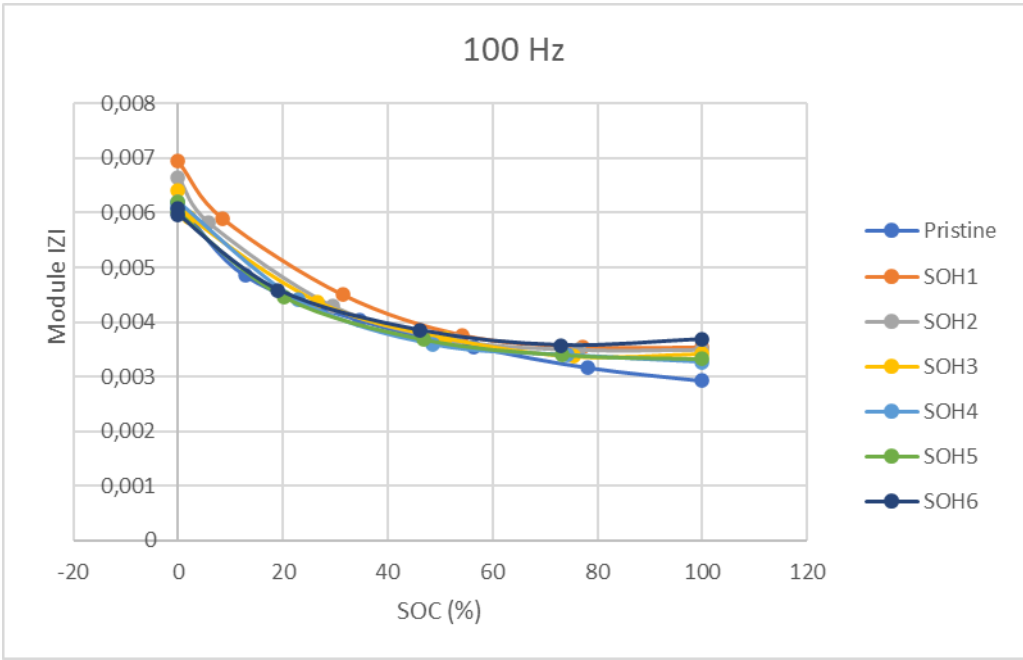


Figura 12. Variaciones del módulo de la impedancia a 100Hz en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH

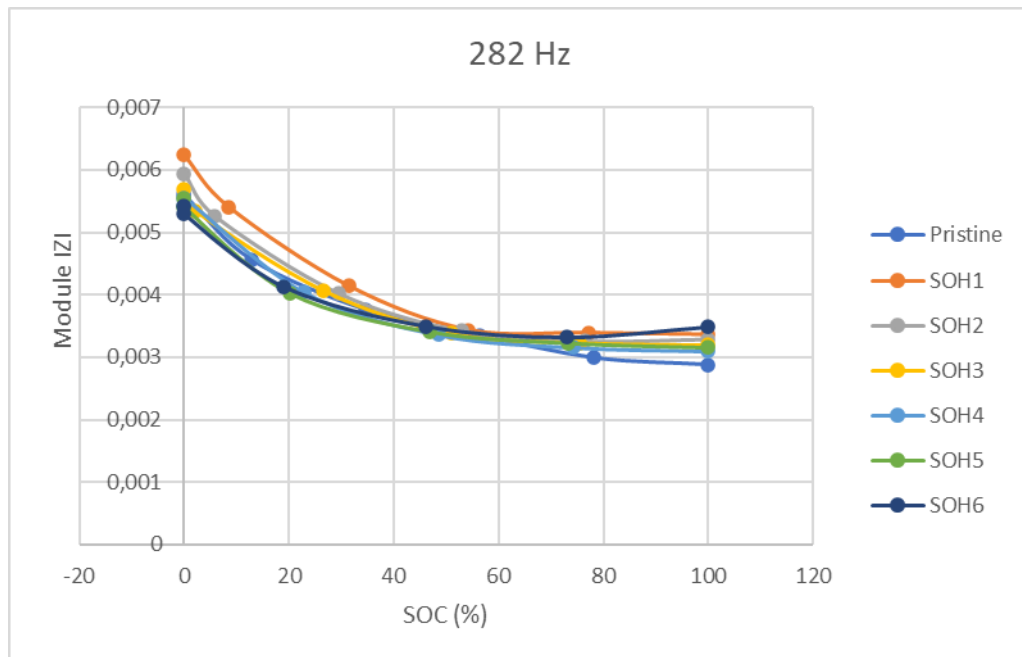


Figura 13. Variaciones del módulo de la impedancia a 282Hz en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH

Como con el resto de ensayos, para cada fabricante se han ensayado dos muestras. En general, se observa que al disminuir el SOH%, el valor del módulo es ligeramente creciente, teniendo valores cercanos a 0,035 a <70% de SOH. Al aumentar el módulo, significa que la resistencia interna está aumentando, por lo que tiene un significado lógico, por tanto, la identificación del SOC, podría ser posible identificarlo observando 31 Hz, 100 Hz y 282 Hz.

En la figura 14 se presentan también los valores de evolución del módulo de la impedancia a 0,01 Hz para diferentes valores de SOH y para varias muestras de batería de diferentes fabricantes (Energysys, Vision y Narada). Se observa que para alguno de ellos (Energysys) se idéntica una evolución univoca entre el valor del módulo y el SOH.

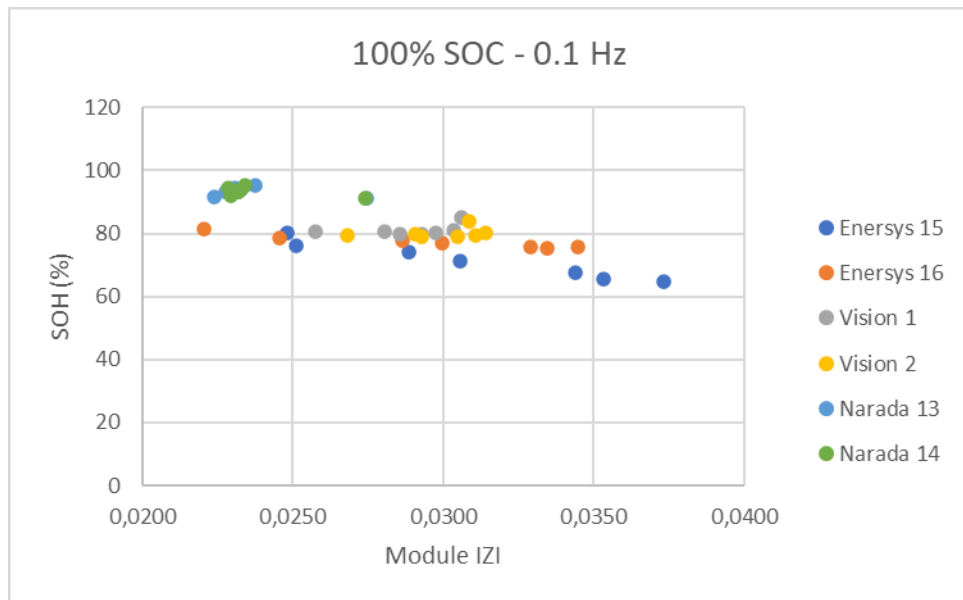


Figura 14. Variaciones del módulo de la impedancia a 0,1 Hz versus el porcentaje de SOH para un SOC del 100%

Análisis de la fase de la impedancia

En este apartado se muestran los ensayos con los resultados de los valores de las fases de la impedancia para las frecuencias de 10 Hz y 1 Hz en las figuras 15 y 16 respectivamente y su correlación con el SOC para diferentes valores de SOH. Como se ha presentado para el análisis del módulo en la sección anterior, los resultados corresponden a uno de los modelos de batería, pero los resultados son similares para el resto de fabricantes.

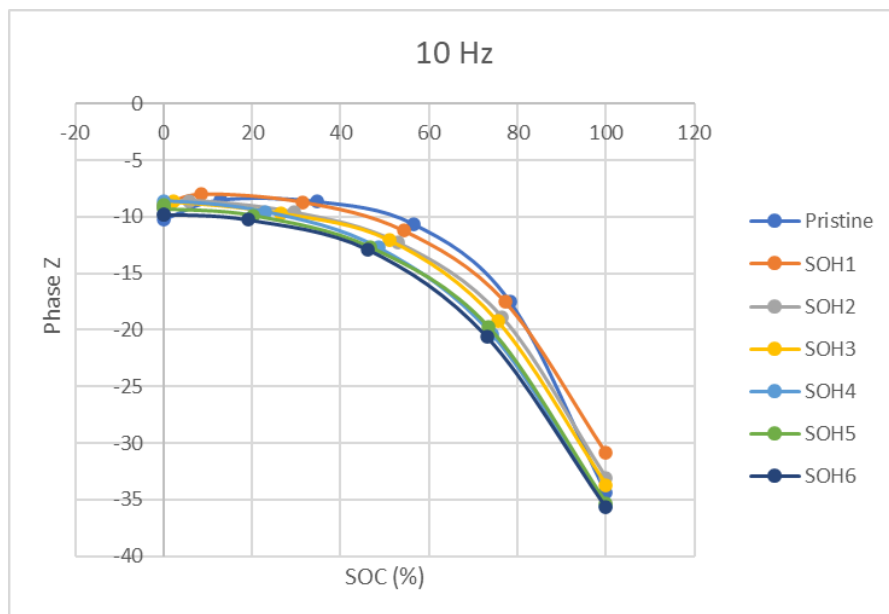


Figura 15. Variaciones de la fase de la impedancia a 10Hz en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH

Es posible evaluar la evolución del SOC mediante la fase a 10 Hz, con valores máximos y mínimos similares para el 0% y el 100% de SOC respectivamente.

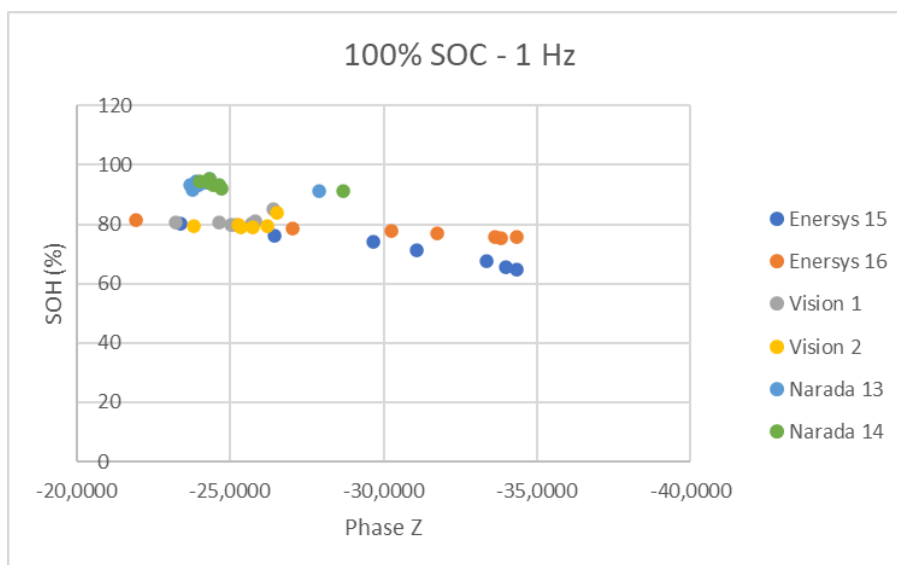


Figura 16. Variaciones de la fase de la impedancia a 1Hz para un SOC del 100% para las diferentes baterías ensayadas

Se puede observar una ligera tendencia a la disminución de la Fase Z con la disminución del SOH, al observar todos los datos juntos. En el caso de Energys es especialmente evidente (ya que es el que sufre una mayor degradación).

Valores R1 en función del SOH para diferentes valores de SOC

En este apartado se muestran los ensayos con los resultados de los valores del parámetro R1 del circuito equivalente en las figuras 17 y 18 respectivamente y su correlación con el SOC y el SOH. Como se ha presentado para el análisis del módulo en la sección anterior, los resultados corresponden a uno de los modelos de batería, pero los resultados son similares para el resto de fabricantes.

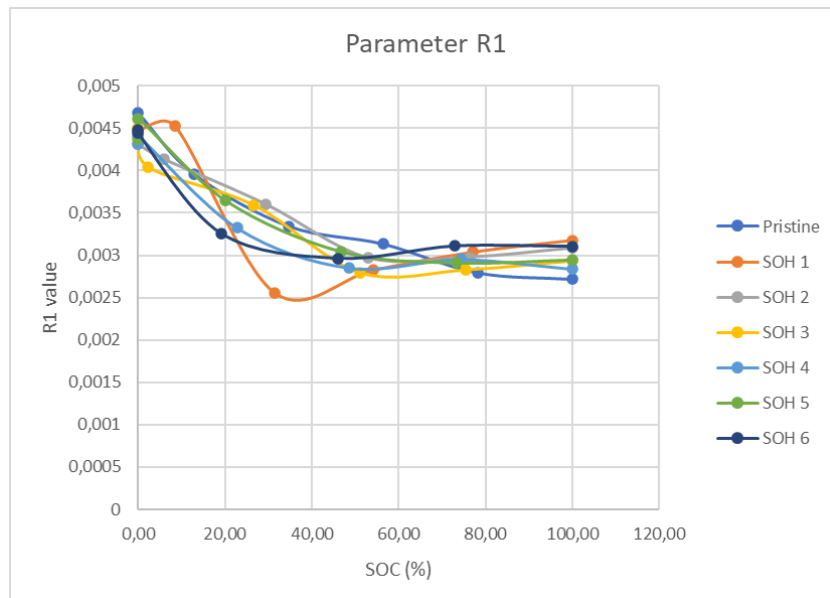


Figura 17. Variaciones R1 en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH

Aunque, individualmente, el valor de R1 al 100% de SOC no daba información sobre el SOH, se puede observar que valores inferiores al 80% de SOH pueden correlacionarse con valores de R1 cercanos a 0,003.

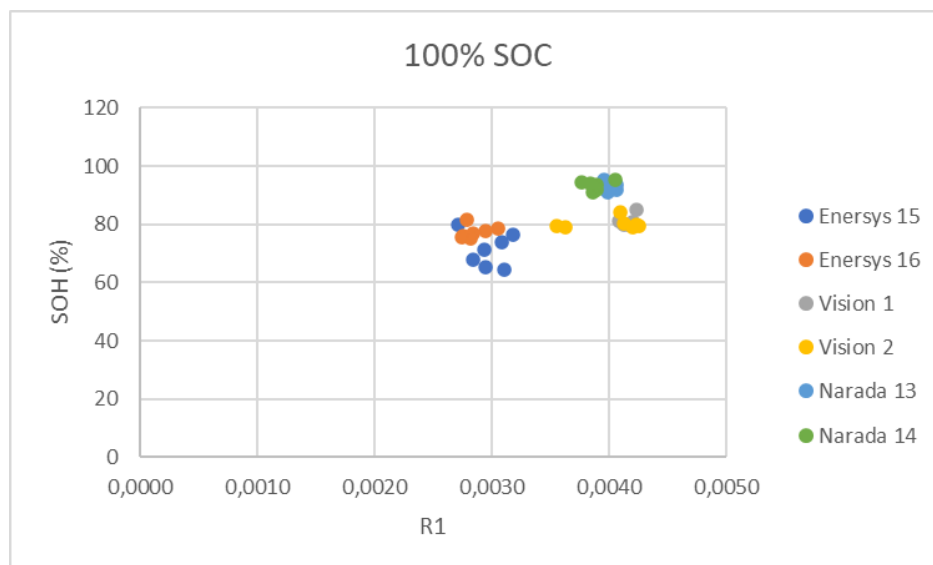


Figura 18. Variaciones R1 para un SOC del 100% para las diferentes baterías ensayadas

Principalmente, esta variable dará información sobre el estado de carga. Independientemente del modelo, el rango de valores máximos para el 100% del SOC está entre 0,003-0,004, y el rango de valores máximos para el 0% del SOC está entre 0,009 y 0,045.

Valores R2 en función del SOH para diferentes valores de SOC

En este apartado se muestran los ensayos con los resultados de los valores del parámetro R2 del circuito equivalente en las figuras 19 y 20 respectivamente y su correlación

con el SOC y el SOH. Como se ha presentado para el análisis del módulo en la sección anterior, los resultados corresponden a uno de los modelos de batería, pero los resultados son similares para el resto de fabricantes.

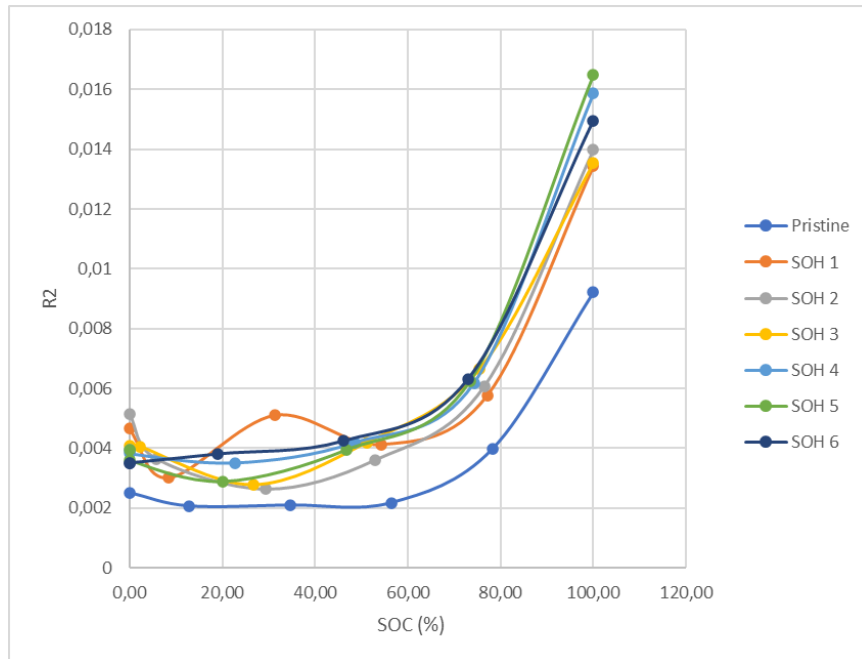


Figura 19. Variaciones R2 en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH

Este valor de R2 no se puede utilizar para definir exactamente el SOC, pero sí para contrastar si estamos cerca del 100% de SOC.

Al correlacionar todos los datos de R2 al 100% de SOC, se puede observar, que no hay una correlación clara para las baterías estudiadas. Los valores cercanos a 0,015 se correlacionan con valores <80% de SOC, sin embargo, en el caso de Narada, los valores cercanos a 0,015 se acercan al 95% de SOC

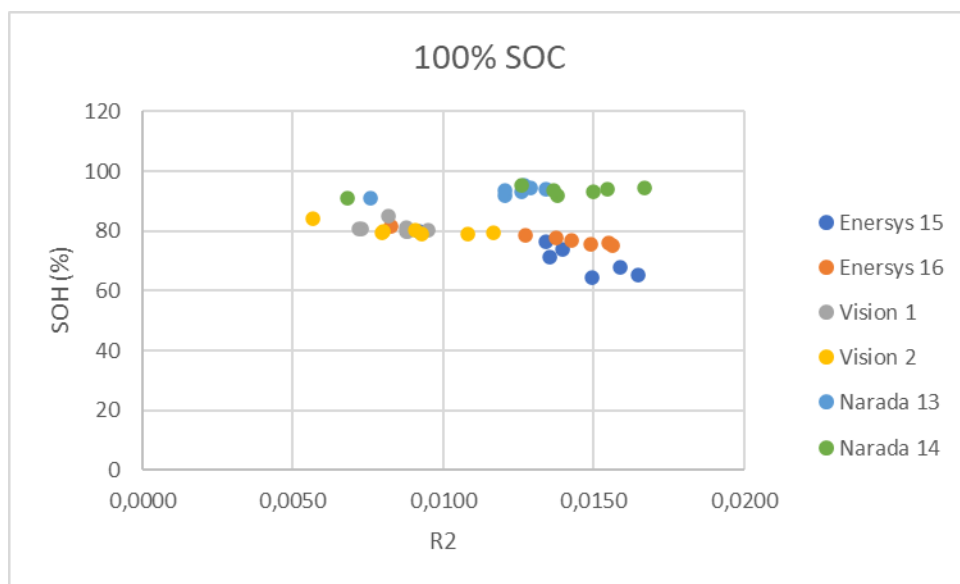


Figura 20. Variaciones R2 para un SOC del 100% para las diferentes baterías ensayadas

Individualmente, se observa que en Energys R2 aumenta al disminuir el SOH, aunque el estado de degradación es muy similar, en Vision R2 aumenta al disminuir el SOH (si se descarta la tendencia de la muestra sin degradar). Sin embargo, en Narada, R2 aumenta al aumentar el SOH (pero, hay que tener en cuenta que la batería de Narada no está siendo absolutamente degradada).

Valores CPE1-T en función del SOH para diferentes valores de SOC

En este apartado se muestran los ensayos con los resultados de los valores del parámetro CPE1-T del circuito equivalente en las figuras 21 y 22 respectivamente y su correlación con el SOC y el SOH. Como se ha presentado para el análisis del módulo en la sección anterior, los resultados corresponden a uno de los modelos de batería, pero los resultados son similares para el resto de fabricantes.

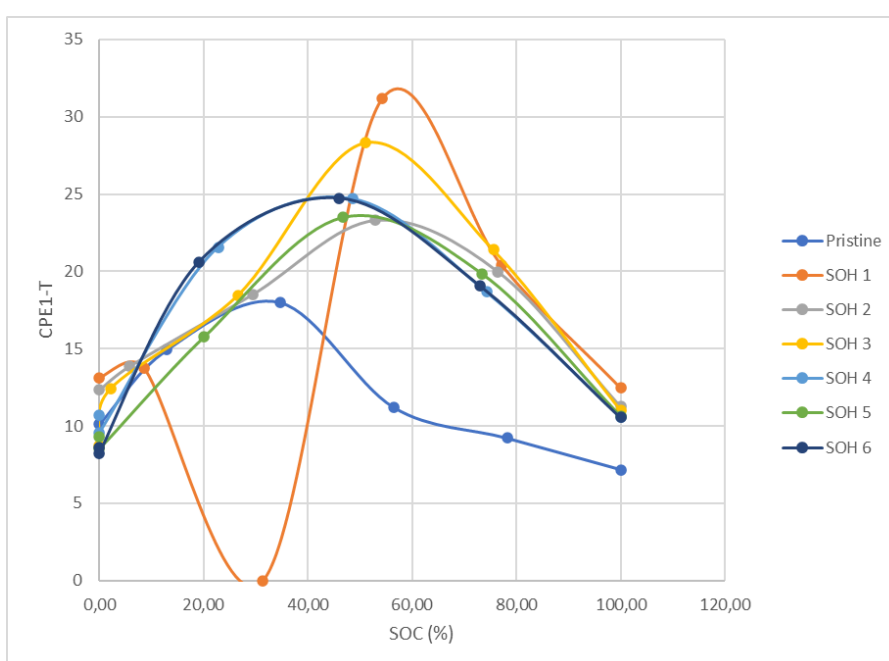


Figura 21. Variaciones CPE1-T en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH

Al comparar el SOH frente al CPE1-T de todos los modelos al 100% de SOC se puede observar que aparecen más diferencias entre el SOH cercano al 80-70% y el 90-95% de SOH. El número de CPE1-T aumenta de 10,6 a 20,6, aproximadamente.

Independientemente del modelo analizado. La tendencia del CPE1-T al 100% de SOC es a disminuir a medida que disminuye el SOH (sin tener en cuenta la muestra de la batería nueva) (muy claro en Energys, ligeramente visible en Vision). En Narada, es especialmente importante esperar a que se produzca una mayor degradación.

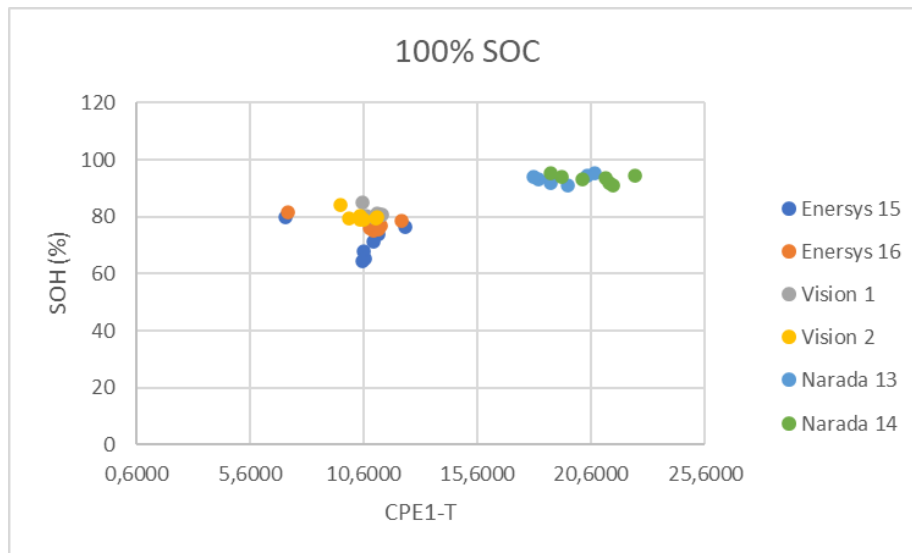


Figura 22. Variaciones CPE1-T para un SOC del 100% para las diferentes baterías ensayadas

Para la extracción del SOC, este parámetro no es muy valioso, ya que sólo es válido para detectar valores máximos y mínimos.

Valores CPE1-P en función del SOH para diferentes valores de SOC

En este apartado se muestran los ensayos con los resultados de los valores del parámetro CPE1-P del circuito equivalente en las figuras 23 y 24 respectivamente y su correlación con el SOC y el SOH. Como se ha presentado para el análisis del módulo en la sección anterior, los resultados corresponden a uno de los modelos de batería, pero los resultados son similares para el resto de fabricantes.

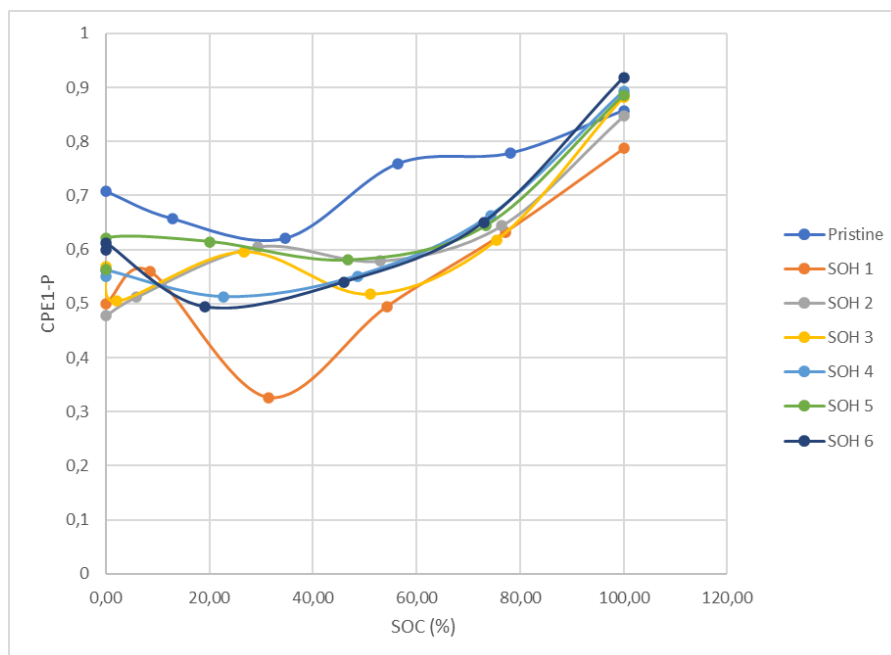


Figura 23. Variaciones CPE1-P en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH

De acuerdo con los resultados observados para todos los modelos, se puede observar que existe una posible variación entre las baterías cercanas al 95% de SOH a las baterías cercanas al 65% de SOH en el valor CPE1-P, de 0,6 a 0,9 respectivamente.

En cuanto a la identificación del SOC, se podrá detectar si la batería está cerca del estado de plena carga (aunque, no en todos los casos la correlación del SOC y el parámetro es lineal).

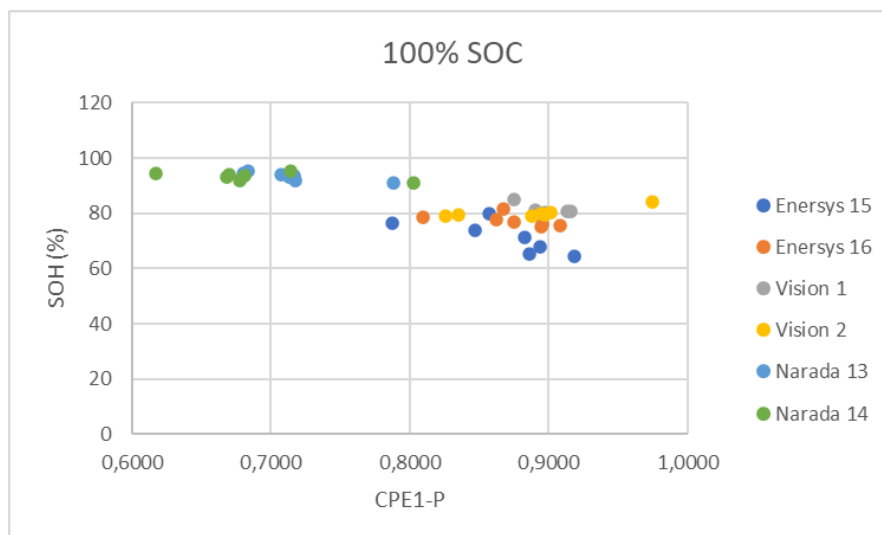


Figura 24. Variaciones CPE1-P para un SOC del 100% para las diferentes baterías ensayadas

De forma similar a lo observado con el CPE-1T, el CPE1-P no es muy valioso, ya que sólo es válido para detectar el SOC.

Valores CPE2-T en función del SOH para diferentes valores de SOC

En este apartado se muestran los ensayos con los resultados de los valores del parámetro CPE2-T del circuito equivalente en las figuras 25 y 26 respectivamente y su correlación con el SOC y el SOH. Como se ha presentado para el análisis del módulo en la sección anterior, los resultados corresponden a uno de los modelos de batería, pero los resultados son similares para el resto de fabricantes.

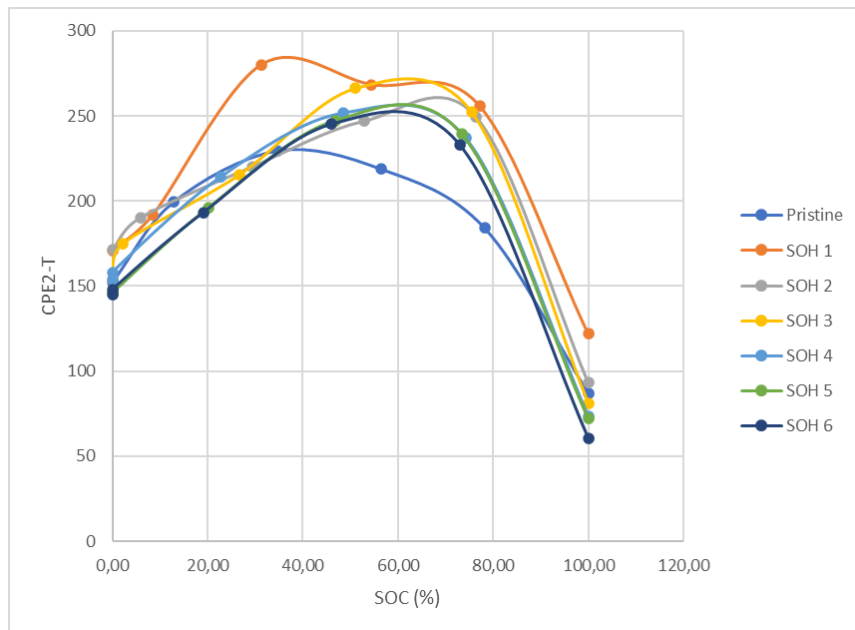


Figura 25. Variaciones CPE2-T en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH

En toda la comparación, para todos los modelos, se observa que los valores superiores a 120 están relacionados con el 90-95% de SOH (independientemente del modelo). La tendencia general sería que al disminuir el SOH de la batería, el CPE2-P se reducirá. Aunque es necesario comprobar la evolución futura de cada batería.

Esta tendencia va en consonancia con lo que ocurre en Enersys. Aunque, en Vision y Narada como no hay degradación evidente, podría ser más difícil observar la tendencia en este momento.

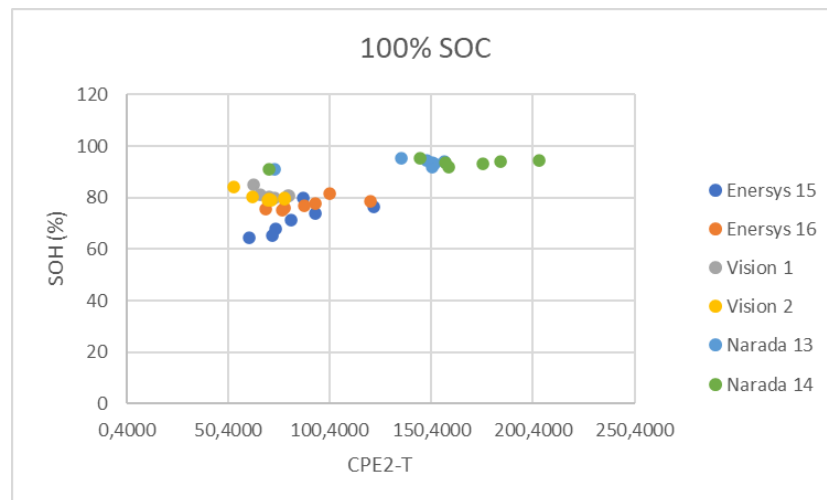


Figura 26. Variaciones CPE2-T para un SOC del 100% para las diferentes baterías ensayadas

En cuanto a la identificación del SOC, este parámetro no será útil ya que sólo indica los valores relativos máximos y mínimos.

Valores CPE2-P en función del SOH para diferentes valores de SOC

En este apartado se muestran los ensayos con los resultados de los valores del parámetro CPE2-P del circuito equivalente en las figuras 27 y 28 respectivamente y su correlación con el SOC y el SOH. Como se ha presentado para el análisis del módulo en la sección anterior, los resultados corresponden a uno de los modelos de batería, pero los resultados son similares para el resto de fabricantes.

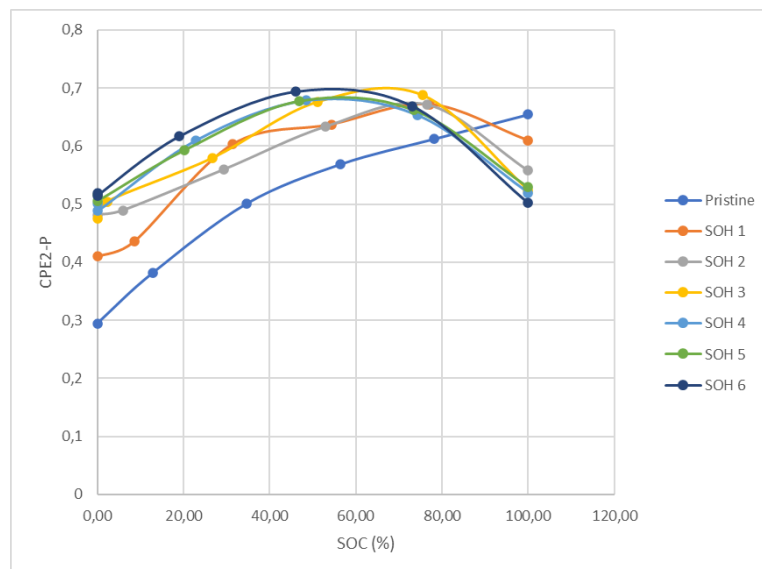


Figura 27. Variaciones CPE2-P en función de porcentaje de SOC para diferentes valores de SOH

Con respecto a la determinación del SOH, al disminuir el SOH, el CPE2-P también disminuye, al igual que en la batería Vision (incluso la degradación no es tan evidente, y si se toma la muestra prístina). En las baterías de Narada, la tendencia es opuesta, al disminuir el SOH, hay un ligero aumento del parámetro (sin embargo, también podría considerarse como un valor igual para este parámetro). Hay que contrastar la degradación de la batería de Narada.

Todos los valores, independientemente del modelo están en el mismo rango. Hay que observar la evolución con mayor degradación en todos ellos.

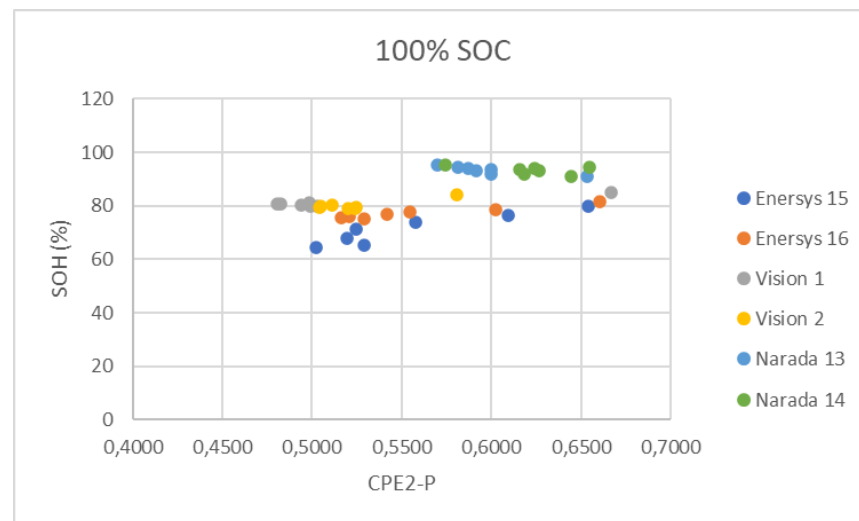


Figura 28. Variaciones CPE2-P para un SOC del 100% para las diferentes baterías ensayadas

En cuanto a la determinación del SOC, no es el principal parámetro a comprobar, pero puede dar información en algunos de los rangos del SOC. Esta evaluación debe realizarse para cada modelo, de forma independiente.

3.3. Conclusiones sobre la metodología y los ensayos

La metodología se ha demostrado como válida ante el objetivo de identificación de relaciones de causalidad o correlaciones entre los modos de degradación y los parámetros medibles vía tensión de circuito abierto y espectroscopía de impedancia y los correspondientes parámetros de un circuito equivalente calculado a partir de la medida de impedancia.

Observaciones sobre ensayos post-mortem

A partir de los resultados obtenidos de las técnicas de apertura y caracterización realizadas en todas las baterías envejecidas, se presenta una visión general en la Tabla 5. Se realizó un estudio comparativo basado en tres niveles de signos de degradación: bajo, medio y alto. Según estos resultados, Narada parece ser la batería menos degradada, mientras que Energsys es una de las más degradadas. Estos resultados son similares a los encontrados en las baterías nuevas. Es importante mencionar que los defectos de calidad, tanto en las baterías de Energsys como en las de Fiamm, eran bastante graves, aunque en su mayoría estaban relacionados con el proceso de fabricación. En el envejecimiento causado por las pruebas electroquímicas, el fallo más común encontrado en todas las baterías envejecidas fue el derrame, que causó la pérdida de material activo cerca de la rejilla del colector de corriente. Otros fallos comunes encontrados fueron un

alto nivel de sulfatación, estratificación y pérdida de agua, que se produjeron en mayor medida en Vision, Fiamm y Enersys en comparación con Narada.

Tabla 5. Niveles de degradación de las baterías tras los ensayos de envejecimiento

Ensayo	Tipo de degradación	VISION	FIAMM	NARADA	ENERSYS
Apertura	Inspección visual (pre-apertura)	bajo	bajo	bajo	bajo
	Inspección visual (post-apertura)	medio	alto	alto	alto
Valoración ácido/base	Pérdida de agua	medio	medio	bajo	Alto
SEM/ EDX	Estratificación de ánodo	medio	medio	bajo	medio
	Sulfatación de ánodo	alto	medio	bajo	medio
	Estratificación de cátodo	medio	alto	bajo	medio
	Sulfatación de cátodo	medio	medio	bajo	alto
Difracción de rayos X	Estratificación de ánodo	medio	alto	medio	Médium
	Sulfatación de ánodo	alto	bajo	medio	alto
	Estratificación de cátodo	bajo	medio	bajo	medio
	Sulfatación de cátodo	bajo	bajo	bajo	medio

Los trabajos de diagnóstico Post-mortem de las celdas nuevas nos han permitido comparar calidades de materiales y aspectos constructivos de los diferentes modelos de celdas analizados. El posterior análisis tras los procesos de degradación y monitorización de la evolución del SOH nos han confirmado los grados de degradación con el análisis de composición y estructura de los materiales.

Observaciones sobre SOC

El parámetro OCV ofrece una información clara sobre el SOC. El OCV debe medirse después de 12 horas de relajación en circuito abierto, aproximadamente. Si se requiere menos tiempo, hay que implementar otras formas de medida como se ha reportado en la publicación resultado de los trabajos de la tesis[64].

El valor de la fase de Z a 10 Hz al 100% del SOC da información sobre la evolución del SOC, con valores máximos y mínimos similares para el 0% y el 100% del SOC, respectivamente.

En cuanto a la identificación del SOC con el módulo de impedancia, se puede identificar observando 31 Hz, 100 Hz y 282 Hz.

La evaluación del SOC puede realizarse mediante R1, si la estimación de este parámetro es muy precisa. Independientemente del modelo, el rango de valores

máximos para el 100% del SOC está entre 0,003-0,004 y el rango de valores máximos para el 0% del SOC está entre 0,009 y 0,045.

El valor R2 permite determinar si la batería está totalmente cargada, aunque este parámetro no se puede utilizar para definir exactamente el SOC, pero sí para contrastar si estamos cerca del 100% de SOC.

CPE2-T permite determinar si la batería está totalmente cargada o descargada. En cuanto a la identificación del SOC, este parámetro no será muy útil ya que sólo indica los valores máximos y mínimos relativos.

Observaciones sobre SOH

El trabajo de caracterización electroquímica con la monitorización de la evolución de correlaciones entre SOH, la impedancia (EIS) y el cálculo de los valores de los parámetros de los circuitos equivalentes CEE han arrojado correlaciones de causalidad susceptibles de ser implementados en modelos de diagnóstico predictivo como se desarrolla en los siguientes párrafos.

En un 0% de SOC, el valor de OCV disminuye claramente al aumentar el SOH, independientemente del modelo de batería analizado. Sin embargo, la medición del OCV al 0% de SOC no es factible en una aplicación como la que es objeto de la tesis (o en una aplicación de respaldo como es el objetivo de aplicación). La tendencia al 80% y al 100% de SOC del OCV frente al SOH no está clara y no puede ser implementable.

Al 100% de SOC, el valor del módulo Z a 0,1 Hz ofrece una información clara sobre la evolución del SOH. En general, se observa que al disminuir el SOH%, el valor del módulo es ligeramente creciente, teniendo valores cercanos a 0,035 a <70% de SOH. Al aumentar el módulo, significa que la resistencia interna está aumentando, por lo que tiene un significado lógico. Al 100% de SOC, el valor de la Fase Z a 1 Hz da información sobre la evolución del SOH.

Al comparar el SOH frente al CPE1-T de todos los modelos al 100% de SOC se observa que aparecen más diferencias entre el SOH cercano al 80-70% y el 90-95% de SOH.

De acuerdo con los resultados observados para todos los modelos, se puede observar que existe una posible variación entre las baterías cercanas al 95% de SOH y las baterías cercanas al 65% de SOH en el valor de CPE1-P, de 0,6 a 0,9 respectivamente. Sin embargo, sería mejor analizar cada modelo por separado.

Al 100% de SOC, el CPE2-T disminuye al disminuir el SOH%. En toda la comparación, para todos los modelos, se observa que los valores superiores a 120 están relacionados con el 90-95% de SOH (independientemente del modelo). La tendencia general sería que al disminuir el SOH de la batería, el CPE2-P se reducirá. Aunque es necesario comprobar la evolución futura de cada batería.

Al 100% de SOC, el CPE2-P disminuye al disminuir el SOH%. Todos los valores, independientemente del modelo están en el mismo rango. Hay que observar la evolución con mayor degradación en todos ellos.

Aunque, individualmente, parece que el valor de R1 al 100% de SOC no daba información sobre el SOH, se puede observar que valores inferiores al 80% de SOH se pueden correlacionar con valores de R1 cercanos a 0,003.

Como resumen final se presenta las tablas 6 y 7 donde se resumen las principales correlaciones identificadas.

Tabla 6. Resumen de correlaciones

Fabricantes	SOH	Valor OCV 100% SOC	Valor Módulo 32 Hz (100% SOC)
Narada	100%-80%	>12.80 V	<0.0066
Vision	100%-80%	>12.80 V	<0.0060
Enersys	100%-80%	>12.95 V	<0.0034
Yuasa	100%-80%	>12.90 V	No datos
Narada	<80%	<12.80 V	>0.0081
Vision	<80%	<12.80 V	>0.0073
Enersys	<80%	<12.95 V	>0.0040
Yuasa	<80%	<12.90 V	No datos
Narada	<60%	No datos	No datos
Vision	<60%	<12.70 V	>0.01
Enersys	<60%	<12.70 V	>0.0058
Yuasa	<60%	<12.90 V	>0.004

Tabla 7. Resumen de correlaciones

Fabricantes	SOH	Valor Fase 0.01 Hz (100% SOC)	Valores CPE2-P (100% SOC)	Valores CPE1-P (100% SOC)
Narada	100%-80%	Valores menores que 40 (valor absoluto de la fase) - cuando OCV y Módulo 32 Hz (100% SOC) están indicando SOH menores que 80% pueden corroborar que hay una degradación importante y quizá bastante superior a ese 80%	Valores cercanos a 0.5 - Degradación cercana a 80% SOH (a partir de <0.55)	Valores cercanos a 0.9 o mayores - Degradación cercana a 85% SOH o mayor
Vision	100%-80%			
Enersys	100%-80%			
Yuasa	100%-80%			
Narada	<80%			
Vision	<80%			
Enersys	<80%			
Yuasa	<80%			
Narada	<60%			
Vision	<60%			
Enersys	<60%			
Yuasa	<60%			

LOS CAPITULOS 4 Y 5 ESTAN SUJETOS A
CONFIDENCIALIDAD POR EL AUTOR

6. Conclusiones y trabajos futuros

En este capítulo se resumen las conclusiones fundamentales de los trabajos realizados en la tesis y se presentan las ideas sobre posibles trabajos futuros.

6.1. Conclusiones

Se ha diseñado, construido e instalado un nuevo sistema de alimentación en continua para las subestaciones de I-DE para la gestión de una sus baterías orientado a la implementación de un sistema de diagnóstico predictivo de salud para minimizar los costes, así como alargar la vida útil de las mismas, implementando monitorización y control con protocolos adecuados a los nuevos estándares de ciberseguridad, y de esta forma permitir una explotación segura de estos los parámetros de las baterías como se ha detallado en el capítulo 5.

Para ello se ha desarrollado un hardware y software que permite recoger y monitorizar, medidas de espectroscopia de impedancia, temperatura, tensión y corrientes de la batería celda a celda, así como guardar históricos de datos electroquímicos en función de profundidades de descarga. El sistema permite además actuar sobre los rectificadores para adecuar la estrategia de gestión de forma adaptativa.

Siguiendo la metodología de caracterización propuesta (capítulo 3), se han encontrado los patrones de correlación entre variables eléctricas medibles: tensión, corriente, temperatura y espectroscopia de impedancia para la implementación de un modelo predictivo de diagnóstico del estado de salud, además que se han implementado algoritmos de mejora de la gestión tanto de las baterías como de los cargadores y cuadros de distribución ofreciendo una mayor capacidad de monitorización y control. El propio sensor VTZ permite el equilibrado activo durante las diferentes etapas de funcionamiento de la batería (a saber, flotación o carga) minimizando el modo de degradación de la pérdida de electrolito por el uso de cargas de igualación para equilibrado de tensiones.

Los modelos de estimación de capacidad SOC y, salud SOH analizados y propuestos han sido basados en modelos mixtos que combinan datos de OCV, variaciones de los valores de los parámetros de circuitos eléctricos equivalentes junto con métodos que hemos denominado basado en contadores.

Aunque estos modelos tienen limitaciones en cuanto a su capacidad de predicción de comportamiento fuera de las condiciones de operación donde han sido identificados, los métodos de estimación de variación basados en cálculos automáticos a partir de las medidas “in-operando” de la impedancia compensan esta limitación y permiten estimar modos de degradación. La aplicación seleccionada donde la temperatura de operación en las subestaciones es constante y podemos garantizar las condiciones de medida de la espectroscopia de impedancia con SOC=100% minimiza la incertidumbre de la causa de dispersión derivadas del SOC y la temperatura dejando como variable final el SOH, razón por la cual las correlaciones identificadas en los ensayos de envejecimiento permiten implementar estimadores basados en estas correlaciones.

El sistema de aislamiento de la batería equipado en el módulo de diagnóstico permite la medida de la espectroscopia de impedancia sin la afección de la impedancia del cargador o de la carga además de permitir calcular con mucha precisión la tensión de relajación y así poder estimar el SOC de cada celda.

La alta precisión de medida de tensión y temperatura por cada celda del sensor VTZ nos permite dar consignas de compensación de tensión de flotación lo que redundan en una menor degradación por efecto de sulfatación u oxidación derivados de una mala consigna de tensión de flotación

Como método alternativo y como se ha reportado en la publicación [64], se concluye que es también viable diagnosticar el estado de salud de las baterías de plomo-ácido de alta temperatura en función de la tensión de circuito abierto en un estado de carga del 0%, lo que puede implementarse como una herramienta de diagnóstico complementaria al realizar acciones de mantenimiento predictivo mediante la monitorización de la tensión de descarga hasta un valor controlado definido.

Por otro lado, y a partir de los trabajos de envejecimiento se ha determinado que se puede establecer una estimación del SOH para todo el rango de valores observando variaciones de parámetros del circuito equivalente.

Por último, se ha verificado que el algoritmo basado en redes neuronales para la identificación automática de los parámetros del circuito equivalente permite monitorizar variaciones del espectro para identificar otros modos de fallo estableciendo umbrales de normalidad. Este método podrá ser utilizado con otras electroquímicas como se sugiere en el apartado de trabajos futuros además de que servirá como herramienta de búsqueda de patrones de normalidad y modos de degradación a partir de los registros históricos.

Los trabajos de ante-mortem y post-mortem realizados nos han permitido contrastar que los modos de degradación en los ensayos de envejecimiento corresponden con los reportados en la literatura y validar que los ensayos realizados que correspondían con las condiciones objetivo de la aplicación no han generado patrones de degradación no esperados. Junto con los ensayos de envejecimiento han servido como herramienta de selección y clasificación de calidad de entre los fabricantes ensayados.

6.2. Trabajos futuros

En este apartado se presentan algunas de las ideas que han surgido como resultado de los trabajos realizados y que podrían dar lugar a otras investigaciones o ensayos tanto para mejora de los algoritmos propuestos como para utilización de los sensores desarrollados con otro tipo de baterías.

Detección de modos de fallo de baterías de NiCd

A partir de ensayos similares a los descritos para las baterías de plomo se ha contrastado la compatibilidad de las conclusiones obtenidas con el plomo para el NiCd con el método de estimación de SOH como se ha reportado en [65]. Adicionalmente se han realizado ensayos de espectrometría de impedancia con el sensor VTZ con agrupaciones de 10 celdas con una batería de 93 elementos de NiCd abiertas de 85AH como se ilustra en la siguiente

figura 70. Se ha identificado un circuito equivalente y se han medido dispersiones tanto de los parámetros como de valores específicos del espectro de impedancia para un conjunto de celdas en buen estado y defectuosas observando que el sensor es capaz de discriminar estas variaciones como se ilustra en la figura 71 para el Test 1.1_pack1.csv que corresponde a celdas defectuosas y a la curva negra del diagrama de Nyquist.

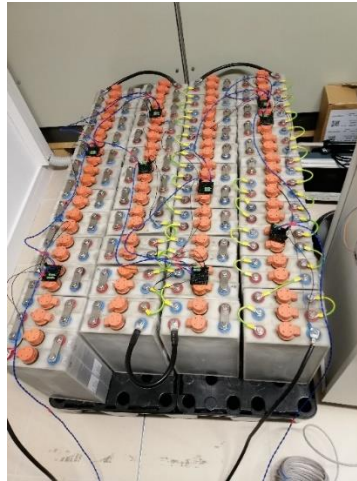


Figura 70. Ensayo de batería de NiCd con sensor VTZ asociado a 10 celdas cada uno para medida de impedancia y tensión.

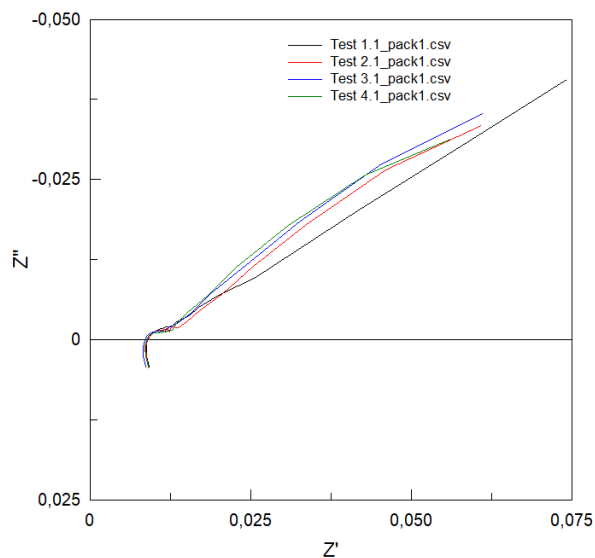


Figura 71. Análisis EIS de agrupaciones de 10 celdas de NiCd.

Como conclusión observamos que el sensor desarrollado para plomo de alta temperatura para las celdas de 100Ah también puede ser utilizado con agrupaciones de celdas de NiCd de capacidades equivalentes y que la medida de impedancia nos permite detectar elementos en cortocircuito, medir temperaturas estima el SOC y a partir de la sensibilidad de medida a variaciones parámetros del circuito equivalente se ha visto el potencial de detectar otros modos de fallo trabajo sobre el que se recomienda seguir investigando con un diseño de experimentos más detallado y con celdas de distintas capacidades.

Estudio comparativo de expectativa de vida de VLRA

Los modelos desarrollados nos han permitido encontrar correlaciones entre la impedancia y el SOC o SOH dado que partíamos de condiciones de temperatura y SOC controladas. Se propone como trabajo futuro, la búsqueda de modelos que permitan aumentar la complejidad de los modelos para condiciones de cambiantes de temperatura y SOC.

Otra de las líneas de investigación interesantes es el desarrollo de modelos que permitan estimar la temperatura de las baterías a partir algunos de los parámetros del espectro de impedancia.

SOH en función del tiempo de carga

Otro de los fenómenos observados en los ensayos de las baterías de plomo de alta temperatura y también reportados para otras electroquímicas son la correlación entre tiempo de carga para un perfil conocido de CC-CV y el SOH como se presenta en la figura 72. Este es un efecto derivado del incremento de la impedancia.

Un trabajo más exhaustivo podría confirmar esta relación y podría permitir implementaciones con un hardware de bajo coste que permita estimar el SOH a partir de medir perfiles de tiempo de los ciclos de carga controlada en tensión.

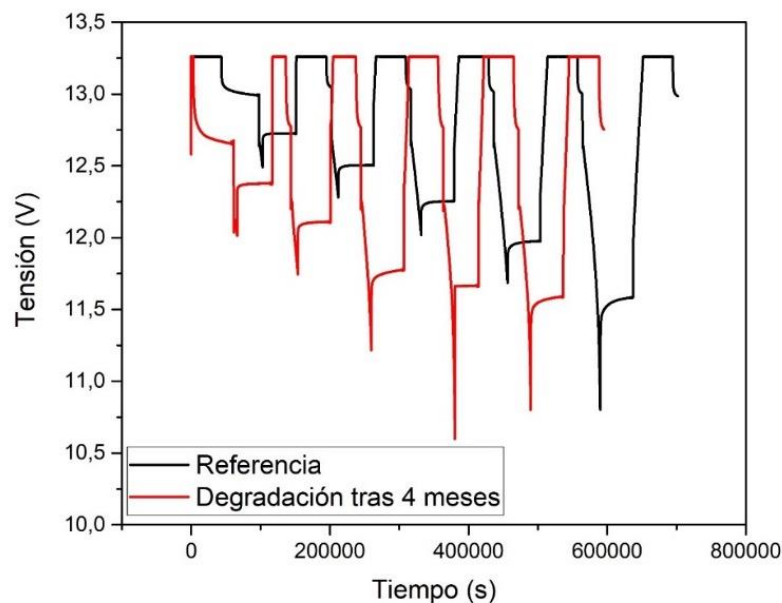


Figura 72. Diagrama comparativo de tiempos de carga/descarga.

Detección de modos de fallo en baterías de litio hierro fosfato

De la misma forma que con el plomo y el NiCd se han realizado ensayos de degradación con baterías de litio fosfato hierro y se han identificado correlaciones entre algunos parámetros de un circuito equivalente predefinido (CPE2-T) y el SOH y para diferentes SOC's como muestra la figura 73. Estos trabajos todavía inconclusos dan luz a que la metodología propuesta y experimentada para el plomo pueda también ser utilizada con esta química.

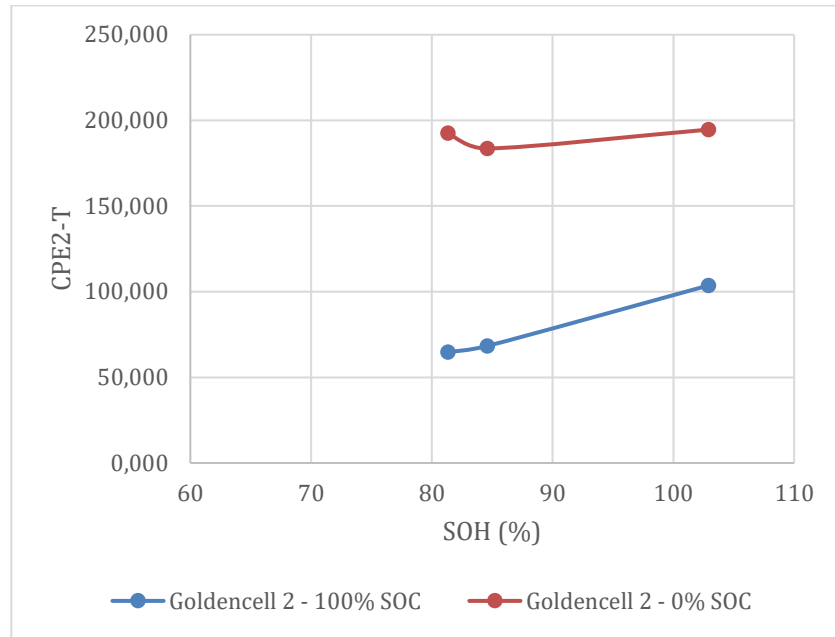


Figura 73. Variaciones de parametro CPE2-T y SOH entre el 100% y el 80% para un estado de SOC del 100% para una celda de litio fosfato hierro.

Es relevante mencionar que, aunque se ha llevado a cabo un gran número de ensayos de degradación, los datos recogidos sólo han permitido degradaciones parciales y por tanto se abre una gran oportunidad de investigación usando la metodología propuesta para mejorar los modelos para análisis de modos de fallo aumentando los trabajos generando datos con baterías más degradadas.

Publicaciones

Esta tesis ha dado lugar a las siguientes publicaciones, que corroboran la novedad del trabajo realizado en los últimos años.

Publicación 1

<i>Titulo</i>	<i>Diagnóstico de SOH de Batería de Plomo Avanzado en Subestaciones basado en Test de Impedancia y Modelos Predictivos</i>
<i>Autores</i>	<i>Javier Olarte, Nuria Gisbert-Trejo, Raquel Ferret-Poza, Patxi Pazos, Frederic Aguesse</i>
<i>Congreso</i>	<i>Jornadas Técnicas 2018. CIGRÉ</i>
<i>Tipo de comunicación</i>	<i>Presentación Oral y Artículo</i>
<i>Objetivo de la publicación</i>	<i>Presentar la oportunidad de mejorar los costes de operación de sistemas de baterías en subestaciones de la red eléctrica.</i>

Publicación 2

<i>Titulo</i>	<i>Energy storage: Keys for Europe in the coming years</i>
<i>Autores</i>	<i>Javier Olarte, Nuria Gisbert-Trejo, Raquel Ferret-Poza, Ekatiz Zulueta</i>
<i>Revista</i>	<i>Revista DYNA, Cuartil Q3</i>
<i>Tipo de comunicación</i>	<i>Artículo, DOI10.6036/9254</i>
<i>Objetivo de la publicación</i>	<i>Difusión de la importancia del almacenamiento basado en baterías.</i>

Publicación 3

<i>Titulo</i>	<i>Validation of thermal imaging as a tool for failure mode detection development</i>
<i>Autores</i>	<i>Javier Olarte, Jean-Luc Dauvergue, Alvaro Herran, Nicholas E. Drewett, Emilie Bekaert, Raquel Ferret-Poza, Ekatiz Zulueta</i>
<i>Revista</i>	<i>Revista AIMS Energy</i>
<i>Tipo de comunicación</i>	<i>Artículo, DOI10.3934/energy.2019.5.646</i>
<i>Objetivo de la publicación</i>	<i>Presentar la oportunidad de correlacionar datos electroquímicos con imágenes térmicas como método para diagnosticar modos de fallo de baterías</i>

Publicación 4

<i>Titulo</i>	<i>Kharitonov Theorem Based Robust Stability Analysis of a Wind Turbine Pitch Control System</i>
<i>Autores</i>	<i>Aitor Saenz-Aguirre, Ekaitz Zulueta, Unai Fernandez-Gamiz, Daniel Teso-Fz-Betoño and Javier Olarte</i>
<i>Revista</i>	<i>Revista MDPI Mathematics, Cuartil Q1</i>
<i>Tipo de comunicación</i>	<i>Artículo, DOI10.3390/math8060964</i>
<i>Objetivo de la publicación</i>	<i>Demostrar la utilidad de utilizar el método de Kharitonov para el control de pitch de aerogeneradores</i>

Publicación 5

<i>Titulo</i>	<i>Automatic Identification Algorithm of Equivalent Electrochemical Circuit Based on Electroscopic Impedance Data for a Lead Acid Battery</i>
<i>Autores</i>	<i>Javier Olarte, Jaione Martínez de Ilarduya, Ekaitz Zulueta, Raquel Ferret, Unai Fernández-Gámiz and Jose Manuel Lopez-Guede</i>
<i>Revista</i>	<i>Revista MDPI electronics, Cuartil Q3</i>
<i>Tipo de comunicación</i>	<i>Artículo, DOI10.3390/electronics10111353</i>
<i>Objetivo de la publicación</i>	<i>Presentar un algoritmo automático de identificación de los parámetros del circuito equivalente a partir de los datos de espectroscopia de impedancia.</i>

Publicación 6

<i>Titulo</i>	<i>A Battery Management System with EIS Monitoring of Life Expectancy for Lead–Acid Batteries</i>
<i>Autores</i>	<i>Javier Olarte, Jaione Martínez de Ilarduya, Ekaitz Zulueta, Raquel Ferret, Unai Fernández-Gámiz and Jose Manuel Lopez-Guede</i>
<i>Revista</i>	<i>Revista MDPI electronics, Cuartil Q3</i>
<i>Tipo de comunicación</i>	<i>Artículo, DOI10.3390/electronics10111228</i>
<i>Objetivo de la publicación</i>	<i>Presentar la arquitectura de monitorización de estado de salud utilizando sensores de impedancia.</i>

Publicación 7

<i>Titulo</i>	<i>High Temperature VLRA Lead Acid Battery SOH Characterization Based on the Evolution of Open Circuit Voltage at Different States of Charge</i>
<i>Autores</i>	<i>Javier Olarte, Jaione Martínez De Ilarduya, Ekaitz Zulueta, Raquel Ferret, Erol Kurt, and Jose Manuel Lopez-Guede</i>
<i>Revista</i>	<i>Revista JOM, Cuartil Q3</i>
<i>Tipo de comunicación</i>	<i>Artículo, DOI10.1007/s11837-021-04605-1</i>
<i>Objetivo de la publicación</i>	<i>Presentar resultados experimentales de caracterización del SOC en función del OCV para baterías de plomo.</i>

Publicación 8

<i>Titulo</i>	<i>Monitorización de Dispersión de Parámetros de Modelos de Circuitos Equivalentes en Baterías de Plomo</i>
<i>Autores</i>	<i>Javier Olarte, Jaione Martínez de Ilarduya, Ekaitz Zulueta, Raquel Ferret</i>
<i>Congreso</i>	<i>Congreso MSO (Modelado Simulación y Optimización)</i>
<i>Tipo de comunicación</i>	<i>Presentación Oral</i>
<i>Objetivo de la publicación</i>	<i>Presentar la línea de trabajo de utilización de monitorización de baterías con datos de los parámetros del circuito equivalente.</i>

Publicación 9

<i>Titulo</i>	<i>Estimating state of charge and state of health of vented NiCd batteries with evolution of electrochemical parameters</i>
<i>Autores</i>	<i>Javier Olarte, Jaione Martínez de Ilarduya, Ekaitz Zulueta, Raquel Ferret, Erol Kurt, Jose Manuel Lopez-Guede</i>
<i>Revista</i>	<i>Revista JOM, Cuartil Q3</i>
<i>Tipo de comunicación</i>	<i>Artículo, DOI10.1007/s11837-021-04943-0</i>
<i>Objetivo de la publicación</i>	<i>Presentar resultados experimentales de caracterización del SOC en función del OCV para baterías de NiCd.</i>

Se ha preparado otra publicación con los resultados Los trabajos desarrollados para optimización de los parámetros del circuito equivalente de la batería basada en redes neuronales presentados en el capítulo 4.

Publicación 10 En evaluación: (presentado a Energy Conversion and Management)

<i>Titulo</i>	<i>Seguimiento de los cambios de estado de una batería de plomo-ácido mediante espectroscopia de impedancia electroquímica</i>
<i>Autores</i>	<i>Javier Olarte, Jaione Martinez de Ilarduya, Ekaitz Zulueta, Raquel Ferret, Joseba Garcia-Ortega and Jose Manuel Lopez-Guede 6</i>
<i>Revista</i>	<i>Revista Energy Conversion and Management</i>
<i>Tipo de comunicación</i>	<i>Artículo</i>
<i>Objetivo de la publicación</i>	<i>Presentar un algoritmo automático de identificación de los parámetros del circuito equivalente a partir de los datos de espectroscopia de impedancia.</i>

Bibliografía

- [1] J. Olarte *et al.*, «OPTIMIZACIÓN DEL TCO EN BATERÍAS MEDIANTE MONITORIZACIÓN EN TIEMPO REAL DEL ESTADO DE SALUD CON MODELOS AVANZADOS», p. 7.
- [2] «Advanced Energy Materials - 2021 - Bhowmik - Implications of the BATTERY 2030 AI-Assisted Toolkit on Future Low-TRL.pdf».
- [3] G. L. Plett, *Battery management systems: battery modeling. Volume 1*. Boston : London: Artech House, 2015.
- [4] E. Barsoukov y J. R. Macdonald, «Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition», p. 2.
- [5] M. J. Thompson y D. Wilson, «Auxiliary DC Control Power System Design for Substations», en *2007 60th Annual Conference for Protective Relay Engineers*, College Station, TX, USA, mar. 2007, pp. 522-533. doi: 10.1109/CPRE.2007.359922.
- [6] E. Telaretti y L. Dusonchet, «Stationary battery technologies in the U.S.: Development Trends and prospects», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 75, pp. 380-392, ago. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.003.
- [7] J. McDowall, «Substation battery options-present and future», en *1999 IEEE Transmission and Distribution Conference (Cat. No. 99CH36333)*, New Orleans, LA, USA, 1999, pp. 518-522 vol.2. doi: 10.1109/TDC.1999.756106.
- [8] C. Pillot, «Impact of the xEV Market growth on Lithium-Ion Batteries and Raw Materials Supply 2018-2030», p. 26, 2019.
- [9] F. Persson, «Energy Storage for Stationary Applications – A Comparative, Techno-Economical Investigation», p. 80, 2020.
- [10] V. Avelar y M. Zacho, «Battery Technology for Data Centers: VRLA vs. Li-ion», p. 12.
- [11] K. Siemer y D. Wolf, «TCO analysis for lithium ion batteries in BTS applications», en *2016 IEEE International Telecommunications Energy Conference (INTELEC)*, Austin, TX, USA, oct. 2016, pp. 1-6. doi: 10.1109/INTLEC.2016.7749114.
- [12] D. G. Enos, «Lead-Acid Batteries and Advanced Lead-Carbon Batteries», p. 19.
- [13] D. Pavlov y P. Nikolov, «Lead–Carbon Electrode with Inhibitor of Sulfation for Lead-Acid Batteries Operating in the HRPSoC Duty», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n.º 8, pp. A1215-A1225, 2012, doi: 10.1149/2.035208jes.
- [14] J. Yang, C. Hu, H. Wang, K. Yang, J. B. Liu, y H. Yan, «Review on the research of failure modes and mechanism for lead-acid batteries: Review on the research of failure modes for lead-acid batteries», *Int. J. Energy Res.*, vol. 41, n.º 3, pp. 336-352, mar. 2017, doi: 10.1002/er.3613.
- [15] R. Wagner, «Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries in different applications», *Journal of Power Sources*, vol. 53, n.º 1, pp. 153-162, ene. 1995, doi: 10.1016/0378-7753(94)01983-3.
- [16] C. Glaize y S. Genies, *Lead and nickel electrochemical batteries*. London: ISTE, 2012.
- [17] G. J. May, A. Davidson, y B. Monahov, «Lead batteries for utility energy storage: A review», *Journal of Energy Storage*, vol. 15, pp. 145-157, feb. 2018, doi: 10.1016/j.est.2017.11.008.
- [18] B. Culpin y D. A. J. Rand, «Failure modes of lead/acid batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 36, n.º 4, pp. 415-438, dic. 1991, doi: 10.1016/0378-7753(91)80069-A.
- [19] K. Brik y F. ben Ammar, «Causal tree analysis of depth degradation of the lead acid battery», *Journal of Power Sources*, vol. 228, pp. 39-46, abr. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.088.
- [20] I. Arasaratnam, «Novel Battery SOC/SOP/SOH Estimation Algorithms in a Unified Framework», p. 6.
- [21] M. Kwiecien, J. Badedda, M. Huck, K. Komut, D. Duman, y D. Sauer, «Determination of SoH of Lead-Acid Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy», *Applied Sciences*, vol. 8, n.º 6, Art. n.º 6, may 2018, doi: 10.3390/app8060873.
- [22] M. Murnane, «A Closer Look at State Of Charge (SOC) and State Of Health (SOH) Estimation Techniques for Batteries», p. 8.

- [23] T. Lombardo *et al.*, «Artificial Intelligence Applied to Battery Research: Hype or Reality?», *Chem. Rev.*, p. acs.chemrev.1c00108, sep. 2021, doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00108.
- [24] «ECE4710/5710: Modeling, Simulation, and Identification of Battery Dynamics». <http://mocha-java.uccs.edu/ECE5710/index.html> (accedido 6 de diciembre de 2021).
- [25] M. Korth, «Large-scale virtual high-throughput screening for the identification of new battery electrolyte solvents: evaluation of electronic structure theory methods», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, n.º 17, pp. 7919-7926, 2014, doi: 10.1039/C4CP00547C.
- [26] V. R. Subramanian, V. D. Diwakar, y D. Tapriyal, «Efficient Macro-Micro Scale Coupled Modeling of Batteries», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n.º 10, p. A2002, 2005, doi: 10.1149/1.2032427.
- [27] L. Chen, Y. He, W.-Q. Tao, P. Zelenay, R. Mukundan, y Q. Kang, «Pore-scale study of multiphase reactive transport in fibrous electrodes of vanadium redox flow batteries», *Electrochimica Acta*, vol. 248, pp. 425-439, sep. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.07.086.
- [28] A. Gayon Lombardo, B. A. Simon, O. Taiwo, S. J. Neethling, y N. P. Brandon, «A pore network model of porous electrodes in electrochemical devices», *Journal of Energy Storage*, vol. 24, p. 100736, ago. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.04.010.
- [29] X. Chen, X. Liu, X. Shen, y Q. Zhang, «Applying Machine Learning to Rechargeable Batteries: From the Microscale to the Macroscale», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 60, n.º 46, pp. 24354-24366, nov. 2021, doi: 10.1002/anie.202107369.
- [30] D. Šeruga, A. Gosar, C. A. Sweeney, J. Jaguemont, J. Van Mierlo, y M. Nagode, «Continuous modelling of cyclic ageing for lithium-ion batteries», *Energy*, vol. 215, p. 119079, ene. 2021, doi: 10.1016/j.energy.2020.119079.
- [31] R. C. Harwood, V. S. Manoranjan, y D. B. Edwards, «Lead-Acid Battery Model Under Discharge With a Fast Splitting Method», *IEEE Trans. Energy Convers.*, vol. 26, n.º 4, pp. 1109-1117, dic. 2011, doi: 10.1109/TEC.2011.2162093.
- [32] V. Esfahanian, A. A. Shahbazi, y F. Torabi, «A real-time battery engine simulation tool (BEST) based on lumped model and reduced-order modes: Application to lead-acid battery», *Journal of Energy Storage*, vol. 24, p. 100780, ago. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.100780.
- [33] T. Murariu y C. Morari, «Time-dependent analysis of the state-of-health for lead-acid batteries: An EIS study», *Journal of Energy Storage*, vol. 21, pp. 87-93, feb. 2019, doi: 10.1016/j.est.2018.11.011.
- [34] A. Calborean, O. Bruj, T. Murariu, y C. Morari, «Resonance frequency analysis of lead-acid cells: An EIS approach to predict the state-of-health», *Journal of Energy Storage*, vol. 27, p. 101143, feb. 2020, doi: 10.1016/j.est.2019.101143.
- [35] T. F. Fuller y J. N. Harb, *Electrochemical engineering*, First edition. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2018.
- [36] C. Aksakal y A. Sisman, «On the Compatibility of Electric Equivalent Circuit Models for Enhanced Flooded Lead Acid Batteries Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy», *Energies*, vol. 11, n.º 1, Art. n.º 1, ene. 2018, doi: 10.3390/en11010118.
- [37] J. Badedá, M. Kwicień, D. Schulte, y D. Sauer, «Battery State Estimation for Lead-Acid Batteries under Float Charge Conditions by Impedance: Benchmark of Common Detection Methods», *Applied Sciences*, vol. 8, n.º 8, Art. n.º 8, ago. 2018, doi: 10.3390/app8081308.
- [38] S. M. Lukic, Jian Cao, R. C. Bansal, F. Rodriguez, y A. Emadi, «Energy Storage Systems for Automotive Applications», *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 55, n.º 6, pp. 2258-2267, jun. 2008, doi: 10.1109/TIE.2008.918390.
- [39] E. Karden, S. Buller, y R. W. De Doncker, «A method for measurement and interpretation of impedance spectra for industrial batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 85, n.º 1, pp. 72-78, ene. 2000, doi: 10.1016/S0378-7753(99)00385-7.
- [40] S. Piller, M. Perrin, y A. Jossen, «Methods for state-of-charge determination and their applications», *Journal of Power Sources*, vol. 96, n.º 1, Art. n.º 1, jun. 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00560-2.
- [41] N. Meddings *et al.*, «Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review», *Journal of Power Sources*, vol. 480, p. 228742, dic. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228742.
- [42] S. M. M. Alavi, C. R. Birkl, y D. A. Howey, «Time-domain fitting of battery electrochemical impedance models», *Journal of Power Sources*, vol. 288, pp. 345-352, ago. 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.04.099.

- [43] C. Zou, L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, T. Wik, y M. Pecht, «A review of fractional-order techniques applied to lithium-ion batteries, lead-acid batteries, and supercapacitors», *Journal of Power Sources*, vol. 390, pp. 286-296, jun. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.033.
- [44] P. M. Ramos y F. M. Janeiro, «Gene expression programming for automatic circuit model identification in impedance spectroscopy: Performance evaluation», *Measurement*, vol. 46, n.º 10, Art. n.º 10, dic. 2013, doi: 10.1016/j.measurement.2013.05.011.
- [45] H. Chun, J. Kim, y S. Han, «Parameter identification of an electrochemical lithium-ion battery model with convolutional neural network», *IFAC-PapersOnLine*, vol. 52, n.º 4, pp. 129-134, 2019, doi: 10.1016/j.ifacol.2019.08.167.
- [46] M. Shahriari y M. Farrokhi, «Online State-of-Health Estimation of VRLA Batteries Using State of Charge», *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 60, n.º 1, Art. n.º 1, ene. 2013, doi: 10.1109/TIE.2012.2186771.
- [47] N. Khare, S. Chandra, y R. Govil, «Statistical modeling of SoH of an automotive battery for online indication», en *INTELEC 2008 - 2008 IEEE 30th International Telecommunications Energy Conference*, San Diego, CA, sep. 2008, pp. 1-7. doi: 10.1109/INTLEC.2008.4664086.
- [48] A. Sedighfar y M. R. Moniri, «Battery state of charge and state of health estimation for VRLA batteries using Kalman filter and neural networks», en *2018 5th International Conference on Electrical and Electronic Engineering (ICEEE)*, Istanbul, may 2018, pp. 41-46. doi: 10.1109/ICEEE2.2018.8391298.
- [49] D. Marrero, A. Suárez, E. Macías, y V. Mena, «Extending the Battery Life of the ZigBee Routers and Coordinator by Modifying Their Mode of Operation», *Sensors*, vol. 20, n.º 1, p. 30, dic. 2019, doi: 10.3390/s20010030.
- [50] S. Novais *et al.*, «Internal and External Temperature Monitoring of a Li-Ion Battery with Fiber Bragg Grating Sensors», *Sensors*, vol. 16, n.º 9, p. 1394, ago. 2016, doi: 10.3390/s16091394.
- [51] V. Mateev, I. Marinova, y Z. Kartunov, «Gas Leakage Source Detection for Li-Ion Batteries by Distributed Sensor Array», *Sensors*, vol. 19, n.º 13, p. 2900, jun. 2019, doi: 10.3390/s19132900.
- [52] I. Baccouche, S. Jemmali, A. Mlayah, B. Manai, y N. E. B. Amara, «Implementation of an Improved Coulomb-Counting Algorithm Based on a Piecewise SOC-OCV Relationship for SOC Estimation of Li-Ion Battery», p. 10.
- [53] J. Sowe *et al.*, «How Can Insights from Degradation Modelling Inform Operational Strategies to Increase the Lifetime of Li-Ion Batteries in Islanded Mini-Grids?», *Meet. Abstr.*, vol. MA2020-02, n.º 45, pp. 3780-3780, nov. 2020, doi: 10.1149/MA2020-02453780mtgabs.
- [54] «simulink-bms-development-white-paper.pdf».
- [55] C. Zou, L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, T. Wik, y M. Pecht, «A review of fractional-order techniques applied to lithium-ion batteries, lead-acid batteries, and supercapacitors», *Journal of Power Sources*, vol. 390, pp. 286-296, jun. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.033.
- [56] H. Chun, J. Kim, y S. Han, «Parameter identification of an electrochemical lithium-ion battery model with convolutional neural network», *IFAC-PapersOnLine*, vol. 52, n.º 4, Art. n.º 4, 2019, doi: 10.1016/j.ifacol.2019.08.167.
- [57] J. M. 1. M. L. Doumbia, K. Agbossou., «SOC and SOH characterisation of lead acid batteries», in *IECON 2015–41st Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (IEEE, Yokohama, 2015)*, p. 001442–001446. <https://doi.org/10.1109/IECON.2015.7392303>.
- [58] A. Bocca, A. Sassone, D. Shin, A. Macii, E. Macii, y M. Poncino, «An equation-based battery cycle life model for various battery chemistries», en *2015 IFIP/IEEE International Conference on Very Large Scale Integration (VLSI-SoC)*, Daejeon, South Korea, oct. 2015, pp. 57-62. doi: 10.1109/VLSI-SoC.2015.7314392.
- [59] K. A. Severson *et al.*, «Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation», *Nat Energy*, vol. 4, n.º 5, pp. 383-391, may 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0356-8.
- [60] «Ng et al. - 2008 - State-of-Charge Estimation for Lead-Acid Batteries.pdf».
- [61] A. Li, S. Pelissier, P. Venet, y P. Gyan, «Fast Characterization Method for Modeling Battery Relaxation Voltage», p. 15, 2016.
- [62] C. S. C. Bose y T. Beaird, «BATTERY STATE OF HEALTH ESTIMATION THROUGH COUP DE FOUET: FIELD EXPERIENCE», p. 5.
- [63] K.-S. Ng, C.-S. Moo, Y.-P. Chen, y Y.-C. Hsieh, «State-of-Charge Estimation for Lead-Acid Batteries Based on Dynamic Open-Circuit Voltage», p. 5, 2008.

- [64] J. Olarte, J. Martínez de Ilarduya, E. Zulueta, R. Ferret, E. Kurt, y J. M. Lopez-Guede, «High Temperature VLRA Lead Acid Battery SOH Characterization Based on the Evolution of Open Circuit Voltage at Different States of Charge», *JOM*, vol. 73, n.º 5, pp. 1251-1260, may 2021, doi: 10.1007/s11837-021-04605-1.
- [65] J. Olarte, J. M. de Ilarduya, E. Zulueta, R. Ferret, E. Kurt, y J. M. Lopez-Guede, «Estimating State of Charge and State of Health of Vented NiCd Batteries with Evolution of Electrochemical Parameters», *JOM*, vol. 73, n.º 12, pp. 4085-4090, dic. 2021, doi: 10.1007/s11837-021-04943-0.
- [66] M. Shahriari y M. Farrokhi, «State of health estimation of VRLA batteries using fuzzy logic», en *2010 18th Iranian Conference on Electrical Engineering*, Isfahan, Iran, may 2010, pp. 629-634. doi: 10.1109/IRANIANCEE.2010.5506994.
- [67] A. Delaille, M. Perrin, F. Huet, y L. Hernout, «Study of the “coup de fouet” of lead-acid cells as a function of their state-of-charge and state-of-health», *Journal of Power Sources*, vol. 158, n.º 2, pp. 1019-1028, ago. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.015.
- [68] P. Dost y C. Sourkounis, «Generalized Lead-Acid based Battery Model used for a Battery Management System», *AJTE*, vol. 3, n.º 3, Art. n.º 3, ago. 2016, doi: 10.30958/ajte.3-3-4.
- [69] X. Wang *et al.*, «A review of modeling, acquisition, and application of lithium-ion battery impedance for onboard battery management», *eTransportation*, vol. 7, p. 100093, feb. 2021, doi: 10.1016/j.etrans.2020.100093.
- [70] S. Jiang y Z. Song, «A review on the state of health estimation methods of lead-acid batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 517, p. 230710, ene. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230710.
- [71] P. E. Pascoe y A. H. Anbuky, «Standby Power System VRLA Battery Reserve Life Estimation Scheme», *IEEE Trans. On Energy Conversion*, vol. 20, n.º 4, pp. 887-895, dic. 2005, doi: 10.1109/TEC.2005.853749.
- [72] M. L. Gopikanth y S. Sathyanarayana, «Impedance parameters and the state-of-charge. II. Lead-acid battery», *J Appl Electrochem*, vol. 9, n.º 3, Art. n.º 3, may 1979, doi: 10.1007/BF01112492.
- [73] F. Huet, «A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries», *Journal of Power Sources*, vol. 70, n.º 1, pp. 59-69, ene. 1998, doi: 10.1016/S0378-7753(97)02665-7.
- [74] Z. Lukács y T. Kristóf, «A generalized model of the equivalent circuits in the electrochemical impedance spectroscopy», *Electrochimica Acta*, vol. 363, p. 137199, dic. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.137199.
- [75] H. Blanke *et al.*, «Impedance measurements on lead-acid batteries for state-of-charge, state-of-health and cranking capability prognosis in electric and hybrid electric vehicles», *Journal of Power Sources*, vol. 144, n.º 2, Art. n.º 2, jun. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.10.028.
- [76] M. Kwicien, J. Badedá, M. Huck, K. Komut, D. Duman, y D. Sauer, «Determination of SoH of Lead-Acid Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy», *Applied Sciences*, vol. 8, n.º 6, p. 873, may 2018, doi: 10.3390/app8060873.
- [77] A. Densmore y M. Hanif, *Determining Battery SoC Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and the Extreme Learning Machine*. 2015.
- [78] M. Kiel, D. U. Sauer, P. Turpin, M. Naveed, y E. Favre, «Validation of single frequency Z measurement for standby battery state of health determination», en *INTELEC 2008 - 2008 IEEE 30th International Telecommunications Energy Conference*, San Diego, CA, sep. 2008, pp. 1-7. doi: 10.1109/INTLEC.2008.4664020.
- [79] L. H. J. Raijmakers, D. L. Danilov, J. P. M. van Lammeren, M. J. G. Lammers, y P. H. L. Notten, «Sensorless battery temperature measurements based on electrochemical impedance spectroscopy», *Journal of Power Sources*, vol. 247, pp. 539-544, feb. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.005.
- [80] B. Csomós y D. Fodor, «Identification of the material properties of an 18650 Li-ion battery for improving the electrochemical model used in cell testing», *Hung. J. Ind. Chem.*, vol. 48, n.º 1, pp. 33-41, jul. 2020, doi: 10.33927/hjic-2020-06.
- [81] A. Hammouche, E. Karden, y R. W. De Doncker, «Monitoring state-of-charge of Ni-MH and Ni-Cd batteries using impedance spectroscopy», *Journal of Power Sources*, vol. 127, n.º 1-2, pp. 105-111, mar. 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.012.

- [82] M. Greenleaf, O. Dalchand, H. Li, y J. P. Zheng, «A Temperature-Dependent Study of Sealed Lead-Acid Batteries Using Physical Equivalent Circuit Modeling With Impedance Spectra Derived High Current/Power Correction», *IEEE Trans. Sustain. Energy*, vol. 6, n.º 2, pp. 380-387, abr. 2015, doi: 10.1109/TSTE.2014.2371435.
- [83] Z. Xia y J. A. Abu Qahouq, «Evaluation of Parameter Variations of Equivalent Circuit Model of Lithium-ion Battery under Different SOH Conditions», en *2020 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE)*, Detroit, MI, USA, oct. 2020, pp. 1519-1523. doi: 10.1109/ECCE44975.2020.9236339.
- [84] L. C. Stevanatto, V. J. Brusamarello, y S. Tairov, «Parameter Identification and Analysis of Uncertainties in Measurements of Lead–Acid Batteries», *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 63, n.º 4, pp. 761-768, abr. 2014, doi: 10.1109/TIM.2013.2283545.
- [85] L. C. Casals, B. Amante García, y C. Canal, «Second life batteries lifespan: Rest of useful life and environmental analysis», *Journal of Environmental Management*, vol. 232, pp. 354-363, feb. 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.11.046.
- [86] V. Muenzel, J. de Hoog, M. Brazil, A. Vishwanath, y S. Kalyanaraman, «A Multi-Factor Battery Cycle Life Prediction Methodology for Optimal Battery Management», en *Proceedings of the 2015 ACM Sixth International Conference on Future Energy Systems*, Bangalore India, jul. 2015, pp. 57-66. doi: 10.1145/2768510.2768532.
- [87] H. M. Zhuang y J. Xiao, «VRLA Battery SOH Estimation Based on WCPSO-LVSVM», *AMM*, vol. 628, pp. 396-400, sep. 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.628.396.
- [88] D. Jiménez-Bermejo, J. Fraile-Ardanuy, S. Castaño-Solis, J. Merino, y R. Álvaro-Hermana, «Using Dynamic Neural Networks for Battery State of Charge Estimation in Electric Vehicles», *Procedia Computer Science*, vol. 130, pp. 533-540, 2018, doi: 10.1016/j.procs.2018.04.077.
- [89] D. Yang, Y. Wang, R. Pan, R. Chen, y Z. Chen, «A Neural Network Based State-of-Health Estimation of Lithium-ion Battery in Electric Vehicles», *Energy Procedia*, vol. 105, pp. 2059-2064, may 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.583.
- [90] G. Capizzi, F. Bonanno, y G. M. Tina, «Recurrent Neural Network-Based Modeling and Simulation of Lead-Acid Batteries Charge-Discharge», *Ieee Transactions on Energy Conversion*, vol. 26, n.º 2, pp. 435-443, jun. 2011, doi: 10.1109/TEC.2010.2095015.
- [91] R. E. Young, X. Li, y S. P. Perone, «Prediction of individual cell performance in a long-string lead/acid peak-shaving battery: Application of artificial neural networks», *Journal of Power Sources*, vol. 62, n.º 1, pp. 121-134, sep. 1996, doi: 10.1016/S0378-7753(96)02423-8.
- [92] Y. Morita, S. Yamamoto, S. H. Lee, y N. Mizuno, «On-line detection of state-of-charge in lead acid battery using both neural network and on-line identification», en *Iecon 2006 - 32nd Annual Conference on Ieee Industrial Electronics, Vols 1-11*, 2006, pp. 3596-+.
- [93] X. Wang, X. Wei, y H. Dai, «Estimation of state of health of lithium-ion batteries based on charge transfer resistance considering different temperature and state of charge», *Journal of Energy Storage*, vol. 21, pp. 618-631, feb. 2019, doi: 10.1016/j.est.2018.11.020.
- [94] J. Olarte, J. Martínez de Ilarduya, E. Zulueta, R. Ferret, U. Fernández-Gámiz, y J. M. Lopez-Guede, «Automatic Identification Algorithm of Equivalent Electrochemical Circuit Based on Electroscopic Impedance Data for a Lead Acid Battery», *Electronics*, vol. 10, n.º 11, p. 1353, jun. 2021, doi: 10.3390/electronics10111353.
- [95] P. T. Krein y R. S. Balog, «Life extension through charge equalization of lead-acid batteries», en *24th Annual International Telecommunications Energy Conference*, Montreal, Que., Canada, 2002, pp. 516-523. doi: 10.1109/INTLEC.2002.1048705.
- [96] W. Wang, W. Yao, W. Chen, D. Chen, y Z. Lu, «Failure Warning at the End of Service-Life of Lead–Acid Batteries for Backup Applications», *Applied Sciences*, vol. 10, n.º 17, p. 5760, ago. 2020, doi: 10.3390/app10175760.
- [97] X. Liu *et al.*, «A new dynamic SOH estimation of lead-acid battery for substation application: Lead-acid battery state of health», *Int. J. Energy Res.*, vol. 41, n.º 4, pp. 579-592, mar. 2017, doi: 10.1002/er.3662.
- [98] J. Olarte *et al.*, «Validation of thermal imaging as a tool for failure mode detection development», *AIMS Energy*, vol. 7, n.º 5, Art. n.º 5, 2019, doi: 10.3934/energy.2019.5.646.
- [99] G. L. Plett, *Battery management systems*. Boston: Artech house, 2016.

- [100] R. Alfredo Osornio-Rios, J. A. Antonino-Daviu, y R. de Jesus Romero-Troncoso, «Recent Industrial Applications of Infrared Thermography: A Review», *IEEE Trans. Ind. Inf.*, vol. 15, n.º 2, pp. 615-625, feb. 2019, doi: 10.1109/TII.2018.2884738.
- [101] T. Waldmann *et al.*, «Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, n.º 10, pp. A2149-A2164, 2016, doi: 10.1149/2.1211609jes.
- [102] H. Hesse, M. Schimpe, D. Kucevic, y A. Jossen, «Lithium-Ion Battery Storage for the Grid—A Review of Stationary Battery Storage System Design Tailored for Applications in Modern Power Grids», *Energies*, vol. 10, n.º 12, p. 2107, dic. 2017, doi: 10.3390/en10122107.
- [103] M. Naumann, M. Schimpe, P. Keil, H. C. Hesse, y A. Jossen, «Analysis and modeling of calendar aging of a commercial LiFePO₄/graphite cell», *Journal of Energy Storage*, vol. 17, pp. 153-169, jun. 2018, doi: 10.1016/j.est.2018.01.019.
- [104] «Olarte et al. - OPTIMIZACIÓN DEL TCO EN BATERÍAS MEDIANTE MONITORI.pdf».
- [105] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, y P. E. Wright, «Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions», *SIAM J. Optim.*, vol. 9, n.º 1, pp. 112-147, ene. 1998, doi: 10.1137/S1052623496303470.
- [106] E. Zulueta, E. Kurt, Y. Uzun, y J. M. Lopez-Guede, «Power control optimization of a new contactless piezoelectric harvester», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n.º 28, pp. 18134-18144, jul. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.180.
- [107] «ET equipo 125 VCC Smart 210914_rev 2.docx».
- [108] J. Olarte, J. Martínez de Ilarduya, E. Zulueta, R. Ferret, U. Fernández-Gámiz, y J. M. Lopez-Guede, «A Battery Management System with EIS Monitoring of Life Expectancy for Lead-Acid Batteries», *Electronics*, vol. 10, n.º 11, p. 1228, may 2021, doi: 10.3390/electronics10111228.
- [109] N. Bouad, L. Chapon, R.-M. Marin-Ayral, F. Bouree-Vigneron, y J.-C. Tedenac, «Neutron powder diffraction study of strain and crystallite size in mechanically alloyed PbTe», *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 173, n.º 1, pp. 189-195, jun. 2003, doi: 10.1016/S0022-4596(03)00017-3.
- [110] S. Filatov, N. Bendeliani, B. Albert, J. Kopf, T. Dyuzeva, y L. Lityagina, «High-pressure synthesis of α -PbO₂ and its crystal structure at 293, 203, and 113 K from single crystal diffraction data», *Solid State Sciences*, vol. 7, n.º 11, pp. 1363-1368, nov. 2005, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2005.08.007.

Anexo A: Ensayos termográficos y de correlación con ensayos eléctricos

En este anexo A se resume el trabajo y las conclusiones de la publicación "*Validation of thermal imaging as a tool for failure mode detection development*" [98] desarrollada durante el trabajo de la tesis donde se realizaron ensayos de análisis de correlación entre ensayos termográficos y ensayos eléctricos de cargas y descargas. Complementariamente se realizaron ensayos post-mortem para identificación de los modos de fallo. El resultado, aunque preliminar, ha permitido identificar estas correlaciones que a su vez han abierto ideas para trabajos futuros como se ha resumido en el apartado de conclusiones y trabajos futuros para el uso de la espectroscopia de impedancia como detección temprana de temperaturas de operación derivadas de condiciones de fallo. A continuación, se resumen los resultados más destacados de la publicación.

Descripción de los ensayos

En este trabajo se seleccionaron dos tipos de baterías de plomo tipo VLRA de 30Ah. Primero, los sistemas que están al principio de su vida útil (en adelante, "sistemas BoL"), que sólo han sufrido ciclos de formación, y segundo, los sistemas que han sufrido el envejecimiento en el campo resultante de su uso en centros de transformación de iD-E (en adelante, "sistemas degradados").

Estas baterías constan de una serie de 6 celdas, cada una de las cuales tiene una rejilla de 4 placas anódicas y 3 catódicas alternativamente, cada una de ellas aislada por un separador de fibra de vidrio impregnado de electrolito (véase el esquema de la figura 74).

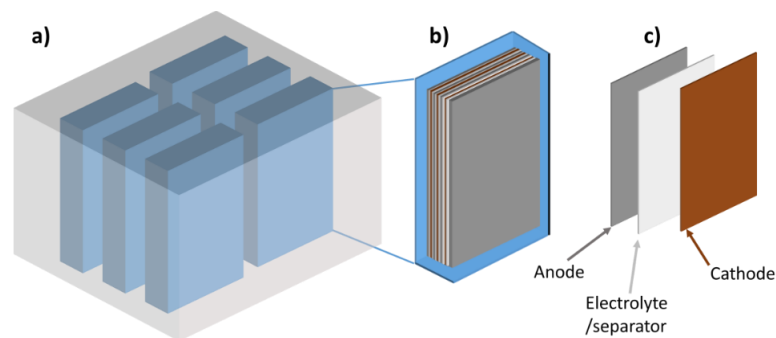


Figura 74. Esquema de a) la batería; b) corte de la celda; c) estructura de la rejilla interna.

Las dos baterías seleccionadas se colocaron en una cámara climática, controlada por un controlador de temperatura Omron E5CC, con paredes acolchadas para limitar las reflexiones ambientales (Figura 75). Las pruebas electroquímicas se realizaron con un potencióstato Arbin LBT22043 que se configuró para adquirir datos cada minuto.

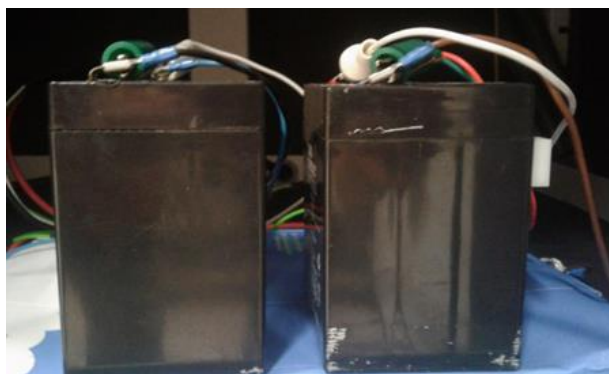


Figura 75. Imagen de las dos baterías en la cámara de pruebas.

Ambas baterías se dejaron a temperatura ambiente, en la cámara, hasta que se alcanzó el equilibrio térmico con el entorno.

Tras este período de estabilización térmica, se aplicó simultáneamente el siguiente protocolo a ambas baterías:

1. Descarga a 0,1C (-0,45A) hasta que la tensión alcanzó los 10,8V.
2. Un reposo de 2 h de descanso.
3. Carga a 0,3C (1,35A) con corriente constante hasta que el voltaje alcanzó los 14,7V.
4. Carga a 14,7V (tensión constante) hasta que la corriente sea de 0,01C (0,045A).
5. Posteriormente, un modo de flotación a 13,6V durante 7,5 horas.

Durante el procedimiento de ciclado, se midieron simultáneamente los comportamientos térmicos de las dos baterías utilizando una cámara infrarroja FLIR A6752SC (3-5 μm , 50 mm, lente f/2,5). Esta cámara de infrarrojos se controló con el software FLIR ResearchIR Max (versión 4.40.9.30). Para garantizar que los datos térmicos se recogieran en momentos acordes con los datos electroquímicos, se adquirieron imágenes térmicas cada minuto.

Tras la selección de la zona adecuada para la medición (como se indica en la Figura 76b), la escena térmica total se representó mediante imágenes de tamaño 320x256 píxeles (Figura76). Las termografías experimentales se calcularon promediando, en cada paso de tiempo, dos zonas de la escena térmica (131x91 píxeles por batería, véase la Figura 76b).

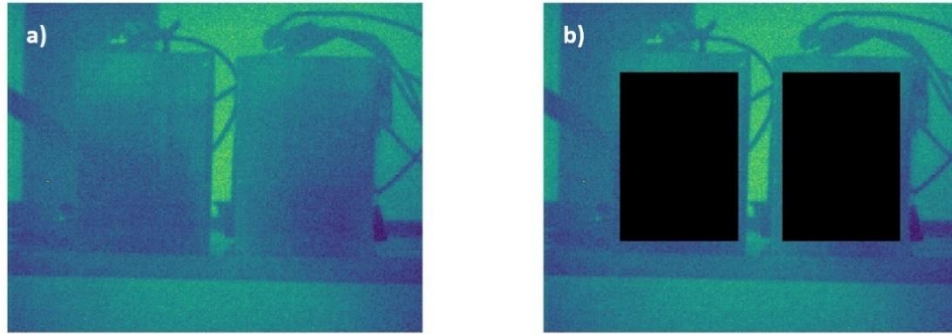


Figura 76. a) Escena térmica de las dos baterías estudiadas ($t = 0$ s); b) dos zonas, en negro, que representan el cálculo de los termografías experimentales medios. Las baterías del lado izquierdo y derecho de cada imagen corresponden al sistema BoL y al degradado

Los datos registrados se trataron posteriormente con el software FLIR ResearchIR Max y el lenguaje de programación científica GNU Octave.

A continuación, se llevó a cabo un análisis post-mortem de las muestras pertinentes extraídas de la batería. Las muestras de material cristalizado obtenido se caracterizaron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI Quanta 250. A continuación, se identificaron las estructuras cristalinas de las especies de plomo presentes mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Bruker D8 Discover (radiación monocromática $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,54053 \text{ \AA}$), a temperatura ambiente, dentro del rango 2θ de $15 - 80^\circ$.

Análisis de los resultados

Del conjunto de datos experimentales, se seleccionaron resultados representativos para su caracterización. La figura 77 muestra la escena térmica en diferentes momentos del experimento (duración total: 25 horas).

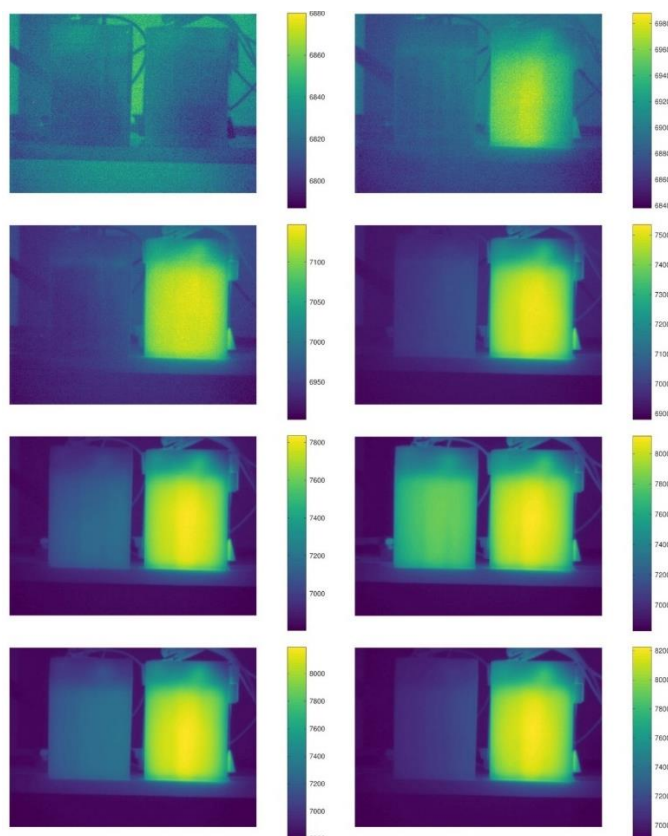


Figura 77. (De izquierda a derecha y de arriba a abajo) Escena térmica en el tiempo $t = 0$ s, 10000 s, 20000 s, 30000 s, 40000 s, 50000 s, 60000 s y 70000 s. Las pilas del lado izquierdo y del lado derecho de cada imagen corresponden al BoL y al sistema degradado.

Como era de esperar, el uso de la termografía infrarroja pasiva permitió detectar la batería dañada mediante su liberación excesiva de energía (Figura 77, lado derecho). Se puede observar que los resultados (imágenes) se dan en las unidades arbitrarias de la cámara de infrarrojos, proporcionales al flujo radiativo recibido (una liberación excesiva de energía aparece en amarillo en la figura anterior). A continuación, se calcularon las termografías experimentales de cada batería. Estas termografías se obtuvieron tras la conversión en temperatura aparente utilizando la calibración interna de la cámara de infrarrojos y fijando arbitrariamente la emisividad de la escena térmica en 0,92. También se corrigieron para tener en cuenta la variación de la temperatura del entorno ($\pm 0,7$ °C).

Al final del experimento ($t > 70000$ s), se tomó una imagen infrarroja a cada lado de las baterías degradada. Aplicando un sencillo tratamiento de umbralización, se observa fácilmente la localización de la zona defectuosa (véase la figura 77).

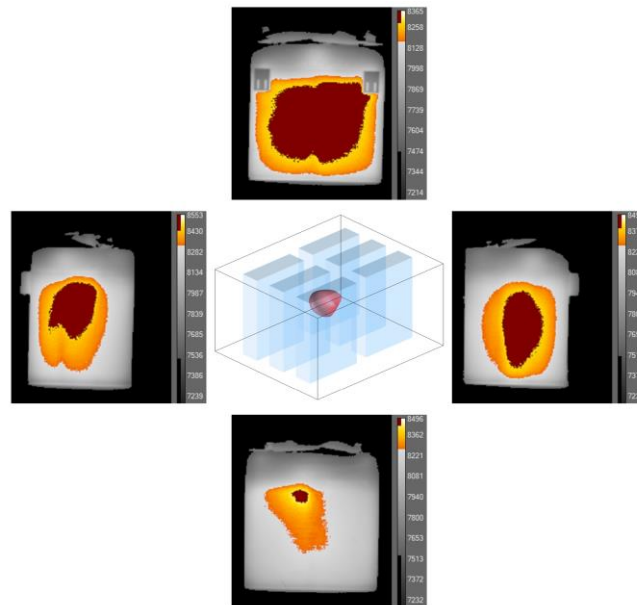


Figura 78. Centro, ubicación estimada del defecto; alrededor, imágenes infrarrojas de las cuatro caras de la batería degradada.

También hay que señalar que el estudio cuantitativo de las zonas más emisoras puede proporcionar una poderosa herramienta para afinar esta localización. En efecto, la amplitud de su huella térmica en una superficie determinada de una batería, así como su difusión, permiten estimar la probable localización de un defecto. Así, en el caso de la batería dañada estudiada en este trabajo, una difusión térmica más débil observada en las caras "izquierda e inferior" (Figura 77) indica la proximidad de la fuente de energía. Del mismo modo, la mayor amplitud de la señal en la cara 'izquierda' indica que la fuente de calor se encuentra cerca de esta cara. Por último, explotando los datos de las cuatro caras, se ha propuesto la ubicación probable del defecto (Figura 78, centro). Para validar la pertinencia de este enfoque, se realizó un estudio post-mortem de la batería defectuosa.

Con el fin de garantizar la obtención de información post-mortem relevante para la batería envejecida, se identificaron los puntos de interés mediante una cartografía térmica detallada (véase la figura 79). Como puede verse, la zona se encuentra en la parte superior del bloque A, entre las celdas 2 y 3.

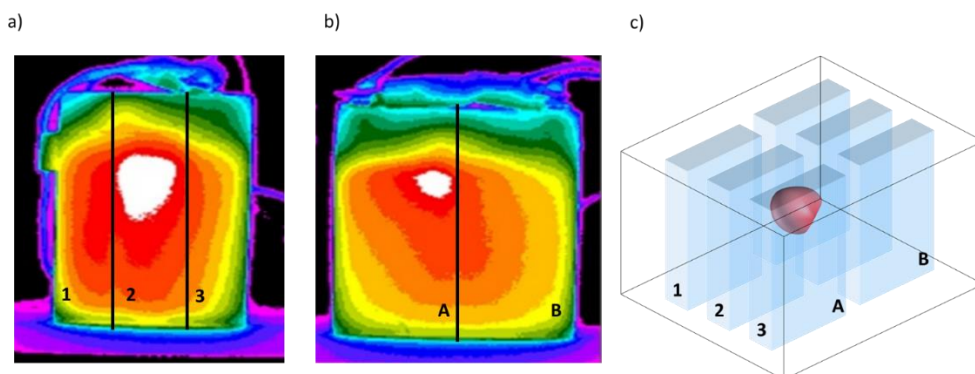


Figura 79. a) Imagen térmica del borde de la batería con la identificación de las celdas; b) Imagen térmica del frente de la batería con la identificación de los bloques; c) esquema del diseño de la batería con el punto caliente y la asignación de bloques y celda

Para acceder físicamente a este lugar, se abrió la batería en una vitrina bien ventilada utilizando herramientas de corte Dremel de acuerdo con los protocolos de seguridad para garantizar las buenas prácticas de laboratorio.

La inspección visual (véase la figura 80) reveló que la placa del ánodo estaba cubierta de plástico fundido, cuya zona se correspondía con la ubicación estimada del defecto. Por lo tanto, la forma tridimensional del efecto coincidía con la temperatura más alta observada en el punto caliente (identificada en las imágenes térmicas).

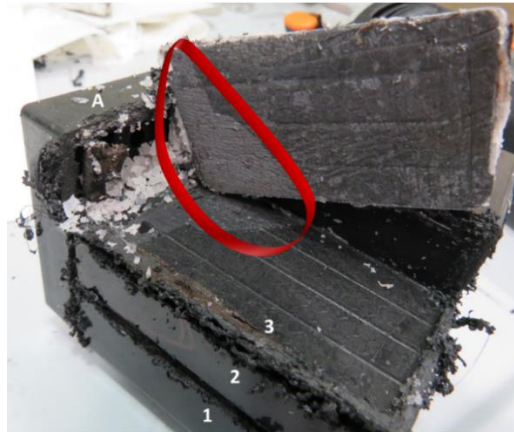


Figura 80. Imagen de la célula abierta con la identificación de la zona de interés.

Al abrir la celda, se llevó a cabo un análisis post-mortem más profundo, que incluyó la toma de datos de DRX y MEB de zonas tanto dentro como fuera del punto caliente (véase la figura 81).

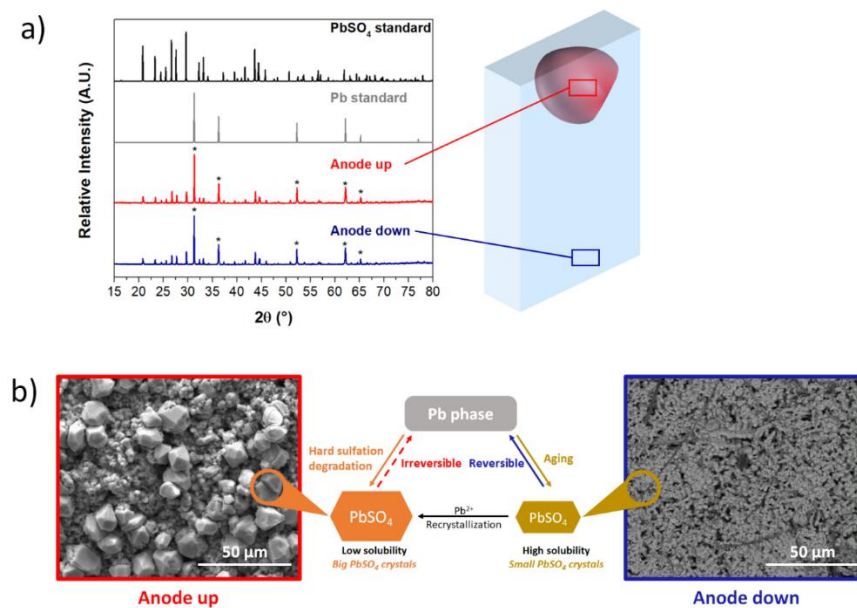


Figura 81. a) Resultados de DRX del ánodo arriba (rojo) y del ánodo abajo (azul), * indica los picos de plomo; esquema de la ubicación del ánodo arriba y abajo; b) Imágenes de MEB del ánodo (rojo: ánodo arriba, zona del punto caliente; azul: ánodo abajo, fuera de).

La comparación de los datos de la DRX (Figura 82a) con los estándares de Pb [109][109] y PbSO₄ [110][110] confirma que ambos están presentes en las regiones del ánodo superior e inferior. Sin embargo, el examen de los datos de SEM (Figura 81b) revela alguna diferencia significativa: mientras que el PbSO₄ está presente en el ánodo inferior como cristales pequeños y de alta solubilidad, en la región del ánodo superior (es decir, en el punto caliente) está presente como cristales grandes y de baja solubilidad.

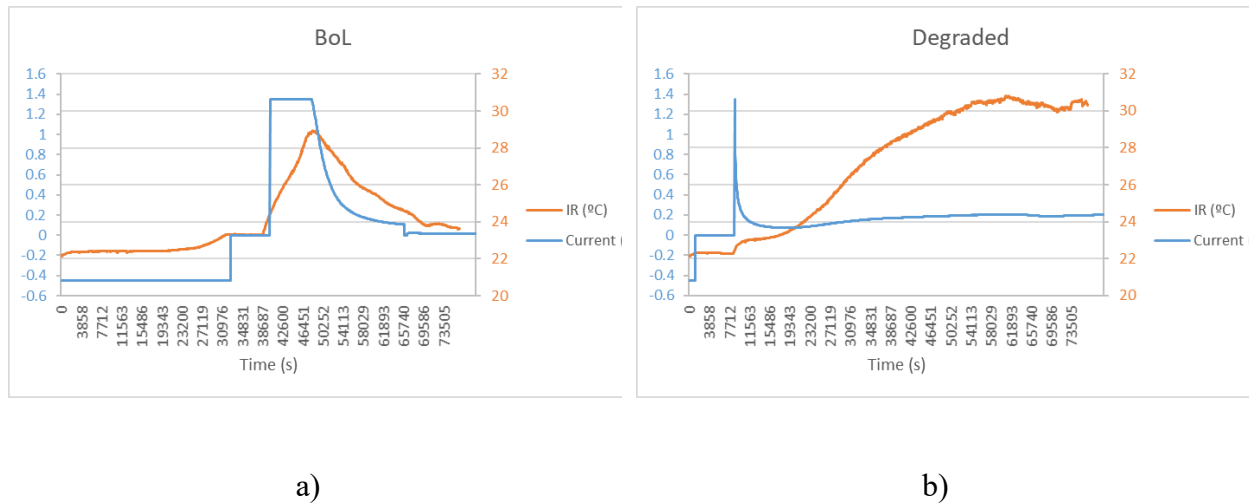


Figura 82. a) ciclo de carga y descarga y medida de IR de una batería en buen estado b) ciclo de carga y descarga y medida de IR de una batería defectuosa.

El examen de los perfiles térmicos y electroquímicos de las baterías (véase la figura 82) revela información importante incluso antes del análisis post mortem. Como puede verse, existe una fuerte correlación entre el perfil de carga/descarga actual y la respuesta térmica para ambos sistemas. Sin embargo, también se pueden observar diferencias significativas entre los sistemas BoL y degradados. El perfil electroquímico del sistema BoL siguió el perfil típico de carga/descarga (como se describe en las especificaciones del fabricante), y la respuesta térmica mostró el desplazamiento temporal esperado. Por el contrario, el sistema degradado no sólo mostró un perfil de carga en modo flotante fallido, sino también un perfil térmico atípicamente alto. La combinación de este comportamiento anormal permitió identificar fácilmente las reacciones internas no deseadas dentro de la batería. En resumen, la comparación de los comportamientos de estos sistemas demuestra claramente el valor de este análisis combinado electroquímico-térmico como método de detección para identificar áreas de interés para una caracterización post-mortem en profundidad.

En resumen, en esta parte del trabajo se ha propuesto utilizar la correlación entre la físico-química interna de la batería y la termografía infrarroja como base para el pronóstico electroquímico. Esta metodología no sólo ofrece una detección fácil y temprana de los fallos, sino que también proporciona información sobre las zonas de interés (lo que permite una selección racional de dichas zonas para facilitar un diagnóstico y una evaluación rápidos). La validación de la relación entre las imágenes térmicas y las reacciones internas de la batería se ha llevado a cabo con éxito mediante una combinación de PIT in operando y caracterización post mortem ex operando. Esto demuestra la utilidad de la metodología propuesta con respecto al desarrollo de la detección temprana de fallos y, potencialmente, la

base de conocimientos y el marco de comprensión clave para facilitar la mejora iterativa racional de las baterías.

Conclusiones sobre termografía

Respecto a los ensayos termográficos resumidos en eset anexo B, podemos concluir que esta técnica ha demostrado ser útil como herramienta de diagnóstico para identificar patrones de dispersión en forma de imagen gráfica además de permitir identificar condiciones de operación fuera de rango (de temperatura). Finalmente, para la implementación del sistema de diagnóstico final se ha descartado el uso de la temperatura con imágenes termográficas por el coste y en su lugar se ha optado por utilizar un sensor a nivel de cada celda como compromiso coste beneficio.

Anexo B: Diagnostico post-mortem como herramienta de diagnóstico de baterías

En este anexo B se describen las tareas a realizar en relación con el análisis post-mortem y de diagnóstico de cualquier tipo de sistema de almacenamiento electroquímico de energía.

El análisis o diagnóstico ante-mortem es un proceso que implica la realización de pruebas y la caracterización en una celda o batería nueva (antes de su utilización). Este análisis se realiza para conocer los componentes incluidos en la célula o la batería, las limitaciones del proceso de fabricación o identificar posibles problemas de fabricación. Incluye una inspección preliminar de cada una de las baterías, en términos de peso, tipos de conexiones, resistencias y/o impedancias, etc. con el fin de proporcionar un primer contraste de especificaciones con respecto al manual técnico del producto del fabricante. Esta evaluación servirá de referencia a los diagnósticos que se realicen en los sistemas degradados, que serán etiquetados como diagnósticos Post-Mortem.

El alcance del análisis post-mortem puede definirse para cada caso en función de la tecnología y la aplicación a la que se destine. Los objetivos principales de esta herramienta de diagnóstico son los siguientes:

- Identificación de los modos de fallo de la batería tras un proceso de envejecimiento (proceso que puede ser bajo diferentes condiciones, modificando las corrientes de carga y descarga, las temperaturas de funcionamiento, etc.) o al final de su vida útil.
- Identificación de posibles defectos en el proceso de fabricación de las celdas o baterías (especialmente observados en el análisis Ante-Mortem).
- Comparación de las características de diferentes lotes de una misma batería de referencia.

En las siguientes subsecciones presentamos las fases y técnicas de diagnóstico post-mortem utilizadas en esta tesis.

Diagnóstico ante-mortem de las baterías

Los análisis Ante-Mortem incluyen evaluaciones visuales de los componentes, así como caracterizaciones físicas, estructurales y morfológicas de cada componente, especialmente de los electrodos, utilizando técnicas como la difracción de rayos X (XRD) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) que se detallan más adelante.

Diagnóstico post mortem de las baterías

La evaluación post-mortem (y también el análisis ante-mortem) puede incluir diferentes niveles de pruebas de caracterización con el fin de extraer un conocimiento básico del sistema para tener una primera entrada de criterios de selección, o para ir más allá en la caracterización de la superficie del electrodo/electrolito, entre otros como se detalla en los siguientes apartados.

Desmontaje e inspección visual

En primer lugar, esta tarea incluye el desmontaje de los dispositivos que contienen electrodos como ilustra la figura 83 a modo de ejemplo..

Imagen cedida por cortesía de CIC energiGUNE.

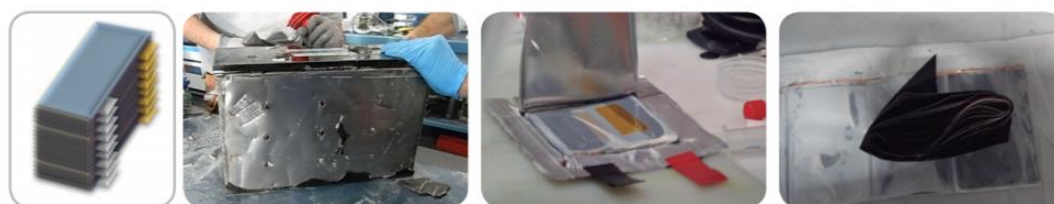


Figura 83. Ejemplo de desmontaje de celdas electroquímicas durante el diagnóstico ante-mortem/post-mortem

Esta tarea se basa en, la evaluación óptica de la celda o batería y la recogida de sus componentes: electrodos o placas positivas y negativas, electrolito restante, separador, etc. Los componentes se separan y se preparan para su tratamiento. Esta tarea puede incluir un proceso de secado y la toma de fotografías para informar del estado del sistema de almacenamiento electroquímico de energía objeto de estudio.

Caracterización física, química y morfológica

El análisis Post-Mortem (y Ante-Mortem) incluye la caracterización física, química y morfológica de los componentes de las baterías nuevas y envejecidas, mediante microscopía óptica, mediciones de microscopía electrónica (ME) para estudiar los cambios en la microestructura, tamaño de las partículas, depósitos de sales, etc., mediciones de difracción de rayos X (DRX) para realizar la caracterización estructural y estudiar el efecto del envejecimiento en los materiales y las posibles reacciones secundarias, y ensayos de adhesión, entre otros.

En la presente caracterización se pueden incluir las siguientes técnicas incluidas a continuación.

Técnica de difracción de rayos X (DRX): Es una técnica analítica rápida y no destructiva que se utiliza principalmente para la identificación de fases de un material cristalino y puede proporcionar información sobre las dimensiones de la celda unitaria y otra información estructural detallada. Suele utilizarse para determinar las propiedades estructurales de los electrodos del cátodo y del ánodo, y para confirmar que no hay cambios en la estructura cristalina después del ciclado.

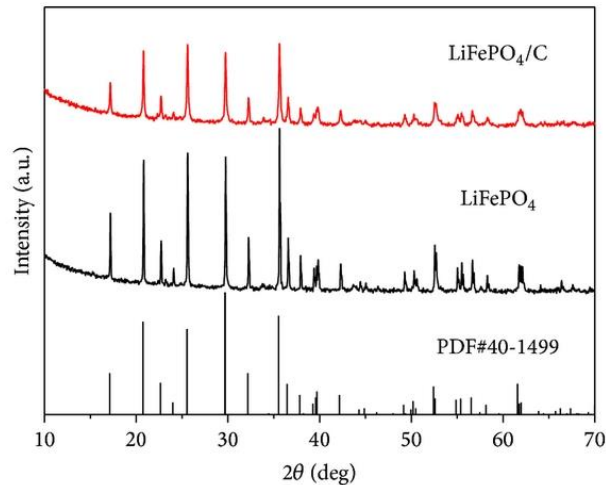


Figura 84. Ejemplo de patrón de difracción XRD de un electrodo [38]

Microscopía electrónica de barrido (SEM - EDX): Las imágenes SEM de una muestra se obtienen escaneándola con un haz de electrones enfocado. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra, produciendo diversas señales que pueden detectarse y que contienen información sobre la topografía de la superficie y la composición de la muestra. El SEM se utiliza para la caracterización morfológica (de las materias primas de los electrodos, de los electrodos recubiertos, etc.). Proporciona información sobre el tamaño de las partículas primarias o de los aglomerados de partículas (calidad de los electrodos). En los electrodos, antes y después del ciclado, se analiza la calidad de la dispersión y la distribución de los componentes del electrodo. Además, también se evalúa mediante SEM el posible envejecimiento o la formación de fases secundarias en los electrodos después del ciclado.

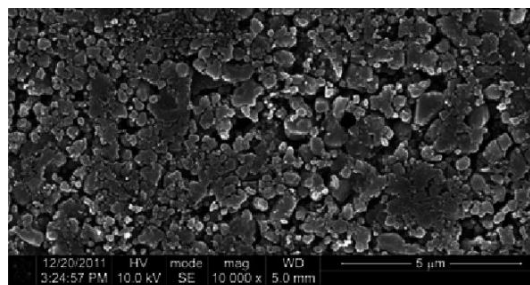


Figura 85. Ejemplo de imagen SEM de un electrodo [39]

Pruebas de adhesión: Principalmente, se realizan dos tipos de ensayos de pelado a los electrodos calandrados (electrodos prensados) para determinar sus propiedades de adhesión y cohesión: Ensayos de pelado a 180° y ensayos de resistencia a la adhesión. En este tipo de ensayos se mide la adhesión del electrodo revestido al colector de corriente, así como la cohesión de las diferentes materias primas de la pasta del electrodo.

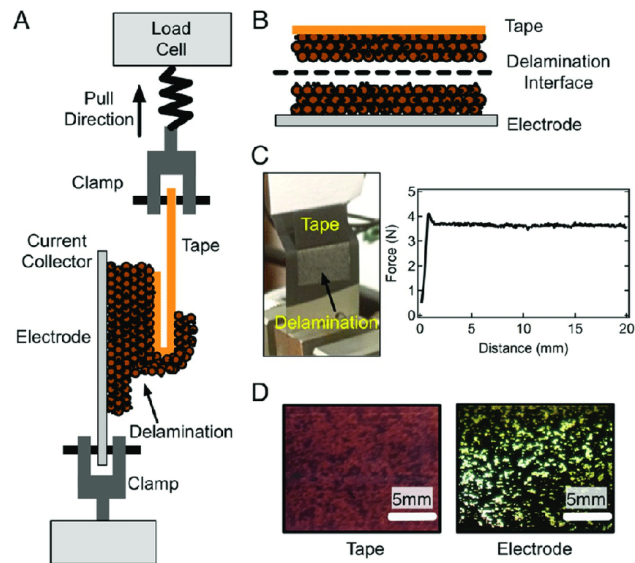


Figura 86. Ejemplo de montaje de pruebas de adherencia para un electrodo [40]

Espectroscopía Raman: se utiliza en química para identificar moléculas y estudiar los enlaces químicos y los enlaces intramoleculares. En física del estado sólido, la espectroscopia Raman se utiliza para caracterizar materiales, medir la temperatura y encontrar la orientación cristalográfica de una muestra.

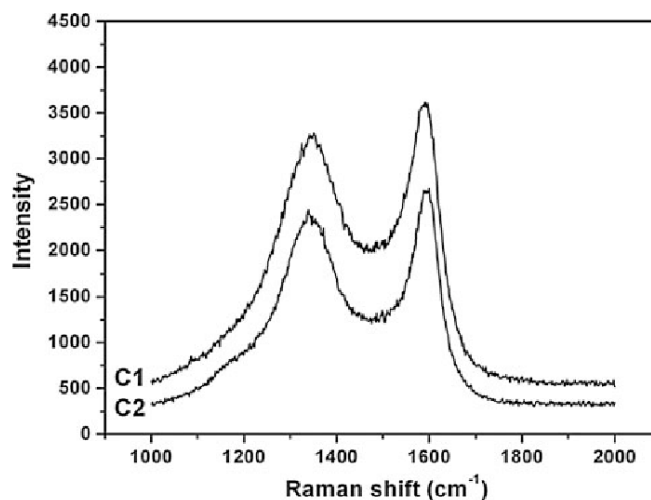


Figura 87. Ejemplo de espectros Raman de una muestra de carbono (típico de los electrodos anódicos) [41]

Pruebas electroquímicas: estas pruebas también se utilizan para analizar la capacidad de recuperación de los electrodos en las celdas nuevas ensambladas, y evaluar el nivel de envejecimiento de cada componente.

Caracterización de la superficie del electrodo/electrolito

En el análisis Post-Mortem (y Ante-Mortem) se pueden incluir estudios más profundos que impliquen la caracterización de la superficie del electrodo/electrolito, así como de los compuestos del electrodo (aglutinante, colector de corriente, etc.) y de las interacciones entre

ellos (XPS para caracterizar la superficie de los electrodos envejecidos, separadores y SEI, ICP-OES para determinar la composición química/impurezas, etc.).

Las siguientes técnicas pueden incluirse en la presente caracterización:

Plasma acoplado inductivamente - espectrometría de emisión óptica (ICP-OES):

La ICP-OES es una técnica en la que se puede determinar la composición de elementos en muestras (en su mayoría disueltas en agua) utilizando plasma y un espectrómetro. En las baterías, se utiliza para analizar el electrolito después del proceso de envejecimiento en la batería, para determinar, por ejemplo, los componentes metálicos elementales.

Cromatografía de gases - Espectrometría de masas (GC-MS): se utiliza para el análisis del electrolito nuevo o envejecido de la batería. Por ejemplo, para la determinación de impurezas en el electrolito nuevo, para estudiar los componentes de la descomposición del electrolito, etc. En la figura 89 se presenta un ejemplo de GC-MS.

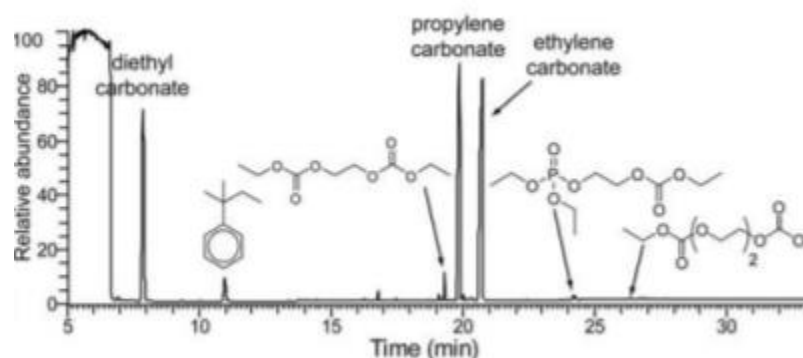


Figura 88. Ejemplo de patrón de GC-MS [42]

RMN sólida y líquida: La resonancia magnética nuclear es una técnica de química analítica que permite analizar la estructura molecular de un material mediante el estudio de la interacción de los espines nucleares en un potente campo magnético. Es una técnica aplicada principalmente el electrolito.

Porosímetro de mercurio: se realiza para definir la porosidad y la distribución del tamaño de los poros de los electrodos. El porosímetro de intrusión de mercurio se basa en forzar la entrada de mercurio en los poros del material poroso mediante alta presión. El tamaño de los poros puede determinarse mediante la siguiente ecuación.

$$r = \frac{2\gamma \cos \varphi}{\Delta p}$$

Picnometría de helio: esta técnica se utiliza para medir la densidad de los electrodos y separadores.

Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS): La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) es una potente herramienta de análisis de superficies muy utilizada en el campo de los materiales de las baterías. La XPS puede proporcionar no sólo la

composición de la superficie, como la presencia de impurezas y funcionalidades químicas, sino también un mapa químico para evaluar las estructuras/irregularidades de la superficie, la variación de la composición cerca de la superficie (tanto lateralmente como a lo largo de la profundidad) y la nucleación/agregación de la superficie.

Anexo C: Algoritmos de identificación automática de los parámetros de los circuitos equivalentes (Matlab)

En los siguientes párrafos de este anexo se presenta el código Matlab correspondiente a los tres métodos comparados para el modelo de cálculo de los parámetros del circuito equivalente a partir del espectro de impedancia descritos en el apartado 3.4 *Cálculo automático de circuitos equivalentes*. Se presenta el código Matlab para el proceso de generación de datos aumentados y entrenamiento de la red neuronal: cálculo de parámetros óptimos de modelos de correlación EIS >> EEC como las funciones de cálculo *in-operando* de parámetros del circuito equivalente a partir de espectro de impedancia.

Cálculo de parámetros óptimos de modelos de correlación EIS >> EEC

Generación y validación de EIS aumentados

```
clc
close all
clear all

load('Datos40.mat')
EISdata.Frequency=Datos(:,1);
EISdata.Zreal=Datos(:,2);
EISdata.Zimag=Datos(:,3);

%Se puede generar circuitos o datos sinteticos, generar circuitos
%sinteticos de forma aleatoria, pero que fuese más cercano al EIS
%experimental
ZviewData
R1=[min(ENERSYS_15.R1)/10,max(ENERSYS_15.R1)*10];
R2=[min(ENERSYS_15.R2)/10,max(ENERSYS_15.R2)*10];
CPET1=[min(ENERSYS_15.CPE1_T)/10,max(ENERSYS_15.CPE1_T)*10];
CPEP1=[min(ENERSYS_15.CPE1_P)/10,max(ENERSYS_15.CPE1_P)*10];
R3max=max([0.21606000 0.08871600 0.06669200 0.1230400]);
R3min=min([0.21606000 0.08871600 0.06669200 0.1230400]);
R3=[R3min/10,10*R3max];
CPET2=[min(ENERSYS_15.CPE2_T)/10,max(ENERSYS_15.CPE2_T)*10];
CPEP2=[min(ENERSYS_15.CPE2_P)/10,max(ENERSYS_15.CPE2_P)*10];
L1=[1e-9,1e-8]; %Este parametro no tiene interes es esta aplicación pero se
debe poner

Ncircuitos=10000;
Npuntos=5;
f=[10078.1300000000;8953.1250000000;8015.6250000000;7031.2500000000;6328.1250000000;5671.8750
000000;5015.6250000000;4457.7210000000;3984.3750000000;3538.6030000000;3170.9560000000;2803
.3090000000;2527.5730000000;2251.8380000000;1976.1030000000;1792.2790000000;1577.5240000000
;1424.6320000000;1265.6250000000;1126.8030000000;998.2640000000;894.8864000000;796.8750000
0000;711.4955000000;627.7902000000;564.2361000000;505.5147000000;444.5043000000;397.99
5300000000;357.5212000000;315.5048000000;282.8664000000;252.4038000000;225.3606000000;1
98.6229000000;177.5568000000;158.3615000000;141.1898000000;125.5580000000;111.607100000
000;100.4464000000;89.003170000000;79.002810000000;71.022730000000;63.344600000000;54.50582
0000000;49.867020000000;45.955880000000;39.724580000000;35.511360000000;31.672300000000;28.
582320000000;24.933510000000;22.110850000000;19.862290000000;17.755680000000;15.836150000000
```

```

0;14.20455000000000;12.40079000000000;11.26803000000000;9.93114000000000;9.01442300000000;7.94491500
000000;7.10227300000000;6.31738500000000;5.63401500000000;5.00801300000000;4.50721200000000;3.945
707000000000;3.53506800000000;3.15869300000000;2.81700700000000;2.50400600000000;2.25360600000000;
1.99808200000000;1.76753400000000;1.58468600000000;1.42045500000000;1.26689200000000;1.1208750000
0000;0.99904100000000;0.88376690000000;0.79234280000000;0.71022730000000;0.63344600000000;0.
56475900000000;0.50403230000000;0.45072110000000;0.40064100000000;0.35511360000000;0.3167230
0000000;0.28237950000000;0.25201610000000;0.22428230000000;0.20032050000000;0.17823190000000
0;0.15889830000000;0.14161630000000;0.12600810000000;0.11241010000000;0.10016030000000;0.089
285700000000;0.07944920000000;0.07080820000000;0.06317390000000;0.05627250000000;0.05013
3700000000;0.04468540000000;0.03982580000000;0.03548450000000;0.03162960000000;0.0281870
0000000;0.02512060000000;0.02239610000000;0.01995530000000;0.01778940000000;0.015852200
0000000;0.01412750000000;0.01259070000000;0.01122220000000;0.010001100000000]';
%f=logspace(-1,5,100);
w=2*pi*f; %rad/s
R1vec=random('norm',mean(ENERSYS_15.R1),std(ENERSYS_15.R1)/10,1,Ncircuitos);
R2vec=random('norm',mean(ENERSYS_15.R2),std(ENERSYS_15.R2)/10,1,Ncircuitos);
R3vec=random('norm',mean(ENERSYS_15.R3),std(ENERSYS_15.R3)/10,1,Ncircuitos);
CPEP1vec=random('norm',mean(ENERSYS_15.CPE1_P),std(ENERSYS_15.CPE1_P)/10,1,Nci
rcuitos);
CPET1vec=random('norm',mean(ENERSYS_15.CPE1_T),std(ENERSYS_15.CPE1_T)/10,1,Nci
rcuitos);
CPEP2vec=random('norm',mean(ENERSYS_15.CPE2_P),std(ENERSYS_15.CPE2_P)/10,1,Nci
rcuitos);
CPET2vec=random('norm',mean(ENERSYS_15.CPE2_T),std(ENERSYS_15.CPE2_T)/10,1,Nci
rcuitos);
L1vec=random('norm',mean(L1),var(L1)/10,1,Ncircuitos);

ZrealInter=interp1(2*pi*EISdata.Frequency,EISdata.Zreal,w);
ZimagInter=interp1(2*pi*EISdata.Frequency,EISdata.Zimag,w);

RealEISMat=[];
ImagEISMat=[];

for k=1:Ncircuitos
%   R1vec(k)
%   R2vec(k)
%   CPEP1vec(k)
%   CPET1vec(k)
%   CPEP2vec(k)
%   CPET2vec(k)
%   pause
[EIS]=Circuit2EISv2(R1vec(k),R2vec(k),R3vec(k),...
    CPEP1vec(k),CPET1vec(k),CPEP2vec(k),CPET2vec(k),L1vec(k),w);
RealEISMat=[RealEISMat;real(EIS)];
ImagEISMat=[ImagEISMat;imag(EIS)];
grid on
xlabel('EIS_{real}')
ylabel('EIS_{imag}')
plot(real(EIS),-imag(EIS),'r')
hold on
plot(ZrealInter,-ZimagInter,'b')
grid on
Zmedida=ZrealInter+(sqrt(-1))*ZimagInter;
EIScompleja=real(EIS)+(sqrt(-1))*imag(EIS);
J=100*mean(abs((Zmedida-EIScompleja)./Zmedida));
title(['MSE=',num2str(J),'%'])
pause(0.1)
%   pause(1)
    100*k/Ncircuitos
end
%pause
EntrenamientoDatos=['EntrenamientoDatosv5.mat'];
save(EntrenamientoDatos,'RealEISMat','ImagEISMat','R1vec',...
    'R2vec','R3vec','CPEP1vec','CPET1vec','CPEP2vec','CPET2vec','L1vec','f')

```

Entrenamiento y validación de la red neuronal

```
clc
close all
clear all
NparametrosIdent=8;
%Se entrena hast aqui con datos sinteticos,
%Se debe tener en cuenta que son un modelo teorico
ZviewData
%Cargamos los datos de los ensayos
cd Datos30_04_2020
DatosFicheros=dir('*15 SOC*');
Nficheros=length(DatosFicheros);
k=1;
cd ..
Zrealmaximo=-inf;
Zrealminimo=inf;
Zimagmaximo=-inf;
Zimagminimo=inf;
for i=1:Nficheros
    cd Datos30_04_2020
    % Pt Time Freq Zreal Zimag Zsig Zmod Zphz Idc Vdc
    IERange
    % # s Hz ohm ohm V ohm Â° A V #
    if length(strfind(DatosFicheros(i).name, '%.DTA'))>0
        NombreFichero=DatosFicheros(i).name;
        if
length(strfind(DatosFicheros(i).name,num2str(ENERSYS_15.Soc(k))))==1
            k
                disp('Fichero correcto')
            end
            Experimentos(k).Datos = LecturaFicheros(NombreFichero);
            cd ..
            Ref=DatosFicheros(i).name;
            PosIni=strfind(Ref, 'SOC');
            Ref=Ref(PosIni(2)+3:end);
            PosFin=strfind(Ref, '%');
            Ref(PosFin(1):end)=[];
            Experimentos(k).Porcent=str2num(Ref);
            % Pt Time Freq Zreal Zimag Zsig Zmod Zphz Idc
            Vdc IERange
            EISdata.Frequency=Experimentos(k).Datos(:,3);
            EISdata.Zmod=Experimentos(k).Datos(:,7);
            EISdata.Zphz=Experimentos(k).Datos(:,8);
            EISdata.Zreal=Experimentos(k).Datos(:,4);
            EISdata.Zimag=Experimentos(k).Datos(:,5);
            w=2*pi*EISdata.Frequency;
            Ensayos(k).Zreal=EISdata.Zreal;%Zreal del ensayo k
            Ensayos(k).Zimag=EISdata.Zimag;%Zimag del ensayo k
            Ensayos(k).f=EISdata.Frequency; %frecuencias a las cuales se ha
interpolado para la red
            Ensayos(k).SoC=Experimentos(k).Porcent; %SoC al cual se hizo el ensayo
k
            Zrealmaximo=max([Zrealmaximo,Ensayos(k).Zreal]);
            Zrealminimo=min([Zrealminimo,Ensayos(k).Zreal]);
            Zimagmaximo=max([Zimagmaximo,Ensayos(k).Zimag]);
            Zimagminimo=min([Zimagminimo,Ensayos(k).Zimag]);

            figure
            subplot(2,1,1)
            plot(Ensayos(k).f,EISdata.Zreal,'xr')
            grid on
            hold on
            N=40;
```

```

%         [Preal,Sreal,MUreal] = polyfit(Ensayos(k).f,EISdata.Zreal,N);
%         ZrealInter = polyval(Preal,Ensayos(k).f);

finter=logspace(log10(Ensayos(k).f(end)*1.1),log10(Ensayos(k).f(1)*0.9),N);
%         xinter=exp([0:0.5:10])/exp(10);
%         finter=Ensayos(k).f(1)+(Ensayos(k).f(end)-Ensayos(k).f(1))*xinter;
ZrealInter = interp1(Ensayos(k).f,EISdata.Zreal,finter,'linear');
Ensayos(k).ZrealInter=ZrealInter;
plot(finter,ZrealInter,'b');

subplot(2,1,2)
plot(Ensayos(k).f,EISdata.Zimag,'xr')
grid on
hold on
ZimagInter = interp1(Ensayos(k).f,EISdata.Zimag,finter,'linear');
Ensayos(k).ZimagInter=ZimagInter;
Ensayos(k).finter=finter;
plot(finter,ZimagInter,'b');

figure
plot(EISdata.Zreal,EISdata.Zimag,'xr')
grid on
hold on

disp('Datos Zview')
R1=ENERSYS_15.R1(ENERSYS_15.Soc==Experimentos(k).Porcent);
R2=ENERSYS_15.R2(ENERSYS_15.Soc==Experimentos(k).Porcent);
R3=ENERSYS_15.R3(ENERSYS_15.Soc==Experimentos(k).Porcent);
CPEP1=ENERSYS_15.CPE1_P(ENERSYS_15.Soc==Experimentos(k).Porcent);
CPET1=ENERSYS_15.CPE1_T(ENERSYS_15.Soc==Experimentos(k).Porcent);
CPEP2=ENERSYS_15.CPE2_P(ENERSYS_15.Soc==Experimentos(k).Porcent);
CPET2=ENERSYS_15.CPE2_T(ENERSYS_15.Soc==Experimentos(k).Porcent);
L1=1e-7+random('norm',0,1e-8,1,1);
Ensayos(k).Parametros=[R1,R2,R3,CPEP1,CPET1,CPEP2,CPET2,L1];
[EISzview]=Circuit2EISv2(R1,R2,R3,CPEP1,CPET1,CPEP2,CPET2,L1,w);
Zrealzview=real(EISzview);
Zimagzview=imag(EISzview);
plot(Zrealzview,Zimagzview,'g')
plot(ZrealInter,ZimagInter,'b')

k=k+1;
pause(1)
end
%Los primeros 6 experimentos Chan15 y después los otros 6 con Chan16
end

pause(1)
pause
close all

kmax=k-1;
MinimosVec=inf*ones(1,NparametrosIdent);
MaximosVec=-inf*ones(1,NparametrosIdent);
for i=1:NparametrosIdent
    %Calcular el valor maximo y minimo de cada parametro
    for qq=1:kmax
        MinimosVec(i)=min([Ensayos(qq).Parametros(i),MinimosVec(i)]);
        MaximosVec(i)=max([Ensayos(qq).Parametros(i),MaximosVec(i)]);
    end
end
end
MaximosVec(3)=1; %corrección, el R3 da valores anormalmente elevados
% MaximosVec(8)=MaximosVec(8)*5; %Es para corregir el hecho que este parametro
apenas influye en el Nyquist
% MinimosVec(8)=MinimosVec(8)/5; %Igual que antes

```



```

hazia=0;
rng(hazia);
%Vamos a generar los datos sinteticos en base a los datos de los ensayos
Ndata=10000;
Entrenamiento=[];
Sarrerak=[];
TcompletoMat=[];
for qq=1:Ndata
    ref=mod(qq,kmax)+1; % Con esto tomamos un ensayo
    Entrenamiento(qq).Ensayos=Ensayos(ref);
    npertur=0.1; %Varianza del ruido

Entrenamiento(qq).Ensayos.Zimag=Ensayos(ref).Zimag+random('norm',0,npertur,length(Ensayos(ref).Zimag),1);

Entrenamiento(qq).Ensayos.Zreal=Ensayos(ref).Zreal+random('norm',0,npertur,length(Ensayos(ref).Zreal),1);
    Entrenamiento(qq).ref=ref; %Para saber a que ensayo corresponde
    Zimagpu=(Entrenamiento(qq).Ensayos.Zimag-Zimagminimo)/(Zimagmaximo-Zimagminimo);
    Zrealpu=(Entrenamiento(qq).Ensayos.Zreal-Zrealminimo)/(Zrealmaximo-Zrealminimo);

ZimagInter=Entrenamiento(qq).Ensayos.ZimagInter'+random('norm',0,npertur,length(Entrenamiento(qq).Ensayos.ZimagInter),1);
    ZimagInterpu=(ZimagInter-Zimagminimo)/(Zimagmaximo-Zimagminimo);

ZrealInter=Entrenamiento(qq).Ensayos.ZrealInter'+random('norm',0,npertur,length(Entrenamiento(qq).Ensayos.ZrealInter),1);
    ZrealInterpu=(ZrealInter-Zrealminimo)/(Zrealmaximo-Zrealminimo);

    Sarrerak=[Sarrerak,[ZrealInterpu;ZimagInterpu]];
    %Se escalan los datos de salida

    tcompleto=zeros(NparametrosIdent,1);
    for i=1:NparametrosIdent
        Entrenamiento(qq).t(i)=(Entrenamiento(qq).Ensayos.Parametros(i)-MinimosVec(i))/(MaximosVec(i)-MinimosVec(i));
        Entrenamiento(qq).t(i)=min([1,Entrenamiento(qq).t(i)]);
        Entrenamiento(qq).t(i)=max([0,Entrenamiento(qq).t(i)]);
        tcompleto(i)=Entrenamiento(qq).t(i);
    end
    TcompletoMat=[TcompletoMat,tcompleto];
    100*qq/Ndata
end

for i=1:NparametrosIdent
    %Entrenamiento de la red neuronal
    Redes(i).t=TcompletoMat(i,:);
    Neuronas=[3, 3];
    Sarea=feedforwardnet(Neuronas);
    Sarea.layers{1}.transferFcn='tansig';
    Sarea.layers{2}.transferFcn='tansig';
    % Sarea.layers{3}.transferFcn='purelin';
    Sarea.trainParam.epochs=3000;
    Sarea.trainParam.goal=0;
    Sarea.trainParam.mu=0.1;
    Sarea.trainParam.max_fail=20;
    Sarea.trainParam.min_grad=1e-20;
    Sarea.trainParam.time=180;
    Sarea.divideParam.trainRatio=0.7;
    Sarea.divideParam.valRatio=0.15;
    Sarea.divideParam.testRatio=0.15;
    [Noutputs,Npatterns]=size(Redes(i).t);

```

```

[Sarea,trainingData] = train(Sarea,Sarrerak,Redes(i).t);
Resultados(i).Sarea=Sarea;
Resultados(i).y = Resultados(i).Sarea(Sarrerak);
Resultados(i).perf =
perform(Resultados(i).Sarea,Resultados(i).y,Redes(i).t)
    100*i/NparametrosIdent
    %pause
end

for refl=1:kmax
    figure
    Zimag=Ensayos(refl).Zimag;
    Zreal=Ensayos(refl).Zreal;
    Zimagpu=(Entrenamiento(refl).Ensayos.Zimag-Zimagminimo)/(Zimagmaximo-
Zimagminimo);
    Zrealpu=(Entrenamiento(refl).Ensayos.Zreal-Zrealminimo)/(Zrealmaximo-
Zrealminimo);
    ZimagInterpu=(Entrenamiento(refl).Ensayos.ZimagInter'-
Zimagminimo)/(Zimagmaximo-Zimagminimo);
    ZrealInterpu=(Entrenamiento(refl).Ensayos.ZrealInter'-
Zrealminimo)/(Zrealmaximo-Zrealminimo);
    SarrerakTest=[ZrealInterpu;ZimagInterpu];
    Parametros=zeros(NparametrosIdent,1);
    for i=1:NparametrosIdent
        Parametros(i) = Resultados(i).Sarea(SarrerakTest);
    end

    R1=Parametros(1)*(MaximosVec(1)-MinimosVec(1))+MinimosVec(1);
    R2=Parametros(2)*(MaximosVec(2)-MinimosVec(2))+MinimosVec(2);
    R3=Parametros(3)*(MaximosVec(3)-MinimosVec(3))+MinimosVec(3);
    CPEP1=Parametros(4)*(MaximosVec(4)-MinimosVec(4))+MinimosVec(4);
    CPET1=Parametros(5)*(MaximosVec(5)-MinimosVec(5))+MinimosVec(5);
    CPEP2=Parametros(6)*(MaximosVec(6)-MinimosVec(6))+MinimosVec(6);
    CPET2=Parametros(7)*(MaximosVec(7)-MinimosVec(7))+MinimosVec(7);
    L1=Parametros(8)*(MaximosVec(8)-MinimosVec(8))+MinimosVec(8);
    pinit=[R1,R2,R3,CPEP1,CPET1,CPEP2,CPET2,L1];
    if refl==1
        pinitZaharra=pinit;
    end
    [EISneural]=Circuit2EISv2(R1,R2,R3,CPEP1,CPET1,CPEP2,CPET2,L1,w);
    Zrealneural=real(EISneural);
    Zimagneural=imag(EISneural);
    plot(Zrealneural,Zimagneural,'r')
    hold on
    plot(Zreal,Zimag,'xr')
    R1=Ensayos(refl).Parametros(1);
    R2=Ensayos(refl).Parametros(2);
    R3=Ensayos(refl).Parametros(3);
    CPEP1=Ensayos(refl).Parametros(4);
    CPET1=Ensayos(refl).Parametros(5);
    CPEP2=Ensayos(refl).Parametros(6);
    CPET2=Ensayos(refl).Parametros(7);
    L1=Ensayos(refl).Parametros(8);
    [EISzview]=Circuit2EISv2(R1,R2,R3,CPEP1,CPET1,CPEP2,CPET2,L1,w);
    Zrealzview=real(EISzview);
    Zimagzview=imag(EISzview);
    plot(Zrealzview,Zimagzview,'g')
    EISrealExp=Ensayos(refl).Zreal;
    EISimagExp=Ensayos(refl).Zimag;
    fun=@(p) Coste(EISrealExp,EISimagExp,w,p);
    [x,chi2,exitflag,output]=fminsearch(fun,pinit);
    % [x,chi2,exitflag,output]=fminsearch(fun,pinitZaharra);
    R1=x(1);
    R2=x(2);

```

```

R3=x(3);
CPEP1=x(4);
CPET1=x(5);
CPEP2=x(6);
CPET2=x(7);
L1=x(8);
[EISneuralopt]=Circuit2EISv2(R1,R2,R3,CPEP1,CPET1,CPEP2,CPET2,L1,w);
Zrealneuralopt=real(EISneuralopt);
Zimagneuralopt=imag(EISneuralopt);
plot(Zrealneuralopt,Zimagneuralopt,'k')
legend('Neural Prediction','Experimental Data','Zview
prediction','Neural+Optim')
pause

end

```

Cálculo *in-operando* de parámetros del circuito equivalente a partir de espectro de impedancia

Modelo Final EIS >> EEC

```

function
[Parametros,CosteOptimo]=DE2019_2020(Nvar,EISrealExp,EISimagExp,w,MinimosVec,MaximosVec)
%Se ponen los parametros del algoritmo Differential evolution
% F: entre 0 y 2 , ambos incluidos [0,2]
% GR: se trata de una probabilidad de tomar la componente del agente Y o
% del agente Xi que estamos actualizando.
% Nvar: Numero de variables del problema a optimizar
% Nagentes: Numero de agentes
% Niter: Numero maximo de iteraciones del algoritmo DE
F=1;
GR=0.5;
Nagentes=100;
Niter=100;
%Fase inicialización:
% Se puede poner un bucle, que genere de forma aleatoria agentes que hasta
% que no cumplen con las restricciones no se deja de generar agentes
% Objetivo: Lograr un conjunto inicial de agentes que cumplan con las
% condiciones
X=zeros(Nvar,Nagentes);
for qq=1:Nvar
    %X(qq,:)=random('Uniform',MinimosVec(qq),MaximosVec(qq),1,Nagentes);
    X(qq,:)=random('Uniform',0,1,1,Nagentes);
end
Costes=zeros(1,Nagentes);
for i=1:Nagentes
    p=Desnormalizar(X(:,i),MaximosVec,MinimosVec);
    Costes(i)=Coste(EISrealExp,EISimagExp,w,p);
end
%Bucle principal
subplot(2,1,1)
plot(EISrealExp,EISimagExp,'xr')
hold on
grid on
subplot(2,1,2)
plot(1,min(Costes),'ob')
hold on
grid on

for k=1:Niter
    for i=1:Nagentes

```

```

%Primeramente se genera el agente Y
% Tomando de forma forma aleatoria sin reposición, tres agentes Xa,
% Xb y Xc
VectorRef=[1:Nagentes];
Refa=random('Unid',Nagentes);
a=VectorRef(Refa);
Xa=X(:,a);
VectorRef(Refa)=[];

Refb=random('Unid',Nagentes-1);
b=VectorRef(Refb);
Xb=X(:,b);
VectorRef(Refb)=[];

Refc=random('Unid',Nagentes-2);
c=VectorRef(Refc);
Xc=X(:,c);
VectorRef(Refc)=[];

Y=Xa+F*(Xb-Xc);
% Se cruza Y con Xi
T=X(:,i);
for j=1:Nvar
    if random('Uniform',0,1,1,1)<GR
        T(j)=Y(j);
    end
end
% Se evalua T y si mejora a Xi se actualiza
p=Desnormalizar(T,MaximosVec,MinimosVec);
CosteT=Coste(EISrealExp,EISimagExp,w,p);
if CosteT<Costes(i)
    X(:,i)=T;
    Costes(i)=CosteT;
end
end
subplot(2,1,2)
plot(k,min(Costes),'ob')
hold on
grid on
end
subplot(2,1,1)
[CosteOptimo,RefOptimo]=min(Costes);
CosteOptimo
Xoptimo=X(:,RefOptimo);
p=Desnormalizar(Xoptimo,MaximosVec,MinimosVec);
R1=p(1);
R2=p(2);
R3=p(3);
CPEP1=p(4);
CPET1=p(5);
CPEP2=p(6);
CPET2=p(7);
L1=p(8);
[EIS]=Circuit2EISv2(R1,R2,R3,CPEP1,CPET1,CPEP2,CPET2,L1,w);
plot(real(EIS),imag(EIS),'xr')
hold on
grid on
subplot(2,1,2)
plot(k,min(Costes),'ob')
hold on
grid on
pause(1)
close all
Parametros= Xoptimo;

```