



**Determinación del estado de salud de baterías mediante las variaciones del estado de carga,
con relación a los valores ópticos de transmitancia para una frecuencia específica**

Jose Alfredo Palacio Fernández

Tesis doctoral presentada para optar al título de Doctor en Ingeniería Ambiental

Director

Edwin García Quintero, Doctor (PhD) en Tecnología Eléctrica, Generación y Distribución

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ingeniería Ambiental
Medellín, Antioquia, Colombia
2022

DETERMINACIÓN DEL ESTADO DE SALUD DE BATERÍAS MEDIANTE LAS VARIACIONES DEL ESTADO DE CARGA, CON RELACIÓN A LOS VALORES ÓPTICOS DE TRANSMITANCIA PARA UNA FRECUENCIA ESPECÍFICA

Cita	Palacio Fernández [1]
Referencia Estilo IEEE (2020)	[1] J.A. Palacio Fernández, “Determinación del estado de salud de baterías mediante las variaciones del estado de carga, con relación a los valores ópticos de transmitancia para una frecuencia específica”, Tesis doctoral, Doctorado en Ingeniería Ambiental, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2022.



Doctorado en Ingeniería Ambiental, Cohorte XII.

Grupo de Investigación Materiales y Sistemas Energéticos (TESLA).



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano/Director: Jesús Francisco Vargas Bonilla

Jefe departamento: Ing. Yudy Andrea Londoño Cañas, MSc. Ph.D.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Determinación del estado de salud de baterías mediante las variaciones del estado de carga, con relación a los valores ópticos de transmitancia para una frecuencia específica

Jose Alfredo Palacio Fernández

Tesis de Doctorado presentada como requisito para optar al título de:
Ph.D. en Ingeniería Ambiental

Director:
Ph.D. Edwin Garcia Quintero

Grupo de Investigación: TESLA
Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ingeniería Ambiental
Medellín, Colombia
2022

Dedicatoria

A mi esposa Andrea y a mi hija Ana Isabel, un especial agradecimiento por la paciencia y el apoyo en mi trabajo, ya que debido a la Pandemia de la Covid19, gran parte del trabajo experimental se debió implementar en nuestra propia casa, restando espacio físico y temporal a la atención que ellas se merecen.

Agradecimientos

Agradezco a la Agencia de Educación Superior de Medellín - Sapiencia y a la Institución Universitaria Pascual Bravo, por el apoyo económico y asignación de descarga laboral, tanto en el proceso curricular, como en el desarrollo del proyecto final de mi tesis doctoral. Igualmente agradezco al grupo de investigación TESLA de la UdeA por el aporte humano y técnico en el desarrollo experimental.

Resumen

En esta Tesis Doctoral se han analizado 6 baterías de 42Ah, que se sometieron a ciclos de carga y descarga continuos, para reducir la capacidad o el estado de salud (SOH), la profundidad de descarga fue del 100 % tomando como descarga total cuando la batería presentaba 10.5 V y se les realizó muestreo en 27 valores diferentes de SOH, los ciclos de descarga se realizaron a una tasa de del 14.2 % de la capacidad; cercana a los 6 amperios durante varios ciclos. Para obtener diferentes valores del SOH, el muestreo se tomó con replicas de las celdas 2 a 5 de cada batería, descartando las 2 celdas de los extremos. Se realizaron 5 repeticiones en valores de cada SOH analizado.

En cada SOH se realizaron mediciones de la transmitancia de una muestra de electrolito de 2cm^3 contenida en una cubeta de cuarzo y atravesada por un haz de luz ultravioleta tipo C (UVC) a frecuencia central de 254nm. Se pudo comprobar una variación decreciente de la transmitancia a medida que la batería reducía su SOH. El desgaste de la batería reflejó un aumento del deposito de sulfato de plomo cristalizado, el cual reducía el área de conductividad efectiva y fue constatado mediante medición visual empleado microscopia SEM (scanning electron microscope) y mediante difracción de rayos X. la relación existente entre el SOH y la transmitancia medidas en el electrolito, se aproximó mediante regresión con kernel exponencial cuadrático y kernel exponencial. La relación de regresión puede ser un valor aproximado para medir un decaimiento continuo de la batería y aunque no se ajustó plenamente puede servir como medición aproximada del estado de salud.

También se hizo un análisis mediante reconocimiento de patrones asumiendo que lo que interesa a quien implemente este tipo de medición sea un intervalo de SOH. En este caso se seleccionan clúster o intervalos de transmitancia mediante distribuciones de probabilidad gaussiana empleando algoritmos de clasificación bayesiana o empleando la clasificación mediante redes neuronales donde la entrada de cada red, es el valor medido de cada celda.

Al final se logra una mejor clasificación empleando 4 intervalos de SOH con una selección que acertó, en el caso de la clasificación bayesiana en 133 muestras de 135 lo que da un nivel de acierto del 98.5 % teniendo en cuenta que en este caso se trabajan con 135 datos de comprobación del clasificador. En el caso de clasificador por redes neuronales, se logra un acierto del 96.3 % tanto para los datos de prueba como los de validación y un 97.8 % para todos los datos cuando se trabajan los mismos 4 intervalos que en el clasificador bayesiano y para el caso de 7 intervalos de SOH se obtuvo un resultado de 74.1 % para datos de prueba influenciado principalmente en una de las clases en la cual la clasificación debería haber entregado un SOH entre el 50 % y el 60 % (Clase 3) pero fue clasificado realmente entre el 30 % y 40 % (Clase 1). En conclusión, el clasificador bayesiano empleado para la clasificación de 4 intervalos del SOH tuvo mejor desempeño, aunque la selección del clasificador, depende del grado de exactitud que requiera la aplicación final.

Los resultados alcanzados en el presente trabajo pueden ser replicados en electrolitos líquidos

de batería de otra composición química que actualmente se viene experimentando según la literatura consultada como son las baterías de flujo redox de vanadio o las de flujo implementadas a partir de electrodos de cobre y hierro que aún están en experimentación.

Palabras clave: SOH, UVC, transmitancia, Carga electrónica, baterías, clasificación.

Contenido

Agradecimientos	VII
Resumen	IX
Contenido	XI
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XVII
1. Problemantización, justificación e hipótesis	1
2. Objetivo general	3
2.1. Objetivos específicos	3
3. Investigaciones en gestión de baterías	4
4. Materiales y métodos	14
4.1. Muestras requeridas en la experimentación	14
4.2. Medición del SOH mediante el conteo de amperios	15
4.3. Montaje experimental para la medición de la trasmitancia UVC	25
4.4. Algoritmos de regresión y clasificación	28
4.4.1. Regresión lineal con priores Gaussianos	28
4.4.2. Métodos de clasificación	34
4.5. Análisis de los electrodos de la batería mediante difractor de rayos x (DRX)	40
5. Resultados	43
5.1. Análisis SEM y DRX de los electrodos de la batería	45
5.1.1. Resultados graficos mediante SEM para muestras de los electrodos de baterías	45
5.1.2. Resultados DRX para las muestras de los electrodos de dos de las baterías experimentadas	47
5.2. Predicción por regresión	49
5.2.1. Regresión mediante kernel exponencial al cuadrado	49
5.2.2. Regresión mediante kernel exponencial	51

5.2.3. Regresión mediante kernel exponencial al cuadrado para datos promediados	51
5.2.4. Regresión mediante kernel exponencial para datos promediados	53
5.3. Predicción mediante clasificación Bayesiana	54
5.4. Predicción mediante clasificación por redes neuronales	57
6. Conclusiones	61
Bibliografía	62
A. Anexo I: Tabla de valores promediados	68
B. Anexo II: Circuito carga electrónica	72
C. Anexo III: Tarjeta de adquisición de datos	73
D. Anexo IV: Vista 3D del soporte para la medición de la señal UVC	74

Lista de Figuras

1-1. sistema de almacenamiento de electricidad de baterías, potencial de reducción de costos de energía (Fuente: http://www.irena.org).	2
3-1. Diagramas de Nyquist [1]	10
3-2. Circuito equivalente para una batería de li-ion donde R0 denota resistencia interna y los demás elementos son parámetros del modelo dinámico [2]	11
3-3. Carga electrónica para determinar la curva de potencia de un panel solar. El Mosfet permite un barrido de corriente mediante PWM, logrando determinar la variación de potencia en el panel solar para una radiación específica. [3] .	12
4-1. Esquema simplificado de la carga electrónica implementada	16
4-2. Relación de entrada y salida en el Mosfet [4]	17
4-3. Salida carga electrónica para varios voltajes de entrada	18
4-4. Esquema eléctrico y electrónico para la medición del SOH a partir del conteo de amperios	19
4-5. Etapa de potencia correspondiente al dissipador, IGBT y resistor de 1 ohmio (a) y sistema de adquisición del voltaje y almacenamiento del amperaje instantáneo de la batería(b)	19
4-6. Cambio de temperatura en el IGBT sometido 2.11 amperios sin refrigeración	20
4-7. Cambio de temperatura en el IGBT sometido 6.1 amperios con dissipador y ventilación	21
4-8. Curva de corriente de descarga de la batería tomada mediante el sensor de efecto Hall	22
4-9. Algoritmo del filtro kalman	24
4-10. Cámara para la medición de la transmitancia UVC 254nm	26
4-11. Dispersión de los datos de SOH vs Transmitancia todas las medidas (a) y promedios de cada celda (b).	27
4-12. Dispersión de los datos de SOH vs Transmitancia total (a) y promediada para cada celda (b), cambio de ejes.	27
4-13. Funciones aleatorias en el rango preliminar de la varianza, el área gris es constituida por el infinito número de curvas probables para la regresión, antes de ajustar la curva de regresión a partir de los valores de prueba.	29
4-14. Ajuste de la curva con nuevos datos de entrada, la línea gris se ajusta más, siguiendo la tendencia de los datos de prueba [5].	30

4-15.Representación 3D de las distribuciones generadas por cada valor de entrada x [5]. En esta, el valor final de y se ajusta mediante el kernel a partir de los valores de prueba y entrenamiento.	31
4-16.Covarianza posterior, donde el valor predicho y se obtiene a partir del valor conocido de x y ajustado mediante el Kernel seleccionado.	32
4-17.Algoritmo para determinar el valor estimado	33
4-18.Orientación de las clases dependiendo de la media y la matriz de covarianzas	36
4-19.Bloque general de la red neuronal creada	36
4-20.Capas de entrada salida y oculta	37
4-21.Perceptrón replicable para cada entrada	38
4-22.Esquema de la función de activación Sigmoides	38
4-23.Esquema capa oculta	39
4-24.Esquema capa de salida	40
4-25.Esquema de la función de activación Softmax	40
4-26.Sistema DRX Bruker D8 advance eco	41
5-1. Señal de corriente medida y señal filtrada mediante filtro Kalman	43
5-2. Tono electrolito en el fondo y superficie de la batería (a) Batería nueva electrolito superficial (b) batería usada electrolito superficial (c) Batería nueva electrolito del fondo de la batería (d) Batería usada electrolito del fondo (e) mismo electrolito de la imagen d, luego de 5 minutos de reposo.	44
5-3. Dispersión de todos los puntos de transmitancia experimentados con relación a la temperatura	45
5-4. Imagen SEM anodo de plomo poroso magnificación por $1\mu\text{m}$ a. batería nueva b. batería usada con el 30 % de SOH.	46
5-5. Imagen SEM anodo de plomo poroso magnificación por $10\mu\text{m}$ a. batería nueva b. batería usada con el 30 % de SOH.	46
5-6. Imagen SEM anodo de plomo poroso magnificación por $100\mu\text{m}$ a. batería nueva b. batería usada con el 30 % de SOH.	47
5-7. Principal composición de la batería nueva electrodo de plomo poroso	48
5-8. Principal composición de la batería con desgaste del 70 %	49
5-9. Regresión gaussiana kernel exponencial al cuadrado.	50
5-10.Regresión gaussiana kernel exponencial.	51
5-11.Kernel exponencial al cuadrado valores de cada celda promediados.	52
5-12.Kernel exponencial valores de cada celda promediados.	53
5-13.Distribución de las clases según el rango del %del SOH con relación al % de transmitancia.	54
5-14.Distribuciones gaussianas generadas a partir de los rangos de colores de la figura anterior.	55
5-15.Distribución de la transmitancia para las celdas 1, 2 y 3.	56

5-16. Matriz de confusión del clasificador Bayesiano.	57
5-17. Matriz de confusión para 7 neuronas de salida datos de prueba.	58
5-18. Matriz de confusión para 7 neuronas de salida con todos los datos.	59
5-19. Matrices de confusión para 4 neuronas de salida datos de prueba.	60
5-20. Matrices de confusión para 4 neuronas de salida para todos los datos.	60
B-1. Circuito carga electrónica 3D	72
B-2. Circuito carga electrónica PCB	72
C-1. Circuito carga 3D tarjeta de adquisición de datos	73
C-2. Circuito carga PCB tarjeta de adquisición de datos	73
D-1. Soporte contenedor del electrolito y del sensor UVC	74

Lista de Tablas

3-1. Algunas técnicas de medición del SOH.	4
3-2. Fortalezas y debilidades de diversas células electroquímicas	5
5-1. Errores kernel exponencial al cuadrado	50
5-2. Errores kernel exponencial	51
5-3. Errores kernel exponencial al cuadrado promedio celdas.	52
5-4. Errores kernel exponencial promedio celdas.	53
5-5. Representación de los índices de la matriz de confusión para 4 intervalos de salida cada uno indica una clase o rango de % SOH.	56
5-6. Representación de los índices de las matrices de confusión para 7 niveles de salida.	57
5-7. Representación de los índices de las matrices de confusión para 4 intervalos de salida.	59
A-1. Datos promediados para cada celda	68

1. Problemantización, justificación e hipótesis

Existe un parámetro inherente a las baterías y es el estado de salud SOH, el cual se calcula por diferentes métodos y determina el estado previo antes de cumplir el ciclo de vida. ¿Será posible implementar una metodología de bajo costo que permita mejorar el cálculo del SOH antes de que se produzcan paros repentinos de maquinarias, vehículos o producción en general, así como paros del soporte energético en hospitales y otras entidades y poder proyectar la compra de las baterías de acuerdo a la capacidad de carga remanente y al histórico de consumo? Muchos métodos desarrollados actualmente no son tan precisos, requieren equipos de medida costosos o presentan análisis de ciclo de vida mediante el análisis de la composición de los electrodos para lo cual se requiere desechar la batería.

Adicionalmente, la determinación del SOH en sistemas híbridos o aislados, es fundamental para poder realizar estimaciones de costos de mantenimiento y cambio programado de baterías antes de que se presente un fallo, además, la capacidad de desvanecimiento y el aumento de la resistencia interna debido al envejecimiento, afecta directamente el rendimiento de un paquete de baterías al disminuir la salida de potencia y energía. Otro problema, está asociado a la logística para el remplazo cuando estas se encuentran ubicadas en zonas aisladas [6] y no se cuenta con personal in situ para medir el SOH por técnicas manuales. O+ Los costos de las baterías podrían caer un 66 % hasta 2030 y multiplicar por 17 el mercado de almacenamiento en diferentes tipos de baterías (Ver figura 1-1). Lo que proyecta colateralmente un requerimiento de investigaciones en el área de almacenamiento de energía.

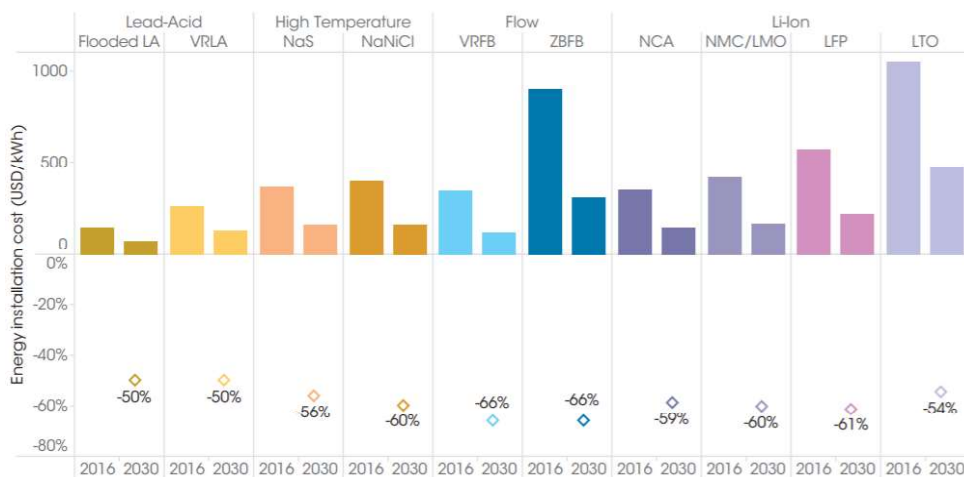


Figura 1-1.: sistema de almacenamiento de electricidad de baterías, potencial de reducción de costos de energía (Fuente: <http://www.irena.org>).

Lo que indica mayor requerimiento de aplicaciones que favorezcan la determinación del desempeño de las baterías.

Mediante analisis de transmitancia se pueden observar cambios que esten relacionados con el estado de salud de la batería el cual se reduce conforme esta se va usando.

2. Objetivo general

Determinar el estado de salud de baterías de plomo ácido, mediante el análisis del estado de carga a través de variables eléctricas y la relación con la variación óptica del electrolito de las baterías.

2.1. Objetivos específicos

Desarrollar un montaje experimental que permita obtener los valores del estado de carga SOC y los valores ópticos de transmitancia a una frecuencia específica del electrolito de baterías tipo plomo ácido abiertas.

Estudiar la relación de las variables eléctricas, ópticas y/o térmicas con el SOH de las baterías por medio de regresión o clasificación.

Estudiar mediante la técnica de rayos X, el SOH de las baterías a diferentes porcentajes de rendimiento.

3. Investigaciones en gestión de baterías

Las baterías de plomo ácido son bastante empleadas como fuente primaria de energía para vehículos de encendido por ignición debido a su menor costo, eficiencia de reciclaje y permanecerán en el futuro cercano. A pesar de estas ventajas, este tipo de baterías son propensas a defectos agudos y crónicos debido al uso continuo, y pueden desarrollar varias fallas durante su uso, como reducción de electrolitos, sulfonación, etc. Por lo tanto, se busca en las investigaciones monitorear continuamente el estado de salud (SOH) y el estado de carga (SOC) de la batería [7].

Entre las técnicas empleadas para determinar el SOH se tienen, entre otras, las que se indican en la tabla **3-1**:

Tabla 3-1.: Algunas técnicas de medición del SOH.

Método para determinar el SOH	Detalles del método
Prueba de carga de dos pulsos	Esta experimentación la realizó Colleman et.al. 2008 [8] con 7 baterías de plomo ácido. Se somete la batería a pulsos cortos de 10 amperios durante el proceso de descarga para baterías de 17 Ah y se mide la caída de voltaje V el cual aumenta conforme la batería esta más descargada.
Impedancia electroquímica aplicando la técnica de correlación cruzada	La espectroscopía de impedancia electroquímica (Utilizando la técnica de correlación cruzada a datos previamente entrenados) fue desarrollada por Gücin y Ovacik 2020 [9] y es una técnica de prueba poderosa que se aplica ampliamente a las celdas electroquímicas para determinar la respuesta de frecuencia de la impedancia de la celda. El medidor de impedancia electroquímica es muy costoso, aunque tiene la ventaja de realizarse pruebas on-line.

Método para determinar el SOH	Detalles del método
Conteo de amperios hora	Es la técnica más extendida para medir la carga de la batería y a partir de esta deducir el SOH, mediante el conteo de amperios. El conteo de amperios se reduce conforme la batería entrega ciclos de carga/descarga [10]. También fue experimentado por Wetz et. al. 2014 [11].
SMO- observadores por modos deslizantes	Se presenta un esquema de estimación para la combinación de SOC y SOH de celdas de baterías de iones de litio aplicando la teoría del modo deslizante en modelos electroquímicos [12].
Modelo capacitivo y filtro digital para estimación de parámetros	En esta investigación presentan un diseño con redes neuronales para la predicción de SoH. Se desarrolló y presentó una configuración experimental para indicar el rendimiento de la batería en condiciones de laboratorio [6].
Análisis de rayos-x Microscopia electrónica de barrido	Permite visualizar los cambios sufridos por los electrodos debido al uso de la batería [13].

Los sistemas de almacenamiento de energía en las aplicaciones Smart Grid que integran diferentes fuentes de energía renovables, pueden ayudar a estabilizar la producción de energía intermitente, mejorar la calidad de la energía y recortar picos de demanda del sistema [14]. En aplicaciones que emplean corrientes pulsadas se requiere gran capacidad de potencia para la carga en cortos periodos, como es el caso del arranque de vehículos a combustión que emplean generalmente baterías de plomo [11].

En la tabla **3-2** [11], se presentan las fortalezas y debilidades de nueve tipos de celdas electroquímicas que pueden ser empleadas en fuentes de alimentación primaria analizando aspectos generales como: seguridad, peso, costos y toxicidad y de desempeño como la densidad de carga, densidad de energía y la vida útil.

Tabla 3-2.: Fortalezas y debilidades de diversas células electroquímicas

Tipo de celda	Mayor debilidad	Mayor fortaleza
Plomo-Acido	Peso	Costo, Vencimiento, menos peligrosa
Plomo-Acido ‘Bipolar’	Peso	Densidad de potencia

Tipo de celda	Mayor debilidad	Mayor fortaleza
NiMH Níquel-Metal Hidru- ro	Densidad de energía Densi- dad de potencia	Costo No peligrosa
NiMH Níquel-Metal Hidru- ro ‘Bipolar’	Densidad de energía	Densidad de potencia
Oxido de Litio-Cobalto	Ciclos de vida y seguridad	Densidad de energía Densi- dad de potencia
Titanato de litio	Estado de madurez y volta- je	Densidad de potencia
NiCd Níquel-Cadmio	Toxicidad	Ciclos de vida vencimiento
EDLC Capacitor eléctrico de doble capa	Densidad de energía	Densidad de potencia, Descarga completa, No- Peligroso
Capacitor de Litio-Ion	Densidad de energía	Densidad de potencia

A parte de lo detallado en la tabla anterior, las baterías de ácido se diseñan con mayor frecuencia para corrientes pulsadas para arranque de motores. Al igual que con las baterías de iones de litio (Li-ion), la impedancia interna de las baterías de plomo ácido, está ampliamente vinculada al precio de la batería (menor impedancia aumenta el precio de la batería). Hay muchas técnicas que se han empleado para estimar la resistencia de una batería, estas incluyen: el uso de señales de corriente de pulso de CC, como las pruebas de potencia de pulso o la potencia de pulso híbrido, pruebas de caracterización (HPPC); utilizando señales de corriente alterna, es decir, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y usando mediciones de pulso-multiseno [2]. Las baterías de ácido más costosas, que están diseñadas para aplicaciones de mayor potencia, ofrecen una impedancia más baja, pero a un mayor costo [15]. El sistema de baterías Redox de Vanadio es una buena alternativa para las baterías convencionales, como el plomo-ácido, Li-ion, NiCd y NiMH, debido a ventajas como: alta eficiencia energética (hasta 80%), control simple y sistema de monitoreo, vida cíclica larga, alta seguridad, costo relativamente bajo del mantenimiento, diseño flexible y respetuoso del medio ambiente [16]. Las baterías de flujo redox (Redox Flow Battery “RFB”) de vanadio, aprovechan los fenómenos de reducción oxidación de especies en estado líquido almacenados en tanques de electrolito [17] y las de flujo que trabajan con pares de hierro y cobre que están aun en experimentación [18].

En Jin et al. 2017 [13], analizan las baterías de poli-sulfuro de litio que presentan alta densidad de energía y son de bajo costo, pero tienen el inconveniente de la precipitación de especies de sulfuros insolubles e irreversibles en la superficie de carbono y litio (llamadas especies de sulfuro “muertas”). Según un informe de CT+i presentado por ruta N en Medellín Colombia 2015, se define a la batería de plomo ácido como Imprescindible e insustituible,

especialmente en automoción, pero también en muchas otras aplicaciones que exigen continuidad en el suministro de energía eléctrica. Aún presenta desarrollos considerables como las llamadas baterías avanzadas de plomo ácido. Están presentes en sistemas de automoción, tracción, industriales (energía fotovoltaica, baterías para vehículos de combustión interna [19]), La industria del reciclaje de baterías de plomo ácido va en aumento gracias a la rentabilidad económica, pero es necesario solucionar los problemas de fondo que existen para que finalmente el reciclaje de las baterías de plomo ácido usadas, sea una verdadera solución ambiental. El Estado, los usuarios y los fabricantes deben garantizar el seguimiento del ciclo de vida de cada batería puesta en el mercado, desde su ensamble hasta su reincorporación en la producción [20]. En Colombia, la resolución 0372 del 29 de febrero de 2009, del ministerio del medio ambiente establece los elementos generales, pero se debe tener en cuenta por parte de los fabricantes o importadores en materia de destinación de baterías usadas y su retorno a la cadena productiva [21]. Lo que va de la mano de gestionar la logística de recambio y gestión del residuo. Esto hace que, en materia ambiental, no se vea un problema de contaminación en las baterías de plomo-acido de acuerdo a la correcta disposición final.

Diversos parámetros contribuyen a la degradación de la batería, como la temperatura, los perfiles de carga / descarga y las características inherentes a la misma [22]. En general, el SOH está relacionado a las cantidades físicas que controlan el proceso electroquímico dentro de la batería. Por lo tanto, cualquier parámetro que varía con el uso de la batería podría considerarse como una indicación del SOH de la batería [23]. Así que los modelos de las baterías, son generalmente electroquímicos, modelos equivalentes basados en circuitos, modelos basados en rendimiento y modelos analíticos [24]. Los parámetros que generalmente determinan la calidad de una batería, están sujetos a su aplicación, pero en términos generales, lo más importante y en lo que los investigadores centran sus estudios, son:

- La relación de los ciclos de vida con la profundidad de descarga [25]
- La densidad de corriente [26]
- La vida útil
- El número de ciclos de carga y descarga
- El estado de salud
- La profundidad de descarga

La sulfatación dura es una de las causas citadas con más frecuencia de la reducción del rendimiento de la batería. En una batería de plomo-ácido, se forma sulfato de plomo ($PbSO_4$) en ambos electrodos como producto natural de la reacción química de descarga [27]

ecuación 3-1.



Esto presenta una serie de problemas, el primero de los cuales es el hecho que algunos de los materiales activos quedan encerrados dentro del sulfato de plomo inactivo, lo que provoca una disminución de la capacidad disponible. En segundo lugar, el sulfato de plomo es sustancialmente más grande que los materiales activos a los que reemplaza. Esto hace que los poros dentro del material activo se obstruyan, lo que inhibe la difusión de electrolitos en el material activo y provoca una mayor pérdida de capacidad. [27].

Para medir o proyectar estos parámetros se usan técnicas como la de espectroscopia utilizada en el análisis biomédico y químico, tal es el caso de Chen et al., 2017 [28], que proponen un convertidor de impedancia digital de 10 bits con el que se puede medir directamente la magnitud y la fase de la impedancia a códigos digitales para rango entre $0.1\text{m}\Omega$ y $100\text{k}\Omega$., técnica empleada además en Shabbir et al. 2017 [1] empleando frecuencias entre 50mHz y 10kHz rango en el cual es posible obtener respuestas relacionadas con las propiedades dieléctricas y electroquímicas del sistema aunque se ha experimentado el rango de frecuencias entre 10mHz y 100kHz para señales sinusoidales de amplitud de 5mV en baterías de li-ion [29].

Rada et al., 2016 [30] analizan el comportamiento de baterías de plomo empleando las relaciones Kramers-Kronig adecuadas para comprobar si los datos de impedancia experimental empleando espectroscopia de impedancia electroquímica, pertenecen a un circuito equivalente eléctrico lineal y real o no, además realizan comprobación de componentes en los electrodos mediante difracción de rayos X y dan un estimado de los porcentajes finales de una batería desgastada en la que casi el 60 % de la composición es sulfato de plomo.

El análisis de impedancia espectral también se trabajó en [16] en baterías Redox de Vanadio, método basado en el intervalo de tiempo para igualar la diferencia de tensión de descarga [31] desarrollado también en [32] para indicar el estado de salud de la batería ya que nos indica un fenómeno de degradación al no poder igualar los valores de descarga en tiempos preestablecidos, en [12] estiman tanto el estado de la carga (SOC) como el estado de salud de la batería o celda electroquímica de litio aplicando la teoría de modos deslizantes en modelos electroquímicos.

El esquema consta de dos estimadores, dos de modos deslizantes para estimar el estado de la carga y estimación de la resistencia y un estimador del coeficiente de difusión.

Uno de los problemas clave en las baterías por ejemplo las de Li-S ha sido el efecto lanzadera en el cátodo que se describe a continuación.

En primer lugar, los iones poli sulfuro que se forman en el cátodo se disuelven en el electrolito y pueden difundirse al ánodo donde se reducen a poli-sulfuros inferiores. Entonces, los iones difunden de nuevo al cátodo donde son re-oxidados. Este transporte de vaivén entre el cátodo y el ánodo puede ser continuo y así da lugar a la deposición de Li_2S_2 o Li_2S no

conductor sobre el ánodo de Li, el consumo de especies de azufre y un Li. Estos efectos llevan a una baja eficiencia de Coulomb, una alta tasa de auto-descarga y un rápido decaimiento en capacidad [33]. El desarrollo de los componentes de las baterías, puede lograr retrasar los fenómenos de sulfatación o crecimiento dendrítico en los electrodos, propiciando que las baterías de plomo ácido sigan siendo competitivas en los mercados de automóviles, almacenamiento y telecomunicaciones [34].

En Riffonneau et al. [35] ya se había estudiado el SOC en el que tuvieron en cuenta la variación de la cantidad de carga en el proceso en función de la corriente y la temperatura ambiente y el proceso de envejecimiento definido por estado de salud (SOH) de las baterías debido a la reducción capacidad nominal de referencia disponible en la hoja de datos del fabricante cuando se tiene esta referencia inicial. Las baterías deben ser mantenidas dentro de una zona segura de voltaje, corriente y temperatura para asegurar operaciones adecuadas. Además, para mejorar la durabilidad de la batería y reducir la capacidad de los mecanismos de fundido en la batería, los ciclos de carga y descarga de la batería debe ser controlada. Para lograr esto, es necesario un regulador eficiente y rápido y un estimador SOC. SOC puede estimarse mediante muchas técnicas que no utilizan un modelo, como el método de prueba de descarga, el método integral de ampere-hora y el método de OCV. Pero ninguna de estas técnicas es precisa y/o lo suficientemente rápidas para ser usadas para la estimación de SOC en línea [36]. La estimación rápida y precisa del SOC, es clave en la gestión de baterías basado en las características de respuesta no lineal de las baterías de litio, en [37], un algoritmo adaptativo con filtro Kalman partiendo del conocimiento de que, en el modelo de la batería varían el SOC, la temperatura y el envejecimiento, además de que la relación entre el voltaje de circuito abierto y el SOC no es lineal y se logra al final una forma lineal por tramos.

Las curvas de soporte que permiten determinar el SOC y SOH empleando puntos de interés (**3-1**) que corresponden a diferentes características de la batería electroquímica (diagrama de Nyquist). El punto de cruce cero corresponde a una resistencia en serie. El máximo x y los valores máximos de y, corresponden a capacitancia de doble capa, resistencia de transferencia de carga y propiedades dieléctricas. El valor x mínimo corresponde a las propiedades cinéticas de la masa, como la difusión de iones y la impedancia de Warburg. Los valores se construyen para diferentes frecuencias entre 50mHz y 10KHz para diferentes niveles del SOH [1].

El circuito equivalente que permite generar las curvas Nyquist se muestra en la **3-2** cuyos parámetros dependen del estado de carga y salud de la batería y por ende una relación con el tiempo de vida que se busca abordar en este proyecto.

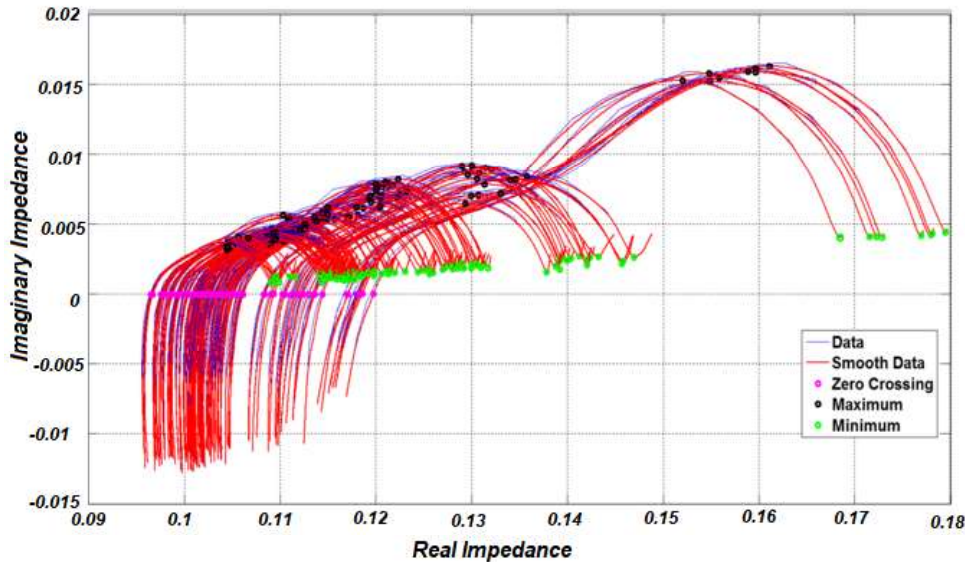


Figura 3-1.: Diagramas de Nyquist [1]

- . Cada curva corresponde a la impedancia electroquímica de una batería a diferentes niveles de SOH.

El voltaje de circuito abierto (OCV) es una excelente fuente para obtener el SOC inicial suponiendo que se toma en un estado de equilibrio. A continuación, se puede desplegar un mecanismo mejorado de conteo de culombios. La combinación de recuento OCV y culombios ha sido estandarizada en la industria, pero ambos pueden adolecer de una serie de imprecisiones, lo que ha llevado a una variedad de mejoras en la estimación SOC inicial y en línea. Una forma es mediante la utilización de un filtro de Kalman extendido (EKF), pero su éxito depende en gran medida de la precisión del modelo de la batería y las variaciones de SOC [15] para diferentes ciclos de carga y descarga.

La mayor parte de las investigaciones están centradas en baterías de litio, y emplean técnicas que se podrían explorar en otros tipos de baterías, algunas técnicas son costosas, otras requieren el desmonte del material para analizar la composición de los electrodos, otras técnicas no son tan precisas, pero son más económicas como es el caso de medición directa en terminales de voltaje, corriente y temperatura. La relación de la variación de la transmitancia del electrolito de las baterías conforme estas pierden capacidad la cual se comprueba a partir de la técnica de conteo de amperios, no se ha visto trabajada en la literatura consultada. El conteo de amperios se realiza mediante la adquisición de corriente ajustada mediante una carga electrónica la cual permite mantener una corriente fija, esta carga electrónica es también utilizada para obtener la curva de potencia en paneles solares como la **3-3**, desarrollada por Willoughby et al. [3] emplean Mosfet como semiconductor de potencia para el control en este proyecto se trabaja con IGBT aprovechando la mayor capacidad de energía.

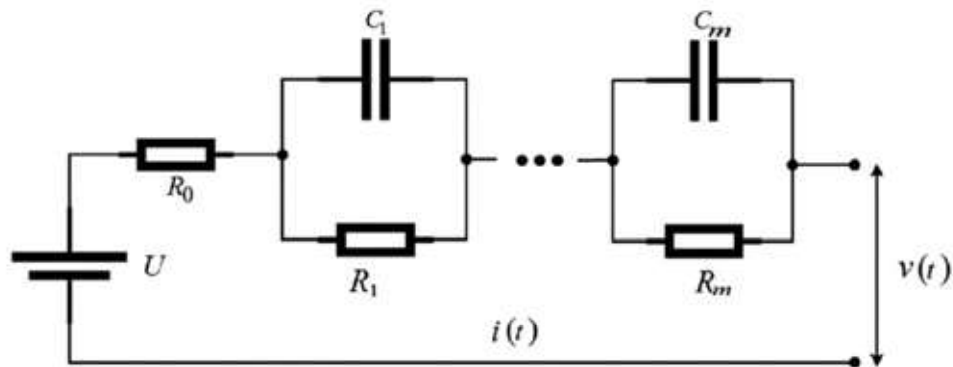


Figura 3-2.: Circuito equivalente para una batería de li-ion donde R_0 denota resistencia interna y los demás elementos son parámetros del modelo dinámico [2]

En este proyecto se busca predecir el estado de salud de las baterías de electrolito líquido en este caso de plomo ácido (aunque se puede proyectar en trabajos futuros a baterías de flujo actualmente en desarrollo como las de vanadio o hierro cobre), a partir de datos experimentales y métodos de regresión o clasificación, el proceso de regresión se ajustará mediante procesos gaussianos con modelos bayesianos lineales o no lineales. Uno de los aspectos clave de los procesos gaussianos es la función de covarianza que es indispensable cuando se trata de estudiar las características del proceso gaussiano, y también determina sus propiedades de suavidad como la continuidad del camino de la muestra y su diferenciabilidad. La propiedad intrínseca de la función de covarianza es que es una función semidefinida positiva. En el modelado de regresión de procesos gaussianos, hay diferentes opciones de funciones de covarianza, en particular, necesitamos elegir un proceso gaussiano con una función de covarianza adecuada como distribución previa para que la función de regresión $f(x)$ logre una consistencia posterior. En la práctica, se puede usar una forma particular de función de covarianza (por ejemplo, el kernel de covarianza lineal, exponencial o exponencial al cuadrado entre otros) para modelar las formas deseadas de dependencia. En principio, se puede utilizar cualquier forma de función de covarianza, siempre que sea una función semidefinida positiva. Por lo tanto, es un poco difícil tener una regla explícita sobre cómo elegir una función de covarianza en el modelado, pero en muchos casos, primero podemos seleccionar una función de covarianza basada en la forma y la suavidad de la ruta de la muestra. Una vez que se selecciona la función de covarianza, necesitamos seleccionar los valores de los parámetros de suavizado [38]. Es por ello que en el presente trabajo se abordan diferentes kernels o núcleos para encontrar el que menos error de predicción presente. El proceso de regresión se realiza con todos los datos de las muestras de electrolito de todas las celdas sin diferenciar. Si lo que se busca es obtener intervalos de decisión o se tienen clases con características diferentes en este caso se toma cierto porcentaje del SOH como clases aparte, se emplea la técnica de clasificación de objetos que tiene como objetivo clasificar un elemento desconocido en un grupo predeterminado que consiste en un conjunto de objetos pre-clasificados con

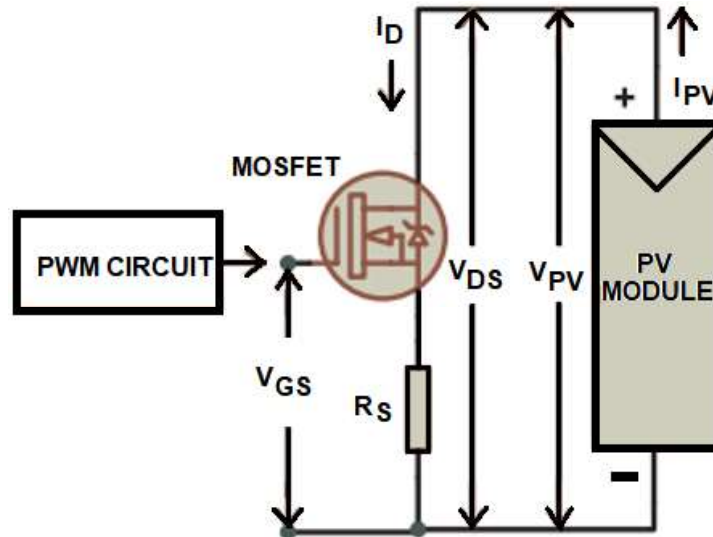


Figura 3-3.: Carga electrónica para determinar la curva de potencia de un panel solar. El Mosfet permite un barrido de corriente mediante PWM, logrando determinar la variación de potencia en el panel solar para una radiación específica. [3]

características similares a ese objeto desconocido. En la literatura, los principales métodos de clasificación se pueden encontrar como método basado en la lógica (p. Ej., Árboles de decisión), métodos basados en perceptrones (p. Ej., Perceptrones de capa única [39] y redes neuronales [40, 41, 42], enfoque estadístico (p. Ej., Clasificación bayesiana [43]).

Si se desea realizar un proceso de clasificación en vez de uno de regresión, se debe aumentar el número de variables de entrada o de características que predicen el SOH de la batería, es por eso que se toman para cada batería, las muestras de cada celda como característica de entrada ya sea para un clasificador Bayesiano de cuatro características o un clasificador neuronal de cuatro neuronas de entrada debido a que de las 6 celdas que tiene la batería, se emplearon para el análisis las cuatro centrales ya que las extremas estaban conectadas a los electrodos principales y podían tener más influencia de los agentes externos. Se proponen dos métodos de clasificación del SOH a partir de los valores de transmitancia obtenidos a partir del electrolito de cada una de las cuatro celdas centrales de la batería. Un clasificador ampliamente desarrollado en la literatura, es el clasificador bayesiano que emplea como función de distribución a priori de los datos de entrenamiento una distribución gaussiana [44, 45, 46]. La clasificación que se propone está enmarcada en el agrupamiento de cuatro clases diferentes, que manejan cuatro intervalos de SOH a partir de intervalos de la transmitancia que se mide para el electrolito con diferentes estados de uso. Por lo tanto, se presentan cuatro características de entrada en el entrenamiento para generar la probabilidad a priori constituida por distribuciones Gaussianas. El otro método de clasificación a emplear es a partir de una red neuronal, construida a partir de cuatro neuronas de entrada correspondientes a

cada medida de cada celda del electrolito, 10 neuronas de la capa oculta y cuatro o siete neuronas la capa de salida dependiendo la selectividad de los rangos de SOH, es así que para valores de intervalo del 30 a 40 % del SOH se genera un clase, del 40 al 60 % se genera otra clase y así sucesivamente hasta 100 % lográndose diferenciar siete clases, las otras cuatro clases se manejan a intervalos similares a los que se definió previamente para la clasificación Bayesiana.

4. Materiales y métodos

4.1. Muestras requeridas en la experimentación

Debido a que la población es desconocida en cuanto al número específico de baterías de plomo ácido en el mercado, se procede a encontrar una muestra dada la condición de la población, es así, que teniendo en cuenta que este proyecto no busca determinar el valor del estado de salud de forma continua sino por rangos para el caso de clasificación (cada rango se toma como clase en el caso de clasificación), los rangos pueden ser siete o cuatro intervalos de decisión o rangos, por lo tanto el tamaño de la muestra se ajusta a las probabilidades de acierto posibles de pertenecer o no a una clase específica. Por lo tanto, la probabilidad de acierto p para 7 clases sería $\frac{1}{7}$ y la probabilidad ideal de equivocación q es $\frac{6}{7}$ lo anterior es el peor escenario cuando las clases no evidencian en un comienzo separación. Para el caso de cuatro intervalos se tendría un valor de $p = \frac{1}{4}$ y $q = \frac{3}{4}$. La ecuación para calcular la muestra n en una población desconocida o infinita está dada por la ecuación 4-1[47]:

$$n = \frac{Z_{1-\frac{\alpha}{2}}^2 \times p \times q}{e^2} \quad (4-1)$$

Donde Z es un parámetro estadístico que depende del nivel de confianza que para nuestro caso dicho nivel de confianza se ajusta al 95% y si α que corresponde al nivel de significancia será entonces 5% que a la vez lo tomamos como nuestro rango de error aceptable del cálculo del muestreo. p es la probabilidad de que se seleccione la clase cuando son siete o cuatro clases y $q = 1 - p$. por lo tanto buscando en la tabla del estadístico Z para $1 - \frac{\alpha}{2} = 1 - \frac{0,05}{2} = 0,975$, se encuentra que $Z_{1-\frac{\alpha}{2}} = 1,96$. Así que se obtienen dos valores de n .

$$n = \frac{1,96^2 \times \frac{1}{7} \times \frac{6}{7}}{0,05^2} = 188$$

y

$$n = \frac{1,96^2 \times \frac{1}{4} \times \frac{3}{4}}{0,05^2} = 288$$

Se toma el valor máximo de los 2, 288 en este caso. Las muestras finales se toman según el número de baterías, el número de repeticiones y el número de celdas, es así que: Se realizó el estudio en 6 baterías de 42Ah a las que se les realizó muestreo en diferente estado de salud, se sometieron a ciclos de carga y descarga continuos para reducir la capacidad o el SOH, la

profundidad de descarga fue del 100 % tomando como descarga total cuando la batería presentaba 10.5 V, los ciclos de descarga se realizaron a una tasa de del 14.2 % de la capacidad; cercana a los 6 amperios durante varios ciclos, hasta alcanzar los valores de SOH de: 30.5 %, 32.9 %, 36.2 %, 40 %, 41.2 %, 46.7 %, 49.8 %, 52.6 %, 57.6 %, 61.2 %, 64.3 %, 66.4 %, 67.9 %, 71 %, 73.1 %, 75.7 %, 77.1 %, 79.5 %, 83.1 %, 84.8 %, 86.2 %, 90 %, 91 %, 94.8 %, 95.7 %, 99.2 %, y 100 %. Se realizaron tomas en 4 celdas centrales para cada batería (No se tuvieron en cuenta las celdas de los extremos de la batería para evitar el error de su contacto con el recipiente plástico) y se realizaron cinco repeticiones, al final se tomaron 540 con las 6 baterías. A algunas de ellas se le tomaron más muestras que a otras, ya que no todas partieron del mismo nivel de desgaste o alcanzaron el máximo nivel de desgaste. Es así que se tomaron para 27 SOH 20 muestras repartidas en 5 tomas para cada una de las 4 celdas a diferente SOH, que corresponde a un valor muy superior al máximo obtenido por las ecuaciones que definen el muestreo.

4.2. Medición del SOH mediante el conteo de amperios

El sistema embebido realiza permanente monitoreo de la corriente para contar los amperios consumidos hasta que el voltaje caiga a cierto valor donde la carga electrónica no puede suministrar la corriente programada o que el voltaje de la batería activa llegue aproximadamente a 10.5 voltios como descarga profunda. Y se inicia el proceso de carga nuevamente para cumplir un ciclo completo. El esquema implementado se muestra en la figura 4-1. En esta el control de la carga electrónica mide el voltaje en un resistor de 1ohm y 100 vatios conectado a la salida del emisor del IGBT, la corriente de la batería está en proporción al voltaje medido, cuando la batería se está descargando el voltaje entre colector y emisor se reducen para mantener el voltaje en el resistor RL contante y por ende la corriente por este, también constante, el comparador AO sirve como elemento de control sobre la tensión de la compuerta del IGBT que a la vez aumenta o disminuye, para el caso de la descarga el voltaje VCE. El sistema embebido captura la corriente y ajusta los voltajes del amplificador operacional según la corriente deseada.

En la curva de características del IGBT (figura 4-2) empleado(experimentado por Palacio y García en 2020 [48]) , se aprecian los valores de la zona de corriente constante que nos interesa trabajar, para mantener una corriente cercana a los 6 amperios, se debe garantizar un voltaje V_{GE} a 7 voltios y procurar que el voltaje entre colector (C) y emisor (E) (VCE) sea superior a 2 voltios de otro modo la corriente entra en una zona exponencial y se pierde la función de la carga electrónica.

Al agregar en el emisor un resistor de 1 ohmio, se puede garantizar una corriente contante, que esta en relación uno a uno con la referencia de voltaje según la ley de ohm (ver figura 4-3) que se trabajó en unas pruebas iniciales publicadas por el autor en [49]. Para una

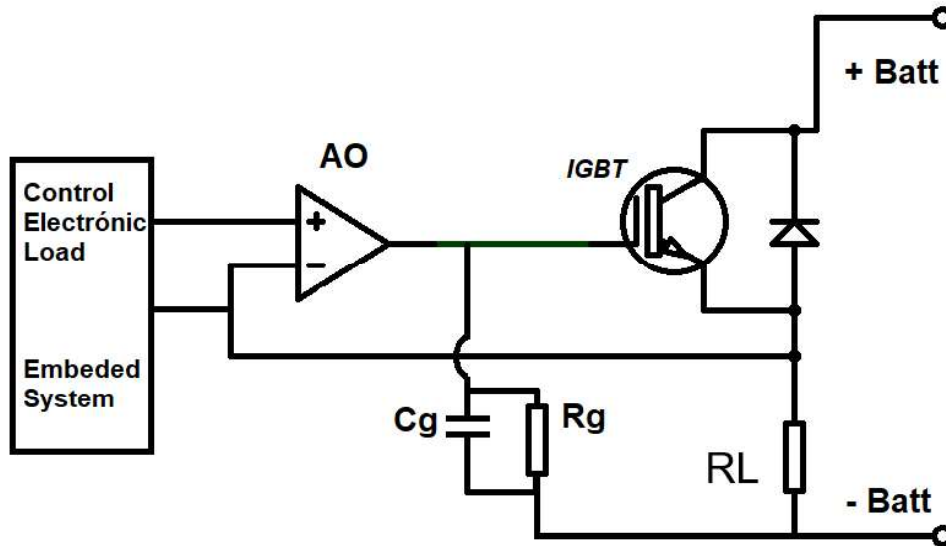


Figura 4-1.: Esquema simplificado de la carga electrónica implementada

corriente de 6 amperios se tendría un voltaje de comparación $V_{in(+)}$ de la figura 4-1 de 6 voltios en este caso se observa una saturación de la corriente de la batería a partir de un VCE de aproximadamente 4.3 voltios por lo cual se agrega un limitante adicional si se quieren corrientes superiores a 7 amperios lo cual no es problema para la corriente que se ajusta a la descarga de la batería cercana a los 6 Amperios. Si se desean corriente superiores a 8 amperios, se debe trabajar con resistores en el emisor menores a 1 ohmio.

El esquema experimental general para el sensado, procesamiento y control de las variables eléctricas necesarias para la determinación del SOH a partir de la capacidad de carga máxima, determinada a partir del conteo de amperios se muestra en la figura 4-4, se pueden apreciar los bloques de del cargador y la carga electrónica (para descarga), los sensores empleados para corriente y voltaje, el sistema embebido que adquiere y procesa la información así como el bloque de control para ajustar con más precisión, la corriente consumida por la carga electrónica.

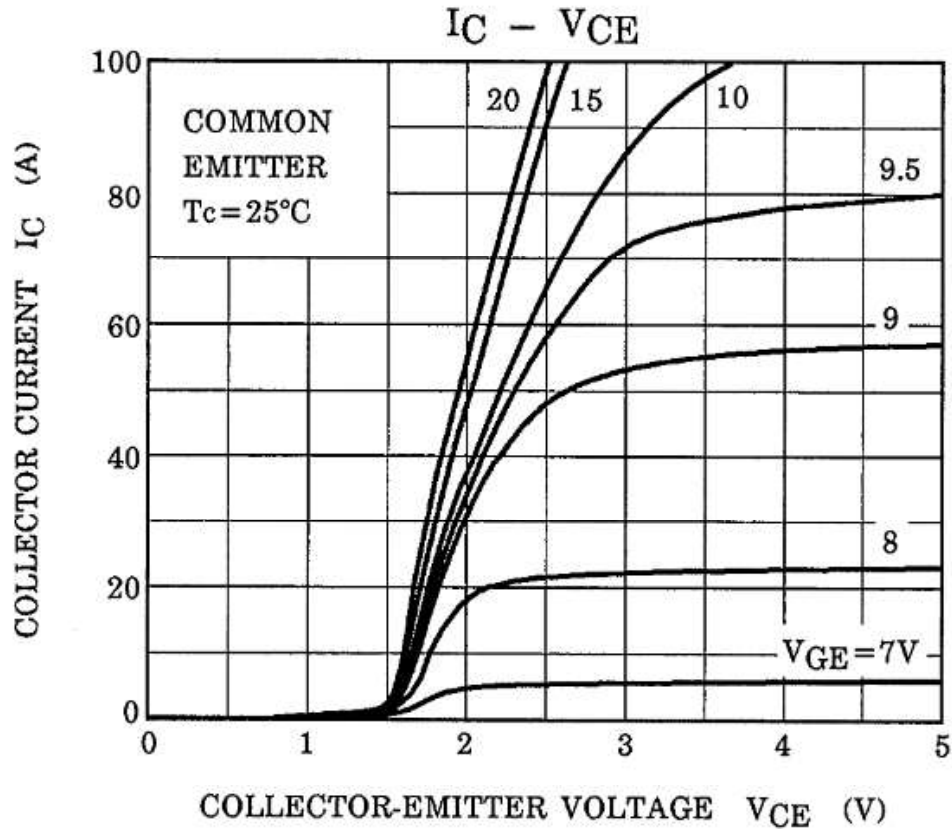


Figura 4-2.: Relación de entrada y salida en el Mosfet [4]

La carga electrónica (etapa de potencia figura 4-5.a), debido a las altas corrientes que pueda manejar, necesita un sistema de disipación de calor. Los datos son obtenidos a partir de un sistema de adquisición de datos (4-5.b) que consta de un sistema embebido basado en Arduino Nano, con sistema de almacenamiento en microSD y por comunicación serial en el PC empleando Matlab®), además de un sistema de divisor de voltaje aislado por amplificadores operacionales, que permiten medir voltajes superiores a 5 voltios y menores de 22 voltios.

La temperatura del encapsulado, se incrementa en el IGBT a medida que aumenta la corriente demandada por la carga. Es así como para una corriente de 0.93 amperios sin disipador, la temperatura del encapsulado pasa de 33°C a 90°C en 100 segundos (ver figura 4-6) y para una corriente de 2 amperios pasa de 33°C a 90°C en 30 segundos. Por lo cual se requiere una desconexión rápida ya que la temperatura de la juntura para el IGBT empleado tiene una temperatura máxima de 150°C y esta se alcanza más rápido que la que se mide en el encapsulado, lo que implica que se debe hacer uso de un disipador que permita mantener una temperatura cercana a la temperatura ambiente para que el valor del voltaje VCE reduzca su variación al emplear una corriente I_{CE} variable, además, una temperatura con mucha

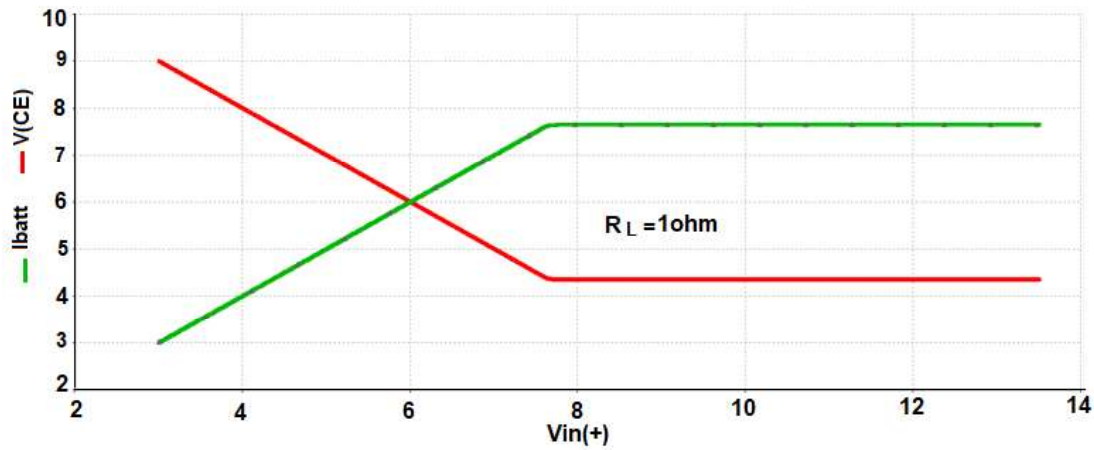


Figura 4-3.: Salida carga electrónica para varios voltajes de entrada

variación en el IGBT puede generar error den la medida de la corriente de descarga de la batería. Empleando un disipador de aluminio se aumenta el tiempo de que toma en calentarse el IGBT y el límite térmico máximo alcanzado, se reduce. Es así que para un disipador de aletas empleado en disipación de calor en procesadores, se logra pasar de 33°C a 48°C en 2 minutos y sometiendo la carga electrónica a una corriente de 1A, pasa de 33°C a 74°C en 2 minutos para una corriente en la carga electrónica de 2 Amperios pasa de 33°C a 97°C en 2 minutos.

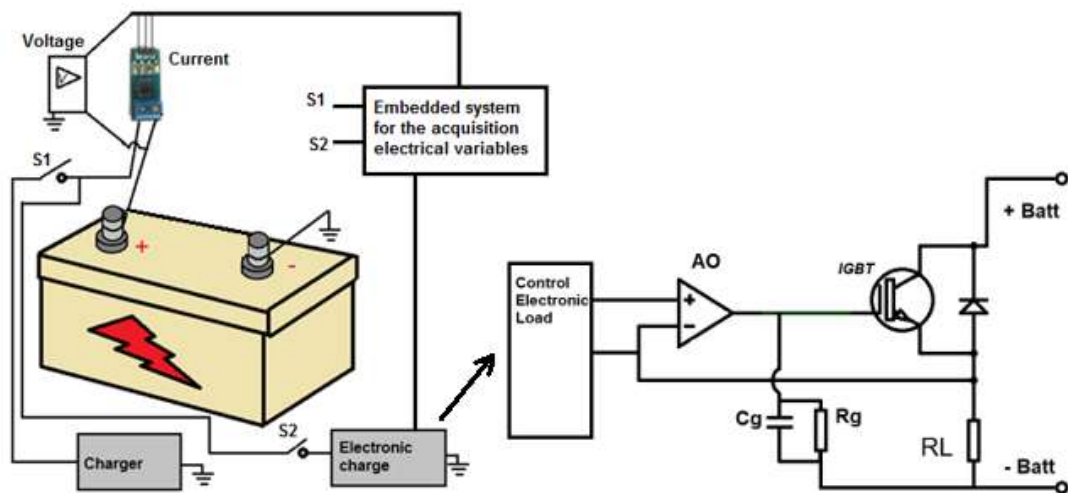


Figura 4-4.: Esquema eléctrico y electrónico para la medición del SOH a partir del conteo de amperios

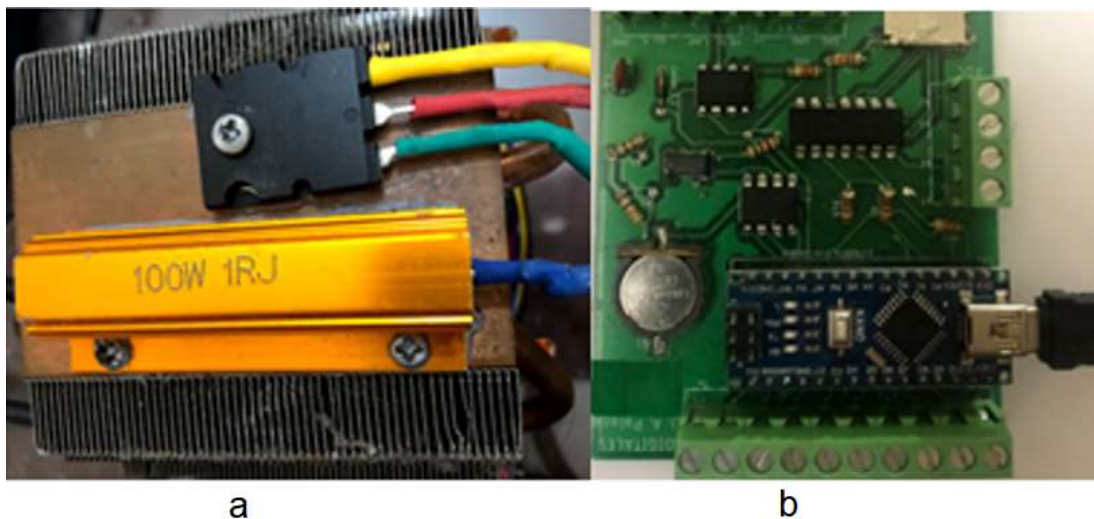


Figura 4-5.: Etapa de potencia correspondiente al dissipador, IGBT y resistor de 1 ohmio (a) y sistema de adquisición del voltaje y almacenamiento del amperaje instantáneo de la batería (b)

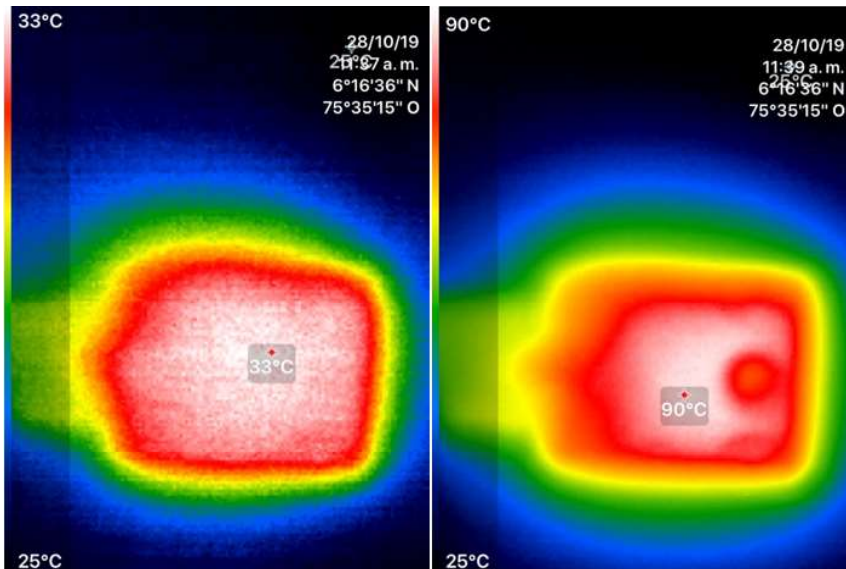


Figura 4-6.: Cambio de temperatura en el IGBT sometido 2.11 amperios sin refrigeración

El valor de la carga electrónica aún con estas condiciones controladas por el disipador, alcanza temperaturas elevadas y la corriente de la carga electrónica no se mantiene cercanamente constante. Es así como para la corriente de 3.16 Amperios a temperatura del encapsulado de 33°C pasa a 3.02 Amperios cuando la temperatura alcanza los 97°C. debido a lo anterior, se agrega un sistema de ventilación adicional al disipador previo, lo que permite mejorar el desempeño de la corriente entregada por el IGBT en la carga electrónica en la descarga de la batería y estabilizar más la temperatura.

Si bien el IGBT soporta niveles máximos nominales de 60 Amperios y picos de 120 Amperios en 1ms, se debe contar con un análisis térmico detallado según la aplicación, agregando el sistema de ventilación forzada, se logra mantener más constante la temperatura logrando que en la temperatura del IGBT en el encapsulado pase de 33°C a 44°C en 10 minutos (ver figura 4-7) manteniéndose constante en este último valor durante el resto de la medida con la velocidad máxima del ventilador.

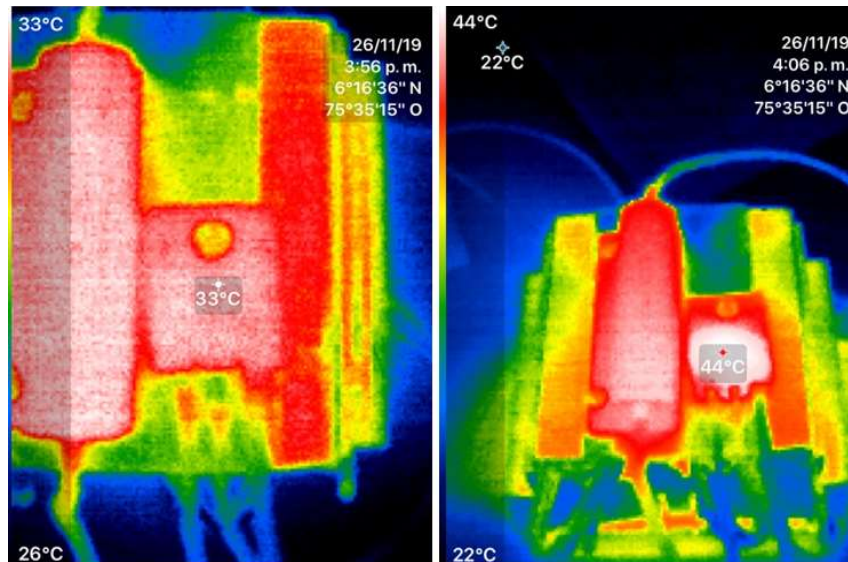


Figura 4-7.: Cambio de temperatura en el IGBT sometido 6.1 amperios con disipador y ventilación

La corriente absorbida finalmente por la carga electrónica se mantiene casi constante en 6.1Ah ((figura 4-8)) y cae un poco al final de la carga cuando el voltaje medido es aproximadamente 10.5 voltios momento en el cual se desconecta la carga y se determina la capacidad final entregada por la batería, este proceso es el que se repite para lograr un desgaste controlado de la batería.

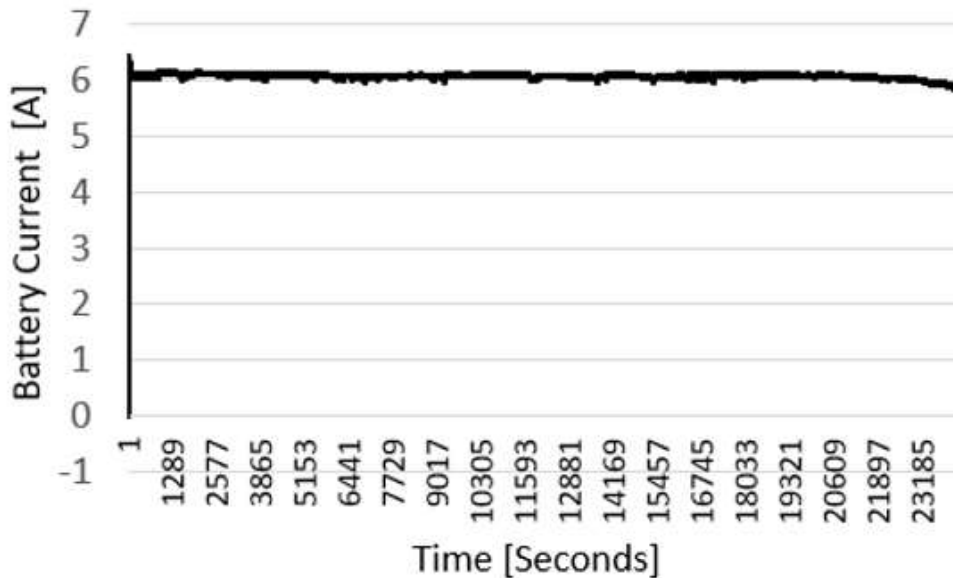


Figura 4-8.: Curva de corriente de descarga de la batería tomada mediante el sensor de efecto Hall

El trabajo que se desarrolló, tuvo al final en cuenta el análisis para 6 baterías, cuya capacidad inicial máxima cuando estaba nueva era de 42 Ah (Amperios-hora), los datos adquiridos mediante un sistema embebido y la carga electrónica diseñada a partir de un IGBT como elemento de control de potencia. Se realizaron ciclos de descarga con una profundidad (DoD) del 100 % tomando como base del 100 % cuando la batería cae a un voltaje de 10.5 voltios, la corriente de descarga se realizó con tasas del 14.2% de la capacidad nominal máxima y descargas intercaladas del 5% de la capacidad nominal para ajustar el estándar C20 que se indica como la carga máxima dividido 20 y que permite registrar el valor de la carga en el ciclo previo de carga y descarga a una corriente mayor.

Las pruebas de descarga como se mencionó antes, se realizan a tasas de del C3 o 14.2% de la capacidad máxima de la batería. Para el caso de las baterías de 42Ah, se realizó la descarga a 6 amperios, cabe destacar que esta relación se mantiene sin importar el estado de salud (SOH) por las descargas realizadas en cada ciclo, el conteo de amperios se realiza mediante el aseguramiento de la corriente en la carga electrónica a través del sistema de adquisición de datos y empleando la ecuación 4-2 se obtiene el SOH, a partir de la relación entre Q_{max} que es el valor o la capacidad máxima de la batería de amperios almacenados en el *kesimo* estado de desgaste medido con respecto a Q_{max_new} que es el valor de la carga máxima de la batería nueva [50].

$$SOH = \frac{Q_{max}}{Q_{max_new}(k)} \quad (4-2)$$

El conteo de amperios, que permite conocer la capacidad actual en el ciclo K de carga o descarga, se define por las ecuaciones 4-3 y 4-4 [51].

Estado de carga durante la carga

$$SOC = SOC_0 + \frac{1}{Q_{max}(k)} \int_0^t |I| dt \quad (4-3)$$

Estado de carga durante la descarga

$$SOC = SOC_0 - \frac{1}{Q_{max}(k)} \int_0^t |I| dt \quad (4-4)$$

Donde SOC es el estado de carga de la batería, que se incrementa hasta alcanzar la capacidad máxima conforme se carga, según la ecuación 4-3 o se descarga según la ecuación 4-4, SOC_0 es el estado de carga inicial de la batería.

La señal obtenida por el sensor de corriente viene acompañada del ruido del proceso y del ruidos de la medición. Es por ello que para acercar el valor de la corriente al valor real medido, se implementa un filtro kalman (experimentado por Palacio y Garcia en 2022 [52]) que permite obtener una señal más suave a partir de la varianza de la señal que se obtiene y del modelo del sistema, como la señal de corriente es constante fijada para 6.1 amperios, se diseña un filtro con esta característica, el cual se puede representar mediante el algoritmo de la figura **4-9**.

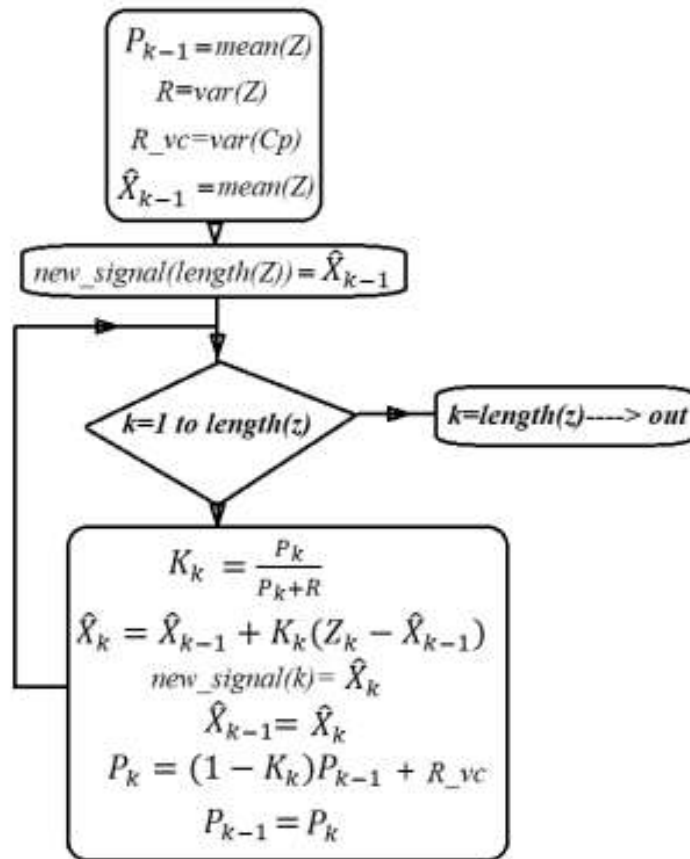


Figura 4-9.: Algoritmo del filtro kalman

Donde R es el valor de la varianza de los datos medidos, K_k es la ganancia Kalman en el K ésimo muestreo, P es la covarianza del proceso, R_{vc} es la varianza de una corriente de prueba constante que se ajusta de acuerdo, a si se desea tener una señal suave o predecir la señal con el ruido incluido, para nuestro caso se configuró la carga electrónica para entregar una corriente constante de 6 amperios aproximadamente, new_signal es el vector que almacena los datos iniciales a modelar.

4.3. Montaje experimental para la medición de la transmitancia UVC

Conocidos los valores del SOH de las baterías a partir del apartado anterior, se procedió a calcular la cantidad de luz que podría atravesar una muestra del electrolito a diferentes SOH. En la figura 4-10, se muestra el sistema interno de la cámara implementada para la medición de la transmitancia que permite atravesar el electrolito. Esta consta de un sensor SHT10 que es un sensor digital de interfaz two wire que permite medir valores de temperatura en el rango 10°C a 80°C con una precisión de $\pm 0.5^\circ\text{C}$, Una lámpara UVC con rango espectral estrecho maximizado en 254nm, una cubeta de cuarzo que contiene el electrolito a medir y un sensor de UVC de 254nm. La cámara se cierra durante las mediciones, las muestras del electrolito se toman de la batería mediante una pipeta graduada y la cantidad tomada fue de medio centímetro cúbico por muestra y de 4 centímetros cúbicos para las pruebas finales de desgaste de la batería, para lo cual se abrió un orificio en el fondo de una de las celdas para extraer el electrolito precipitado y para comprobar el nivel visual de turbidez del electrolito. También se tomaron muestras de 4 centímetros cúbicos en la superficie para comparar resultados con el fondo. La distancia entre la lámpara y el electrolito para la prueba UVC fue de 0.5 cm y entre el electrolito y el sensor es de 1 cm. La relación de la transmitancia se realiza tomando como referencia la recepción UVC del sensor cuando atraviesa el electrolito, en relación a la señal incidente de la cubeta sin el electrolito.

Si bien la corriente medida por el sensor es bastante ajustada al valor aproximado de 6.1 amperios constantes, esta presenta un ruido propio del ambiente y el propio sensor. es así que se busca predecir un mejor valor empleando un filtro como es el Kalman que presenta poco retraso en la medición debido a que solo hace uso de el valor medido y predicho en el estado K-1 y el valor medido y predicho para el estado K.

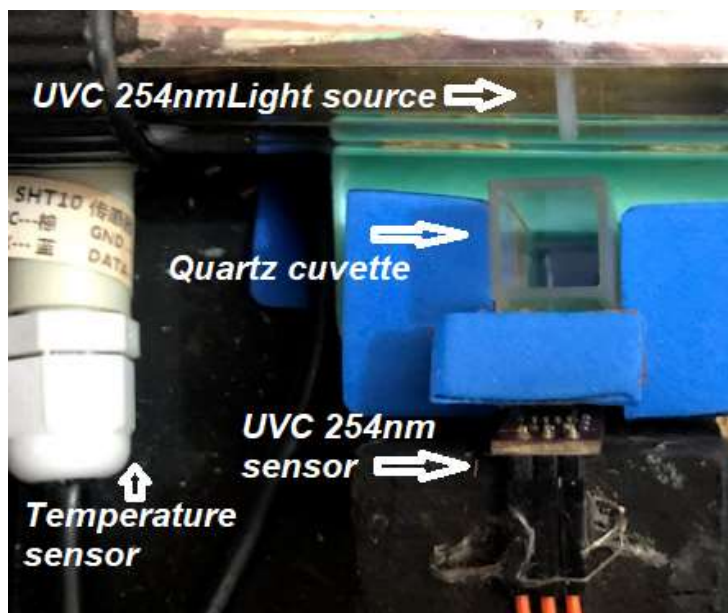


Figura 4-10.: Cámara para la medición de la transmitancia UVC 254nm

Los valores del % transmitancia y %SOH para para todas las muestras adquiridas para cada una de las cuatro celdas de la batería analizada (celda 2 a 5) se pueden apreciar en la figura 4-11a y el promedio de todas las medidas de cada celda para un SOH en particular, se aprecian en la figura 4-11b.

La variable independiente durante la adquisición de datos es el %SOH y la variable dependiente es el % de transmitancia. Como lo que se busca es determinar el %SOH a partir del % de transmitancia adquirido, se debe buscar un método de regresión o clasificación que mejor ajuste los datos o que entregue el menor error en el pronóstico del SOH dado un dato de transmitancia. Así que agrupando los puntos sin tener en cuenta que provienen de celdas diferentes, se marcan en el plano con la variable independiente en el eje x para el % de transmitancia como se muestra en la figura 4-12a para todos los valores y la figura 4-12b para los valores promediados de cada celda.

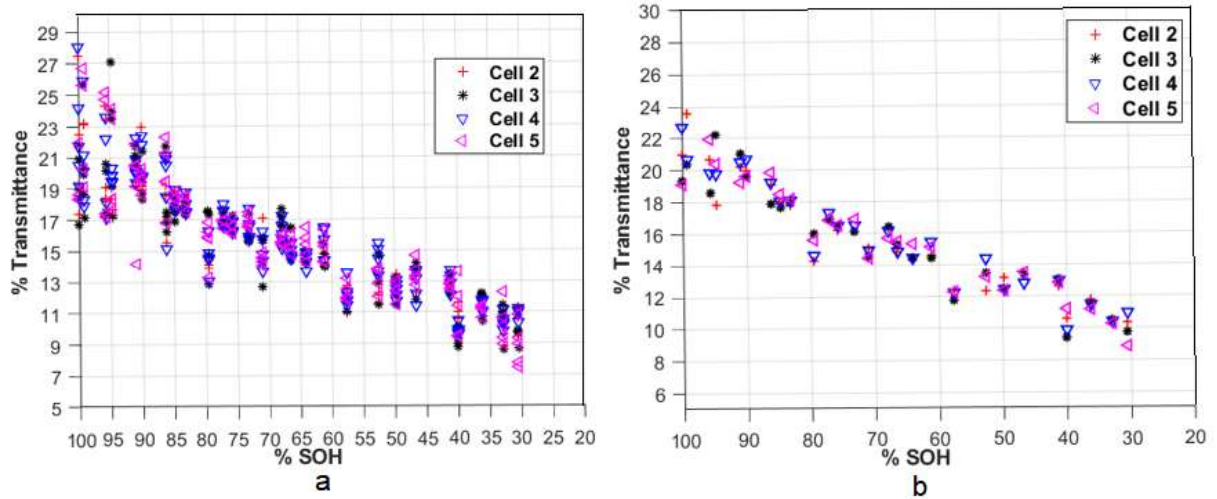


Figura 4-11.: Dispersión de los datos de SOH vs Transmitancia todas las medidas (a) y promedios de cada celda (b).

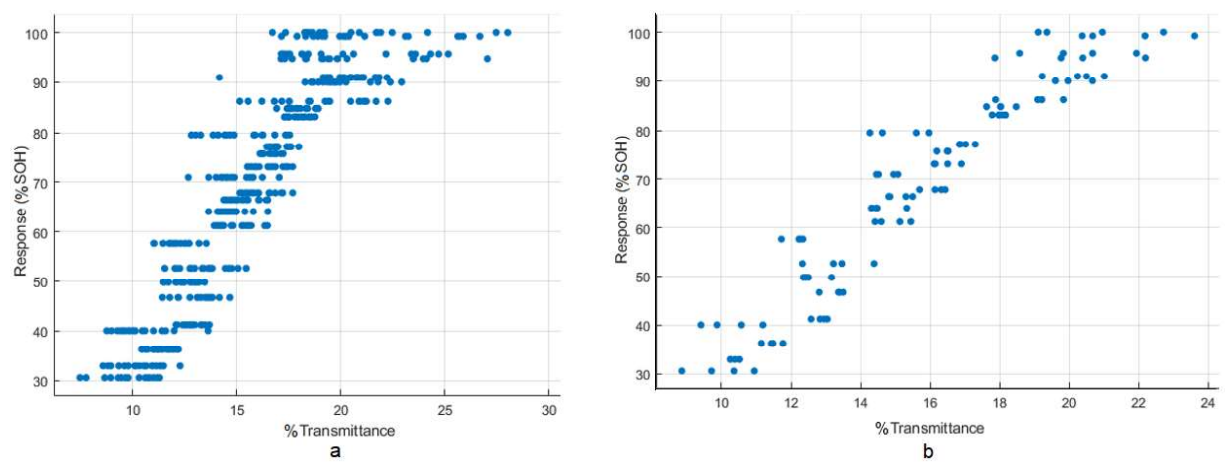


Figura 4-12.: Dispersión de los datos de SOH vs Transmitancia total (a) y promediada para cada celda (b), cambio de ejes.

4.4. Algoritmos de regresión y clasificación

4.4.1. Regresión lineal con priores Gaussianos

Los Procesos Gaussianos (GP) son una de las técnicas más utilizadas en Machine Learning para tareas de regresión y clasificación. Un GP es una colección de variables aleatorias, cualquier conjunto finito de las cuales tiene una distribución gaussiana conjunta la está completamente definida por una función media y una función de covarianza descrita en términos de un Kernel o núcleo Semi-definido Positivo (PSD) [53]. El supuesto en un GP es que, a medida que aumenta la similitud entre dos soluciones, también lo hace la similitud de la función de salida en estas soluciones. La función del núcleo codifica la forma particular en que se define la similitud entre dos soluciones, lo que la convierte en un elemento clave en cualquier aplicación de GPs. La elección del núcleo más apropiado para un problema dado no es sencilla. Además, los núcleos suelen tener algunos parámetros que necesitan ser ajustados, lo que endurece el problema de selección del núcleo [54]. En los procesos gaussianos, se parte de unos datos de entrenamiento de la variable de salida en este caso los valores de la variable dependiente que sigue una distribución normal o proceso gaussiana con media y varianza definida por (4-5), se obtiene una probabilidad a priori.

$$f(x) \sim GP(m(x), k(x, x')) \longrightarrow x \in \mathbb{R}^d, d \in \mathbb{N} \quad (4-5)$$

En la figura **4-13**, el área sombreada representa la media puntual más o menos dos veces la desviación estándar para cada valor de entrada, la curva punteada indica los valores $(X, f(X))$ realmente generados en observaciones previas sin ruido añadido [55]. Los datos nuevos permiten ajustar las curvas a ese punto, restringiendo aún más el área de variación como en la figura **4-14**.

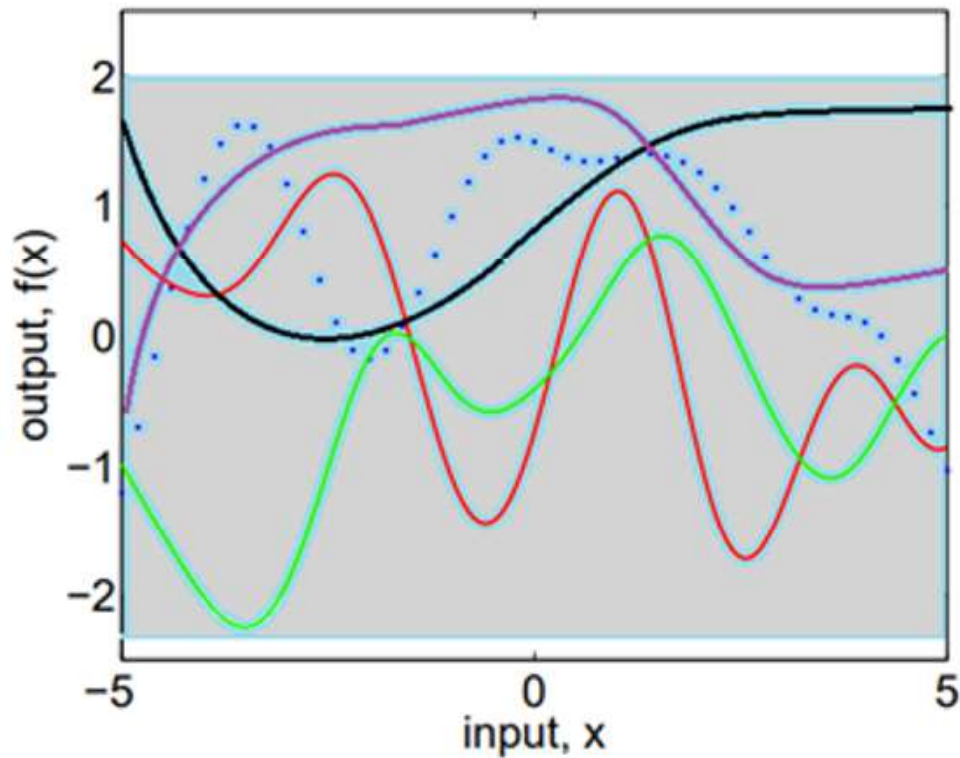


Figura 4-13.: Funciones aleatorias en el rango preliminar de la varianza, el area gris es constituida por el infinito numero de curvas probables para la regresión, antes de ajsutar la curva de regresión a partir de los valores de prueba.

En conjunto, el área sombreada sigue una distribución gaussiana cuyos valores o parámetros definen qué tan selectiva o qué tan ajustada esta la curva a los datos reales a partir de la información nueva (parejas ordenadas x , y ambos conocidos), cada que se ingresan nuevos datos, la curva se aproxima más a la real figura 4-14 y se pueden hacer mejores predicciones de y a partir del dato conocido de x .

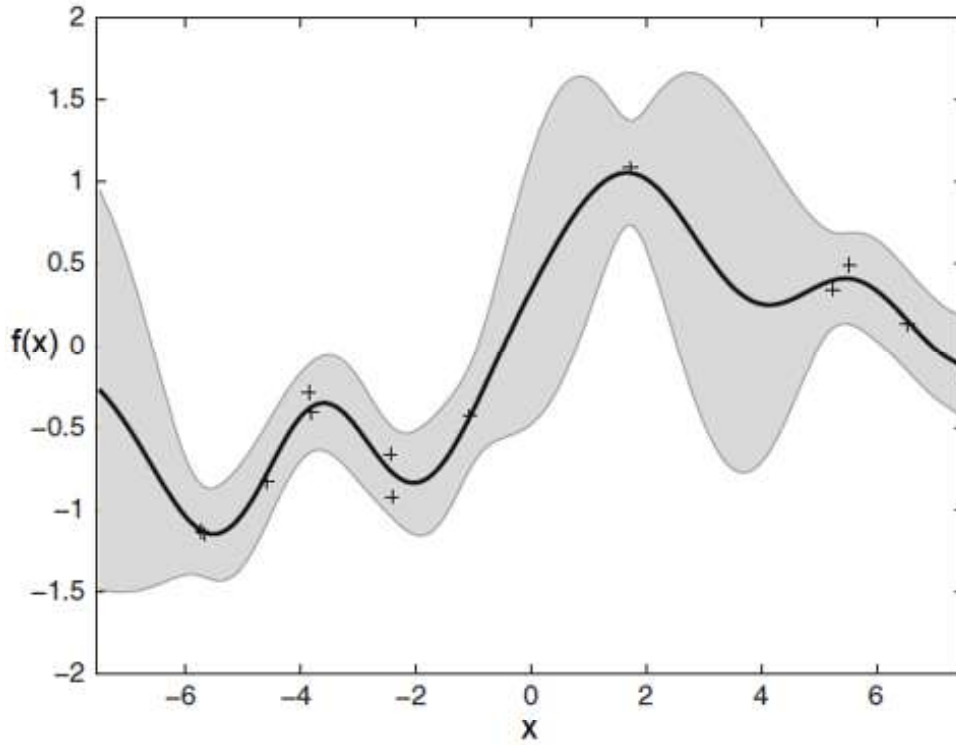


Figura 4-14.: Ajuste de la curva con nuevos datos de entrada, la línea gris se ajusta más, siguiendo la tendencia de los datos de prueba [5].

En una vista 3D, es como si al hacer un corte saliendo y entrando del plano anterior, se observarían otras distribuciones que también siguen una gaussiana ajustada al punto x_1 de prueba como se observa en la figura 4-15 . En este caso la gaussiana roja es una distribución a posteriori [5].

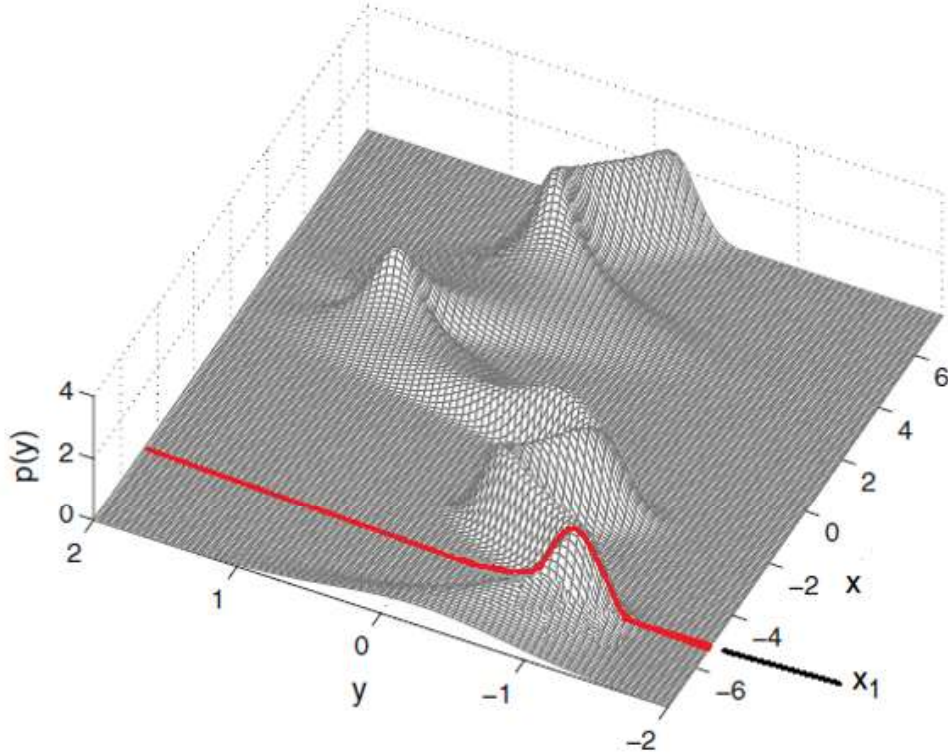


Figura 4-15.: Representación 3D de las distribuciones generadas por cada valor de entrada x [5]. En esta, el valor final de y se ajusta mediante el kernel a partir de los valores de prueba y entrenamiento.

La distribución conjunta entre los datos de entrenamiento $f = (f_1, f_2, f_3, \dots, f_n)$ y los datos de prueba $f_* = (f_{n+1}, f_{n+2}, f_{n+3}, \dots, f_{n+n}) \rightarrow f_i \in \mathbb{R}$ Siguen una distribución gaussiana multivariada dada por 4-6:

$$\begin{bmatrix} f^T \\ f_*^T \end{bmatrix} = \left(\begin{bmatrix} M(x) \\ M(x_*) \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} k(x, x) & k(x, x_*) \\ k(x_*, x) & k(x_*, x_*) \end{bmatrix} \right) \quad (4-6)$$

Donde $x = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) (x_i \in \mathbb{R}^n)$ corresponde a los datos de entrada de entrenamiento y $x_* = (x_{n+1}, x_{n+2}, x_{n+3}, \dots, x_{n+n})$ corresponde a las entradas de prueba.

$k(x, x_*)$ corresponde a la matriz de covarianza $n \times n$ evaluada para todos los (x, x_*) . Normalmente, las funciones de covarianza que usamos tendrán algunos parámetros libres. Por ejemplo, la función de covarianza exponencial al cuadrado en una dimensión tiene la siguiente forma 4-7[55]:

$$k_y(x, x_*) = \sigma_f^2 e^{-\frac{(x-x_*)^2}{l^2}} + \sigma_f^2 \delta_* \quad (4-7)$$

En esta se agrega un ruido gaussiano con media cero y con desviación típica σ_n y los otros hiper-parametros que se ajustan para optimizar el modelo son σ_f y l^2 . Donde δ_* es la función

delta de Kronecker y σ_f^2, l^2 hiper-parámetros, también reciben el nombre de varianza de la señal, escala de longitud y varianza del ruido, respectivamente. La escala de longitud l^2 explica la suavidad de la señal y por tanto las muestras serán más suaves si hacemos más grande el hiperparámetro, la varianza explica la amplitud de la señal [56]. Entre más puntos de entrada, se puede ir entrenando el proceso gaussiano ajustando cada hiper-parámetro **4-16**. se observa también una región de incertidumbre menor al agregar al modelo puntos posteriores a la distribución generada a priori.

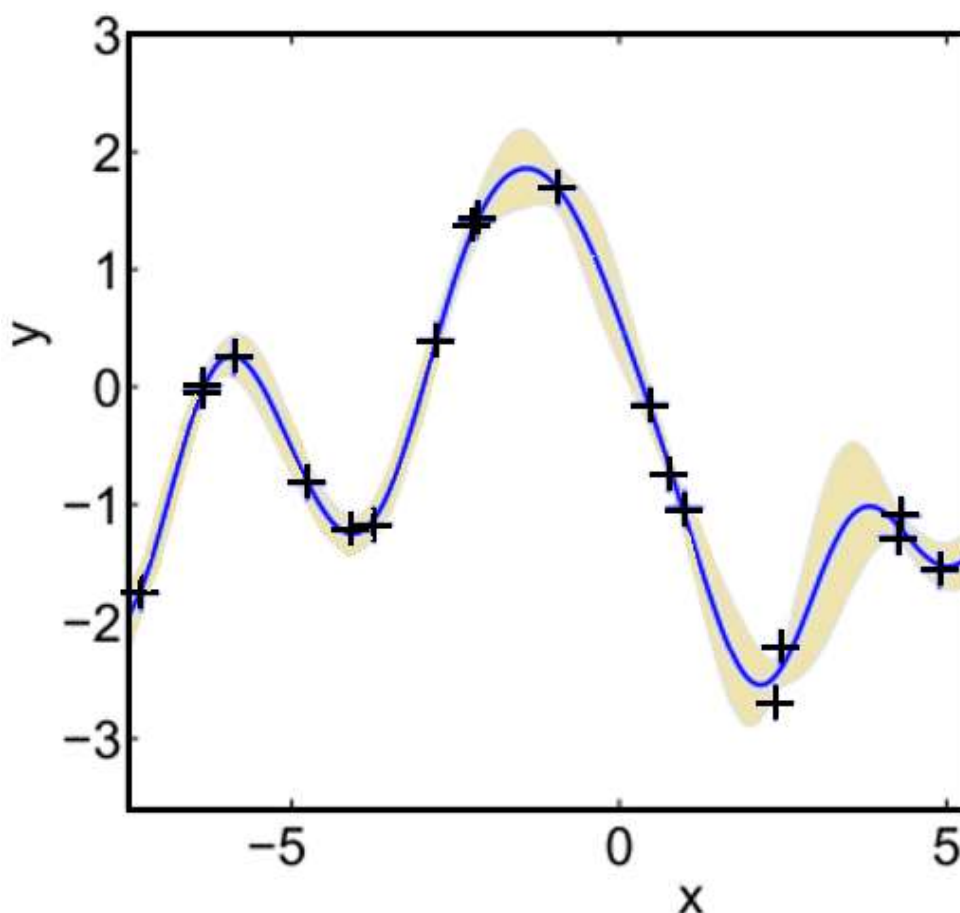


Figura 4-16.: Covarianza posterior, donde el valor predicho y se obtiene a partir del valor conocido de x y ajustado mediante el Kernel seleccionado.

La función de distribución gaussiana predictiva se determina a través de la distribución condicional en f dados los datos de entrada de prueba, en otras palabras, dado que se conoce una distribución a priori obtenida a partir de los datos de entrenamiento f y x los valores de prueba x_* , se puede predecir f_* , la cual sigue una distribución normal 4-8.

$$(f_*|x_*, x, f) \sim \mathcal{N}(\hat{m}(x_*), k(x_*, x_*)) \quad (4-8)$$

\hat{m} es el valor medio estimado a partir de agregar los datos de prueba y está definido por 4-9
 $k(x_*, x_*)$ es la matriz de covarianzas estimada al agregar los valores de prueba y está definido por 4-10

$$\hat{m}(x_*) = m(x_*) + k(x_*, x)k(x, x)^{-1}(f^T - m(x)) \quad (4-9)$$

$$\hat{k}(x_*, x_*) = k(x_*, x_*) - k(x_*, x)k(x, x)^{-1}k(x, x_*) \quad (4-10)$$

Teniendo en cuenta el parámetro agregado por el ruido, el algoritmo general que se sigue para encontrar el valor estimado de la media y la varianza así como la máxima verosimilitud marginal está definido por [55], según la siguiente figura 4-17.

```

1 → input: x(Input), y(Target), k(Fun_Cov), σ²(Nivel ruido), xₐ(Entrada de prueba)
2 → L ← cholesky(K + σₙ²I)
3 → α ← Lᵀ \ (L \ y)
4 → f̄ₐ ← kₐᵀ α
5 → v ← L \ kₐ
6 → V[f.] ← k(xₐ, xₐ) - vᵀ v
7 → log(y | X) ← -½ yᵀ α - ∑ᵢ Log(Lᵢᵢ) - n/2 Log(2π)
8 → return: f̄ₐ(media), V[f.] (Varianza), log p(y | X)(máxima verosimilitud)

```

Figura 4-17.: Algoritmo para determinar el valor estimado

La implementación aborda la inversión de la matriz $(K + \sigma_n^2 I)$ aplicada con el método de factorización de matrices de cholesky [57], es requerida para la solución de los pasos 3 y 4 en el algoritmo anterior. Los valores estimados se encuentran para el valor medio de la función estimada en el numeral 4 y su respectiva varianza en el numeral 6. Mediante la máxima verosimilitud se obtiene el valor con mayor probabilidad de ocurrir, para múltiples valores de prueba, el algoritmo anterior se repite desde el numeral 4. Dado un método de predicción, podemos evaluar la calidad de las predicciones de varias formas. Quizás el más simple es la pérdida por error al cuadrado, donde calculamos el residuo al cuadrado $(f(x_*) - \bar{f}(x_*))^2$ entre la predicción media y el objetivo en cada punto de prueba. Esto se puede resumir mediante el error medio cuadrado (MSE) y la raíz del error medio cuadrático (RMSE) se han utilizado como unas métricas estadísticas estándar para medir el rendimiento del modelo en estudios de investigación de meteorología, calidad del aire y clima. Otra métrica es el error absoluto

medio (MAE) ampliamente utilizada en las evaluaciones de modelos [58]. Si bien ambos se han utilizado para evaluar el rendimiento del modelo durante muchos años, no existe consenso sobre la métrica más adecuada para los errores del modelo. En este trabajo se adoptan las métricas MAE 4-11, RMSE 4-12[59], así como el valor R-cuadrado r^2 4-13 [60] el cual devuelve valores relativos a diferencia de los anteriores que devuelven valores absolutos, esta medida proporciona un valor entre 0 y 1, donde 1 significa una predicción perfecta. Las métricas se aplicarán en el siguiente apartado y dan precisión del modelo si son pequeñas para el MAE y el RMSE y cercana a 1 para R2.

$$MAE = \frac{\sum_1^n |\hat{y}_i - y_i|}{N} \quad (4-11)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_1^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{N}} \quad (4-12)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_0^{n-1} (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_0^{n-1} (y_i - \bar{y})^2} \quad (4-13)$$

Donde y_i es el valor real medido, \hat{y}_i es el valor predicho por la función a la que se quiere aproximar el modelo, \bar{y} es el promedio de los datos experimentales.

4.4.2. Métodos de clasificación

Clasificador Bayesiano

Uno de los métodos de reconocimiento de patrones es el de clasificación estadística en el que se estima la probabilidad a posteriori 4-14 de la pertenencia de una muestra a una determinada clase mediante la evaluación de esta muestra la probabilidad a priori realizada en el proceso de segmentación de clases y evaluada según el teorema de Bayes [61][62] el cual determina que:

$$P(\omega_i|x) = \frac{P(x|\omega_i)P(\omega_i)}{p(x)} \quad (4-14)$$

Donde $p(x)$ es la densidad espectral (PDF) de x (vector de características), $P(x|\omega_i)$ es la probabilidad a priori para los datos empleados en el entrenamiento y $P(\omega_i)$ es la probabilidad de cada clase. Por ejemplo, si se tienen 2 clases 4-15 se obtiene la probabilidad total que depende del aporte de cada clase.

$$p(x) = \sum_{i=1}^2 P(x|\omega_i)P(\omega_i) \quad (4-15)$$

El clasificador Bayesiano puede fijarse para las dos clases si se cumple alguno de los dos posibles casos

Si $P(\omega_1|x) > P(\omega_2|x)$, x es clasificado por ω_1

Si $P(\omega_2|x) > P(\omega_1|x)$, x es clasificado por ω_2

El método empleado para el reconocimiento de patrones tiene un mejor desempeño si se eligen las características adecuadas, por eso es importante representar en un plano de características los datos que se quieren analizar. Por ejemplo, Theodoridis 2010 [63] implementa una distribución gaussiana univariada y simétrica alrededor de cero según la ecuación 4-16.

$$p(x|\omega_i) = \frac{1}{2\mu\sigma_0^2} e^{-\frac{|x-x_i|}{2\sigma^2}} \quad (4-16)$$

$p(x|x_i)$ es la densidad de probabilidad

Mediante una distribución gaussiana para dos ejes característicos, se debe hallar la media, la varianza y la covarianza para determinar la línea o tendencia de los datos. La generalización de distribuciones gaussianas se puede reescribir de la siguiente manera [63]:

$$p(x|\omega_i) = \frac{1}{(2\pi)^2 |\Sigma|^{1/2}} e^{\frac{1}{2}(x-\mu)^T \Sigma^{-1} (x-\mu)} \quad (4-17)$$

Donde $\mu = E[x]$ es el valor medio esperado. $\Sigma = E[(x-\mu)(x-\mu)^T]$ es la matriz de covarianza

$$\Sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1^2 & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_2^2 \end{bmatrix} \quad (4-18)$$

Los datos tienen las siguientes orientaciones de acuerdo a los valores de la matriz de covarianza ver figura **4-18**: Caso 1

Si $\sigma_{12} = 0$ y $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ datos agrupados formando una circunferencia centrada en μ Caso 2

Si $\sigma_{12} = 0$ y $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$ los datos forman una elipse con eje mayor x_1 Caso 3

Si $\sigma_{12} = 0$ y $\sigma_1^2 < \sigma_2^2$ los datos forman una elipse con eje mayor x_2 Caso 4

Si $\sigma_{12} \neq 0$ y $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$ los datos forman una elipse con eje mayor formando un ángulo entre x_1 y x_2

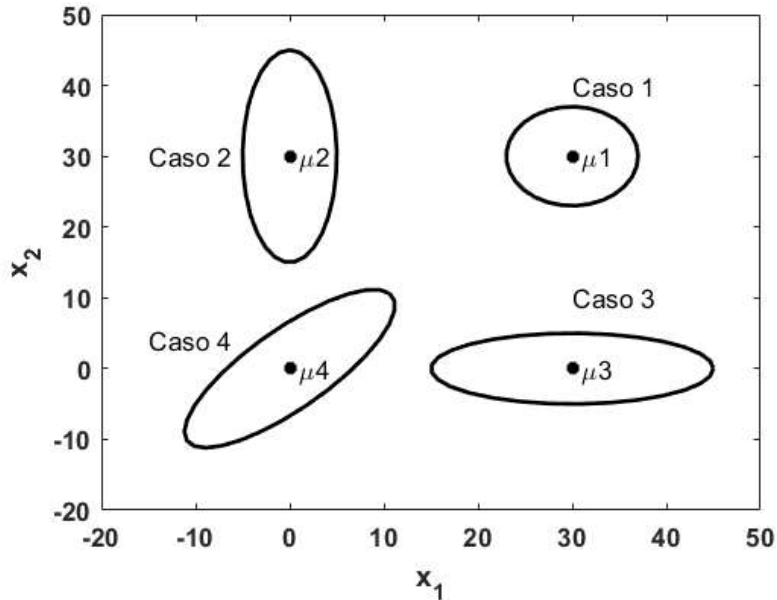


Figura 4-18.: Orientación de las clases dependiendo de la media y la matriz de covarianzas

Clasificador mediante redes neuronales

La figura 4-19 presenta en forma compacta la red neuronal empleada, la cual tiene como entrada el valor de la transmitancia tomada de las celdas 2 a 5 en la batería a entrenar o a probar el algoritmo, son en total cuatro neuronas en la etiqueta Entrada. La salida es el valor clasificado del %SOH

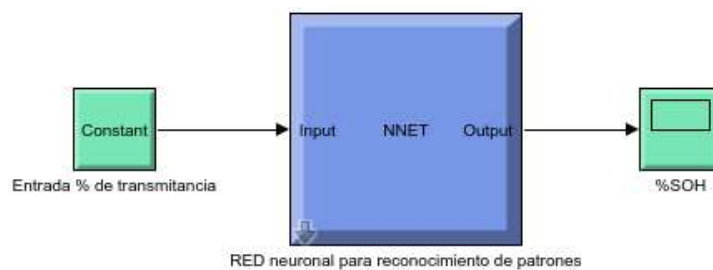


Figura 4-19.: Bloque general de la red neuronal creada

Muchos algoritmos empleados en procesos de machine learning, presentan mejor desempeño cuando todas las características y el valor numérico objetivo, se encuentran en un mismo rango ya sea mapeadas o ajustadas a un mismo rango [60] (ver figura 4-20 bloque mapeo) el cual puede estar acotada por valores entre 0 y 1, -1 y 1. Mediante la ecuación 4-19;

$$x_{in} = \frac{x_i - \min(X)}{\max(X) - \min(X)} \quad (4-19)$$

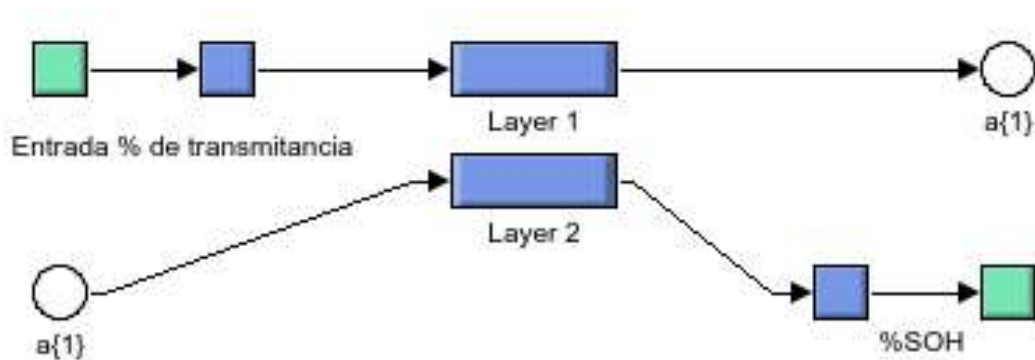


Figura 4-20.: Capas de entrada salida y oculta

Las variables normalizadas, ingresan a los respectivos perceptrones de entrada, los cuales tienen como parámetros ajustables, los pesos W y el offset b (figura 4-21), los cuales se van ajustando mediante el método de gradiente descendente el cual se ajusta de acuerdo al error entre los valores esperados y los valores obtenidos. La función de activación en esta capa está dividida por una función sigmoide que tiene cambio selectivo suave (figura 4-22).

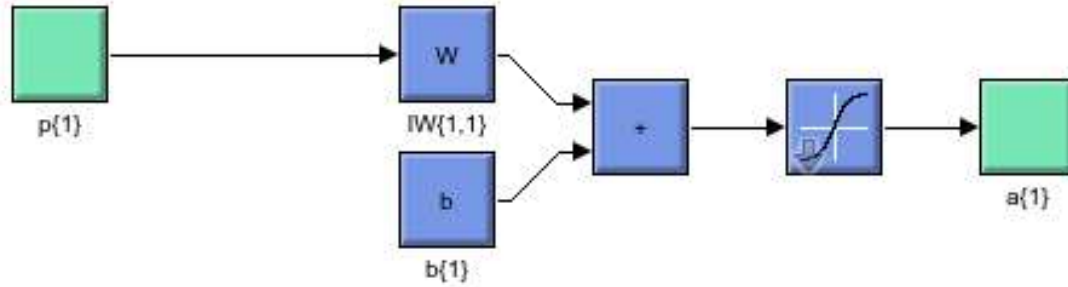


Figura 4-21.: Perceptr3n replicable para cada entrada

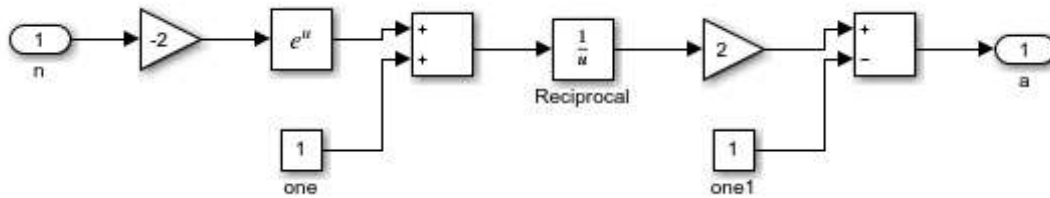


Figura 4-22.: Esquema de la funci3n de activaci3n Sigmoide

Se tiene implementada una capa oculta de 10 neuronas **4-23**, esta capa permite ajustar mejor la decisión de la capa de entrada. El numero de neuronas se tomo superior al numero máximo de clases estudiadas, aunque no sigue un patrón fijo.

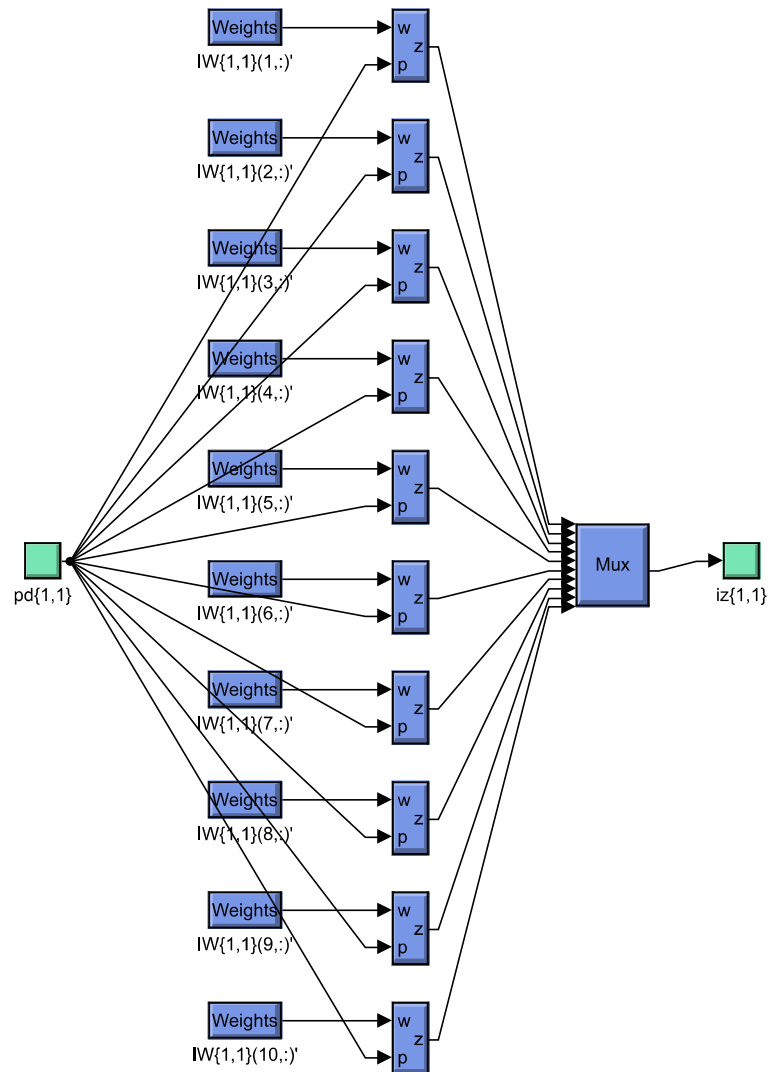


Figura 4-23.: Esquema capa oculta

La capa de salida esta limitada a un numero de neuronas igual al numero de clases a seleccionar en este caso 4 **4-24**

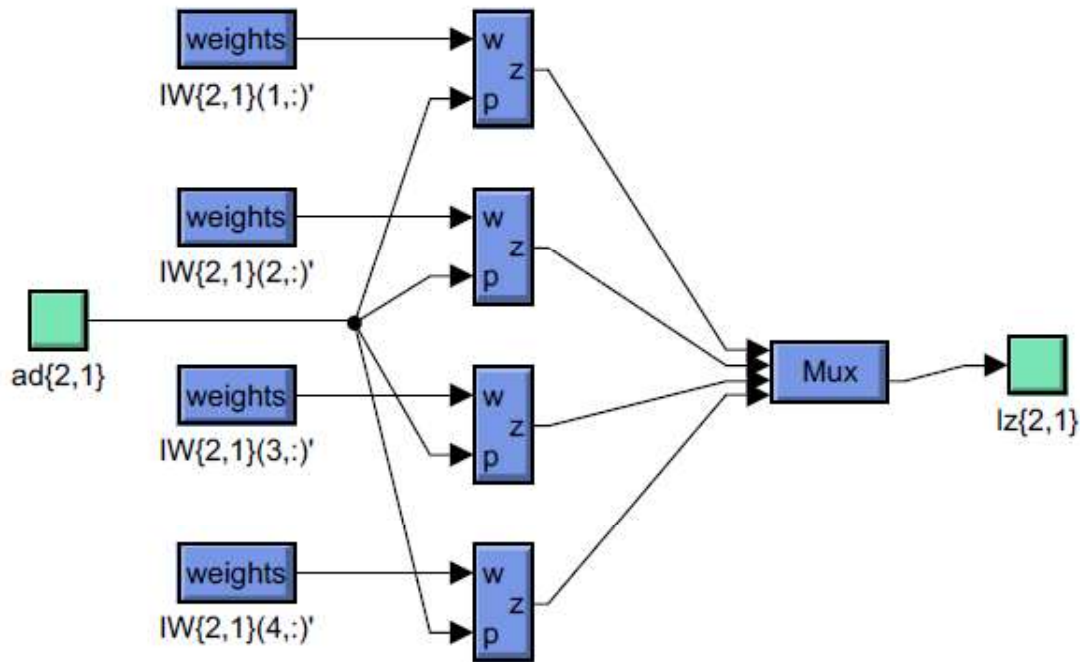


Figura 4-24.: Esquema capa de salida

La función de activación es de tipo softmax **4-25** que es similar a la regresión logística que permite ser aplicada a datos continuos.

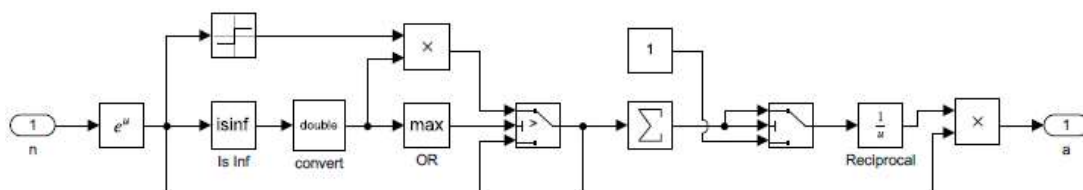


Figura 4-25.: Esquema de la función de activación Softmax

4.5. Análisis de los electrodos de la batería mediante difractómetro de rayos x (DRX)

Los rayos X corresponden a la parte del espectro electromagnético comprendida entre la radiación ultravioleta y los rayos gamma. Se trata de una radiación capaz de atravesar

cuerpos que no permiten o son opacos a la luz. Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, la estructura cristalina hace que los rayos se reflejen en cada uno de los planos de la red cristalina, produciéndose fenómenos de difusión o dispersión. Los rayos difundidos generan procesos de interferencia, en su mayor parte destructivas. Sin embargo, en algunas direcciones, estas interferencias son constructivas (esto es, iguales a un número entero de longitud de onda), teniendo entonces lugar el fenómeno de la difracción [64]. En este proyecto, se busca identificar los compuestos que más se destacan dependiendo del SOH de la batería, es así que se emplea un difractómetro DRX referencia Bruker D8 advance eco(ver figura 4-26). en el rango 2θ de 10 a 80 grados con el que cuenta la Institución Universitaria Pascual Bravo.



Figura 4-26.: Sistema DRX Bruker D8 advance eco

Análisis SEM de los electrodos de la batería Los electrodos de la batería sufren cambios en su estructura debido a la acumulación de sulfatos, para poder apreciar esta variación sufrida con la batería usada partiendo de una referencia de la batería nueva, se obtuvieron imágenes

de muestras de los electrodos de baterías nuevas y desgastadas. La microscopia de rayos x podría ser una opción de captura de las imágenes a escala micrométrica del electrodo, pero esta no se desarrolló suficiente debido a la baja potencia que se consigue en rayos x en laboratorio y los patrones de difracción se registran durante horas o minutos por ello la microscopia de rayos x no se desarrolló entre tanto no se tenga una fuente de radiación más intensa [65]

El método de captura de imágenes SEM (Scanning Electron Microscope) es uno de los más desarrollados actualmente junto al TEM (Transmission Electron Microscope), proporciona una resolución de imagen típicamente entre 1 y 10 nm, no tan buena como la TEM, pero muy superior a la del microscopio óptico. Además, las imágenes SEM tienen una profundidad de enfoque relativamente grande: las características de la muestra que no están exactamente en el plano de enfoque siguen apareciendo nítidas y distinguibles [65]. El equipo SEM empleado fue el JSM-6490 de la Universidad de Antioquia que permite un tamaño de la muestra máximo de 200 mm de diámetro y 80 mm de altura. El rango empleado para la captura de imágenes esta entre 1μ y 100μ que posibilita la diferenciación de los cristales de sulfato de plomo adheridos al electrodo de la batería.

5. Resultados

El proceso de descarga que permite manejar a través de la carga electrónica una corriente constante, presentaba algo de ruido debido al sensor, por lo que se decidió implementar el filtro Kalman descrito en el apartado anterior. La variación de la corriente que se midió mantiene en unos márgenes más ajustados (ver figura 5-1) lo que permite un conteo de amperios más preciso y con ello el cálculo más exacto del SOC que permite a su vez, determinar el grado de salud de la batería conforme se tenga una capacidad descarga total reducida.

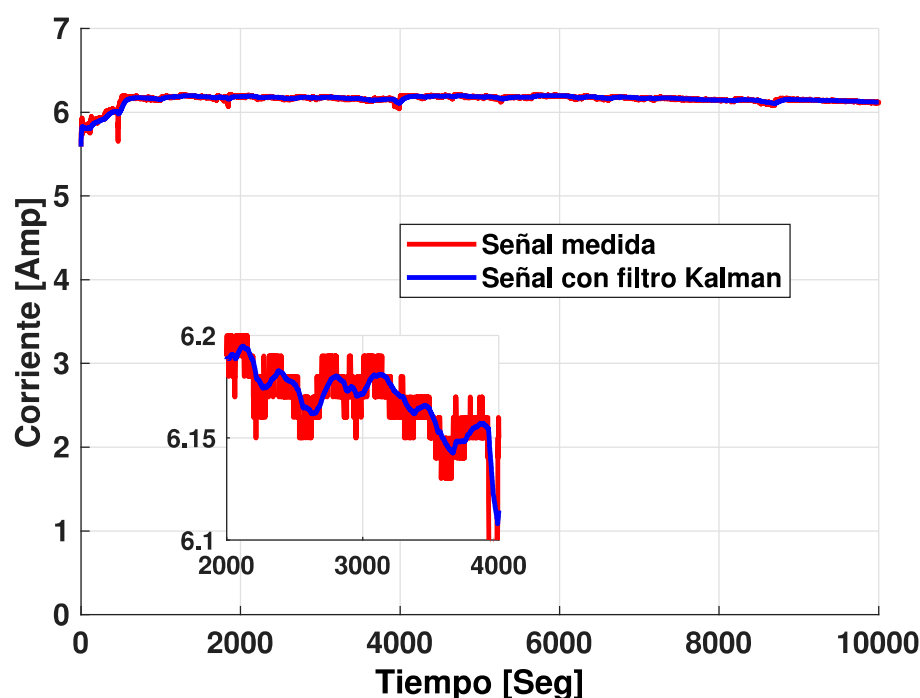


Figura 5-1.: Señal de corriente medida y señal filtrada mediante filtro Kalman

Si bien el electrolito presenta un cambio visual debido al desprendimiento de las partículas del electrodo, estas permanecen en el fondo de la batería debido a su densidad dejando el electrolito de la parte superficial de manera traslucida, en la figura 5-2 (a) se aprecia una muestra del electrolito superficial tomada de una batería nueva contrastando con la figura 5-2 (b) en la cual se toma la muestra superficial pero de una batería usada, se puede observar que en una aproximación visual no se aprecian diferencias entre ambos electrolitos

incluso el electrolito de la batería nueva figura 5-2 (c), también se torna traslucida como las anteriores, lo contrario sucede con electrolito tomado del fondo (figura 5-2(d)) de la batería usada el cual es bastante turbio recién se extrae y se va tornando más transparente conforme se precipitan las partículas solidas de mayor densidad (figura 5-2 (e)). Es por ello que se trabajó con un método de análisis de la muestra no visual y manejar un rango espectral, en el cual si se pudiesen apreciar las diferencias del electrolito superficial. Mediante el uso de un sensor UVC reseñado en el apartado anterior, se logra experimentar con muestras sometidas a una longitud de onda de 254nm, haciendo pasar el haz de luz a través de cubetas de cuarzo como las de la figura 5-2. Con electrolito y analizando la cantidad de señal que logra pasar dependiendo del SOH de cada batería analizada.

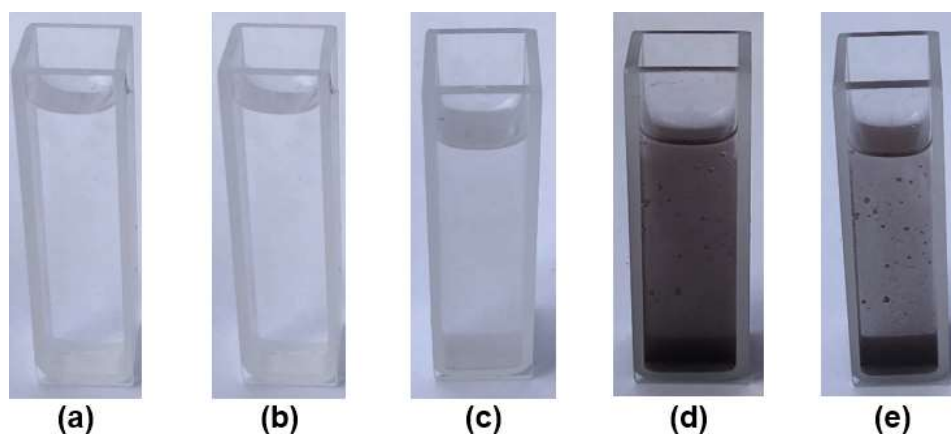


Figura 5-2.: Tono electrolito en el fondo y superficie de la batería (a) Batería nueva electrolito superficial (b) batería usada electrolito superficial (c) Batería nueva electrolito del fondo de la batería (d) Batería usada electrolito del fondo (e) mismo electrolito de la imagen d, luego de 5 minutos de reposo.

El intervalo de temperatura en el cual se tomaron las medidas UVC-254nm estuvo entre 25°C y 30°C, para determinar si dicha variación influye en las medidas UVC-254 para cada estado de carga, se realizó un análisis de ambos valores para todos los estados de carga trabajados (Ver figura 5-3), cada forma y color corresponde a diferentes valores SOH (27 en total). Y se obtuvo mediante análisis estadístico, que la correlación y el P-valor dan cuenta de la no relación entre las variables para el intervalo indagado. Si P es menor que el nivel de significancia (el valor predeterminado es $\alpha = 0,05$), la correlación correspondiente en R se considera significativa, en este caso la correlación fue cercana a cero (0.0803) y el valor p entregó un valor de 19% indicando la no relación o no significancia de la correlación entre las variables para lo cual existe entonces una no dependencia entre las variables analizadas (Temperatura y UVC-254). Y se realiza el análisis posterior sin tener en cuenta el parámetro de temperatura para el rango de 25°C a 30°C.

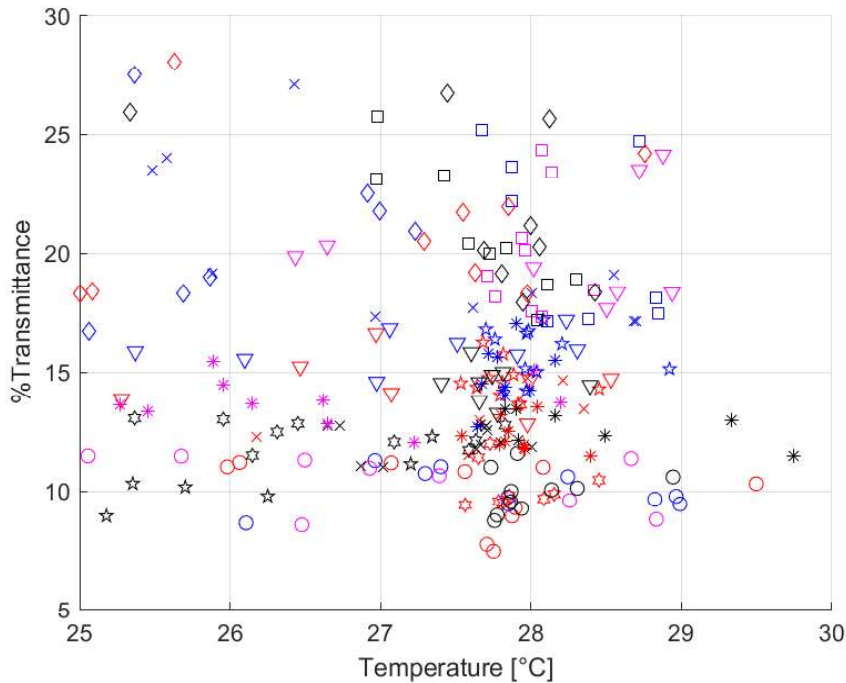


Figura 5-3.: Dispersión de todos los puntos de transmitancia experimentados con relación a la temperatura

5.1. Análisis SEM y DRX de los electrodos de la batería

5.1.1. Resultados graficos mediante SEM para muestras de los electrodos de baterías

En este proyecto, las imágenes no requieren un nivel de magnificación tan amplio lo que permite que el SEM sea el método escogido para analizar el desgaste de la batería de manera visual. Las figuras 5-4, 5-5 y 5-6 muestran las estructuras microscopias del plomo esponjoso que sirve como electrodo negativo para la batería con magnificación a $1\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$ y $100\mu\text{m}$ respectivamente. En la figura 5-4 a se puede apreciar con gránulos pequeños el plomo esponjoso y un grano de sulfato de plomo que se alcanzo a formar en la batería nueva, en la imagen 5-4 b, se presenta una alta sulfatación debida al uso de la batería cuando esta presenta un estado de salud cercana al 30% y que impide que el material activo en el electrodo negativo. En este caso el plomo esponjoso, reduzca la capacidad de carga y descarga. El sulfato de plomo abarca casi todo el electrodo permitiendo la circulación para la reacción de carga y descarga por una superficie mas pequeña.

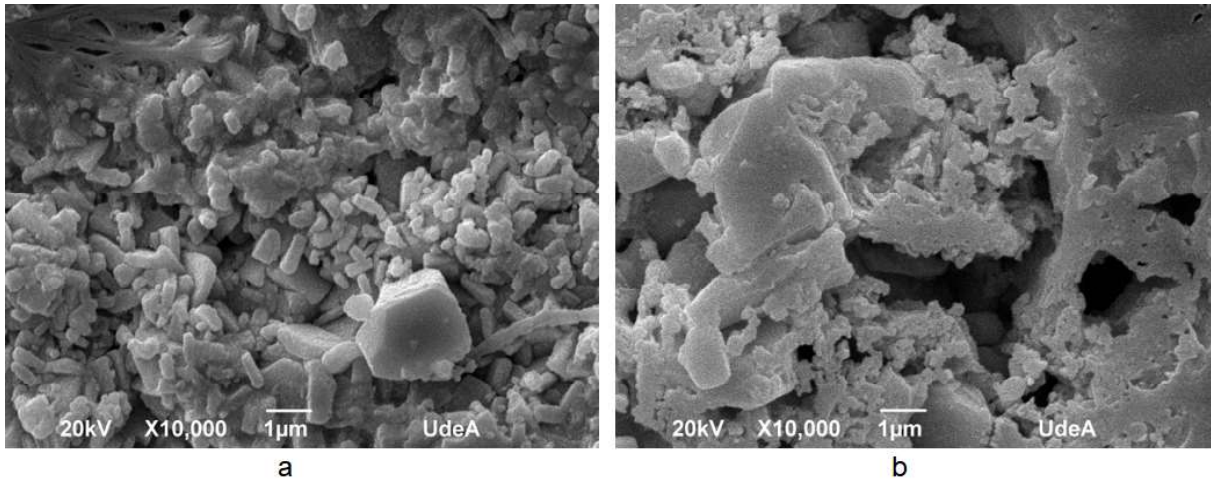


Figura 5-4.: Imagen SEM anodo de plomo poroso magnificación por $1\mu\text{m}$ a. batería nueva
b. batería usada con el 30 % de SOH.

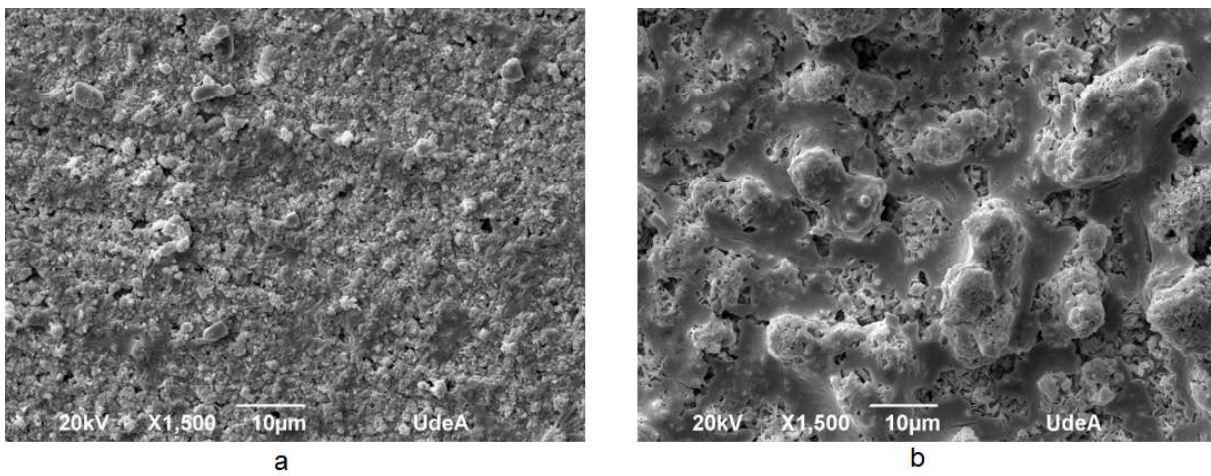


Figura 5-5.: Imagen SEM anodo de plomo poroso magnificación por $10\mu\text{m}$ a. batería nueva
b. batería usada con el 30 % de SOH.

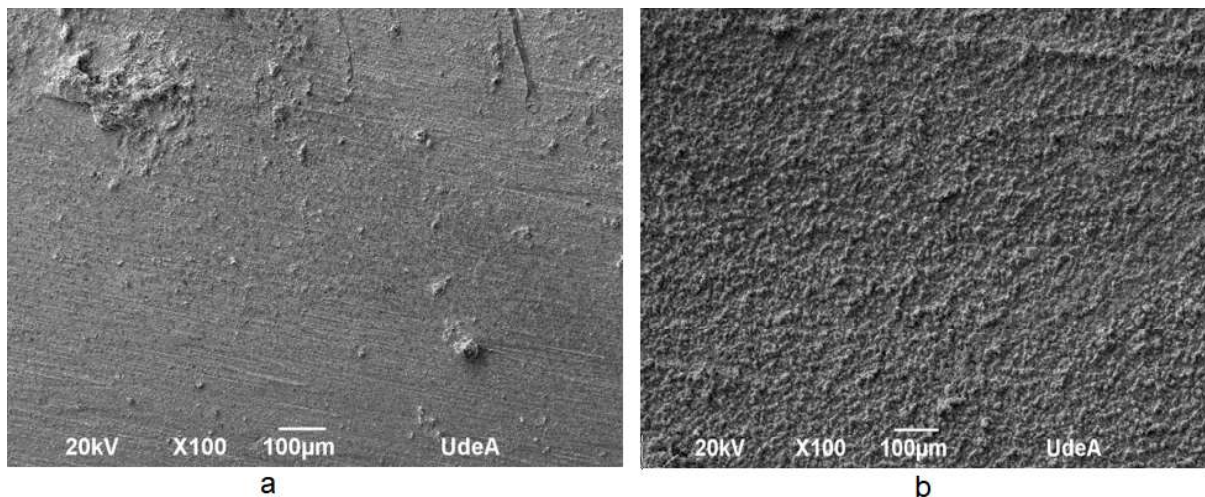


Figura 5-6.: Imagen SEM anodo de plomo poroso magnificación por $100\mu\text{m}$ a. batería nueva b. batería usada con el 30 % de SOH.

5.1.2. Resultados DRX para las muestras de los electrodos de dos de las baterías experimentadas

El patrón de difracción de rayos X de un electrodo de plomo poroso cuando la batería esta nueva figura 5-7, da cuenta de poca presencia de Sulfato de plomo (anglesita PbSO_4), esta porción de sulfato de plomo se alcanza durante el periodo transcurrido entre la fabricación y la primera medición realizada en DRX, esto debido a que la batería mantiene una auto-descarga que permite que una parte de sulfato de plomo quede plenamente adherido como espuria al plomo poroso, de ahí la importancia de mantener siempre en uso la batería, ya que una batería elimina parte de este sulfato cristalizado en cada ciclo de carga y descarga.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

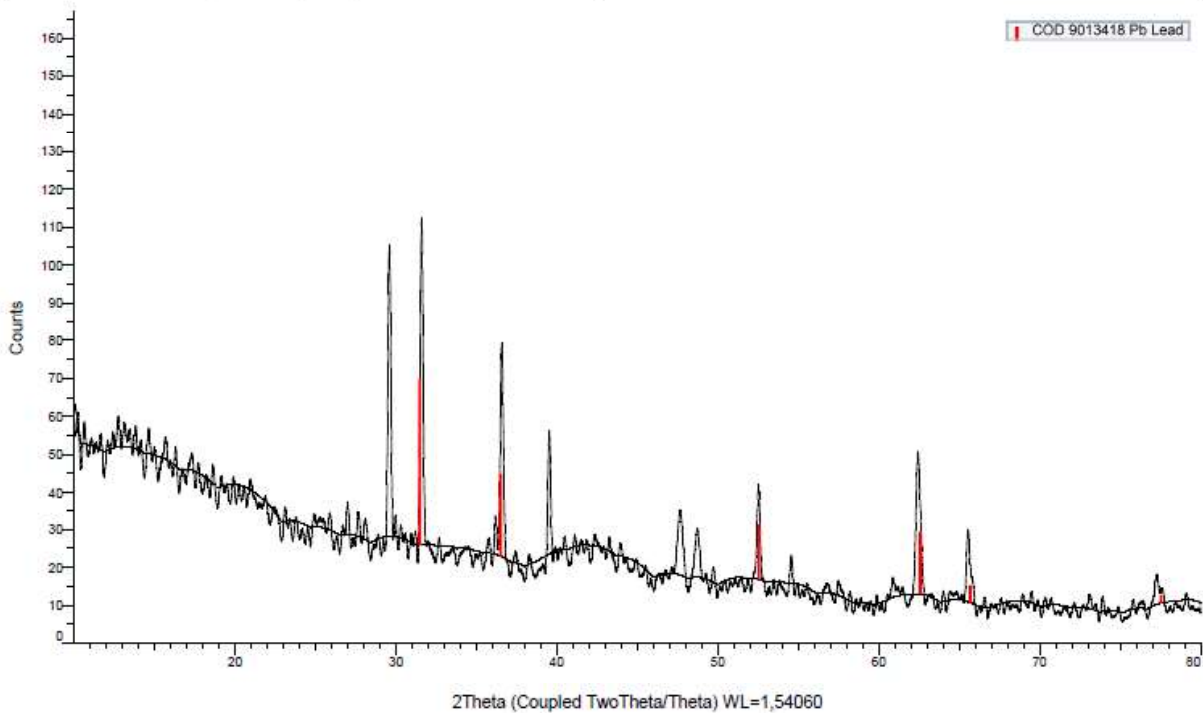


Figura 5-7.: Principal composición de la batería nueva electrodo de plomo poroso

Al usar la batería se forman también sulfato de plomo cristalizado cuando se tienen ciclos de descarga del 100 % y según el número de ciclos de carga y descarga definidos por cada fabricante. El patrón de difracción de rayos X de un electrodo de plomo poroso cuando tiene el 30 % de la capacidad inicial se muestra en la figura 5-8, da cuenta de la alta presencia de Sulfato de plomo (anglesita PbSO_4), lo que es cierto en baterías en las que el sulfato cristalizado no permite que el electrodo activo para la descarga este expuesto al electrolito. Esto comprueba lo visualizado previamente en la imagen SEM donde el sulfato de plomo esta más extendido.

Donde no hay líneas rojas coincide con las posiciones del plomo poroso de la batería nueva obtenida en la figura 5-8 o sea para 2θ con valores de 31.5, 36.5 rodeados de una gran cantidad del sulfato de plomo cristalizado.

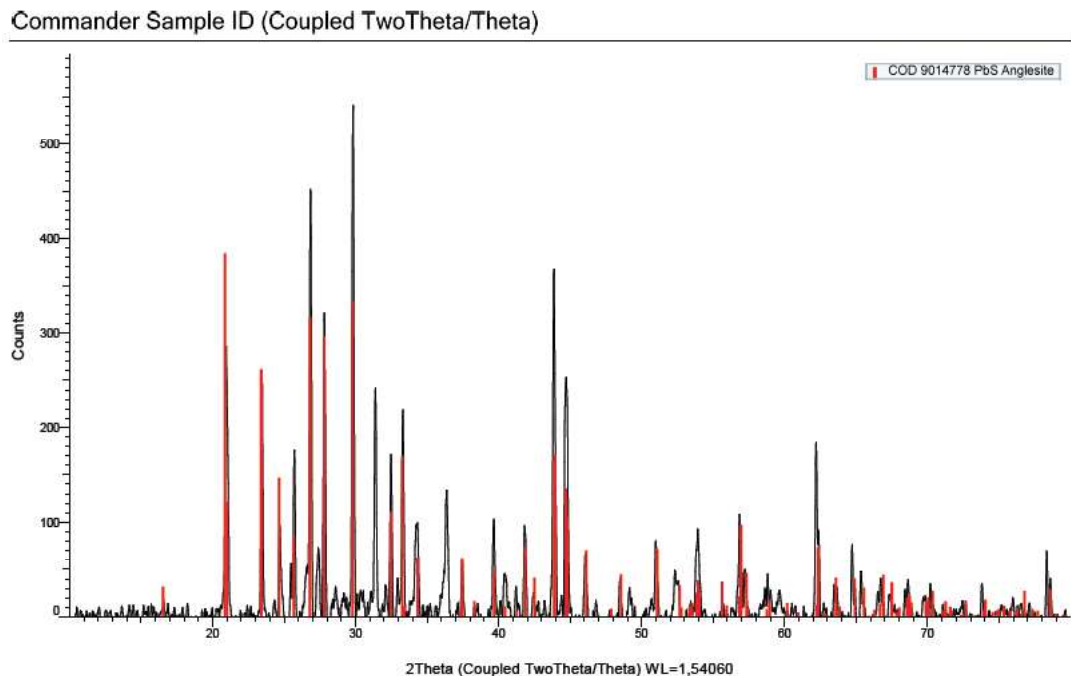


Figura 5-8.: Principal composición de la batería con desgaste del 70 %

5.2. Predicción por regresión

5.2.1. Regresión mediante kernel exponencial al cuadrado

El kernel exponencial al cuadrado (figura 5-9), logra captar el estrechamiento producido en las baterías con % de SOH alto, aplanando la tendencia. Se observa en la misma figura los datos que se emplearon para el entrenamiento del método de regresión (432 datos, equivalente al 80 % del total) Circulos azules en la figura 5-9, el restante porcentaje (108 datos color naranja de la figura 5-9) se empleo para probar el regresor. El regresor con kernel exponencial al cuadrado, se aprecia en la figura 5-9 como "predicted model" con triangulo verde, se puede apreciar que los datos de prueba siguen el modelo calculado y en la tabla 5-1), se indica como el modelo explica al rededor del 86.8 % de la devio de la variable respuesta a partir de los datos de prueba. Los valores residuales que son una medida de la distancia de los puntos de datos de la curva de regresión, para los cuales el RMSE es la medida de dispersión de dichos valores residuales y tiene un valor de 7.78. el cual es un valor signficante para niveles de SOH bajo.

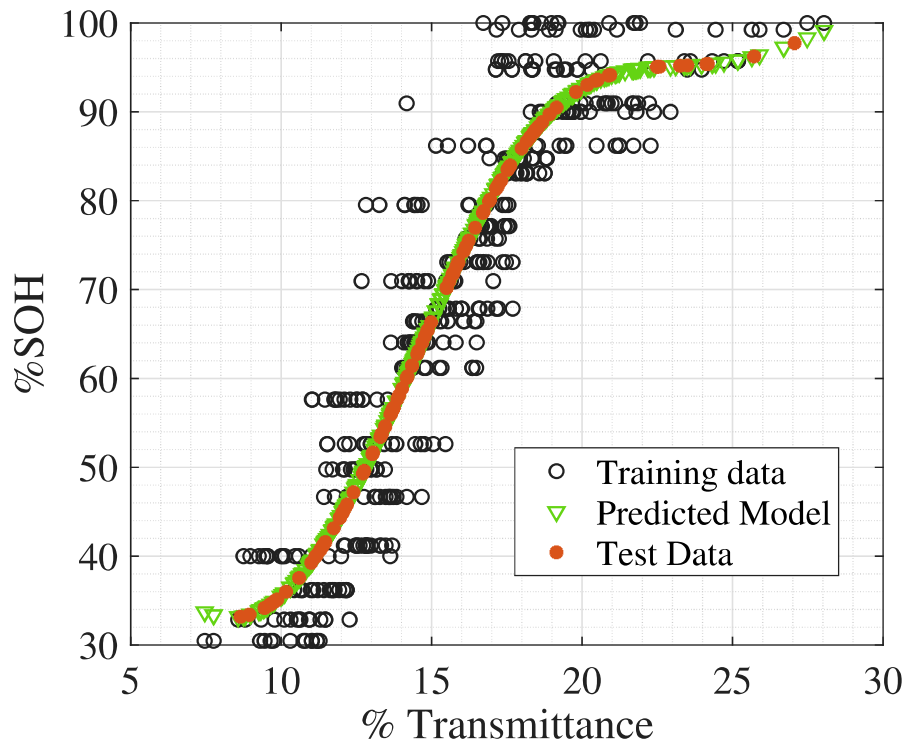


Figura 5-9.: Regresión gaussiana kernel exponencial al cuadrado.

Tabla 5-1.: Errores kernel exponencial al cuadrado

R-cuadrado	0.868
RMSE	7.78
MAE	6.1732

5.2.2. Regresión mediante kernel exponencial

El kernel exponencial (figura 5-10) dividido en 80 % de datos de entrenamiento y 20 % de prueba, tiende a seguir más la variación en cada intervalo, ajustando la curva según la tendencia. Lo que permite una reducción de los errores RMSE y MAE y mejorando o aproximando más el R-cuadrado a uno como se indica en la tabla 5-2.

Buscando mejorar la aproximación del modelo, de deberían tomar varias muestras de una celda y promediarlas y generar una aproximación exponencial o exponencial al cuadrado con los datos promediados como se muestra en la figura 5-11 y la figura 5-12, obteniendo mejores resultados en la reducción de los errores, así como el mejor ajuste de la curva. Según la tabla 5-3 y la tabla 5-4.

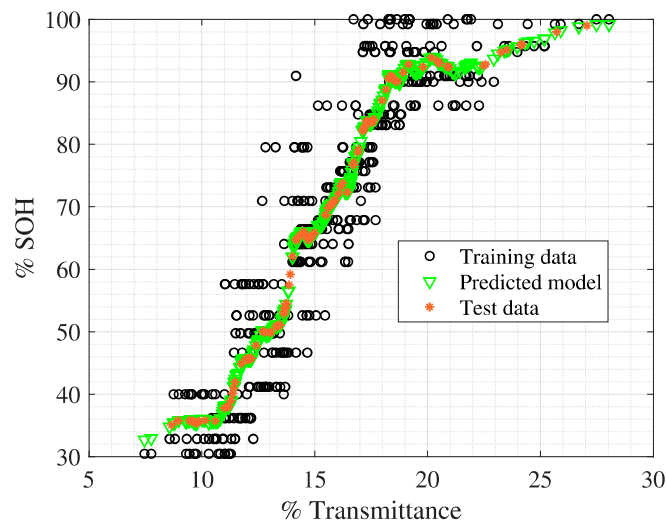


Figura 5-10.: Regresión gaussiana kernel exponencial.

Tabla 5-2.: Errores kernel exponencial

R-cuadrado	0.883
RMSE	6.98
MAE	5.79

5.2.3. Regresión mediante kernel exponencial al cuadrado para datos promediados

Datos promediados cada celda para regresión mediante proceso gaussiano con kernel exponencial al cuadrado

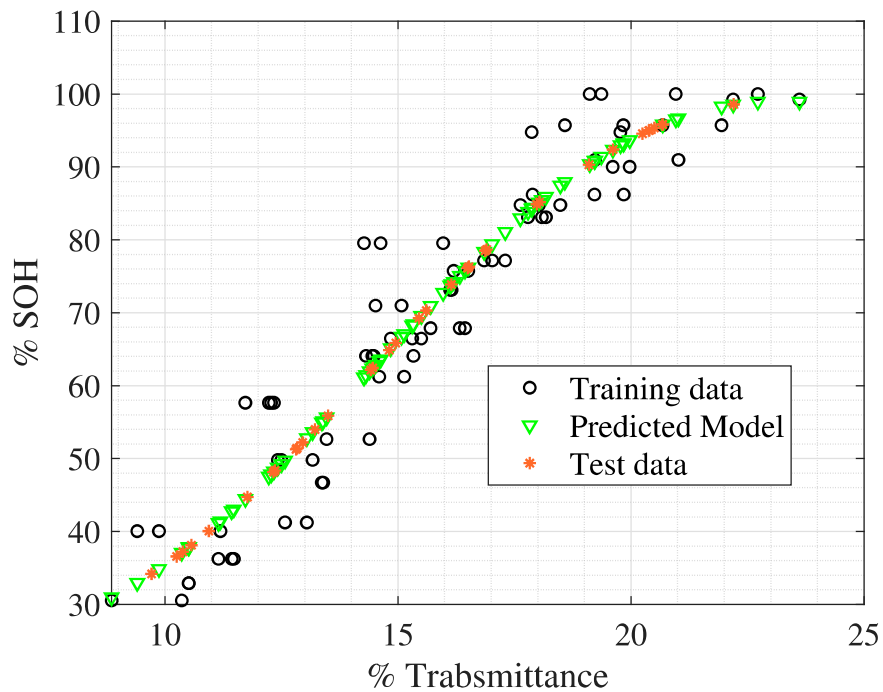


Figura 5-11.: Kernel exponencial al cuadrado valores de cada celda promediados.

Tabla 5-3.: Errores kernel exponencial al cuadrado promedio celdas.

R-cuadrado	0.95
RMSE	4.65
MAE	4.28

5.2.4. Regresión mediante kernel exponencial para datos promediados

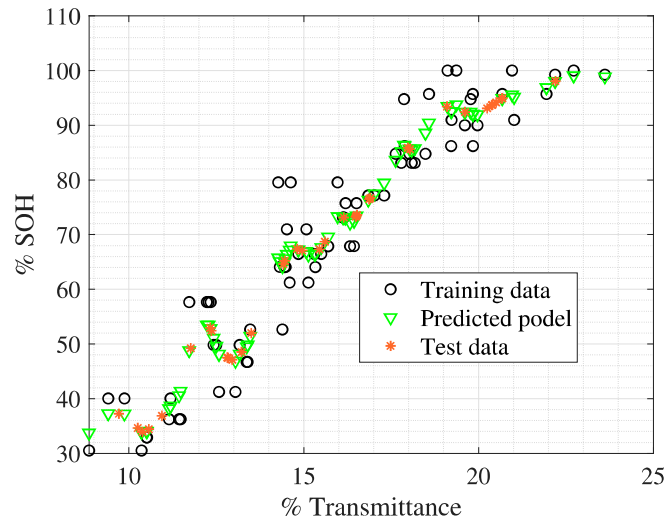


Figura 5-12.: Kernel exponencial valores de cada celda promediados.

Tabla 5-4.: Errores kernel exponencial promedio celdas.

R-cuadrado	0.955
RMSE	4.843
MAE	3.96

Los datos promediados presentan mejor ajuste pero en este caso, si se desea determinar el valor del SOH, se deben tomar 4 muestras del electrolito para promediarlas y ajustar el resultado según las dos funciones kernel exponencial.

5.3. Predicción mediante clasificación Bayesiana

Si agrupamos los datos mediante cuatro clases, diferenciadas en la figura 5-13 con cuatro diferentes colores, se puede ajustar la clasificación empleando algoritmos gaussianos de clasificación, en este caso la clasificación requiere mínimo de dos características. En este caso agrupando el total de celdas, el método de clasificación no es posible, debido a que tendríamos una única característica como entrada del clasificador que sería la transmitancia para definir o pronosticar un SOH. Si las características de transmitancia y SOH fueran valores de entrada o del clasificador, un algoritmo bayesiano que agrupa una distribución de probabilidad gaussiana a priori, como el descrito en la sección previa sería suficiente para la clasificación. Pero en este caso no se está teniendo en cuenta la separación o independencia de las medidas de cada celda. Si se separan los datos de cada celda así provengan de la misma batería en el mismo estado global de carga, ahora si se podría realizar la clasificación del SOH de la batería contando como características que alimentan el clasificador las cuatro medidas que se toman de cada celda conforme esta va degradando su SOH.

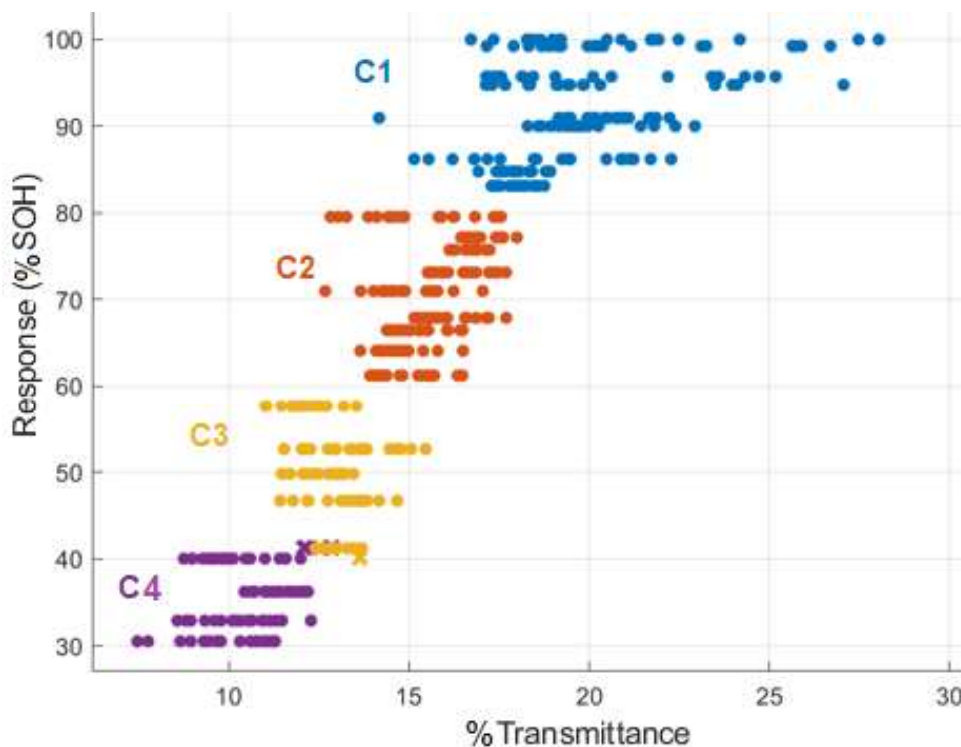


Figura 5-13.: Distribución de las clases según el rango del % del SOH con relación al % de transmitancia.

El clasificador Bayesiano que hace uso de la probabilidad a priori que generan los datos de entrenamiento como se muestran en la figura a partir de distribuciones gaussianas de todas las repeticiones y replicas experimentadas y analizadas de forma independiente sin tener en

cuanta de que celda provienen.

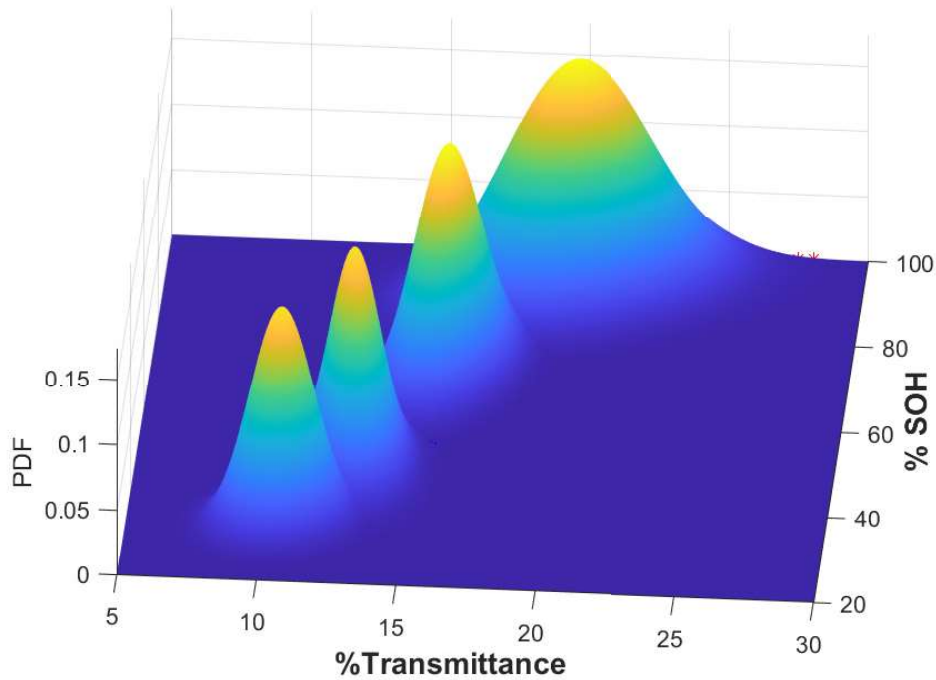


Figura 5-14.: Distribuciones gaussianas generadas a partir de los rangos de colores de la figura anterior.

El problema en el caso anterior, es que para generar la distribuciones de probabilidad, estas se construyen a partir del % de transmitancia y de % de SOH quedando ambas como variables independientes. Para dar solución a este problema se requieren más características provenientes del % de transmitancia para predecir el % de SOH esto se logra segmentado en la transmitancia por cada una de las celdas analizadas (celdas 2 a 5) y poder generar cuatro características de transmitancia, que permitan la separación entre las clases de cada intervalo del SOH como se muestra en la figura **5-15** donde por razones dimensionales solo se grafican como ejemplo las celdas 1,2 y 3 apreciándose la separación de las mismas por colores y cada color representa el estado de salud entre el 30 % y el 100 %.

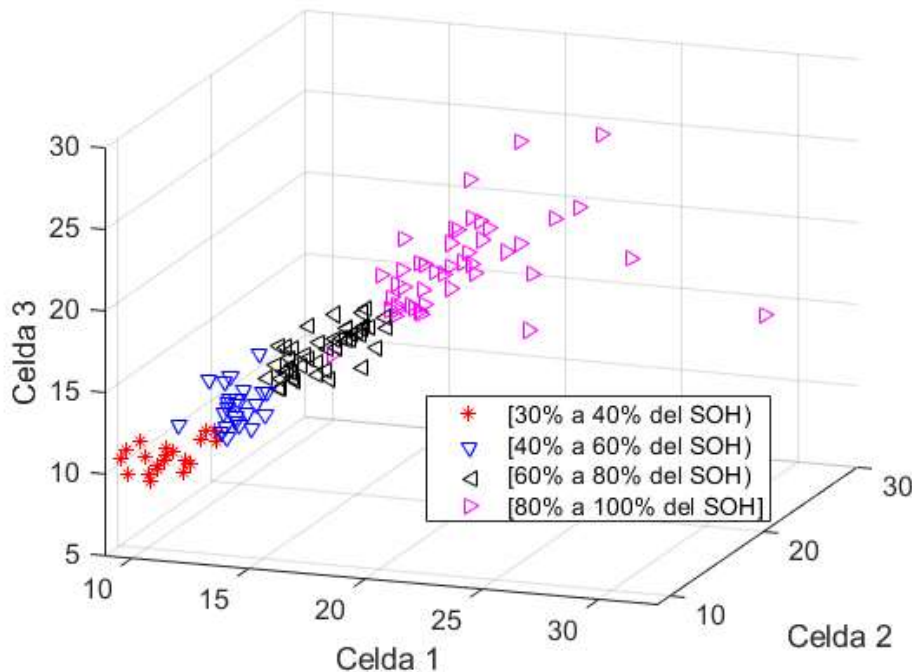


Figura 5-15.: Distribución de la transmitancia para las celdas 1, 2 y 3.

Al final, el clasificador bayesiano presenta buena clasificación manejando cuatro intervalos del % de transmitancia con solo 1 datos mal clasificado, lo que indica una clasificación acertada del 97.5 % de acierto como lo indica la matriz de confusión de la figura 5-16, de los cuarenta datos de prueba tomados de los 135 originales, se tiene el desacierto en el que un datos se debía haber clasificado en la clase 2 correspondiente al intervalos del 40 % al 60 %, pero realmente predictor lo clasificó en la 1 correspondiente al rango de SOH del 30 al 40 %. el tiempo de netrenamiento fue de 7 segundos.

Los índices de la matriz de confusión (ver tabla 5-5) indican los intervalos seleccionados para el % de SOH.

Tabla 5-5.: Representación de los índices de la matriz de confusión para 4 intervalos de salida cada uno indica una clase o rango de % SOH.

índice	Variable que representa el índice	Datos empleados
1	SOH entre el [30 % y el 40 %)	20 datos totales 6 de prueba
2	SOH entre el [40 % y el 60 %)	25 datos totales 7 de prueba
3	SOH entre el [60 % y el 80 %)	45 datos totales 13 de prueba
4	SOH entre el [80 % y el 100 %]	45 datos totales 14 de prueba

1	6			
2	1	6		
3			13	
4				14
	1	2	3	4
	Predicted Class			

Figura 5-16.: Matriz de confusión del clasificador Bayesiano.

5.4. Predicción mediante clasificación por redes neuronales

El algoritmo de clasificación del estado de salud de la batería a partir de la red neuronal artificial (RNA) construida con 4 neuronas de entrada, 10 neuronas en la capa oculta y 4 o 7 neuronas en la capa de salida dependiendo que tanta selectividad se requiere en la clasificación, se indicó en la sección previa de presente documento. La matrices de confusión de las figuras 5-17 a 5-18, dan cuenta del acierto en la clasificación para datos de prueba, así como la matriz para todos los datos ingresados al clasificador construido. La precisión global para todos los datos experimentales fue del 80.7% y para los datos de prueba se logra una clasificación del 78.7% que se toma como valor mas real de clasificación. Los valores numerados en los ejes se especifican en la tabla 5-6 y las columnas de las matrices de confusión corresponde a los valores de salida que el clasificador obtiene según los datos entrenados y las filas representan los datos verdaderos según los datos de prueba.

Tabla 5-6.: Representación de los índices de las matrices de confusión para 7 niveles de salida.

índice	% Variable que representa el índice
1	SOH entre el [30 % y el 40 %)
2	SOH entre el [40 % y el 50 %)
3	SOH entre el [50 % y el 60 %)
4	SOH entre el [60 % y el 70 %)
5	SOH entre el [70 % y el 80 %)
6	SOH entre el [80 % y el 90 %)
7	SOH entre el [90 % y el 100 %]

Es así como para la matriz de la figura 5-17; que agrupa todos los valores experimentales de prueba, se observa un alto error de clasificación en el índice 3 (fila 3) correspondiente al intervalo entre 50 % y 60 % del %SOH y entre el 60 % y el 80 % en clases próximas. En total hubo error de clasificación del 100 % para esta clase. La otra clase con alto error de clasificación fue la clase 6 que analizaba el SOH entre el 80 % y el 90 % con un error de clasificación del 50 %, en este caso el clasificador determinó que la batería estaba nueva [90 % a 100 %] con 4 casos, clasificó entre [60 % y 70 %) en un caso y clasificó correctamente el resto de casos. La precisión del clasificador en términos generales ronda el 78.7 % para los datos de prueba.

A continuación se procede a reducir los intervalos de 7 a 4 ya que en 7 una de las clases no fue bien clasificada.

1	9 19.1%	0 0.0%	1 2.1%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	90.0% 10.0%
2	0 0.0%	4 8.5%	1 2.1%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	80.0% 20.0%
3	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	1 2.1%	1 2.1%	0 0.0%	0 0.0%	0.0% 100%
4	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	7 14.9%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	100% 0.0%
5	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	1 2.1%	4 8.5%	0 0.0%	0 0.0%	80.0% 20.0%
6	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	1 2.1%	5 10.6%	4 8.5%	50.0% 50.0%
7	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	8 17.0%	100% 0.0%
	100% 0.0%	100% 0.0%	0.0% 100%	77.8% 22.2%	66.7% 33.3%	100% 0.0%	66.7% 33.3%	78.7% 21.3%
	1	2	3	4	5	6	7	
	Target Class							

Figura 5-17.: Matriz de confusión para 7 neuronas de salida datos de prueba.

1	20 14.8%	0 0.0%	2 1.5%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	90.9% 9.1%
2	0 0.0%	15 11.1%	3 2.2%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	83.3% 16.7%
3	0 0.0%	0 0.0%	5 3.7%	1 0.7%	1 0.7%	0 0.0%	0 0.0%	71.4% 28.6%
4	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	21 15.6%	4 3.0%	0 0.0%	0 0.0%	84.0% 16.0%
5	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	3 2.2%	14 10.4%	1 0.7%	0 0.0%	77.8% 22.2%
6	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	1 0.7%	16 11.9%	7 5.2%	66.7% 33.3%
7	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	3 2.2%	18 13.3%	85.7% 14.3%
	100% 0.0%	100% 0.0%	50.0% 50.0%	84.0% 16.0%	70.0% 30.0%	80.0% 20.0%	72.0% 28.0%	80.7% 19.3%
	1	2	3	4	5	6	7	
	Target Class							

Figura 5-18.: Matriz de confusión para 7 neuronas de salida con todos los datos.

Para el caso de ajustar la red para solo cuatro salidas, los índices representan otro rango del porcentaje del SOH y se especifican en la tabla 5-7.

Tabla 5-7.: Representación de los índices de las matrices de confusión para 4 intervalos de salida.

índice	% Variable que representa el índice
1	SOH entre el [30 % y el 40 %)
2	SOH entre el [40 % y el 60 %)
3	SOH entre el [60 % y el 80 %)
4	SOH entre el [80 % y el 100 %]

En este caso, la matriz de confusión para los datos de prueba figura 5-19, presenta un acierto global del 93.6 % y para todos los datos figura 5-20 con un acierto global del 95.6 % en la clasificación aunque es influenciado principalmente en las clases inferiores de menos datos de prueba 1 y 2 donde se debía clasificar en el intervalo de 30 % a 40 % así como 40 % y 50 % respectivamente, pero se clasificó en las clases adyacentes para cada caso.

Output Class	1	4 8.5%	1 2.1%	0 0.0%	0 0.0%	80.0% 20.0%
	2	1 2.1%	6 12.8%	0 0.0%	0 0.0%	85.7% 14.3%
	3	0 0.0%	1 2.1%	20 42.6%	0 0.0%	95.2% 4.8%
	4	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	14 29.8%	100% 0.0%
		80.0% 20.0%	75.0% 25.0%	100% 0.0%	100% 0.0%	93.6% 6.4%
	Target Class					

Figura 5-19.: Matrices de confusión para 4 neuronas de salida datos de prueba.

Output Class	1	17 12.6%	1 0.7%	0 0.0%	0 0.0%	94.4% 5.6%
	2	3 2.2%	23 17.0%	0 0.0%	0 0.0%	88.5% 11.5%
	3	0 0.0%	1 0.7%	45 33.3%	1 0.7%	95.7% 4.3%
	4	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	44 32.6%	100% 0.0%
		85.0% 15.0%	92.0% 8.0%	100% 0.0%	97.8% 2.2%	95.6% 4.4%
	Target Class					

Figura 5-20.: Matrices de confusión para 4 neuronas de salida para todos los datos.

6. Conclusiones

- La batería de plomo ácido cuando presenta un alto nivel de desgaste, genera una amplia capa de sulfato de plomo cristalizado que no se vuelve a recombinar para dejar libre la superficie activa del plomo poroso y por ello se reduce la capacidad de carga y descarga de la batería.
- El electrolito de baterías de plomo-ácido presenta una variación marcada en la transmitancia, conforme la batería se desgasta para el rango estudiado desde un nivel del 100% de SOH hasta el 30% del SOH.
- Mediante regresión, para los datos promediados de cada celda, se logra obtener un buen ajuste $R^2=0.955$ para el uso de Kernel exponencial. En el uso de regresión se logra abarcar todo el rango de SOH para todo el rango de transmitancia como valor de entrada.
- La clasificación mediante segmentación bayesiana y mediante redes neuronales permite una tasa de clasificación superior al 95% cuando se dividen los datos en 4 rangos de SOH.
- Los resultados obtenidos en la presente tesis, propone un nuevo método de caracterización de bajo costo que permite ser aplicado a la determinación del estado de salud de baterías de electrolito líquido aunque puede ser extrapolado a otras aplicaciones.
- A partir de los resultados de la tesis, se puede proponer un campo de exploración en diferentes aplicaciones que tengan por objetivo la determinación de cambios en la transmitancia en líquidos, además de realizar más investigaciones sobre el efecto de la luz UVC en los enlaces moleculares y que puedan afectar la estructura original.

Bibliografía

- [1] H. Shabbir, W. Dunford, and T. Shoa, "State of health estimation of li-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy," in *2017 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC)*, pp. 108–112, IEEE, 2017.
- [2] A. Barai, K. Uddin, W. Widanage, A. McGordon, and P. Jennings, "A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterisation methodologies for lithium-ion cells," *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, pp. 1–13, 2018.
- [3] A. A. Willoughby and M. O. Osinowo, "Development of an electronic load iv curve tracer to investigate the impact of harmattan aerosol loading on pv module performance in southwest nigeria," *Solar Energy*, vol. 166, pp. 171–180, 2018.
- [4] Toshiba, "GT60M303," 2006.
- [5] J. Kocijan, *Modelling and control of dynamic systems using Gaussian process models*. Springer, 2016.
- [6] A. França, T. T. de Sousa, V. T. Arioli, S. R. dos Santos, M. F. Rosolem, P. C. de Castro, T. C. do Nascimento, and C. S. Vieira, "A new approach to estimate soh of lead-acid batteries used in off-grid pv system," in *2016 IEEE International Telecommunications Energy Conference (INTELEC)*, pp. 1–7, IEEE, 2016.
- [7] C. Upadhyay, H. Patel, and T. Mehta, "Soh analysis of the lead acid (la) battery using a novel vibration tool," in *2021 1st International Conference on Power Electronics and Energy (ICPEE)*, pp. 1–6, IEEE, 2021.
- [8] M. Coleman, W. G. Hurley, and C. K. Lee, "An improved battery characterization method using a two-pulse load test," *IEEE Transactions on energy conversion*, vol. 23, no. 2, pp. 708–713, 2008.
- [9] T. N. Gücin and L. Ovacik, "Online impedance measurement of batteries using the cross-correlation technique," *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 35, no. 4, pp. 4365–4375, 2019.
- [10] M. Gholizadeh and F. R. Salmasi, "Estimation of state of charge, unknown nonlinearities, and state of health of a lithium-ion battery based on a comprehensive unobserva-

- ble model,” *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 61, no. 3, pp. 1335–1344, 2013.
- [11] D. A. Wetz, P. M. Novak, B. Shrestha, J. Heinzl, and S. T. Donahue, “Electrochemical energy storage devices in pulsed power,” *IEEE transactions on plasma science*, vol. 42, no. 10, pp. 3034–3042, 2014.
- [12] S. Dey, B. Ayalew, and P. Pisu, “Combined estimation of state-of-charge and state-of-health of li-ion battery cells using smo on electrochemical model,” in *2014 13th International Workshop on Variable Structure Systems (VSS)*, pp. 1–6, IEEE, 2014.
- [13] Y. Jin, G. Zhou, F. Shi, D. Zhuo, J. Zhao, K. Liu, Y. Liu, C. Zu, W. Chen, R. Zhang, *et al.*, “Reactivation of dead sulfide species in lithium polysulfide flow battery for grid scale energy storage,” *Nature communications*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2017.
- [14] E. Krüger, Q. T. Tran, and K. Mamadou, “Normalized least mean squares observer for battery parameter estimation,” in *2015 IEEE Eindhoven PowerTech*, pp. 1–6, IEEE, 2015.
- [15] C. R. Lashway and O. A. Mohammed, “Adaptive battery management and parameter estimation through physics-based modeling and experimental verification,” *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, vol. 2, no. 4, pp. 454–464, 2016.
- [16] M. Gencten, H. Gursu, and Y. Sahin, “Effect of α -and γ -alumina on the precipitation of positive electrolyte in vanadium redox battery,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 40, pp. 25598–25607, 2017.
- [17] E. Pérez Davila, “Caracterización experimental de una batería de flujo redox de vanadio a escala industrial mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.” B.S. thesis, Universidad Politécnica de Valencia, 2019.
- [18] L. Sanz Rubio, “Nuevos pares redox para almacenamiento masivo de energía en baterías de flujo.” B.S. thesis, Universidad Rey Juan Carlos, 2009.
- [19] Corporación Ruta N, “Informe no. 1 Área de oportunidad en almacenamiento de energía eléctrica,” 2015.
- [20] K. J. Cárdenas Rodríguez *et al.*, “Propuesta para realizar un manejo adecuado de las emisiones atmosféricas en la industria del reciclaje de las baterías de plomo,” 2019.
- [21] R. de Colombia, “Planes de gestión de devolución de productos posconsumo de baterías usadas de plomo ácido,” 2009.

-
- [22] A.-S. Hamedi and A. Rajabi-Ghahnavieh, "Explicit degradation modelling in optimal lead–acid battery use for photovoltaic systems," *IET Generation, Transmission & Distribution*, vol. 10, no. 4, pp. 1098–1106, 2016.
- [23] M. M. N. Luis D. Couto, Julien Schorsch and M. Kinnaert, "Soc and soh estimation for li-ion batteries based on an equivalent hydraulic model. part i: Soc and surface concentration estimation," 2016.
- [24] Y. Cheng, C. Lu, T. Li, and L. Tao, "Residual lifetime prediction for lithium-ion battery based on functional principal component analysis and bayesian approach," *Energy*, vol. 90, pp. 1983–1993, 2015.
- [25] T. M. Layadi, G. Champenois, M. Mostefai, and D. Abbes, "Lifetime estimation tool of lead–acid batteries for hybrid power sources design," *Simulation Modelling Practice and Theory*, vol. 54, pp. 36–48, 2015.
- [26] J. Lannelongue, M. Cugnet, N. Guillet, and A. Kirchev, "Electrochemistry of thin-plate lead-carbon batteries employing alternative current collectors," *Journal of Power Sources*, vol. 352, pp. 194–207, 2017.
- [27] B. Christopher Suozzo, "Lead acid battery agging and state of health diagnosis," B.S. thesis, The Ohio State University, 2008.
- [28] T.-A. Chen, W.-J. Wu, C.-L. Wei, R. B. Darling, and B.-D. Liu, "Novel 10-bit impedance-to-digital converter for electrochemical impedance spectroscopy measurements," *IEEE transactions on biomedical circuits and systems*, vol. 11, no. 2, pp. 370–379, 2016.
- [29] H. Liu, G. Zhu, L. Zhang, Q. Qu, M. Shen, and H. Zheng, "Controllable synthesis of spinel lithium nickel manganese oxide cathode material with enhanced electrochemical performances through a modified oxalate co-precipitation method," *Journal of Power Sources*, vol. 274, pp. 1180–1187, 2015.
- [30] S. Rada, M. Unguresan, L. Bolundut, M. Rada, H. Vermesan, M. Pica, and E. Culea, "Structural and electrochemical investigations of the electrodes obtained by recycling of lead acid batteries," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 780, pp. 187–196, 2016.
- [31] J. Wu, J. Xu, and X. Huang, "An indirect prediction method of remaining life based on glowworm swarm optimization and extreme learning machine for lithium battery," in *2017 36th Chinese Control Conference (CCC)*, pp. 7259–7264, IEEE, 2017.
- [32] D. Liu, J. Zhou, H. Liao, Y. Peng, and X. Peng, "A health indicator extraction and optimization framework for lithium-ion battery degradation modeling and prognostics,"

- IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics: Systems*, vol. 45, no. 6, pp. 915–928, 2015.
- [33] C. Hu, H. Chen, Y. Shen, D. Lu, Y. Zhao, A.-H. Lu, X. Wu, W. Lu, and L. Chen, “In situ wrapping of the cathode material in lithium-sulfur batteries,” *Nature communications*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2017.
- [34] N. Sugumaran, P. Everill, S. W. Swogger, and D. Dubey, “Lead acid battery performance and cycle life increased through addition of discrete carbon nanotubes to both electrodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 279, pp. 281–293, 2015.
- [35] Y. Riffonneau, S. Bacha, F. Barruel, and S. Ploix, “Optimal power flow management for grid connected pv systems with batteries,” *IEEE Transactions on sustainable energy*, vol. 2, no. 3, pp. 309–320, 2011.
- [36] R. Suresh, H. K. Tanneru, and R. Rengaswamy, “Modeling of rechargeable batteries,” *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 13, pp. 63–74, 2016.
- [37] Z. Luo, Y. Li, and Y. Lou, “An adaptive kalman filter to estimate state-of-charge of lithium-ion batteries,” in *2015 IEEE International Conference on Information and Automation*, pp. 1227–1232, IEEE, 2015.
- [38] J. Q. Shi and T. Choi, *Gaussian process regression analysis for functional data*. CRC Press, 2011.
- [39] G. L. Marcialis and F. Roli, “Fusion of multiple fingerprint matchers by single-layer perceptron with class-separation loss function,” *Pattern Recognition Letters*, vol. 26, no. 12, pp. 1830–1839, 2005.
- [40] S. Haase, S. Marschner, M.-M. Ayubi, and M. Lange, “Gas-liquid flow in small channels: Artificial neural network classifiers for flow regime prediction,” *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, p. 108687, 2021.
- [41] K. Mehmood, K. M. Cheema, M. F. Tahir, A. R. Tariq, A. H. Milyani, R. M. Elavarasan, S. Shaheen, and K. Raju, “Short term power dispatch using neural network based ensemble classifier,” *Journal of Energy Storage*, vol. 33, p. 102101, 2021.
- [42] P. Silitonga, B. E. Dewi, A. Bustamam, and H. S. Al-Ash, “Evaluation of dengue model performances developed using artificial neural network and random forest classifiers,” *Procedia Computer Science*, vol. 179, pp. 135–143, 2021.
- [43] A. Tellaeche, X. P. Burgos-Artizzu, G. Pajares, and A. Ribeiro, “A vision-based method for weeds identification through the bayesian decision theory,” *Pattern Recognition*, vol. 41, no. 2, pp. 521–530, 2008.

- [44] J. Dai, X.-h. Hao, Z. Li, P. Li, and X.-p. Yan, “Adaptive target and jamming recognition for the pulse doppler radar fuze based on a time-frequency joint feature and an online-updated naive bayesian classifier with minimal risk,” *Defence Technology*, 2021.
- [45] C. Mao, L. Lu, and B. Hu, “Local probabilistic model for bayesian classification: A generalized local classification model,” *Applied Soft Computing*, vol. 93, p. 106379, 2020.
- [46] B. Wang, Y. Sun, T. Zhang, T. Sugi, and X. Wang, “Bayesian classifier with multivariate distribution based on d-vine copula model for awake/drowsiness interpretation during power nap,” *Biomedical Signal Processing and Control*, vol. 56, p. 101686, 2020.
- [47] M. Badii, A. Guillen, E. Cerna, and J. Valenzuela, “Nociones introductorias de muestreo estadístico.,” *Revista Daena (International Journal Of Good Conscience)*, vol. 6, no. 1, 2011.
- [48] J. Palacio-Fernandez and E. García, “Development of an electronic load applied to the characterization of electric batteries,” *International Journal of Engineering Research and Technology*, vol. 13, no. 5, pp. 973–977, 2020.
- [49] E. García Quintero and J. Palacio-Fernández, “Development of an electronic load applied to the characterization of electric batteries,” *International Journal of Engineering Research and Technology*, vol. 13, no. 5, pp. 973–977, 2020.
- [50] K. S. Ng, C.-S. Moo, Y.-P. Chen, and Y.-C. Hsieh, “Enhanced coulomb counting method for estimating state-of-charge and state-of-health of lithium-ion batteries,” *Applied energy*, vol. 86, no. 9, pp. 1506–1511, 2009.
- [51] S. M. Rezvanizani, Z. Liu, Y. Chen, and J. Lee, “Review and recent advances in battery health monitoring and prognostics technologies for electric vehicle (ev) safety and mobility,” *Journal of power sources*, vol. 256, pp. 110–124, 2014.
- [52] J. A. Palacio-Fernández and E. G. Quintero, “Kalman filter applied to thevenin’s modeling of a lead-acid battery.,” *International Journal of Electrical & Computer Engineering (2088-8708)*, vol. 12, no. 2, 2022.
- [53] I. Roman, R. Santana, A. Mendiburu, and J. A. Lozano, “Evolving gaussian process kernels from elementary mathematical expressions for time series extrapolation,” *Neurocomputing*, vol. 462, pp. 426–439, 2021.
- [54] S. Ali and K. A. Smith-Miles, “A meta-learning approach to automatic kernel selection for support vector machines,” *Neurocomputing*, vol. 70, no. 1-3, pp. 173–186, 2006.
- [55] C. Rasmussen and C. Williams, *Gaussian processes for machine learning*. MIT Press, 2006.

- [56] V. Velasco Pardo *et al.*, “Aprendizaje multi-tarea mediante procesos gaussianos para clasificación,” B.S. thesis, Universidad Autónoma de Madrid, 2017.
- [57] A. Trejos Carpintero, P. Carvajal Olaya, and M. Barrera, “Generador de procesos normales multivariados,” *Scientia et technica*, vol. 10, no. 25, pp. 185–189, 2004.
- [58] T. Chai and R. R. Draxler, “Root mean square error (rmse) or mean absolute error (mae)?—arguments against avoiding rmse in the literature,” *Geoscientific model development*, vol. 7, no. 3, pp. 1247–1250, 2014.
- [59] W. Wang and Y. Lu, “Analysis of the mean absolute error (mae) and the root mean square error (rmse) in assessing rounding model,” in *IOP conference series: materials science and engineering*, vol. 324, p. 012049, IOP Publishing, 2018.
- [60] J. Bobadilla, *Machine Learning y Deep Learning. Usando Python Scikit y Keras*. RAMA, 2020.
- [61] J. A. Palacio-Fernández and E. G. Quintero, “Recognition of image patterns of oils, by characterization of color spaces with neuronal and bayesian classification.,” *International Journal of Mechanical Engineering and Technology (356-363)*, vol. 10, no. 8, 2019.
- [62] H. A. Romo, J. C. Realpe, and P. E. Jojoa, “Análisis de señales emg superficiales y su aplicación en control de prótesis de mano,” *Revista avances en sistemas e informática*, vol. 4, no. 1, pp. 127–136, 2007.
- [63] S. Theodoridis, A. Pikrakis, K. Koutroumbas, and D. Cavouras, *Introduction to pattern recognition: a matlab approach*. Academic Press, 2010.
- [64] E. M. Pérez-Monserrat, “Técnicas de caracterización petrológicas (i): Microscopía óptica de polarización (mop) y difracción de rayos x (drx),” 2012.
- [65] V. V. Nemoshkalenko and V. G. Aleshin, *Physical Principles of Electron Spectroscopy*. Springer, 1979.

A. Anexo I: Tabla de valores promediados

Tabla A-1.: Datos promediados para cada celda

Celda	% Transmitancia	% SOH
2	19,11	100,0
3	22,72	100,0
4	19,36	100,0
5	20,96	100,0
2	22,18	99,2
3	20,68	99,2
4	20,38	99,2
5	23,61	99,2
2	21,94	95,7
3	19,83	95,7
4	18,58	95,7
5	20,67	95,7
2	20,39	94,8
3	19,77	94,8
4	22,20	94,8
5	17,87	94,8
2	19,23	91,0
3	20,50	91,0
4	21,01	91,0
5	20,24	91,0
2	19,61	90,0
3	20,67	90,0
4	19,61	90,0
5	19,97	90,0
2	19,84	86,2

Celda	% Transmitan- cia	% SOH
3	19,22	86,2
4	17,89	86,2
5	19,10	86,2
2	18,48	84,8
3	18,04	84,8
4	17,63	84,8
5	18,03	84,8
2	18,17	83,1
3	18,09	83,1
4	17,98	83,1
5	17,79	83,1
2	15,61	79,5
3	14,63	79,5
4	15,97	79,5
5	14,27	79,5
2	16,85	77,2
3	17,30	77,2
4	16,88	77,2
5	17,00	77,2
2	16,52	75,7
3	16,49	75,7
4	16,51	75,7
5	16,20	75,7
2	16,90	73,1
3	16,51	73,1
4	16,12	73,1
5	16,15	73,1
2	14,46	71,0
3	14,96	71,0
4	14,52	71,0
5	15,08	71,0
2	15,70	67,9
3	16,14	67,9
4	16,44	67,9
5	16,32	67,9
2	15,50	66,5
3	14,85	66,5
4	15,31	66,5

Celda	% Transmitancia	% SOH
5	14,81	66,5
2	15,33	64,1
3	14,45	64,1
4	14,48	64,1
5	14,31	64,1
2	15,13	61,2
3	15,45	61,2
4	14,42	61,2
5	14,60	61,2
2	12,28	57,7
3	12,23	57,7
4	11,72	57,7
5	12,34	57,7
2	13,22	52,7
3	14,39	52,7
4	13,47	52,7
5	12,33	52,7
2	12,36	49,8
3	12,42	49,8
4	12,50	49,8
5	13,17	49,8
2	13,50	46,7
3	12,81	46,7
4	13,39	46,7
5	13,37	46,7
2	12,83	41,2
3	12,95	41,2
4	13,04	41,2
5	12,58	41,2
2	11,19	40,0
3	9,87	40,0
4	9,41	40,0
5	10,57	40,0
2	11,15	36,2
3	11,43	36,2
4	11,48	36,2
5	11,77	36,2
2	10,25	32,9

Celda	% Transmitancia	% SOH
3	10,38	32,9
4	10,51	32,9
5	10,51	32,9
2	8,86	30,5
3	10,94	30,5
4	9,71	30,5
5	10,36	30,5

B. Anexo II: Circuito carga electrónica

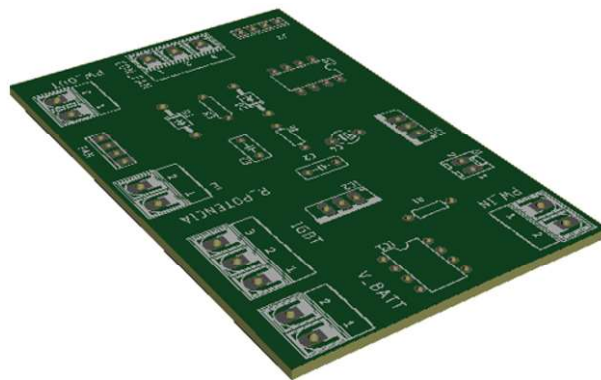


Figura B-1.: Circuito carga electrónica 3D

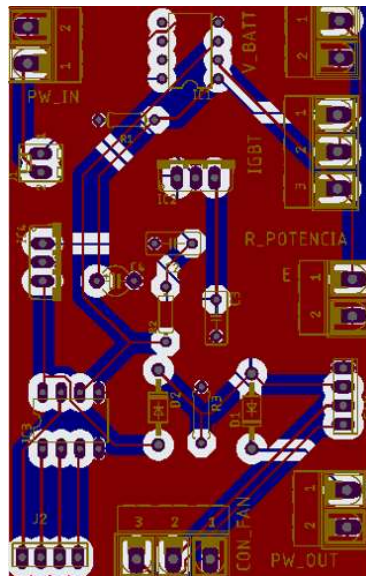


Figura B-2.: Circuito carga electrónica PCB

C. Anexo III: Tarjeta de adquisición de datos

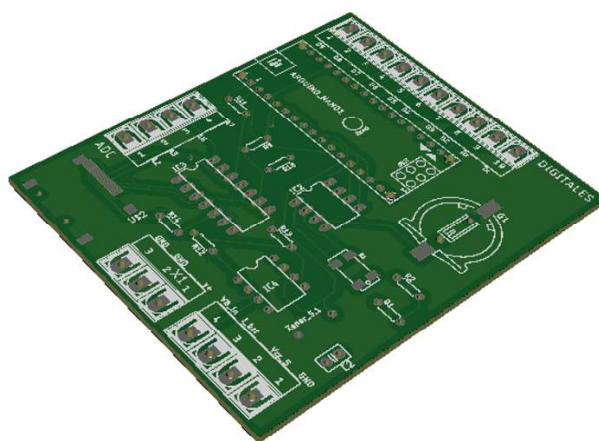


Figura C-1.: Circuito carga 3D tarjeta de adquisición de datos

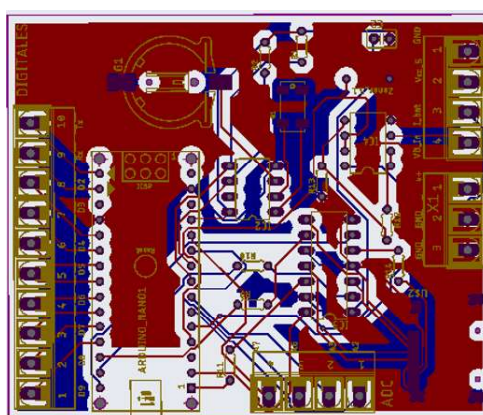


Figura C-2.: Circuito carga PCB tarjeta de adquisición de datos

D. Anexo IV: Vista 3D del soporte para la medición de la señal UVC

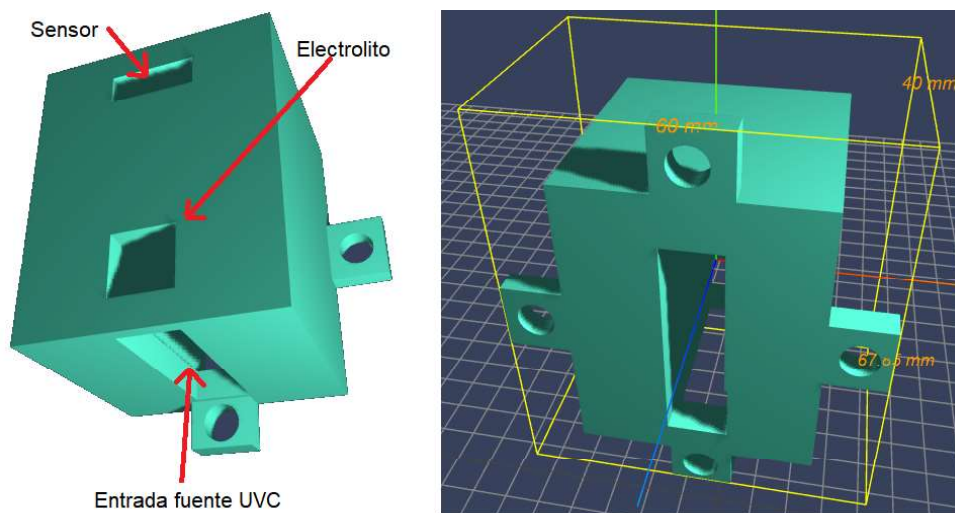


Figura D-1.: Soporte contenedor del electrolito y del sensor UVC