

Obtaining of an equivalent circuit of a redox flow battery

B. Rosales-Arriaga* M-G. López-López*
V-M. Alvarado-Martínez*

* *Tecnológico Nacional de México/CENIDET, Int. Internado Palmira
S/N, Col. Palmira, 62490 Cuernavaca, Mor. México.
e-mail:m22ce024@cenidet.tecnm.mx*

Abstract: This paper focuses on obtaining an equivalent electrical circuit (EEC) type model for a flow battery, with parameter identification from data generated by simulating an electrochemical model of the system. The model with the EEC structure is more versatile to be used, for example, in design and testing of control and energy management strategies in hybrid systems, since it can be simulated in conjunction with other electrical circuit models of power electronics devices. The EEC model is obtained from the data resulting from the simulation of the electrochemical plant before an input signal rich in frequencies, estimating the model parameters by nonlinear least squares fitting, implemented in an algorithm available in the Matlab - Simulink platform.

Keywords: Equivalent electrical circuit, Redox flow battery, Parameter estimation, RC, Mathematical model, SOC, CEE.

1. INTRODUCCIÓN

La revolución energética del siglo XXI ha impulsado la búsqueda de soluciones sostenibles y eficientes para el almacenamiento de energía. Trovò et al. (2021) mencionan que las baterías de flujo redox han surgido como una prometedora alternativa. Este sistema innovador ha capturado la atención de investigadores y expertos en energía, debido a sus características únicas y su potencial para transformar la forma en que se almacena y se utiliza la electricidad en sistemas de potencia fuera del rango de aplicación de otros almacenadores como las baterías de Ion-Litio.

Bhattacharjee et al. (2018) simuló diferentes modelos electroquímicos que representan el comportamiento de baterías de flujo redox, los cuales se basan en las leyes de la conservación de masa y energía, y son expresados en función de la concentración y flujo de especies. Estos modelos electroquímicos requieren información sobre las membranas, el electrolito y dependen de la determinación del flujo óptimo de los reactantes.

El circuito eléctrico equivalente (CEE) de una batería de flujo proporciona una representación simplificada de sus componentes, ya que es una descripción empírica que se reduce a proporcionar sus características eléctricas, permitiendo predecir con mayor facilidad el voltaje de salida y su dinámica frente a variaciones del flujo de la corriente eléctrica demandada.

Chahwan et al. (2007) propusieron una representación de una batería de flujo mediante un conjunto compuesto por una fuente de tensión y una resistencia interna,

sin detallar la forma de estimación de los parámetros del modelo. Shibata and Sato (1999) presentaron una estructura de un CEE que incluye como elementos una fuente de tensión para representar la tensión de la batería, una fuente de corriente controlada y una resistencia para describir las pérdidas parásitas de las bombas, una resistencia de reacción y un capacitor para reproducir el comportamiento de los electrodos. La estimación de los parámetros se fundamentó en mediciones hechas con la batería, pero no se proporcionaron datos adicionales para validar el modelo.

Uno de los métodos comúnmente utilizado para identificar parámetros de CEE es el análisis del sobre potencial de los electrodos mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), Fares et al. (2014). La capacitancia y resistencia de los circuitos se estiman a través de mediciones en un amplio rango de frecuencias, sin embargo, la EIS solo se puede aplicar en la medición de una sola celda.

Otro método de estimación de parámetros consiste en aplicar un filtro de Kalman extendido para establecer el modelo, Mohamed et al. (2013). Se ha probado que este método ajusta correctamente el modelo para coincidir con los datos medidos. Sin embargo, la identificación correcta de los parámetros depende en gran medida de la selección de su valor para la aproximación inicial. Además, otros factores como la corriente de derivación y el consumo de la bomba no se incluyen en el modelo anterior.

En otro estudio, Xiong et al. (2013) propusieron un método hidráulico para estimar las pérdidas de potencia de la bomba, mientras que Tang et al. (2014) incluyeron

tanto las pérdidas de bombeo como las pérdidas de corriente de derivación en el cálculo de la eficiencia global de la batería para operaciones con caudal variable y constante.

En el presente trabajo, la estimación de los parámetros del modelo eléctrico se llevó a cabo procesando datos de curvas experimentales de carga y descarga. En la sección 2 se aborda el modelo electroquímico de la batería de flujo redox. En la sección 3, se presenta la simulación de la batería electroquímica y se explica la obtención del modelo de CEE. Se describen los elementos del circuito y su función dentro del sistema para representar el comportamiento de la batería de flujo. En la sección 4 se presentan los resultados de la simulación del sistema con el modelo identificado para el caso de descarga de la batería. Finalmente, mediante este análisis se obtiene una visión clara de cómo la batería de flujo gestiona y almacena la energía.

2. MODELO MATEMÁTICO

A continuación se muestra el diagrama general de la batería de flujo redox, haciendo evidente el balance de materia de las especies participantes. En el diagrama se muestran los parámetros necesarios para simular la batería con las ecuaciones diferenciales del modelo electroquímico.

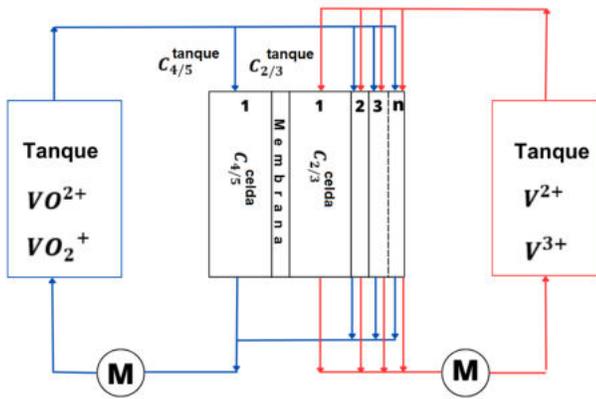


Fig. 1. Diagrama de funcionamiento de una batería de flujo redox vanadio

El modelo electroquímico reproduce el comportamiento de una batería de flujo y está dado por las ecuaciones (1), (2) y (3). Las variables y los parámetros del modelo, así como sus unidades, están definidos en la tabla 1.

El modelo de la batería de flujo es un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de orden 8 que se acopla a una ecuación algebraica que proporciona la salida del sistema. Los 8 estados son las concentraciones de las cuatro especies de Vanadio en sus diferentes estados de oxidación dentro de las celdas que contienen el electrolito.

Table 1. Parámetros de una batería de flujo redox de 40kW

Nomenclatura	Descripción	Valor	Unidades
V_{celda}	Volumen de la celda	0.00094	$[m^3]$
c_n^{celda}	Concentración n de la celda	-	$[\frac{mol}{m^3}]$
V_{tanque}	Volumen del tanque	1.6	$[m^3]$
c_n^{tanque}	Concentración n del tanque	-	$[\frac{mol}{m^3}]$
F	Constante de Faraday	96485.3365	$[\frac{C}{mol}]$
z	Numero de electrones transferidos	1	[]
I	Corriente que atraviesa la celda	120	[A]
Q_{celda}	Flujo de disolución que atraviesa la celda	0.0032	$[\frac{m^3}{s}]$
Am	Área de la membrana	0.18	$[m^2]$
dm	Grosor de la membrana	0.00014	[m]
D_2	Coefficiente de difusión del ion c_2	4.438×10^{-12}	$[\frac{m^2}{s}]$
D_3	Coefficiente de difusión del ion c_3	1.0024×10^{-12}	$[\frac{m^2}{s}]$
D_4	Coefficiente de difusión del ion c_4	3.8×10^{-12}	$[\frac{m^2}{s}]$
D_5	Coefficiente de difusión del ion c_5	1.75×10^{-12}	$[\frac{m^2}{s}]$
n	Numero de celdas	40	[]
c_v	Concentración total del vanadio	2	[M]
T	Temperatura de la batería	298	[K]
R	Constante de gas	8.314	$[\frac{J}{mol \cdot K}]$

Los otros cuatro estados son las concentraciones de las cuatro especies contenidas en los tanques que constituyen el ánodo y cátodo de la batería de flujo. Las entradas del modelo son el flujo volumétrico de disolución que atraviesa la celda, así como la corriente eléctrica demandada.

La ecuación algebraica de salida calcula la tensión de la celda en función de las concentraciones de las especies en la celda y del potencial de la celda en condiciones estándar. La salida del modelo en todo momento también está determinada por el estado de carga (SOC en inglés). El modelo usado en las investigaciones de Moreno Yerro (2020), Xiao and Tan (2019), Tang et al. (2013) fue establecido bajo las siguientes suposiciones:

- El caudal de la disolución en cada celda es idéntico.
- Los tanques y las celdas están completamente llenos de electrolitos y por lo tanto se considera un volumen de tanque constante.
- El electrolito en el tanque está bien mezclado, por lo que la concentración de electrolito en el tanque o celda es idéntica en todas partes.
- Las reacciones secundarias a través de la membrana son instantáneas, lo que significa que solo hay iones V^{2+} y V^{3+} en celda negativa y solo VO_2^+ y VO_2^+ en la celda positiva.
- La temperatura es constante.
- Una corriente de signo positivo indica carga de la batería y una corriente negativa indica descarga la batería.

$$\frac{V_{celda}}{2} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_2^{celda} \\ c_3^{celda} \\ c_4^{celda} \\ c_5^{celda} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I/F \\ -I/F \\ -I/F \\ I/F \end{pmatrix} + Q \begin{pmatrix} c_2^{tanque} & c_2^{celda} \\ c_3^{tanque} & c_3^{celda} \\ c_4^{tanque} & c_4^{celda} \\ c_5^{tanque} & c_5^{celda} \end{pmatrix}$$

$$+ \frac{A_m}{d_m} \begin{bmatrix} -D_2 & 0 & -D_4 & -2D_5 \\ 0 & -D_3 & 2D_4 & 3D_5 \\ 3D_2 & 2D_3 & -D_4 & 0 \\ -2D_2 & -D_3 & 0 & -D_5 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} c_2^{celda} \\ c_3^{celda} \\ c_4^{celda} \\ c_5^{celda} \end{pmatrix} \quad (1)$$

El comportamiento de las concentraciones en el interior del tanque se rigen por las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$V_{tanque} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_2^{tanque} \\ c_3^{tanque} \\ c_4^{tanque} \\ c_5^{tanque} \end{pmatrix} = n * Q \begin{pmatrix} c_2^{celda} & c_2^{tanque} \\ c_3^{celda} & c_3^{tanque} \\ c_4^{celda} & c_4^{tanque} \\ c_5^{celda} & c_5^{tanque} \end{pmatrix} \quad (2)$$

En todo momento se considera que ambos tanques están igualmente cargados, las concentraciones de los iones $V_{(C2)}^{2+} + VO_{2(C5)}^{+}$ serán iguales, tanto en el tanque como en la celda. Lo mismo sucede con las concentraciones de los iones $V_{(C3)}^{3+}$ y $VO_{(C4)}^{+}$.

2.1 Voltaje de la celda de una batería de flujo redox

El voltaje de cada celda se calcula de la siguiente manera:

$$E_{celda} = E_{formal} + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{c_2^{celda} * c_5^{celda}}{c_3^{celda} * c_4^{celda}} \right] \quad (3)$$

donde E_{formal} es el potencial estándar de la celda al 50% del SOC y su valor es de 1.4 V a una temperatura de 25°C, R es la constante universal de los gases, cuyo valor es 8.31 J/(mol·K), F es la constante de Faraday, T es la temperatura, considerada como 298 K en todo momento para este trabajo y z hace referencia a los electrones transferidos.

2.2 Estado de carga SOC

El SOC se calcula de la siguiente manera a partir de las concentraciones del electrodo (-)(+):

$$SOC = \frac{C_2^{tanque}}{C_2^{tanque} + C_3^{tanque}} = \frac{C_2^{tanque}}{C_v} \quad (4)$$

Se pueden calcular todas las concentraciones en los tanques en función del SOC.

$$C_2^{tanque} = C_5^{tanque} = C_v * SOC \quad (5)$$

$$C_3^{tanque} = C_4^{tanque} = C_v * (1 - SOC) \quad (6)$$

3. SIMULACIÓN DE LA BATERÍA DE FLUJO REDOX

La simulación de la batería se ejecutó en la plataforma Matlab/Simulink, en donde se introducen las 8 ecuaciones diferenciales y 1 ecuación algebraica, teniendo como entrada la corriente (I) y el flujo (Q), y como salida el voltaje (V) y las 4 concentraciones (c_n^{celda}). La simulación se realizó considerando las características de la batería de flujo estudiada por Xiao and Tan (2019). Es un módulo de 40 kW de potencia, el cual está compuesto por 8

apilamientos con 40 celdas cada uno. Se considera un flujo constante de $0.0032 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La Figura 2 muestra la curva de carga a corriente constante de 120A.

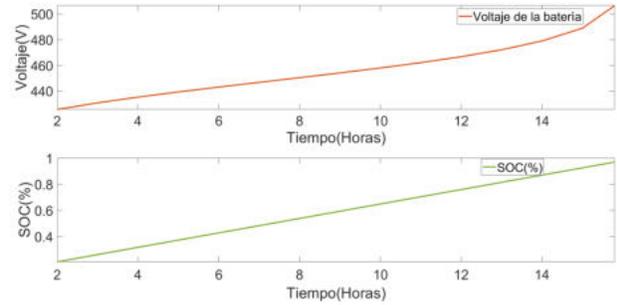


Fig. 2. Carga de la batería de flujo redox a una corriente constante de 120A, con un SOC inicial del 15%

Para conocer SOC de la batería se hace uso de la ecuación 4. La figura 3 muestra el Voltaje en las terminales de la batería de flujo y el SOC durante la descarga de la batería, ambos en función del tiempo.

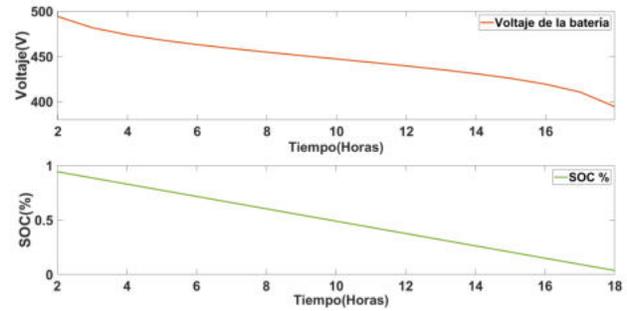


Fig. 3. Descarga de la batería de flujo redox a una corriente constante de 120A

Se considera que el proceso de carga y descarga de la batería se comporta de manera simétrica. Ahora bien, se simula la dinámica de la batería con un perfil de demanda de corriente como se ve en la figura 4.

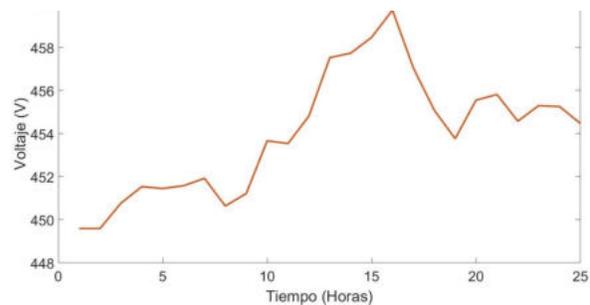


Fig. 4. Consumo de la batería de flujo redox durante 24 horas con un SOC inicial del 50%

Una vez simulado el funcionamiento de la batería de flujo redox con las ecuaciones diferenciales, se obtuvo el voltaje y el SOC de la batería de flujo. Estos datos se usaran

al momento de estimar los parámetros de un modelo de circuito eléctrico equivalente, haciendo uso del Toolbox de identificación de Matlab.

3.1 Modelo de circuito eléctrico equivalente para la batería de flujo redox

El modelo de CEE de la batería esta constituido por una fuente de tensión dependiente del SOC, conectada en serie con redes de resistencia-condensador (RC). El CEE es similar al modelo utilizado para las baterías de Li-ion y NiMH propuesto por Zhang et al. (2015). Se aclara que para simular la batería de flujo se consideró que el flujo de electrolito es constante.

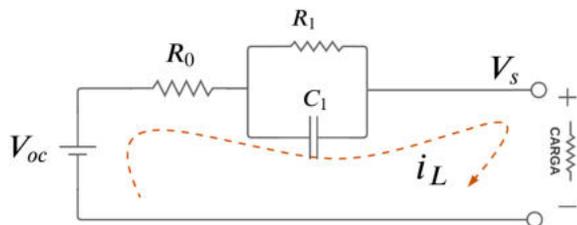


Fig. 5. Circuito eléctrico equivalente para la batería de flujo redox

Al aplicarse la segunda ley de Kirchoff al circuito eléctrico se obtiene la ecuación;

$$V_s(t) = V_{oc}(t) - i_L(t)R_0 - V_1(t) \quad (7)$$

$$\dot{V}_1(t) = \frac{i_L(t)}{C_1} - \frac{V_1(t)}{R_1 C_1} \quad (8)$$

Donde $V_s(t)$ es el voltaje en las terminales, V_{oc} es el voltaje de circuito abierto, $i_L(t)$ es la corriente de descarga y $V_1(t)$ es la polarización de caída de tensión del circuito de la rama RC.

Para estimar el voltaje en circuito abierto V_{oc} se aproximó la función no lineal $V_{oc}(SOC)$ a partir de una señal compuesta por un tren de pulsos de corriente, como se muestra en la figura 6. Cada descarga se realiza a intensidad constante y la función no lineal de V_{oc} en términos del SOC es una estructura matemática polinomial.

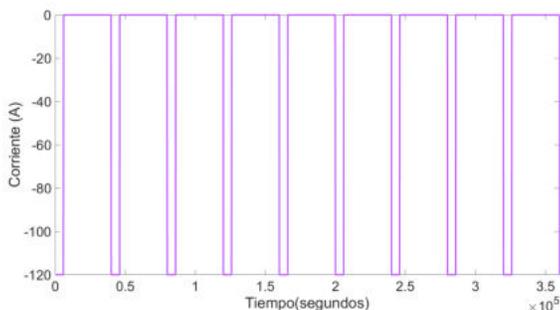


Fig. 6. Tren de pulsos de corriente para caracterizar el circuito equivalente

La aproximación de V_{oc} se hizo con la interfaz de usuario para ajuste básico de Matlab, la cual permite ajustar datos mediante diferentes estructuras matemáticas, entre las cuales están los polinomios. La ecuación(9) representa el voltaje en circuito abierto en función del SOC.

$$V_{oc} = 865.4SOC^5 - 2140SOC^4 + 2121SOC^3 - 1055SOC^2 + 331.8SOC + 387.2 \quad (9)$$

4. RESULTADOS DE SIMULACIÓN

Para evaluar la efectividad del modelo polinómico que representa la tensión en circuito abierto, su respuesta se compara con la respuesta de la planta que resulta de la simulación del modelo electroquímico antes descrito. En la figura 7 se observa que la función polinómica sigue con exactitud la dinámica de carga de la batería en todo el rango de SOC.

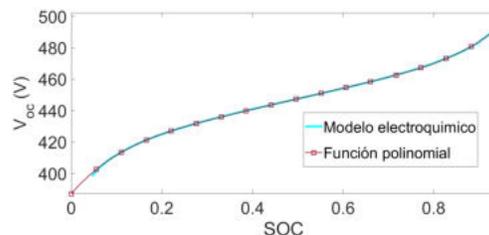


Fig. 7. Comparación de la curva característica del V_{oc} del modelo electroquímico con el polinomio

La función para calcular V_{oc} (9) se usa para estimar los parámetros del CEE de la batería de flujo redox. Los parámetros se denotan como R_0 , R_1 y C_1 .

Los 3 parámetros del CEE fueron estimados haciendo uso de una aplicación de estimación de parámetros en la plataforma Matlab/Simulink. La aplicación implementa el método de optimización de mínimos cuadrados no lineales, en conjunto con el algoritmo de región de confianza reflexiva para lograr una identificación del modelo con un buen ajuste. Se usó como referencia el V_{oc} obtenido del modelo electroquímico para ajustar la curva de descarga.

Como resultado de la identificación del modelo se obtuvieron los parámetros reportados en la tabla 2;

Table 2. Parámetros obtenidos para el circuito equivalente

R_0 : 1.3312e-5 ohm	R_1 :0.005 ohm	C_1 : 5500 F
-----------------------	------------------	----------------

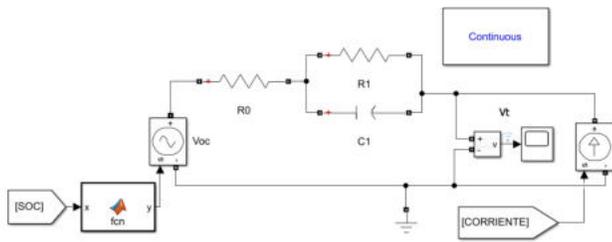


Fig. 8. Circuito eléctrico equivalente de la batería de flujo redox

El parámetro R_0 representa la resistencia interna que es responsable de la caída de tensión instantánea producida ante un escalón aplicado en la intensidad demandada solicitada a la batería. El condensador C_1 modela la capacidad almacenar la energía y el resistor R_1 representa la resistencia no lineal entre los electrodos y el electrolito. Esta red modela la respuesta transitoria de la batería de flujo redox.

Se simuló la dinámica del CEE estimado y su respuesta se comparó con la respuesta del modelo electroquímico ante una variación de corriente de entrada. Como se observa en la figura 9, ambos modelos tienen una dinámica parecida. El modelo estimado se aproxima a la planta electroquímica con un error absoluto máximo de 0.4 V.

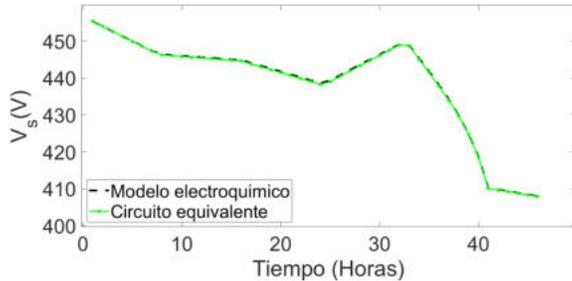


Fig. 9. Comparación del resultado de la dinámica del modelo electroquímico con el estimado del circuito eléctrico equivalente

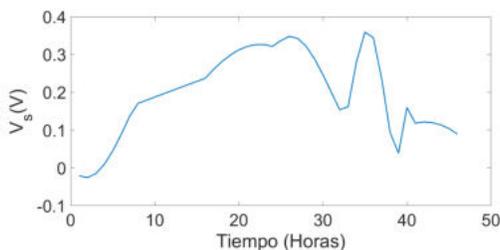


Fig. 10. Error absoluto entre el modelo electroquímico con el estimado del circuito eléctrico equivalente

5. CONCLUSIONES

En este artículo se ha obtenido un circuito eléctrico equivalente para la batería de flujo redox, validado con el modelo electroquímico propuesto por Xiao and Tan (2019). La prueba de validación demostró un buen grado de precisión en la predicción de la dinámica del sistema. Para la simulación se consideró que el flujo del electrolito fuese constante, en un valor de flujo óptimo. El voltaje en circuito abierto se obtuvo mediante un polinomio característico que representó bien a la batería en descarga. El modelo del voltaje en circuito abierto aproxima adecuadamente el experimento de base. La estimación de los parámetros del modelo de CEE se hizo en función del SOC. La estimación paramétrica fue realizada con el estimador de Matlab. Mediante técnicas de identificación de sistemas se estimaron los valores de los parámetros de la malla RC y la resistencia en serie.

El modelo propuesto no considera la variación de flujo del electrolito, ni el modelado detallado de la difusión térmica. El objetivo principal fue obtener un CEE para predecir las principales características eléctricas de la batería de flujo redox, con una estructura matemática que facilitara su aplicación en el diseño de sistemas de generación de energía eléctrica híbridos o de control para estos sistemas.

REFERENCIAS

- Bhattacharjee, A., Roy, A., Banerjee, N., Patra, S., and Saha, H. (2018). Precision dynamic equivalent circuit model of a vanadium redox flow battery and determination of circuit parameters for its optimal performance in renewable energy applications. *Journal of Power Sources*, 396, 506–518.
- Chahwan, J., Abbey, C., and Joos, G. (2007). Vrb modelling for the study of output terminal voltages, internal losses and performance. In *2007 IEEE Canada Electrical Power Conference*, 387–392. IEEE.
- Fares, R.L., Meyers, J.P., and Webber, M.E. (2014). A dynamic model-based estimate of the value of a vanadium redox flow battery for frequency regulation in texas. *Applied Energy*, 113, 189–198.
- Mohamed, M., Ahmad, H., Seman, M.A., Razali, S., and Najib, M. (2013). Electrical circuit model of a vanadium redox flow battery using extended kalman filter. *Journal of power sources*, 239, 284–293.
- Moreno Yerro, M. (2020). *Modelado, dimensionamiento y aplicación de una batería de flujo redox de vanadio*. B.S. thesis, Universitat Politècnica de Catalunya.
- Shibata, A. and Sato, K. (1999). Development of vanadium redox flow battery for electricity storage. *Power Engineering Journal*, 13(3), 130–135.
- Tang, A., Bao, J., and Skyllas-Kazacos, M. (2014). Studies on pressure losses and flow rate optimization in vanadium redox flow battery. *Journal of power sources*, 248, 154–162.
- Tang, A., McCann, J., Bao, J., and Skyllas-Kazacos, M. (2013). Investigation of the effect of shunt current on

- battery efficiency and stack temperature in vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 242, 349–356.
- Trovò, A., Zamboni, W., and Guarnieri, M. (2021). Multichannel electrochemical impedance spectroscopy and equivalent circuit synthesis of a large-scale vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 493, 229703.
- Xiao, W. and Tan, L. (2019). Control strategy optimization of electrolyte flow rate for all vanadium redox flow battery with consideration of pump. *Renewable Energy*, 133, 1445–1454.
- Xiong, B., Zhao, J., Tseng, K.J., Skyllas-Kazacos, M., Lim, T.M., and Zhang, Y. (2013). Thermal hydraulic behavior and efficiency analysis of an all-vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 242, 314–324.
- Zhang, Y., Zhao, J., Wang, P., Skyllas-Kazacos, M., Xiong, B., and Badrinarayanan, R. (2015). A comprehensive equivalent circuit model of all-vanadium redox flow battery for power system analysis. *Journal of Power Sources*, 290, 14–24.