



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE POSGRADO EN INGENIERÍA
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES**

**DESARROLLO DE UN MÉTODO PARA LA DETECCIÓN
TEMPRANA DE FALLAS EN BATERÍAS DE ION DE
LITIO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

ENERGÍA

P R E S E N T A:

MARIO EDUARDO CARBONÓ DE LA ROSA

**TUTOR PRINCIPAL:
DRA. MARÍA DEL ROCÍO NAVA LARA**

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

TEMIXCO, MORELOS, AGOSTO DE 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Del Rio Portilla Jesús Antonio

Secretario: Dra. Miranda Hernández Margarita

1^{er}. Vocal: Dra. Nava Lara María del Rocío

2^{do}. Vocal: Dr. Jaramillo Quintero Oscar Andrés

3^{er}. Vocal: Dr. Quiroga González Enrique

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México.

TUTOR DE TESIS:

Dra. MARÍA DEL ROCÍO NAVA LARA

COMITÉ TUTORAL:

DR. JESUS ANTONIO DEL RIO PORTILLA

DRA. MARGARITA MIRANDA HERNANDEZ

DRA. GRACIELA VELASCO HERRERA

DR. OSCAR ANDRES JARAMILLO QUINTERO

TUTOR (A) PRINCIPAL: DRA. MARIA DEL ROCIO NAVA LARA

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo quiero darle las gracias a Dios por darme vida y salud para cumplir con esta meta, de igual manera agradecer a mi familia y amigos en Gaira por el apoyo incondicional que tuvieron siempre conmigo, a mi padre Julio Carbonó y mi madre Monica de la Rosa. A mis tíos Pedro, Eduardo, Luis Daniel. A mis hermanos Yelena, Julio, Melisa. A mis tías Alina, Marta, Betsy, Domingo, mi madrina Juliana, Timoleón y Esperanza que siempre me apoyaron y aconsejaron.

Especialmente quiero dedicarles este logro a mis hijos Santiago y Alejandro Carbonó Toloza. A mi esposa Raquel Toloza y mis seres queridos que desde el cielo siempre me han ayudado, esto es para ti PeYE, Luisa, Francisco, a mis abuelos Edelmira, Eduardo Emilio, Alina, Julio y mis tíos Yiyi y Celia. Aunque no estén ahora conmigo siempre me acompañan y las llevo en mi corazón. Además, quiero darle las gracias a la Dra. Rocío Nava por toda la paciencia, apoyo y ayuda recibida, de igual forma agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México, al CONACyT y a MINCIENCIAS por todo el apoyo recibido. A DGAPA-UNAM proyecto PAPIIT IN109122 por el apoyo económico otorgado para la realización de esta investigación.

RESUMEN

Las baterías de ion de litio son dispositivos de almacenamiento de energía ampliamente utilizados en diversos campos, como las telecomunicaciones, transporte y en el almacenamiento de energía eléctrica, entre otros. Sin embargo, las baterías de ion de litio tienen una vida útil limitada por un número finito de ciclos de carga y descarga. Otros factores, como una operación bajo condiciones de temperatura fuera del rango recomendado por el fabricante o eventos de sobrecarga o sobredescarga aceleran la degradación interna de los componentes de la batería lo que puede conllevar a fallas que pueden afectar su operación. Por esta razón, la detección y el diagnóstico de fallas es fundamental para el funcionamiento seguro de las baterías de iones de litio y es una de las principales tareas de los sistemas de gestión de baterías avanzados. Sin embargo, la detección temprana de fallas o eventos irregulares potencialmente dañinos es complejo debido a su comportamiento no lineal, especialmente en baterías de alta capacidad energética.

En este trabajo de investigación se desarrolló un método basado en un análisis tiempo - frecuencia del voltaje del ciclado de las baterías. El análisis consiste en la aplicación de la transformada wavelet continua para identificar la evolución de la densidad espectral de la potencia en el tiempo. Complementariamente, se empleó la transformada de Fourier para identificar las frecuencias principales, su amplitud, armónicos y los patrones asociados a fallas en las baterías de ion de litio.

Nuestros resultados muestran que el análisis espectral tiene una alta resolución, permitiendo identificar en el espectro componentes de frecuencia baja en las señales de voltaje de la batería que están asociadas a fallas o a la degradación de la batería. Además, al aplicar la transformada de Fourier inversa a estas frecuencias se reproduce el evento de falla, demostrando que el análisis espectral permite la detección temprana de fallas o eventos irregulares que pueden degradar la capacidad de las baterías y posibilitan la emisión de una alerta temprana para tomar las acciones de control correspondientes. En consecuencia, el análisis espectral en combinación con aplicaciones de inteligencia artificial como aprendizaje automático, aprendizaje profundo, redes neuronales o lógica difusa podrían aumentar la precisión del pronóstico de la vida útil restante de las baterías de ion de litio y aportar al mejoramiento de la seguridad de uso de las baterías de ion de litio.

El documento se encuentra dividido por capítulos, de la siguiente manera: Capítulo 1. Contiene la introducción, en el capítulo 2 se encuentra el marco teórico, en el capítulo 3 se describe la metodología implementada, el capítulo 4 contiene el análisis de las pruebas de ciclado, el capítulo 5 trata sobre la detección e identificación temprana de las fallas y en el capítulo 6 se presentan las conclusiones y recomendaciones para trabajos futuros. Además, se agregó un anexo con la información complementaria.

ABSTRACT

Lithium-ion batteries are energy storage devices widely used in diverse fields, such as telecommunications, transportation, and electric power generation, among others. However, lithium-ion batteries have a useful life limited by a finite number of charge and discharge cycles. Other factors, such as operation under temperature conditions outside the range recommended by the manufacturer or overcharging or over-discharging events accelerate the internal degradation of the battery components, which can lead to failures that can affect its operation. For this reason, the failure detection and diagnosis are critical for the safe operation of lithium-ion batteries and is one of the main tasks of advanced battery management systems. However, early detection of failures or potentially dangerous irregular events is complex due to their nonlinear behavior, especially in high energy capacity batteries.

In this research work, a method based on the time-frequency analysis of voltage of battery cycling was developed. The analysis consists of the application of the continuous wavelet transform to identify the evolution of the power spectral density over time. Complementarily, the Fourier transform was used to identify the main frequencies, their amplitude, harmonics, and patterns associated with failures in lithium ion batteries.

Our results show that this analysis has a high resolution of the signal in time - frequency, allowing to identify in the spectrum of the voltage signal of the battery low frequency harmonic components associated with faults or degradation. In addition, the developed method shows the frequency patterns that precede a fault event, they reproduce the failure event and enable the issuance of an early warning to take the corresponding control actions. Consequently, the spectral analysis in combination with artificial intelligence applications such as machine learning, deep learning, neural networks or fuzzy logic could increase the accuracy of the remaining life prognosis of lithium-ion batteries and contribute to the improvement of the safety for users.

Our results show that the spectral analysis has a high resolution, allowing us to identify in the spectrum low frequency components in the battery voltage signals that are associated with battery failure or degradation. In addition, applying the inverse Fourier transform to these frequencies reproduces the failure event. Demonstrating that the spectral analysis allows the early detection of failures or irregular events that can degrade the capacity of the batteries and enable the issuance of an early warning to take the corresponding control actions. Consequently, spectral analysis in combination with artificial intelligence applications such as machine learning, deep learning, neural networks, or fuzzy logic could increase the accuracy of the remaining life prediction of lithium-ion batteries and contribute to the improvement of the safety of use of lithium-ion batteries.

The document is divided by chapters, as follows: chapter 1 contains the introduction, chapter 2 is the theoretical framework, chapter 3 describes the methodology implemented, chapter 4 contains the analysis of the cycling tests, chapter 5 deals with the detection and early identification of failures, and chapter 6 presents the conclusions and recommendations for future work. In addition, an annex with complementary information was added.

GLOSARIO

LIB: Batería de ion de litio.

Li⁺: Ion de litio.

Si: Silicio.

MCP: Módulo del circuito de protección.

CALCE: Center for Advanced Life Cycle Engineering.

NASA-PCE: National Aeronautics and Space Administration – Prognostics Center of Excellence.

UCL: University College London.

IF_BUAP: Instituto de física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

CWT: Continuous wavelet transform (Transformada wavelet continua).

Etiqueta lingüística: Característica que describe a un sujeto mediante palabras como muy, poco, mucho, normal, bastante, etc.

FL: Fuzzy Logic (Lógica Difusa).

FLS: Fuzzy Logic System (Sistema de Lógica Difusa).

Variable lingüística: Aplicación de una etiqueta lingüística a la variable tratada.

Membresía: Pertenencia a un cierto grupo.

Función de membresía: Función que describe el grado de pertenencia de una variable a un cierto grupo.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	4
RESUMEN.....	5
GLOSARIO	7
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	12
1.1 Antecedentes.....	12
1.2 Planteamiento del problema.....	13
1.3 Justificación de la investigación.....	13
1.4 Hipótesis	14
1.5 Objetivos.....	15
Objetivo general	15
Objetivos Específicos	15
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	16
2.1 Baterías de ion de litio.....	16
2.2 Parámetros de monitoreo en la batería	18
2.3 Fallas comunes en baterías de ion de litio	19
• Cortocircuito	19
• Abuso Mecánico	19
• Sobrecalentamiento	19
• Sobrecarga	19
2.4 Sistemas de protección de baterías.....	20
2.4.1. Dispositivos externos de protección	20
2.4.2. Dispositivos internos de protección	21
2.5. Métodos de detección de fallas en baterías	22
2.5.1. Modelos equivalentes	23
2.5.2. Métodos basados en procesamiento de señales	24
2.5.2.1. Análisis Espectral	24
2.5.2.1.1. Transformada de Fourier.....	25
2.5.2.1.2. Análisis wavelet	25
2.5.3. Métodos basados en el conocimiento.....	29
2.5.3.1. Sistema difuso basado en reglas (lógica difusa).....	29
2.6. Relación de energía mediante el teorema de Parseval.....	30
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA: ANÁLISIS ESPECTRAL Y DETECCIÓN DE FALLAS AUTOMÁTICO.....	31

3.1.	Bases de datos de pruebas de ciclado de baterías de ion de litio.....	31
3.2.	Metodología del análisis espectral	33
3.3.	Metodología del sistema inteligente de monitoreo y detección temprana de fallas	34
3.3.1.	Etapas I-II. Recolección y preprocesamiento de datos.....	34
3.3.2.	Etapa III. Procesamiento de los datos	34
•	Normalización de los datos	35
•	Función de distribución acumulativa normal	35
•	Método de umbralización de los datos	36
3.3.3.	Etapa 4. Clasificación y categorización de los datos.....	37
CAPÍTULO 4. ANALISIS DE LAS PRUEBAS DE CICLADO DE LAS BATERÍAS		38
4.1.	Medias celdas de ion de litio con electrodo de trabajo de hilos de silicio y contraelectrodo de litio metálico	38
4.2.	Celda Prismática con ánodo de grafito y cátodo de óxido de litio cobalto	40
4.3.	Celda Comercial de Iones de Litio con ánodo de carbón litiado (LiC) y cátodo de oxido litio cobalto (LiCoO ₂). 42	42
4.4.	Batería comercial de iones de litio con cátodo de NMC811 - (LiNiCoAlO ₂) y ánodo de grafito-silicio .	44
CAPÍTULO 5. IDENTIFICACIÓN Y DETECCIÓN TEMPRANA DE FALLAS DE BATERÍAS....		46
5.1.	Modelo para la identificación y detección temprana de fallas de la batería	46
5.2.	Sistema inteligente de monitoreo y detección de fallas en baterías de ion de litio	49
5.2.1.	Detección temprana y diagnóstico de fuga térmica.....	50
5.2.2.	Detección de fallas por sobrecarga y sobredescarga	51
5.2.3.	Detección de picos de corriente	52
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		54
7.	APÉNDICE	56
REFERENCIAS.....		62

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Comparativa entre los métodos de detección y diagnóstico de fallas en baterías de ion litio.	22
Tabla 3.1 Baterías de ion de litio evaluadas por los cuatro grupos de investigación.....	32
Tabla 3.2. Protocolo de carga/descarga del ciclado de baterías de iones de litio aplicado por IF-BUAP, CALCE, NASA-PCE y UCL.	32
Tabla 5.1 Parámetros de diseño de un filtro paso-bajo digital.....	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Interpretación de la transformada wavelet de series de funciones senoidales.....	28
Figura 2.2 Diagrama de proceso de un sistema basado en lógica difusa.	29
Figura 3.1 Diagrama de flujo del método de análisis de tiempo-frecuencia propuesto para la detección temprana de fallas en baterías de ion de litio.	33
Figura 3.2. Etapas de la metodología del diseño del sistema inteligente de monitoreo y detección de fallas en baterías de ion de litio.....	34
Figura 3.3 Grafica de calentamiento externo de una batería de ion litio por pasos (señal de color rojo) y la probabilidad de fuga térmica asociada (señal de color azul).	36
Figura 3.4 Umbralización de datos, a) Señal original de entrada, b) y c) las salidas con una umbralización dura y suave en 0.4 V, respectivamente. Fuente: Matlab.....	37
Figura 3.5 Clasificación de las variables de salida dentro de cada sistema difuso del sistema inteligente.	37
Figura 4.1 (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet (b), y (c) espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por IF-BUAP a la celda HC3.	40
Figura 4.2 (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet (b), y espectro de Fourier (c) de la prueba de ciclado realizada por CALCE a la celda prismática evaluada a 25 °C (PC-25C).....	42
Figura 4.3 Voltaje (a), potencia espectral wavelet (b) y espectro de Fourier (c) de la prueba de ciclado realizada por NASA-PCE a la batería comercial de ion de litio (C-LIC3).....	43
Figura 4.4 Voltaje y temperatura de la celda (a), la potencia espectral wavelet (b) y el espectro de Fourier (c) de la prueba de ciclado realizada por UCL a la batería cilíndrica comercial entre los ciclos 110 al 202 (CC3500-2).	45
Figura 5.1 Voltaje real vs calculado aplicando la transformada inversa de Fourier a los períodos altos encontrados por wavelet a (a) media-celda HC3 - IF-BUAP, (b) celda PC-25C - CALCE, (c) celda C-LIC3 - NASA-PCE y (d), celda CC3500-2 - UCL.	47
Figura 5.3. Índice de potencia calculado, función <i>ZPower</i> y tensión normalizada para las celdas (a) HC3, (b) PC-25C, (c) C-LIC3 y (d) CC3500-2.	49

Figura 5.4 Señal de temperatura a), señal de diagnostico de la falla (color verde) b), señal de detección de fuga termina (color naranja) c), durante una prueba con datos de temperatura de la celda PC-25C - CALCE.....	50
Figura 5.6. (a) señal de corriente (color verde), (b) voltaje de la batería (color rojo), (c) señal de detección de cortocircuito (color azul) y (d) la temperatura (color morado).....	52
Figura S1. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet (b) y (c) espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por IF-BUAP a la media celda HC1.	56
Figura S2. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet (b) y (c) espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por IF-BUAP a la media celda HC2.	56
Figura S3. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet (b) y (c) espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por IF-BUAP a la media celda HC4.	57
Figura S4. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet (b) y espectro de Fourier (c) de la prueba de ciclado realizada por CALCE a la celda prismática evaluada a 35 °C (PC-35C).....	57
Figura S5. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet (b) y espectro de Fourier (c) de la prueba de ciclado realizada por CALCE a la celda prismática evaluada a 45 °C (PC-45C).....	58
Figura S7. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet y (c) espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por NASA-PCE a la batería comercial de ion de litio (C-LIC1).....	59
Figura S8. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet y (c) espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por NASA-PCE a la batería comercial de ion de litio (C-LIC2).....	59
Figura S9. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet y (c) espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por NASA-PCE a la batería comercial de ion de litio (C-LIC4).....	60
Figura S10. (a) Voltaje y temperatura de la celda, (b) la potencia espectral wavelet y (c) el espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por UCL a una batería cilíndrica comercial entre los ciclos 1 al 84 (CC3500-1).	60
Figura S11. (a) Voltaje y temperatura de la celda, (b) la potencia espectral wavelet y (c) el espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por UCL a una batería cilíndrica comercial entre los ciclos 203 al 285 (CC3500-3).	61
Figura S12. (a) Voltaje y temperatura de la celda, (b) la potencia espectral wavelet y (c) el espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por UCL a una batería cilíndrica comercial entre los ciclos 286 al 400 (CC3500-4).	61

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Las baterías recargables de ion de litio tienen un extenso campo de aplicación, que va desde dispositivos electrónicos portátiles como laptops y celulares; transporte como autos eléctricos y aviones, hasta plantas de almacenamiento de energía. Sin embargo, las baterías de iones de litio tradicionales, que emplean ánodos de grafito, ya no satisfacen las demandas actuales de almacenamiento de energía de la sociedad. En particular, el Departamento de Energía de EE. UU ha identificado al desarrollo de baterías de carga extremadamente rápida como un desafío crítico para garantizar la adopción masiva de vehículos híbridos y eléctricos a fin de frenar las emisiones de gases de efecto invernadero, a su vez, proporcionar a las naciones una mayor seguridad y estabilidad energética. El desarrollo exitoso de baterías de carga extremadamente rápida requiere una amplia investigación en múltiples niveles, que van desde la infraestructura de carga, diseños de vehículos, las propias baterías y su seguridad [1]. En general, los retos tecnológicos a mediano plazo se enfocan en el desarrollo de una nueva generación de baterías que puedan proveer además mayor capacidad de almacenamiento, soportar gran número de ciclos de funcionamiento y sobre todo seguridad durante su operación.

La gran mayoría de las baterías de ion de litio comerciales cuentan con un sistema de protección electrónico que se activa en caso de detectar una sobrecarga o sobrecorriente, a fin de evitar el sobrecalentamiento por estos factores y reducir el riesgo de explosión. Sin embargo, el desarrollo de la nueva generación de baterías requiere de sistemas de seguridad de acuerdo con las condiciones de operación de éstas y una detección temprana de fallas para reducir riesgos de accidentes para los usuarios.

Una línea de investigación activa para mejorar la seguridad de estas baterías es el desarrollo de materiales avanzados para sus componentes, como electrolitos estables térmica y electroquímicamente, separadores entre electrodos que no solo eviten el cortocircuito sino también que limiten el flujo de corriente en caso de una falla y electrolitos sólidos menos tóxicos e inflamables que los orgánicos empleados actualmente [2]. Otra alternativa para proteger la nueva generación de baterías o arreglos de estas es desarrollar sistemas avanzados de gestión externos que den seguimiento a la salud interna (integridad estructural de la batería como electrodos, electrolito, etc.), el estado de carga, permitan la detección temprana de fallas y la disipación eficiente del calor generado por las baterías. Actualmente, la función de diagnóstico de fallas en los sistemas de gestión de baterías existentes todavía es muy primitiva [3]. En este capítulo abordaremos los antecedentes, la justificación, la hipótesis y los objetivos propuestos en el proyecto de investigación doctoral.

1.1 Antecedentes

La tendencia progresiva del consumo de energía por parte de las naciones conducirá a una escasez en las fuentes de energía convencional como el carbón y el petróleo, limitando el desarrollo sostenible de la sociedad humana. En los últimos años se han estado desarrollando diversas tecnologías de generación y almacenamiento de energía para aliviar la tensión energética y ambiental, que promuevan además la reducción en las emisiones contaminantes y sean amigables con el medio ambiente [4]. Las baterías de iones de litio juegan un papel importante en este proceso, debido a que son una excelente alternativa para reducir el consumo de los combustibles fósiles y aprovechar las energías renovables limpias. Estas baterías se utilizan en diferentes áreas por tener ciclos de vida prolongados, relativa alta

densidad de energía, baja tasa de autodescarga y funcionan en un amplio rango de temperatura. Sin embargo, diversos problemas de seguridad afectan el uso de estos dispositivos, siendo las fallas internas y externas la causa principal de problemas relacionados con la pérdida de capacidad o rendimiento, sobrecalentamiento y eventos de fuga térmica que pueden desencadenar en incendio o la explosión de la batería [5]. Estos problemas se acentúan con la demanda mayor de capacidad de carga, velocidad, ciclos de funcionamiento, etc.

Los métodos comúnmente aplicados para limitar corriente, voltaje, etc., no pueden lograr resultados de diagnóstico satisfactorios del estado de salud interna de la batería porque solo identifican algunas fallas inminentes como sobrevoltaje y sobrecorriente, no la degradación de la batería que puede desencadenar calentamiento, reacciones químicas indeseadas y en algunos casos falla por cortocircuito [6]. Hay dos razones fundamentales, la primera es que la batería es un sistema electroquímico complejo no lineal y la segunda es que la capacidad de almacenamiento de energía durante la carga y la descarga de una celda varía significativamente con el cambio de temperatura y el envejecimiento [7,8]. Estos problemas se acentúan con la demanda de mayor capacidad de almacenamiento y velocidad de carga debido a que incrementan el riesgo de sobrecalentamiento y aceleran la degradación de la batería. Por ejemplo, el reemplazo de ánodos de grafito tradicionales en las baterías de ion de litio, por materiales con mayor capacidad de almacenamiento de iones de Li como el silicio, que promete un incremento sustancial en la capacidad de las baterías, teóricamente se podría incrementar un orden de magnitud. A nivel de laboratorio, este tipo de baterías han duplicado la capacidad de almacenamiento y conseguido hasta 1000 ciclos de funcionamiento, se espera que entren al mercado automotriz para el 2023 [9]. Sin embargo, la velocidad de carga del silicio es mucho menor que la del grafito, incrementar ésta es un gran reto debido a que se puede comprometer la estabilidad electroquímica de la batería y consecuentemente la seguridad de los dispositivos de no contar con un sistema de protección adecuado. Es por estos motivos, que el diagnóstico anticipado de fallas en las baterías es una de las principales tareas de los sistemas de gestión que deben desarrollarse para la generación de nuevas baterías [10].

1.2 Planteamiento del problema

La detección de fallas en baterías de ion de litio que se realiza actualmente es limitada, debido a que, no existe un método capaz de detectar todas las fallas que se pueden presentar y lleve un registro de estas, para prevenir o pronosticar el riesgo de sobrecalentamiento y fuga térmica. La detección temprana de fallas en baterías de alta capacidad, aunado al desarrollo de sistemas de gestión capaces de identificar fallas catastróficas, permitiría su mejor aprovechamiento al prologar su vida útil, reducir el riesgo de daños en los equipos y principalmente en las personas que los emplean. La detección temprana de fallas es compleja debido a que las baterías tienen un comportamiento no lineal y esto representa un gran desafío para la industria y la comunidad científica.

1.3 Justificación de la investigación

El desarrollo de baterías de ion de litio de alta capacidad de almacenamiento es indispensable para extender el uso de los vehículos eléctricos y el mejor aprovechamiento de las energías renovables. Las baterías de ion de litio han demostrado ser la mejor opción tecnológica. Sin embargo, problemas de seguridad asociados a la alta reactividad del litio, el aumento en la demanda de energía y velocidad de

carga de las baterías incrementa el riesgo de accidentes. Existen reportes de incidentes que van desde fallas por sobrecalentamiento de baterías individuales, el daño total del equipo electrónicos, automóviles, conatos de incendio en vuelos, hasta algunas víctimas mortales. Actualmente, estos incidentes no son tan frecuentes, pero si se reporta un incremento conforme se extiende el uso de las baterías de alta capacidad y el objetivo del desarrollo de sistemas de protección es reducirlos a cero. Las fallas en baterías de ion de litio como sobrecargas, cortocircuitos, sobrecalentamiento son detonantes que incrementan el riesgo, debido a que deterioran su integridad y disminuyen la vida útil. Varios de estos incidentes están asociados con el incendio o sobrecalentamiento de las baterías, debido a ello, se ha despertado una gran conciencia pública y preocupación por los problemas de seguridad de las baterías de iones de litio y las repercusiones económicas que se pueden generar [11-13].

Por mencionar algunos ejemplos de repercusiones de las fallas en baterías de ion de litio. En noviembre del 2020, Hyundai motors fue demandado por una serie de incendios de baterías en sus vehículos eléctricos, justo cuando general motors retiró del mercado casi 70.000 vehículos eléctricos con baterías del mismo fabricante, LG Chem Ltd. Se considera, que la causa de la falla pudo haber sido un daño interno en las baterías. En particular, la corrección en el software puede prevenir incendios al detectar los problemas. Justo esta situación se presenta cuando las ventas de vehículos eléctricos están aumentando a nivel mundial, a medida que la tecnología mantiene la promesa de un transporte más limpio, con una caída de los costos y un aumento la autonomía de los vehículos, pero el riesgo emergente de incendio por baterías sobrecalentadas podría hacer retroceder a toda la industria [14]. Otro ejemplo, lo tenemos en el campo aeronáutico, en enero de 2013 se produjo un incendio en el sistema de baterías de un Boeing 787 de la aerolínea Japan Airlines estacionado en Boston. En ese mismo año, otro avión del mismo modelo presentó una falla en el paquete de baterías auxiliar, lo que provocó un aterrizaje de emergencia. Los inspectores japoneses encontraron evidencia de problemas en el cableado de la batería [15,16]. En el área aeroespacial, una de las principales causas del fallo en la misión está relacionada con el módulo de energía [17].

1.4 Hipótesis

Las técnicas de análisis espectral son herramientas matemáticas, que permiten descomponer señales temporales periódicas y transitorias en el espacio de la frecuencia, detectando sus principales periodos, irregularidades en la periodicidad, discontinuidades y la correlación de dos o más variables. Algunas de las técnicas de análisis tiempo - frecuencia más usadas son la transformada de tiempo corto y discreta de Fourier. Además, las transformadas wavelets continua, discreta y cruzada, [18]. Su campo de aplicación es amplio, va desde las ciencias médicas, donde se utiliza el análisis espectral para caracterizar la placa carotídea humada de forma no invasiva [19]. En la ingeniería, este análisis se emplea para el diagnóstico de fallas en máquinas rotativas y en la detección de daños producidos por vibraciones [20,21]. En el campo de hidrología se utilizan diferentes wavelets para realizar pronósticos hidrometeorológicos [22]. Por lo tanto, el análisis espectral de las señales eléctricas de la batería puede permitir la identificación de frecuencias que surgen de la degradación de las baterías y que anteceden una falla. La identificación de estas frecuencias permitiría el desarrollo de un sistema de detección temprana de fallas para baterías de ion de litio de alta capacidad y/o velocidad de carga.

1.5 Objetivos

De acuerdo con la necesidad de desarrollar sistemas de detección en fallas para baterías de ion de litio para prevenir catástrofes, los objetivos de esta investigación son los siguientes:

Objetivo general

Desarrollar un sistema inteligente de detección temprana de fallas por sobrecarga y sobrecalentamiento en baterías de ion litio.

Objetivos Específicos

- Identificar las variables que pueden desencadenar fallas en baterías de ion de litio.
- Diseñar un sistema inteligente para monitorear, diagnosticar y pronosticar fallas en baterías de ion de litio.
- Evaluar la funcionalidad del sistema de protección inteligente de detección de fallas usando datos experimentales de pruebas de carga/descarga en baterías de ion de litio.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

Las baterías de iones de litio son los sistemas de almacenamiento de energía más utilizadas, debido a su relativa alta densidad de energía, potencia, amplia vida útil y baja tasa de autodescarga. Aunque, las baterías de iones de litio han presentado incidentes que causan preocupación pública, el desarrollo en los últimos años de aplicaciones para mejorar su seguridad ha disminuido los factores de riesgo asociados y ha mejorado el funcionamiento de la batería. Un componente clave para la operación y la seguridad de la batería es el sistema de gestión de la batería (BMS), el cual se encarga de la adquisición de los datos, la estimación del estado de carga (SOC), el estado de salud (SOH), el equilibrio de celdas, la gestión de carga y térmica, entre otros aspectos. Sin embargo, la función más importante es la detección y el diagnóstico de fallas o degradación de la batería, ya que evita que la batería trabaje fuera del rango operativo seguro [23,24].

2.1 Baterías de ion de litio

La batería es un sistema de almacenamiento de energía electroquímico complejo, que funciona cuando hay una diferencia de potencial entre sus electrodos; durante la descarga, los electrones circulan del ánodo al cátodo en el circuito externo, mientras que internamente fluyen los iones positivos en el electrolito para neutralizar la carga, durante la carga se invierte el sentido de la corriente iónica y eléctrica.

- Estructura

Las baterías electroquímicas se componen básicamente de un electrodo negativo, el ánodo, que se oxida durante la descarga, liberando electrones a un circuito externo; el grafito es el material más común en los ánodos en baterías comerciales, por su bajo voltaje con respecto al Li, bajo costo, abundancia, estabilidad y su prolongado ciclo de vida. Generalmente, estos ánodos están conformados por tres partes: el material activo, suele ser el grafito (LiC_6), el material conductor es un material de carbono como el negro de acetileno y un aglutinante como el fluoruro de polivinilideno (PVDF), todo uniformemente disperso y laminado alrededor de un colector de corriente [25].

El cátodo es el electrodo positivo, sirve como receptor de los iones de litio durante la descarga y en la carga estos iones de Li^+ se desintercalan del material del electrodo y viajan por el electrolito de regreso al ánodo. Al igual que los ánodos comerciales, los cátodos están formados por un material activo mezclado con un aglutinante de polímero y laminado alrededor de un colector de corriente. Éste está compuesto generalmente de un óxido metálico y construidos con materiales de intercalación como LiFePO_4 (LFP), LiCoO_2 (LCO) y óxidos estratificados basados en Ni como NCM, NCA, entre otros [26].

Entre ambos electrodos se sitúa una membrana dieléctrica porosa (separador), que permite el flujo iónico entre los electrodos, pero que a la vez bloquea el flujo de electrones, evitando el cortocircuito al aislar físicamente el ánodo y el cátodo [27]. Además, se adiciona un electrolito que permite el transporte iónico cuando se lleva a cabo la carga/descarga de la batería, está compuesto por mezclas de solventes de sal de litio y carbonato, que favorezcan una alta conductividad iónica. Los electrolitos podrían

determinar el rendimiento electroquímico y la seguridad de la batería debido a que factores internos/externos como las impurezas, la temperatura y la presión aceleran su descomposición [28].

- **Materiales**

En las baterías de ion de litio comerciales ordinarias, el ánodo es de grafito, el cátodo es de algún óxido metálico (como: LiCoO_2 , LiNiCoAlO_2 o LiMn_2O_4) y el electrolito se compone de una sal de litio, por ejemplo, LiPF_6 , disuelta en una mezcla de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC), además de algunos aditivos que favorecen la conductividad iónica y reducen su inflamabilidad [29]. Sin duda, cada componente de las baterías tiene una función específica, en particular el ánodo tiene un notable efecto en la capacidad de almacenamiento de carga de las baterías. Es por ello, que la búsqueda de materiales con alta capacidad de almacenamiento de litio es necesaria en el desarrollo de la nueva generación de baterías.

El grafito tiene una capacidad de carga específica de 372 mAh/g, actualmente insuficiente para la demanda de energía de vehículos eléctricos y estaciones de almacenamiento para la red eléctrica. Los materiales más prometedores para reemplazar los ánodos de grafito e incrementar la capacidad de almacenamiento de las baterías de ion de litio se basan en elementos del grupo IV de la tabla periódica, como el silicio, el germanio, el plomo y el estaño. Entre estos elementos, destaca el silicio por tener la mayor capacidad específica de almacenamiento de litio (teórica de 4200 mAh/g) y su abundancia, éste es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre después de oxígeno. El litio, reacciona electroquímicamente con el Si, formando aleaciones reversibles Li_xSi_y , de ahí su empleo en baterías recargables, debido a que puede contener máximo aproximadamente cuatro iones de Li por cada átomo de Si ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$). En cambio, en el grafito los iones de Li^+ se intercalan entre las capas de carbón, captando máximo un ion de Li por cada seis átomos de carbón (LiC_6). Sin embargo, la capacidad de captación de Li^+ en el Si cristalino provoca cambios de volumen de hasta un 400%, que durante un ciclado continuo producen fatiga mecánica, que a su vez genera la pulverización del ánodo y consecuentemente provoca la pérdida del contacto eléctrico con el colector de corriente [30].

Alternativamente, las nanoestructuras de silicio como nanoalambres, nanopartículas y silicio poroso, con la misma capacidad de almacenamiento de Li^+ que el Si en bulto (silicio cristalino), mitigan la pulverización del ánodo, debido a que cuentan con espacio libre que evita la acumulación de los esfuerzos mecánicos, producidos por los cambios volumétricos durante la carga/descarga, así pueden prolongar los ciclos de funcionamiento de la batería. En particular, se ha demostrado que, con ánodos de silicio poroso se pueden alcanzar hasta 1000 ciclos de carga/descarga, en baterías de ion de litio [31]. El silicio poroso se produce por ataque electroquímico de silicio cristalino, en un electrolito acuoso de ácido fluorhídrico, en el que se puede variar y controlar la porosidad, tamaño de los poros, propiedades ópticas, optoelectrónicas, etc. El silicio poroso tiene aplicaciones en la fotónica, optoelectrónica, sensores químicos y biológicos, suministro de medicamentos y recientemente en ánodos para baterías de ion de litio. En el IER se tienen más de 15 años trabajando con nanoestructuras del silicio poroso para aplicaciones fotónicas [32,33]. Aprovechando esta experiencia y capacidad de almacenamiento del Li^+ en el Si, actualmente se estudian las propiedades electroquímicas del silicio poroso en baterías de ion de litio. Dado que este material es semiconductor, es necesaria su incorporación en una matriz de carbón para hacer contacto eléctrico y poder emplearlo como ánodo para baterías de ion de Li. En estos compuestos de nanoestructuras de silicio con carbón se aprovecha la capacidad de almacenamiento del primero y la estabilidad química del segundo.

2.2 Parámetros de monitoreo en la batería

Las baterías de ion de litio son sistemas de almacenamiento electroquímicos complejos, por esta razón es importante el monitoreo constante de las variables eléctricas, la temperatura y la capacidad, entre otros aspectos. El voltaje de operación depende de los materiales y la electroquímica de cada batería. Éste es uno de los parámetros de monitoreo más importantes debido a que está directamente relacionado con la eficiencia y el estado de salud la celda. Fallas como la sobredescarga de la batería puede genera la reducción del electrolito y la producción de gas dentro de la batería, lo que representa un problema de seguridad [34]. Además, la sobrecarga continua tiende a descomponer al cátodo, lo que genera calor, acelerando la pérdida de capacidad y la descomposición del electrolito con voltajes iguales o superiores a 4.5 V [35]. Como consecuencia de estas fallas se han registrado algunos incidentes [36,37].

La carga/descarga de las baterías es otro parámetro fundamental, es por esta razón que el uso de cargadores adecuados ayuda a mantener la vida útil de la batería y seguridad en su operación. En el mercado se encuentran baterías con múltiples tasas de carga/descarga, que generalmente se estable la velocidad de la carga y descarga en función de la capacidad de almacenamiento de la batería [38]. Por ejemplo, si la batería tiene una capacidad nominal de 1Ah, cuando se establece que la carga se puede realizar a 1C, se indica que el cargador puede aplicar 1A de corriente como máximo a la batería, cargándose completamente en una hora. Durante la descarga la batería podrá entregar 1A de corriente en el mismo lapso.

La temperatura de operación es otro factor crítico debido a que tiene el potencial de influir significativamente en el rendimiento de la batería de iones de litio, condiciones de temperatura extremas pueden reducir la vida útil y la seguridad de la batería. Es por esta razón que los fabricantes establecen un rango de temperatura de operación, que suele estar en promedio entre -20 y 60 °C [39]. Para evaluar el rendimiento y la seguridad de la batería es necesario estimar parámetros como el estado de carga, la eficiencia coulombica y la densidad energética entregada que deben ser monitoreados constantemente por el sistema de gestión de baterías (BMS). Por ejemplo, la estimación del estado de carga se establece como la relación entre la capacidad medida en un tiempo determinado $Q(t)$ y la capacidad nominal de la batería $Q(n)$, donde la capacidad nominal es indicada por el fabricante y se expresa en Ah, esta representa la cantidad de energía que puede almacenar o entregar la batería en tiempo determinado manteniendo la tensión de operación [40]. La relación del estado de carga se estima como

$$SoC = \frac{Q(t)}{Q(n)}. \quad (1)$$

Por otro lado, la eficiencia coulombica (CE) se puede establecer como la relación entre la carga eléctrica que se extrae de la batería durante la descarga $Q(d)$ y la carga eléctrica que almacena la batería en la carga $Q(c)$ durante un ciclo [41], es decir:

$$CE = \frac{Q(d)}{Q(c)}. \quad (2)$$

2.3 Fallas comunes en baterías de ion de litio

Las fallas más recurrentes en las baterías de ion de litio de alta capacidad que ponen en riesgo la seguridad se deben a cortocircuito, abuso mecánico, sobrecalentamiento, etc. A continuación, se describen brevemente este tipo de fallas.

- Cortocircuito

Las fallas por cortocircuito en las baterías se dan por el contacto directo entre dos conductores de distinta fase, generando la anulación parcial o total de la resistencia, que conlleva al incremento de la corriente y consecuentemente de la temperatura por calentamiento por efecto Joule. El cortocircuito puede desencadenar la fuga térmica, es decir, el sobrecalentamiento que degrada los componentes internos de la batería y genera reacciones electroquímicas con consecuencias perjudiciales, como la liberación de gases y más calor que pueden culminar en una explosión. De hecho, el cortocircuito interno en las baterías es el evento desencadenante de fuga térmica más frecuente. Es por este motivo que la falla por cortocircuito es la más estudiada experimentalmente y se han desarrollado algunos modelos para simular su comportamiento [42-50].

- Abuso Mecánico

Una de las principales preocupaciones sobre la seguridad de las baterías de ion-litio especialmente en aplicaciones automotrices es su respuesta a las tensiones mecánicas y de impacto, que pueden presentarse durante un accidente automovilístico o por vibraciones. En consecuencia, se han realizado estudios para modelar el comportamiento de las baterías de ion-litio, en diferentes condiciones de esfuerzos mecánicos, que permitan mejorar los diseños de las cajas que contienen las baterías para que sean lo más resistente posible en estos escenarios [51-53].

- Sobrecalentamiento

Esta es una de las causas más comunes de fallas en las baterías de ion-litio provocada por cortocircuito y sobrecarga. Durante la etapa de diseño y construcción de las baterías, estas se someten frecuentemente a pruebas de sobrecalentamiento en un horno para evaluar su estabilidad térmica a altas temperaturas y detectar la presencia de fugas térmicas, incluso llevarla hasta la explosión. Estas pruebas son costosas, por lo que muchos estudios buscan desarrollar modelos predictivos de la respuesta térmica inducida desde diferentes métodos [54-56].

- Sobrecarga

El abuso por sobrecarga es la condición que puede afectar gravemente la integridad de una batería. Esta falla se presenta cuando se supera el nivel de “carga completa”, es decir, cuando se supera la capacidad de carga que puede soportar la batería sin desestabilizarse y por ello está especificada por el fabricante. En este caso, la temperatura se eleva rápidamente debido al calentamiento por efecto joule, generando reacciones electroquímicas que afecta la estructura de los electrodos y descomponen el electrolito al superar la diferencia del potencial de oxidación. La generación de reacciones secundarias

indeseadas producto de la fuga térmica libera calor y gases que hinchan la batería, provocando la combustión y pueden terminar en una explosión [57-59].

2.4 Sistemas de protección de baterías.

El estudio y análisis de los eventos que desencadenan las fallas más comunes en las baterías de ion de litio tiene como objetivo la búsqueda de nuevos materiales, dispositivos, circuitos electrónicos y métodos para detectar, reducir o evitar la probabilidad de que se presenten fallas, como las mencionadas arriba. En general, los sistemas de protección se clasifican como internos, es decir, la integración de componentes o materiales que forman parte de la batería y externos, como los sistemas de gestión de baterías o los módulos de protección básica y/o restablecimiento. De esta forma, se busca evitar que variables como voltaje, corriente, temperatura, etc., se salgan de control para evitar condiciones extremas que puedan conducir a accidentes o fatalidades.

Como punto de partida, se realizó una revisión en la base de datos de la “European Patent Office” y en revistas de investigación sobre métodos de detección y protección de baterías de ion de litio. Se encontraron patentes y artículos, con métodos novedosos que sirven como referencia en este proyecto de investigación. Entre los métodos se encuentran algunos basados en algoritmos para pronosticar el riesgo de falla por cortocircuito, la integración de sensores mecánicos o detección de vapor de gases orgánicos en el circuito de control, etc., a fin de reducir o minimizar la probabilidad de fallas en las baterías [60-64]. A continuación, se describen algunos de los mecanismos de protección de baterías más empleados.

2.4.1. Dispositivos externos de protección

Entre los dispositivos de protección externa para baterías de ion de litio más comunes se encuentran los Módulos de Circuito de Protección (MCP) y los dispositivos de auto-reestablecimiento. Los MCP tienen como función principal limitar la corriente que pasa a través de las baterías, también pueden ser usados para proteger los paquetes de baterías y controlar la temperatura. Además, los elementos de control de los MCP deben ser resistentes a las condiciones de trabajo normal de las baterías, condiciones medio ambientales y térmicas, ocupar espacios pequeños y ser relativamente baratos para no elevar demasiado el costo final del producto. Dentro de esta gama encontramos los respiradores de seguridad, fusibles térmicos e interruptores de circuito como interruptores magnéticos, bimetálicos, termostatos y módulos de circuitos electrónicos de protección. Los dispositivos de auto-reestablecimiento, como su nombre lo indica, son dispositivo que después de detectar una falla en las baterías y controlarla, retornan automáticamente a su condición de operación normal, sin presentar los inconvenientes de reemplazo y fallas prematuras de los dispositivos de seguridad convencionales. Algunos de estos dispositivos de control se basan en la respuesta de ciertos materiales, cerámicos y polímeros conductores, a perturbaciones externas o internas que cambian sus características físicas, como la resistencia eléctrica o volumen, de esta manera controlan las sobrecargas o el sobrecalentamiento [65,66]. Por ejemplo, en los dispositivos de corte de corriente de óxidos semiconductores, la resistencia eléctrica aumenta drásticamente con el incremento en la temperatura, de este modo limitan la corriente cuando ocurren fallas por sobrecalentamiento o por cortocircuito. Sin embargo, al igual que los dispositivos de seguridad convencionales, poseen limitaciones, por ejemplo, la miniaturización en los materiales cerámicos es un problema.

2.4.2. Dispositivos internos de protección

Los dispositivos de protección interna como los separadores de cierre, electrolitos y el revestimiento forman parte de la batería. Los separadores de cierre para baterías de iones de litio son membranas que evitan el cortocircuito entre ánodo y cátodo. Estos separadores comúnmente están hechos de poliolefinas, que son películas microporosas y termoplásticos parcialmente cristalinos. Normalmente, éstos son de polietileno grabado uniaxialmente (PE) y polipropileno (PP), PE biaxialmente grabado o multiaxialmente dibujado PP / PE / PP [67,68]. Además, de las características convencionales que deben tener los separadores, tales como alta resistencia mecánica y permeabilidad a los electrolitos, también tienen una función protectora, que es disminuir la conductividad iónica cuando se incrementa la temperatura e incluso se funden a cierta temperatura para detener el flujo de corriente entre electrodos cuando ocurre sobrecarga o sobrecalentamiento. Por ejemplo, si la temperatura de la celda aumenta irregularmente debido a una sobrecarga excesiva, el calor generado suaviza el PE y cierra los microporos en la película, por esta característica en particular se conoce como separador de cierre [69].

La clave para una celda segura de iones de litio de alto rendimiento radica en gran parte en el empleo de un electrolito estable química y térmicamente, debido a que el litio es intrínsecamente inestable con cualquier electrolito comúnmente conocido. El electrolito más empleado en las baterías de ion de litio contiene solventes orgánicos, como el carbonato de metilo ($C_2H_3O_3$) y el carbonato de dimetilo ($C_2H_6O_3$) con hexafluorofosfato de litio ($LiPF_6$). Estos solventes se descomponen parcialmente durante la primera carga de la batería y los productos de la descomposición contribuyen a la formación de una película en la superficie del ánodo que lo pasiva, conocida como SEI por sus siglas en inglés (Solid Electrolyte Interface) [70]. Idealmente, esta capa evita que continúe la descomposición del electrolito, permite mantener la capacidad y prolongar los ciclos de carga/descarga de la batería. De esta forma, la SEI constituye un mecanismo de protección interna de la batería. Sin embargo, se tiene evidencia que en las baterías tradicionales, a temperaturas elevadas, la SEI en el ánodo de grafito se destruye [71]. Similarmente ocurre en los ya mencionados ánodos de Si, Ge, Sn, que experimentan cambios volumétricos fuertes durante el ciclado de las baterías y tendencia al desprendimiento de la SEI. Por lo anterior, los estudios colorimétricos cuidadosos se han vuelto obligatorios para determinar la seguridad de las combinaciones electrodo-electrolito [72]. También se busca reemplazar los electrolitos líquidos orgánicos por electrolitos sólidos para reducir su descomposición, aunque estos tienen por ahora una conductividad iónica baja [73-75].

La estabilidad térmica del electrolito en contacto con el material activo de los electrodos es de gran preocupación en las baterías de iones de litio. Algunos aditivos del electrolito crean una capa protectora o revestimiento en el electrodo [76]. Se han probado diferentes aditivos electrolíticos que previenen la reacción directa del electrolito con el material activo del electrodo. Por ejemplo, aditivos como la butirrolactona ha demostrado que reduce la reacción directa de los cátodos de níquel con electrolitos en el estado de carga [77]. Se ha encontrado que el aditivo se descompone y encapsula el cátodo generando mayor estabilidad térmica en el proceso redox durante la carga y descarga de las baterías. Estas investigaciones buscan mejorar la estabilidad química del electrolito mediante la encapsulación de los materiales activos del ánodo [78], otros se han enfocado en mejorar el ciclo de los cátodos mediante el recubrimiento de partículas de óxidos [79,80]. Éste es un campo de estudio muy prometedor en la medida, que se realicen las combinaciones de materiales que puedan tener un buen rendimiento, en las diferentes

condiciones que conforman las baterías de ion-litio. Por ejemplo, quedó demostrado durante una prueba, que el cátodo de LiCoO₂ recubierto con nanopartículas de AlPO₄ bloqueó la fuga térmica de una batería de iones de litio. Además, esto reduce significativamente la oxidación de los electrolitos y de la disolución de cobalto [81].

2.5. Métodos de detección de fallas en baterías

La detección y el diagnóstico de fallas es fundamental para el funcionamiento seguro de las baterías de iones de litio y es una de las tareas principales de los sistemas de gestión de baterías [82]. En la literatura se reportan diferentes métodos para detectar y diagnosticar diferentes tipos fallas, en la tabla 2.1 se resumen algunos de los métodos de detección y diagnóstico de fallas en baterías de ion de litio reportados en la literatura junto a sus principales ventajas y desventajas. Estos métodos son aplicables a las fallas más comunes, como cortocircuito, sobrevoltaje, sobrecalentamiento, falla de sensores y falla de conexión en el sistema de batería [83,84]. Según su metodología, se clasifican en tres grandes grupos según el principio de diagnóstico y detección utilizando, como se explica a continuación.

Tabla 2.1. Comparativa entre los métodos de detección y diagnóstico de fallas en baterías de ion litio.

	Métodos	Tipos de fallas en la batería								Factores considerados			Ventajas / Desventajas	
		Cortocircuito Externo	Cortocircuito Interno	Sobrecarga	Sobredescarga	Sobre calentamiento	Degradación	Falla en el sensor	Falla en la conexión	Temperatura	Voltaje	Estado de Salud		
CLASIFICACIÓN DE MÉTODOS PARA LA DETECCIÓN Y EL DIAGNOSTICO DE FALLAS	Basados en Modelos Equivalentes													
	<i>Pan, et al. 2020</i>		X											
	<i>Xiong, et al. 2020</i>							X						
	<i>Sidhu, et al. 2020</i>	X		X										
	<i>Gao, et al. 2019</i>		X											
	<i>Xiong, et al. 2019</i>	X												
	<i>Ma, et al. 2018</i>					X			X	X				
	<i>Yang, et al. 2018</i>	X												
	<i>Feng, et al. 2016</i>		X											
	<i>Dey, et al. 2016</i>					X				X				
	Basados en Procesamiento de Datos													
	<i>Carbono, et al. 2023</i>			X	X		X				X			
	<i>Shang, et al. 2020</i>	X							X					
	<i>Kang, et al. 2019</i>	X	X					X	X					
	<i>Li, et al. 2018</i>	X											X	
	<i>Liu, et al. 2018</i>			X										
	<i>Wang, et al. 2017</i>			X										
	<i>Xia, et al. 2017</i>	X												
	<i>Yao, et al. 2015</i>								X					
	Basados en el Conocimiento													
<i>Naha et al. 2020</i>		X												
<i>Zhang et al. 2020</i>						X								
<i>Hong et al. 2019</i>			X	X										
<i>Zhang, et al. 2019</i>			X											
<i>Gao, et al. 2017</i>	X		X	X										
<i>Zhao, et al. 2017</i>								X				X		

2.5.1. Modelos equivalentes

Estos métodos se basan en la construcción de un modelo electroquímico o de circuito eléctrico equivalente para calcular el voltaje o corriente en la batería y predecir la falla, por las diferencias entre los valores teóricos y los medidos. El desarrollo de modelos electroquímicos equivalentes para sistemas de baterías ha avanzado mucho, ya que estiman las señales eléctricas del sistema en condiciones operativas constantes. Además, tienen aplicación en el diagnóstico de fallas y pueden estimar los efectos térmicos, específicamente para sistemas de paquetes de baterías. Sin embargo, este tipo de modelos son ineficientes bajo tasas de descarga dinámicas y temperaturas variables, lo que afecta el rendimiento general del diagnóstico y la detección de fallas, debido a una alta incertidumbre en la estimación de las características internas de la batería en entornos operativos complejos. Aunque estos modelos intentan construir una buena comprensión fundamental del proceso electroquímico de la batería, todavía están lejos de ser usados aplicaciones prácticas [85]. En la construcción de estos modelos se han usado las ecuaciones de Stefan-Maxwell para explicar el transporte de masa y energía durante el ciclado la batería [86]. Además, se usan ecuaciones diferenciales para el pronóstico del voltaje en función del tiempo de una celda de iones de litio con dos modelos simplificados [87]. En cuanto al uso de variables medibles, la ley de Peukert describe el comportamiento electroquímico en función de las variaciones de las señales eléctricas la batería [88].

En contraste a los modelos electroquímicos complejos, los modelos de circuitos eléctricos equivalentes toman las variables medibles y pueden estimar con precisión el rendimiento de los sistemas de baterías. Durante los últimos años, los investigadores han desarrollado diversos modelos de circuitos eléctricos equivalentes en función de fuentes de tensión, resistencias y condensadores para estimar el rendimiento de la batería. Por ejemplo, la capacidad de la celda a menudo se representa a través de un condensador y para estimar la respuesta transitoria del voltaje, algunos modelos usan un capacitor en paralelo con una resistencia. La mayoría de estos modelos buscan realizar la estimación del estado de carga. Sin embargo, cuando se presentan problemas relacionados con pérdida de capacidad, la temperatura y cambio de densidad de energía, la precisión disminuye [89]. Por ejemplo, Verbrugge et al. [90] realiza la estimación del estado de carga a través de un algoritmo, que emplea una regresión de mínimos cuadrados y cuyos parámetros representan un circuito equivalente del sistema de baterías. En otros modelos de circuitos equivalentes se han incorporado filtros de Kalman para modelar condiciones de trabajo normal y estados de falla de las baterías. El filtro de Kalman se puede incorporar en este tipo de modelos para estimar indirectamente el valor de ciertas variables desconocidas a partir de variables medibles, que pueden contener algún error de medición o la variable oculta. El filtro es un algoritmo que requiere dos tipos de ecuaciones para el análisis: las que relacionan las variables a estimar con las variables medidas (ecuaciones principales) y las que determinan la dependencia con el tiempo de las variables del proceso (ecuaciones de estado). La estimación de los valores de las variables del proceso se realiza en base a su dinámica, es decir a la variación en el tiempo (dimensión temporal), así como de la medición de las variables observables que se van obteniendo en cada instante del tiempo (dimensión transversal). El procedimiento se resume en dos pasos:

- Estimar el valor de cierta variable del proceso no medible directamente u oculta utilizando su propia dinámica (etapa de predicción).

- Mejorar la primera estimación utilizando la información de las variables medibles (etapa de corrección).

Una característica de la metodología es que tiene carácter recursivo. Una vez que el algoritmo pronostica el valor de cierta variable no medible en el tiempo t , añade un término de corrección y el nuevo valor “corregido” sirve como condición inicial en la siguiente etapa ($t+1$). De esta forma, en la estimación de las variables no medibles se utiliza toda la información disponible hasta ese instante y no sólo la información del instante anterior, esto es lo que se conoce como “extracción de señales” [91]. De este modo, en un modelo de circuito equivalente con filtro de Kalman se obtiene una función de probabilidad de falla mediante la estimación adaptativa de residuos [92]. También se puede monitorear la tendencia de cambio en el estado de carga, según el modelo de circuito eléctrico equivalente promedio construido, para evaluar de manera efectiva el grado y el tiempo de aparición de un cortocircuito [93].

2.5.2. Métodos basados en procesamiento de señales

Estos métodos utilizan diferentes herramientas matemáticas para encontrar leyes objetivas sobre las variables de entrada y la salida de la batería. El principio básico del método de diagnóstico de procesamiento de señales es que la aparición de fallas destruirá estas leyes, esto no implica identificar los parámetros del modelo. Por lo tanto, este método se caracteriza porque la detección y el diagnóstico de la falla en la batería se realiza mediante algunas herramientas matemáticas, como la estimación de coeficientes de correlación, la entropía que estudia los cambios de una señal en el tiempo o métodos estadísticos como la puntuación Z , que indica la desviación estándar de una medición respecto al valor de la media de los datos. Por ejemplo, la aplicación del coeficiente de correlación como indicador de falla, consiste fundamentalmente en comparar la correlación del voltaje entre las celdas conectadas en serie [94]. Dado que, la corriente de las celdas conectadas en serie es la misma, la variación de voltaje es constante en condiciones normales de funcionamiento. Por lo tanto, la entropía refleja que el cambio en el voltaje puede estar asociado a condiciones de falla de la batería [95-97].

La transformada de Fourier y el análisis de ondículas, conocido mejor como “wavelet”, son las herramientas matemáticas que se utilizan con mayor frecuencia en el procesamiento de señales. El análisis wavelet arroja información temporal y de frecuencias de forma casi simultánea, mientras en la transformada de Fourier solo se obtienen las frecuencias. Debido a ello, el análisis wavelet se ha comenzado a utilizar para detectar fallas en baterías, mediante el análisis de señales que varían con el tiempo [98-100]. Sin embargo, éstas se puede emplear juntas para un análisis complementario, como se mostrará en esta investigación. Dada la importancia de las transformadas de Fourier y wavelet en el procesamiento de señales, en la siguiente sección se presentan sus fundamentos.

2.5.2.1. Análisis Espectral

En esta sección se presentan las principales herramientas matemáticas utilizadas en el análisis espectral que realizamos en esta investigación para la detección temprana de fallas en baterías de ion de litio, la transformadas de Fourier y el análisis wavelet.

2.5.2.1.1. Transformada de Fourier

La transformada de Fourier (TF) es una herramienta matemática ampliamente utilizada en el procesamiento de señales, que permite analizar una señal periódica en el espacio del tiempo en su representación en el dominio de frecuencia [101]. La forma general que determina la transformada continua de Fourier está dada por la ecuación

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-j\omega t} dt, \quad (3)$$

que se expresa la integral en t de una función o señal dependiente del tiempo $f(t)$, multiplicada por la función exponencial compleja, que contiene las componentes armónicas dada por la fórmula de Euler $e^{it} = \cos t + i \sin t$. Es claro que, si se conoce la forma analítica de $f(t)$ se puede usar la Transformada continua de Fourier. En el caso contrario se usa la Transformada Discreta de Fourier (TDF), la cual a nivel computacional se denomina como la Transformada Rápida de Fourier (TRF). Éste es un método para calcular eficientemente la TDF de una muestra de datos y se usa comúnmente para obtener el espectro de potencia de una serie temporal y la simulación de filtros digitales [102]. Sin embargo, en una señal transitoria el análisis de Fourier no es efectivo, porque para conocer el valor de la señal transformada en una determinada frecuencia es necesario conocer la evolución de la señal en todo instante de tiempo, es decir, la TF permite localización en frecuencia, pero no en el tiempo [103].

2.5.2.1.2. Análisis wavelet

El análisis wavelet es muy adecuado para la identificación de datos con variaciones o discontinuidades abruptas. La idea fundamental detrás de las wavelets es analizar funciones o señales en diferentes escalas, donde el cambio de escala utilizada en el análisis de la señal permite aumentar la resolución. Los algoritmos computacionales que utilizan la transformada wavelet procesan los datos a diferentes escalas o resoluciones para observar las variaciones de la señal, este proceso se realiza mediante una "ventana" que se ajusta de manera automática dependiendo de la resolución requerida. El procedimiento general del análisis utilizando con wavelets es adoptar una función "prototipo", llamada generalmente wavelet madre, que es una función que satisfacen ciertos requerimientos matemáticos. Entre las principales características de una wavelet madre es que debe tener energía finita, es decir:

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t)^2 dt < \infty, \quad (4)$$

donde, E es la energía de la función wavelet madre $\psi(t)$. Adicionalmente, la función wavelet madre $\psi(t) \in L^2(\mathbb{R})$ debe tener un valor medio igual a cero [104]

$$\int_{\mathbb{R}} \psi(t) dt = 0. \quad (5)$$

Consecuentemente, la wavelet madre no es única, toda función que satisface las ecuaciones 2 y 3 puede ser una wavelet madre, de ahí que se puede elegir la más conveniente para cada análisis en particular. El análisis temporal de una señal dada se realiza por medio de dilataciones y traslaciones de una wavelet madre, en donde la señal original se puede representar como la combinación lineal de esta wavelet madre trasladada y dilatada. Por lo tanto, el análisis wavelet permite realizar la evaluación de

una señal en el tiempo, brindando la posibilidad de encontrar tendencias, transitorios, discontinuidades y picos de corta duración, que de otra manera serían muy difícil identificar. Las funciones wavelet se han utilizado en varios ámbitos, como la detección de fallas de diversos tipos, la estimación de armónicos dominantes y la compresión de datos, entre otros [105-107].

- Transformada wavelet continua

La transformada wavelet continua (TWC) se define como la integral en el tiempo de una función $f(t)$ multiplicada por la escala de una versión desplazada de la función madre $\psi(t)$.

$$C(a, b) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)\psi(a, b, t) dt, \quad (6)$$

donde $C(a, b)$ es el coeficiente de la wavelet madre desplazada $\psi(a, b, t)$, que es una función de la escala (a) y la posición (b). Si se multiplica cada coeficiente $C(a, b)$ por el apropiado coeficiente escalado y desplazado de la wavelet madre se logra reconstruir la señal original. La transformada wavelet continua intenta expresar una función o señal $f(t)$ continua en el tiempo mediante una expansión de términos o coeficientes proporcionales al producto interno entre la señal y diferentes versiones escaladas y trasladadas de la wavelet madre $\psi(t)$ [108]. Asumiendo que tanto la señal $f(t)$ como la nueva función $\psi(t)$ son de energía finita, entonces se puede definir:

$$\psi_{a,b}(t) = \frac{1}{\sqrt{a}}\psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \quad a, b \in R, a \neq 0. \quad (7)$$

De esta manera, se define la TWC así:

$$TWC(a, b) = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} x(t) \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) dt. \quad (8)$$

El escalamiento de la wavelet es el alargamiento o la compresión de la wavelet madre y se denota con la letra a , de manera que cuanto más pequeño es el factor de escala, mayor es la compresión de la wavelet. Mientras que el desplazamiento se denota con la letra b y consiste en el retraso o en el adelanto en la aparición de la señal. A continuación se presentan algunos ejemplos que permiten la interpretación de los espectros de potencia de la TWC bajo diferentes condiciones o defectos que se encuentren en la señal de datos analizada.

- Interpretación de la aplicación de la transformada wavelet continua en series de tiempo

En esta sección se describe la aplicación de la transformada wavelet continua empleando varios ejemplos de funciones senoidales que presentan variaciones en frecuencia, amplitud y fase. La figura 2.1 muestra cuatro ejemplos de funciones armónicas con: A) variaciones en el tiempo de la frecuencia, B) variaciones en la amplitud, C) variación en la fase y D) variación combinada de amplitud y frecuencia. Donde las gráficas I) son las funciones originales dependientes del tiempo, II) los periodos de cada función temporal detectados con la transformada wavelet y III) el cambio en el tiempo de la potencia

espectral de la transformada wavelet para cada función. Además, la barra de colores que aparece en la parte derecha de las figuras 2.1(III) indica la escala de la potencia espectral de la wavelet en unidades arbitrarias, donde el color azul oscuro se asocia a la potencia más baja y rojo oscuro a la más alta. La potencia espectral se refiere entonces a la distribución de la energía de la señal por unidad de tiempo [109].

En la figura 2.1A(I) se muestra una serie de tiempo conformada por tres funciones senoidales con distintas frecuencias ($F_1 = 1$, $F_2 = 3$ y $F_3 = 6$ Hz). En la figura 2.1A(II) se observan tres picos que corresponden al periodo fundamental que tiene cada una de las funciones senoidales que conforman la serie. Nótese que la amplitud de cada uno de los picos va disminuyendo conforme decrece el periodo, lo que indica que esta característica está asociada a la frecuencia, de manera que al aumentar la frecuencia de una señal disminuye su potencia espectral. Este fenómeno se puede validar en el espectro wavelet de potencia mostrado en la figura 2.1A(III), en donde podemos observar que a medida que la frecuencia de la función senoidal aumenta, el color de la franja asociada al periodo de la señal se hace cada vez más claro. Así mismo se identifican picos en el inicio de cada escalón que indica la ubicación del cambio de frecuencia en la serie temporal.

El efecto que produce el cambio en la amplitud de una serie de tiempo se muestra en la figura 2.1B(I), en este caso se construyó la serie con cuatro funciones senoidales de diferente amplitud normalizada, ($A_1 = 1.5$, $A_2 = 1$, $A_3 = \frac{1}{5}$, $A_4 = \frac{1}{7}$). Dado que en esta serie la frecuencia es constante en el tiempo, en la figura 2.1B(II) solo se observa un solo pico, como es de esperarse, que indica que el periodo fundamental de la señal es de aproximadamente 14 h. Mientras que en el espectro de potencia espectral de la figura 2.1B(III) junto a la misma periodicidad, aparece una banda de alta potencia espectral de color rojo oscuro que a medida que disminuye la amplitud de la señal se va haciendo más delgada y va cambiando la tonalidad a un color amarillo claro. El comportamiento observado nos indica que la potencia espectral de la señal disminuye a medida que decrece su amplitud con el tiempo, dado que la energía de la señal es proporcional a la amplitud. Adicionalmente se observan varios picos de color azul claro que indican el tiempo en el que ocurre el cambio de amplitud de la señal analizada.

En la figura 2.1C(I) se muestra una señal temporal de cuatro funciones senoidales que cambian su fase ($\phi_1 = 0$, $\phi_2 = \frac{\pi}{5}$, $\phi_3 = \frac{\pi}{3}$, $\phi_4 = \pi$ rad) cada 25 segundos. Dado que la frecuencia y la amplitud de la señal permanece constante, en la figura 2.1C(II) se identifica solo un pico asociado al periodo fundamental de la señal, de 14 h aproximadamente. En este caso la potencia espectral de la figura 2.1C(III) se mantiene constante con un color rojo intenso debido a que no hay cambios ni en la frecuencia ni en la amplitud de la señal en el tiempo. Sin embargo, se identifican notablemente cuatro picos en el tiempo donde se presentó el cambio de fase en la serie temporal analizada.

Como se mencionó al inicio de esta sección, los cambios de fase, amplitud y frecuencia sobre una serie de datos temporal pueden presentarse de forma individual o combinados y éstos pueden ser identificados claramente en el espectrograma wavelet. Por ejemplo, en la figura 2.1D(I) se muestran una señal temporal con efectos combinados, compuesta por cuatro funciones senoidales de diferente frecuencia ($F_1 = 1$, $F_2 = 3$, $F_3 = 6$ y $F_4 = 9$ Hz) y amplitud ($A_1 = 1.5$, $A_2 = 1$, $A_3 = \frac{1}{5}$, $A_4 = \frac{1}{7}$), respectivamente. Anteriormente se había identificado que al aumentar la frecuencia y disminuir la amplitud de una serie temporal decrece la potencia espectral, por esta razón en la figura 2.1D(II) solo se

alcanzan a distinguir dos picos con periodos aproximadamente de 14 y 10 h, correspondientes a las dos primeras funciones senoidales, los otros dos picos no son evidentes porque tienen una potencia espectral baja.

Esta situación particular se hace evidente en la figura 2.1D(III), en donde se observa que hay una alta potencia espectral, desde el inicio de la prueba hasta los 25 s según la escala de colores utilizada, mientras que en el intervalo de tiempo comprendido entre 25 - 50 s se observa que la tonalidad del color disminuye, indicando un decaimiento de la potencia y después de los 50 s las periodicidades restantes tienen un color verdoso, que indica un nivel medio bajo de potencia, según la escala de colores del espectro de potencia wavelet. De esta manera, mediante la interpretación de los espectros de potencia wavelet se pueden identificar las principales periodicidades, cambios de fase, frecuencia o amplitud que tenga la señal en el tiempo analizada y según la escala de color del espectro de potencia wavelet podemos inferir cualitativamente la cantidad de energía de la señal (baja, media o alta) y asociarla a una frecuencia y amplitud dada.

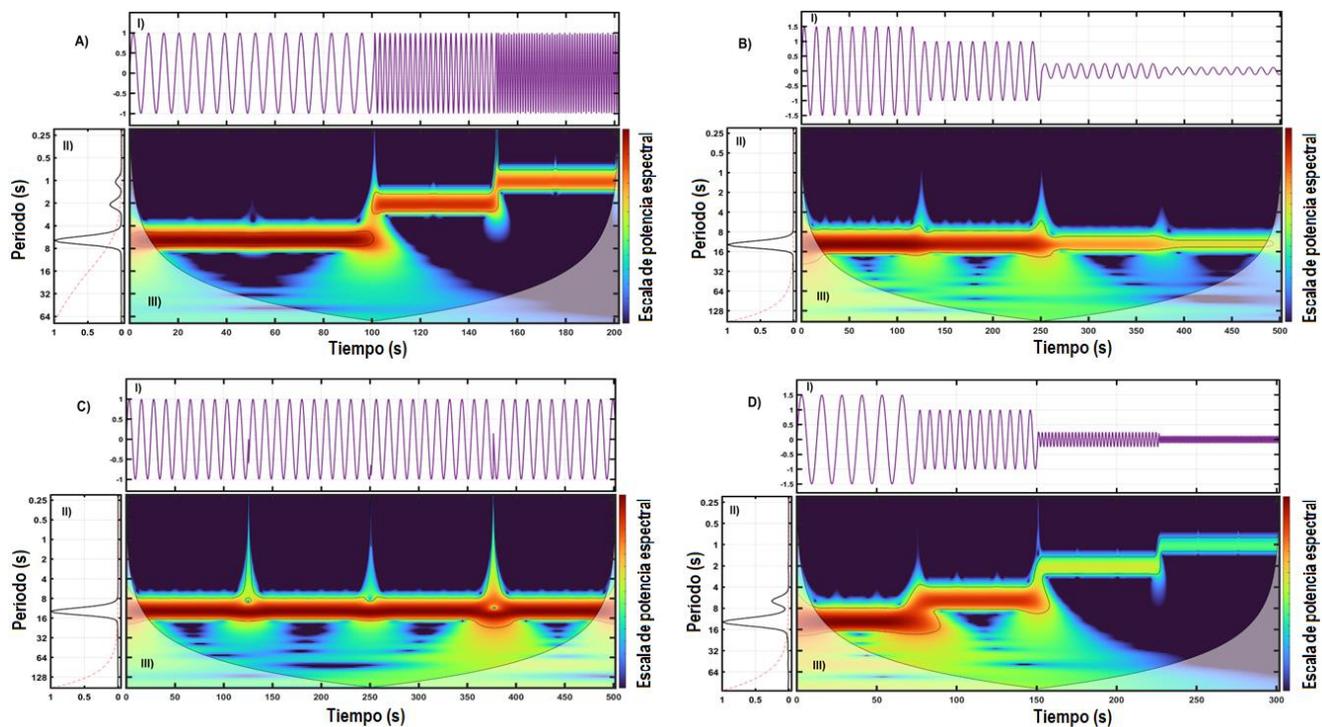


Figura 2.1 Interpretación de la transformada wavelet de series de funciones senoidales con A) cambios de frecuencia ($F_1 = 1, F_2 = 3, F_3 = 6 \text{ Hz}$), B.) cambios en la amplitud ($A_1 = 1.5, A_2 = 1, A_3 = \frac{1}{5}, A_4 = \frac{1}{7}$), C.) cambios de fase ($\phi_1 = 0, \phi_2 = \frac{\pi}{5}, \phi_3 = \frac{\pi}{3}, \phi_4 = \pi \text{ rad}$), D.) cambios simultáneos en amplitud ($A_1 = 1.5, A_2 = 1, A_3 = \frac{1}{5}, A_4 = \frac{1}{7}$) y frecuencia ($F_1 = 1, F_2 = 3, F_3 = 6, F_4 = 9 \text{ Hz}$). En las figuras A, B, C y D las gráficas I) corresponden a la serie de funciones, II) periodo de cada función dependiente del tiempo (línea negra) y es el nivel de confianza del 95% del ruido (línea roja discontinua), III) los espectros de potencia de la transformada wavelet continua.

2.5.3. Métodos basados en el conocimiento

Los métodos que se basan en el conocimiento (empíricos) para la detección o diagnóstico de las fallas de forma general utilizan la experiencia de un experto o la capacitación mediante el aprendizaje del proceso que se pretende analizar. Sin embargo, estos métodos de diagnóstico tienen una capacidad limitada para identificar, localizar fallas específicas y cuantificar los niveles de fallas [110]. Entre estos métodos se encuentran los sistemas expertos, lógica difusa, árboles de fallas, redes neuronales, aprendizaje automático y aprendizaje profundo, entre otros [111-113].

Estos métodos son aplicables a sistemas no lineales complejos y pueden combinar la experiencia y el conocimiento con las características de la inteligencia artificial. Sin embargo, el establecimiento de un proceso de capacitación o una regla requiere mucho tiempo y tiene un gran impacto en la precisión del diagnóstico. Es por ello que su aplicación en tiempo real, por ejemplo en vehículos eléctricos, necesita esperar la madurez de otras tecnologías, como el “big data” y las tecnologías 5G [83].

En particular, en este trabajo empleamos la lógica difusa para la detección y el diagnóstico de las fallas en función de las variables eléctricas medidas de la batería.

2.5.3.1. Sistema difuso basado en reglas (lógica difusa)

La lógica difusa es un área de las matemáticas que permite tratar conceptos o información imprecisos en términos de conjuntos borrosos o difusos, que se combinan en reglas para definir acciones en un sistema de cómputo. La lógica difusa tiene reglas matemáticas claras, los objetos o datos que trata son los imprecisos. Un sistema difuso somete a un proceso datos numéricos difusos en la entrada, que son clasificados por conjuntos continuos (difusos) y que son operados por reglas preestablecidas, en donde los procesos de inferencia lógica permiten entregar un dato numérico de salida, que se asocia a una clasificación predefinida por las reglas preestablecidas para la toma de decisiones. Además, una de las bondades de este método es que permite el procesamiento con un cierto nivel de incertidumbre y ambigüedad en datos incompletos y ruidosos [114]. La estructura básica de un sistema difuso consta de un fusificador, reglas difusas, motor de inferencias y defusificador, representado en la figura 2.2.

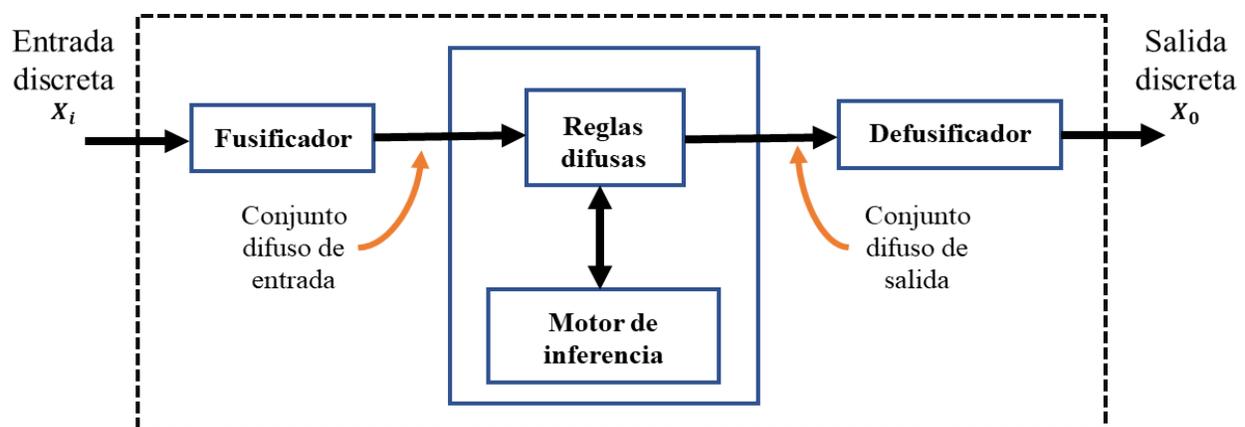


Figura 2.2 Diagrama de proceso de un sistema basado en lógica difusa.

- Fusificador: convierte los datos de entrada en elementos de un conjunto difuso, que se representan por funciones de membresía.
- Base de conocimiento (Reglas Difusas): la base de conocimiento es una regla lógica de premisa y conclusión; “si - entonces”, que son almacenadas como una base de conocimiento, generalmente estas reglas son acordes a la experiencia del que las genera.
- Motor de inferencia: relaciona los datos de entrada con las reglas preestablecidas.
- Defusificador: es la función que transforma el resultado de la regla preestablecida a datos numéricos.

2.6. Relación de energía mediante el teorema de Parseval

La potencia de una señal $x(t)$ en el dominio del tiempo puede obtenerse mediante el teorema de Parseval, también conocido como teorema de la energía o teorema de la energía de Rayleigh, que establece que la energía de $x(t)$ es igual a la energía de su transformada de Fourier $X(\omega)$, en el dominio de la frecuencia ω [115] y está dada por

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} |x(t)|^2 dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} |X(\omega)|^2 d\omega. \quad (9)$$

En consecuencia, la potencia media de una señal $x(t)$ es igual a la suma del cuadrado de las magnitudes de la señal durante el intervalo de tiempo (t_2, t_1) , es decir

$$P = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \int_{t_1}^{t_2} |x(t)|^2 dt. \quad (10)$$

Se dice que la señal $x(t)$ es una señal de potencia en un intervalo grande, si y sólo si tiene potencia finita y satisface la relación:

$$0 < \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} |x(t)|^2 dt < \infty, \quad (11)$$

donde T es el periodo y la potencia de $x(t)$ debe ser finita.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA: ANÁLISIS ESPECTRAL Y DETECCIÓN DE FALLAS AUTOMÁTICO

En este capítulo se describen las dos metodologías desarrolladas en esta investigación que nos permitieron alcanzar los objetivos propuestos. La primera describe la metodología del análisis espectral de la señal del voltaje de las pruebas de ciclado de las baterías, que permite la identificación temprana de fallas y la segunda describe el funcionamiento del sistema inteligente de monitoreo y detección temprana de fallas propuesto en este trabajo.

3.1. Bases de datos de pruebas de ciclado de baterías de ion de litio

Las pruebas de ciclado consisten en cargar y descargas continuamente las baterías, durante cientos o hasta miles de ciclos, para determinar los ciclos de funcionamiento que pueden soportar manteniendo su capacidad arriba o igual a un valor determinado. Regularmente, estas pruebas se realizan en diferentes condiciones de operación, como velocidad de carga/descarga o rangos de temperatura. Los modos de carga y descarga se aplican de acuerdo con protocolos establecidos. Por ejemplo, carga o descarga a corriente constante (CC), carga o descarga a voltaje constante (CV). Dado el propósito de estas pruebas, los datos de ciclado permiten evaluar el rendimiento electroquímico de los materiales de las baterías, la capacidad en condiciones de operación o ambientales específicas, o detectar fallas internas por degradación de las baterías. La velocidad de carga/descarga (C-rate) se define como la rapidez con la que una batería se puede cargar o descargar de forma segura y comúnmente se expresa en miliamperios por hora (mAh) o en función de su capacidad. Por ejemplo, 1C, 2C o 2200 mAh, en el primer y segundo caso esa expresión indica que la batería se puede cargar o descargar a una o dos veces su capacidad nominal y en el último caso se nos indica explícitamente el valor de corriente que puede ser usada para la carga o descarga de batería.

En esta etapa se realizó una búsqueda de bases de datos de acceso libre sobre pruebas de ciclado en baterías de ion de litio, encontrando información en Center for Advanced Life Cycle Engineering (CALCE), National Aeronautics and Space Administration – Prognostics Center of Excellence (NASA-PCE) y University College London (UCL). En total se recopilaron más de 20 bases de datos que contienen información de voltaje, corriente, capacidad, energía, en algunas se encuentra también información de la temperatura e impedancia de las baterías durante las pruebas de ciclado. Las bases de datos de CALCE, NASA y UCL fueron descargadas del sitio web de cada grupo de investigación. Además, mediante una colaboración, la BUAP nos proporcionó directamente datos de pruebas de ciclado de baterías con ánodos de silicio, realizadas en su Instituto de Física. Los datos de pruebas de cada grupo corresponden a diferentes tipos de baterías, indicados en la Tabla 3.1. Por ejemplo, CALCE evaluó una celda prismática constituida por un ánodo de grafito y un cátodo de óxido de litio cobalto (LiCoO_2), NASA-PCE realizó pruebas de envejecimiento acelerado en un grupo de baterías comerciales modelo 18650, con un ánodo de carbón litiado (LiC) y un cátodo de óxido litio cobalto (LiCoO_2); mientras que UCL probó una batería cilíndrica comercial de iones de litio modelo INR18650, hecha de un cátodo rico en níquel NMC811 - (LiNiCoAlO_2) y un ánodo de grafito-silicio y el IF-BUAP realizó pruebas de ciclado en medias celdas conformadas por un electrodo de trabajo de hilos de silicio y un contraelectrodo de litio metálico.

Los cuatro grupos de investigación aplicaron un protocolo de ciclado estándar para proteger las baterías de sobrecarga o sobredescarga [116], pero con parámetros de carga/descarga y equipos de

pruebas específicos. El ciclado de las celdas inició con el proceso de carga a una corriente constante (CC) hasta alcanzar la tensión de corte superior establecida en cada caso; a continuación, la carga se mantenía en el modo de voltaje constante (CV) hasta que la corriente de carga disminuía al 10% del valor nominal. Durante la descarga de la batería se aplicó una CC hasta alcanzar el voltaje de corte inferior para completar así un ciclo de carga/descarga. Luego, este proceso se repitió múltiples ciclos hasta que se cumplieron los escenarios determinados en cada prueba. De cada grupo de investigación se seleccionaron cuatro bases de datos de pruebas de ciclado, donde los datos de voltaje de las pruebas realizadas por IF-BUAP se nombraron como HC (1-4), que abrevia las palabras Half Cell. Las cuatro bases de datos de CALCE se nombraron PC-25C, que es la abreviatura de Prismatic Cell acompañada con la temperatura a la que fue ciclada la batería. En el caso de NASA_PCE, los datos se nombraron C-LIC (1-4) y es la abreviatura de Commercial Lithium-ion Cells. Finalmente, para UCL las bases de datos del ciclado se nombraron CC3500 (1-4) y corresponde a la abreviatura de Commercial Cylindrical, junto al máxima capacidad de la batería de 3500 mAh. Las condiciones específicas establecidas por cada grupo de investigación se resumen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.1 Baterías de ion de litio evaluadas por los cuatro grupos de investigación.

Grupo de investigación	Tipo de celda	Cátodo	Ánodo	Capacidad(mAh)
IF-BUAP	Half Cell	Si	Li	4200/g
CALCE	Prismatic	LiCoO ₂	Graphite	1350
NASA-PCE	18650	LiCoO ₂	Li-C	2000
UCL	18650	LiNiCoAlO ₂ (NCA)	Graphite- Si	3500

Tabla 3.2. Protocolo de carga/descarga del ciclado de baterías de iones de litio aplicado por IF-BUAP, CALCE, NASA-PCE y UCL.

Celda	Carga			Descarga		Ciclos	T (°C)
	CC (mA)	Voltaje de corte (V)	Corriente de corte (mA)	CC (mA)	Voltaje de corte (V)		
IF-BUAP							
HC1	0.86	0.7	0.18	0.86	0.11	104	25
HC2	0.86	0.7	0.18	0.86	0.11	72	25
HC3	0.86	0.7	0.18	0.86	0.11	109	25
HC4	1.33	0.7	0.13	1.33	0.11	28	25
CALCE							
PC-25C	675	4.2	50	1350	2.7	256	25
PC-35C	675	4.2	50	1350	2.7	315	35
PC-45C	675	4.2	50	1350	2.7	304	45
PC-55C	675	4.2	50	1350	2.7	303	55
NASA-PCE							
C-LIC1	1500	4.2	20	2000	2.5	162	24
C-LIC2	1500	4.2	20	4000	2.0	41	24
C-LIC3	1500	4.2	20	4000	2.0	244	24

C-LIC4	1500	4.2	20	(2000, 4000, 1000)	2.2	134	4
UCL							
CC3500-1	1500	4.2	100	4000	2.5	1-84	24
CC3500-2	1500	4.2	100	4000	2.5	110-202	24
CC3500-3	1500	4.2	100	4000	2.5	203-285	24
CC3500-4	1500	4.2	100	4000	2.5	286-400	24

3.2. Metodología del análisis espectral

El análisis espectral de los datos obtenidos de las pruebas de ciclado de baterías permite identificar frecuencias que componen la señal analizada, siendo de mayor interés en este trabajo aquellas que anteceden los eventos de fallas. Estas frecuencias regularmente son consecuencia de la degradación progresiva de la batería durante el ciclado y muchas veces suelen ser imperceptibles en la escala de tiempo. Debido a ello, este análisis permite identificar algunas fallas súbitas de las señales de corriente, voltaje y temperatura, aun cuando estas sean muy pequeñas. De este modo es posible identificar factores que contribuyen a la degradación y a una posible falla por fuga térmica, sobrecarga o cortocircuito en las baterías de ion de litio, como se verá más adelante.

El análisis espectral se desarrolló en tres etapas, mostradas en el diagrama de la figura 3.1. En la primera etapa, los datos de voltaje de la batería se filtran y preprocesan para darles el formato correcto y eliminar el ruido para que pueda ser analizados en la siguiente etapa. La técnica de filtrado empleada se basa en la aplicación de la transformada wavelet mediante la función (*wdenoise*), incorporada en la caja de herramientas de Matlab. En la segunda etapa se lleva a cabo el análisis espectral de los datos del voltaje preprocesado, aplicando las transformadas de Fourier y wavelet. En la tercera etapa se implementa el método de estimación de potencia en la señal de voltaje para la detección temprana de fallas en la batería.

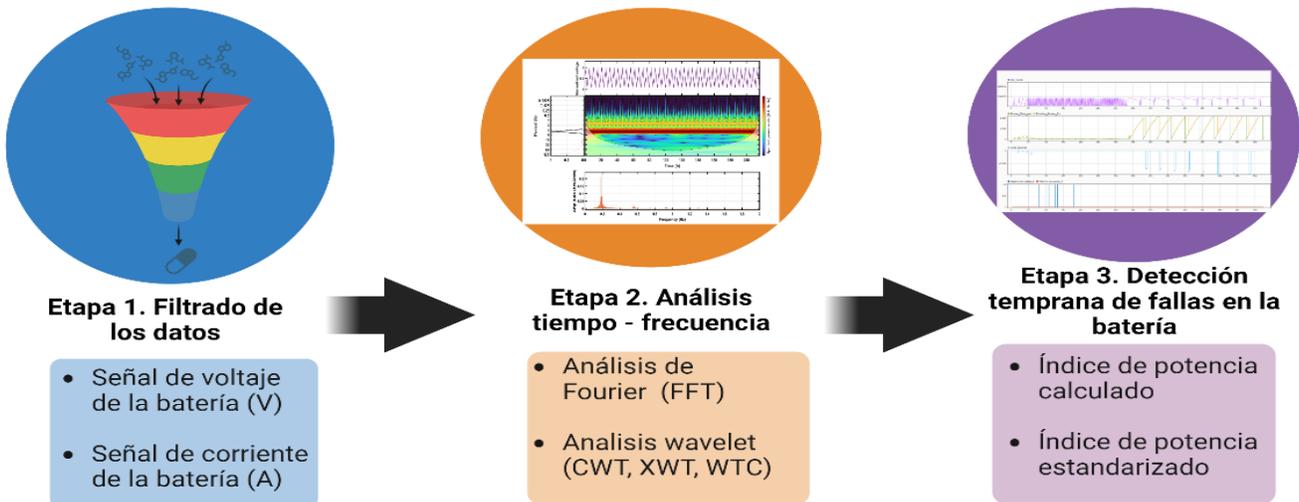


Figura 3.1 Diagrama de flujo del método de análisis de tiempo-frecuencia propuesto para la detección temprana de fallas en baterías de ion de litio.

3.3. Metodología del sistema inteligente de monitoreo y detección temprana de fallas

La metodología empleada en el desarrollo del sistema inteligente para el monitoreo y detección de fallas en baterías se basada en cuatro etapas. En la etapa I se conforman las bases de datos que contienen información de las señales eléctricas de la batería durante la prueba de ciclado, junto con los datos de temperatura y los parámetros indicados por el fabricante. En la etapa II, los datos son filtrados para eliminar ruido y valores atípicos. En la etapa III, los datos son procesados por diferentes métodos que permiten detectar las fallas y esta información de salida entra a la etapa IV, que a través de niveles de clasificación permite generar una alerta temprana cuando se detectan señales previas a la falla o cuando se genera una falla súbita. A continuación se describe brevemente cada una de estas etapas y el aporte computacional de cada una de ellas a la lógica del algoritmo de monitoreo, diagnóstico y detección de fallas.

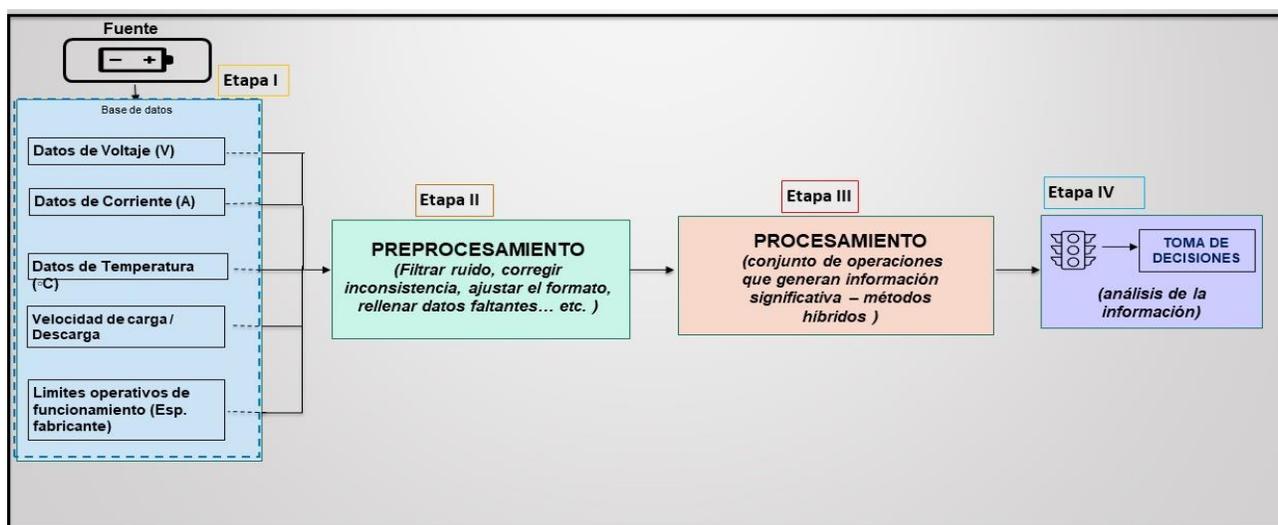


Figura 3.2. Etapas de la metodología del diseño del sistema inteligente de monitoreo y detección de fallas en baterías de ion de litio.

3.3.1. Etapas I-II. Recolección y preprocesamiento de datos.

A partir de las bases de datos indicados en la tabla 3.2 se identifican las variables del proceso de ciclado de las baterías, como el voltaje, corriente, temperatura, etc., y las especificaciones del fabricante respecto a los límites operativos, el estado de salud y la vida útil de la batería. Posteriormente, estos datos son filtrados para su procesamiento.

3.3.2. Etapa III. Procesamiento de los datos

En esta etapa, los datos preprocesados se clasifican y dividen de acuerdo con el tipo de variable que ingresa al sistema inteligente. El procesamiento de los datos se realiza en dos pasos; en el primero se realizar la detección y monitoreo de fallas y en el segundo se diagnóstica la falla. Los métodos de procesamiento usados fueron:

- Normalización de los datos

Este paso implica la estandarización de datos, facilitando la comparación entre dos series de datos distintas, además de permitir reconocer valores atípicos o fuera de rango. Los datos empleados en el entrenamiento y prueba del sistema inteligente desarrollado fueron normalizados en Matlab. Esta función permite la normalización de forma independiente en cada fila, columna o vector de la dimensión especificada de la entrada. El bloque acepta señales de punto fijo y flotante en el modo de dos normas al cuadrado, donde la señal de salida siempre tiene las mismas dimensiones que la entrada.

- Función de distribución acumulativa normal

La distribución normal tiene propiedades matemáticas que permiten predecir qué proporción de la población estadística caerá dentro de cierto rango. En esta etapa, los datos que corresponden a las variables de voltaje, corriente y temperatura de las pruebas de ciclado de las baterías son procesados usando la función de probabilidad normal acumulada, con el objetivo de estimar la probabilidad de que cierto valor de voltaje o temperatura pudiese alcanzar un valor determinado (umbral) para identificar una tendencia o un patrón de comportamiento claro.

Lei et al. [117] propone un método para determinar la potencia de calentamiento externo que activa la fuga térmica en baterías de iones de litio comerciales (NCM / grafito). En el trabajo citado se consideran diferentes capacidades de almacenamiento, además, se encuentran datos de la temperatura y el tiempo de la fuga térmica, bajo condiciones reproducibles basadas en principios estadísticos. Este artículo resultó muy interesante debido a que, a partir de las pruebas de calentamiento se encontraron las temperaturas de inicio de la fuga térmica en baterías de ion de litio comerciales, con capacidades de almacenamiento en un rango de 2.2 a 4.8 Ah. Por lo tanto, los valores de temperatura de fuga térmica reportados en este artículo fueron tomados como referencia, junto con el rango de temperatura operacional recomendado por el fabricante de las baterías, para ajustar la media y la desviación estándar de la función de probabilidad acumulada normal que se programó con la finalidad de que el sistema inteligente de monitoreo pueda generar una alerta temprana ante un sobrecalentamiento de la batería.

La figura 3.3 muestra las gráficas de una prueba de calentamiento acelerado de una batería desarrollada en cuatro pasos, donde la señal de la temperatura externa es de color rojo y la probabilidad de fuga termina (PFT) en función del incremento de temperatura en color azul. En el primer paso, figura 3.3. (1) se observa que transcurridos 51.3 s de la prueba, la temperatura externa de la batería es de 68.7 °C y la PFT es de 26.43 %. En el segundo paso, figura 3.3. (2) transcurridos 61.1 s de la prueba, la temperatura externa llegó a 76.6 °C y la PFT en este punto es de 56.36 %. En el tercer paso, la temperatura de la batería alcanza 87.9°C a los 75.6 s, teniendo una PFT 90.15%. En el último paso, antes de 120 s, la temperatura sube muy rápidamente hasta los 600 °C y posteriormente comienza a descender hasta 572.6 °C en un tiempo de 139.7 s.

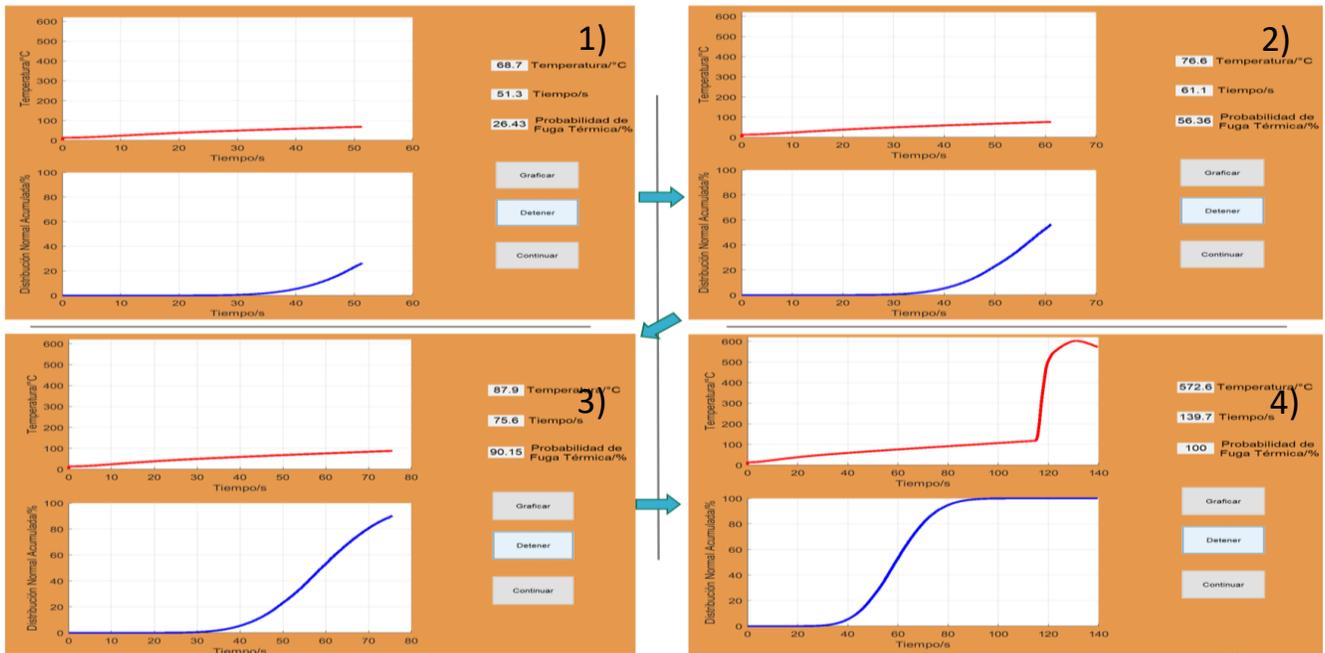


Figura 3.3 Grafica de calentamiento externo de una batería de ion litio por pasos (señal de color rojo) y la probabilidad de fuga térmica asociada (señal de color azul).

De las gráficas mostradas en la figura 3.3 se aprecia la importancia de tener un sistema de detección temprana de fallas debido a que la temperatura se incrementa rápidamente cuando ocurre la fuga térmica. Además, vemos que la variable de control programada, en función de la probabilidad acumulada normal aprox. 45 s, antes del evento de falla indicaba que había 90.1 % de probabilidad de una fuga térmica. De esta manera, generamos una variable adicional con la finalidad de que el algoritmo inteligente de detección de fallas cuente con varias fuentes de información para el procesamiento de los datos y fundamenten la toma de decisiones.

- Método de umbralización de los datos

Los umbrales permiten resaltar datos concretos dentro del universo de las variables de análisis mediante el uso de formatos de celda especiales, símbolos o texto, facilitando el análisis de grandes cantidades de datos, ya que esta marca o umbral resulta fácil de buscar e identificar de forma rápida y precisa. En esta investigación se implementarán varios umbrales en las diferentes variables de estudio (corriente, voltaje y temperatura) con la finalidad de implementar acciones de control específicas, en caso de que la variable se encuentre por debajo, arriba o dentro del valor del umbral asignado. Este proceso de umbralización se realizará en la plataforma de Matlab.

En la figura 3.4 se muestra un ejemplo de Matlab de una señal lineal, donde la variable de salida (su) tiene un umbral duro y otro suave en 0.4 V. Para efectos del procesamiento de los datos en esta etapa se usarán umbrales duros en las variables de control antes mencionadas, debido a que solo se requiere procesar cierta parte de los datos en algunos casos específicos, lo que permitiría la activación posterior de acciones dentro del sistema inteligente para la detección y monitoreo de fallas.

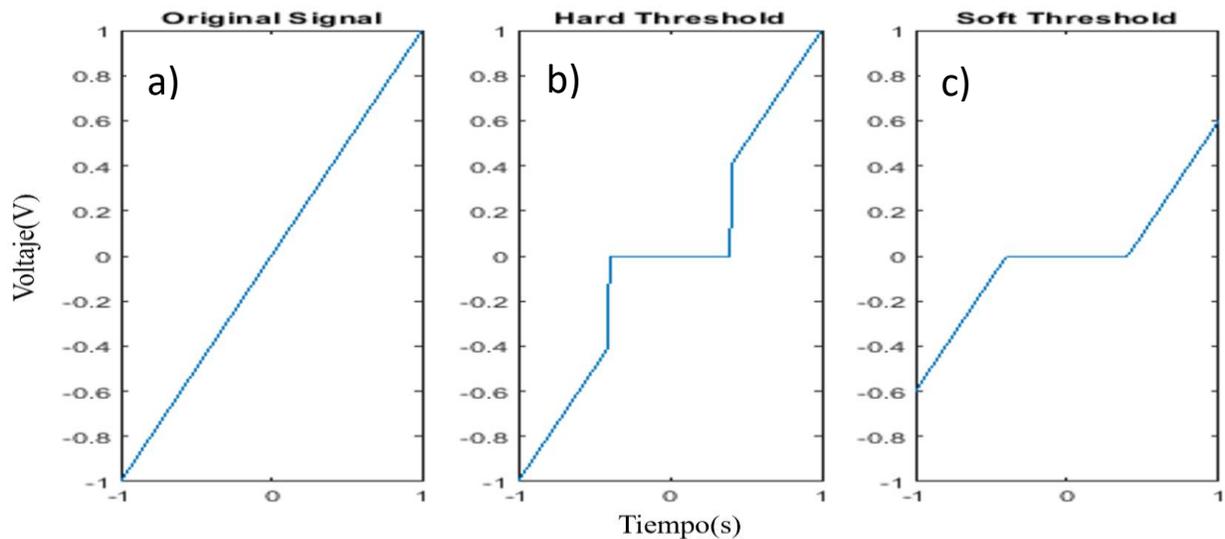


Figura 3.4 Umbralización de datos, a) Señal original de entrada, b) y c) las salidas con una umbralización dura y suave en 0.4 V, respectivamente. Fuente: Matlab.

3.3.3. Etapa 4. Clasificación y categorización de los datos

El proceso de clasificación de los datos se realiza segmentando el rango de la variable en un número determinado de categorías. Con esto se busca identificar el comportamiento de las variables en diferentes niveles, de acuerdo con las reglas preestablecidas en los bloques difusos desarrollados para esta tarea. Los métodos basados en lógica difusa emplean etiquetas lingüísticas como alto, positivo, interno, crítico, etc..., de manera que el nombre de la etiqueta represente o designe una clasificación en un sub-rango determinado, dentro de los posibles valores que puede tomar la variable, tanto en la entrada como en la salida de un bloque difuso. En la figura 3.5 se muestran las distintas clasificaciones que tienen las salidas de los bloques difusos, designados como 1.2 y 2.1 y nombrados *diagnósticos de sobrevoltaje* y *pronóstico de fuga térmica (FT)*, respectivamente, que permiten al sistema de control tomar las acciones respectivas ante los diferentes estados de las variables antes mencionadas.

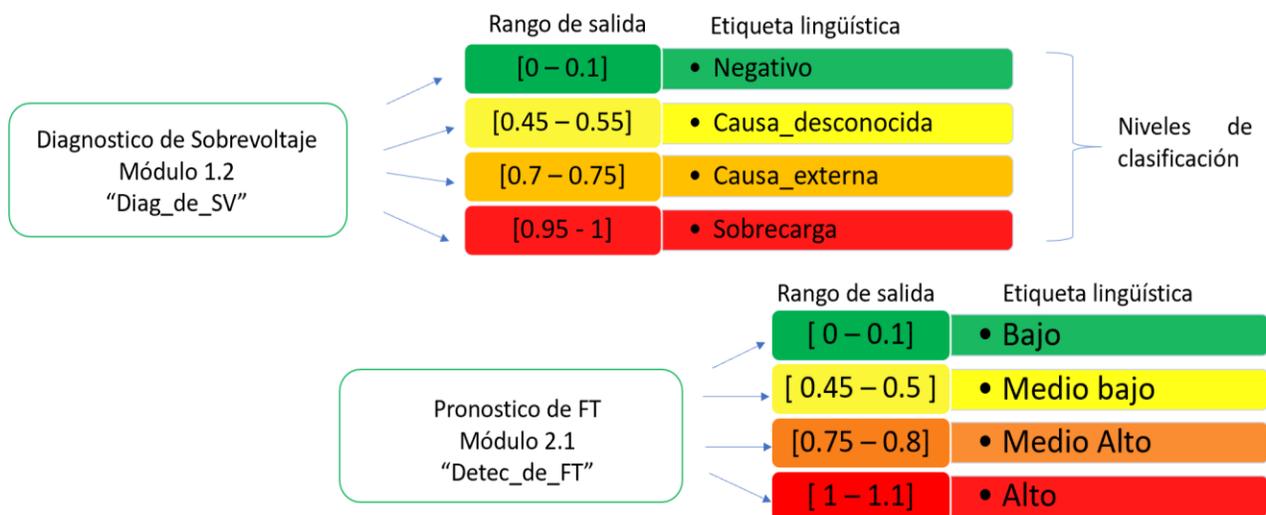


Figura 3.5 Clasificación de las variables de salida dentro de cada sistema difuso del sistema inteligente.

CAPÍTULO 4. ANALISIS DE LAS PRUEBAS DE CICLADO DE LAS BATERÍAS

En este capítulo se analizan las bases de datos de voltaje de las pruebas de ciclado realizadas por los cuatro grupos de investigación IF-BUAP, CALCE, NASA-PCE y UCL mediante la aplicación de la transformada rápida de Fourier y la transformada wavelet continua. El procesamiento de los datos se llevó a cabo en MATLAB utilizando las funciones FFT y WT de la caja de herramientas wavelet y de las bibliotecas de aplicaciones del analizador de señales. La frecuencia de muestreo utilizada para la estimación de la transformada rápida de Fourier se estableció de acuerdo con el teorema de muestreo de Nyquist-Shannon [118], de modo que esta frecuencia al menos debe duplicar la frecuencia natural de la señal en este caso la frecuencia más alta del ciclo de voltaje.

El análisis del voltaje dependiente del tiempo de las baterías de iones de litio durante la prueba de ciclado se amplió al dominio tiempo-frecuencia por TWC, con el fin de analizar las variaciones de potencia local dentro de una sola serie temporal, no estacionaria con múltiples periodicidades (voltaje de la batería). Se seleccionó la función de Morlet como la wavelet madre para estudiar las variaciones locales de la densidad de potencia espectral en múltiples periodicidades y para la extracción de características [119]. La wavelet madre Morlet proporciona una alta resolución en la escala de período (frecuencia) y es una función compleja, lo que nos permite filtrar la serie en anchos de banda [120]. La barra de colores que se muestra en el lado derecho de las Figuras 4.1b-4.5b correspondientes a la transformada wavelet, indica la escala de potencia espectral en unidades arbitrarias donde el color amarillo intenso es la potencia espectral más alta y el azul claro la más baja.

De las cuatro celdas de cada grupo se seleccionó la que mejor representara el análisis espectral para presentarla en este capítulo, las gráficas de los resultados de las otras tres bases de datos se presentan en el Apéndice de la tesis. En este análisis se detecta la aparición de frecuencias asociadas a las fallas de las baterías, como se muestra en las siguientes secciones. Cabe mencionar que los principales resultados presentados en este capítulo los hemos publicado en la revista *Energies* en el 2023, como requisito para presentar el examen de grado [121].

4.1. Medias celdas de ion de litio con electrodo de trabajo de hilos de silicio y contraelectrodo de litio metálico

En el IF-BUAP se realizaron pruebas de ciclado a medias celdas conformadas por un electrodo de trabajo de hilos de silicio y un contraelectrodo de litio metálico. Tres medias celdas se sometieron a acondicionamiento a una corriente constante de 0.17 mA (C/10) en los cuatro primeros ciclos para que soportaran una corriente de 0.86 mA (C/2) durante los siguientes ciclos, con una tensión de corte de 0.11 V para la litiación y de 0.7 V para la deslitiación. Todas las pruebas de ciclado se realizaron a temperatura ambiente (25 °C). Una vez que las celdas alcanzaron el voltaje de corte la prueba de ciclado se cambió a un modo potencioestático y se programó para que se detuviera cuando la corriente de la celda disminuyera un 10% o alcanzara la capacidad teórica máxima (4200 mAh/g). Se observó que cuando estas celdas se cargaban sólo hasta el 75% (3150 mAh/g), después de 100 ciclos la pérdida de capacidad fue inferior al 0.1% [122].

La Figura 4.1a muestra el gráfico del voltaje en el tiempo de la celda HC3. Aquí se aprecia que después de aproximadamente 600 h, el voltaje de carga disminuyó, luego volvió al valor original y en

los últimos ciclos se presenta una sobrecarga. El espectro de Fourier para la señal de voltaje de la batería HC3 se muestra en la Figura 4.1c. En este caso, el rango de frecuencias mostrado es de 3.02×10^{-7} a 10×10^{-5} Hz, donde las frecuencias principales están en 1.09×10^{-5} Hz y 4.44×10^{-5} Hz (con períodos de 25.48 h y 6.25 h), correspondientes a los ciclos de pre-acondicionamiento (primeros cuatro ciclos) y al resto del ciclado regular, respectivamente. Sin embargo, por debajo de 0.574×10^{-5} Hz se observa un espectro regular (área de color verde), que no puede relacionarse claramente con ninguna falla evidente del voltaje de la celda hasta este punto del análisis. La Figura 4.1b muestra el espectro wavelet del voltaje de la celda HC3, como se puede observar en el centro del espectro wavelet, el período de la prueba de ciclado está claramente identificado en dos bandas en amarillo intenso, correspondiente al período de pre-acondicionamiento de 25.5 h (desde el inicio hasta aproximadamente 100 horas) y luego el ciclado regular con un período de 6.25 h. Además, después de aproximadamente 450 h y hasta justo antes del evento de sobrecarga, se observa un tercer período de 3.5 h de menor potencia espectral. Esta reducción del período se debe a la respuesta electroquímica de la batería. Cerca del final de la prueba, la potencia espectral wavelet tiene un área difusa irregular en amarillo intenso, que se extiende en un amplio rango de períodos y que corresponde a una sobrecarga en la batería, ver la Figura 4.1a. Notar que después de aproximadamente 350 h de la prueba, en la región de altos períodos, parte inferior central de la figura, emerge un área de color amarillo claro donde la potencia espectral aumenta y se ensancha, es decir se amplía el rango de períodos que abarca hasta superponerse con la zona de falla. Claramente después de las 700 h el voltaje de la celda es mayor que el límite superior establecido en la prueba durante la carga (véase la figura 4.1a).

En condiciones normales puede producirse un aumento de voltaje durante la carga, pero no mayor que los límites establecidos debido a que el cargador de la batería está programado para detenerse automáticamente cuando se alcanza el voltaje de corte. Sin embargo, durante la descarga no hay un límite de voltaje de corte superior porque este disminuye regularmente; solo hay un límite para el voltaje de corte inferior. Este fallo podría deberse a un cortocircuito interno, creado por dendritas de litio que crecen entre los electrodos de la batería y perforan el separador. Este efecto se observa en el espectro de potencia wavelet como un leve incremento en la frecuencia principal, un escalón, alrededor de la hora 650 con un aumento en el período de ciclado. El rango de los períodos de esta área de color amarillo claro corresponde precisamente a las frecuencias que se encuentran dentro del área en verde del espectro de Fourier de la figura 4.1c. Estos resultados sugieren que antes de la falla por sobrecarga surgen frecuencias bajas en la señal de voltaje de la batería.

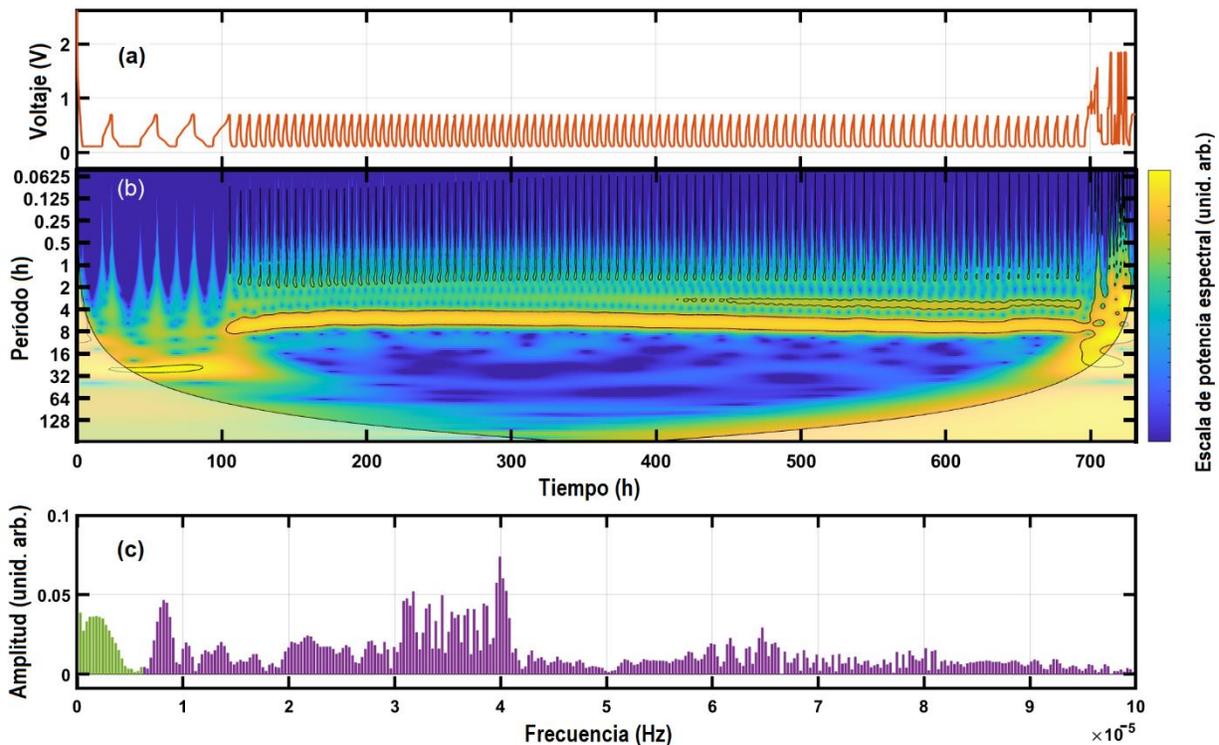


Figura 4.1 (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet (b), y (c) espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por IF-BUAP a la celda HC3.

El voltaje de la celda HC1 durante la prueba de ciclado se muestra en la Figura S1a del Apéndice. Se observa que al final de la prueba de ciclado hubo una reducción del 21.5% de la tensión máxima (0.55 V en lugar de 07. V), pero sin ningún evento irregular que indique falla de la batería. El voltaje de carga/descarga de la celda HC2 se muestra en la figura S2a del Apéndice, ésta tiene una tendencia uniforme, pero se aprecia que el periodo de ciclado aumenta en los últimos 10 ciclos, asociado al aumento de la impedancia de la celda. La celda HC4 se sometió a directamente a 1.33 mA sin preconditionamiento, como consecuencia el periodo y la forma de los ciclos fueron irregulares, véase la Figura S3a y consecuentemente la prueba de ciclado fue más corta que en las celdas anteriores. Los espectros de Fourier de las celdas HC1, HC2 y HC4 se muestran en las figuras S1c-S3c del apéndice. En los espectros de potencia wavelet de las figuras S1b-S3b se observan tendencias similares a los presentadas por la celda HC3, pero no hay una falla eléctrica crucial en esas celdas.

4.2. Celda Prismática con ánodo de grafito y cátodo de óxido de litio cobalto

CALCE evaluó a diferentes temperaturas una Celda Prismática (PC) hecha de un ánodo de grafito y un cátodo de óxido de litio cobalto (LiCoO_2), con una capacidad nominal de 1350 mAh. La celda fue cargada totalmente en el modo de corriente constante/voltaje constante (CC/VC), a una tasa de corriente constante de 0.5 C hasta que el voltaje alcanzó 4.2 V, luego este voltaje se mantuvo hasta que la corriente de carga cayó por debajo de 0.05 A. La descarga de la batería se realizó a una corriente constante de 1 C hasta alcanzar el voltaje de corte de 2.7 V. La temperatura ambiente inicial fue de 25 °C y después de cada 10 ciclos de carga/descarga, se elevó 10 °C hasta llegar a los 55 °C [123,124]. En este caso solo se evaluó una batería a diferente temperatura, 25, 35, 45 y 55 °C de modo que a cada temperatura le

corresponde una base de datos, que se identificaron como PC-25C, PC-35C, PC-45C y PC-55C, de acuerdo con el tipo de celda, prismática y la temperatura de la prueba.

El voltaje de la batería ciclada a temperatura ambiente (PC-25C) se muestra en la Figura 4.2a, donde se observa que el voltaje duplicó los límites de operación después de 14 h de prueba, probablemente como resultado de una falla interna reversible. La Figura 4.2c muestra el espectro de Fourier de la celda PC-25C. Debido a que el período del voltaje de carga/descarga se mantiene constante durante las pruebas de ciclado a diferentes temperaturas, la frecuencia principal es la misma es decir 5.37×10^{-3} Hz (con un período de 0.051 h) y los espectros de Fourier son similares en los cuatro casos, ver figuras S4c-S6c del apéndice. Sin embargo, sólo la prueba a 25 °C presenta un fallo evidente después de 14 h de ciclado y debido a ello el espectro de Fourier muestra una forma bien definida por debajo de 4.37×10^{-3} Hz (bajo del área verde), similar a la que se muestra en la Figura 4.1c, pero en un rango de frecuencia más amplio.

El espectro de potencia wavelet del voltaje de la batería PC-25C se muestra en la Figura 4.2b. Como se puede observar, en la mitad del espectro hay una banda delgada de color amarillo intenso correspondiente a la periodicidad principal (0.051 h). Esta banda se deforma cuando el período de ciclado cambia irregularmente, véase también la figura 4.2a. Por ejemplo, después de aproximadamente 2 horas el voltaje máximo de carga se redujo a la mitad obviamente esta prueba de ciclado tiene alteraciones en los períodos que origina una banda irregular en el espectro wavelet y corresponde al periodo principal del ciclado. Además, justo debajo de las irregularidades de banda principal surgen varias regiones en forma de cono, de menor intensidad espectral (en amarillo claro) que la banda principal que se extienden en un rango de períodos más alto. Algunas de estas regiones en forma de cono pueden distinguirse claramente como irregularidades en la prueba de ciclado, véase la figura 4.2a, mientras que otras son prácticamente indistinguibles. Sin embargo, todas las irregularidades son completamente detectadas en la transformada wavelet. Una revisión de la base de datos indica que durante estos eventos la capacidad de la celda disminuyó, lo que confirma que las regiones en forma de cono corresponden a fallas transitorias de la batería. Después de aproximadamente 14.3 h, la potencia espectral wavelet es amarillo intenso en un notable rango de períodos mayores que el principal, que corresponde claramente a la falla por sobrecarga que duró aproximadamente 45 min. Una vez más, observe que aproximadamente a las 6 h aparece un área espectral intensa en el rango de período más alto, que se amplía con el tiempo hasta superponerse con la zona de falla. El rango de estos períodos altos corresponde a las bajas frecuencias marcados en color verde en el espectro de Fourier de la Figura 4.2c. Una revisión de la base de datos indica que después de la falla de sobrecarga, la capacidad de la celda disminuye generando una disminución del período principal.

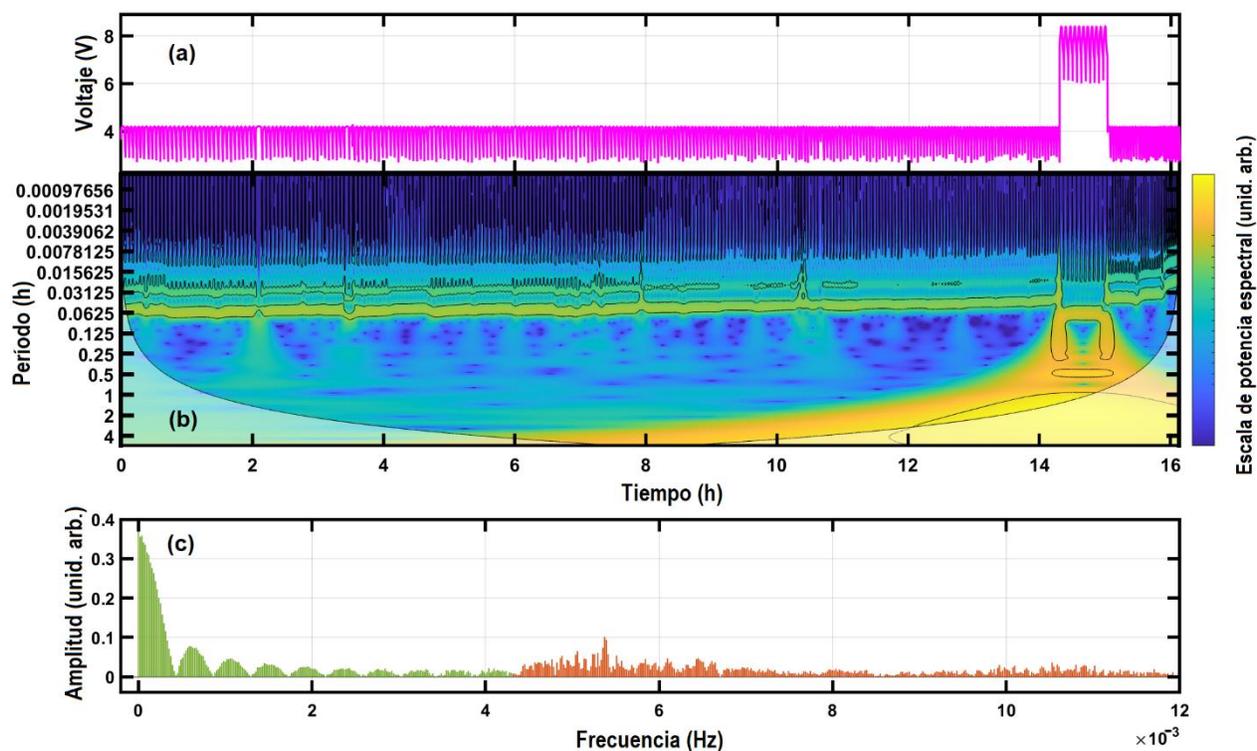


Figura 4.2 (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet (b), y espectro de Fourier (c) de la prueba de ciclado realizada por CALCE a la celda prismática evaluada a 25 °C (PC-25C).

El voltaje de carga/descarga de la celda probada a temperaturas mayores que 25 °C mostró en general pocos eventos irregulares o presentó fallas no catastróficas durante la mayor parte de la prueba de ciclado. Los gráficos correspondientes a la celda probada a 35 °C (PC-35C) y 45 °C (PC-45C) se muestran en las figuras S4a y S5a del apéndice respectivamente. En estos dos casos se pueden observar pequeños eventos irregulares. Asimismo, en la prueba a 55 °C (PC-55C) se identifica claramente una interrupción de la prueba de ciclado entre las 10 y las 25 h y posteriormente se reanudó la prueba, ver Figura S6a. Los espectros de Fourier correspondientes se muestran en las figuras S4c-S6c y los espectros wavelet en las figuras S4b a S6b, donde no se detectó alguna falla crítica.

4.3. Celda Comercial de Iones de Litio con ánodo de carbón litiado (LiC) y cátodo de óxido litio cobalto (LiCoO₂).

La NASA-PCE reporta pruebas de ciclado acelerado de una Celda Comercial de Iones de Litio (C-LIC) modelo 18650 con una capacidad nominal de 2000 mAh [125]. Estas baterías tienen un ánodo de carbón litiado (LiC) y un cátodo de óxido litio cobalto (LiCoO₂). Analizamos cuatro de sus bases de datos de baterías de iones de litio, de las cuales tres de esas baterías (C-LIC1 a C-LIC3) se probaron a una temperatura ambiente de 24 °C y la otra a 4 °C (C-LIC4). El protocolo de carga fue el mismo en las cuatro baterías, pero con diferentes velocidades para la descarga, ver Tabla 3.2. La carga se ejecutó en el modo de CC a 1500 mA hasta que el voltaje de la batería alcanzó 4.2 V, luego continuó en modo de VC hasta que la corriente cayó hasta los 20 mA. La batería C-LIC1 se descargó a un nivel de CC de 2000 mA (1C) hasta que el voltaje cayó hasta 2.5 V. El experimento se detuvo una vez que la capacidad alcanzó el criterio de final de vida útil del 30% de pérdida del valor nominal de la capacidad de almacenamiento de energía. En la batería C-LIC2 la descarga se realizó aplicando una onda cuadrada de 0.05 Hz, 4000

mA de amplitud a 2C y un ciclo de trabajo del 50% hasta que el voltaje de la batería cayó hasta 2.0 V. En la batería C-LIC3 la descarga se realizó a 2000 mA (1C) hasta que el voltaje cayó a 2.7 V. El experimento se llevó a cabo hasta que la capacidad de la batería disminuyó hasta los 1600 mAh (20% de desvanecimiento de la capacidad nominal). La cuarta batería (C-LIC4) se descargó con distintos niveles de corriente fija entre 4000 mA (2C) y 1000 mA (0.5C) y se detuvo cuando alcanzó los 2.2 V. El experimento se llevó a cabo hasta que la capacidad de la batería se redujo a 1400 mAh (30% de pérdida de la capacidad nominal).

Como se puede observar en la Figura 4.3a, durante la prueba de ciclado se presentan múltiples eventos de carga y descarga excesiva en la celda C-LIC3, los cuales son más graves después de 100 h de ciclado de la batería, teniendo en cuenta los límites operativos de corte establecidos para el voltaje. El espectro de Fourier de la misma celda se muestra en la Figura 4.3c, donde se observan múltiples componentes de frecuencias de alta amplitud debido a la irregularidad de la velocidad del ciclado. Esta celda se cargó a 0.75C y se descargó a 2C durante toda la prueba, pero se observa que el período del voltaje disminuye con el tiempo, ver Figura 4.3a. El espectro de Fourier no exhibe un patrón regular en el rango de frecuencias bajas como en el caso de las celdas HC3 y PC-25C que se muestran en las Figuras 4.1c y 4.2c, respectivamente, aunque la batería C-LIC3 tiene ciclos de sobredescarga entre las 109 y 114 horas de la prueba. La Figura 4.3b muestra el espectro wavelet del voltaje de la celda C-LIC3, donde el período principal se ubica aproximadamente en el centro de una banda delgada discontinua, un color amarillo intenso. Se aprecia que este periodo disminuye con el tiempo debido a la reducción en la capacidad de la celda, dato reportado en la base de datos de la NASA. La banda amarilla central tiene una discontinuidad pronunciada después de 110 h de ciclado debido a una serie de sobrecargas presentadas durante estos ciclos, ver Figura 4.3a.

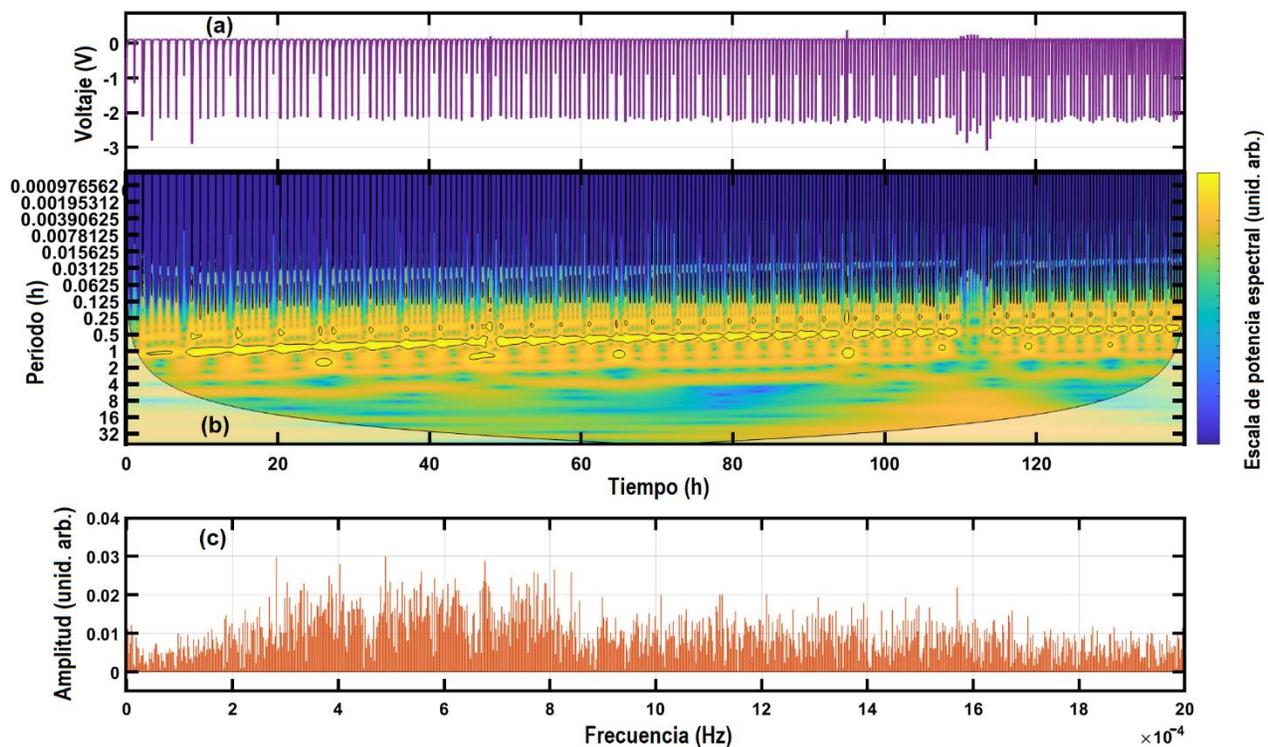


Figura 4.3 Voltaje (a), potencia espectral wavelet (b) y espectro de Fourier (c) de la prueba de ciclado realizada por NASA-PCE a la batería comercial de ion de litio (C-LIC3).

Los gráficos de voltaje vs tiempo de las celdas para C-LIC1, C-LIC2 y C-LIC4 presentan irregularidades en los límites de voltaje de corte, ver Figuras S7a a S9a en el apéndice. Como los límites de voltaje se fijaron de acuerdo con el protocolo de cada prueba, estas señales irregulares pueden asociarse con sobrecargas y sobredescargas de la batería, teniendo en cuenta los valores de corriente usados durante el ciclado de cada celda. Los espectros de Fourier muestran tendencias similares en estas tres celdas, véanse las figuras S7c-S9c. Además, la potencia espectral wavelet de las cuatro baterías probadas por NASA-PCE tiene una banda central ancha discontinua (entre 0.1 a 5 h aprox.) con algunos espacios cortos entre si. La amplia gama de períodos de esta banda surge de la respuesta irregular de la batería al protocolo de ciclado propuesto para las pruebas, ver tabla 4.2. El período principal en todas las celdas es de alrededor de 1 h y en las figuras S7b, S8b y S9b se muestra la potencia espectral wavelet para las celdas C-LIC1, C-LIC2 y C-LIC4, respectivamente.

4.4. Batería comercial de iones de litio con cátodo de NMC811 - (LiNiCoAlO₂) y ánodo de grafito-silicio

UCL ha reportado datos de ciclado de una batería cilíndrica comercial de iones de litio modelo INR18650, hecha de un cátodo rico en níquel NMC811 (LiNiCoAlO₂) y un ánodo de grafito-silicio, con una capacidad de almacenamiento de 3500 mAh (celda denotada como CC-3500) [126]. La carga se realizó en condiciones de CC de 1.5 A hasta que el voltaje de la celda alcanzó 4.2 V, luego el voltaje se mantuvo constante hasta que la corriente disminuyó hasta los 100 mA. La descarga se realizó a 4000 mA (1C aprox.) hasta los 2.5 V. Este protocolo de ciclado se siguió durante 400 ciclos, dentro de una cámara a una temperatura ambiente de 24 °C. La base de datos de la prueba de la batería cilíndrica se dividió por números de ciclos para simplificar el análisis, el ciclo 1 al 84 (CC3500-1), el ciclo 110 al 202 (CC3500-2), el ciclo 203 al 285 (CC3500-3) y del ciclo 286 al 400 (CC3500-4). Es importante mencionar que incluso cuando la prueba de ciclado se realizó en una sola batería, cada intervalo de ciclado comienza desde la hora cero de acuerdo con la base de datos original (archivo EIL-MJ1-015) siguiendo el protocolo de la prueba durante 400 ciclos [127].

El voltaje de la batería en función del tiempo para el conjunto de ciclos CC3500-2 se muestra en la Figura 4.4a. Mientras que el espectro de Fourier se muestra en la Figura 4.4c. Como resultado del ciclado casi uniforme en toda la prueba, el espectro de Fourier está bien definido, con dos frecuencias principales y sus armónicos claramente identificados. En la figura 4.4a se puede ver que aparentemente no hay una falla en la celda, pero el período del durante el ciclado aumenta ligeramente con el tiempo. Como resultado el espectro de Fourier muestra dos frecuencias principales en lugar de una casi superpuestas, una a 9.16×10^{-5} y 9.25×10^{-5} Hz. Al final de la prueba hay una interrupción en el ciclado. La base de datos también contiene información de la temperatura durante la prueba que se incluye en la Figura 4.4a, línea azul discontinua. Como se puede ver, la temperatura de la celda oscila y aumenta ligeramente durante la prueba de ciclado, esta es probablemente la razón del incremento en el período durante la prueba de carga/descarga. El espectro de Fourier también muestra un patrón bien formado en el rango de baja frecuencia en color verde, que no puede asociarse a un fallo en la batería sino a la interrupción del ciclado ocurrido al final de la prueba.

El espectro de potencia wavelet de la celda probada por UCL durante el ciclo 110 al 202 se muestra en la Figura 4.4b. Se puede observar claramente una banda ancha uniforme en la región central, en

amarillo intenso. Debido a la respuesta constante de la batería no se detectan eventos irregulares durante el ciclado, solo la interrupción al final de la prueba. Sin embargo, hay una pérdida de capacidad durante los últimos 10 ciclos, que se ve como un aumento en el rango del período en el espectro de potencia wavelet.

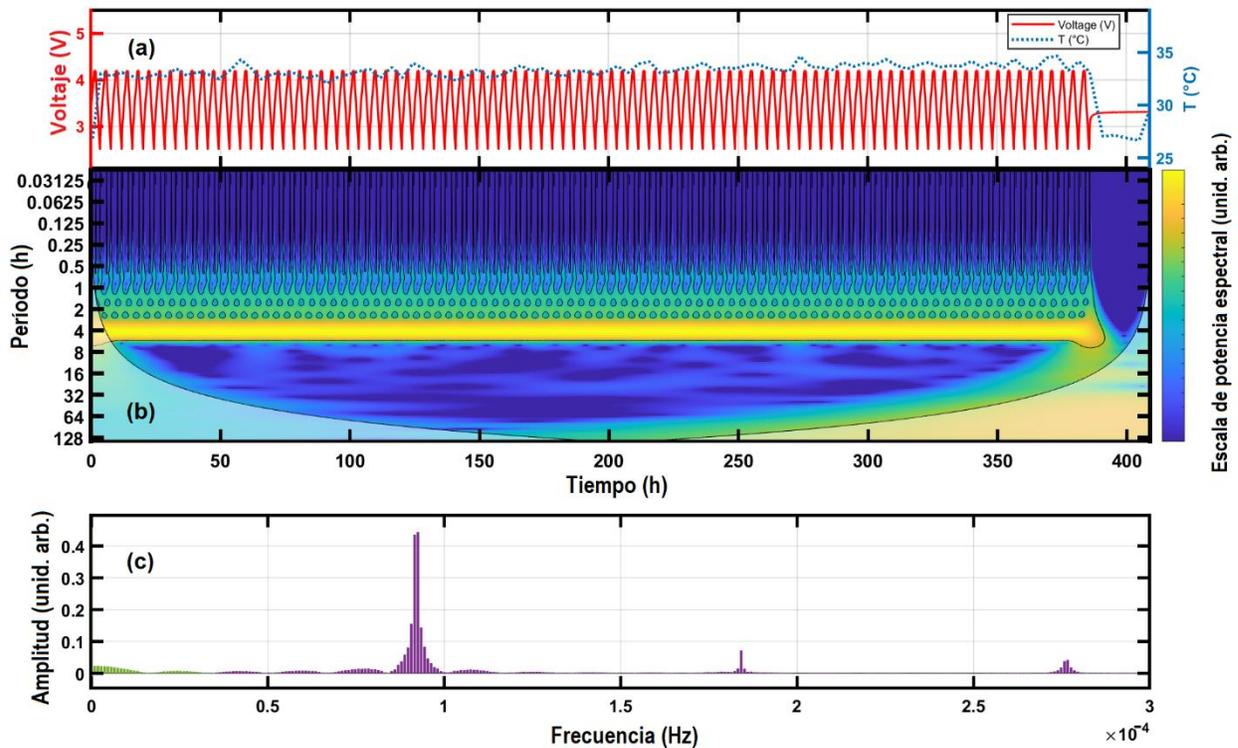


Figura 4.4 Voltaje y temperatura de la celda (a), la potencia espectral wavelet (b) y el espectro de Fourier (c) de la prueba de ciclado realizada por UCL a la batería cilíndrica comercial entre los ciclos 110 al 202 (CC3500-2).

Los gráficos del voltaje y la temperatura de los conjuntos de ciclos adicionales se muestran en las figuras S10a a S12a del apéndice. Se aprecia que no se presentaron fallas críticas durante estos ciclos, solo en dos de las tres bases de datos se presenta una suspensión en el ciclado antes de finalizar la prueba. Los espectros de Fourier mostrados en las figuras S10c - S12c para el resto de los ciclos son bastante regulares y los espectros de potencia wavelet muestran tendencias similares, véanse las figuras S10b a 12b.

CAPÍTULO 5. IDENTIFICACIÓN Y DETECCIÓN TEMPRANA DE FALLAS DE BATERÍAS

En este capítulo se presenta los resultados de la modelación de detección temprana de fallas en las baterías de ion de litio construido a partir de las frecuencias bajas que anteceden las fallas y el método de estimación de potencia mediante el teorema de Parseval.

5.1. Modelo para la identificación y detección temprana de fallas de la batería

El análisis espectral realizado mediante la transformada wavelet sobre la señal del voltaje de la batería mostró que antes de una falla crítica surge un patrón en la región de períodos altos. Los períodos que conforman este patrón disminuyen con el tiempo y se amplían cerca de la región de la falla. Nótese también que la potencia espectral aumenta cerca de la región de falla, el rango de frecuencia correspondiente a estas periodicidades también se identificó mediante la transformada rápida de Fourier. Además, la transformada wavelet muestra que estos patrones generalmente preceden a cualquier evento irregular presente en el ciclado del voltaje de la batería, pero son más estrechos y de menor potencia espectral que en el caso de una falla crítica. En diversos fenómenos físicos se han encontrado patrones espectrales similares que experimentan cambios bruscos de estado por perturbaciones, que aparentemente son estocásticos, pero el análisis espectral demuestra que hay cierta periodicidad, es decir regularidad, por ejemplo el análisis espectral de la variación de la superficie libre durante el paso de un huracán, los estratos arqueológicos subsuperficiales de una pirámide para localizar un túnel oculto, el análisis de los niveles de agua y la detección terrestre de partículas solares por mencionar algunos presentan la periodicidad de los eventos que son identificados al aplicar la transformada wavelet [128-131].

El patrón de la potencia espectral wavelet, en el rango de períodos que aparece antes de un evento crítico se puede utilizar para modelar la función de fallas de la batería de iones de litio. Esta función se calculó aplicando la transformada inversa de Fourier al rango del espectro de frecuencias relacionados con la falla, resaltados en color verde en las figuras 4.1c - 4.4c. La figura 5.1 muestra los gráficos del voltaje real de la batería y del voltaje calculado utilizando la transformada de Fourier inversa, en el rango de frecuencias arriba mencionado, para una celda de cada grupo de investigación. Como se puede ver, a partir de los cálculos realizados se obtiene la señal de voltaje promedio sin la oscilación máxima del voltaje cíclico real. Destaca el hecho que esta gráfica indica el momento exacto en que ocurre una falla o irregularidades en las baterías. Adicionalmente se empleó un filtro paso-bajos digital para estimar el voltaje promedio en función de los periodos de alta potencia espectral detectados en el análisis wavelet previo, para validar la función de falla. La frecuencia de paso del filtro se eligió dentro del intervalo de altas periodicidades presentes antes del evento de falla y teniendo en cuenta que esta frecuencia debería estar cerca de la banda del período principal. Los demás parámetros de diseño del filtro para cada grupo de investigación se presentan en la tabla 5.1, cabe resaltar que se emplearon dos tipos de filtros, Butterworth y Chebyshev Type I, debido a que presentaron una mejor respuesta en función a los datos de ciclado de cada grupo de investigación.

La figura 5.2 muestra los gráficos del voltaje real y del voltaje filtrado para una celda de cada grupo de investigación. Como se puede ver la señal filtrada también indica el momento exacto que ocurre una

falla o irregularidad en el voltaje real de la batería, con un pequeño sobre amortiguamiento generado por la respuesta del filtro. Sin embargo, este método podría ser usado de forma complementaria para aplicaciones de detección e identificación de fallas.

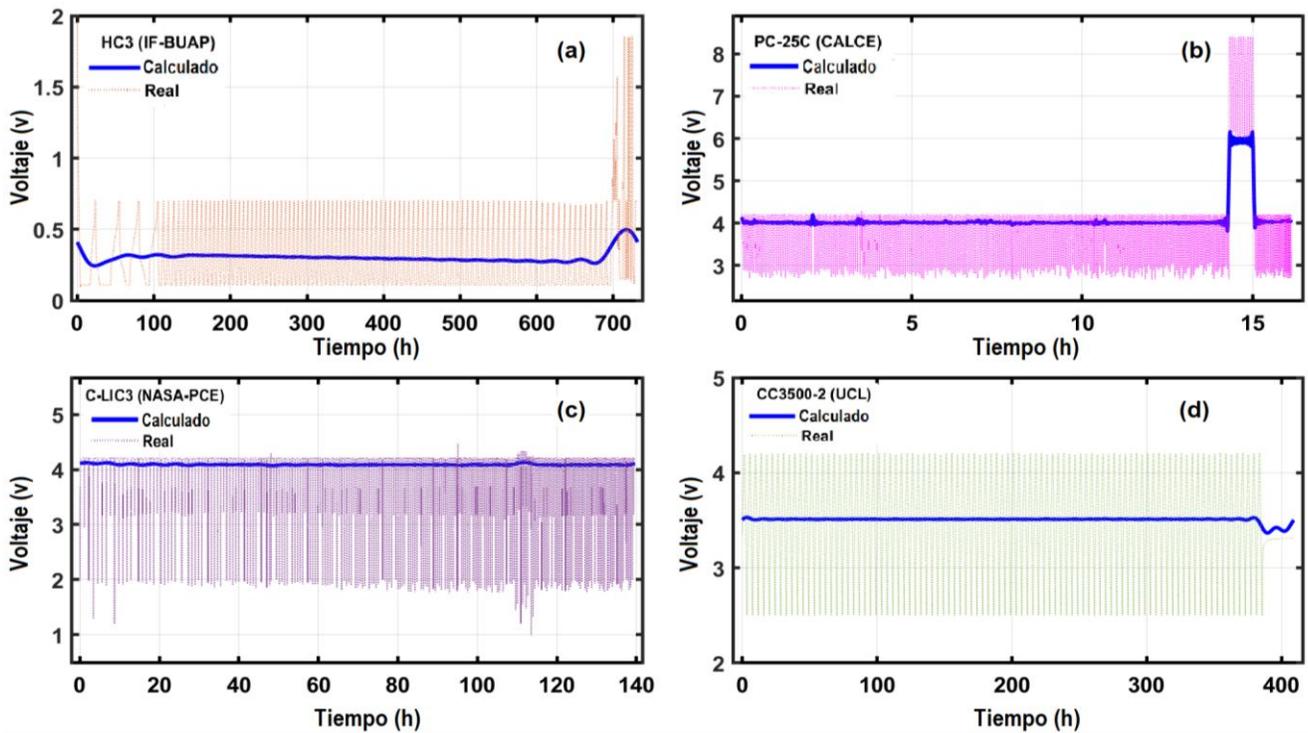


Figura 5.1 Voltaje real vs calculado aplicando la transformada inversa de Fourier a los períodos altos encontrados por wavelet a (a) media-celda HC3 - IF-BUAP, (b) celda PC-25C - CALCE, (c) celda C-LIC3 - NASA-PCE y (d), celda CC3500-2 - UCL.

Tabla 5.1 Parámetros de diseño de un filtro paso-bajo digital.

Grupo de investigación	Método de diseño (IIR)	Orden específico	Frecuencia de muestreo	Frecuencia de paso	Periodo de paso (h)
IF-BUAP	Butterworth	2	108	0.07	14
CALCE	Chebyshev Type I	2.5	4096	8	0.12
NASA-PCE	Chebyshev Type I	1.5	3500	0.12	8
UCL	Butterworth	1.5	160	0.08	12

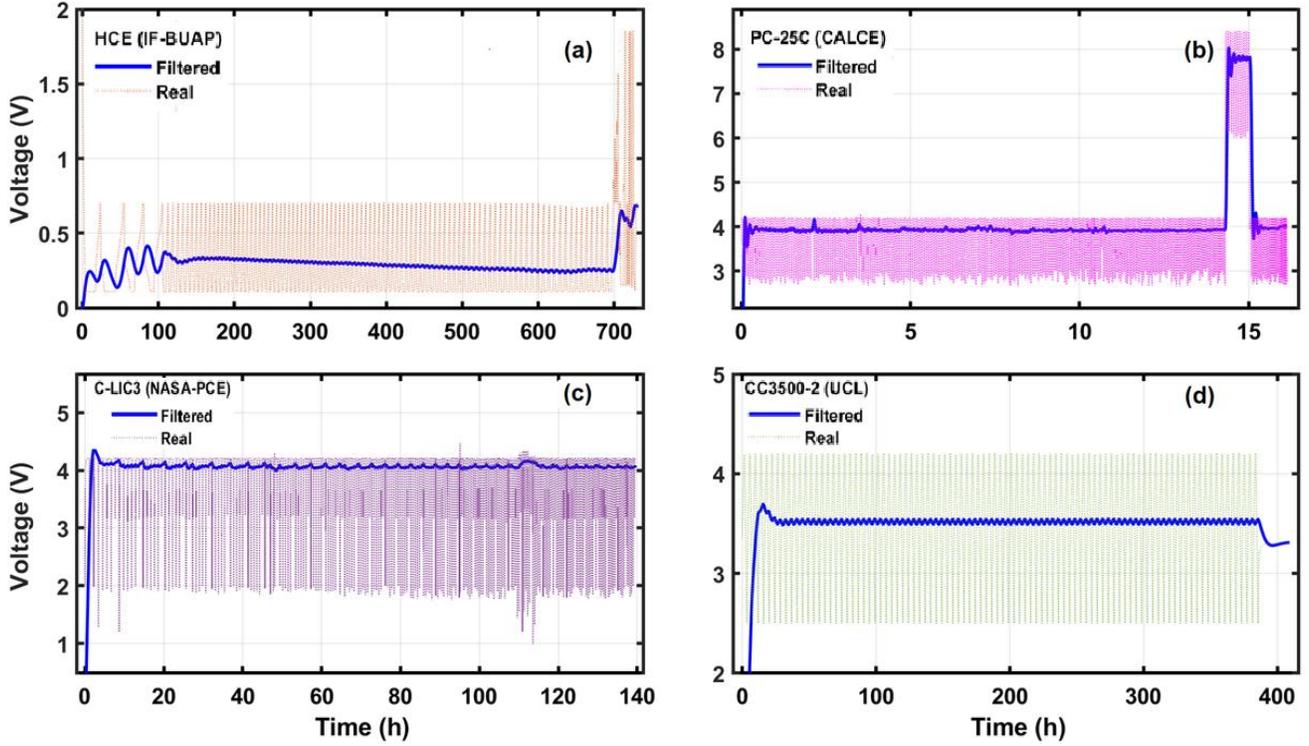


Figura 5.2 Voltaje real vs filtrado para (a) media-celda HC3 - IF-BUAP, (b) celda PC-25C - CALCE, (c) celda C-LIC3 - NASA-PCE y (d), celda CC3500-2 - UCL.

El modelo propuesto en este trabajo para la identificación y detección de fallas en baterías se basa en el rango de períodos de alta potencia espectral encontrados con la transformada wavelet. Esta potencia se puede validar aplicando el teorema de Parseval, que relaciona la potencia de una señal en el dominio del tiempo con la frecuencia. La figura 5.3 muestra el voltaje real normalizado (líneas punteadas de color rojo, rosa, morado y verde) para cada grupo de investigación. El índice de potencia calculado P_N (línea gruesa continua de color morado, azul, negro y rojo) y el índice de potencia estandarizado de la señal de voltaje de la batería \widehat{Z}_{Power} (barras de color verde, negro, amarillo y azul). Se calcula con la siguiente expresión:

$$\widehat{Z}_{Power} = \frac{P_N - \langle P \rangle}{\sigma}, \quad (12)$$

donde, P_N es la potencia calculada normalizada para cada ciclo, $\langle P \rangle$ es el valor medio del índice de potencia global calculado y σ la desviación estándar [132]. Esta potencia estandarizada \widehat{Z}_{Power} se puede utilizar para comparar de forma estandarizada los valores de P_N para cada ciclo de carga/descarga. Además, esta potencia permite establecer niveles de riesgo asociados a signos de degradación de la batería, cuando se detecta una desviación estándar alta o baja en cada ciclo. Como se puede observar en la figura 5.3, en los cuatro casos el índice de potencia \widehat{Z}_{Power} permite identificar cambios en el periodo durante el ciclado del voltaje de la batería, de forma semejante a los cambios en la frecuencia principal del ciclado que se identificaron a través del análisis previo con la transformada wavelet continua, ver figuras 4.1b a 4.5b. Por ejemplo, el periodo principal del voltaje de ciclado de la celda HC3 mostrado en el espectro de potencia wavelet de la figura 4.1b, se aprecia que después de aproximadamente 600 h el periodo disminuye levemente, luego hay un pequeño escalón y retorna al valor original antes de que se

presente la sobrecarga de la celda. En la figura 5.3a la señal de potencia calcula P_N (línea continua de color morado) muestra un comportamiento similar en el mismo intervalo de tiempo. Estos comportamientos son similares en las demás celdas analizadas.

Además, cuando la potencia de un ciclo es inferior al valor promedio vemos un cambio de signo en la función Z_{Power} (la desviación estándar es positiva) y cuando esta tendencia se mantiene en los siguientes ciclos se asocia con el inicio de un proceso de degradación progresivo. Este efecto también se ha observado en el análisis wavelet antes de una falla de sobrecarga en la batería. Podemos concluir entonces que la función Z_{Power} podría usarse para la detección temprana de fallas en la batería en el dominio del tiempo.

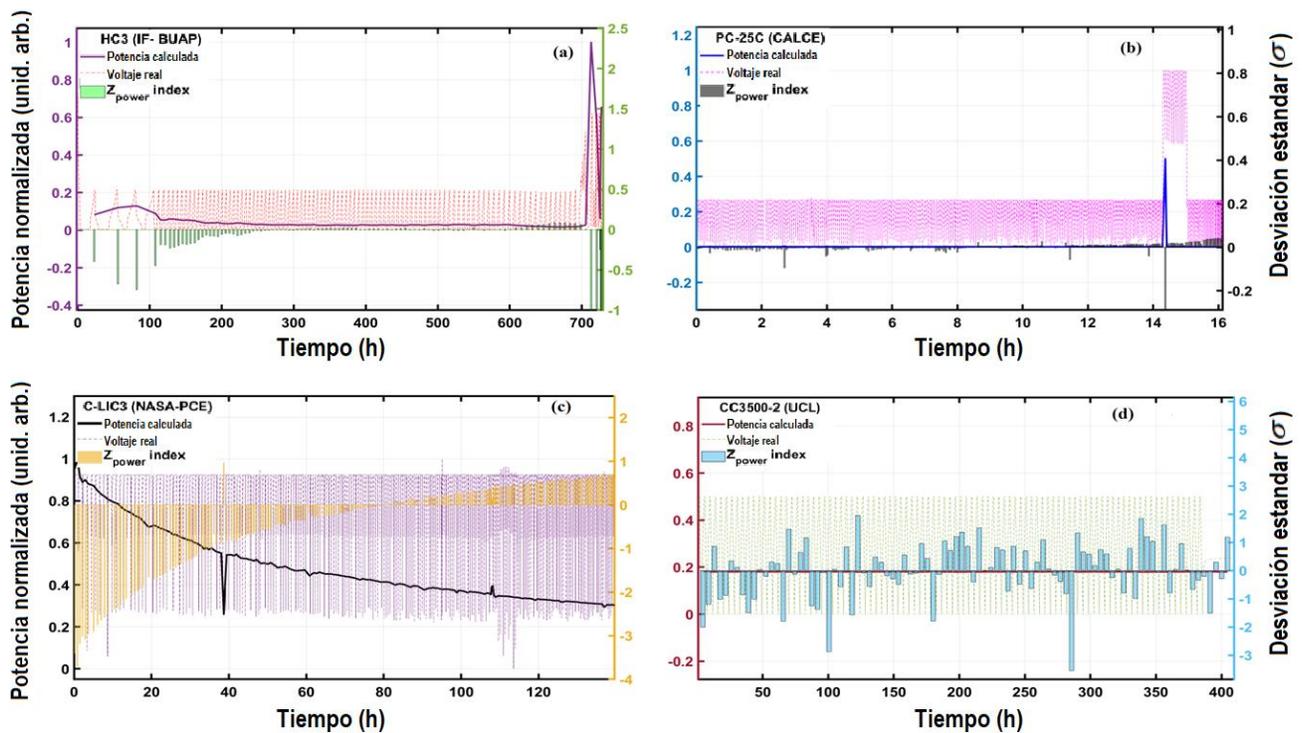


Figura 5.3. Índice de potencia calculado, función Z_{Power} y tensión normalizada para las celdas (a) HC3, (b) PC-25C, (c) C-LIC3 y (d) CC3500-2.

5.2. Sistema inteligente de monitoreo y detección de fallas en baterías de ion de litio

En esta sección se presentan los resultados de un algoritmo conformado por varios métodos matemáticos y etapas, que permite crear un macrosistema híbrido, inteligente y novedoso capaz de detectar fallas o eventos que afectan la seguridad de la batería, como lo veremos a continuación.

5.2.1. Detección temprana y diagnóstico de fuga térmica

El desarrollo computacional se realizó en el ambiente de Matlab un algoritmo que permite la detección temprana de fallas por fuga térmica mediante el monitoreo de tendencias en la señal de temperatura durante el proceso de carga/descarga de la celda. Este módulo de detección temprana recibe cuatro señales de entrada normalizadas; la primera es una señal generada en la etapa de preprocesamiento, que contiene la información de la probabilidad de una falla por fuga térmica. Las otras tres señales de la temperatura de entrada previamente umbralizadas que, para efectos de las pruebas de eficiencia realizada el primer umbral se encuentra en 48°C, el segundo en 50°C y el tercero en 52°C. De esta manera, el motor de inferencia difuso relaciona los datos de entrada con las reglas preestablecidas y luego el bloque defusificador transforma el resultado de las reglas preestablecidas a datos numéricos como salida del módulo difuso.

El proceso de monitoreo y detección de tendencias de eventos de fuga térmica tiene dos salidas que pueden tomar un valor numérico predefinido que permite clasificar los niveles de riesgo del evento de fuga térmica mediante las etiquetas lingüísticas como bajo, medio bajo, medio alto y alto. La segunda salida es el diagnóstico de la falla puede tomar un valor numérico predefinido para asociar las diferentes causas posibles de falla mediante etiquetas lingüísticas y la tercera salida es una señal de error o falla en las señales de temperatura umbralizadas o en la detección de las tendencias a falla. Consecuentemente, se realizaron pruebas funcionales de confiabilidad de los módulos de detección y diagnóstico de fuga termina. Sin embargo, al no contar con datos de ciclado de baterías con fuga térmica, se usó en su lugar la base de datos de la celda PC-25C ciclada por CALCE, que muestra unas tendencias de calentamiento acelerado para validar la respuesta de los módulos de detección y diagnóstico de esta falla bajo un ajuste en los umbrales de la temperatura y en las variables de probabilidad requeridas. La figura 5.4 muestra los resultados de una de las pruebas simuladas para la detección y diagnóstico de falla por fuga térmica, donde se observa la señal de temperatura en color amarillo (a), la señal de diagnóstico en color verde (b) y la detección de las fallas en color naranja (c).

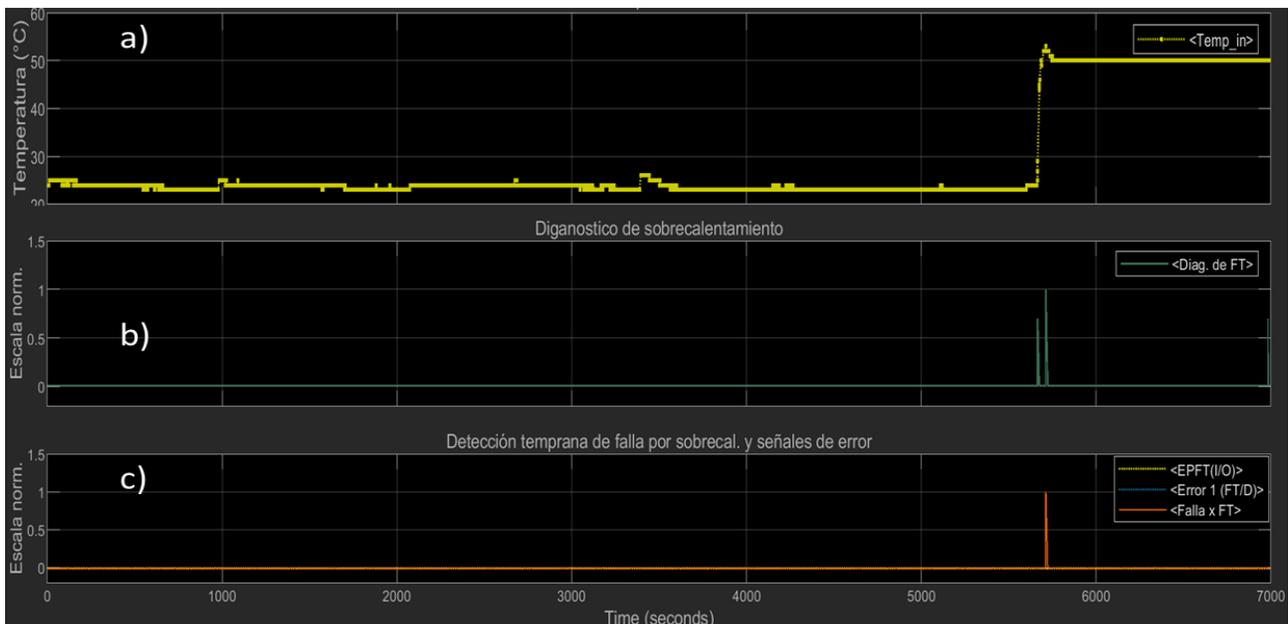


Figura 5.4 Señal de temperatura a), señal de diagnóstico de la falla (color verde) b), señal de detección de fuga termina (color naranja) c), durante una prueba con datos de temperatura de la celda PC-25C - CALCE.

La prueba de ciclado de la celda PC-25C se realizó a una temperatura ambiente de 25 °C, lo cual se puede observar en la señal de temperatura (color amarillo) que varía siempre debajo de los 30 °C. Luego a los 5.711 s del tiempo la prueba se activa la señal de falla por fuga térmica (color naranja), que pasa de un nivel bajo (cero) a un nivel alto (uno) debido a que en este punto la temperatura aumento de manera súbita, pasando de 25 °C a poco más de 53 °C en aprox. 131 s. como respuesta se activan los umbrales establecidos y se genera una alerta de fuga térmica en la batería. Simultáneamente, el módulo de diagnóstico cambia el estado de la señal (color verde); indicando las probables causas del comportamiento anormal de la variable temperatura. El sistema interpreta que el primer pico de la señal de diagnóstico tiene una amplitud de 0.7, la cual; según las reglas de conocimiento preestablecidas, indica un calentamiento rápido de la batería y el segundo pico que tiene una amplitud cercana a uno se generó unos milisegundos después, indica que la causa probable de la falla puede ser atribuible a un pico de corriente, detectado paralelamente por el módulo de detección de cortocircuito del sistema inteligente.

5.2.2. Detección de fallas por sobrecarga y sobredescarga

El módulo que se encarga del monitoreo de la señal de voltaje y de la detección de fallas de sobrecarga y sobredescarga de la batería durante el ciclado también se realizó usando lógica difusa. La figura 5.5 muestra las detecciones de sobredescargas identificadas durante la prueba de este módulo, donde el ciclado del voltaje de la celda PC-25C se muestra en color rojo a) y la señal de detección de sobredescarga de color morado b).

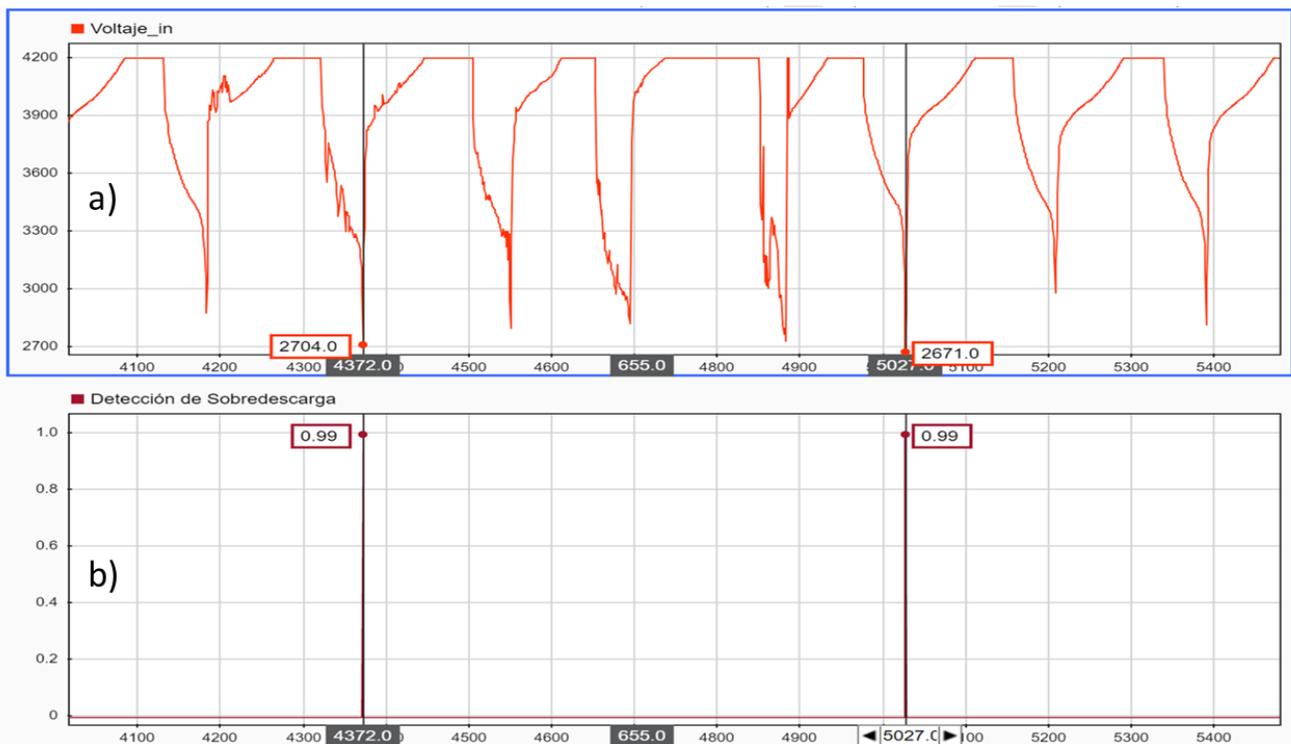


Figura 5.5 (a) señal de voltaje de entrada (color rojo) al sistema inteligente y (b) señal de salida del módulo de detección de fallas por sobredescarga (color morado).

Como se puede observar en la figura 5.5, la señal de voltaje durante dos de los nueve ciclos de carga/descarga analizados superó el umbral de sobredescarga establecido, realizando la primera detección de un voltaje de 2704 mV a los 4372 s y la segunda detección de un voltaje de 2671 mV a los 5027 s de la prueba. Posteriormente se revisaron los valores límites del voltaje de descarga en los demás ciclos sin encontrar evidencia de ningún otro evento que superara el umbral preestablecido, lo que nos indica que la detección de estos eventos demostró tener una eficiencia del 100 % y una muy buena repetibilidad en las detecciones, las cual fueron validadas y comprobadas en cada caso.

5.2.3. Detección de picos de corriente

La detección de esta falla se realiza en el subsistema de detección y monitoreo mediante el procesamiento difuso de una señal de corriente preprocesada con la transformada wavelet y umbralizada en 680 mA. La figura 5.6 (a) muestra aprox. 4.5 ciclos de la señal de corriente de la celda PC-25C probada por CALCE a 25 °C, (b) la señal de voltaje de la misma celda de color rojo, (c) la detección de cortocircuito de color azul y (d) la señal de temperatura en color morado.

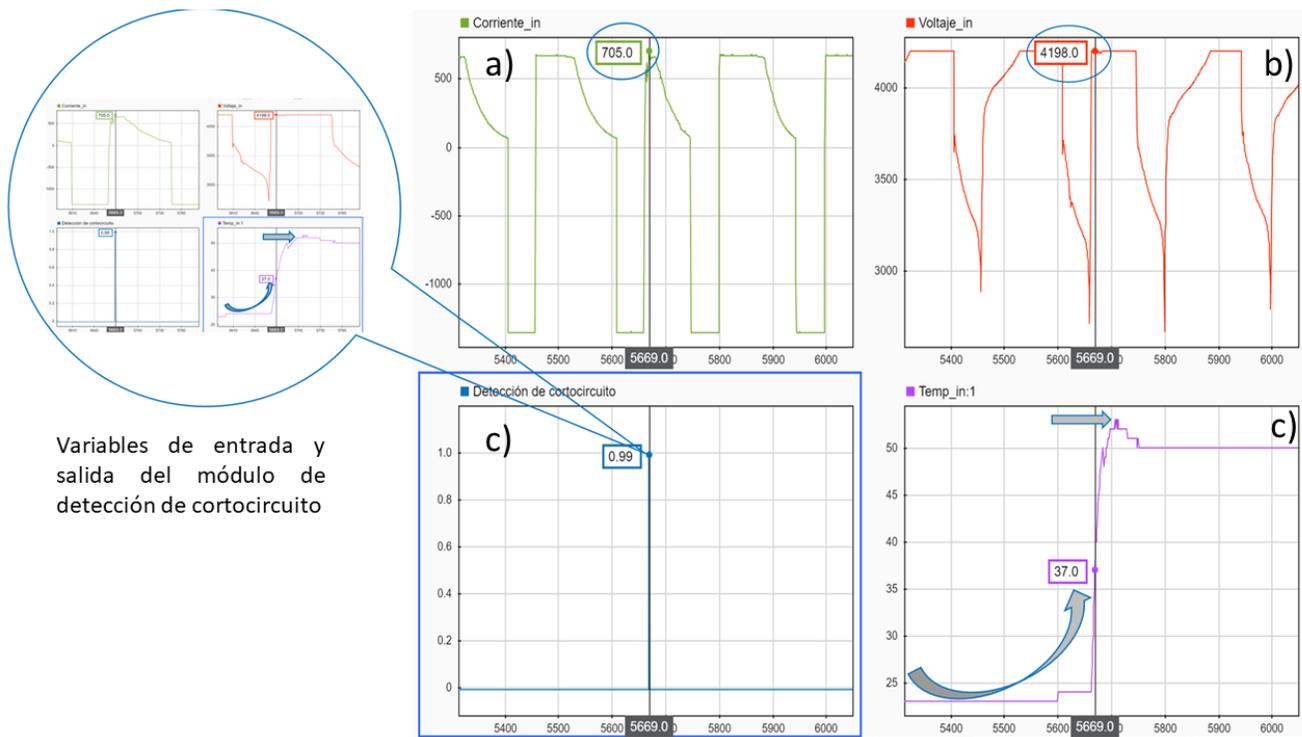


Figura 5.6. (a) señal de corriente (color verde), (b) voltaje de la batería (color rojo), (c) señal de detección de cortocircuito (color azul) y (d) la temperatura (color morado).

Cómo se puede apreciar en la señal de corriente a los 5.669 s de la prueba se presentó un pico de corriente que alcanzó los 705 mA, ver figura 5.6. Simultáneamente, la señal de voltaje presenta pequeñas oscilaciones con tendencia decreciente y luego se estabilizó hasta completar el proceso de carga, mientras que la temperatura pasó de 25 °C a 37 °C con la presencia del pico de corriente. Sin embargo, segundos después la temperatura alcanza un pico máximo de 53 °C aproximadamente y se estabilizó en 50 °C. Paralelamente se genera la detección del pico de corriente, donde se observa que la señal pasa de un

estado cero a un valor cercano a 1, esta señal a su vez es recibida por el módulo de diagnóstico de fuga térmica generando durante su prueba un estado que asocia este evento con la probabilidad de la fuga térmica detectada. Analizando el comportamiento que tienen las señales de voltaje y temperatura, comprendemos los efectos de un pequeño pico de corriente en la batería, especialmente en relación con el rápido calentamiento que genera de ahí la importancia que tiene su detección y control oportunamente. Finalmente, a partir de estas simulaciones se concluye que el sistema inteligente para la detección de este tipo de fallas puede mostrar una rápida respuesta.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Realizamos el análisis espectral sobre la señal de voltaje en el tiempo de dieciséis pruebas de ciclado en baterías de iones de litio, con diferentes configuraciones y sometidas a variados protocolos de carga y descarga. La transformada rápida de Fourier permitió la identificación de las principales frecuencias y los componentes armónicos presente en las señales de voltaje analizadas. En algunos casos se observó un patrón bien definido de bajas frecuencias. En general, se encontró que la amplitud de estos patrones decrece a medida que la frecuencia se incrementa, pero era difícil asociarla con un algún evento irregular o de falla de la batería. El análisis complementario con la transformada wavelet continua reveló patrones interesantes en datos de voltaje de la batería; primero, surgen períodos con alta potencia espectral antes de un evento irregular o falla crítica de la batería como una sobrecarga, sobredescarga, pérdida de contacto eléctrico o una interrupción en el ciclado. Entonces, el rango de este patrón subyacente del período se expande y la potencia espectral aumenta con el tiempo hasta que alcanza el evento de falla. Además, se pudo establecer que este rango de períodos de alta potencia espectral corresponde justamente a las frecuencias bien definidas en los espectros de Fourier. Mediante la transformada inversa de estas frecuencias bajas se calculó una función de falla en cada caso, que reproduce la variación del voltaje promedio en cada ciclo y el tiempo en el que ocurre una falla o evento irregular en las baterías.

En el modelo propuesto se observa que cuando la amplitud y sentido (positivo) de la función \widehat{Z}_{Power} se mantiene por más de tres ciclos consecutivos de carga y descarga, se puede asociar con el inicio de un proceso de degradación continua, que puede conducir a un fallo total de la batería. La metodología desarrollada aquí podría mejorarse realizando simultáneamente el análisis espectral de al menos dos parámetros tomados del ciclado de la batería wavelet cruzada, como el voltaje junto con la corriente, la impedancia o la temperatura, para identificar y aislar mejor el tipo de falla. Es importante destacar que el patrón identificado podría usarse para establecer los niveles de riesgo asociados con signos de falla de sobrecarga o degradación de la batería cuando se detecta una desviación estándar superior al 50 % del valor medio medido. Ésta es la primera vez que se anticipan fallos de batería mediante un análisis espectral. En el 100 % de los bases de datos que presentan algunas de las fallas antes mencionadas o que presentan pérdida de capacidad, a través del análisis wavelet continuo se pudo establecer con anticipación el tiempo aprox. donde inician las señales de degradación de la batería. Los nuevos resultados podrían ser la clave en la detección temprana de fallas para reducir o minimizar los riesgos en baterías de ion de litio en el dominio del tiempo.

Una limitación que presenta el análisis espectral a través de la transformada wavelet continua se relaciona con el hecho de que el costo computacional sería muy elevado durante un proceso en tiempo real y no sería muy eficiente estar generando las imágenes para su interpretación. Por eso motivo se desarrolló la estimación de potencia mediante el teorema de Parseval, ya que nos permite tener la potencia de la señal en el espacio del tiempo y esta a su vez podría integrarse a un algoritmo de procesamiento para generar las alertas tempranas en función de esta variable. Sin embargo, se demostró que la transformada wavelet es una poderosa herramienta de análisis que podrían emplearse con datos para un post-procesamiento y el entrenamiento de un sistema basado en inteligencia artificial.

El sistema inteligente de monitoreo y detección de fallas permitió la detección de múltiples fallas como sobrecarga, sobredescarga y picos de corriente entre otras y la detección temprana de eventos de calentamiento con potencial de llegar hasta una fuga termina. En general el sistema tuvo un rendimiento del 100 % durante las múltiples pruebas simuladas, respecto al monitoreo y la detección de fallas algunas

de forma temprana como es el caso de la fuga térmica. Sin embargo, se espera mejorarlo con la inclusión de técnicas más avanzadas de inteligencia artificial, como el aprendizaje automático para la estimación de otras variables como; la resistencia interna de la celda y la potencia temporal en función de la señal de voltaje para incrementar la precisión de las detecciones tempranas, por ende, la seguridad y rendimiento de la batería.

7. APÉNDICE

7.1. Graficas del análisis espectral implementado sobre el voltaje de las pruebas de ciclado realizadas por IF-BUAP a las medias celdas HC1, HC2 y HC4.

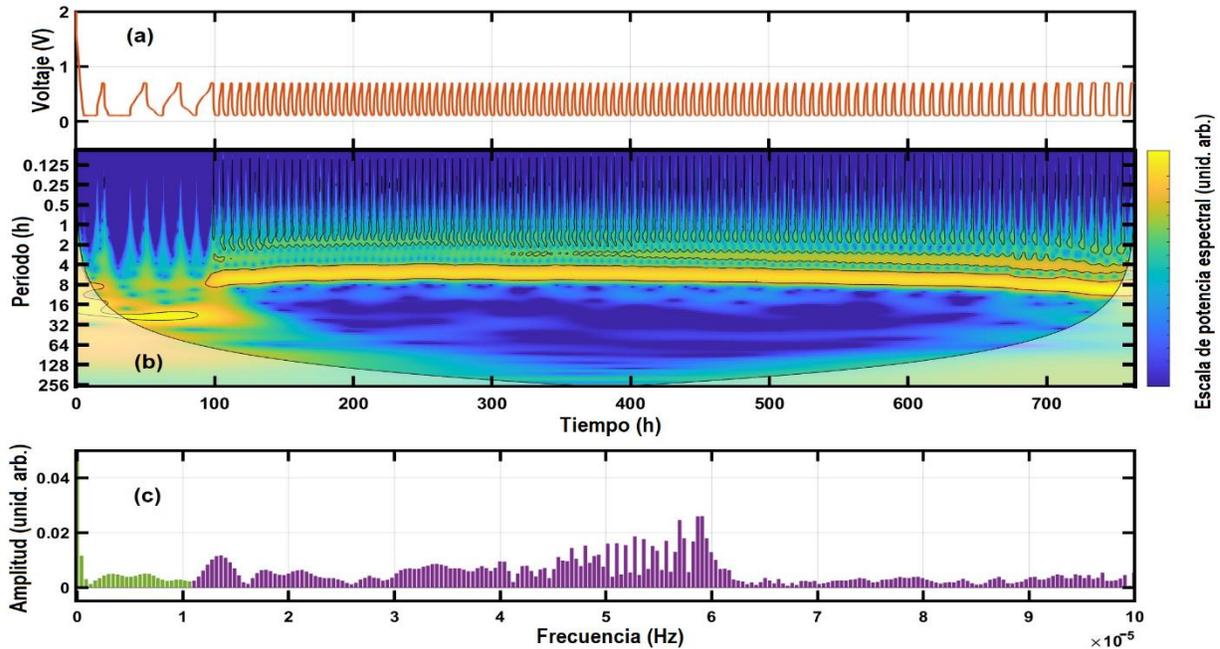


Figura S1. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet (b) y (c) espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por IF-BUAP a la media celda HC1.

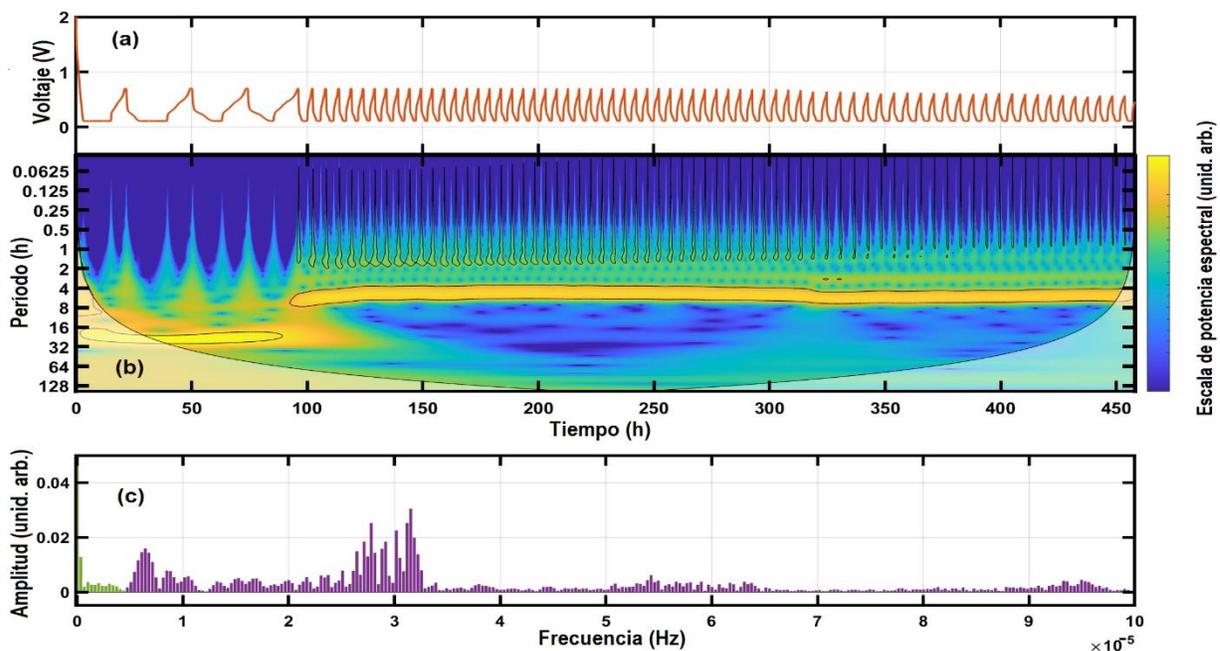


Figura S2. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet (b) y (c) espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por IF-BUAP a la media celda HC2.

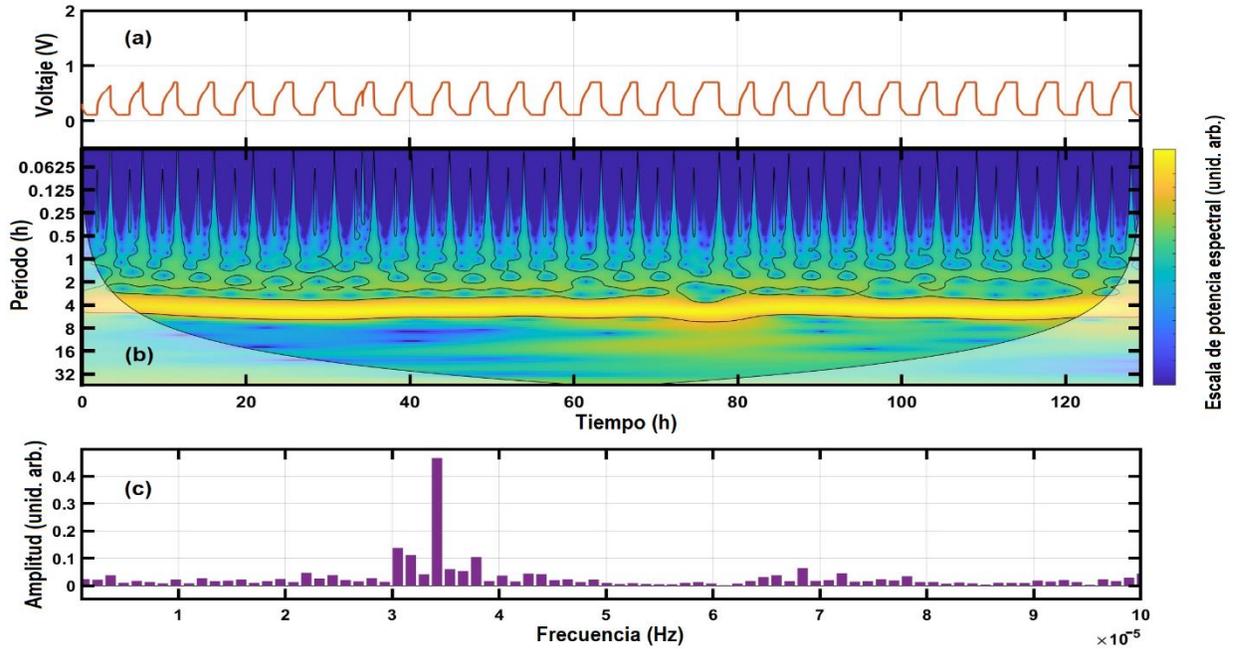


Figura S3. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet (b) y (c) espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por IF-BUAP a la media celda HC4.

7.2. Graficas del análisis espectral realizado sobre el voltaje de las pruebas de ciclado realizadas por CALCE a una celda prismática a diferentes temperaturas PC-35C, PC-45C y PC-55C.

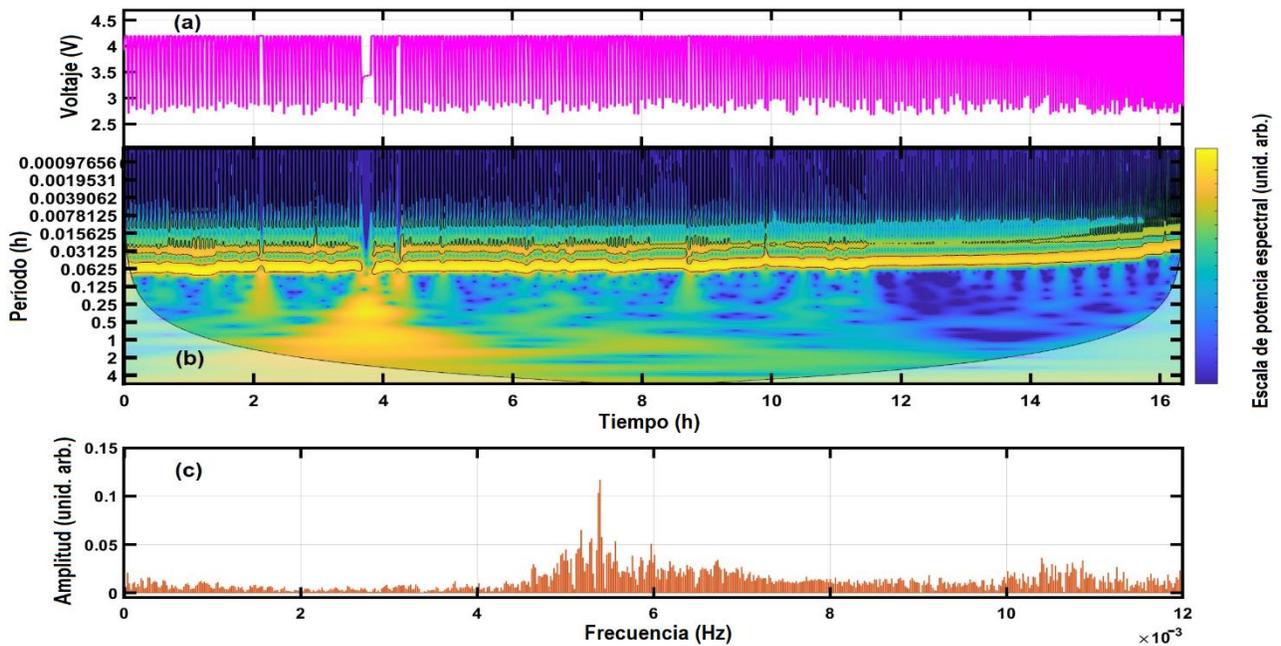


Figura S4. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet (b) y espectro de Fourier (c) de la prueba de ciclado realizada por CALCE a la celda prismática evaluada a 35 °C (PC-35C).

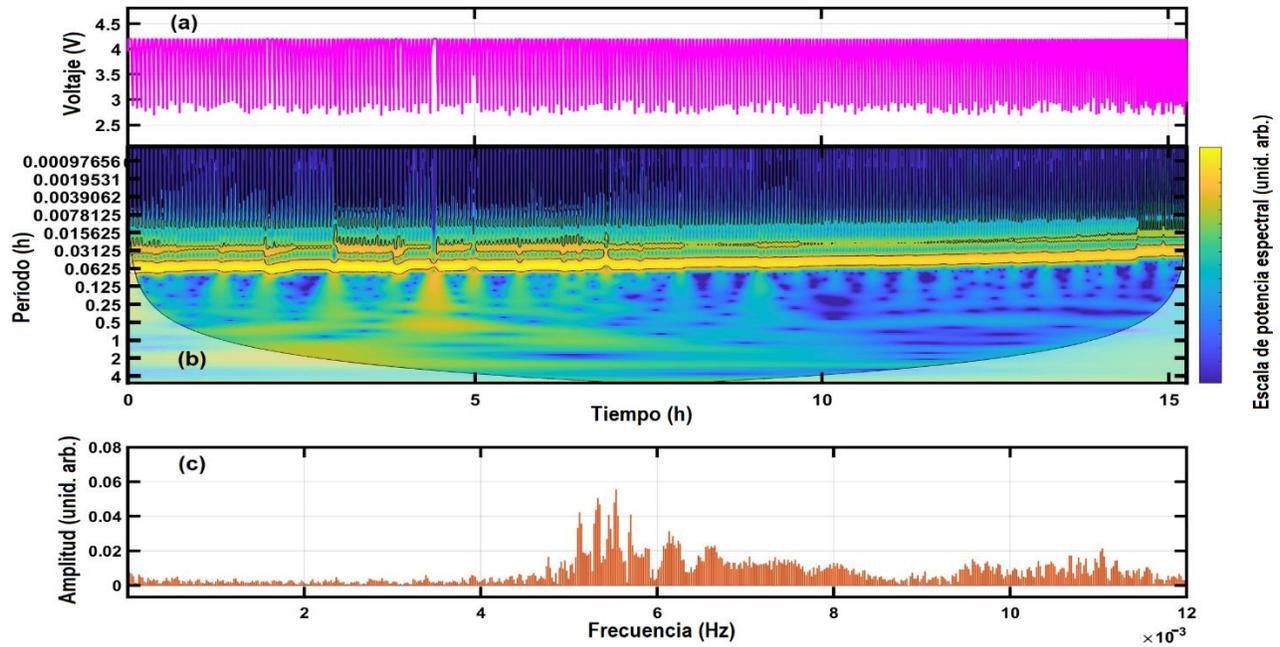


Figura S5. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet (b) y espectro de Fourier (c) de la prueba de ciclado realizada por CALCE a la celda prismática evaluada a 45 °C (PC-45C).

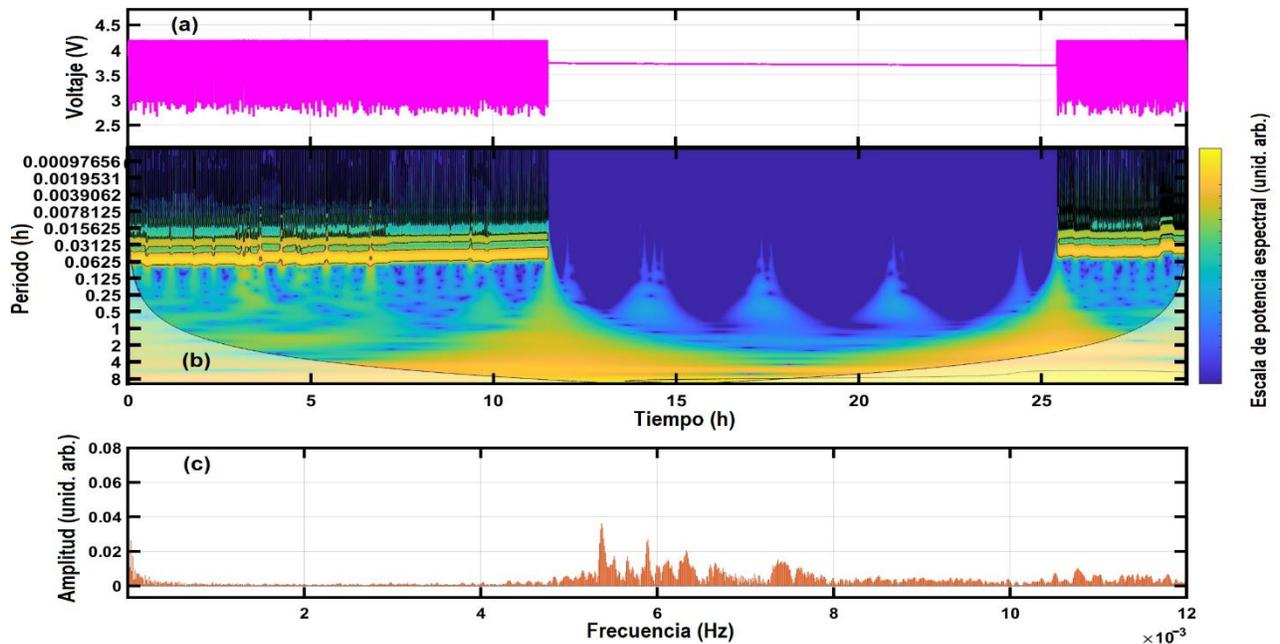


Figura S6. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet (b) y espectro de Fourier (c) de la prueba de ciclado realizada por CALCE a la celda prismática evaluada a 55 °C (PC-55C).

7.3. Graficas del análisis espectral realizado sobre el voltaje de las pruebas de ciclado realizadas por NASA-PCE a unas celdas comerciales de iones de litio C-LIC1, C-LIC2 y C-LIC4.

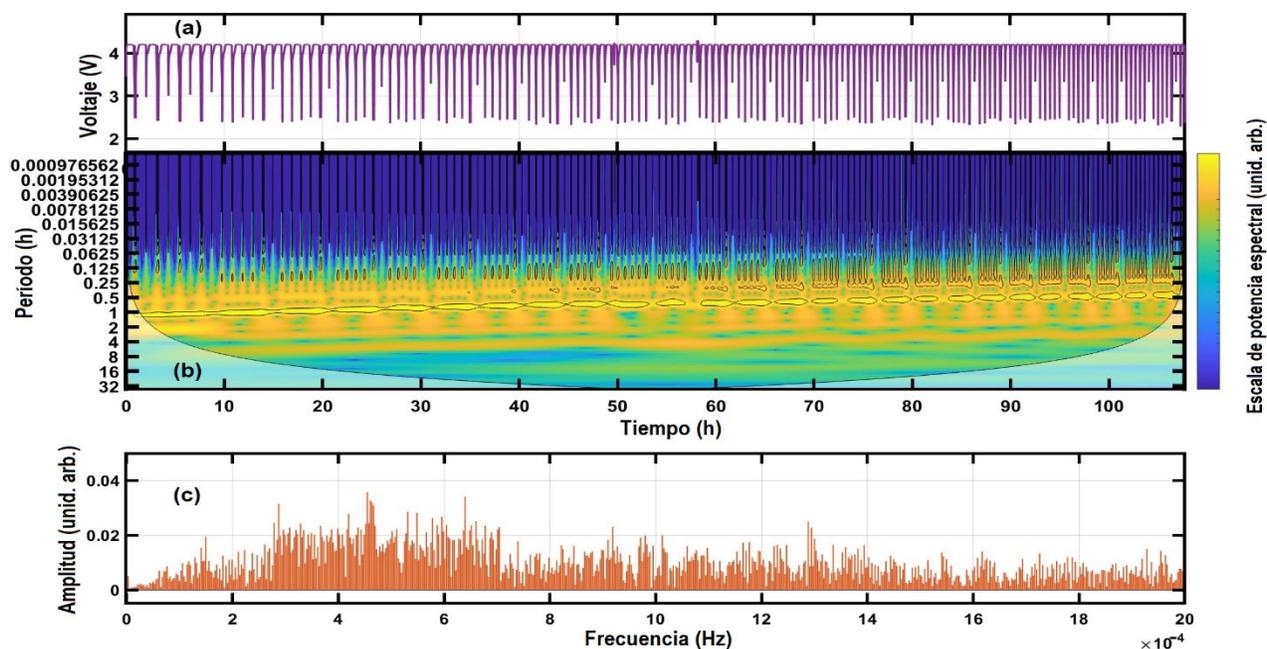


Figura S7. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet y (c) espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por NASA-PCE a la batería comercial de ion de litio (C-LIC1).

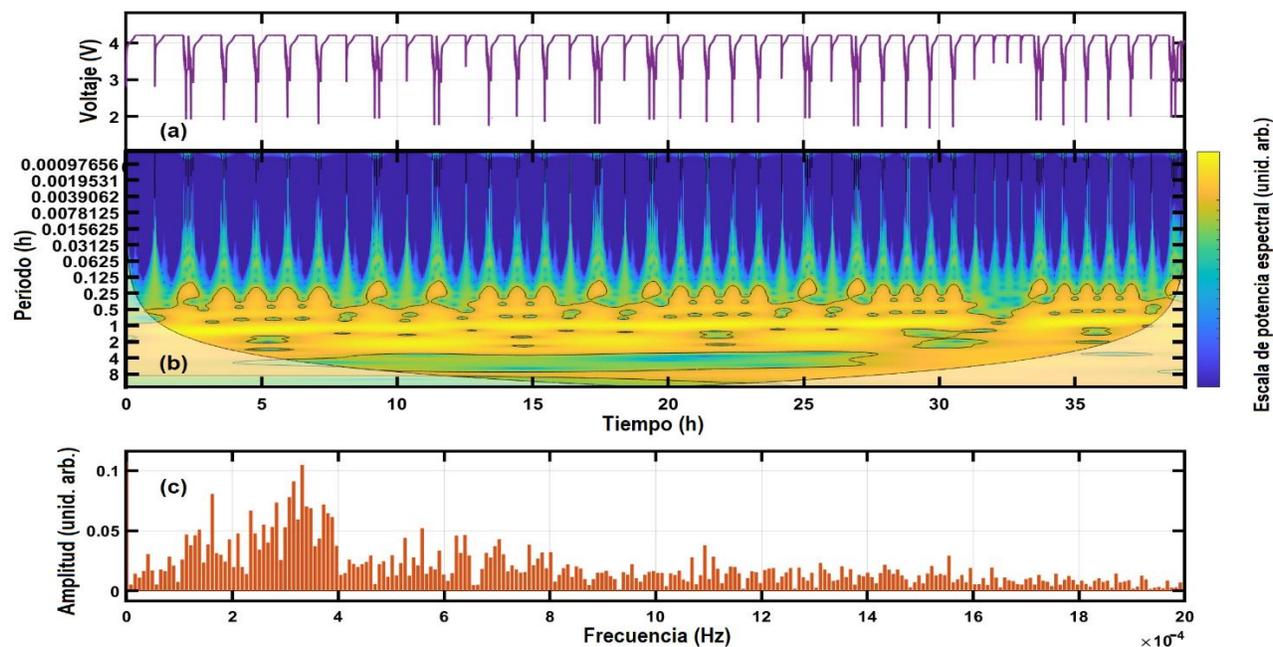


Figura S8. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet y (c) espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por NASA-PCE a la batería comercial de ion de litio (C-LIC2).

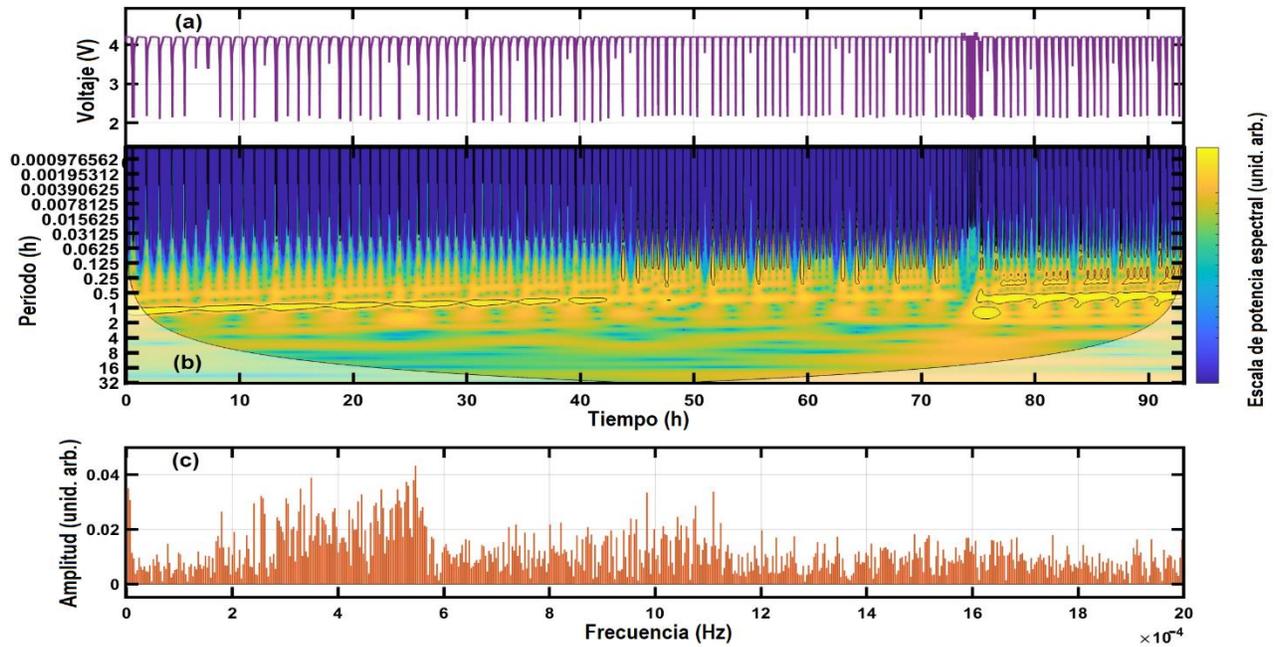


Figura S9. (a) Voltaje, (b) potencia espectral wavelet y (c) espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por NASA-PCE a la batería comercial de ion de litio (C-LIC4).

7.4. Graficas del análisis espectral realizado sobre el voltaje de las pruebas de ciclado realizadas por UCL a una batería cilíndrica comercial CC3500-1, CC3500-3 y CC3500-4 entre los ciclos (1-84), (203-285) y (286-400) respectivamente.

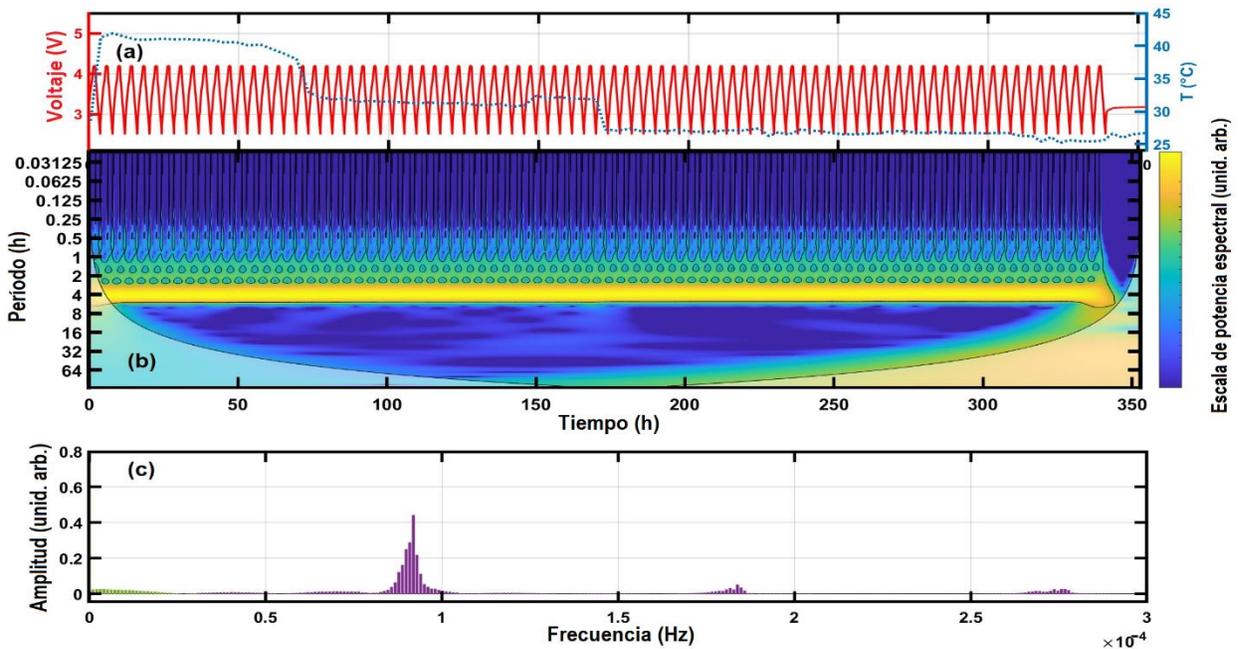


Figura S10. (a) Voltaje y temperatura de la celda, (b) la potencia espectral wavelet y (c) el espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por UCL a una batería cilíndrica comercial entre los ciclos 1 al 84 (CC3500-1).

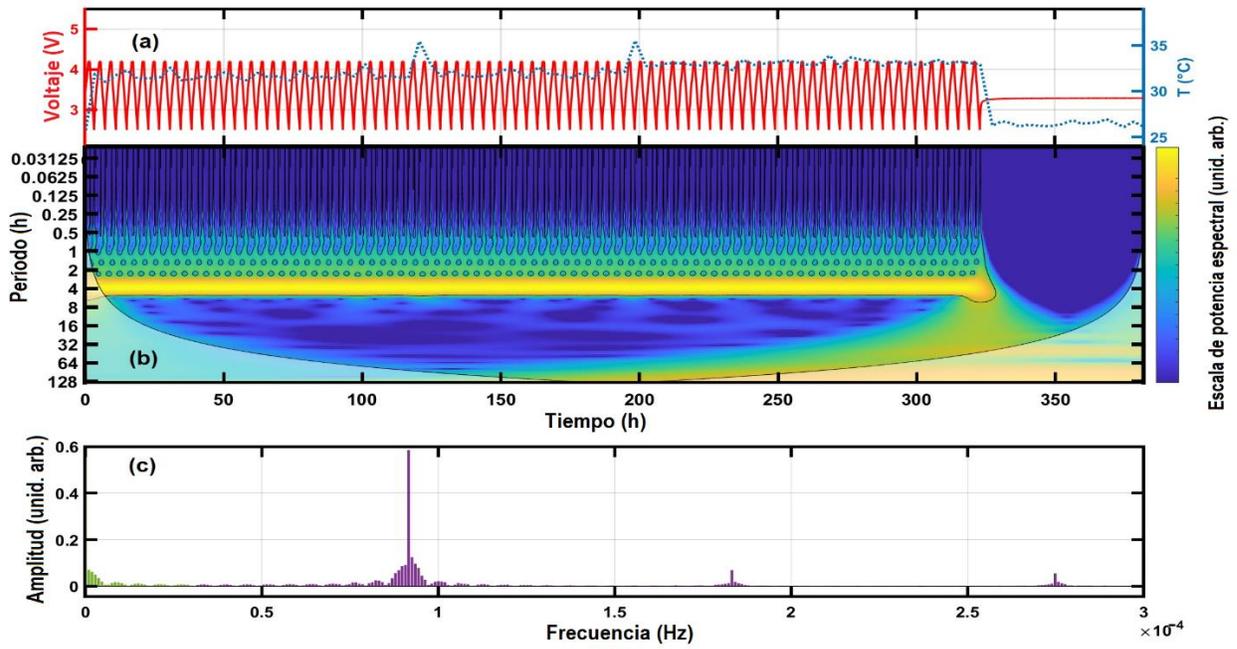


Figura S11. (a) Voltaje y temperatura de la celda, (b) la potencia espectral wavelet y (c) el espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por UCL a una batería cilíndrica comercial entre los ciclos 203 al 285 (CC3500-3).

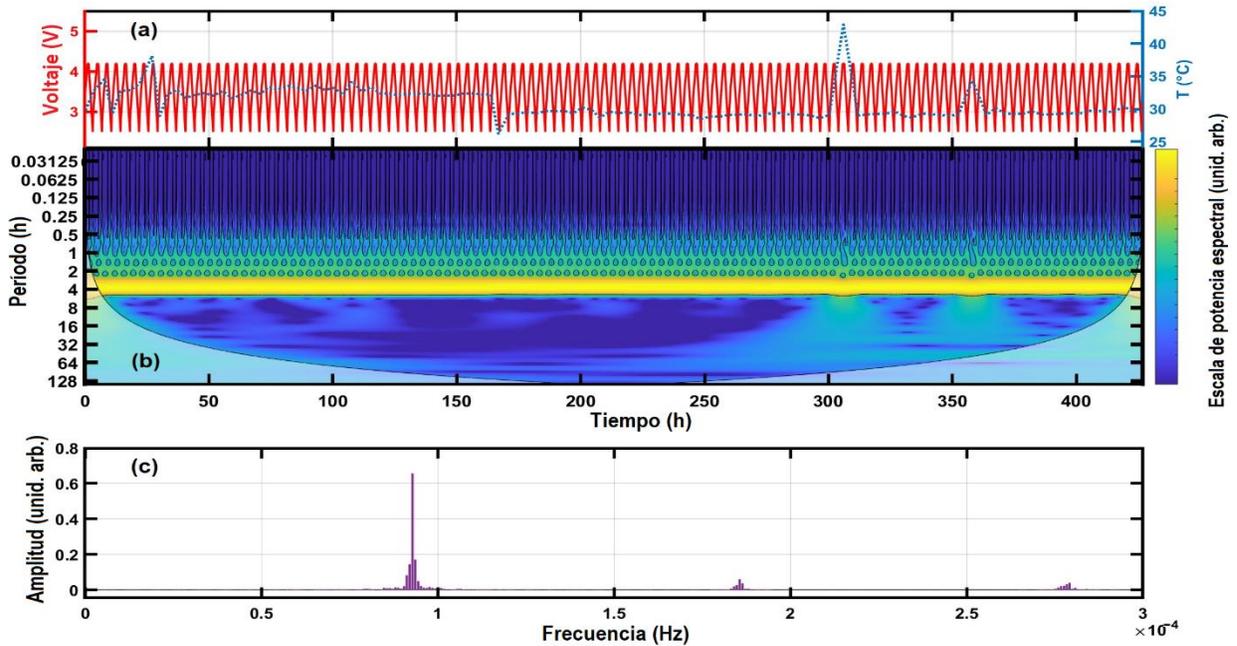


Figura S12. (a) Voltaje y temperatura de la celda, (b) la potencia espectral wavelet y (c) el espectro de Fourier de la prueba de ciclado realizada por UCL a una batería cilíndrica comercial entre los ciclos 286 al 400 (CC3500-4).

REFERENCIAS

- [1] Wenlong, X.; Xinhua, L.; Rong, H.; et al. Challenges and opportunities toward fast-charging of lithium-ion batteries. *J. of Energy Storage*, 2020, 32, 101837; <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101837>.
- [2] Xuning, F.; Minggao, O.; Xiang, L.; Languang, L.; et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review. *Energy Storage Materials*, 2018, 10, 246-267; <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.05.013>.
- [3] Jilte, R.; Kumar, R.; Ahmadi, M. Cooling performance of nanofluid submerged vs. nanofluid circulated battery thermal management. *J. of Cleaner Production*, 2019, 240, 118131; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118131>.
- [4] Ge, M.; Liu, Y.; Jiang, X.; Liu, J. A review on state of health estimations and remaining useful life prognostics of lithium-ion batteries. *Measurement*, 2021, 174, 109057; <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2021.109057>.
- [5] Nasajpour-Esfahani, N.; Garmestani, H.; Rozati, M.; Smaisim, G. The role of phase change materials in lithium-ion batteries: A brief review on current materials, thermal management systems, numerical methods, and experimental models. *J. of Energy Storage*, 2023, 63, 107061; <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107061>.
- [6] Liu, D.; Song, Y.; Li, L.; Liao, H.; Peng, Y. On-line life cycle health assessment for lithium-ion battery in electric vehicles. *J. of Cleaner Production*, 2018, 199, 1050-1065; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.182>.
- [7] Tian, J.; Xiong, R.; Shen, W.; Wang, J.; Yang, R. Online simultaneous identification of parameters and order of a fractional order battery model. *J. of Cleaner Production*, 2020, 247, 119147; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119147>.
- [8] Hannan, M.; Lipu, M.; Hussain, A.; Mohamed, A. A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications: Challenges and recommendations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 78, 834-854; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.001>.
- [9] Ozanam, F.; Rosso, M. Silicon as anode material for Li-ion batteries. *Materials Science and Engineering*, 2016, 213, 2-11; <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.04.016>.

- [10] Rahimi-Eichi, H.; Ojha, U.; Baronti, F.; Chow, M. Battery Management System: An Overview of Its Application in the Smart Grid and Electric Vehicles. *IEEE Industrial Electronics Magazine*, 2013, 7(2), 4-16; <https://doi.org/10.1109/MIE.2013.2250351>.
- [11] Wang, S.; Tang, W.; Fernandez, C.; et al. A novel endurance prediction method of series connected lithium-ion batteries based on the voltage change rate and iterative calculation. *J. of Cleaner Production*, 2019, 210, 43-54; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.349>.
- [12] Ruiz, V.; Pfrang, A.; Kriston, A.; Omar, N. et al. A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid electric vehicles. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81(1), 1427-1452; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.195>.
- [13] Sun, P.; Bisschop, R.; Niu, H.; et al. A Review of Battery Fires in Electric Vehicles. *Fire Technol.*, 2020, 56, 1361-1410; <https://doi.org/10.1007/s10694-019-00944-3>.
- [14] Yang, H.; Jin, H. Reuters, (17 de noviembre de 2020). Disponible en línea: <https://www.reuters.com/article/us-autos-electric-hyundai-motor-lg-chem/hyundai-faces-lawsuit-over-ev-fires-as-gm-launches-recall-idUSKBN27X2ZQ?il=0>, (consultado el 12 diciembre de 2022).
- [15] Vuelo del Boeing 787 Dreamliner cancelado por “Brake Problems”. *The Huffington Post UK*, (9 de enero de 2013). Disponible en línea: http://www.huffingtonpost.co.uk/2013/01/09/dreamliner-all-nippon-airlines-brake-problems_n_2437972.html, (consultado el 25 abril de 2023).
- [16] Takahashi, Y. “Japan to Probe Boeing 787 Wiring”. *Wall Street Journal*, (20 de febrero de 2013). Disponible en línea: <http://online.wsj.com/article/SB10001424127887323549204578315922910904526.html>, (consultado el 25 abril de 2023).
- [17] Goebel, K.; Saha, B.; Saxena, A.; et al. Prognostics in Battery Health Management. *IEEE Instrumentation & Measurement Magazine*, 2008, 11(4), 33-40; <https://doi.org/10.1109/MIM.2008.4579269>.
- [18] Sánchez-Morales, J.; Pardo-Igúzquiza, E.; Rodríguez-Tovar, F.J. Terrain methods on spectral analysis for paleoclimate interpretations: A novel visualization technique using python. *Computers & Geosciences*, 2023, 175, 105342; <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2023.105342>.
- [19] James, S.; Fedewa, R.; Lyden, S.; Vince, D. Spectral analysis of ultrasound backscatter for non-invasive measurement of plaque composition. *Ultrasonics*, 2023, 128, 106861; <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2022.106861>.

- [20] Zheng, J.; Ying, W.; Pan, H.; Feng, K. Holo-hilbert square spectral analysis: A new fault diagnosis tool for rotating machinery health management. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2023, 189, 110069; <https://doi.org/10.1016/j.ymsp.2022.110069>.
- [21] Rucka, M.; Wilde, K. Application of continuous wavelet transform in vibration based damage detection method for beams and plates. *J. of Sound and Vibration*, 2006, 297, 536–550; <https://doi.org/10.1016/j.jsv.2006.04.015>.
- [22] Maheswaran, R.; Khosa, R. Comparative study of different wavelets for hydrologic forecasting. *Computers & Geosciences*, 2012, 46, 284-295; <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2011.12.015>.
- [23] Tran, M.-K.; Fowler, M. A Review of Lithium-Ion Battery Fault Diagnostic Algorithms: Current Progress and Future Challenges. *Algorithms* 2020, 13, 62; <https://doi.org/10.3390/a13030062>.
- [24] Rahimi-Eichi, H.; Ojha, U.; Baronti, F.; et al. Battery management system: An overview of its application in the smart grid and electric vehicles. *IEEE Industrial Electronics Magazine*, 2013, 7(2), 4-16; <https://doi.org/10.1109/MIE.2013.2250351>.
- [25] Casimir, A.; Zhang, H.; Ogoke, O.; Amine, J.; et al. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation. *Nano Energy*, 2016, 27, 359-376; <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.07.023>.
- [26] Fu, W.; Kim, D.; Wang, F.; Yushin, D. Stabilizing cathodes and interphases for next-generation Li-ion batteries. *J. of Power Sources*, 2023, 561, 232738; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232738>.
- [27] Lee, H.; Yanilmaz, M.; Toprakci, O.; Fu, K; Zhang, X. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(12), 3857-3886; <https://doi.org/10.1039/C4EE01432D>.
- [28] Martins, V. Advances on liquid electrolytes for Li-ion and Li metal batteries, *Current Opinion in Electrochemistry*, 2023, 38, 101241; <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2023.101241>.
- [29] Wang, Q.; Ping, P.; Zhao, X.; Chu, G.; Sun, J.; Chen, C. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium-ion battery. *J. of Power Sources*, 2012, 208, 210-224; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.038>.
- [30] McDowell, M.; Seok, L.; Nix, W.; Cui, Y. Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced materials*, 2013, 25(36), 4966-4985; <https://doi.org/10.1002/adma.201301795>.

- [31] Li, X.; Gu, M.; Hu, S.; Kennard, R. Mesoporous silicon sponge as an anti-pulverization structure for high-performance lithium-ion battery anodes. *Nat. Commun.*, 2014, 5, 4105; <https://doi.org/10.1038/ncomms5105>.
- [32] De la Mora, M.; Jaramillo, O.; Nava, R.; et al. Viability study of porous silicon photonic mirrors as secondary reflectors for solar concentration systems. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(8), 1218-1224; <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.01.007>.
- [33] Nava, R. Assisted electrochemical etching of photonic luminescent multilayers of porous silicon. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, 43, 455102; <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/45/455102>.
- [34] Arora, P.; White, R.; Doyle, M. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries. *J. of the Electrochemical Society*, 1998, 145(10), 3647-3667; <https://doi.org/10.1149/1.1838857>.
- [35] Kiyoshi, K.; Shigetaka, T.; Soshi, S.; Zen-ichiro, T. Studies on Electrochemical Oxidation of Nonaqueous Electrolytes Using In Situ FTIR Spectroscopy: I. The Effect of Type of Electrode on On-Set Potential for Electrochemical Oxidation of Propylene Carbonate. *J. of the Electrochemical Society*, 1995, 142, 1383; <https://doi.org/10.1149/1.2048586>.
- [36] Williard, N.; He, W.; Hendricks, C.; Pecht, M. Lessons learned from the 787 dreamliner issue on lithium-ion battery reliability. *Energies*, 2013, 6, 4682-4695; <https://doi.org/10.3390/en6094682>.
- [37] Xue, Q.; Li, G.; Zhang, Y.; Shen, S.; Chen, Z.; Liu, Y. Fault diagnosis and abnormality detection of lithium-ion battery packs based on statistical distribution. *J. of Power Sources*, 2021, 482, 228964; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228964>.
- [38] Tahir, M.; Sangwongwanich, A.; Stroe, D.; Blaabjerg, F. Overview of multi-stage charging strategies for Li-ion batteries. *J. of Energy Chemistry*, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.05.023>.
- [39] Ji, Y.; Zhang, Y.; Wang, C. Li-Ion Cell Operation at Low Temperatures. *J. of The Electrochemical Society*, 2013, 160, 636-649; <https://doi.org/10.1149/2.047304jes>.
- [40] Rojas, O.; Khan, M. A review on electrical and mechanical performance parameters in lithium-ion battery packs. *J. of Cleaner Production*, 2022, 134381; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134381>.
- [41] Garche, J.; Dyer, C.; Moseley, P. T. *Encyclopedia of electrochemical power sources*, Elsevier.: Netherlands, 2009, pp. 443-451, ISBN 978-444-52093-7.
- [42] Xia, B.; Shang, Y.; Nguyen, T.; Mi, C. A correlation based fault detection method for short circuits in battery packs. *J. of Power Sources*, 2017, 337, 1-10; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.007>.

- [43] Wang, M.; Le, A.; Noelle, D.; Shi, Y.; et al. Internal-short-mitigating current collector for lithium-ion battery. *J. of Power Sources*, 2017, 349, 84-93; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.004>.
- [44] Maleki, H.; Howard, J. Internal short circuit in Li-ion cells. *J. of Power Sources*, 2009, 191, 568-574; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.070>.
- [45] Santhanagopalan, S.; Ramadass, P.; Zhang, J. Analysis of internal short-circuit in a lithium ion cell. *J. of Power Sources*, 2009, 194(1), 550-557; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.05.002>.
- [46] Yang, S.; Wang, W.; Lin, C.; Shen, W.; Li, Y. Investigation of Internal Short Circuits of Lithium-Ion Batteries under Mechanical Abusive Conditions. *Energies*, 2019, 12, 1885; <https://doi.org/10.3390/en12101885>.
- [47] Fang, W.; Ramadass, P.; Zhang, J. Study of internal short in a Li-ion cell-II. Numerical investigation using a 3D electrochemical-thermal model. *J. of Power Sources*, 2014, 248, 1090-1098; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.004>.
- [48] Ouyang, M.; Zhang, M.; Feng, X.; et al. Internal short circuit detection for battery pack using equivalent parameter and consistency method. *J. of Power Sources*, 2015, 294, 272-283; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.087>.
- [49] Zhao, W.; Luo, G.; Wang, C. Modeling internal shorting process in large-format Li-Ion cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, 162, 1352; <https://doi.org/10.1149/2.1031507jes>.
- [50] Chiu, K.; Lin, C.; Yeh, S.; Lin, Y.; Chen, K. An electrochemical modeling of lithium-ion battery nail penetration. *J. of Power Sources*, 2014, 251, 254-263; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.069>.
- [51] Ali, M.; Lai, W.; Pan, J. Computational models for simulations of lithium-ion battery cells under constrained compression tests. *J. of Power Sources*, 2013, 242, 325-340; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.022>.
- [52] Zhang, S.; Zhou, Q.; Xia, Y. Influence of Mass Distribution of Battery and Occupant on Crash Response of Small Lightweight Electric Vehicle. *SAE Technical Paper*, 2015, 2015-01-0575; <https://doi.org/10.4271/2015-01-0575>.

- [53] Shim, K.; Lee, S.; Kang, B.; Hwang, S. Investigation on blanking of thin sheet metal using the ductile fracture criterion and its experimental verification. *J. Mater. Process. Tech.*, 2004, 155, 1935-1942; <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.04.284>.
- [54] Hatchard, T.; MacNeil, D.; Basu, A.; Dahn, J. Thermal Model of Cylindrical and Prismatic Lithium-Ion Cells. *J. of the Electrochemical Society*, 2021, 148(7), 755; <https://doi.org/10.1149/1.1377592>.
- [55] Feng, X.; Ouyang, M.; Liu, X.; Lu, L.; Xia, Y.; He, X. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review. *Energy Storage Materials*, 2018, 10, 246-267; <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.05.013>.
- [56] Feng, X.; Fang, M.; He, X.; Ouyang, M.; et al. Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry. *J. Power Sources*, 2014, 255, 294-301; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.005>.
- [57] Spotnitz, R.; Franklin, J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells. *J. of Power Sources*, 2013, 113, 81-100; [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00488-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00488-3).
- [58] Leising, R.; Palazzo, M.; Takeuchi, E.; Takeuchi, K. Abuse testing of lithium-ion batteries: characterization of the overcharge reaction of LiCoO₂/graphite cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(8), A838-A844; <https://doi.org/10.1149/1.1379740>.
- [59] Lin, C.; Ren, Y.; Amine, K.; Qin, Y.; et al. In situ high-energy X-ray diffraction to study overcharge abuse of 18650-size lithium-ion battery, *J. of Power Sources*, 2013, 230, 32-37; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.032>.
- [60] Arnold, D.; Cannarella, J.; Liu, X. (2017). EE.UU. Patent No. US2017294686 (A1).
- [61] Chen, M.; Bai, F.; Lin, S.; Song, W.; Feng, Z. (2018). China. Patent No. CN108649282(A).
- [62] Hakansson, E.; Dube, W. (2014). EE.UU. Patent No. US20140295218 (A1).
- [63] Mitsui, M.; Tomita, K. (2010). JAPAN. Patent No. CN108649282 (A).
- [64] Arnold, C.; Cannarella, J.; Liu, X. (2017). EE.UU. Patent No. US20170294686 (A1).
- [65] Ilic, D.; Birke, P.; Holl, K.; Wöhrle, T.; et al. PoLiFlex™, the innovative lithium-polymer battery. *J. of Power Sources*, 2004, 129(1), 34-37; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.11.009>.

[66] Kazunori, O. Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO₂ and carbon electrodes: the LiCoO₂/C system. *Solid State Ionics*, 1994, 69(3-4), 212-221; [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90411-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90411-1).

[67] Wakihara, M.; Yamamoto, O. *Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance*, 1st ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH: Kodansha Ltd., Tokyo, 1998; pp. 156-180, ISBN 9783527295692.

[68] Arora, P.; Zhang, Z. Battery separators. *American Chemical Society*, 2004, 104(10), 4419-4462; <https://doi.org/10.1021/cr020738u>.

[69] Ozawa, K. Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO₂ and carbon electrodes: the LiCoO₂/C system. *Solid State Ionics*, 1994, 69(3-4), 212-221; [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90411-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90411-1).

[70] Richard, M.; Dahn, J. Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146, 2068; <https://doi.org/10.1149/1.1391893>.

[71] Meda, U.; Lal, L.; Sushantha, M.; Garg, P. Solid Electrolyte Interphase (SEI), a boon or a bane for lithium batteries: A review on the recent advances, *J. of Energy Storage*, 2022, 47, 103564; <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103564>.

[72] Aurbach, D.; Talyosef, Y.; Markovsky, B.; Markevich, E.; et al. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review. *Electrochem. Acta*, 2004, 50(2-3), 247-254; <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.090>.

[73] Zhao, Z.; Wu, B.; Zhang, Y.; et al. A promising composite solid electrolyte of garnet-type LLZTO and succinonitrile in thermal polyurethane matrix for all-solid-state lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2023, 150, 107472; <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2023.107472>.

[74] Hung, I.; Mohanty, D. Preparation and characterization of LLZO-LATP composite solid electrolyte for solid-state lithium-ion battery. *Solid State Communications*, 2023, 364, 115135; <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2023.115135>.

[75] Zhang, Z.; Wang, X.; Li, X.; Zhao, G.; et al. Review on composite solid electrolytes for solid-state lithium-ion batteries. *Materials Today Sustainability*, 2023, 21, 100316; <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100316>.

- [76] Botte, G.; White, R.; Zhang, Z. Thermal stability of LiPF₆-EC:EMC electrolyte for lithium ion batteries. *J. of Power Sources*, 2001, (97-98), 570-575; [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00746-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00746-7).
- [77] Matsuo, Y.; Fumita, K.; Fukutsuka, T.; Sugie, Y.; et al. Butyrolactone derivatives as electrolyte additives for lithium-ion batteries with graphite anodes. *J. of Power Sources*, 2003, 119, 373-377; [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00271-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00271-4).
- [78] Kuribayashi, I.; Yokoyama, M.; Yamashita, M. Battery characteristics with various carbonaceous materials. *J. of Power Sources*, 1995, 54(1), 1-5; [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02030-7](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02030-7).
- [79] Cho, J.; Kim, Y.; Park, B. Novel LiCoO₂ Cathode Material with Al₂O₃ Coating for a Li Ion Cell. *Chem. Mater.*, 2000, 12, 3788-3791; <https://doi.org/10.1021/cm000511k>.
- [80] Amatucci, G.; Blyr, A.; Sigala, C.; Alfonse, P.; Tarascon, J. Surface treatments of Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ spinels for improved elevated temperature performance. *Solid State Ionics*, 1997, 104(1-2), 13-25; [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00407-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00407-4).
- [81] Lee, J.; Kim, B.; Cho, J.; Kim, Y.; Park, B. Effect of AlPO₄-Nanoparticle Coating Concentration on High-Cutoff-Voltage Electrochemical Performances in LiCoO₂. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151(6), A801-A805; <https://doi.org/10.1149/1.1723495>.
- [82] Zhou, Z.; Kang, Y.; Shang, Y.; Cui, N.; et al. Peak power prediction for series-connected LiNCM battery pack based on representative cells. *J. of Cleaner Production*, 2019, 230, 1061-1073; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.144>.
- [83] Kang, Y.; Yang, X.; Zhou, Z.; et al. A comparative study of fault diagnostic methods for lithium-ion batteries based on a standardized fault feature comparison method. *J. of Cleaner Production*, 2021, 278, 123424; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123424>.
- [84] Samanta, A.; Chowdhuri, S.; Williamson, S.S. Machine Learning-Based Data-Driven Fault Detection/Diagnosis of Lithium-Ion Battery: A Critical Review. *Electronics* 2021, 10, 1309; <https://doi.org/10.3390/electronics10111309>.
- [85] Rezvanizani, S.; Liu, Z.; Chen, Y.; Lee, J. Review and recent advances in battery health monitoring and prognostics technologies for electric vehicle (EV) safety and mobility. *J. of Power Sources*, 2014, 256, 110-124; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.085>.

- [86] Newman, J.; Thomas, K.; Hafezi, H.; Wheeler, D. Modeling of lithium-ion batteries. *J. of Power Sources*, 2003, (119-121), 838-843; [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00282-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00282-9).
- [87] Santhanagopalan, S.; Guo, Q.; Ramadass, P.; White, R. Review of models for predicting the cycling performance of lithium ion batteries. *J. of Power Sources*, 2006, 156(2), 620-628; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.070>.
- [88] Doerffel, D.; Sharkh, S. A critical review of using the Peukert equation for determining the remaining capacity of lead-acid and lithium-ion batteries. *J. of Power Sources*, 2006, 155(2), 395-400; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.04.030>.
- [89] He, Y.; Liu, W.; Koch, B. Battery algorithm verification and development using hardware-in-the-loop testing. *J. of Power Sources*, 2010, 195(9), 2969-2974; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.036>.
- [90] Verbrugge, M.; Tate, E. Adaptive state of charge algorithm for nickel metal hydride batteries including hysteresis phenomena. *J. of Power Sources*, 2004, 126(1-2), 236-249; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.08.042>.
- [91] Lv, J.; Jiang, B.; Wang, X.; Liu, Y.; Fu, Y. Estimation of the State of Charge of Lithium Batteries Based on Adaptive Unscented Kalman Filter Algorithm. *Electronics* 2020, 9, 1425; <https://doi.org/10.3390/electronics9091425>.
- [92] Sidhu, A.; Izadian, A.; Anwar, S. Adaptive nonlinear model-based fault diagnosis of Li-ion batteries. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2015, 62(2), 1002-1011; <https://doi.org/10.1109/TIE.2014.2336599>.
- [93] Gao, W.; Zheng, Y.; Ouyang, M.; Li, J.; et al. Micro-short-circuit diagnosis for series-connected lithium-ion battery packs using mean-difference model. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2019, 66(3), 2132-2142; <https://doi.org/10.1109/TIE.2018.2838109>.
- [94] Li, X.; Wang, Z. A novel fault diagnosis method for lithium-Ion battery packs of electric vehicles. *J. Measurement*, 2018, 116, 402-411; <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.11.034>.
- [95] Liu, P.; Sun, Z.; Wang, Z.; Zhang, J. Entropy-Based Voltage Fault Diagnosis of Battery Systems for Electric Vehicles. *Energies* 2018, 11, 136; <https://doi.org/10.3390/en11010136>.
- [96] Shang, Y.; Lu, G.; Kang, Y.; Zhou, Z.; et al. A multi-fault diagnosis method based on modified Sample Entropy for lithium-ion battery strings. *J. Power Sources*, 2020, 446, 227275; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227275>.

- [97] Wang, Z.; Hong, J.; Liu, P.; Zhang, L. Voltage fault diagnosis and prognosis of battery systems based on entropy and Z-score for electric vehicles. *Appl. Energy*, 2017, 196, 289-302; <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.143>.
- [98] Jiang, J.; Zhang, R.; Wu, Y.; Chang, C.; Jiang, Y. A fault diagnosis method for electric vehicle power lithium battery based on wavelet packet decomposition. *J. of Energy Storage*, 2022, 56(A), 105909; <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105909>.
- [99] Fouladi, R. F.; Ermi, O.; Anarim, E. A novel approach for distributed denial of service defense using continuous wavelet transform and convolutional neural network for software-Defined network. *Computers & Security*, 2022, 112, 102524; <https://doi.org/10.1016/j.cose.2021.102524>.
- [100] Yang, W.R. Discrete wavelet transform and radial basis neural network for semiconductor wet-etching fabrication flow-rate analysis. *IEEE Transactions on Instrum. and Measurement*, 2012, 61, 865–875; <https://doi.org/10.1109/TIM.2011.2179824>.
- [101] Bracewell, R. N. *The Fourier Transform and Its Applications*, 3rd ed.; McGraw-hill Inc.: New York, NY, USA, 2000; pp. 5-18, ISBN 0-07-303938-1.
- [102] Cochran, W.T.; Cooley, J.W.; Favin, D.L.; Helms, H.D.; Kaenel, R.A.; Lang, W.W.; Maling, G.C.; Nelson, D.E.; Rader, C.M.; Welch, P.D. What is the fast Fourier transform? *Proceedings of the IEEE*, 1967, 55, 1664–1674; <https://doi.org/10.1109/PROC.1967.5957>.
- [103] Yang, W. Discrete wavelet transform and radial basis neural network for semiconductor wet-etching fabrication flow-rate analysis. *IEEE Trans. Instrum. Meas*, 2012, 61(4), 865–875; <https://doi.org/10.1109/TIM.2011.2179824>.
- [104] Farge, M. Wavelet transforms and their applications to turbulence. *Annu. Rev. of Fluid Mechanics*, 1992, 24, 395–458; <https://doi.org/10.1146/annurev.fl.24.010192.002143>.
- [105] Jain, S.; Singh, S. Low-order dominant harmonic estimation using adaptive wavelet neural network. *IEEE Trans. Ind. Electron*, 2014, 61(1), 428-435; <https://doi.org/10.1109/TIE.2013.2242414>.
- [106] Bialasiewicz, J.; Gonzalez, D.; Balcells, J. et al. Wavelet-based approach to evaluation of signal integrity. *IEEE Trans. Ind. Electron*, 2013, 60(10), 4590-4598; <https://doi.org/10.1109/TIE.2012.2217713>.
- [107] Costa, F. Fault-induced transient detection based on real-time analysis of the wavelet coefficient energy. *IEEE Trans. on Power Delivery*, 2014, 29(1), 140-153; <https://doi.org/10.1109/TPWRD.2013.2278272>.

- [108] Torrence, C.; Compo, G.P. A practical guide to wavelet analysis. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 1998, 79, 61–78; [https://doi.org/10.1175/1520-0477\(1998\)079<0061:APGTWA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0477(1998)079<0061:APGTWA>2.0.CO;2).
- [109] Mahafza, B. R. *Radar Systems Analysis and Processing Using Matlab*, 3rd ed.; CRC Press/Taylor & Francis Group: Huntsville, Alabama, USA, 2013; pp. 93–101, ISBN 978-1-4398-8496-6.
- [110] Li, F.; Min, Y.; Zhang, Y.; Wang, C. A Method for Abnormal Battery Charging Capacity Diagnosis Based on Electric Vehicles Operation Data. *Batteries*, 2023, 9, 103; <https://doi.org/10.3390/batteries9020103>.
- [111] Wu, C.; Zhu, C.; et al. A review on fault mechanism and diagnosis approach for Li-ion batteries. *J. of Nanomater*, 2015, 2015, 8-18; <https://doi.org/10.1155/2015/631263>.
- [112] Yang, R.; Xiong, R.; He, H.; et al. A fractional-order model-based battery external short circuit fault diagnosis approach for all-climate electric vehicles application. *J. of Cleaner Production*, 2018, 187, 950-959; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.259>.
- [113] Johnstone, I.; Silverman, B. Needles and Straw in Haystacks: Empirical Bayes Estimates of Possibly Sparse Sequences. *Ann. Statist.*, 2004, 32, 1594-1649; <https://doi.org/10.1214/009053604000000030>.
- [114] Zhang, J.; Lee, J. A review on prognostics and health monitoring of Li-ion battery. *J. of Power Sources*, 2011, 196(15), 6007-6014; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.03.101>.
- [115] B. R. Mahafza, *Radar Systems Analysis and Processing Using Matlab*, second ed., Chapman and Hall/CRC, Boca Raton, 2005.
- [116] Park, C.K.; Zhang, Z.; Xu, Z.; Kakirde, A.; Kang, K.; Chai, C.; Au, G.; Cristo, L. Variables study for the fast charging lithium ion batteries. *J. Power Sources* 2017, 165, 892-896; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.057>.
- [117] Lei, L.; Chunjing, L.; Bin, F.; Fang, W.; Li, L.; Peixia, Y. A new method to determine the heating power of ternary cylindrical lithium ion batteries with highly repeatable thermal runaway test characteristics. *J. of Power Sources*, 2020, 472, 228503; <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228503>.
- [118] Lathi, B.P.; Green, R.A. *Essentials of Digital Signal Processing*, 1st ed.; Cambridge University Press: New York, NY, USA, 2014; pp. 155-200, ISBN 978-110-705-932-0.
- [119] Grinsted, A.; Moore, J.C.; Jevrejera, S. Application of the cross wavelet transform and wavelet coherence to geophysical time series. *Nonlinear Process. Geophys.*, 2004, 11, 561-566; <https://doi.org/10.5194/npg-11-561-2004>.

- [120] Soon, W.; Dutta, K.; Legates, D.R.; Velasco, V.; Zhang, W. Variation in surface air temperature of China during the 20th century. *J. Atmos. Sol.-Terr. Phys.*, 2011, 73, 2331-2344; <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2011.07.007>.
- [121] Carbonó dela Rosa, M.E.; Velasco Herrera, G.; Nava, R.; et al. A New Methodology for Early Detection of Failures in Lithium-Ion Batteries. *Energies*, 2023, 16, 1073; <https://doi.org/10.3390/en16031073>.
- [122] Quiroga, E.; Carstensen, J.; Föll, H. Good cycling performance of high-density arrays of si microwires as anodes for li ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2013, 101, 93-98; <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.154>.
- [123] Center for Advanced Life Cycle Engineering, Data and Test Description CX2. Available online: <https://web.calce.umd.edu/batteries/data.htm> (accessed 2 November 2021).
- [124] Xing, Y.; Ma, E.W.; Tsui, K.L.; Pecht, M. An ensemble model for predicting the remaining useful performance of lithium-ion batteries. *Microelectron. Reliab.*, 2013, 53, 811-820; <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2012.12.003>.
- [125] NASA Ames Prognostics Data Repository, Battery Dataset. Available online: <http://ti.arc.nasa.gov/project/prognostic-datarepository> (accessed 3 November 2021).
- [126] Heenan, T.M.; Jnawali, A.; Kok, M.; Tranter, T.G.; et al. Data for an advanced microstructural and electrochemical datasheet on 18650 Li-ion batteries with nickel-rich NMC811 cathodes and graphite-silicon anodes. *Data Brief*, 2020, 32, 106033; <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.106033>.
- [127] Heenan, T.M.; Jnawali, A.; Kok, M.; Tranter, T.G.; et al. Lithium-Ion Battery INR18650 MJ1 Data: 400 Electrochemical Cycles (EIL-015); University College London UCL: London, UK, 2020; <https://doi.org/10.5522/04/12159462.v1>.
- [128] Mendoza, E.; Velasco, M.; Velasco, G.; Martell, R.; et al. Spectral analysis of sea surface elevations produced by big storms: the case of hurricane wilma. *Reg. Stud. Mar. Sci.*, 2022, 39, 101390; <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101390>.
- [129] López, F.; Velasco, V.M.; Álvarez, R.; Gómez, S.; Gazzola, J. Analysis of ground penetrating radar data from the tunnel beneath the temple of the feathered serpent in teotihuacan, Mexico, using new multi-cross algorithms. *Adv. Space Res.*, 2016, 58, 2164-2179; <https://doi.org/10.1016/j.asr.2016.03.004>.
- [130] Cheng, V.Y.; Saber, A.; Arnillas, C.A.; Javed, A.; Richards, A.; Arhonditsis, G.B. Effects of hydrological forcing on short and long-term water level fluctuations in lake huron-michigan: A continuous wavelet analysis. *J. Hydrol.*, 2021, 603, 127164; <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.127164>.

[131] Velasco, V.M.; Perez-Peraza, J.; Soon, W.; Marquez-Adame, J.C. The quasi-biennial oscillation of 1.7 years in ground level enhancement events. *New Astron.*, 2018, 60, 7-13; <https://doi.org/10.1016/j.newast.2017.09.007>.

[132] Velasco, V.M.; Mendoza, B.; Velasco, G. Reconstruction and prediction of the total solar irradiance: from the medieval warm period to the 21st century. *New Astron.*, 2015, 34, 221-233; <https://doi.org/10.1016/j.newast.2014.07.009>.