



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

**TRABAJO FIN DE MÁSTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL**

# **CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE UNA BATERÍA DE FLUJO REDOX DE VANADIO A ESCALA INDUSTRIAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA**

AUTOR: ELOY PÉREZ DAVILA

TUTOR: MASSIMO GUARNIERI

COTUTOR: ANDREA TROVÒ

Curso Académico: 2018-19

## **AGRADECIMIENTOS**

“A mis familiares, con mención especial a mi madre Celia, mi padre Jesús y mi hermana Ana.

A Alicia, por toda la confianza demostrada a lo largo de los años.

A todas las amistades forjadas en el transcurso de esta aventura, tanto en mi ciudad natal  
como en Valencia.

A la Universidad de Padova, por darme la oportunidad de realizar este proyecto en conjunto”

## **RESUMEN**

Este TFM se realiza en el *Energy Storage and Conversion Laboratory* de la Universidad de Padova y se centra en el estudio experimental de una batería de flujo redox de vanadio de escala industrial mediante realización de ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

En primer lugar, se lleva a cabo un análisis bibliográfico de la presente tecnología. Tras esta primera parte, se realizan unos ensayos preliminares con el objetivo de conocer el funcionamiento del ensayo EIS, así como calibrar sus parámetros más importantes. A continuación, se diseña, construye y optimiza todo el circuito eléctrico y sus conexiones con los elementos necesarios para el ensayo.

Durante la realización de los ensayos, se lleva a cabo un proceso de adquisición, análisis e interpretación de datos, que tiene como resultado la caracterización de los procesos y funcionamiento interno de la EI-VRFB a lo largo de distintos puntos de operación.

Finalmente, se propone un modelado teórico del circuito equivalente presente en la batería, en base a los resultados experimentales.

**Palabras Clave:** *Espectroscopía; Electroquímica; Almacenamiento; Redox; Ensayos; EIS; VRFB.*

## **ABSTRACT**

This TFM is developed at the Energy Storage and Conversion Laboratory of the University of Padova and focuses on the experimental investigation of an industrial size vanadium redox flow battery of 9 kW/27kWh by performing electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests.

In the first part, a bibliographic research of the present technology is presented. After the first part, some preliminary tests are performed in order to know the operation of the EIS test, as well as to calibrate its most important parameters. After that, the entire electrical circuit and connections with the needed elements are designed, builded and optimized.

During the realization of the tests, a data reduction is conducted, which result in a extensive experimental characterization of the processes and internal operation of the IS-VRFB along different points of operation.

Finally, the theoretical model of the equivalent electrical circuit of a VRFB is proposed, that results from those tests.

**Keywords:** *Spectroscopy; Electrochemical; Storage; Redox; Tests; EIS; VRFB.*

## ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO .....	5
2.1. Estructura general de una batería de flujo redox .....	5
2.2. Principales características .....	7
2.3. Baterías de flujo redox basadas en vanadio .....	8
2.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) .....	12
2.5. Estado del arte y futuros desarrollos.....	20
CAPÍTULO 3. OBJETO Y JUSTIFICACIÓN .....	22
3.1. Objeto del TFM .....	22
3.2. Justificación del TFM .....	22
CAPÍTULO 4. PREPARACIÓN DEL ENSAYO .....	23
4.1. Equipamiento y equipo disponible en <i>Energy Storage and Conversion Laboratory</i> .....	23
4.1.1. Batería .....	25
4.1.2. Instrumentación.....	26
4.1.3. Power Management System (PMS) .....	28
4.1.4. Battery Management System (BMS).....	29
4.1.5. Sistema de seguridad .....	31
4.2. Programa de medición EIS.....	32
4.3. Diseño, construcción y optimización del ensayo EIS en IS-VRFB .....	37
4.3.1. Ensayos previos .....	37
4.3.2. Análisis de resultados de los ensayos previos y puntos clave.....	51
4.3.3. Construcción y montaje del ensayo EIS en IS-VRFB .....	53
4.4. Parámetros de influencia en el ensayo EIS .....	63

---

CAPÍTULO 5. MODELADO TEÓRICO DEL CIRCUITO EQUIVALENTE DE UNA BATERÍA DE FLUJO REDOX.....	65
CAPÍTULO 6: ENSAYO DE MEDICIÓN EIS .....	76
CAPÍTULO 7: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES .....	86
PRESUPUESTO .....	88
1. NECESIDAD DEL PRESUPUESTO.....	89
2. CONTENIDO DEL PRESUPUESTO .....	89
BIBLIOGRAFIA .....	90



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

**CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE UNA BATERÍA DE FLUJO REDOX  
DE VANADIO A ESCALA INDUSTRIAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE  
IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.**

# **MEMORIA**

AUTOR: ELOY PÉREZ DAVILA

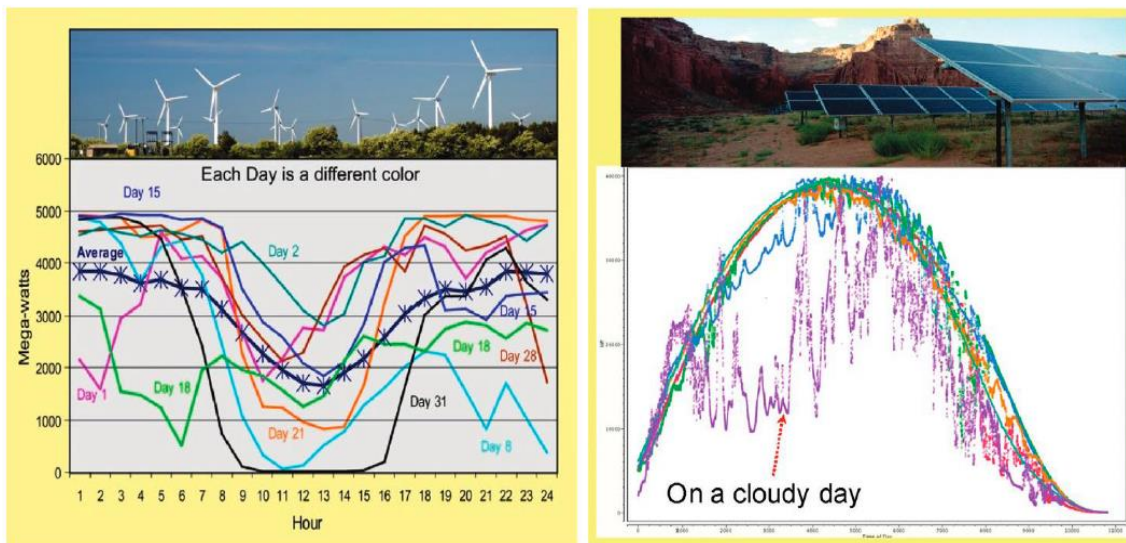
TUTOR: MASSIMO GUARNIERI

COTUTOR: ANDREA TROVÒ

**Curso Académico: 2018-19**

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento industrial en estos últimos 200 años está dando como resultado un importante crecimiento en el desarrollo de los métodos de generación de energía. Tecnologías convencionales basadas en reservas fósiles o en carbón están siendo sustituidas gradualmente por alternativas más limpias de generar energía, principalmente por la creciente consciencia de los problemas medioambientales derivados por las primeras. No obstante, a diferencia de las convencionales, las energías renovables son de carácter intermitente debido a que generan en función de la disponibilidad climática o temporal de las fuentes. Consecuencia de esto último es el desajuste que existe en una gran parte de tecnologías renovables entre la generación y el consumo de energía, como puede observarse en la *Figura 1*.



*Figura 1: Dependencia de energías renovables respecto a factores temporales y climáticos.*

En medio de esta problemática surgen sistemas de almacenamiento de energía (*Energy Storage System "ESS"*) que complementan las fuentes renovables, capaces de acumular energía durante períodos donde la producción es superior a la demanda, y sostener la demanda cuando la producción de la fuente sea insuficiente. Este almacenamiento de energía puede incluso reducir el coste energético total aprovechando los períodos favorables de las tarifas horarias de las compañías eléctricas [1].

Los servicios energéticos pueden ser agrupados en dos categorías principales: calidad y gestión de energía. Dentro de la calidad de energía se encuentran los servicios de compensación de



reactiva, estabilización de la red eléctrica, regulación de frecuencia o control de potencia. Todos ellos requieren ciclos de carga/descarga cortos (s-min). Por otra parte, los servicios de gestión de la energía requieren ciclos largos (min-h) e incluyen servicios como regulación y nivelación de la carga, o almacenamiento energético temporal [2]. La distribución de los servicios en función del tiempo de almacenamiento puede consultarse en la *Figura 2*.

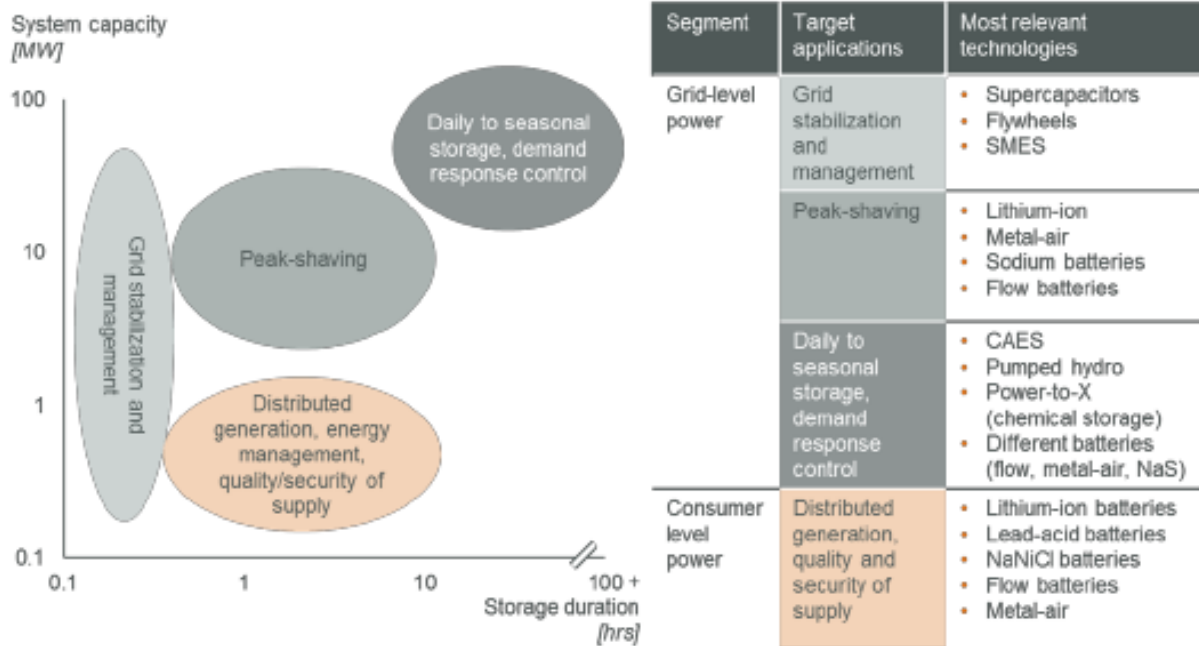


Figura 2: Distribución de servicios en función de la potencia y el tiempo de almacenamiento.

Como se observa en la *Figura 3*, la tecnología de almacenamiento de energía mediante flujo redox (representada por la línea discontinua azul) engloba gran parte de los principales servicios energéticos, comparándolo con tecnologías alternativas de acumular energía [3].

Sistemas de acumulación de energía capaces de desempeñar estos ajustes se presentan como elementos fundamentales en sistemas de redes eléctricas inteligentes, las cuales se espera que se expandan en el futuro cercano. Un reciente estudio pronostica que se destinarán más de 10 billones de euros en estas tecnologías en el año 2020 [4].

Entre las distintas tecnologías, el sistema de almacenamiento más utilizado actualmente es el basado en bombear agua hacia zonas con mayor energía potencial en períodos de exceso de producción. Este agua puede ser almacenada durante largos períodos de tiempo. Sin embargo, es obligatorio poseer disponibilidad geográfica, por lo que no puede funcionar en todas las áreas. La respuesta de estos sistemas es lenta, haciéndola no útil en condiciones que requieran una rápida respuesta por parte del sistema [5].

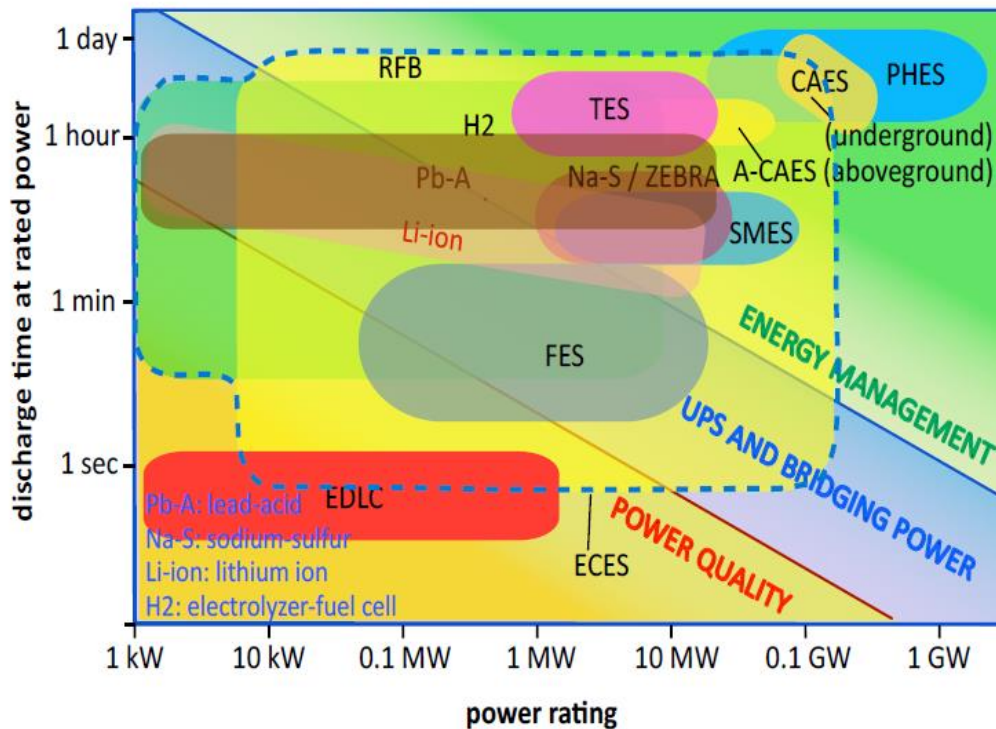


Figura 3: Marco de las baterías de flujo redox respecto a otras tecnologías [3].

Una tecnología que se presenta clave complementaria con los sistemas de energía renovables es la basada en almacenamiento electroquímico (*Electro Chemical Energy Storage*). En esta categoría se encuentra las celdas basadas en litio o sodio, las baterías de plomo ácidas, las celdas de hidrógeno o las baterías de flujo redox (*Redox Flow Battery*). La Figura 4 muestra una comparación entre ellas.

Puntos clave de esta Figura 4 es la alta densidad energética (junto a su bajo coste por ciclo) que poseen las baterías basadas en iones de litio (*Li-ion*), lo que permite que sean la tecnología instaurada masivamente en dispositivos portátiles (automoción, móviles, ordenadores portátiles...). No obstante, las baterías basadas en flujo redox, en este caso utilizando vanadio en diferentes estados como pareja de electrolito (*Vanadium Redox Flow Battery*) se presentan como una gran alternativa a las baterías de litio, principalmente por un coste de ciclo aún menor y una mayor longevidad en ciclos de vida. Por el contrario, la baja densidad energética de estas baterías impide de momento su masiva introducción en el mercado, siendo útiles simplemente en aplicaciones que no requieran movilidad, es decir, estacionarias [6]. Las baterías de flujo redox también poseen otras características que serán comentadas en capítulos posteriores.

*Caracterización experimental de una batería de flujo redox de vanadio a escala industrial mediante espectroscopía de impedancia electroquímica*

---

ECES	usable energy [kWh]	rated power [kW]	DoD %	RTE %	discharge time [h]	temp. range [°C]	cycle life ·10 <sup>3</sup>	cont. volume [m <sup>3</sup> ]	power density [kW/m <sup>3</sup> ]	us. en. density [kWh/m <sup>3</sup> ]	capex power [k€/kW]	capex us. en. [k€/kWh]	LCOE [c€/kWh/cycles/rte]
Na-Ni-Cl	104	60	80	90	1.73	-30/+60	4.5	27.4	2.19	3.80	3.55	2.05	54.8
VRFB	72	20	90	63	3.60*	-23/+48	20	45	0.44	1.60	8.35	2.32	18.4
EHFC	69	20	92	24	3.45*	-20/+45	0.3	48.0	0.42	1.44	7.05	2.04	2838.2
Li-ion	136.8	300	80	87	0.46	-20/+40	4.0	54.0**	5.56	2.53	0.71	1.56	47.5
A-Pb-A	80	40	80	75	2.00	0/+40	0.8	28.5	1.40	2.81	1.92	0.96	160.4

*Figura 4: Comparación entre las distintas tecnologías electroquímicas de almacenamiento de energía [6].*

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. ESTRUCTURA GENERAL DE UNA BATERÍA DE FLUJO REDOX

Las baterías de flujo redox (*Redox Flow Battery "RFB"*) se presentan como una de las tecnologías más prometedoras en el ámbito de almacenamiento de energía en sistemas estacionarios. Son dispositivos de conversión electroquímica que aprovechan los fenómenos de reducción-oxidación de especies en estado líquido almacenados en tanques de electrolito, que se introducen en la batería cuando se necesita. Los iones circulan desde un electrolito a otro a través de una membrana que permite el paso de electrones, los cuales son forzados a circular a través de un circuito externo. La *Figura 5* muestra un esquema general de una típica batería de flujo redox, en este caso de vanadio.

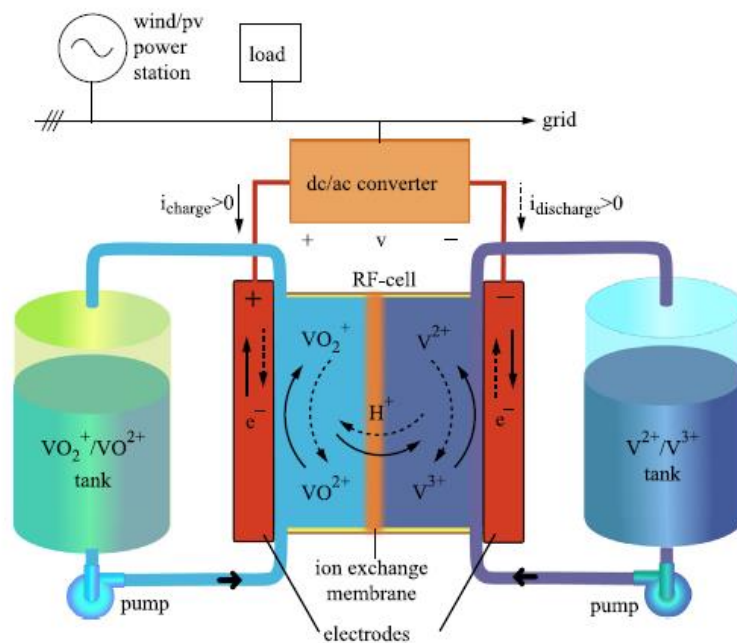


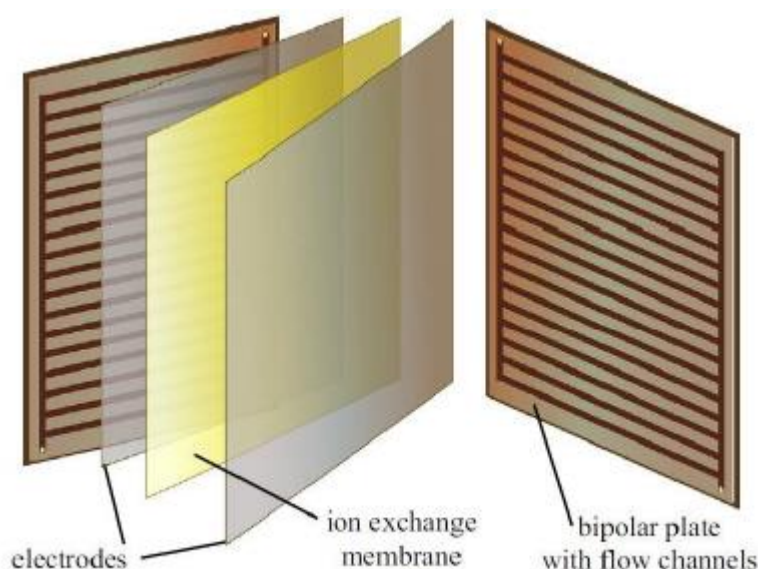
Figura 5: Esquema de una batería de flujo redox de vanadio [6].

En la *Figura 5* puede observarse las principales partes en funcionamiento en una *RFB*. Existen dos tanques de electrolito independientes que sirven como medio para almacenar energía, uno para el ánodo y otro para el cátodo. La estabilidad del electrolito está fuertemente relacionada con el tiempo de vida útil de la batería. El electrolito está compuesto de especies activas (como puede ser vanadio en distintos estados de valencia) mezclado con un medio ácido de soporte

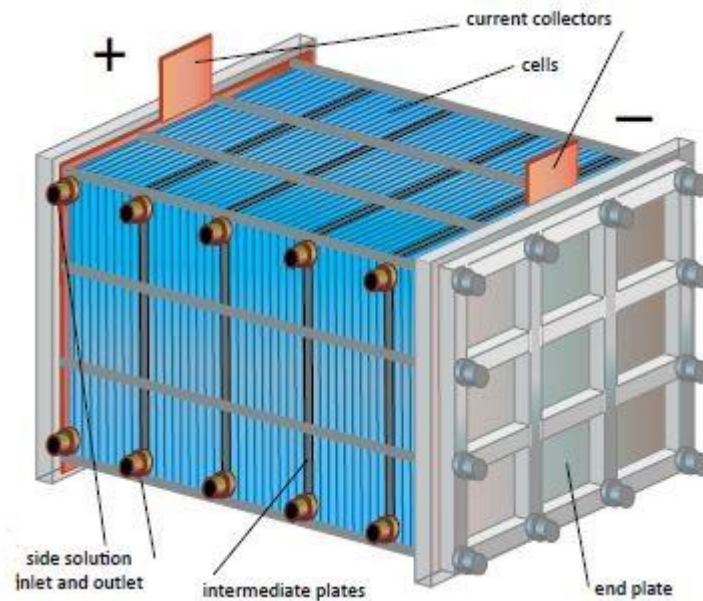
electrolítico (como puede ser ácido sulfúrico o ácido clorhídrico). El criterio de selección del electrolito de soporte está basado en minimizar la contaminación con las especies activas, y mejorar las reacciones cinéticas y electroquímicas de las especies en el electrodo, así como su solubilidad y estabilidad en la disolución. Un método para aumentar la densidad energética de la celda es incrementando la concentración de las especies activas en el electrolito, alcanzando un máximo debido a problemas de precipitación. La precipitación de las especies activas en el electrolito puede ser evitada incrementando la concentración del medio ácido de soporte electrolítico. La temperatura de funcionamiento juega también un papel clave en la precipitación, siendo necesarias mantener la mezcla a temperaturas de entre  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (en caso del vanadio) [8]. Sin embargo, el hecho de estar este rango dentro de la temperatura ambiente hace innecesaria la instalación de un sistema de refrigeración en la mayoría de situaciones.

Estos dos tanques de electrolito se conectan con la batería mediante un circuito hidráulico, que mediante bombas hacen circular la cantidad necesaria de electrolito al interior de las celdas. Este circuito debe estar formado por materiales tolerantes al medio ácido, en particular se usa comúnmente polietileno (PE) y policloruro de vinilo (PVC).

El conjunto de celdas apiladas es el dispositivo de intercambio energético. Es la parte más importante de la RFB, compuesta por celdas individuales apiladas en serie eléctricamente y en paralelo hidráulicamente. Cada celda individual consta de dos electrodos porosos separados por una membrana polimérica, y son alimentadas por las disoluciones electrolíticas mediante el circuito hidráulico que circula a través de unos electrodos. El soporte de estas celdas son estas placas bipolares conductoras, las cuales actúan como colectores de corriente conectando eléctricamente las celdas mientras separa las soluciones de diferente polaridad. Un ejemplo de celda individual puede observarse en la *Figura 6*, mientras que un ejemplo de un grupo de celdas apiladas se muestra en la *Figura 7*.



*Figura 6: Elementos de una celda individual [4].*



*Figura 7: Batería de celdas apiladas (stack).*

## **2.2. PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS**

Las principales ventajas de esta tecnología son las siguientes [7]:

- En cualquier tipo de batería de flujo redox tanto potencia como energía almacenada son dos características independientes. De hecho, la potencia depende del número de celdas que componga la batería y del área de contacto entre ellas, mientras que la energía depende del tamaño de los tanques de electrolito y de la concentración de las especies activas en su interior. Esto permite dotar a esta tecnología de un alto grado de flexibilidad en su diseño y posterior posibilidad de ampliación.
- Las RFB son completamente reversibles, permitiendo la conversión de electricidad en energía química y viceversa.
- Las baterías son capaces de realizar ciclos de descarga profunda en cortos períodos de tiempo, sin que esto provoque una deterioración de los materiales o problemas en ciclos de funcionamiento posteriores.
- No necesitan de sistema de refrigeración auxiliar debido a que su funcionamiento óptimo se encuentra dentro de los márgenes de la temperatura ambiente. Una simple forma de controlar la temperatura es mediante la recirculación del electrolito, con el objetivo de impedir el fenómeno de precipitación.

- La contaminación entre las distintas especies de electrolito es pequeña, sobre todo en baterías que usan la misma especie activa.
- Posee un ratio pequeño de autodescarga, lo que permite mantener el estado de carga durante un gran período de tiempo [8].
- Se ha demostrado una rápida respuesta del sistema, del orden de milisegundos, por lo que junto a la anterior característica hace esta tecnología válida tanto para aplicaciones de calidad de potencia como a requerimientos de gestión de energía.
- Número elevado de ciclos de vida, en torno a 5 veces más ciclos que una batería basada en iones de litio [4].

Por otra parte, los principales inconvenientes de esta tecnología son los siguientes:

- La densidad energética es baja comparada con el resto de tecnologías. Por ello, esta tecnología resulta poco útil en campos donde la movilidad sea necesaria. Para subsanar este problema, es necesario fabricar grandes tanques de electrolito y grandes celdas para lograr cantidades aceptables de energía y potencia.
- La densidad energética depende de la solubilidad de la especie activa en el electrolito, siendo limitada por el fenómeno de precipitación.
- Frente a otras tecnologías, es necesario de la instalación de un circuito hidráulico que bombee la disolución electrolítica hacia la pila.
- Existen pequeñas pérdidas de energía debido a fugas de corriente (debido a que los electrolitos son conductivos) o contaminación de especies.
- Es necesario la instalación de equipos especiales para controlar la temperatura del electrolito, y para regular la potencia.

### **2.3. BATERÍAS DE FLUJO REDOX BASADAS EN VANADIO**

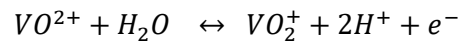
Dentro de las baterías de flujo redox, la más prometedora es aquella basada en vanadio (*Vanadium Redox Flow Battery "VRFB"*). En ella, se usa vanadio en distintos estados de oxidación:  $V(II)/V(III)$  y  $V(IV)/V(V)$  como electrolito positivo y negativo respectivamente (cátodo y ánodo), ambos disueltos en ácido sulfúrico acuoso. Una de las peculiaridades del vanadio es el distinto color en sus diferentes estados de oxidación (como puede observarse en la *Figura 8*), lo que permite identificar el estado de carga observando el color de la mezcla.

La principal ventaja de utilizar vanadio en ambos electrolitos consiste en evitar la contaminación a través de la membrana de flujo de una especie de electrolito a la otra [9]. En caso de existir contaminación, ésta no es de carácter destructivo, al ser ambos el mismo elemento, por lo que no se produce una pérdida de ciclos de vida de la batería.



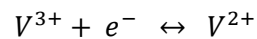
Las reacciones electroquímicas son las siguiente:

- Para el electrodo positivo:



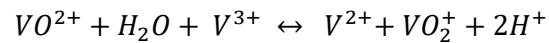
$$E_a^0 = 1.004 V$$

- Para el electrodo negativo:



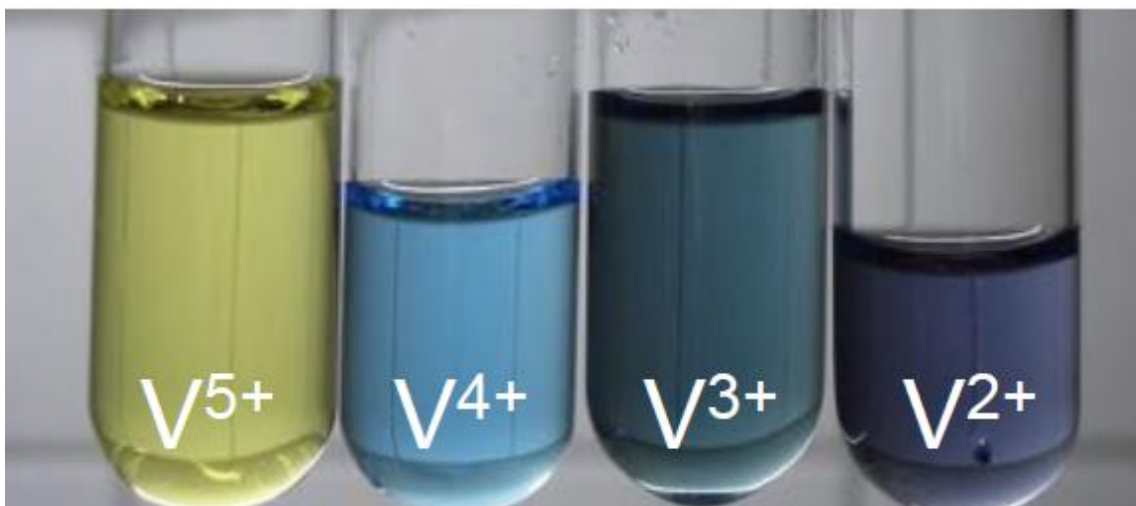
$$E_a^0 = -0.255 V$$

- La reacción electroquímica global es:



$$OCV = 1.259 V$$

El sentido de la flecha hacia la derecha significa proceso de carga, y hacia la izquierda de descarga. Durante la carga en el electrodo positivo los iones  $VO^{2+}$  se oxidan convirtiéndose en iones  $VO_2^+$ , mientras que en el electrodo negativo los iones  $V^{3+}$  se reducen a iones  $V^{2+}$ . Los iones de hidrógeno  $2H^+$  se mueven a través de la membrana para mantener la neutralidad eléctrica de los electrolitos. El potencial de reducción de la reacción global es de 1.259 V medidos a una temperatura de 25°C [10].



*Figura 8: Color característico de los distintos estados de oxidación del vanadio.*



Entre las típicas aplicaciones actuales de las VRFB destacan aquellos sistemas estacionarios que necesiten un ratio de potencia/energía bajo. En estas aplicaciones, la desventaja de tener una baja densidad energética se ve sobrepasada por el beneficio de ser una tecnología donde la potencia y la energía se encuentran desacopladas. Las aplicaciones típicas para estos sistemas son [13]:

- Nivelación de carga (*load levelling*), almacenando energía en períodos de exceso y consumiéndola en períodos de alta tarifa, minimizando el coste energético total. Un ejemplo de esta aplicación es la central eléctrica *Kashima-Kita* construida en Japón en 1996 que dispone de una VRFB de 200 kW/800 kWh. En la *Figura 9* se muestran otros ejemplos de VRFB para este tipo de aplicación.

System	Company	Customer	Basic specification	Application	Installation date
All-vanadium	VRB Power System	Stellenbosch University, South Africa	250 kW/500 kWh	Load levelling and UPS	2001
		Castle Valley, US	250 kW/2 mWh	Load levelling	Feb 2004
	Sumitomo Electric Industries	Kansai Electric Power, Japan	450 kW/900 kWh	Load levelling	1996
		Urban Ace Awaza Building, Japan	100 kW/800 kWh	Office building load levelling	2000
		Kansai Electric Power, Japan	200 kW/1.6 MW	Load levelling	2000
	Mitsubishi Chemicals	Tottori Sanyo Electric, Japan	AC 3 MW × 15 s.	UPS	Apr 2001
		Kwansei Gakuin University, Japan	AC 500 kW × 10 h	Load levelling	Nov 2001
		Cesi, Italy	42 kW × 2 h	Load levelling	Nov 2001
		Kashima-Kita Electric Power Station, Japan	200 kW/800 kWh	Load levelling	1996
	Premium Power	Nairn substation, Scotland	150 kWh	Load levelling	2009
Prudent Energy	Oxnard, California	500 kW/3.6 MWh	Load levelling	2011	
Ashlawn Energy, V-fuel	Painesville Power Plant, Ohio	1 MW/8 MWh	Smart-grid/load levelling	2011	

*Figura 9: Ejemplos de VRFB utilizadas para nivelación de carga [15].*

- Suavizado y regulación de potencia (*peak shaving*). Existen períodos cortos de tiempo en los cuales aparece un alto consumo de energía, en el cual se sobrepasa el pico de potencia contratado por la compañía eléctrica. Para evitar este coste adicional, se usan VRFB de gran potencia durante estos períodos de tiempo, suavizando la respuesta del sistema frente a demandas pico. Un ejemplo de esta aplicación es la VRFB instalada en 2001 en *Tottori Sanyo Electric*, en Japón, que dispone de 1.5 MW/1.5 MWh.
- Generadores de voltaje ininterrumpido (*Uninterrupted Power Supply "UPS"*). El fallo de los sistemas de generación en períodos de demanda puede provocar fallos graves en la red eléctrica, con un alto coste derivado. Las RFB se presentan como una importante tecnología en este campo debido a su corto período de respuesta y a sus largos ciclos de descarga [14]. Un ejemplo de esta aplicación es la instalada en *Sumitomo Electric Industries Ltd* en 2003 en Japón, donde la batería dispone de 500 kW/90 kWh.
- Combinación con energías renovables (destacando la solar y eólica). La intermitencia de estas fuentes deriva en una pobre estabilidad en la red eléctrica, junto a el alto carácter

*Caracterización experimental de una batería de flujo redox de vanadio a escala industrial mediante espectroscopía de impedancia electroquímica*

de estacionalidad de generación, hace indispensable de acompañarlas con una tecnología capaz de suplir estas carencias y que permita tanto almacenar energía sobrante como ayudar en la estabilización de la red eléctrica en períodos de intermitencia. Otra característica importante destacable es el gran número de ciclos de vida útiles de las VRFB, siendo la vida media aproximada de 20 años. La *Figura 10* muestra ejemplos de las principales instalaciones de VRFB en aplicaciones de acoplamiento con energía eólica y solar.

Major installations of RFBs coupled with wind energy<sup>69,303-306</sup>

System	Company	Customer	Basic specification (nominal DC power and energy)	Start date
All-vanadium	VRB Power System	Hydro Tasmania, Japan	200 kW × 4 h	Nov 2003
		Tapbury Management Ireland	2 MW × 6 h	Aug 2006
	Prudent Energy Sumitomo Electric Industries	University of Aalborg, Denmark	5 kW × 4 h	2006
		Risø TDU, Denmark	15 kW × 8 h	May 2007
		Zhangbei, Hebei, China	1 MWh	May 2011
		Hokkaido Electric Power Wind Farm, Japan	170 kW/1 MWh	2001
Pinnacle VRB	Institute of Applied Energy, Japan	AC 170 kW × 6 h	Mar 2001	
	J Power at Subaru Wind Farm, Hokkaido, Japan	4 MW/6MWh	2005	
		Hydro Tasmania, King island, Australia	250 kW/1MWh	2003

Major installations of RFBs coupled with solar energy<sup>69,300-302,306</sup>

System	Company	Customer	Basic specification	Start date
All-vanadium	University of South New Wales, Thai Gypsum	Solar Demonstration House, Thailand	5 kW/12 kWh	1994
		Obayashi, Japan	DC 30 kW × 8 h	Apr 2001
	Sunitomo Electric Industries	University of Aalborg, Denmark	5 kW × 4 h	2006
		Risø TDU, Denmark	15 kW × 8 h	May 2007
	VRB Power System	Prudent Energy	Zhangbei, Hebei, China	1 MWh
California Public Utilities Commission			100 kW/300 kWh	2011

*Figura 10: Ejemplos de VRFB acoplados a sistemas de generación renovables [11].*

#### 2.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una poderosa y compleja técnica utilizada para investigar los mecanismos y reacciones electroquímicas que suceden durante el funcionamiento de una celda electroquímica.

Esta técnica ha experimentado un crecimiento de interés en la comunidad científica debido a sus particulares características, tales como [12]:

- Es una técnica lineal que puede ser interpretada en términos de sistemas lineales.
- Puede ser usada para medir un alto rango de frecuencias, lo que nos permite caracterizar todos los mecanismos físico y químicos participantes del sistema.
- Posee una eficiencia experimental contrastada.
- La validación de los datos puede ser llevada a cabo a través de técnicas de integrales transformadas (*Kramers-Kronig*), las cuales son independientes de los procesos físicos.

De entre las aplicaciones más importantes, destacan los estudios de corrosión en los metales, los estudios de adsorción y desorción en la superficie de los electrodos, estudios de la síntesis electroquímica en los distintos materiales, estudio en las reacciones cinéticas catalíticas, estudios en la movilidad de electrones dentro de baterías [5]... Se presenta por tanto como un estudio complejo y potente utilizado dentro de una amplia rama de tecnologías, siendo objeto de análisis en este trabajo la medida de la impedancia dentro de una batería de flujo redox de vanadio de 9 kW/ 27 kWh a escala industrial.

En un simple circuito eléctrico en corriente continua, la ley de Ohm describe el comportamiento de una resistencia ideal. Aplicando la ley de Ohm, podemos calcular el valor de la resistencia mediante la *Ecuación 1*:

$$R = \frac{E}{I} \quad (1)$$

Una resistencia mide el grado de dificultad relacionada con el transporte de corriente a través de un circuito. Esta resistencia no varía en ningún rango de frecuencias. Este método de calcular la resistencia es sólo válido para sistemas lineales.

La mayoría de sistemas complejos no siguen la ley de Ohm, como es el caso de una batería de flujo redox. Y, en la mayoría de los casos, la resistencia interna del sistema se compone de una combinación de elementos resistivos, capacitivos e inductivos.

La impedancia, al igual que la resistencia, mide el grado de dificultad de transporte de corriente a través de un circuito. No obstante, a diferencia de ésta, la impedancia no sigue la ley de Ohm, por lo que su valor puede variar como función de la frecuencia del potencial o corriente aplicado al circuito.

Durante un ensayo EIS, existen unas señales senoidales de  $E(t)$  e  $I(t)$ , y el término de impedancia  $Z(t)$  representa esta resistencia al flujo de corriente a través del circuito. Existen dos modos principales de llevar a cabo estos ensayos. Cuando se aplica una señal de voltaje midiendo una señal de corriente, se refiere al modo potencioestático. Y cuando se aplica una señal de corriente

midiendo una señal de voltaje, se refiere al modo galvanoestático. Para el caso potencioestático, un voltaje es aplicado con la siguiente forma:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (2)$$

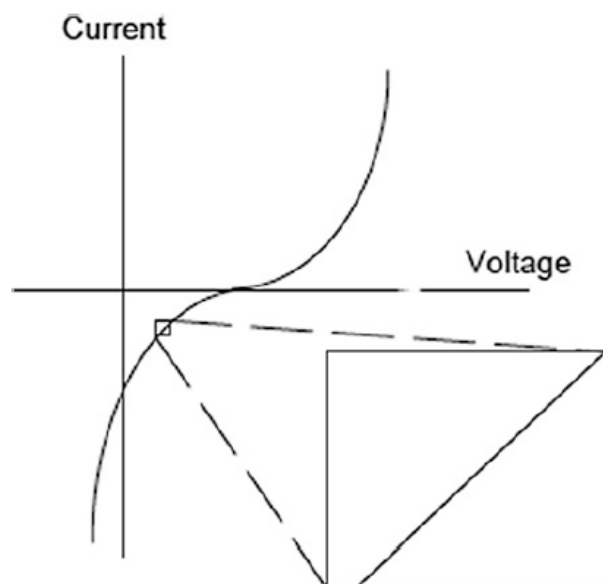
donde  $E_0$  representa la amplitud de la señal senoidal,  $\omega$  es la frecuencia angular en unidades de rad/s y  $t$  es el tiempo, por lo que el término  $(\omega t)$  representa la fase de la señal. La conversión entre la frecuencia angular y la frecuencia (expresada en Hz) viene dada por la siguiente ecuación:

$$\omega = 2\pi f \quad (3)$$

El sistema no es lineal, pero si se aplica una amplitud  $E_0$  lo suficientemente pequeña puede trabajarse en la zona lineal, como se puede ver en la *Figura 11*. El resultado de la señal de intensidad es también una onda senoidal con la misma frecuencia que la señal original, pero desfasada un cierto ángulo respecto a la original:

$$i(t) = i_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (4)$$

donde  $i_0$  es la amplitud de la señal y  $\phi$  es el desfase angular, representado en la *Figura 12*.



*Figura 11: Aplicación de pequeñas amplitudes de excitación permite linealizar la señal [13].*

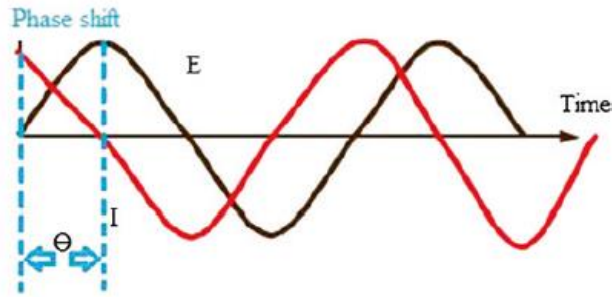


Figura 12: Desfase angular entre las ondas de tensión y de corriente [13].

Una forma más conveniente de describir matemáticamente las ondas es usando las coordenadas dadas por la fórmula de Euler, las cuales se definen como:

$$e^{jx} = \cos x + j \sin x \quad (5)$$

donde el término  $j$  hace referencia a la unidad imaginaria, y  $x$  es cualquier número real. Mediante la teoría de números complejos, se puede volver a escribir la tensión y la corriente como:

$$E(t) = E_0 e^{j\omega t} \quad (6)$$

$$i(t) = i_0 e^{j(\omega t - \phi)} \quad (7)$$

Y aplicando la ley de Ohm:

$$Z = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{i_0 e^{j(\omega t - \phi)}} = Z_0 e^{j\phi} \quad (8)$$

donde  $Z_0$  representa la amplitud de la impedancia. Usando finalmente la forma de Euler, se puede reescribir la ecuación como:

$$Z = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) = Z_r + jZ_i \quad (9)$$

en la cual los términos  $Z_r$  y  $Z_i$  hacen referencia a la parte real y parte imaginaria respectivamente de la impedancia total.

Un ensayo típico EIS consiste en aplicar una onda senoidal de tensión (o corriente) que varía a lo largo de distintas frecuencias y medir la onda de corriente (o tensión) resultante, con el objetivo de obtener el valor de la impedancia interna aplicando la Ecuación 8. El ensayo permite obtener valores tanto de la parte real como de la parte imaginaria de la impedancia a distintas frecuencias. Estos valores de impedancia dependen de los distintos mecanismos y reacciones

electroquímicas que se llevan a cabo en el interior de la batería, lo que permite realizar una caracterización de los fenómenos internos del sistema de almacenamiento de energía.

Aparte de conseguir esta linealidad, es condición indispensable a la hora de realizar el ensayo que el sistema sea estable, entendiéndose la estabilidad como la repetibilidad de las propiedades electroquímicas de la batería una vez haya finalizado el ensayo.

Una vez obtenidos los valores de impedancia tras el ensayo (parte real y parte imaginaria), se obtiene el diagrama de Nyquist que caracteriza al sistema, como se observa en la *Figura 13*.

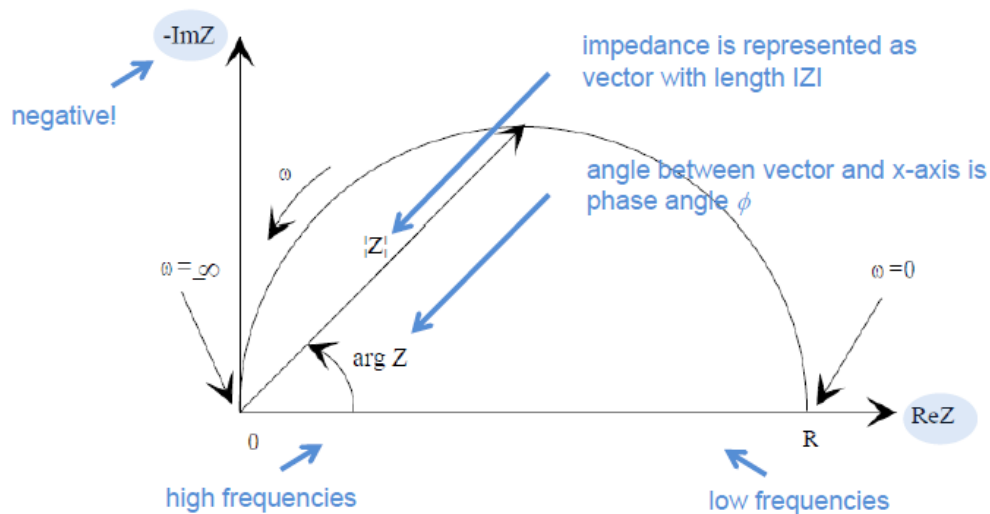


Figura 13: Diagrama de Nyquist de un determinado sistema [14].

En esta gráfica, los valores de parte imaginaria son representados en el eje de ordenadas (en sentido inverso), mientras que los valores de la parte real son representados en el eje de abscisas. Cada punto representa la impedancia interna de la batería a una determinada frecuencia. No obstante, no se tiene información en la gráfica de la frecuencia a la que corresponde cada punto.

Si se convierte estos puntos a módulo y argumento, se obtiene otra de las gráficas características, el diagrama de Bode, como se observa en la *Figura 14*, la cual muestra dichos valores asignados a su frecuencia.

Estas gráficas pueden ser representadas a partir de circuitos eléctricos equivalentes, donde cada elemento reproduce un fenómeno físico. Estos circuitos equivalentes sirven como herramienta de análisis de los procesos y mecanismos internos durante el funcionamiento de la batería. Suelen estar compuestos por los tres principales elementos de un circuito eléctrico, tales como resistencias, condensadores e inductores, cuyas propiedades dependen de la frecuencia.

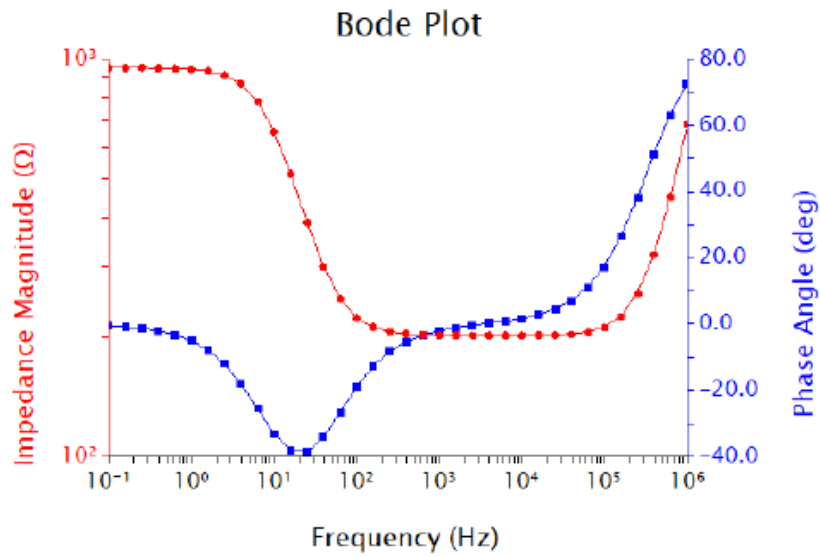


Figura 14: Diagrama de Bode de un determinado sistema.

De entre todos los circuitos equivalentes, el más común dentro del sector de sistemas de almacenamiento electroquímico es el circuito de *Randles*, el cual se observa en la Figura 15.

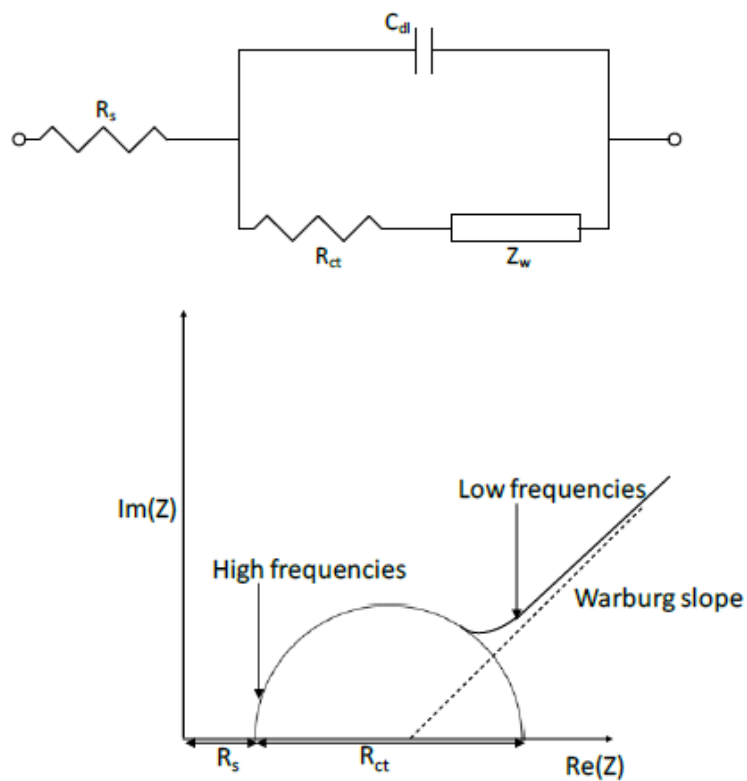


Figura 15: Circuito de Randles junto a análogo diagrama de Nyquist [15].

En el circuito de *Randles*, se pueden observar los siguientes elementos:

- $R_s$  representa la resistencia interna del electrolito, la cual depende de la concentración de iones, el tipo de iones, su temperatura, el área de la celda....
- $C_{dl}$  representa la doble capa eléctrica existente en la interfase entre el electrodo y el electrolito cercano. Esta capa forma iones “unidos” a la superficie del electrodo, donde los electrodos de carga se encuentran separados de los iones cargados, formando una especie de capacitancia. El valor de esta capacitancia depende del potencial del electrodo, la temperatura, la concentración de iones, el tipo de iones, la presencia de capas de óxido, la robustez del electrodo...
- $R_{ct}$  representa las reacciones electroquímicas de polarización, por lo que es la resistencia de polarización de los portadores de carga.
- A bajas frecuencias, aparece una impedancia a mayores denominada impedancia de *Warburg* ( $Z_w$ ), la cual representa los fenómenos de difusión. El rango de frecuencias denominado “alto” o “bajo” depende del diseño y tipo de la batería electroquímica.

Análogamente, se ven representados estos elementos en el diagrama de Nyquist, en el cual en el dominio de altas frecuencias el elemento dominante es la resistencia interna del electrolito. A medida que decrementamos la frecuencia la impedancia total aumenta debido a la aportación de la resistencia de polarización y de la capacitancia de la doble capa electroquímica. A bajas frecuencias, la doble capa electroquímica se encuentra totalmente cargada por lo que la limitación de transferencia de masa se eleva debido al aumento de la impedancia interna de la batería, aumento representado mediante la pendiente de la impedancia de *Warburg*. A continuación se muestra en la *Figura 16* un esquema de los procesos físicos participantes en este circuito análogo.

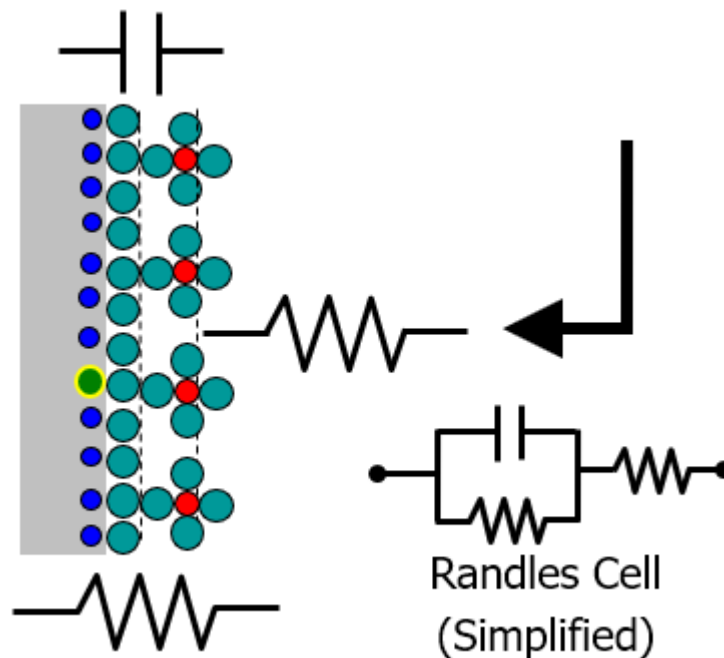


Figura 16: Procesos físicos asociados a un circuito Randles [16].



En este circuito, en rangos de altas y medias frecuencias donde la impedancia de Warburg no cobra relevancia, la expresión de la impedancia total en función de la frecuencia viene dada por

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} - \frac{j\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad (10)$$

donde la parte real es dada por

$$Z_r(\omega) = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad (11)$$

y la parte imaginaria

$$Z_i(\omega) = -\frac{j\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad (12)$$

Tanto  $R_s$  como  $R_{ct}$  y  $C_{dl}$  pueden ser calculados experimentalmente en el diagrama de Nyquist, mientras que la impedancia de *Warburg* puede ser obtenida matemáticamente según la siguiente expresión:

$$Z_w = \frac{\sigma_w}{\sqrt{j\omega}} \quad (13)$$

donde  $\sigma_w$  es el coeficiente de difusión de Warburg. La pendiente de esta impedancia en el diagrama de Nyquist se aproxima a 45°. El número de semiciclos del diagrama de Nyquist representa el número de constantes de tiempo que posee el circuito análogo.

Debido a la dificultad de determinar la linealidad, causalidad y estabilidad durante un ensayo EIS, es necesario llevar a cabo un estudio de validación de resultados, tras la recogida de datos al finalizar el ensayo. Un sistema causal es definido como aquel donde el valor de la señal de salida depende sólo del valor de la señal de entrada, es decir, depende sólo de los valores presentes o pasados de la entrada, y nunca de los valores futuros.

El estudio de linealidad, causalidad y estabilidad puede ser llevado a cabo mediante la aplicación de transformadas Kramers-Kronig, las cuales son relaciones matemáticas para la parte real e imaginaria de un sistema complejo que define el grado de linealidad. Si los datos se ajustan a las expresiones, se puede concluir que tienen validez. Un ejemplo de esto último se muestra en la *Figura 17*, en la cual los resultados del ensayo EIS son los puntos sólidos mientras las transformadas de Kramers-Kronig son representadas mediante las líneas continuas. El valor de  $\chi^2$  representa la medida de ajuste entre valores experimentales y valores teóricos, siendo el valor de ambas más cercano a medida que este medidor se acerca a cero.

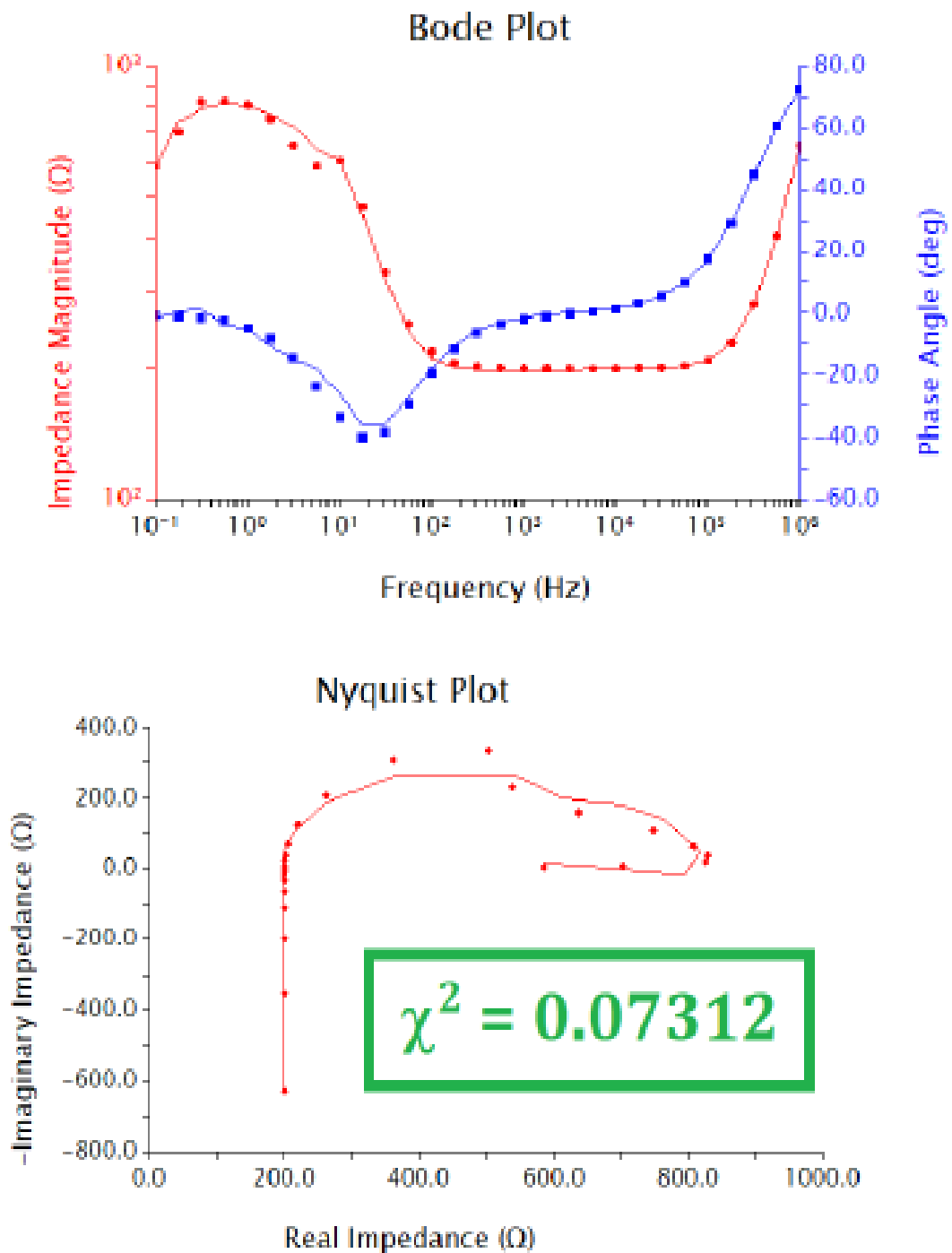


Figura 17: Correlación entre EIS datos y las curvas teóricas Kramers-Kronig [17].

## **2.5. ESTADO DEL ARTE Y FUTUROS DESARROLLOS**

Como se ha expuesto anteriormente, la capacidad de independizar potencia y energía dota a esta tecnología de gran flexibilidad, junto a otras características como la rapidez de respuesta, el amplio rango de aplicaciones y el número elevado de ciclos de vida conforman una tecnología atractiva para sistemas de almacenamiento de energía, particularmente acoplados a sistemas de generación renovables. El rápido crecimiento de estos sistemas provoca una amplia oportunidad de penetración en el mercado de las baterías de flujo redox.

Sin embargo, para lograr una penetración satisfactoria de esta tecnología en el mercado es obligatorio demostrar que puede llegar a ser competitiva económicamente. Para ello, es necesario llevar a cabo una mayor cantidad de estudios de los procesos electroquímicos y de diseño de las RFB. Existen muchos elementos con capacidad de mejora que participan dentro del funcionamiento de esta tecnología, como puede ser los electrodos, la membrana de intercambio iónico, el diseño de las celdas, el acoplamiento de la pila...

Una mejora en la estructura del electrodo puede provocar un incremento en la actividad electrocatalítica y en una mejora del área de contacto. Nuevos modelos de la membrana de intercambio iónico son probados para lograr una mejor selectividad, control del solvente, estabilidad o coste más bajo debido al uso de nuevos materiales. Investigaciones más profundas en el uso de los platos bipolares en la pila son necesarios para lograr aumentar la potencia eléctrica [18].

Mejores estudios de modelado y simulación matemática ayudan a lograr una mayor comprensión y conocimiento de todos los fenómenos electroquímicos que suceden dentro de la batería, así como mejorar la comprensión de los efectos de cada uno de los elementos participantes en el proceso.

Nuevas celdas experimentales de VRFB han logrado maximizar la densidad energética frente a los modelos comerciales actuales. En el futuro, modelos más compactos y con mayor potencia se prevén competitivos en áreas no alcanzables actualmente como vehículos eléctricos.

El desarrollo óptimo tiene en cuenta tanto mejorar los aspectos económicos como los aspectos medioambientales (reducción de uso de fuentes convencionales, principalmente las que producen dióxido de carbono). El resultado de estos análisis junto al apogeo de programas ambientales dará lugar a un mayor grado de viabilidad de esta tecnología.

El desafío científico actual consiste en implantación de sistemas de bajo costo, alta eficiencia, larga duración y ambientalmente viables adecuados a escala industrial presentando una tecnología competitiva frente a los sistemas convencionales. Más de 100 textos científicos se han publicado en referencia a esta tecnología en los primeros seis meses de 2013, presentando una tendencia en aumento [19].

La *Figura 18* muestra un ejemplo de la construcción de una planta industrial que opera actualmente con tecnología de baterías redox.



(a)



(b)

Figura 18: a) Planta industrial situada en Little Barford, UK, que opera con distintos tamaños de baterías de flujo redox desarrollados por Regenev's Technologies, mostrados en b) [11].

## **CAPÍTULO 3. OBJETO Y JUSTIFICACIÓN**

### **3.1. OBJETO DEL TFM**

En este trabajo fin de máster se pretende realizar un estudio experimental de una batería de flujo redox de vanadio a escala industrial mediante la realización de ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). La realización de este TFM se centra en los siguientes pilares:

- Profundo estudio bibliográfico de la presente tecnología.
- Diseño, optimización y calibración del ensayo EIS.
- Adquisición, análisis e interpretación de datos del ensayo EIS.
- Modelado teórico del sistema.

### **3.2. JUSTIFICACIÓN DEL TFM**

El rápido crecimiento e implantación de las fuentes de generación de energía renovable tiene como resultado la búsqueda de mejora de los sistemas de almacenamiento de energía complementarios. Las baterías de flujo redox de vanadio (VRFB) se presenta como una tecnología atractiva para este fin en el panorama actual y futuro. Este trabajo busca caracterizar experimentalmente una VRFB a escala industrial con el objetivo de lograr una profunda comprensión de los procesos y funcionamiento interno de la VRFB a lo largo de distintos puntos de operación, cuyo resultado servirá de punto de partida en futuras investigaciones.

## CAPÍTULO 4. PREPARACIÓN DEL ENSAYO

### 4.1. EQUIPAMIENTO Y EQUIPO DISPONIBLE EN *ENERGY STORAGE AND CONVERSION LABORATORY*

Este trabajo ha sido realizado en el *Energy Storage Lab (ESLab)* en colaboración con la Universidad de Padova. El trabajo forma parte de un conjunto de investigaciones llevadas a cabo acerca de una batería de flujo redox de vanadio (VRFB) a escala industrial (IS-VRFB). A diferencia de otros grupos de investigación, esta escala permite estudiar la tecnología en un ámbito real de implantación industrial.

En la *Figura 19* se muestra los principales parámetros técnicos característicos de la VRFB presente en el laboratorio.

#### IS-VRFB test facility features.

Design parameter		
Number of cells	40	
Cell active area	$30 \times 20 \text{ cm}^2$	
Tank volume	$2 \times 550 \text{ L}$	
Sulfuric acid concentration	4.5 M	
Vanadium concentration	1.6 M	
Performance	Design rating	Present top performance
Stored energy	26 kWh	26 kWh
Stack OCV at SOC = 10%, 50%, 90%	50.3 V, 54.8 V, 59.3 V	50.3 V, 54.8 V, 59.3 V
Top current	72 A	400 A
Residual voltage at top current		18.5 V
Peak power at SOC = 90%	4000 W	8900 W
Top current density	$120 \text{ mA cm}^{-2}$	$665 \text{ mA cm}^{-2}$
Peak cell power density at SOC = 90%	$166 \text{ mW cm}^{-2}$	$370 \text{ mW cm}^{-2}$

Figura 19: Principales parámetros técnicos de la IS-VRFB [20].

Como se observa, se muestra tanto los parámetros de diseño como los parámetros máximos alcanzados medidos en los diferentes ensayos de laboratorio. Cabe destacar que estos últimos valores son los obtenidos durante una campaña experimental temprana, por lo que no representan los límites máximos reales, que aún deben de ser explorados.

La planta ha sido diseñada para lograr una alta accesibilidad, con la batería dispuesta en el medio rodeada de un soporte abierto que engloba toda la circuitería y los tanques de electrolito. Las bombas que recirculan el electrolito están ubicadas en la zona trasera, y sus tuberías son transparentes, lo cual permite una rápida inspección visual, mientras que los inversores que controlan las bombas están en un panel metálico ubicado en la parte frontal. Todo el equipamiento hidráulico posee válvulas que facilitan el mantenimiento. Los tanques de electrolito están sellados herméticamente y bañados por un gas inerte (nitrógeno) usado para prevenir la contaminación de las especies de vanadio con las distintas sustancias atmosféricas.

La carga y descarga del sistema está controlado por el *Power Management System (PMS)*. La planta está totalmente instrumentada con todos los sensores y actuadores necesarios para medir los distintos parámetros, tales como la temperatura, la presión, el caudal... La información suministrada por estos sensores es llevada a una tarjeta de adquisición de datos que está controlada por el *Battery Management System (BMS)*, acoplado a un sistema de seguridad, el *Surveillance System (SS)*.

El sistema está diseñado de tal forma que permita la ampliación en futuras investigaciones. A continuación se muestra una imagen de todos los componentes del sistema (*Figura 20*).

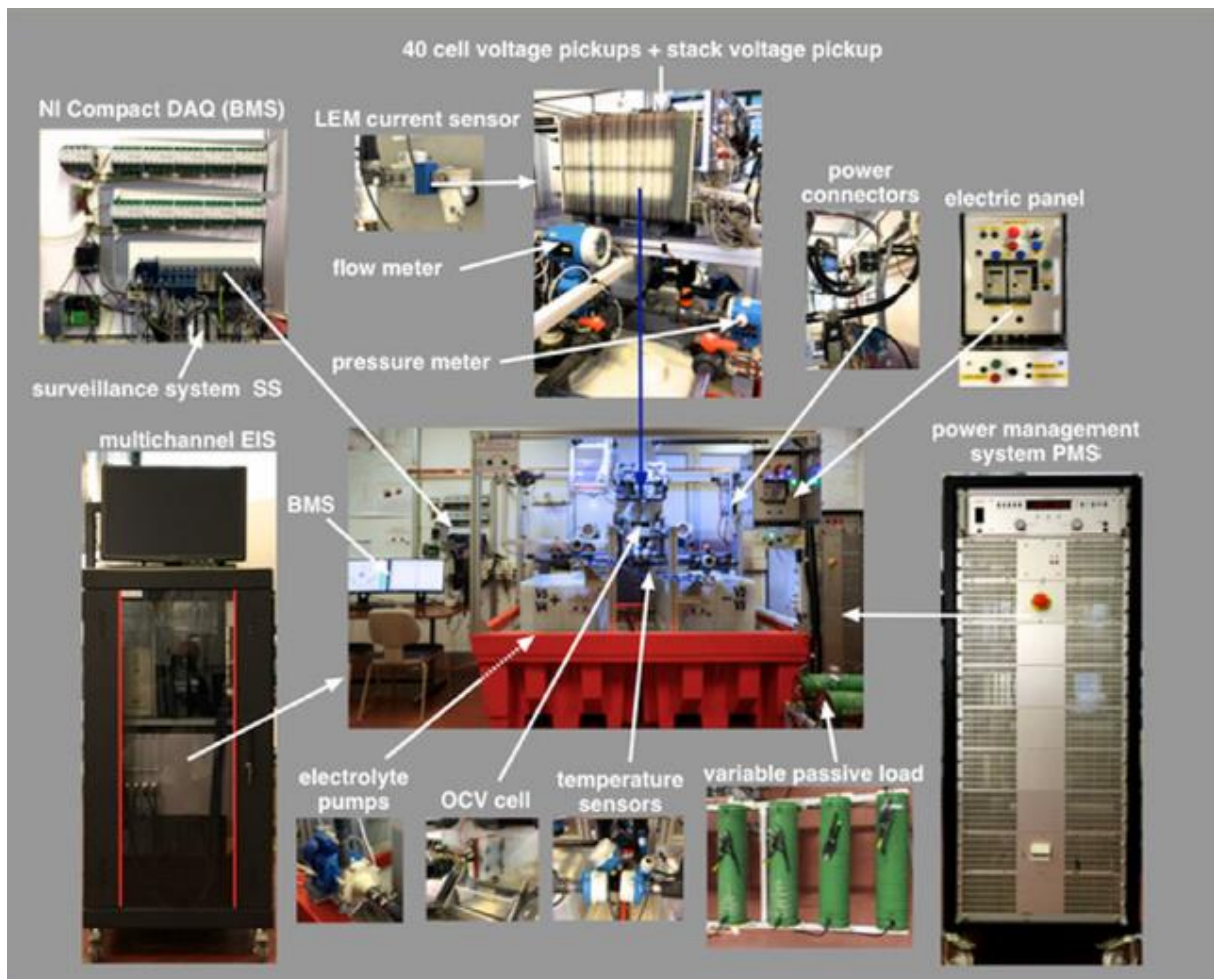


Figura 20: Principales componentes del ensayo IS-VRFB.



En los siguientes subapartados se procede a explicar los principales componentes participantes durante la realización de un ensayo con la IS-VRFB.

#### 4.1.1. Batería

La batería es el dispositivo de conversión energética. Está formada por 40 celdas individuales conectadas en serie eléctricamente y alimentadas en paralelo mediante el circuito hidráulico. Cada celda electroquímica está formada por dos electrodos porosos separados por una membrana polimérica (concretamente de *Nafion 212*), como se observa en la *Figura 21*. Para lograr la conexión eléctrica e hidráulica entre ellas, las celdas se fijan en un soporte conductor, el cual funciona como un recolector de corriente al mismo tiempo que separa los electrolitos con distinta polaridad. El área activa de cada celda es  $600 \text{ cm}^2$ .

El electrolito es almacenado en distintos tanques (uno para el ánodo y otro para el cátodo) y consiste en una disolución de 1,6 M de vanadio disuelto en una disolución acuosa 4,5 M de ácido sulfúrico. La capacidad de cada tanque es de 500 L. Una particularidad de esta instalación es que dispone de una tubería que interconecta ambos tanques con el objetivo de balancear el volumen en cada tanque en caso de sobrepasar un punto crítico. En la parte frontal de la pila se dispone de una celda separada con el objetivo de medir el voltaje en circuito abierto, el cual caracteriza el estado de carga de la batería.

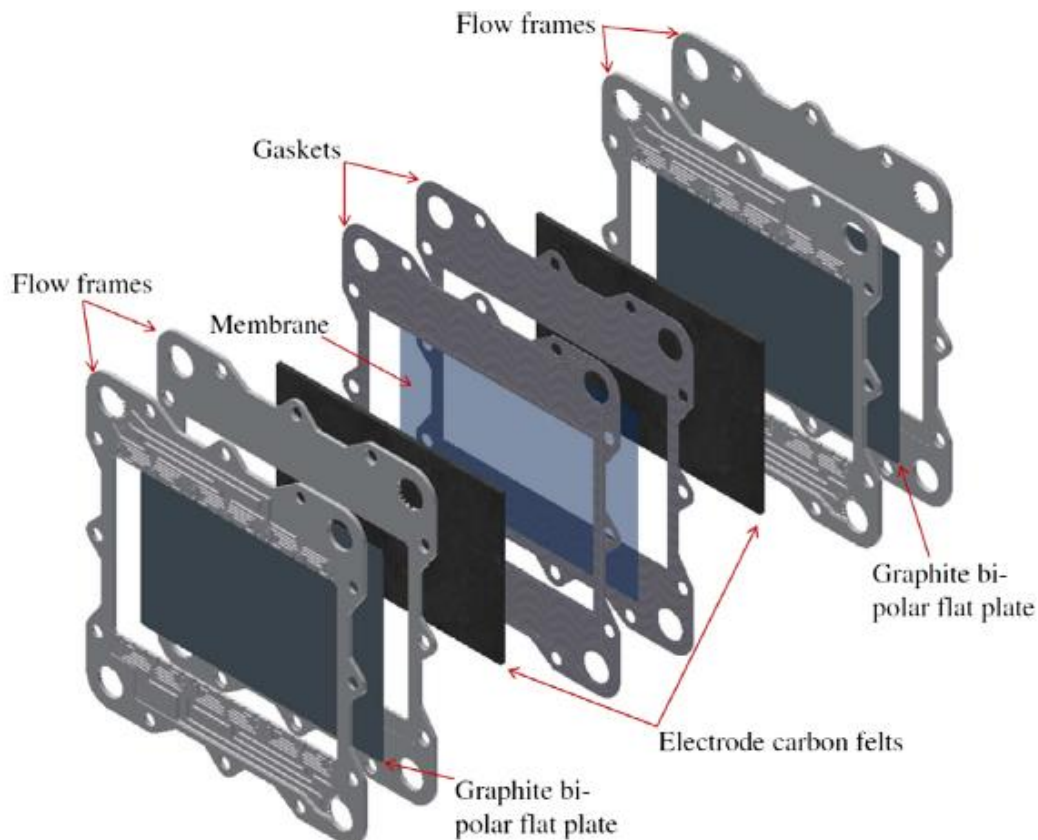


Figura 21: Elementos de una celda electroquímica individual.

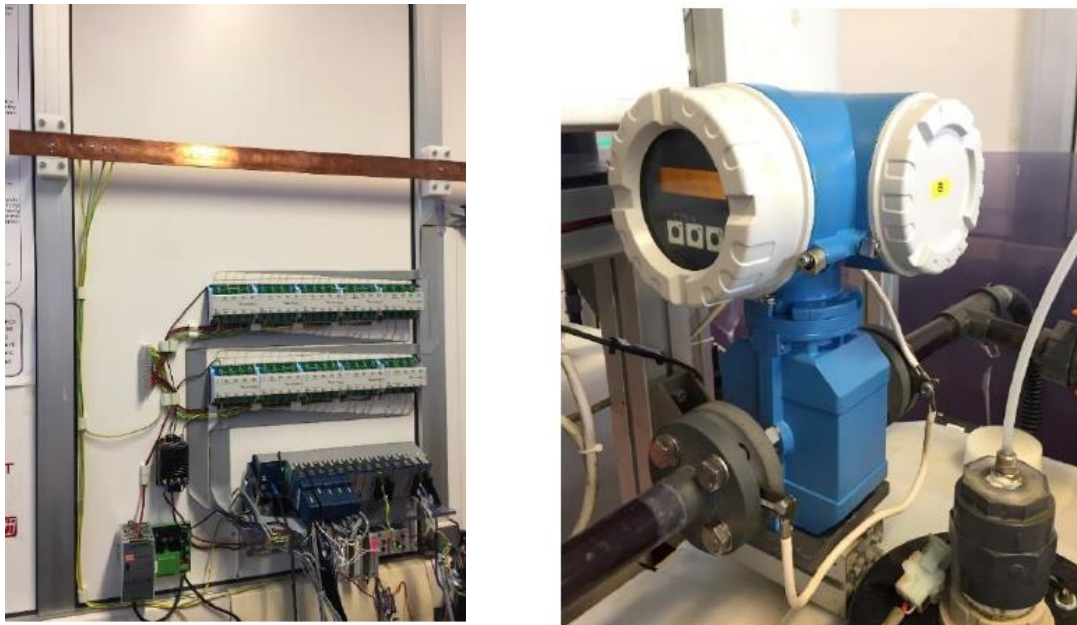


#### **4.1.2. Instrumentación**

En paralelo con la parte activa electroquímica existente en la IS-VRFB, la instalación está compuesta por un complejo sistema de medición con el objetivo de monitorear los principales parámetros de la batería. La información de cada sensor es llevada a un sistema de adquisición de datos, donde la señal se monitorea en un programa de gestión mediante software *LabView* y se controlan los actuadores mediante un PLC. El sistema de adquisición de datos se muestra en la *Figura 22*.

Los principales sensores instalados en el sistema son:

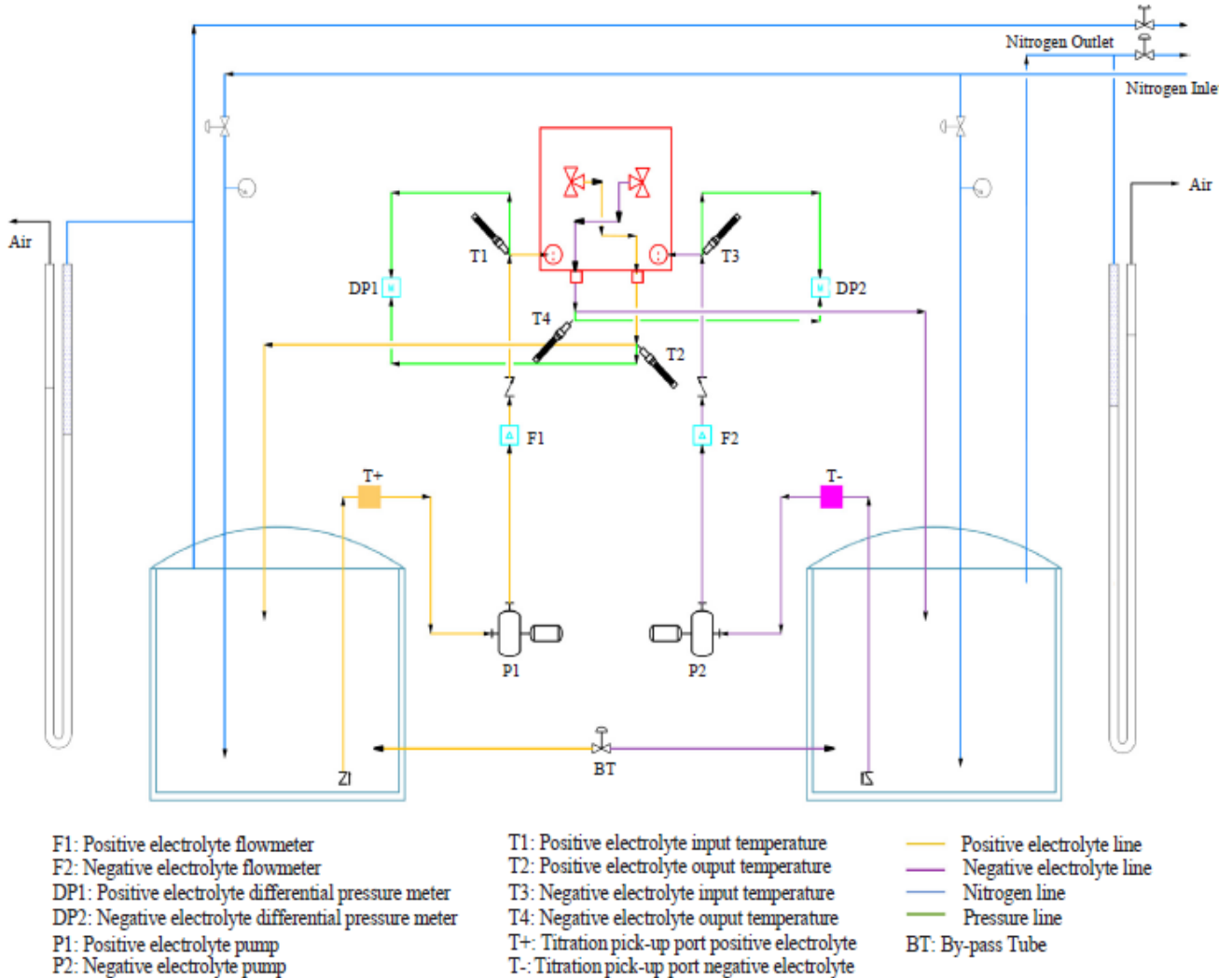
- Caudalímetro, instalado uno para cada tanque de electrolito (*Figura 22*).
- Sensor de presión, dedicado a medir la diferencia de presiones existente a la entrada y salida de la batería, tanto para el ánodo como para el cátodo.
- Sensor de temperatura. Existen 4 termorresistencias, dos para cada disolución de electrolito, midiendo la temperatura de entrada y salida de la batería.
- Vatímetro, el cual mide la potencia absorbida en los inversores que accionan las bombas, medida necesaria para el cálculo de eficiencia global.
- Sensor de corriente, midiendo la intensidad que fluye en el interior de la batería.
- Se ha instalado adicionalmente dos sensores de nivel, uno en cada tanque, midiendo la cantidad de electrolito que contiene cada uno que permite saber si existe transvase de fluido, normalmente desde el ánodo hacia el cátodo.
- Conexiones pertinentes para realizar el ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica, explicados con más detalle en la sección 4.2.



*Figura 22: A la izquierda se muestra el sistema de adquisición de datos. A la derecha, uno de los caudalímetros instalados.*

Caracterización experimental de una batería de flujo redox de vanadio a escala industrial mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

A continuación se muestra en la *Figura 23* el esquema PID de la instalación junto con información adicional de cada sistema de instrumentación.



Measurement	Sensor	Range	Total uncertainty (95% confidence level)
Stack pressure drop	Differential pressure transducer (Endress Hauser Deltabar PMD 75)	0-300 kPa	± 450 Pa
Electrolyte flow rate	Volumetric flow meter (Endress Hauser Promag 50 P)	0-60 L·min <sup>-1</sup>	± 0.5%
Electrolyte temperature	RTD temperature sensor (Omnigrad M TR11)	-50 to 250 °C	± 0.15 + 0.002 T K
Stack current	Current transducer (LEM HASS 200-S)	-600 to 600 A	± 1%
Cell voltage	Analog to digital converter (National Instruments NI 9209)	-10 to 10 V	± 0.097%
Stack voltage	Stack voltage sensor (LEM CV 3-100/SP3)	-130 to 130 V	± 0.2%
Inverter and pump power	Power analyzer (Seneca Z203-1)	0-2500 W	± 0.5%

Figura 23: Esquema PID e información de los sensores de la instalación.

Por último, cabe destacar en este apartado el uso de una barra de cobre como conexión a tierra común a todos los sistemas con el objetivo de suprimir el ruido eléctrico y dotar a todos los componentes de un potencial común.

#### **4.1.3. Power Management System (PMS)**

La función de este sistema es el control y regulación de la potencia durante el funcionamiento de la batería en los procesos de carga y descarga. Consiste en un convertor estático AC/DC bidireccional el cual posee una fuente de voltaje de 0-85 V DC junto a  $\pm 75$  A DC, controlados según las necesidades del sistema mediante algoritmos implementados en el *Battery Management System*. Se usa una carga pasiva que consiste en cuatro resistencias variables que permiten altas corrientes de descarga, hasta un máximo de 400 A.

El PMS está conectado a la batería a través de un interruptor remoto que permite la comunicación del convertor estático hacia las resistencias, permitiendo la rápida desconexión en caso de fallo en el sistema. Este sistema se muestra en la *Figura 24*.



*Figura 24: Sistema de control y regulación de potencia.*

#### 4.1.4. Battery Management System (BMS)

En un sistema industrial, el control de la batería se realiza mediante un simple PLC de bajo coste. No obstante, en sistemas experimentales conviene implementar un sistema caro y complejo que permita el control y manejo de todas las variables que intervienen en el proceso. Junto a esta IS-VRFB se encuentra un ordenador equipado con el software *LabView* y un sistema de adquisición de datos (DAQ) NI (*National Instruments*). El sistema ha sido diseñado para tener una alta flexibilidad y una alta capacidad de caracterizar todas las variables de la batería. La *Figura 25* muestra la interacción entre el BMS y los componentes de la batería.

En la *Figura 26* se muestra el panel frontal del programa implementado en *LabView*, el cual dispone de todos los indicadores para monitorear tanto las principales entradas del sistema como los principales resultados. Este panel frontal está programado en su respectivo diagrama de bloques. En él, los iconos representan las entradas, salidas y funciones que dan lugar a la estructura principal del programa.

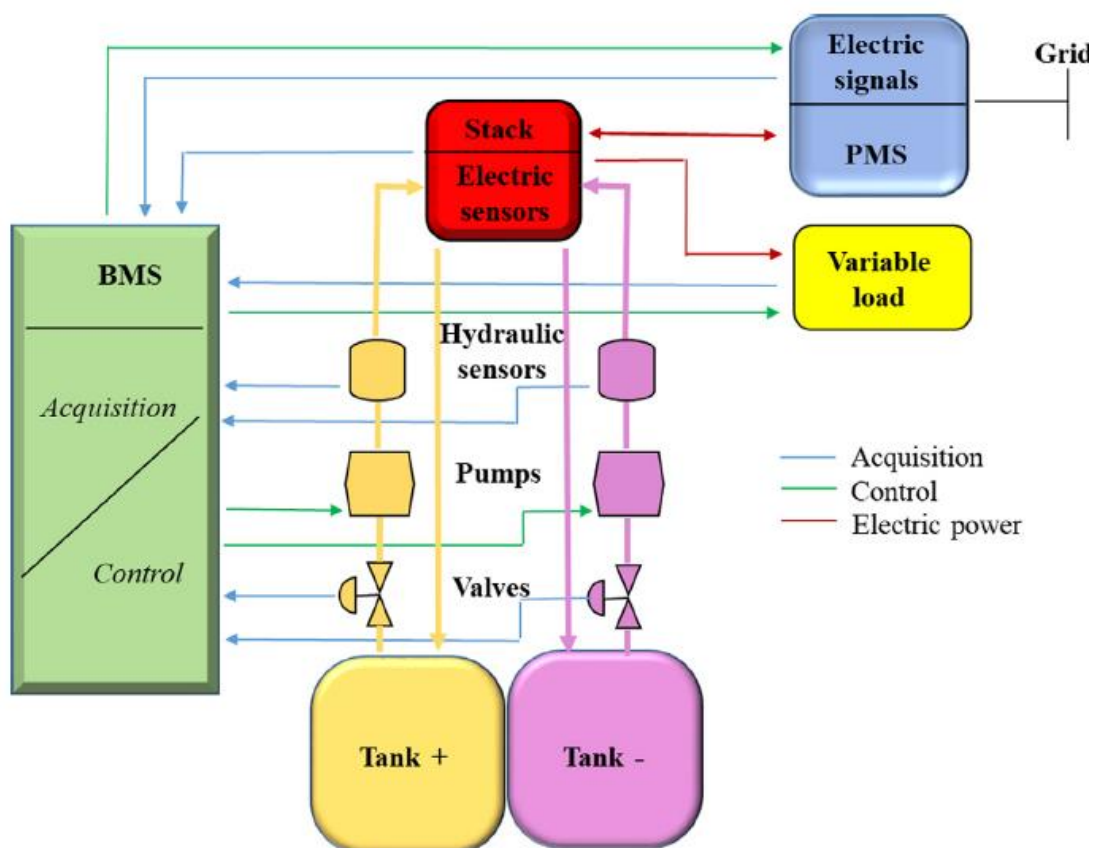


Figura 25: Interacción entre el BMS y otros componentes de la batería.



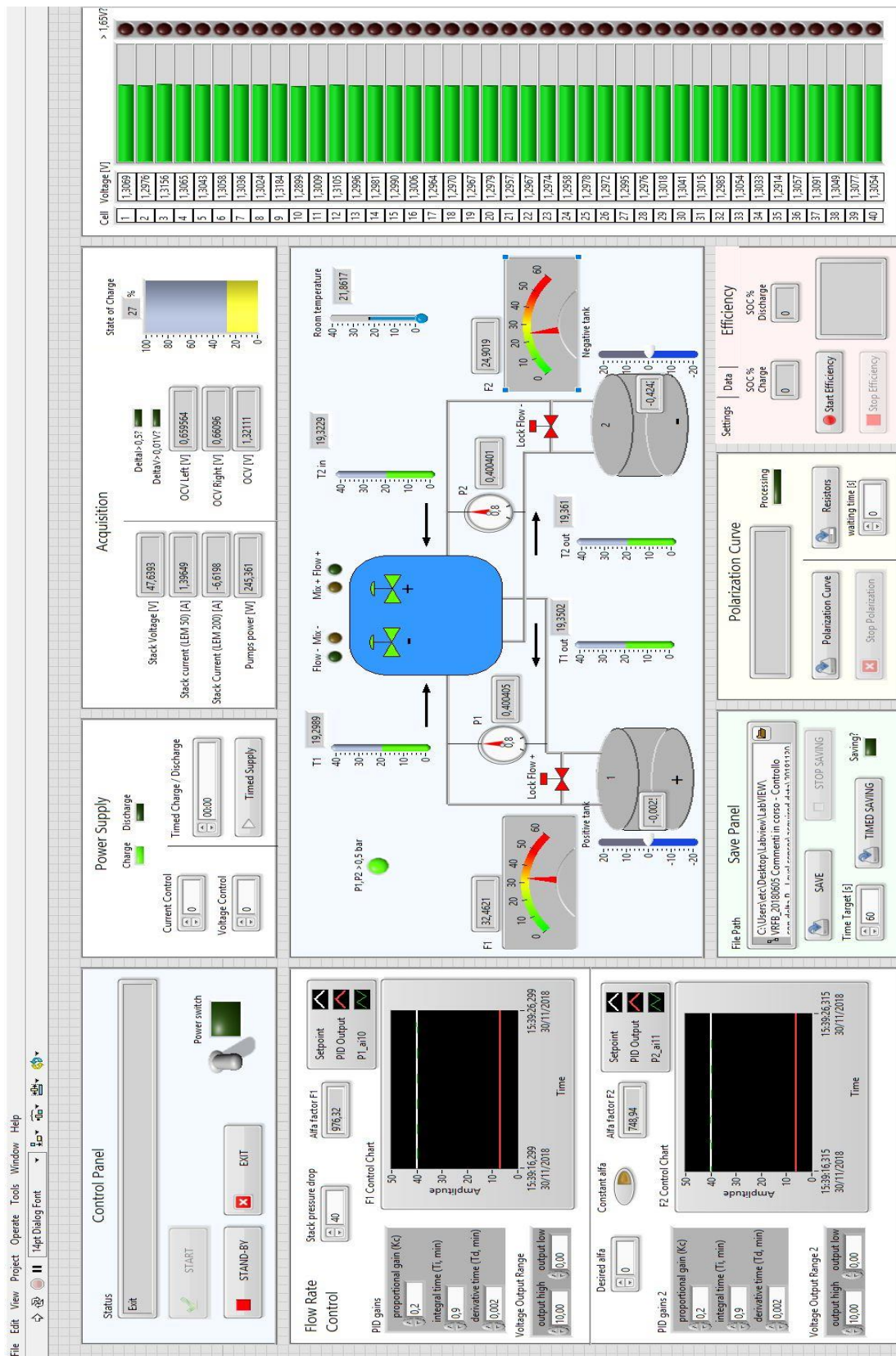


Figura 26: Interfaz del panel frontal LabView.

En la *Figura 26* se muestran las partes principales del programa:

1. Bloque de control, que muestra en todo momento la acción que está realizando el programa y dispone de botones para empezar o detener la grabación, así como para activar la fuente de alimentación.
2. Bloque de alimentación, la cual dispone de dos entradas, una para el voltaje y otra para la corriente deseada, suministrada por la fuente de alimentación.
3. Bloque de adquisición, la cual muestra el voltaje de circuito abierto, así su estado de carga asociado. Dispone de una entrada para cambiar la frecuencia de muestreo.
4. Bloque de control de flujo, disponiendo de dos partes simétricas (una para cada bomba) donde se suministra el caudal controlado mediante un PID ajustable. El factor alfa define el ratio entre el flujo dado y su correspondiente estequiométrico.
5. Esquema de la planta, mostrando sus principales válvulas y medidas de los sensores instalados en la instalación.
6. Bloque de guardado, pudiendo cambiar el destino de los archivos creados durante la grabación.
7. Bloque de adquisición de la curva de polarización.
8. Bloque de medida y cálculo de eficiencia, algoritmo implementado en el diagrama de bloques.
9. Indicadores de voltaje de cada celda electroquímica (40 en total).

#### 4.1.5. Sistema de seguridad

El sistema de seguridad (*Surveillance System "SS"*) es el responsable de la protección de la batería frente a posibles fallos durante su funcionamiento. Se compone de un PLC y varios interruptores que previenen fallos durante la ejecución del software *LabView*. Estos componentes están instalados de tal forma que constituyen un sistema que actúa de forma independiente del principal. Algunas de las funciones implementadas son las siguientes:

- Prevenir la aparición de voltajes negativos en las celdas electroquímicas.
- Evitar temperaturas elevadas en el interior de los tanques de electrolito.
- Prevención de posibles fallos en el circuito hidráulico.
- Evitar un voltaje elevado (1,65 V) en el interior de cada celda electroquímica, evitando reacciones secundarias y formación de gas.

#### 4.2. PROGRAMA DE MEDICIÓN EIS

*MMulty SP* es un programa desarrollado por *Materials Mate* dedicado a monitorear, controlar y gestionar el ensayo de medición de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Dispone de varios modos de medición ejecutables y configurables a partir de su interfaz gráfica, en donde se lleva cabo una monitorización en tiempo real de los principales parámetros durante la ejecución del ensayo. Los datos son recogidos en una tabla *Excel* la cual posteriormente se modificará con el objetivo de obtener los principales parámetros característicos del ensayo.

A continuación se ofrece una pequeña guía explicativa de los principales parámetros que ofrece el programa de medición. Para empezar, se debe crear una ruta de guardado y escoger los parámetros que se deseen guardar dentro, como la parte real de la impedancia, parte imaginaria, la fase, el argumento, la corriente o voltaje aplicado o las principales corrientes o voltajes armónicos resultantes.

La señal aplicada para la medición de la impedancia puede ser una corriente (opción galvanoestática) o un voltaje (opción potencioestática). El valor *Bias* se refiere a los voltios o amperes aplicados durante la realización del ensayo, parámetro que puede ser modificado. La opción *Soft Change* permite cambiar de un valor de *Bias* a otro de manera lenta y progresiva. Esta señal de tensión o corriente permanece ausente hasta el momento en que el usuario decida conectar el equipo a la celda mediante la opción ON/OFF, momento en el cual una vez activado se fuerza a la señal a circular de manera constante.

El programa permite tres diferentes modos de medición relacionados con esta señal, representadas por un filtro virtual que mide la influencia de la estabilidad y el ancho de banda de la medición.

- Alta estabilidad: valores más estables pero con menor ancho de banda, recomendado para medición aplicando corriente continua y en sistemas con una impedancia con un comportamiento capacitivo fuerte.
- Alta rapidez: menor estabilidad pero un gran ancho de banda, recomendado en sistemas que su medición requiera una rápida capacidad de respuesta.
- Bajo ruido: punto intermedio entre estabilidad y ancho de banda, recomendado en sistemas sometidos a distintas fuentes de ruido eléctrico, tales como inversores, reguladores de potencia, etc.

Existe también la opción de cambiar la frecuencia de muestreo, utilizando por defecto 200 puntos por minuto. El máximo valor depende del número de canales a utilizar, y de la velocidad de comunicación con el PC.

La *Figura 27* muestra la interfaz gráfica del programa de medición *MMulty SP* junto a los parámetros comentados anteriormente.

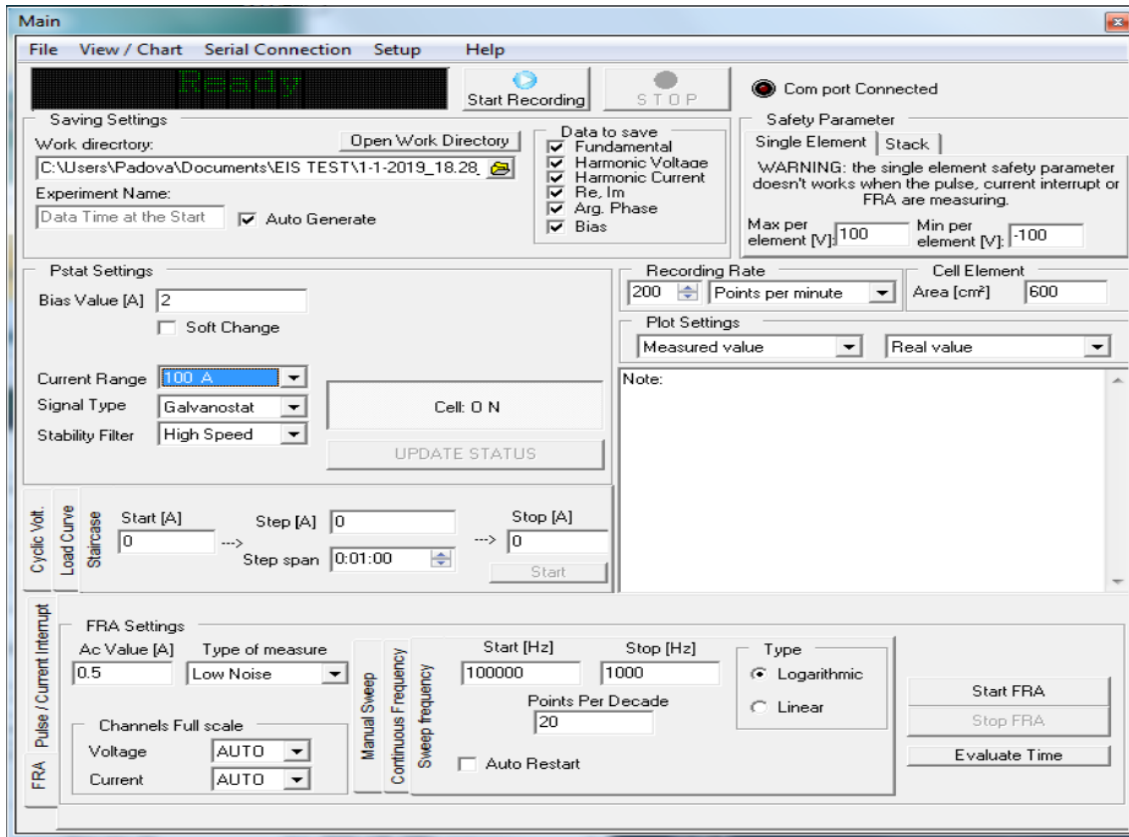


Figura 27: Interfaz gráfica de MMulty SP.

En la Figura 27 también se muestran los parámetros de seguridad, que es tanto la corriente como el voltaje máximo y mínimo aceptado en cada celda durante la realización de los ensayos. Una vez una celda esté fuera de este rango, se desconectará automáticamente todas las celdas y se parará la medición del ensayo.

El área de cada celda es un parámetro que puede ser utilizado para medir el valor de la impedancia tanto en valores absolutos ( $\Omega$ ) como en valores por unidad de área ( $\Omega/\text{cm}^2$ ).

Existen distintas técnicas de medición de la impedancia. A continuación se procede a un breve resumen de cada una de ellas:

- Señal escalera: la señal aplicada varía de un valor inicial a un valor final siguiendo un determinado paso. Cada paso tiene una duración determinada. El paso puede ser positivo (de una señal pequeña a otra mayor) o negativo (de una señal grande a otra menor). Existe la opción de modificar la pendiente de cambio entre un valor y otro.
- Generador de pulsos: se aplica una determinada onda de excitación al sistema y se monitorea la respuesta del sistema. Puede usarse una señal estándar senoidal, o crear otro tipo de forma de onda arbitraria.



- Corriente interrumpida: consiste en la aplicación de una señal de corriente (sólo en modo galvanoestático) de manera que se pause esta señal y se mida el comportamiento y la respuesta del sistema en los instantes posteriores a la desaparición de la señal. En este modo se puede modificar tanto el tiempo de demora aplicando la señal como el tiempo de interrupción de corriente antes de aplicar de nuevo la señal.
- FRA: es la medición de la impedancia usando el analizador de frecuencias (*Frequency Response Analyzer*). Consiste en la aplicación de una señal de corriente o tensión alterna a una determinada frecuencia con el objetivo de obtener la respuesta del sistema a esa frecuencia. Los parámetros de entrada en este modo son el valor Bias de tensión o corriente y su amplitud, así como los valores de frecuencias a analizar. Esta frecuencia puede ser medida de una manera similar al modo Escalera (explicado anteriormente), con una pendiente de cambio logarítmica o lineal, pudiendo también programar las frecuencias de medición deseadas.

En la *Figura 28* se muestra los principales parámetros de cada modo de medición.

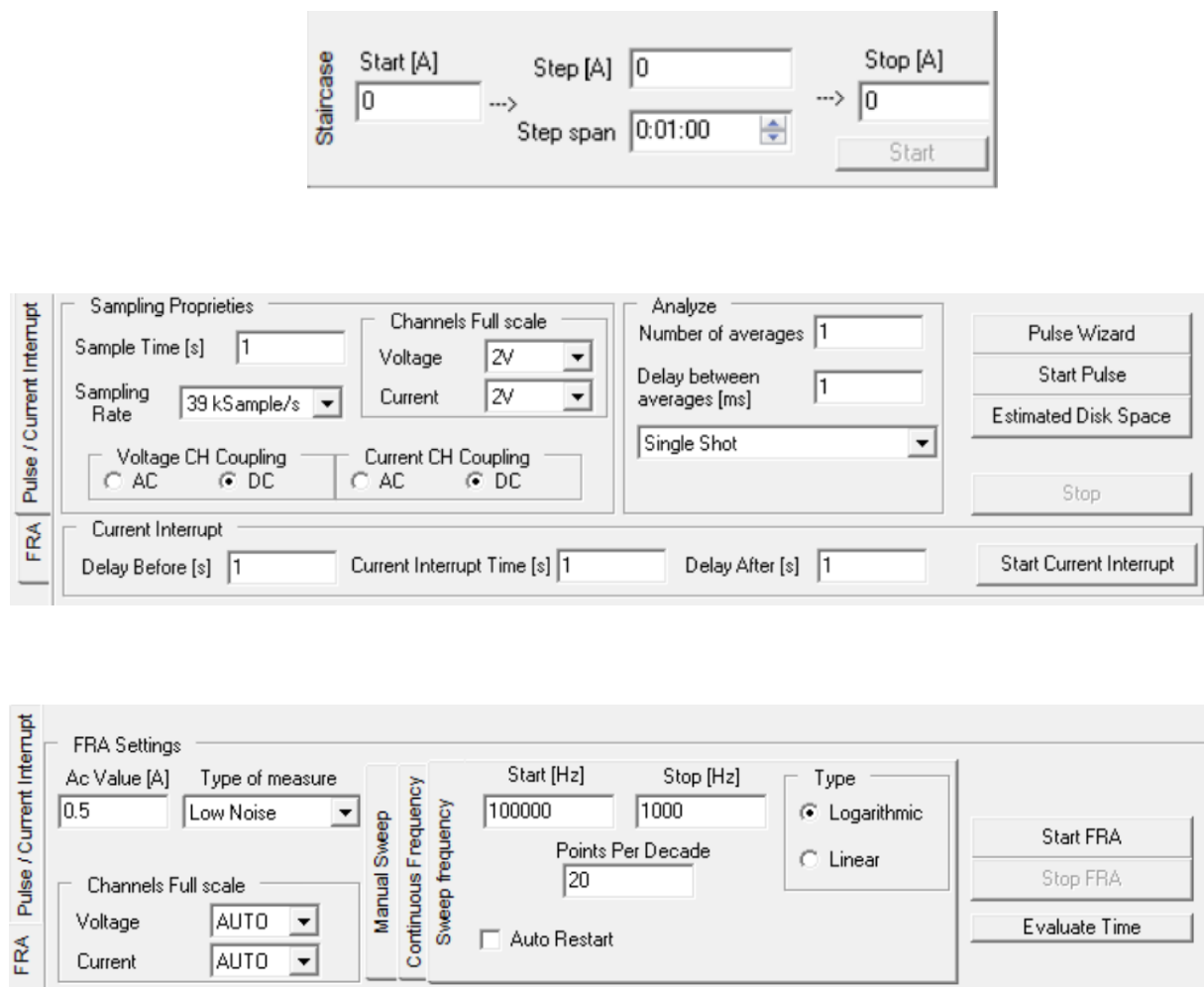


Figura 28: Parámetros principales de cada modo de medición.

A continuación se muestra la interfaz gráfica del programa de monitorización de parámetros durante la ejecución de los ensayos.

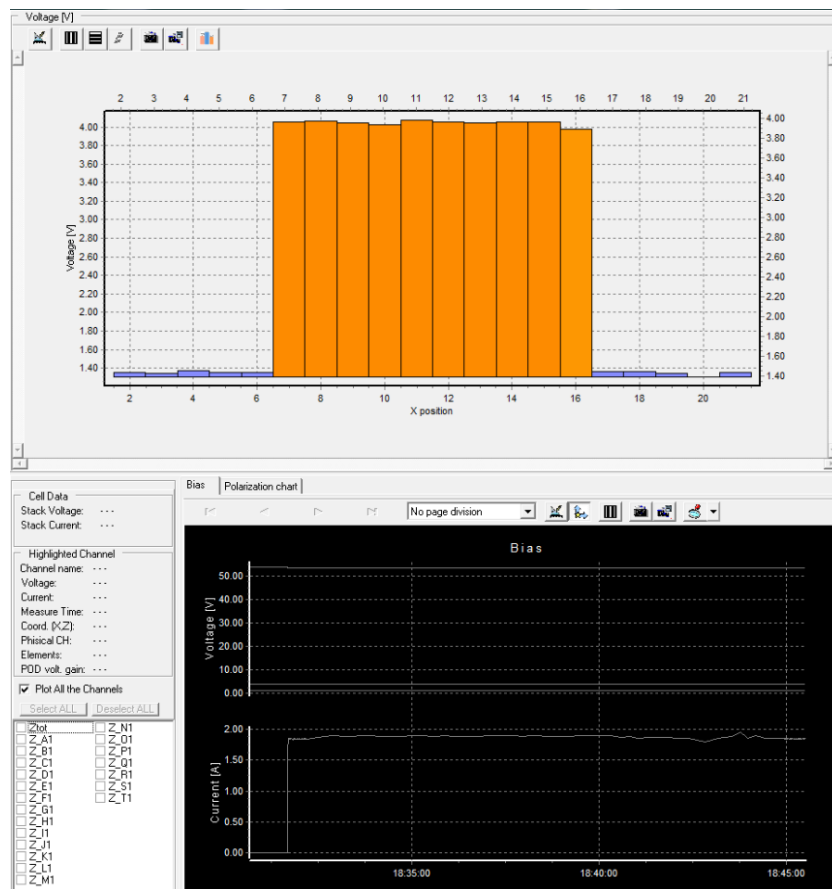


Figura 29: Interfaz gráfica de monitorización de parámetros del programa MMulty SP.

Por último, se muestra una lista de las principales características técnicas del equipo de medida:

- Mod 581 basic load module
  - Max load Voltage: 60 V
  - Maximum current (cont.): 50 A 30 V (100 A < 10 V)
  - Maximal dissipating power: 1500 W (water) 800 W (air)
  - Dissipating power calculation:  $(V_{in}+3V) \times I_{load}$
  - Operating modes: potentiostatic/galvanostatic
  - Current scales: 100A
  - Voltage range (measure and control): 0-50 V
  - FRA measuring bandwidth (-3db): 100 Khz
  - Cell connectors: 4 high current banana posts
  - Electrical consumption: 400 VA max
  - Physical dimensions: 6 U rack module 32 TE wide 40 cm depth
  - Water connection and consumption: 1/4" BSPT I/O 5 lt/min max flow

- In combination with the driving unit mod 515-DR
  - Electrometer input (fully dif.):  $10^6 \text{ Ohm} // < 50 \text{ pF}$
  - Voltage resolution (measuring):  $1 \text{ mV}$
  - Current resolution (measuring):  $2 \text{ mA}/200 \text{ uA}$
  - Accuracy:  $\pm 0.2 \% \text{ F.S. } \pm 0.1 \% \text{ reading}$
  - Modulation: full readout range
  - Resolution (generation): 16 bit
  - Accuracy:  $\pm 0.2 \% \text{ F.S. } \pm 0.1 \% \text{ reading}$
  - System bandwidth (generation):  $20 \text{ Khz } -3\text{dB min. full power}$
  - Modulation input: differential amp.  $0.1 \text{ V/V}$  or  $0.5 \text{ V/f.s gain}$
  - Input impedance:  $10^5 \text{ Ohm} // 20 \text{ pF}$
  
- HIGH POWER ANALOGIC LOAD mod. 580 series
  - FRA output: I and V  $1 \text{ V/V}$   $V_{\text{out}} 5 \text{ V f.s. lout}$
  - FRA measuring bandwidth (-3db):  $200 \text{ Khz minimum}$
  - FRA connectors: Floating BNC
  - REF HI /LO connectors: Banana connectors
  - Digital interface: USB (fully insulated), Half-duplex 485
  - Protocol: modbus subset addressable protocol
  - Power supply:  $115\text{-}230 \text{ Vac } 50/60 \text{ Hz } 500 \text{ VA max.}$
  - Physical dimensions:  $6 \text{ U } 19 \text{ " rack } 50 \text{ cm depth}$
  - Weight:  $5 \text{ Kg approx (driving module) } 26 \text{ Kg fully populated rack}$

### 4.3. DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL ENSAYO EIS EN IS-VRFB

#### 4.3.1. Ensayos previos

Antes de realizar el ensayo en la batería electroquímica disponible en el laboratorio, se procede a ensayar unos circuitos modelo con el objetivo de alcanzar una mayor comprensión de todos los parámetros participantes durante la ejecución de la espectroscopía de impedancia electroquímica. La ejecución de estos ensayos servirá de base para el diseño y la optimización del ensayo real sobre la batería redox. Todos los ensayos serán realizados con el modo FRA (analizador de frecuencias) explicado en la sección anterior, con una frecuencia que varía de forma escalonada lineal de 0 a 5000 Hz en el primer, segundo y tercer modelo propuesto; y de 0 a 100000 Hz en el cuarto y quinto modelo propuesto. El objetivo es lograr abarcar un amplio rango de frecuencias para disponer de más datos del comportamiento del sistema a diferentes frecuencias, procurando completar el diagrama de Nyquist con la mayor cantidad de información posible. En ambos casos, se tomarán 100 puntos entre las frecuencias comentadas anteriormente.

En primer lugar, se ha realizado un circuito modelo compuesto de una resistencia pura de 25  $\Omega$  acoplada a una fuente de voltaje de 12 V, mostrados en la *Figura 30*. Se opta por una señal galvanoestática, por lo que opera como una fuente de corriente en el circuito. Se han obtenido valores de tensión negativos en los distintos canales de medición EIS por lo que no resulta posible realizar el ensayo debido a la elevada resistencia del circuito en comparación con el bajo voltaje suministrado.

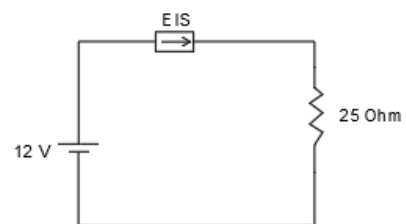
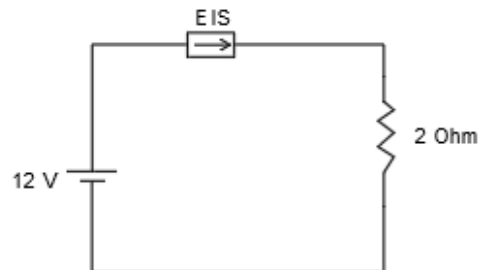


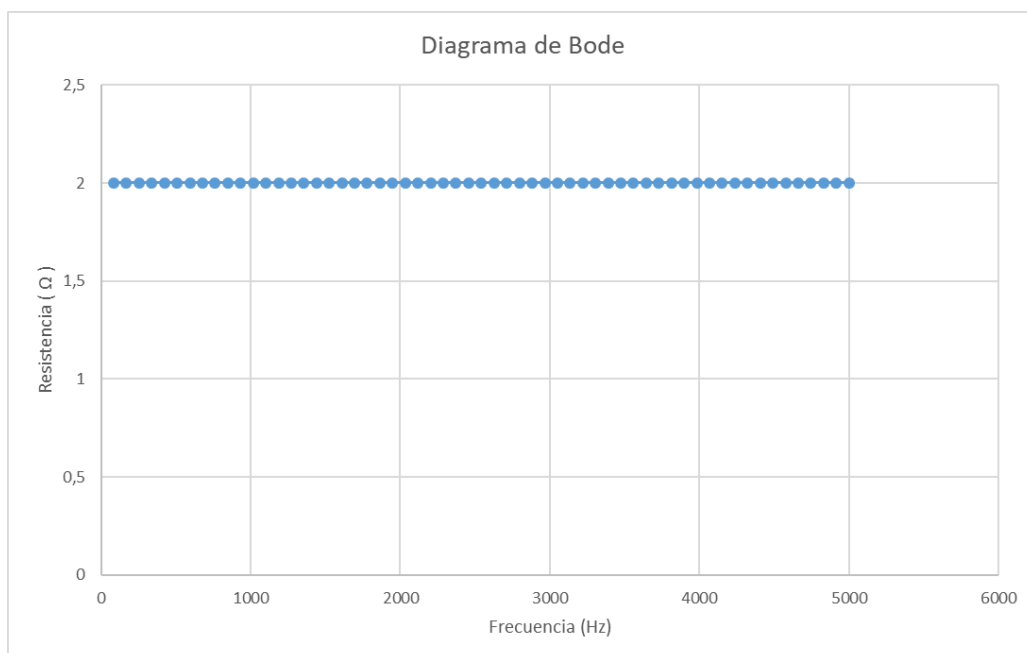
Figura 30: Primer circuito modelo compuesto de una resistencia 25  $\Omega$  y una fuente de 12 V.

La solución pasa por elaborar una resistencia propia de  $2\ \Omega$ , compuesta por cinco resistencias de  $10\ \Omega$  disponibles en el laboratorio dispuestas en paralelo (mostradas en la *Figura 31*), acopladas en serie a la fuente de  $12\ \text{V}$  y a la señal galvanoestática de corriente.



*Figura 31: Segundo circuito modelo compuesto de una resistencia de  $2\ \text{Ohm}$  y una fuente de  $12\ \text{V}$ .*

Los resultados en este ensayo son los mostrados en la siguiente gráfica (*Figura 32*), que muestra el valor de la resistencia en función de la frecuencia aplicada durante el ensayo. Como se puede observar, el valor de esta resistencia no varía debido a que el circuito es puramente resistivo, por lo que tampoco existe un ángulo de desfase entre la tensión y la corriente.



*Figura 32: Diagrama de Bode asociado al ensayo de impedancia del segundo circuito propuesto.*

A pesar de los buenos resultados obtenidos anteriormente en la medición de la impedancia del circuito propuesto, éste no corresponde con el circuito equivalente real dentro de la batería electroquímica, que supone una impedancia compuesta por elementos resistivos y capacitivos. Por tanto, se instala en el circuito un condensador de 0,12 mF con el fin de simular y ensayar el efecto capacitivo (Figura 33). En la siguiente Figura 34 se muestra los resultados de estos ensayos, así como el condensador instalado y el nuevo circuito propuesto.

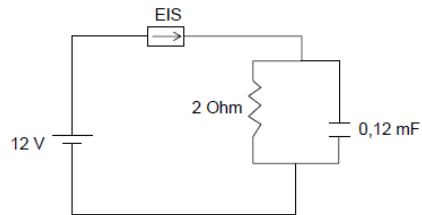


Figura 33: Tercer circuito propuesto, acoplado en paralelo a la resistencia un condensador.

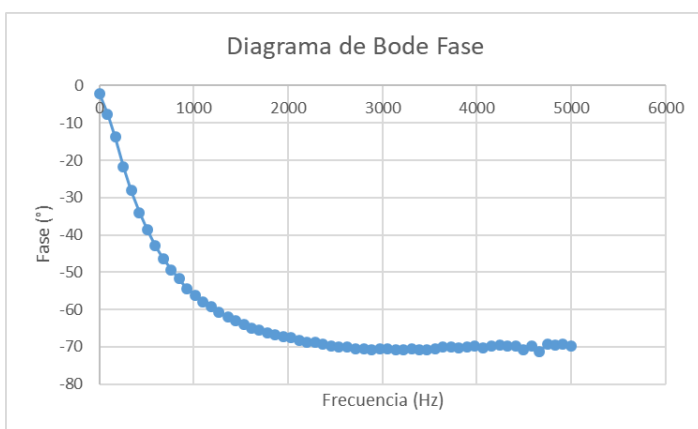
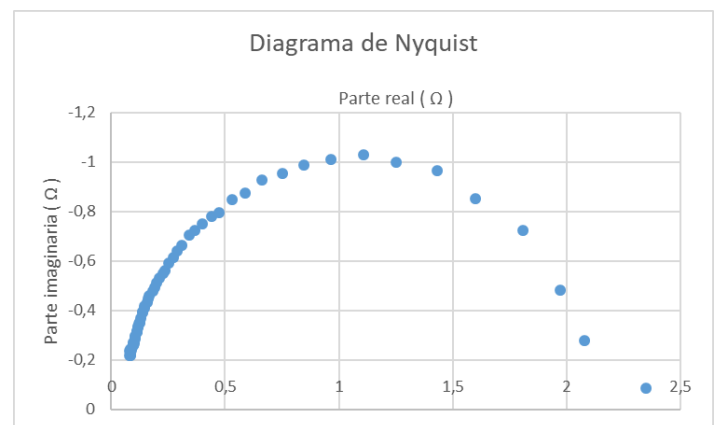
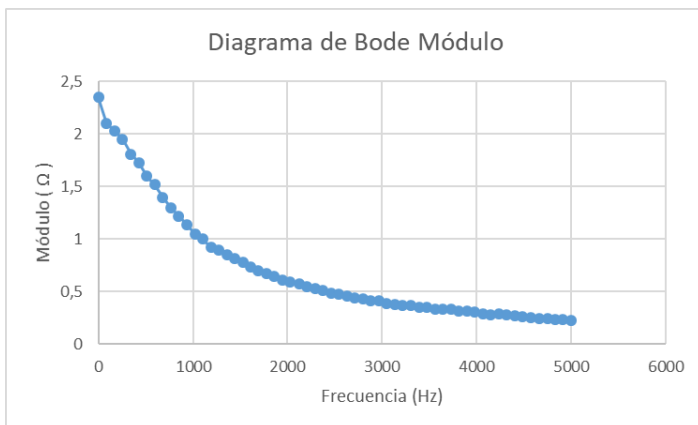


Figura 34: Resultados del ensayo del tercer circuito propuesto.

Se observa en este ensayo una variación de la impedancia asociada a cada frecuencia, mostrando a valores bajos de frecuencia un comportamiento del circuito dominado por la región resistiva, y a altas frecuencias un comportamiento dominado por la región capacitiva.

Este circuito permitirá también medir la influencia de los diferentes tipos de filtro disponibles durante la ejecución del ensayo EIS (*Low Noise*, *High Speed* y *High Stability*). Los resultados se muestran a continuación en la *Figura 35*.

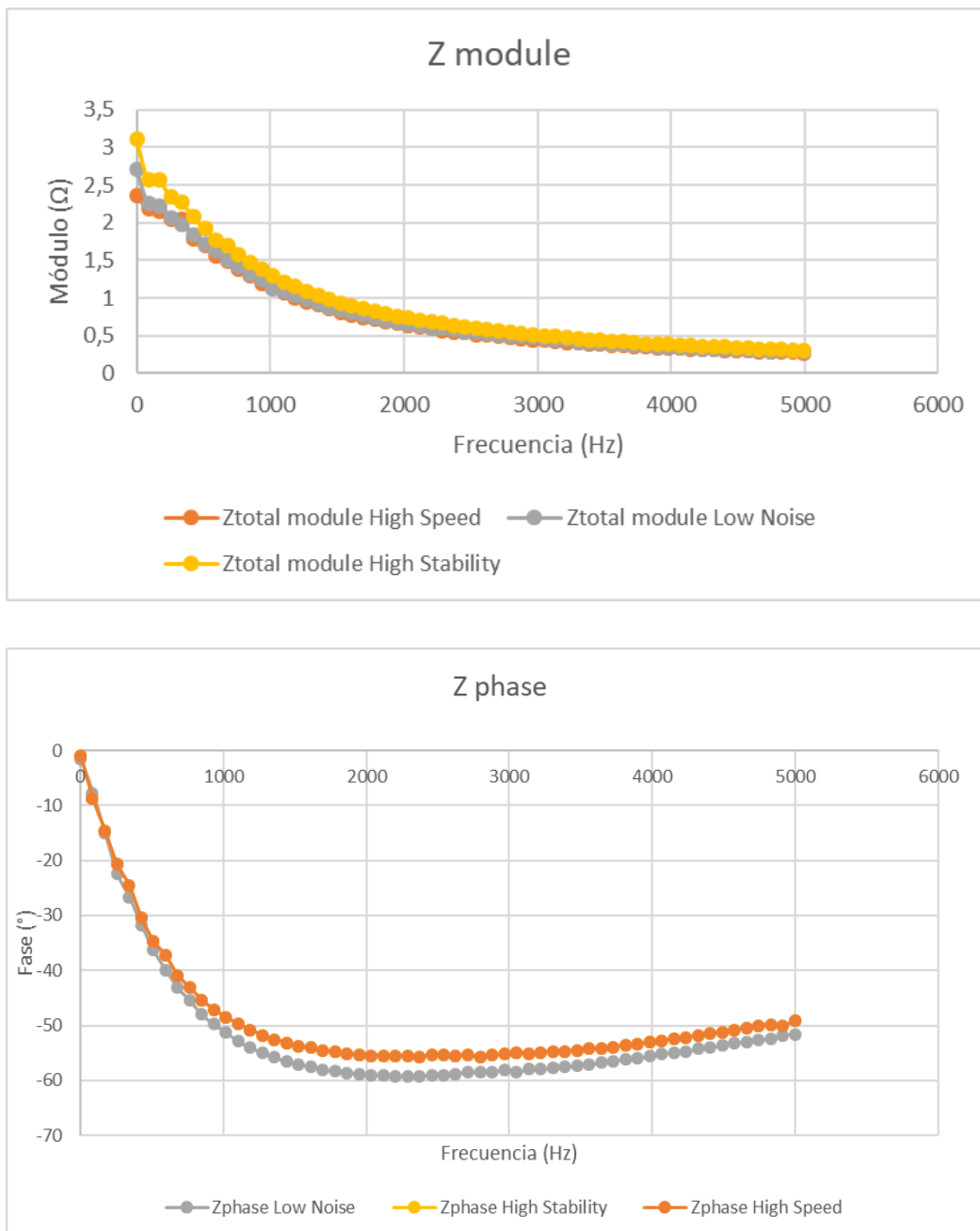
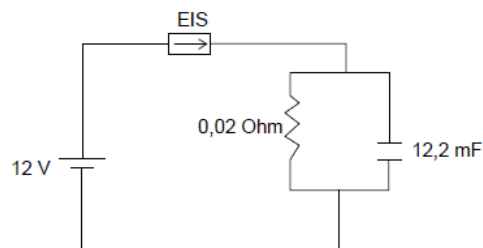


Figura 35: Influencia de los diferentes tipos de filtro en la medición EIS.

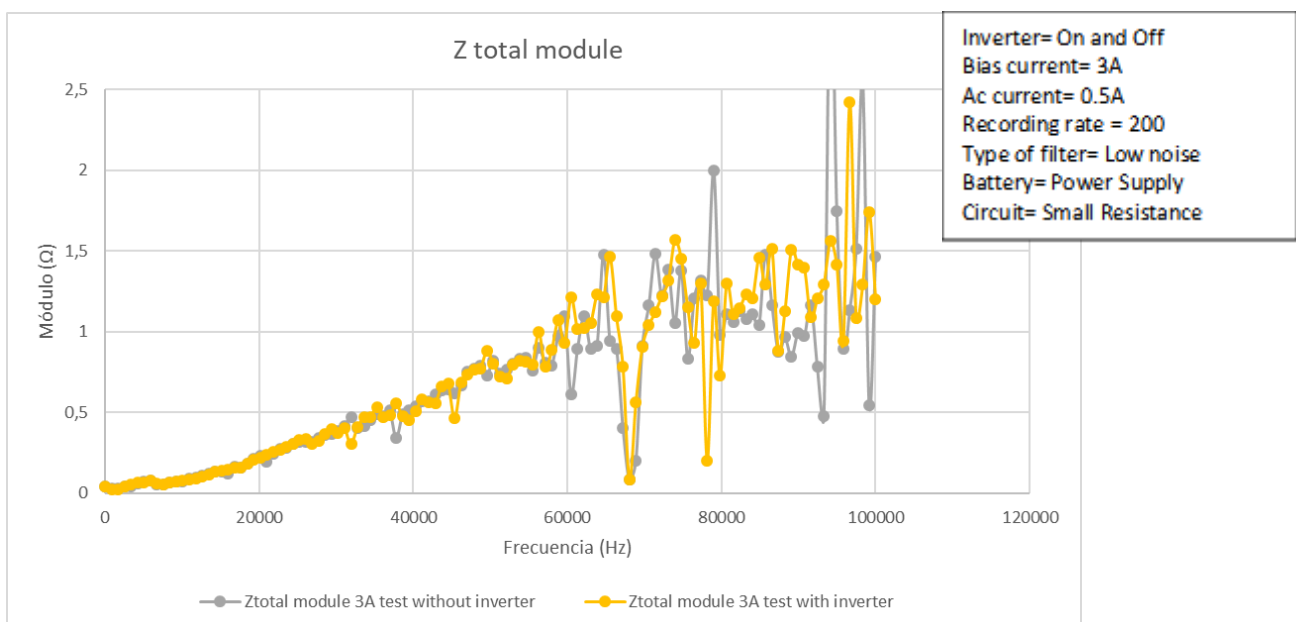
Se puede observar en la figura anterior que la elección del filtro posee un bajo nivel de influencia (en torno a un 8%) en este tercer circuito modelo. A partir de este momento se decide efectuar el resto de ensayos en el modo de bajo ruido (*Low Noise*) debido a la posible influencia de los inversores de potencia y de las bombas en funcionamiento cuando se proceda a medir la impedancia dentro de la batería de flujo redox.

Se procede ahora a realizar la última modificación en el circuito propuesto, consistiendo en reemplazar tanto la resistencia por una de valor más bajo ( $0,02 \Omega$ ) y el condensador por uno de valor más alto ( $12,2 \text{ mF}$ ), con el objetivo de acercarse lo máximo posible a las condiciones reales que se tendrán dentro de la batería electroquímica. Este cuarto circuito propuesto se observa en la *Figura 36*.



*Figura 36: Cuarto circuito propuesto.*

En este circuito propuesto se procederá a realizar diferentes ensayos con el objetivo de analizar la influencia de los principales parámetros de medición disponibles en el programa. Para empezar, se estudia la influencia de los inversores durante la medición, por lo que se realizan ensayos con los inversores encendidos y apagados. A partir de este momento, cada gráfica de los ensayos dispondrá de una tabla informativa con los distintos parámetros utilizados durante la ejecución del ensayo. La *Figura 37* muestra los resultados de este ensayo.





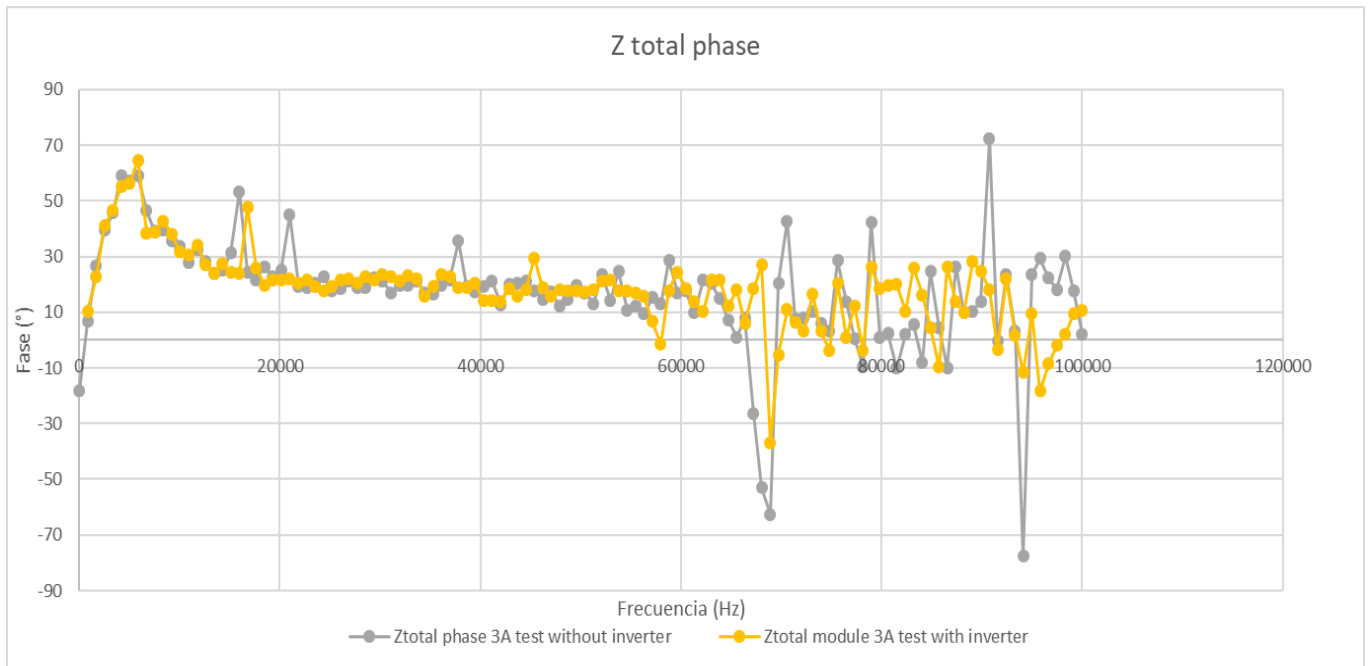
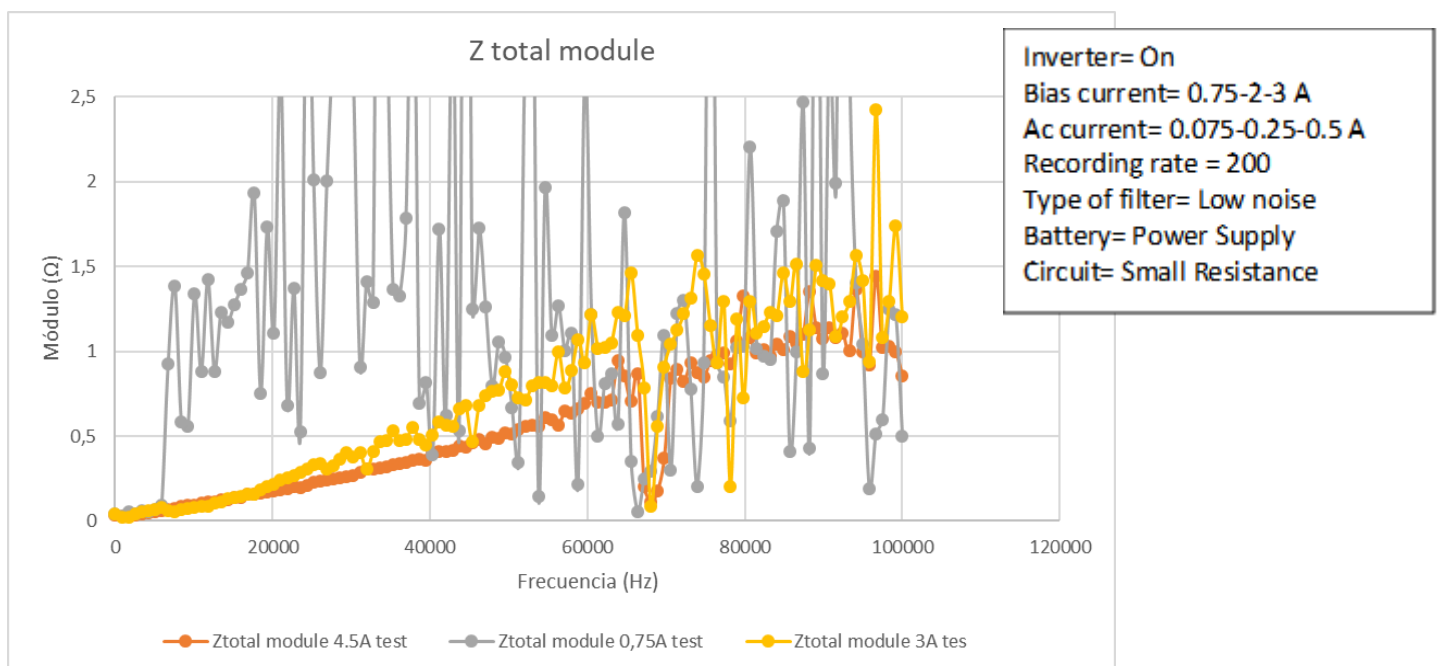


Figura 37: Influencia de los inversores.

Como se puede observar, la influencia de los inversores es mínima y no condiciona la medida, pues la tendencia de los puntos de medición se mantiene estable.

Uno de los ensayos más importantes consiste en estudiar la influencia de la corriente galvanostática aplicada al circuito durante la ejecución del ensayo para medir la impedancia interna. La Figura 38 muestra diferentes corrientes aplicadas en un mismo circuito y su posterior repercusión en la medida.



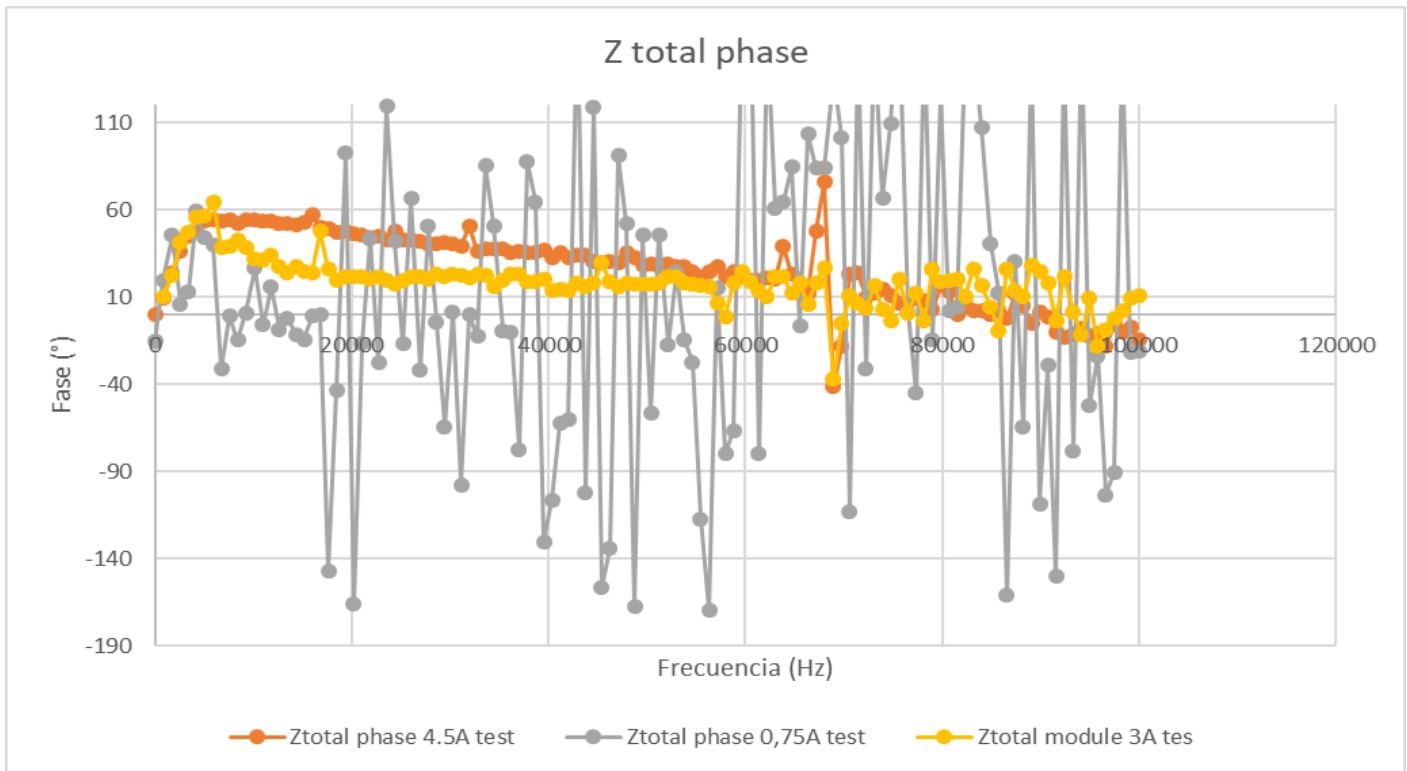


Figura 38: Influencia del valor de la corriente galvanoestática aplicada durante la ejecución del ensayo EIS.

Es fácil observar en la anterior figura que el ensayo debe ser realizado preferiblemente con corrientes altas, puesto que a bajas corrientes existe una gran inestabilidad en la medida, lo que conlleva a una mala precisión en los resultados.

El siguiente parámetro a estudiar es la influencia de la configuración del cableado del ensayo (layout) durante su ejecución. Para ello, se procede a realizar un ensayo con el cableado lo más separado posible, y compararlo con el mismo ensayo con el cable enrollado uno a otro. La disposición en estos ensayos se muestra en la *Figura 39*.

El objetivo de mantener el cableado del circuito enrollado entre si es reducir al máximo posible la inductancia que posee el cableado eléctrico. Este valor de inductancia normalmente supone un error residual muy pequeño, no obstante en el caso que ocupa este trabajo la impedancia interna de la batería de flujo redox de vanadio es de pequeño orden de magnitud por lo que este error generado por la inductancia del cable puede ser notorio y representativo.

A continuación, en la *Figura 40* se muestra los resultados obtenidos en este ensayo.

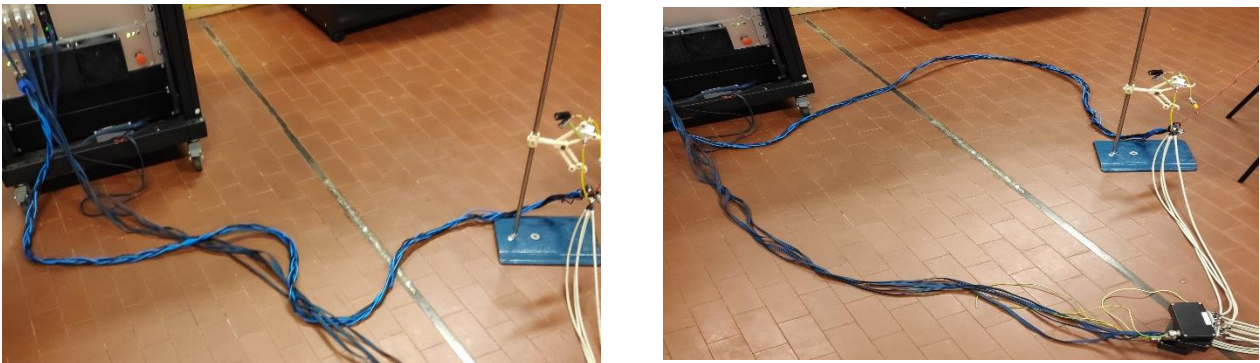


Figura 39: Distintas configuraciones del ensayo de la influencia del layout de los cables de medida.

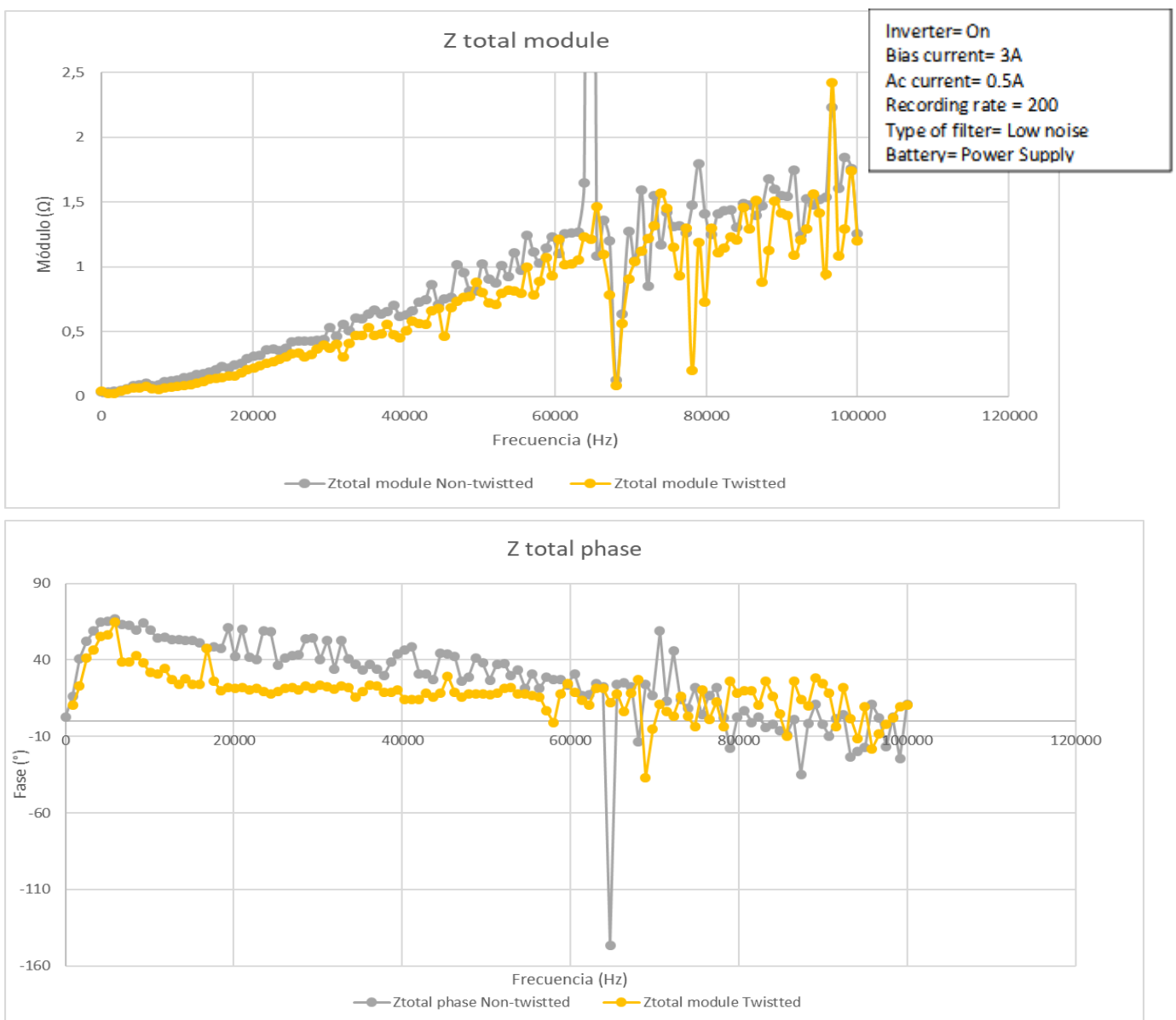
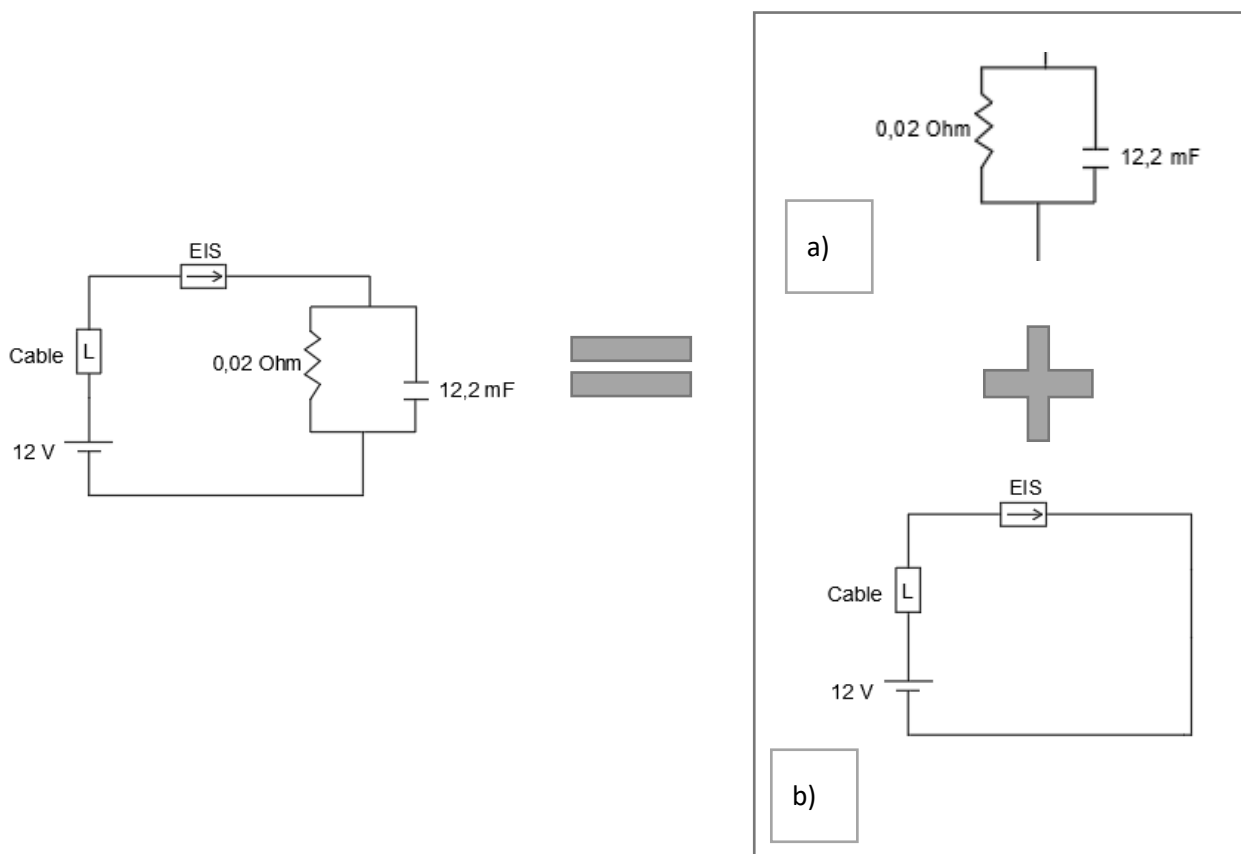


Figura 40: Influencia del layout en el cableado eléctrico

Puede comprobarse que la configuración con el cableado eléctrico separado dispone en la medida de impedancia de un valor más elevado tanto de módulo como de fase, provocado porque no se cancela o minora el término de la inductancia existente en los cables del circuito.

Antes de proceder con el último parámetro de análisis, se ha considerado de importancia el establecer un modelado teórico de la impedancia total del circuito propuesto con el objetivo de comparar si las medidas alcanzadas experimentalmente coinciden con las desarrolladas teóricamente. Este modelado teórico será la combinación de una parte puramente teórica de la impedancia equivalente de la asociación resistencia-condensador en paralelo, junto con una parte puramente experimental que consistirá en la medición del circuito sin añadir ninguna impedancia que dará como resultado la impedancia combinada entre la inductancia del cableado eléctrico y la inductancia interna de la fuente de voltaje y de corriente. Estas dos impedancias acopladas en serie dará como resultado la impedancia total del circuito (mostrado en la *Figura 41*), parámetro a comparar con la obtenida experimentalmente.



*Figura 41: Obtención del modelado teórico a partir de la combinación de a) Impedancia teórica en paralelo y b) Impedancia interna experimental de la fuente de voltaje e intensidad e inductancia del cableado.*

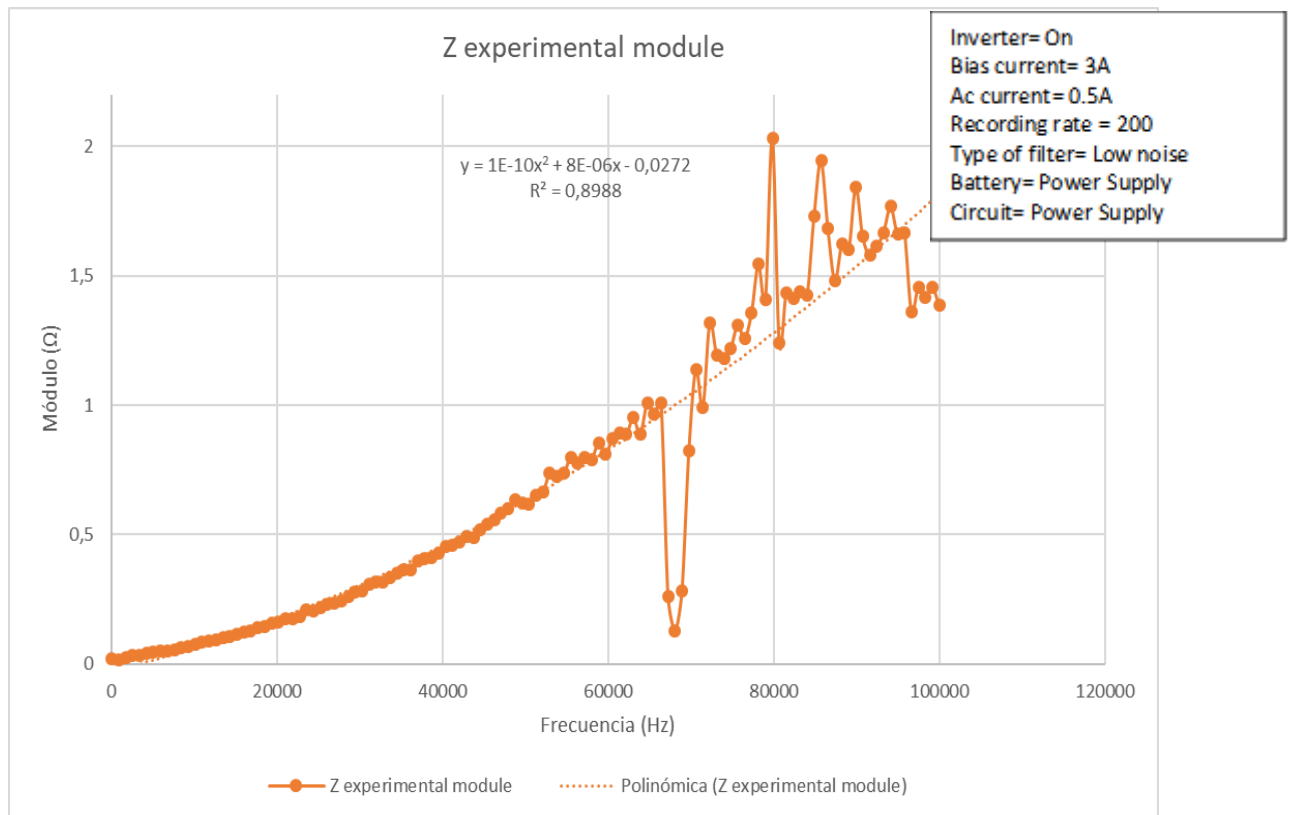
Para empezar, la parte de la impedancia teórica se calcula como la asociación en paralelo de la resistencia con el condensador, dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{Z_{paralelo}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{Xc} \quad (14)$$

siendo  $R$  el valor de la resistencia del circuito, constante para cada frecuencia y compuesta únicamente parte real, y  $Xc$  el valor de la capacitancia del condensador, compuesta únicamente por parte imaginaria y que varía con la frecuencia según la siguiente ecuación:

$$Xc = \frac{-j}{\omega C} = \frac{-j}{2\pi f C} \quad (15)$$

Se ha elaborado una hoja *Excel* que recoge los distintos valores de esta impedancia asociados a cada frecuencia. A continuación, se ensaya el circuito compuesto únicamente por la fuente de voltaje y el dispositivo de medición EIS, dando como resultado la siguiente curva experimental (*Figura 42*) que servirá de base para completar el modelado teórico.



Caracterización experimental de una batería de flujo redox de vanadio a escala industrial mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

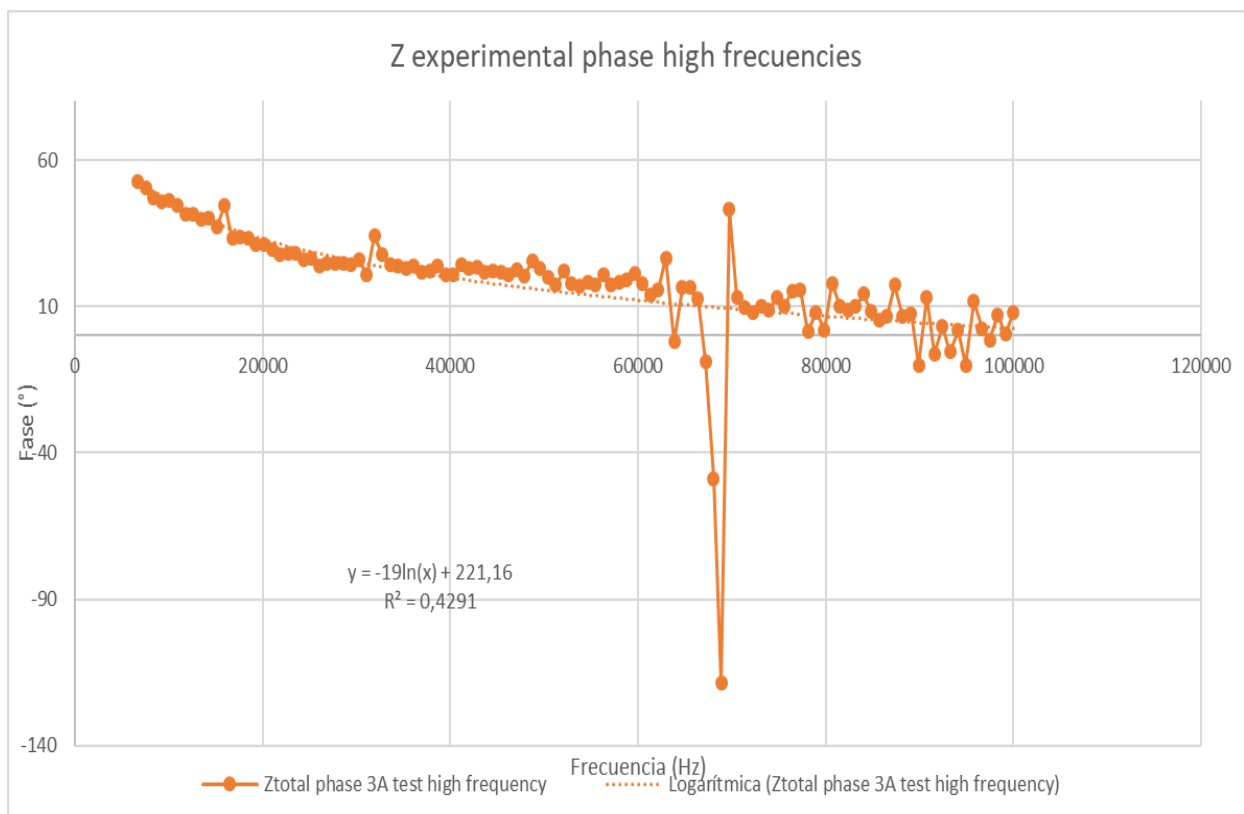
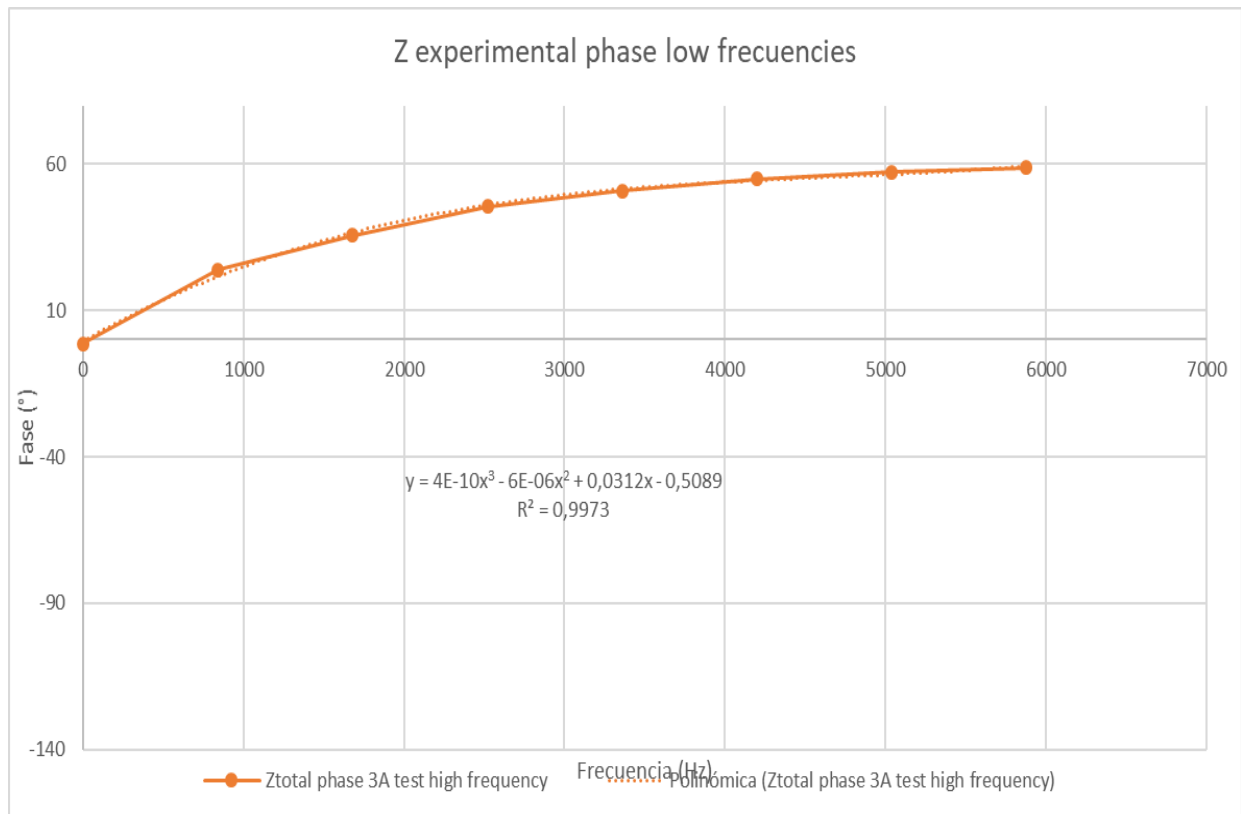


Figura 42: Obtención experimental de la impedancia interna de la fuente de voltaje e intensidad junto a la inductancia del cableado.

Una vez realizado el modelado teórico, procedemos a comparar los resultados de impedancia obtenidos teóricamente respecto a la impedancia medida en el circuito en el dispositivo de medición EIS. La Figura 43 muestra la comparación para un ensayo realizado en las mismas condiciones.

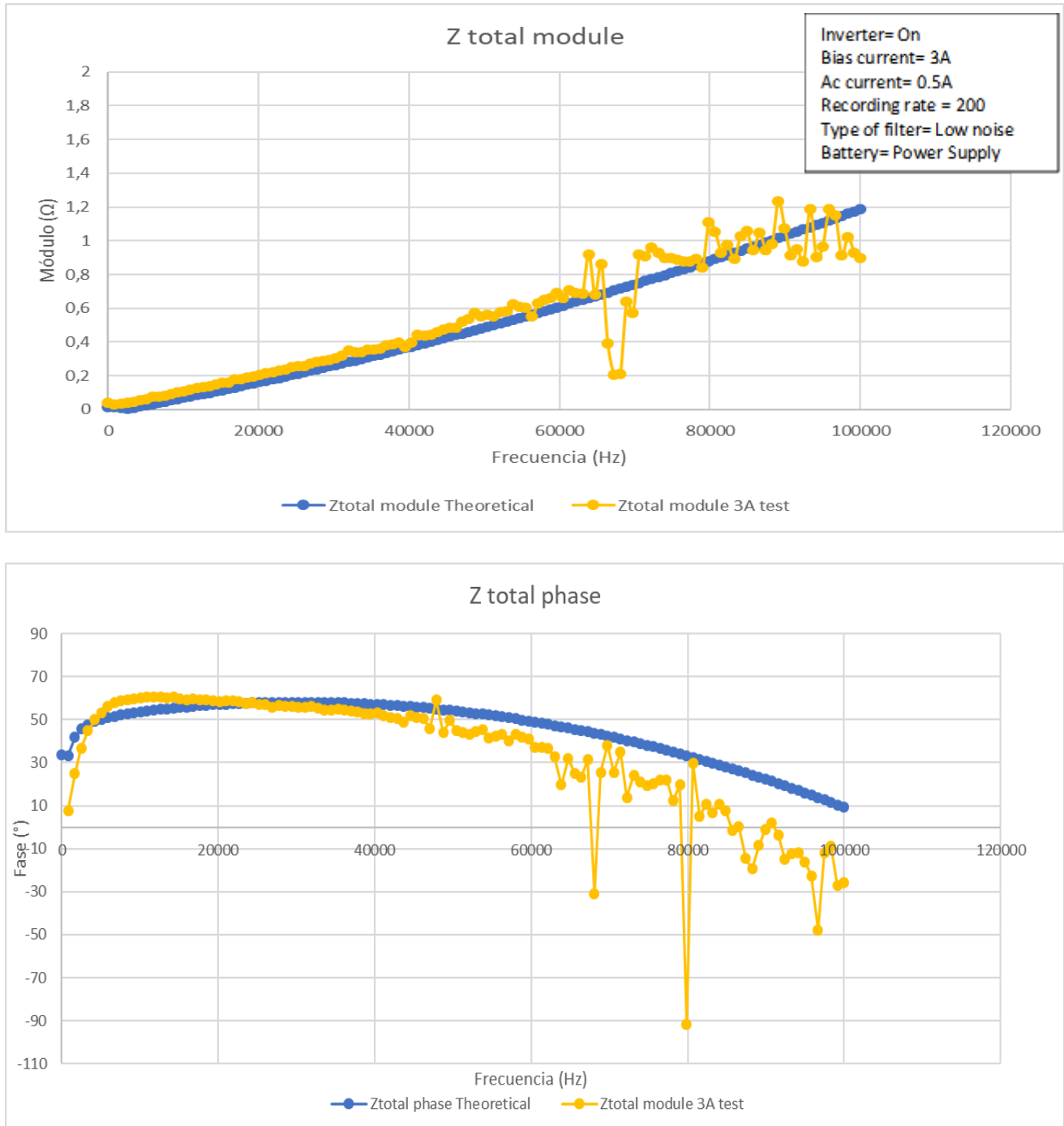


Figura 43: Comparación entre los resultados de la impedancia obtenida experimentalmente con la obtenida mediante el modelo teórico

Como se observa en los resultados obtenidos, se acepta el modelado teórico como válido mostrando una gran exactitud en la medida del módulo de la impedancia y menor exactitud en el argumento, pese a tener una curva que muestra la misma tendencia. Cabe destacar que la medición tanto del módulo como de la fase a altas frecuencias tiene un comportamiento altamente inestable.

Por último, se realiza un cambio en el circuito incluyendo los diferentes canales de medida disponibles en el dispositivo de medición EIS. En este caso, se conectan en paralelo con la fuente de tensión (en este caso a 1V) los canales 1, 8, 10 y 14. El objetivo es comprobar que la medición de la impedancia no varía independientemente del canal usado, por lo que se realiza la medición del ensayo del circuito de la *Figura 44* con los canales funcionando simultáneamente.

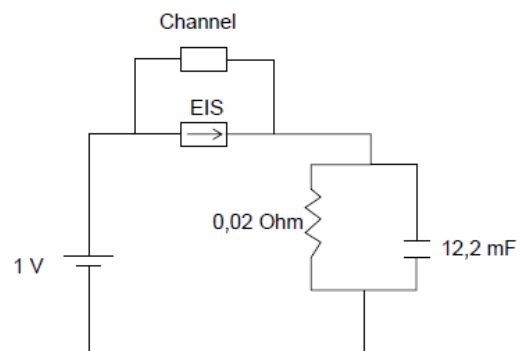
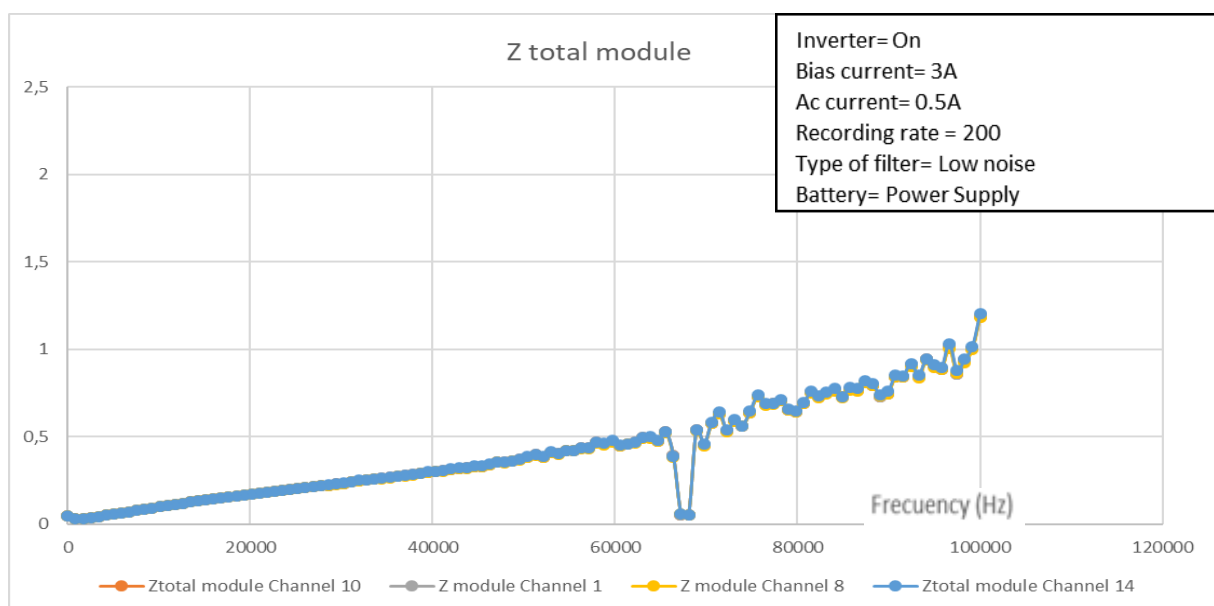


Figura 44: Quinto circuito propuesto.

La siguiente *Figura 45* muestra los resultados de este último análisis.





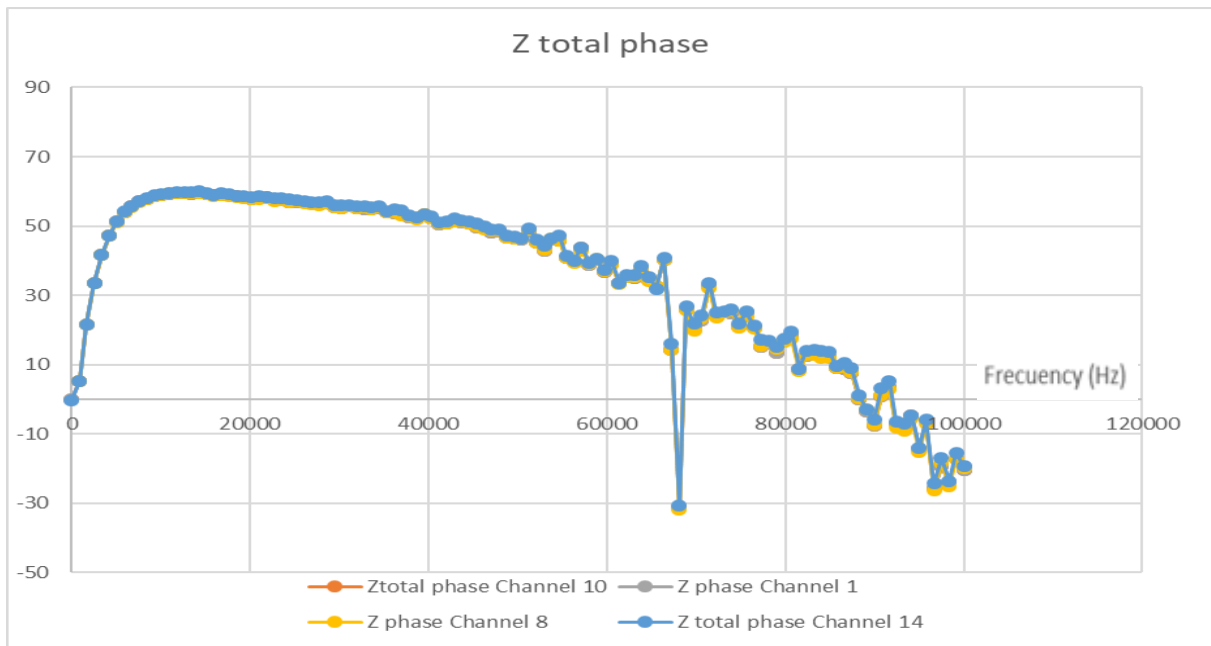


Figura 45: Resultados del ensayo de medición EIS utilizando cuatro canales de medición simultáneamente.

Podemos comprobar que las medidas son exactas independientemente del canal, mostrando una ligera inexactitud en la medida de la impedancia a altas frecuencias.

#### 4.3.2. Análisis de resultados de los ensayos previos y puntos clave

Los ensayos preliminares basados en circuitos modelo sirven de base para comprender el funcionamiento de todos los parámetros relacionados con el ensayo de medición EIS, con el fin de realizar la medida de la impedancia interna de la batería con el mayor grado de exactitud posible, alejada de los errores comunes de medición.

Los puntos clave asociados a los resultados de los ensayos previos se desarrollan a continuación:

- En dispositivos de baja impedancia (como la presente en la batería de flujo redox de vanadio), la aplicación de una onda de voltaje de 10 mV puede provocar un flujo de corriente asociado, cambiando el estado de carga y las condiciones de la batería. Es por ello que resulta imprescindible realizar todos los ensayos en el modo galvanoestático, donde la onda de voltaje se sustituye por una onda de corriente, más apropiada para controlar y medir el cambio de la impedancia interna en una batería de flujo redox.
- En las medidas con un circuito que posea una alta R, del orden de  $1 \Omega$  en adelante, y un bajo C, el dispositivo de medición EIS es capaz de obtener la impedancia interna del circuito con una elevada precisión, sin verse esta medida afectada por otros parámetros comentados posteriormente.
- A medida que la resistencia del circuito es menor (del orden de  $0,01-0,1 \Omega$ ) y el condensador del circuito es mayor, el ensayo pierde precisión en la medida. Esto es provocado por dos factores. En primer lugar, la resistencia interna de la fuente de voltaje deja de ser despreciable e incluso supera al valor de la resistencia del circuito, y en segundo lugar la inductancia del cableado se convierte en un ruido eléctrico con un alto valor en la impedancia total del circuito. Estos dos parámetros provocan que en los ensayos asociados a estos circuitos, los resultados de la impedancia interna se vean mayorados respecto a la impedancia teórica de la asociación R-C.
- En el análisis de los tres tipos de filtros virtuales de medición existentes (*Low Noise, High Speed* y *High Stability*) tiene como resultado medidas muy similares, no obstante la presencia de inversores de potencia y de bombas en la batería electroquímica inclina la balanza a realizar los ensayos en el modo de disminuir al máximo posible el ruido eléctrico exterior.
- En el modo de filtro de bajo ruido (*Low Noise*), el resultado de medición EIS no se ve condicionado por la presencia del ruido eléctrico asociado a los inversores de potencia y a las bombas.
- El valor de la corriente impuesta en modo galvanoestático provoca mejores resultados en la medición cuanto mayor sea esta corriente aplicada.

- La configuración o *layout* del circuito influye sobre los resultados obtenidos: se dan valores más precisos si el cableado eléctrico se encuentra enrollado sobre sí mismo con el fin de cancelar la posible inductancia debida a la circulación de corriente.
- No existen diferencias en la medición de la impedancia interna asociados al número de canal de medida, por lo que se puede asegurar un comportamiento idéntico de todos los canales disponibles en el dispositivo EIS.

Como se observa en las conclusiones, el principal problema a evitar en la toma de medida de la impedancia interna de la batería es el error en la medida ocasionado por la inductancia del cableado eléctrico, error que alcanza su mayor valor a medida que aumentamos la frecuencia del ensayo. Configuraciones como entrecruzar todo el cableado ayuda a minimizar este ruido eléctrico pero se muestra insuficiente ante medidas de impedancia interna con un componente resistivo bajo. Por tanto, se opta por la configuración mostrada en la *Figura 46*, en la cual se maximiza la distancia presente entre el cableado de instrumentación y el cableado eléctrico, entrecruzando lo máximo posible el cableado eléctrico entre sí por un lado, y por otro lado el cableado de instrumentación.

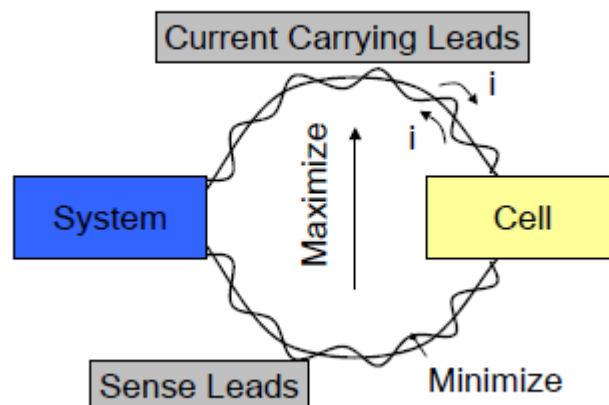


Figura 46: Configuración adoptada en el ensayo de medición EIS [21].

Con el objetivo de mejorar la exactitud y precisión de la medición, se opta por reducir al máximo posible la longitud de todo el cableado (eléctrico y de instrumentación) con el fin de minimizar la inductancia presente en el mismo.

### 4.3.3. Construcción y montaje del ensayo EIS en IS-VRFB

El cableado del ensayo girará en torno al esquema de montaje mostrado en la anterior *Figura 46*, en el cual se debe maximizar la distancia presente entre el cableado de potencia y el cableado de instrumentación. Conociendo los resultados de los ensayos previos, se observa que en la medición de una impedancia con bajo componente resistivo-capacitivo, el valor de la inductancia provocado por el cableado eléctrico contribuye al error absoluto en la medida, por lo que se opta por entrecruzar entre sí el cableado y reducir al máximo su longitud, colocando las tarjetas de adquisición de datos tan cerca de la batería como sea posible.

En primer lugar, se procede a diseñar y construir el soporte de las cinco tarjetas de adquisición de datos, cada una compuesta por cuatro canales de medida. Este soporte será colocado en la zona superior de la batería de flujo redox de vanadio, debido a que sus terminaciones de medición de cada celda electroquímica individual (la batería dispone de 40 celdas electroquímicas en total) se encuentran en esa ubicación. El soporte de las tarjetas es diseñado primero en un programa de diseño 3D (concretamente *SolidWorks*), que posee en su zona superior una tapa de plástico transparente con el objetivo de que se impida el movimiento y las tarjetas queden completamente bloqueadas. Estos componentes son mecanizados a partir de tochos rectangulares en una fresadora vertical. La base de plástico dispone de aberturas por donde circula el cableado, y el ensamblaje con la tapa de plástico transparente se realiza mediante un total de 4 tornillos. La *Figura 47* muestra tanto el diseño 3D del soporte como su aspecto final.

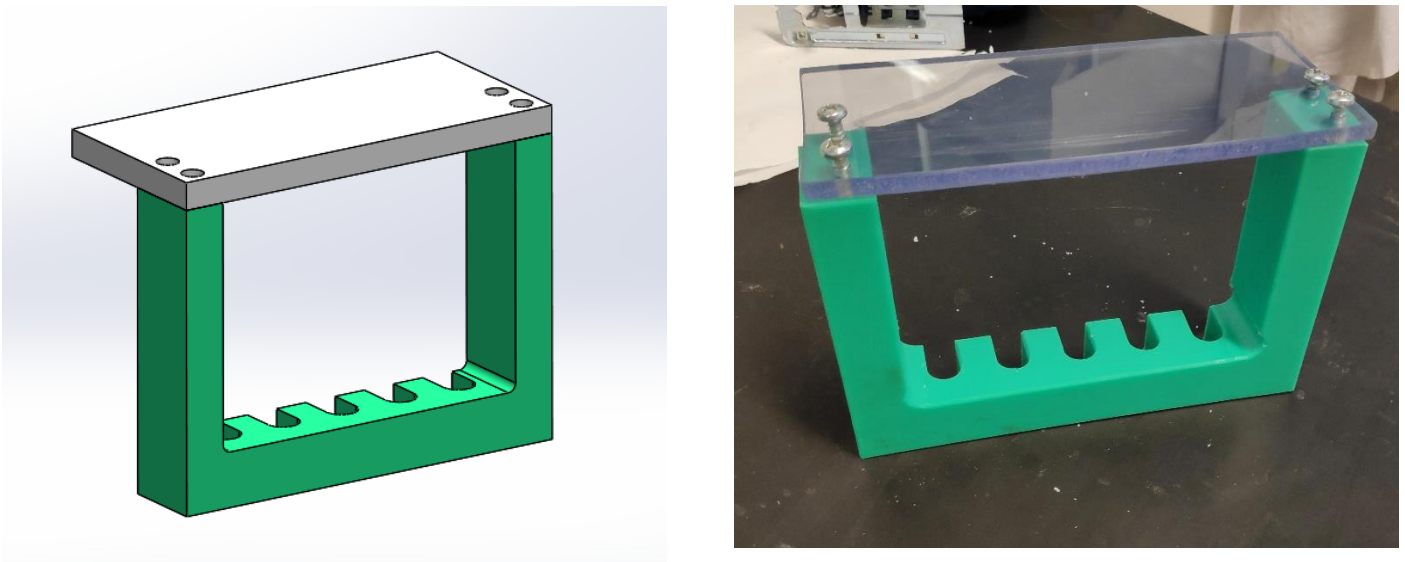
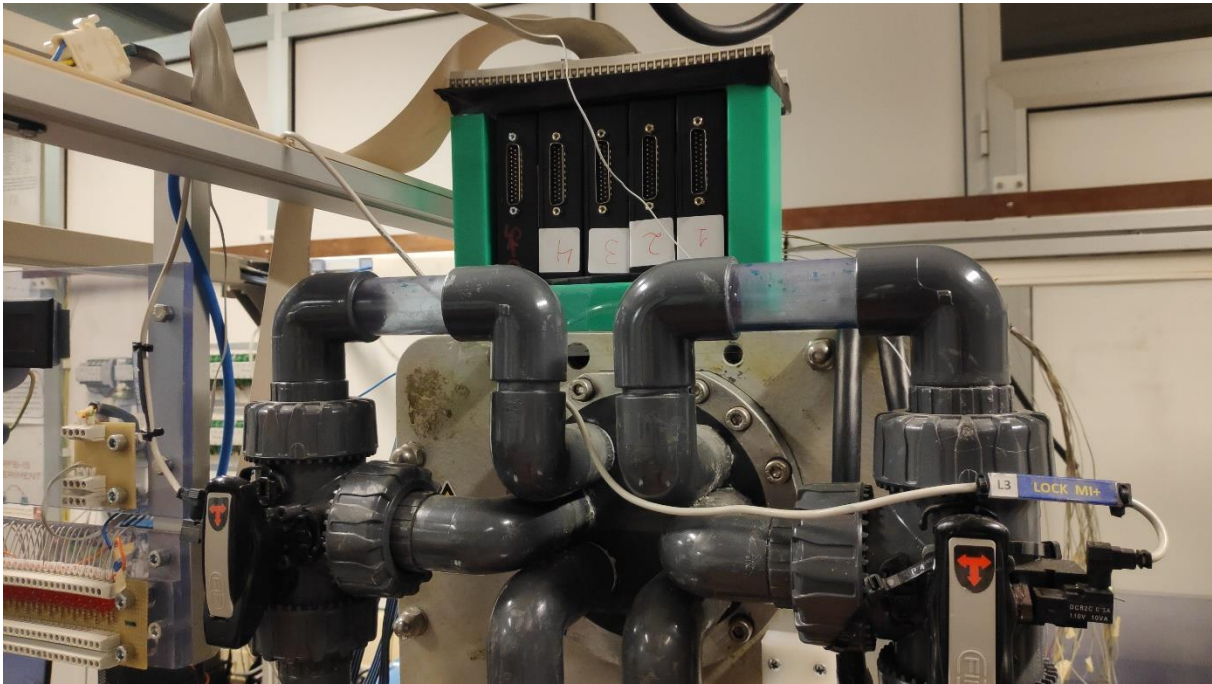


Figura 47: Modelo 3D del soporte de las DAQ y resultado final.

Para evitar problemas de calentamiento, se coloca cinta aislante térmica en la base del soporte plástico. En la *Figura 48* se muestra este soporte ya colocado en la batería de flujo redox de vanadio disponible en el laboratorio, con las distintas tarjetas de adquisición de datos ya dispuestas en su interior.



*Figura 48: Colocación final del soporte de las tarjetas de adquisición de datos.*

A continuación, se procede a diseñar y construir la placa electrónica casera que será la encargada de transmitir los datos recibidos desde las distintas celdas electroquímicas tanto al programa de medición EIS y al programa de control de la batería en entorno *LabView*, como a una serie de leds indicadores instalados para comprobar mediante una rápida inspección visual si se está produciendo una lectura de la celda electroquímica deseada.

La colocación de esta placa electrónica casera será en la parte superior del anterior soporte plástico, siguiendo el objetivo fijado de minimizar al máximo posible todo el cableado eléctrico con el objetivo de reducir la inductancia provocada por el mismo.

En esta placa electrónica también será importante la conexión de todo el cableado de los distintos componentes a tierra, para evitar errores en la medida y posible mal funcionamiento del sistema de medida. El esquema de conexión eléctrica existente en el interior de la placa electrónica se muestra en la *Figura 49*.

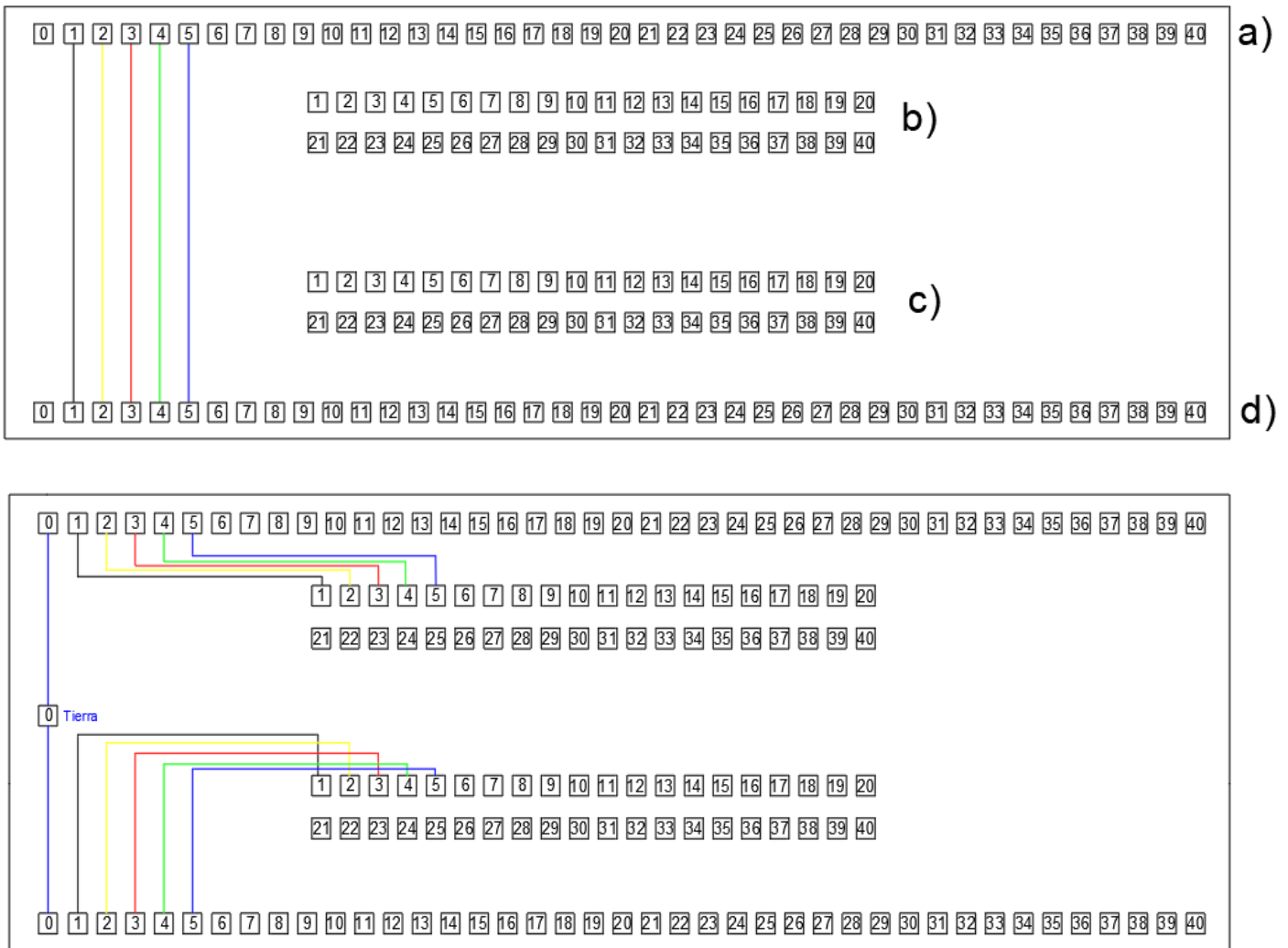


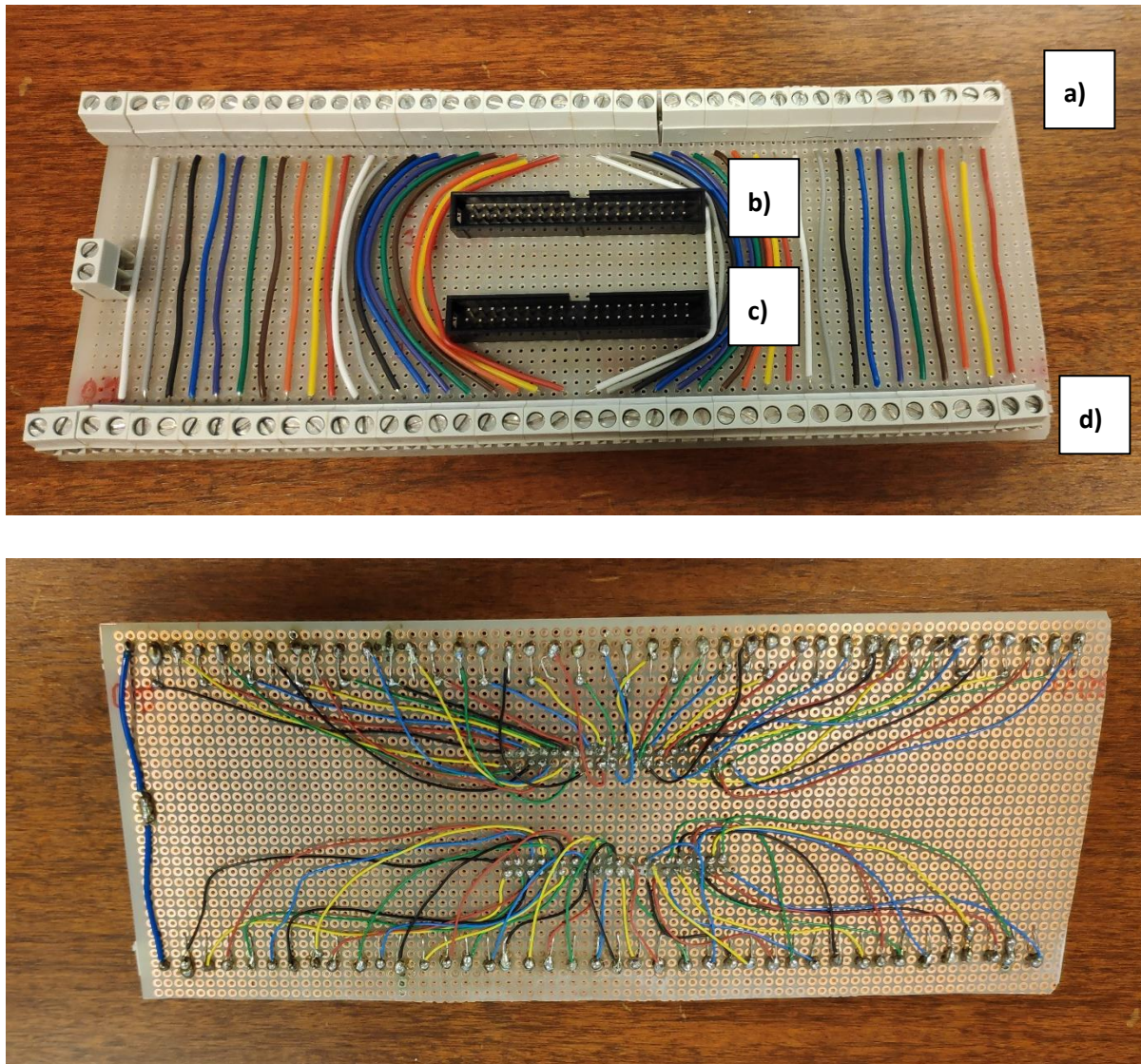
Figura 49: Esquema de conexiones eléctricas de la placa electrónica casera (arriba mostrada la parte superior y abajo parte inferior).

Para una mejor claridad esquemática, en la *Figura 49* sólo se muestra la conexión a tierra (puerto 0) y las primeras cinco conexiones (puertos 1, 2, 3, 4 y 5). La placa está compuesta por cuatro partes, nombradas en la *Figura 49* como a), b), c) y d) soldadas entre sí cuyas conexiones son las siguientes:

- Conexión con las terminaciones para la medida de cada una de las 40 celdas electroquímicas de la batería eléctrica.
- Conexión hacia el programa de gestión de la batería mediante software *LabView*.
- Conexión hacia leds indicadores.
- Conexión hacia las terminaciones de las tarjetas de adquisición de datos, la cual redirige los datos al programa de medición de impedancia electroquímica EIS.



El resultado final de la placa electrónica se muestra en la *Figura 50*.



*Figura 50: Resultado final de conexiones eléctricas de la placa electrónica (arriba mostrada la parte superior y abajo parte inferior).*

A continuación en las figuras posteriores se mostrará el montaje final del cableado eléctrico a cada una de las partes de la placa electrónica a), b), c) y d). Todas ellas tienen el común el objetivo de reducir la inductancia provocada por el cable, por lo que se intenta minimizar la distancia entre el objeto a medir y la placa electrónica (reducción de la longitud del cable), y cuando es posible se entrecruza entre sí el cableado.

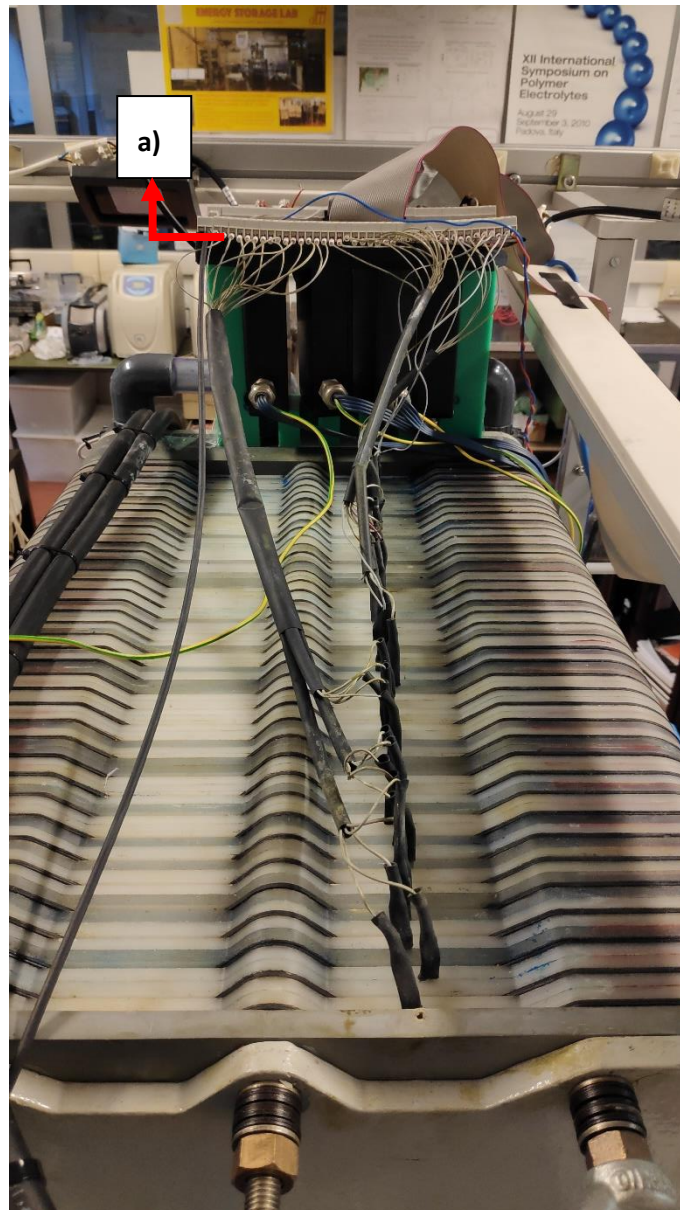


Figura 51: Conexión entre cada terminal de las celdas electroquímicas y la placa electrónica.

En primer lugar, se realizaron las conexiones de cada una de las 40 celdas electroquímicas que conforman la batería hacia la parte a) de la placa electrónica, mostrado en la *Figura 51*. Se puede observar que se siguen las directrices de reducir la inductancia total del cableado (sin que exista una alta tensión en el cable que pueda perjudicar la medida).



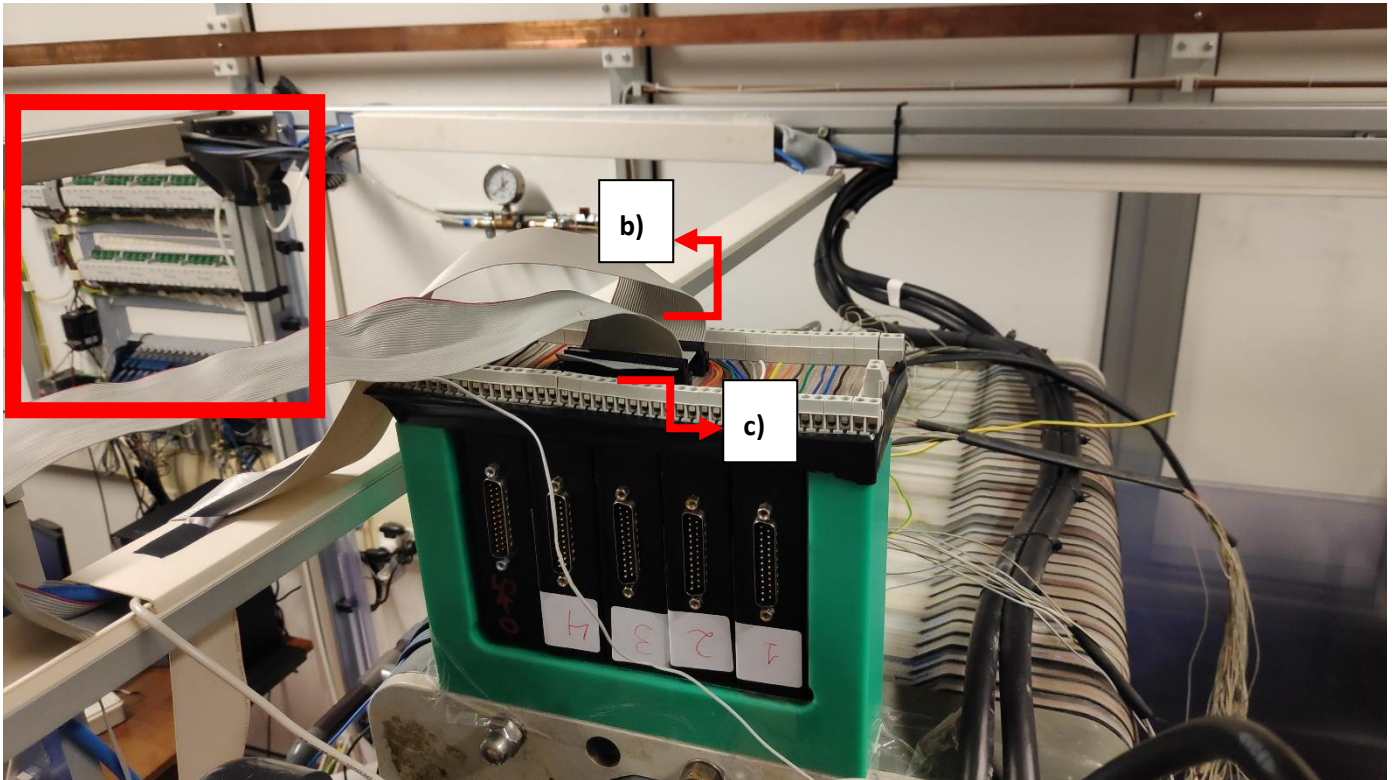


Figura 52: Conexión entre las tarjetas de adquisición de datos (terminal en recuadro rojo) gestionados mediante software LabView y su terminal en la placa electrónica b).

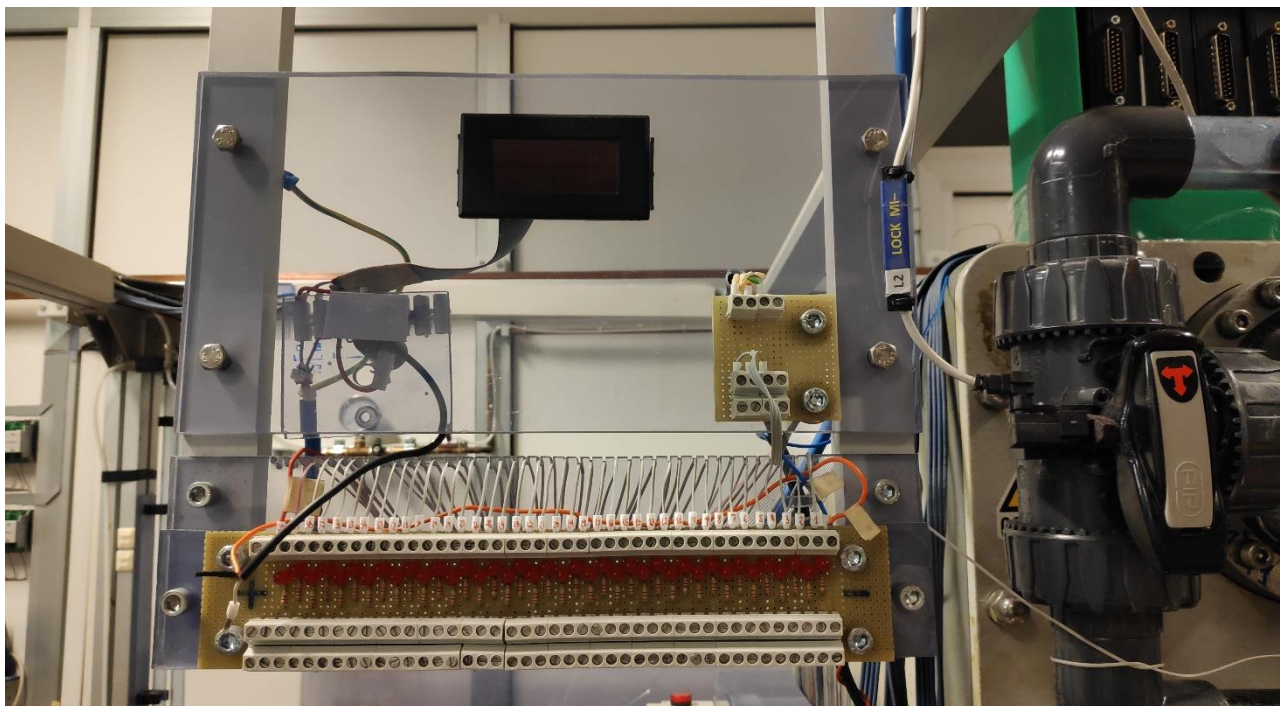
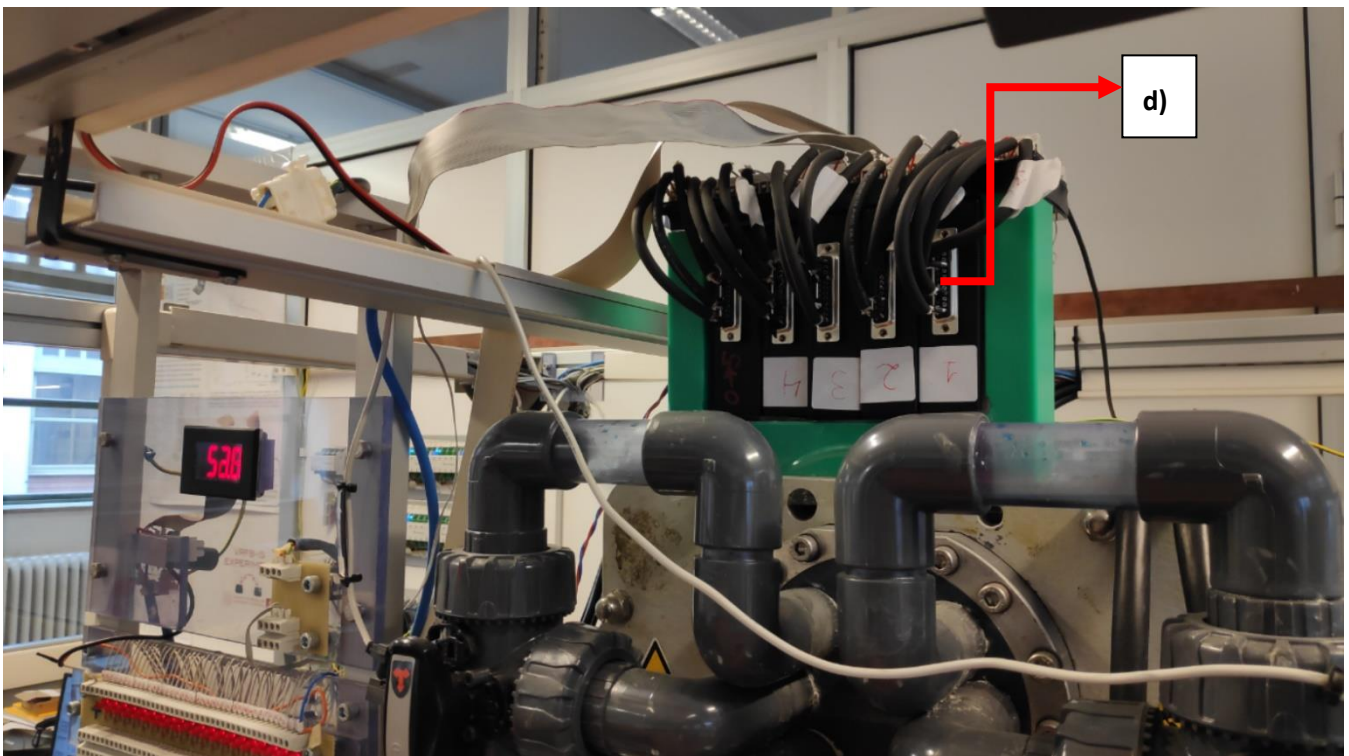


Figura 53: Panel frontal de leds indicadores.

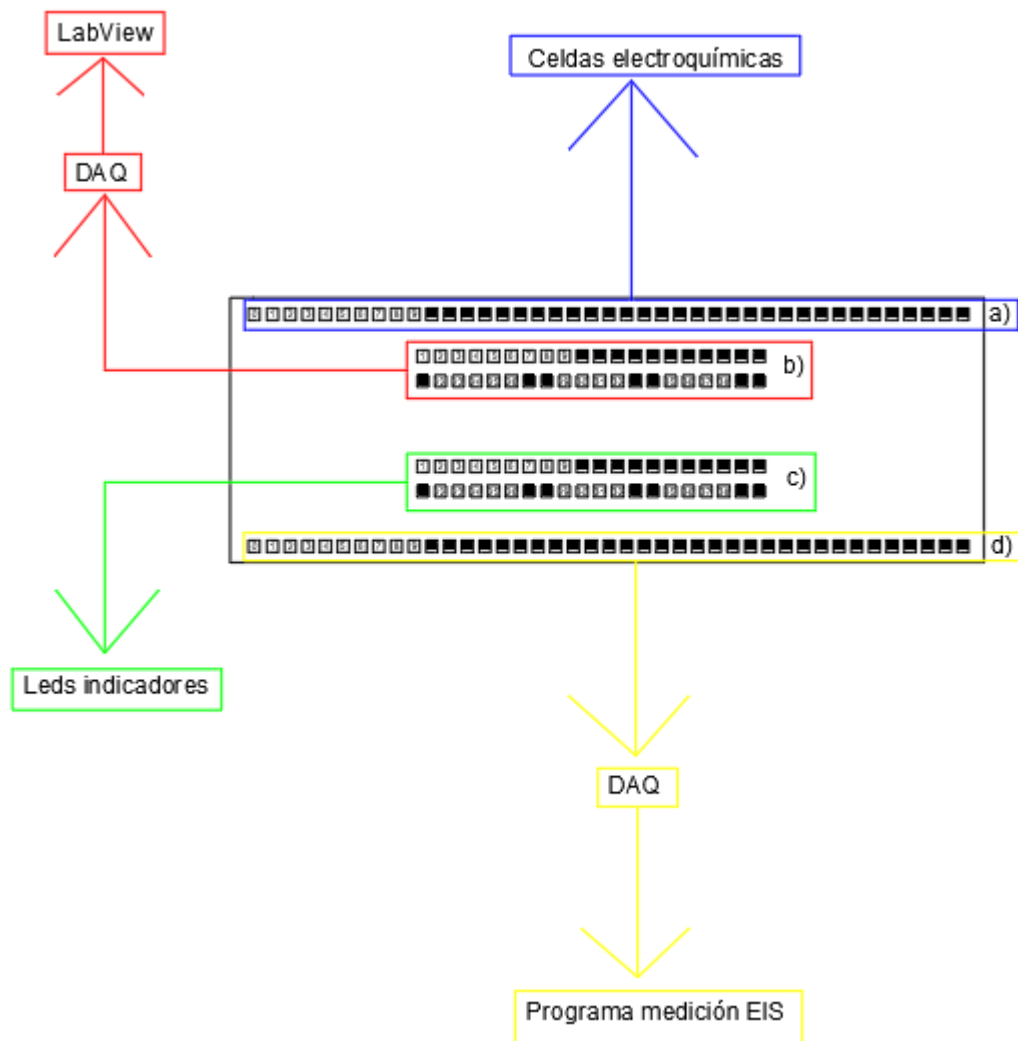
En segundo lugar, se realizan las conexiones entre la placa electrónica y las tarjetas de adquisición de datos gestionadas mediante el software *LabView* (mostrado en la *Figura 52*). También en esta figura se muestra el terminal c) que conectará la placa electrónica con los leds indicadores, colocados en un panel frontal de cristal, mostrado en la *Figura 53*.

En último lugar, se realizan las conexiones asociadas al terminal d), que conecta la placa electrónica con las tarjetas de adquisición de datos del programa de medición EIS. Se tiene un total de cinco módulos de medida, compuestos cada uno con cuatro terminales de conexión, por lo que se puede realizar la medición de un total de 20 celdas electroquímicas. Se decide hacer énfasis en la medición de tanto las primeras como las últimas celdas, pues son las que pueden albergar información más útil para el ensayo EIS. Las celdas seleccionadas serán la 1, 2, 3, 4, 5, 8, 11, 17, 20, 23, 26, 29, 32, 35, 36, 37, 38, 39 y 40, junto a la conexión 0 que corresponde a la puesta a tierra. Esta conexión es mostrada en la *Figura 54*.



*Figura 54: Conexión entre las tarjetas de adquisición de datos del programa de medición EIS y su terminal correspondiente d) de la placa electrónica.*

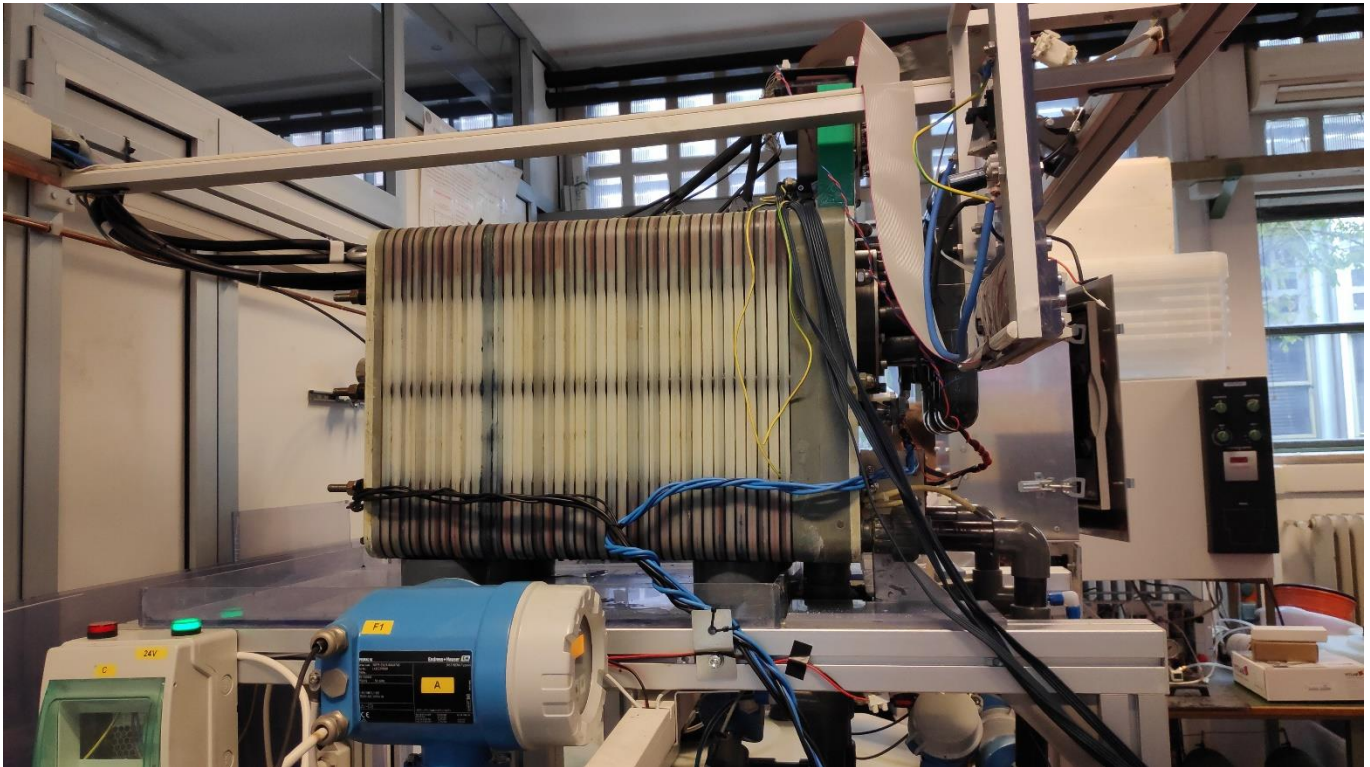
Finalmente, se presenta a continuación en la *Figura 55* el esquema de conexión final de todas las partes implicadas en la placa electrónica.



*Figura 55: Esquema de conexión final de la placa electrónica.*

Una vez finalizada las conexiones en la placa electrónica, simplemente queda conectar a nuestra batería el cableado eléctrico correspondiente a la señal galvanoestática (fuente de corriente) que proporciona el dispositivo de medición EIS. Se colocará siguiendo los mismos principios de mínima inducción, es decir, minimizar la longitud del cableado y entrecruzar el cable entre sí. En la *Figura 56* se muestra esta conexión final.



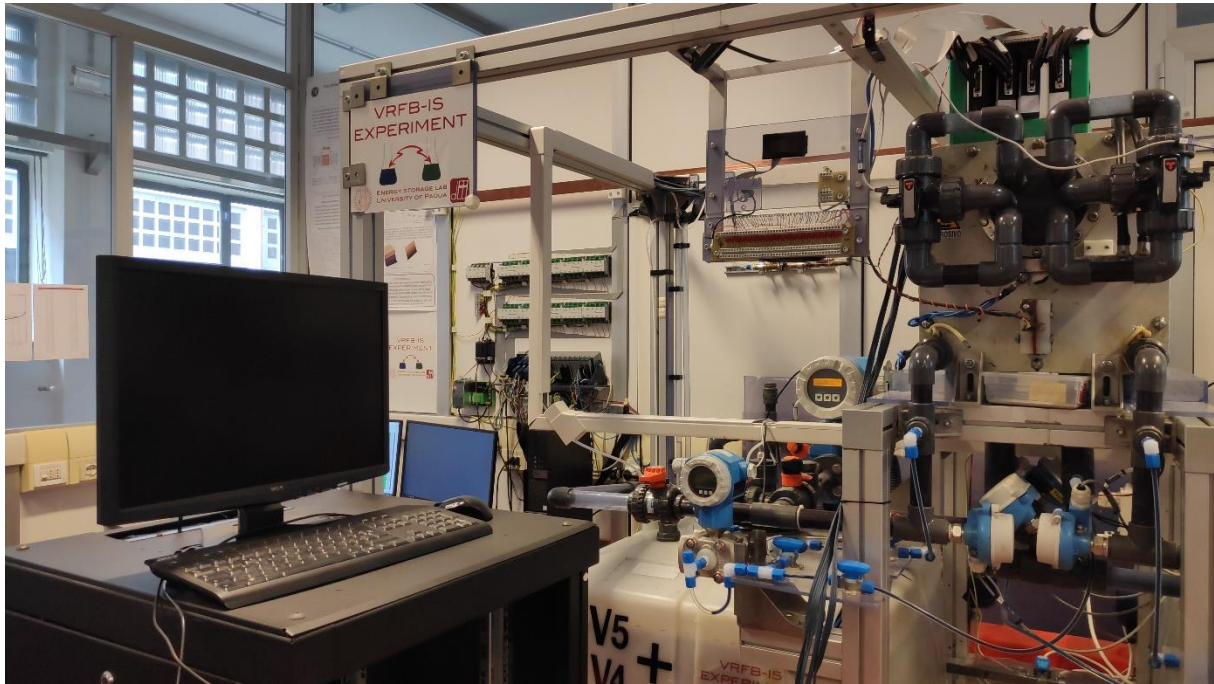


*Figura 56: Conexión del cableado de potencia del ensayo entre la batería electroquímica y el dispositivo de medición EIS.*

Se puede observar que se conecta el borne correspondiente al polo positivo (cable azul) al principio de la batería electroquímica, mientras el polo negativo (cable negro) es conectado al final de la batería.

Una vez conectado todo, se comprueba si no existen errores de conexión testeando el correcto valor tanto en el programa de gestión de la batería como en el programa de medición EIS. También a lo largo de la conexión se ha ido probando si existen errores en la soldadura que provoquen cortocircuito entre los distintos canales.

En la *Figura 57* se muestra una imagen de la batería electroquímica con todas las conexiones necesarias listas para proceder a los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica.

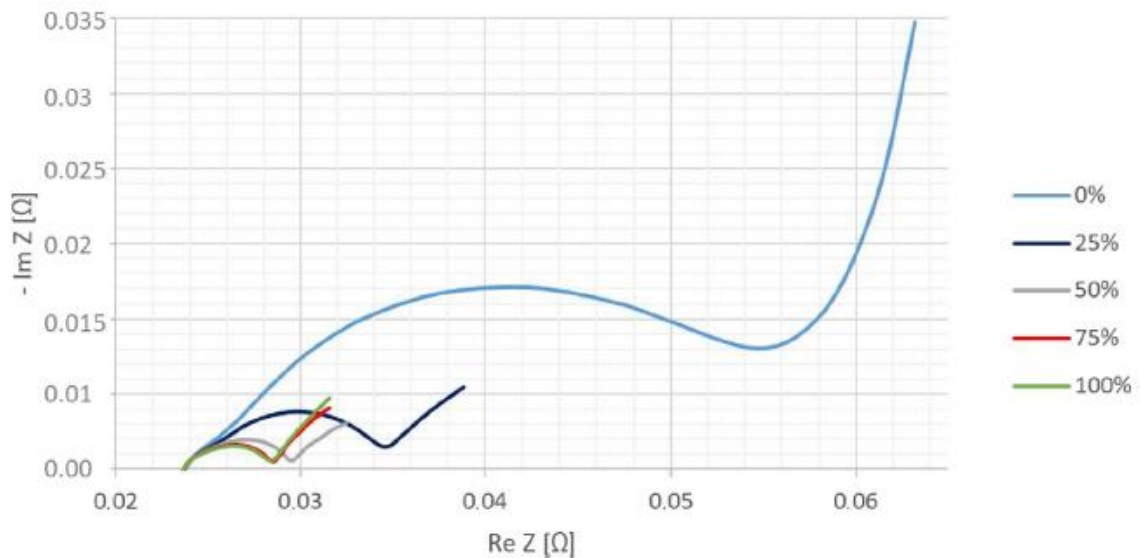


*Figura 57: Conexiones listas para proceder al ensayo de medición EIS.*

#### 4.4. PARÁMETROS DE INFLUENCIA EN EL ENSAYO EIS

Para finalizar, se lleva a cabo una búsqueda bibliográfica en la literatura científica de los posibles factores que afecten al cambio en la impedancia interna de la batería de flujo redox, que permitirán ensayar la batería bajo distintas condiciones de operación para obtener la variación de la impedancia respecto a diferentes condiciones de funcionamiento:

- En primer lugar, el voltaje existente en cada celda electroquímica varía según el estado de carga de la misma (%SOC), dando como resultado un descenso de la impedancia interna de la batería a medida que aumenta el voltaje existente dentro (aumentando el estado de carga). La *Figura 64* muestra este descenso en la impedancia interna debido al aumento del voltaje.



*Figura 58: Influencia del estado de carga en la impedancia interna de la batería de flujo redox [22].*

- Valores elevados de flujo de electrolito dan como resultado una disminución de la resistencia del electrolito, provocando un aumento de la eficiencia global. A medida que se aumenta el flujo, la concentración de la polarización se reduce mejorando los fenómenos de transporte de masa entre el electrodo y el electrolito, provocando también un incremento de la capacidad de descarga [23].
- La temperatura de operación también juega un papel importante en el valor de la impedancia interna de la batería. Se ha encontrado una correlación en la cual a medida que baja la temperatura aumenta la resistencia de todos los términos resistivos. Este aumento puede observarse en la *Figura 59*.

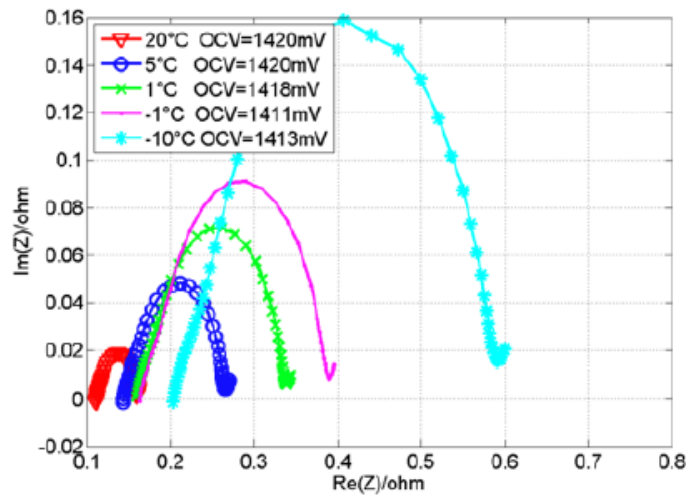


Figura 59: Influencia de la temperatura en la impedancia interna de la batería de flujo redox [24].

- El número de ciclos (tiempo en funcionamiento continuo) de la batería provoca un aumento en la impedancia interna a medida que aumentan los mismos, como se muestra en la Figura 60.

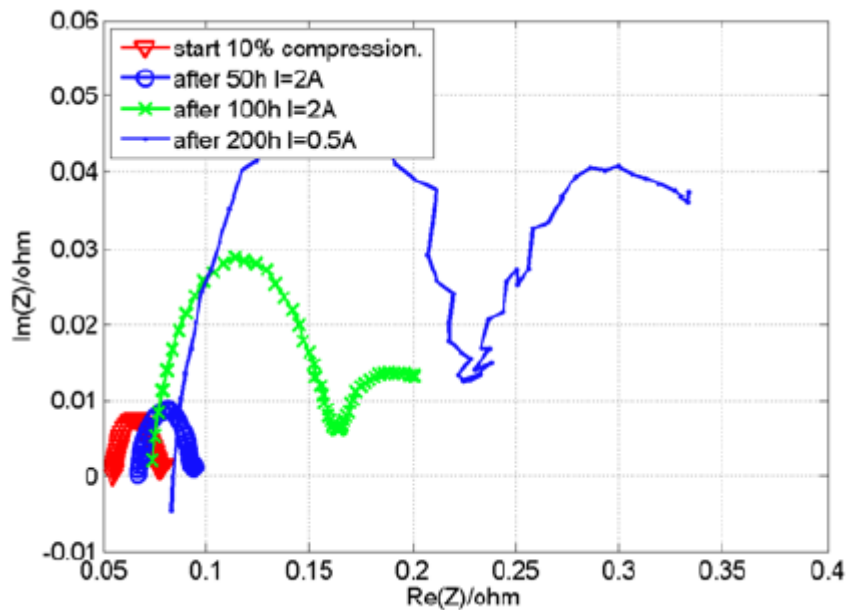


Figura 60: Influencia del número de ciclos en la impedancia interna de la batería de flujo redox [24].

- Por último, existen otros factores que alteran la impedancia interna en la batería de flujo redox, tales como la aplicación de diferentes tratamientos en el electrodo poroso, el uso de otros tipos de membrana de intercambio, otros electrolitos... [25].

## CAPÍTULO 5. MODELADO TEÓRICO DEL CIRCUITO EQUIVALENTE DE UNA BATERÍA DE FLUJO REDOX

En este capítulo se hará un desarrollo de posibles modelos teóricos de carácter eléctrico que tengan como objeto modelar el comportamiento en funcionamiento de una batería de flujo redox de vanadio. Estos modelos teóricos son representaciones esquemáticas en términos de circuitos eléctricos de los procesos y mecanismos electroquímicos que se dan lugar en el interior de la batería, y servirán de base de estudio para analizar los datos obtenidos tras la ejecución de los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Los modelos teóricos se construyen usando elementos eléctricos pasivos como bobinas, condensadores y resistencias, en combinación con otros elementos especiales como la impedancia de difusión *Warburg*. El acoplamiento de estos elementos en serie o paralelo da lugar a la formación de circuitos equivalentes eléctricos, en el cual cada elemento será la representación teórica de un proceso físico.

En primer lugar, en base a literatura científica relacionada con la materia, se diseña el primer circuito eléctrico equivalente, que consiste en una simple asociación R-C en paralelo [26], como se puede observar en la *Figura 61*, en la cual:

- $R_a$  representa las reacciones electroquímicas de polarización, por lo que es la resistencia de polarización de los portadores de carga.
- $C_a$  representa la doble capa eléctrica presente en la interfaz entre el electrodo y el electrolito cercano. En esta capa se forman iones unidos a la superficie del electrodo, donde los electrodos de carga están separados de los iones cargados, formando una especie de capacitancia



*Figura 61: Primer circuito eléctrico equivalente.*



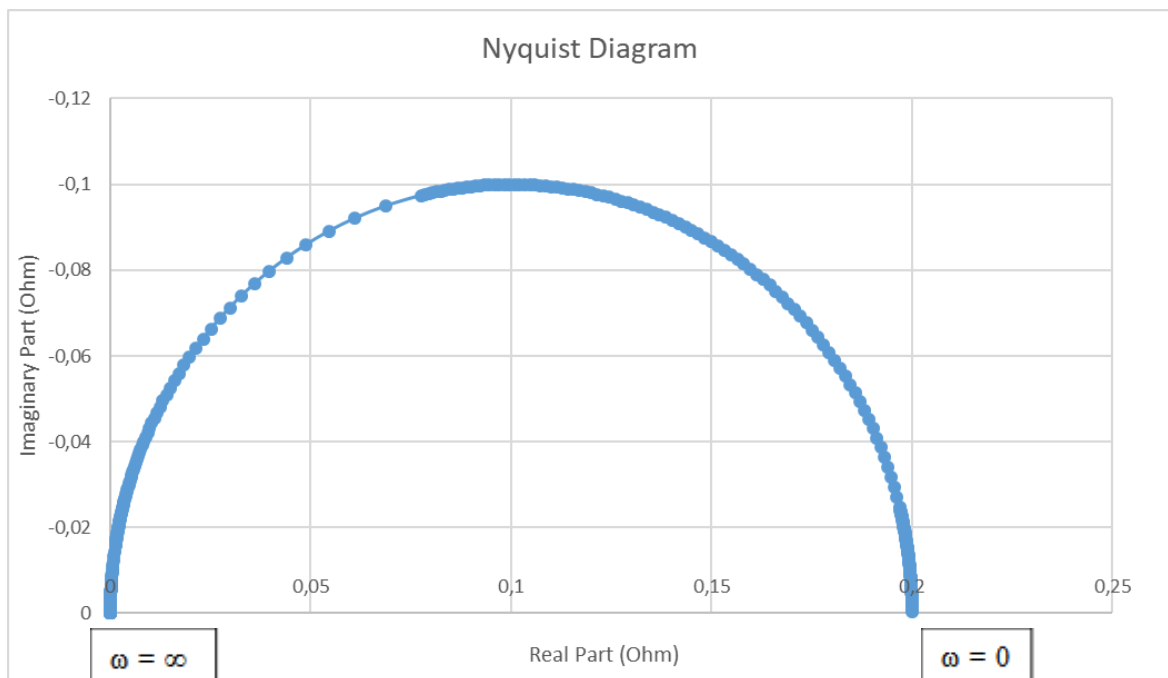
Mediante una hoja de *Excel*, se modela el comportamiento del circuito a partir de valores simbólicos (0,2 Ohm para  $R_a$  y 0,001 F para  $C_a$ ). La impedancia del circuito equivalente varía con la frecuencia aplicada, puesto que a pesar de que la resistencia es constante para todo el espectro de frecuencia, el condensador varía su valor de acuerdo a la siguiente expresión:

$$Z_{Ca} = \frac{-j}{\omega C_a} \quad (16)$$

Donde  $j$  corresponde a la parte imaginaria y  $\omega$  es la frecuencia angular, que varía según la expresión:

$$\omega = 2 \pi f \quad (17)$$

A continuación, se muestra en la *Figura 62* el diagrama de Nyquist así como su diagrama de Bode asociado de la impedancia equivalente del circuito en un rango de frecuencias que varía entre 0,01 Hz y 100 kHz. Como se observa, a medida que incrementamos la frecuencia el comportamiento del sistema va siendo dominado cada vez más por el elemento capacitivo. Es sencillo comprobar que a frecuencias bajas el módulo de la resistencia coincide con el valor del elemento resistivo (0,2 Ohm), por lo que la impedancia equivalente está fuertemente condicionada por la parte real del circuito. Por otra parte, a altas frecuencias el módulo de la impedancia equivalente tiende a cero, mientras que su fase tiende a  $-90^\circ$ .



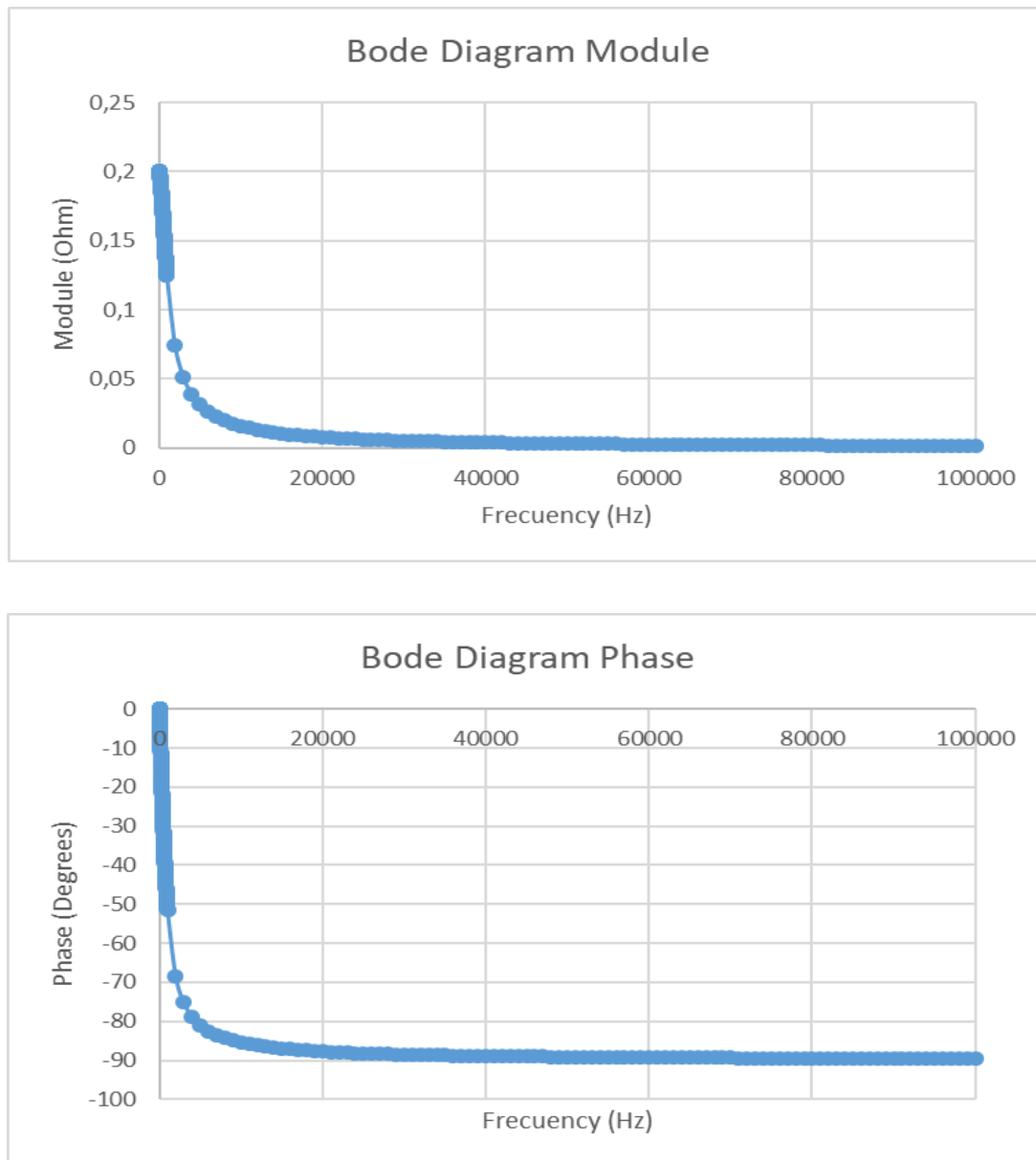
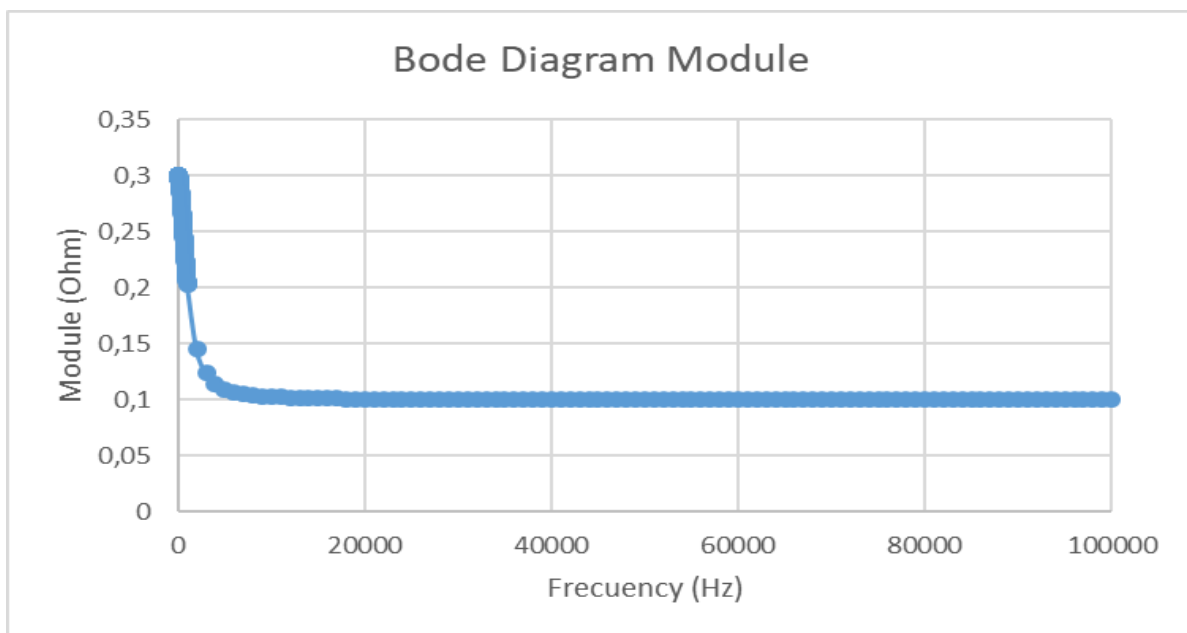
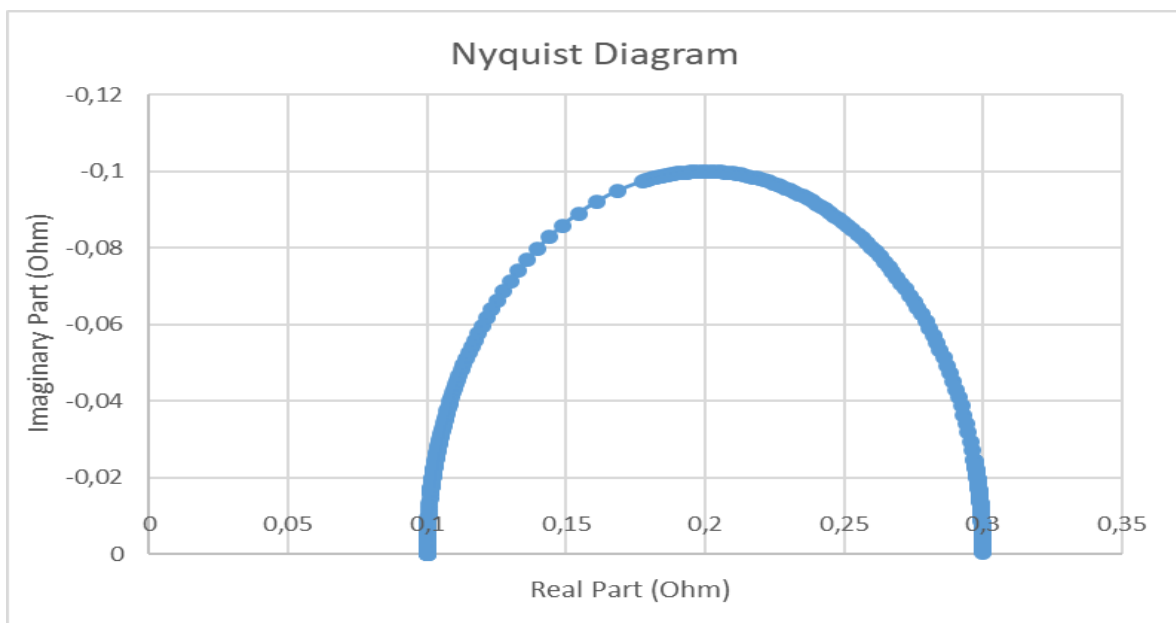
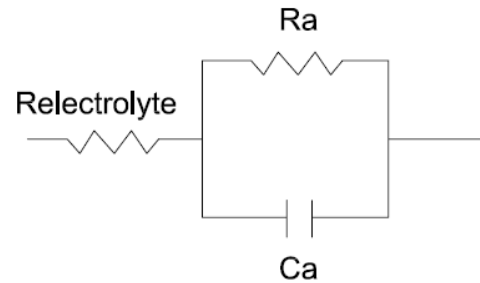


Figura 62: Diagramas de Nyquist y de Bode asociados al primer circuito eléctrico equivalente.

No obstante, este primer circuito modelo proporciona una representación sencilla e inexacta de los procesos que intervienen en el funcionamiento de la batería. En el segundo modelo teórico, se tiene en cuenta la resistencia interna del electrolito, representada por el término  $R_{electrolyte}$  que será asociado en serie con el circuito teórico anterior.

Este segundo circuito teórico, junto a los diagramas de resultados de la impedancia equivalente en el rango de frecuencias 0,01 Hz y 100 kHz, se muestra en la *Figura 63*. En él, el valor simbólico de  $R_{electrolyte}$  es 0,1 Ohm, mientras que el resto de valores se mantienen constantes.

Parameters		
Ra	0,2 Ohm	
Ca	0,001 F	
Relectrolyte	0,1 Ohm	



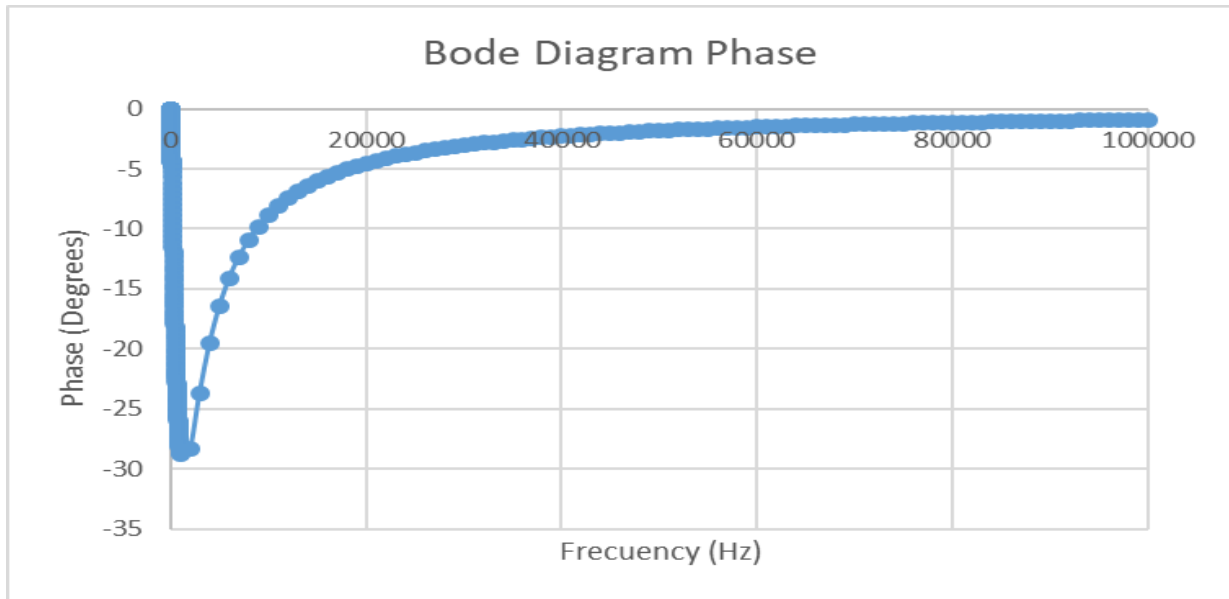


Figura 63: Diagramas de Nyquist y de Bode asociados al segundo circuito eléctrico equivalente.

El comportamiento de este circuito es equivalente al del anterior, sin embargo se muestra la parte real de la impedancia equivalente desplazada en una magnitud igual al valor de la resistencia del electrolito. Esto se puede ver de una manera sencilla en el diagrama de Nyquist, donde a altas frecuencias el valor de la impedancia equivalente es igual al valor de  $R_{electrolyte}$ .

De acuerdo a la teoría científica, en una batería de flujo redox no se debe encontrar ningún comportamiento inductivo durante el funcionamiento del sistema. No obstante, en la medición de los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica el cableado eléctrico puede agregar un valor inductivo a la medición, tal y como se puede comprobar en el capítulo cuatro. Este valor inductivo es representado en el circuito eléctrico mediante una bobina acoplada en serie al anterior circuito. El valor de esta inductancia, al igual que en el caso del condensador, varía según la frecuencia según la expresión:

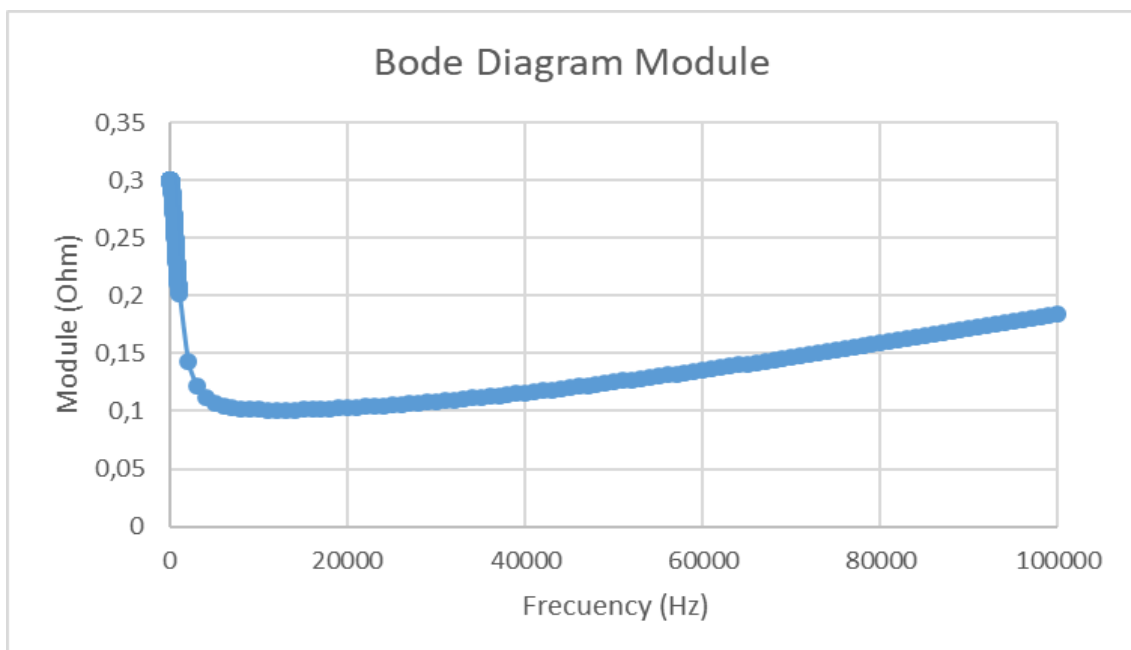
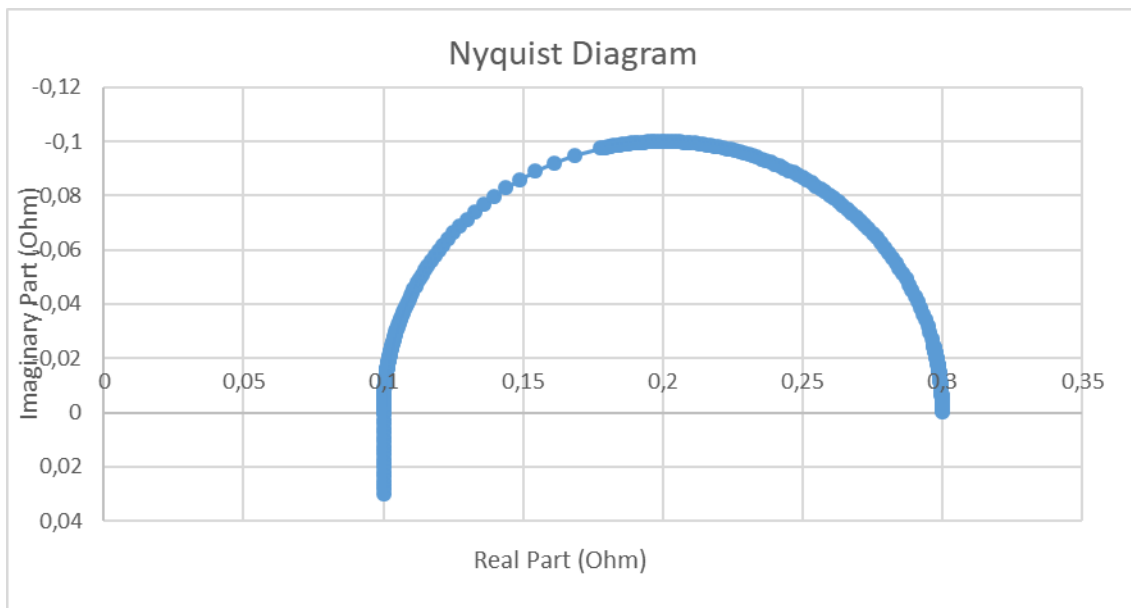
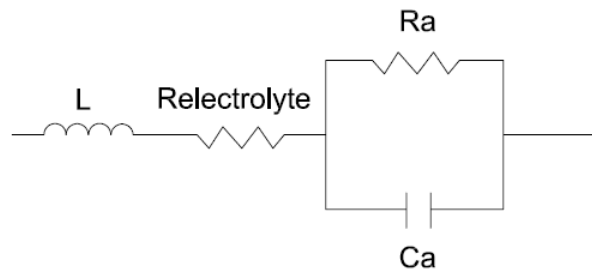
$$Z_L = j \omega L \quad (18)$$

Donde la inductancia  $L$  es medida en Faradios, y la frecuencia angular  $\omega$  varía según la Ecuación 17.

El valor simbólico de esta inductancia  $L$  será  $25 \mu\text{H}$ , mientras que el resto de valores de los distintos elementos del circuito se mantienen constantes. Los resultados de la impedancia equivalente de este tercer circuito modelo teórico se muestran a continuación en la Figura 64.

Caracterización experimental de una batería de flujo redox de vanadio a escala industrial mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

Parameters	
Ra	0,2 Ohm
Ca	0,001 F
Relectrolyte	0,1 Ohm
L	0,00000025 H



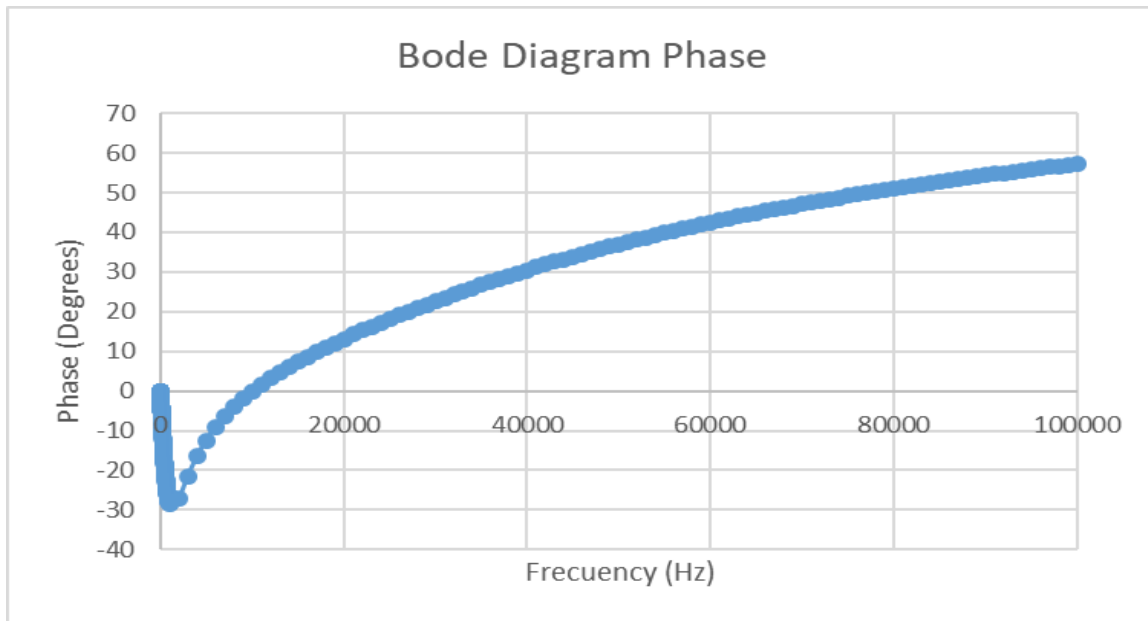


Figura 64: Diagramas de Nyquist y de Bode asociados al tercer circuito eléctrico equivalente.

En este último circuito, puede comprobarse que existe a altas frecuencias un comportamiento dominado por esta inductancia, que da lugar tanto a un incremento de fase (esta vez positiva) como de módulo una vez sobrepasado el carácter capacitivo. Este comportamiento provocado por el cableado de medición se debe evitar, en el cual para la realización de los ensayos se opta por reducir al máximo posible la longitud de todo el cableado (eléctrico y de instrumentación) con el fin de minimizar la inductancia presente en el mismo.

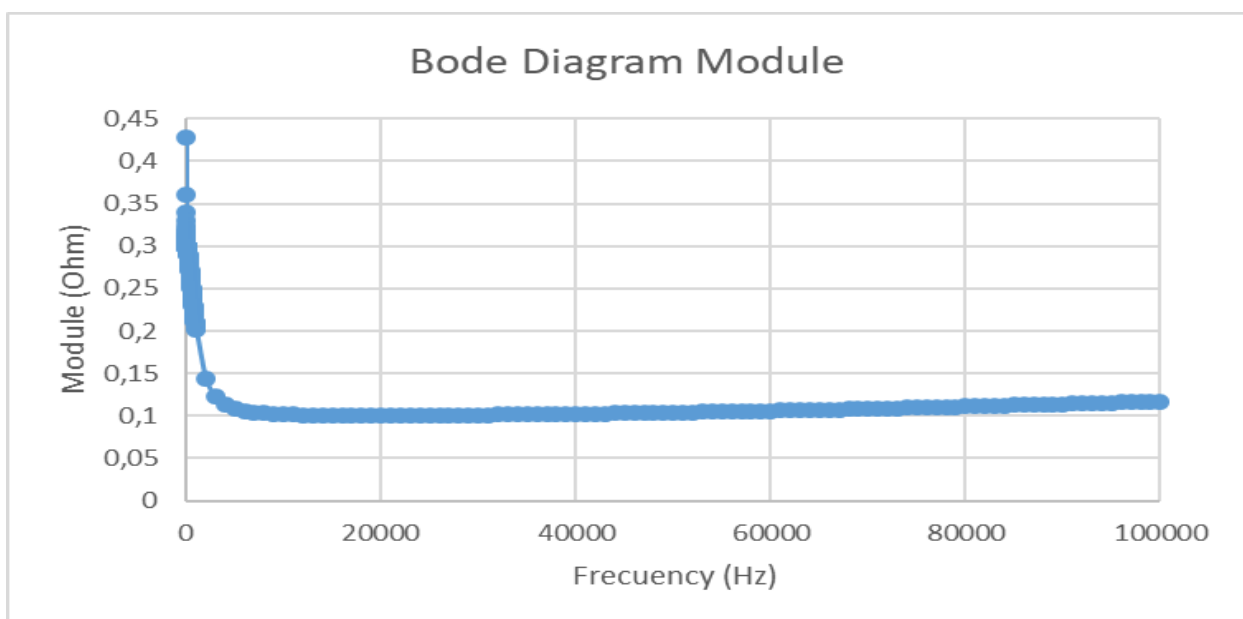
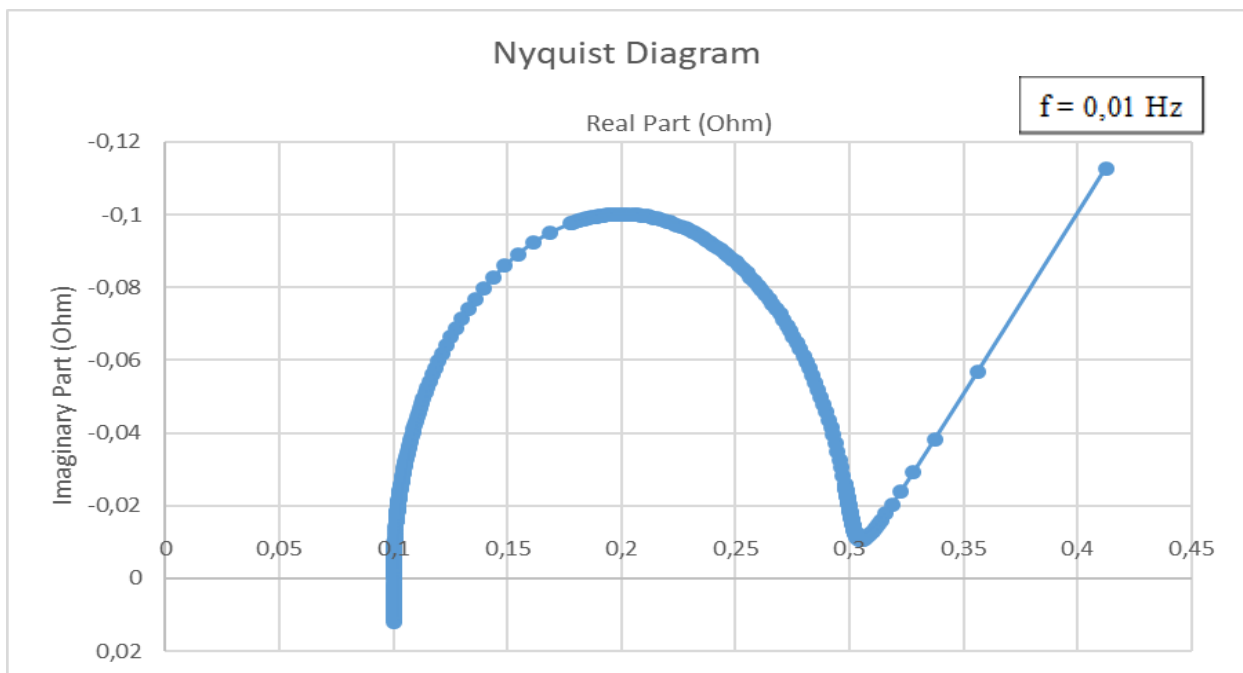
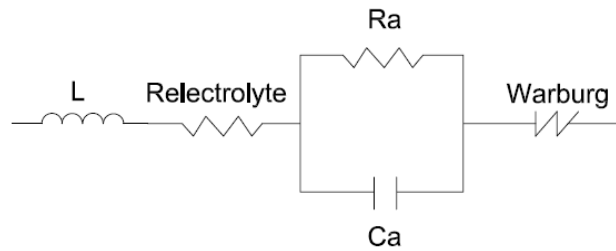
Durante el funcionamiento real de una batería de flujo redox, en el dominio de alta frecuencia el elemento dominante es la resistencia interna del electrolito. A medida que disminuimos la frecuencia, la impedancia total aumenta debido a la contribución de la resistencia a la polarización y la capacitancia de la doble capa electroquímica. A bajas frecuencias, la doble capa electroquímica está completamente cargada, de modo que la limitación de la transferencia de masa aumenta debido al aumento de la impedancia interna de la batería, que está representada por la pendiente de la impedancia de *Warburg* [27].

El cuarto modelo del circuito eléctrico equivalente nace incluyendo este mecanismo de difusión del sistema, modelado como un elemento de fase constante (pendiente a  $-45^\circ$ ), conocido como la impedancia de *Warburg*, cuyo valor se corresponde a la siguiente expresión [29]:

$$Z_W = -\frac{j}{\omega^{0.5} C_W} \quad (19)$$

Caracterización experimental de una batería de flujo redox de vanadio a escala industrial mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

Parameters	
Ra	0,2 Ohm
Ca	0,001 F
Relectrolyte	0,1 Ohm
L	0,0000001 H
Cw	100 F



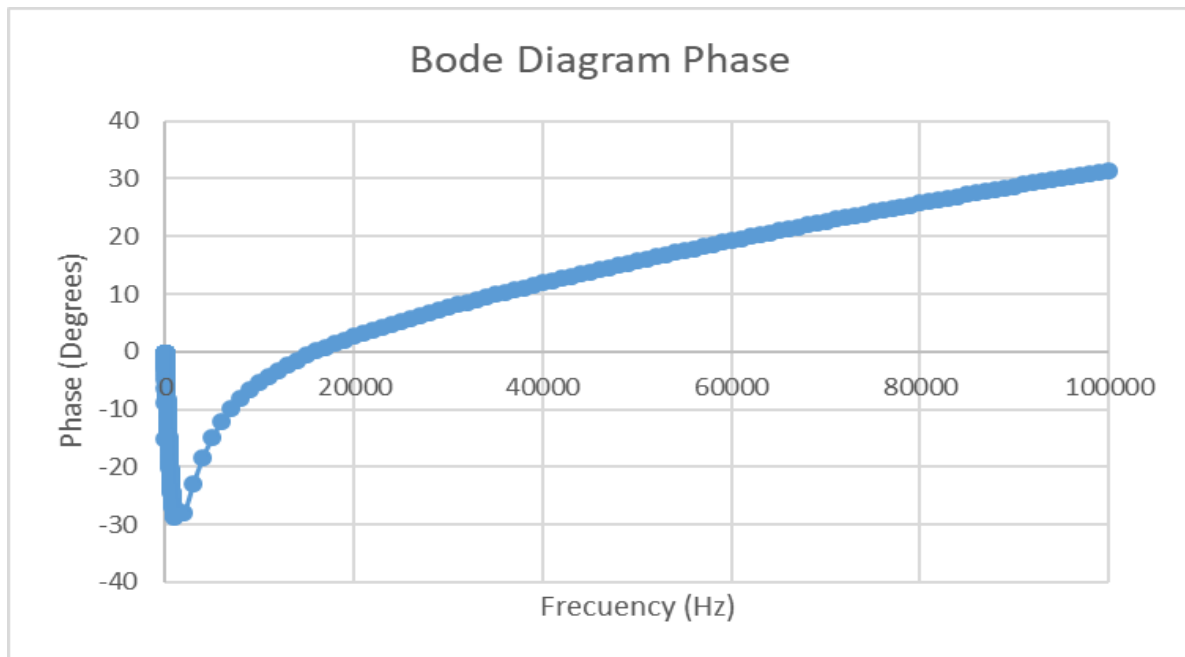


Figura 65: Diagramas de Nyquist y de Bode asociados al cuarto circuito eléctrico equivalente.

El valor simbólico de esta capacitancia  $C_w$  será 100 F, mientras que el resto de valores de los distintos elementos del circuito se mantienen constantes. Los resultados de la impedancia equivalente de este cuarto circuito modelo teórico se muestra anteriormente en la *Figura 65*.

Este nuevo elemento acoplado al circuito en serie tiene como resultado un cambio en la impedancia equivalente visible a partir de frecuencias bajas (menores a 1 Hz). Esto se muestra como una pendiente a  $-45^\circ$  en el diagrama de Nyquist. Para el resto de rango de frecuencias, el comportamiento del sistema es idéntico al resto de circuitos modelo teóricos.

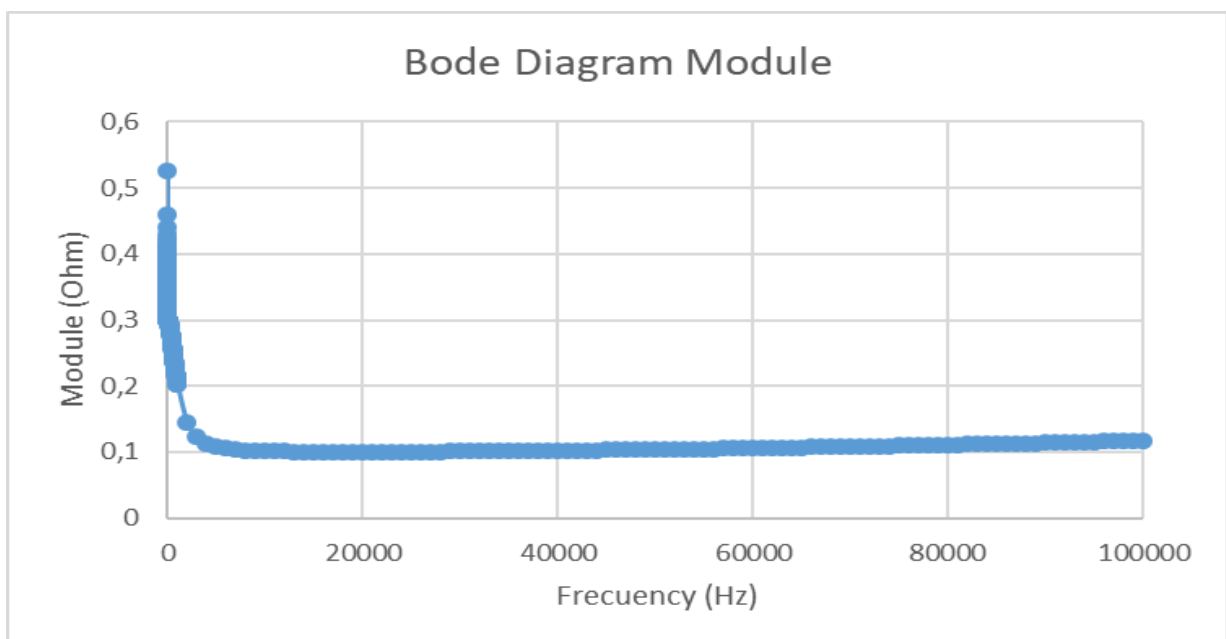
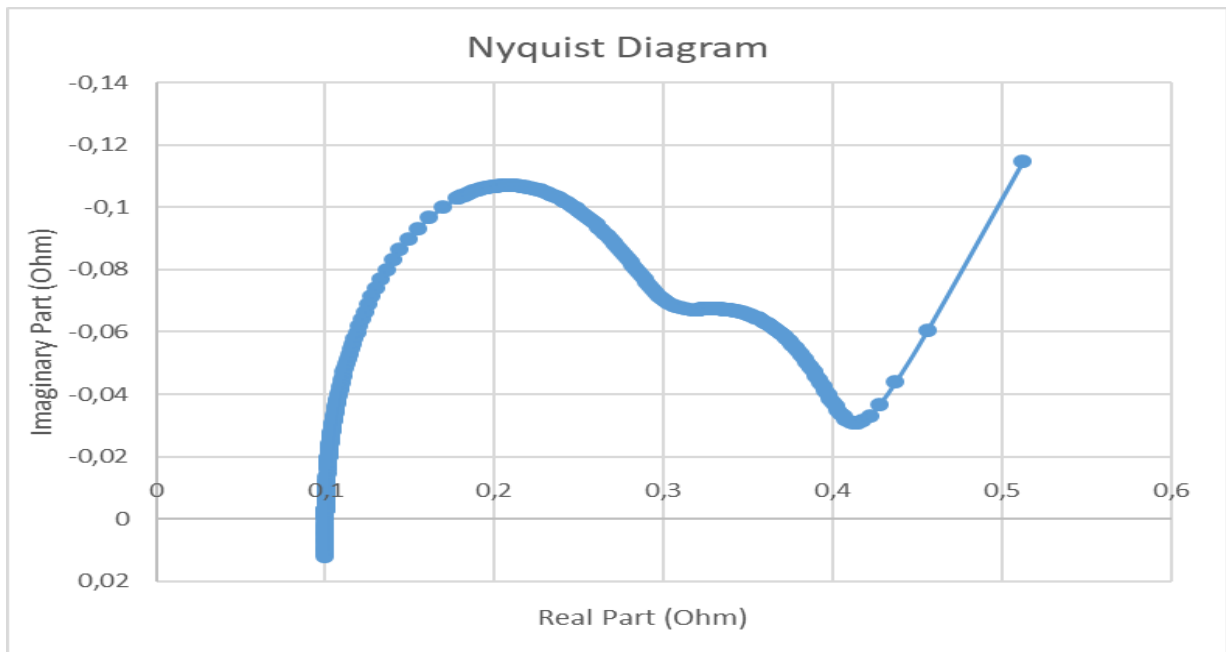
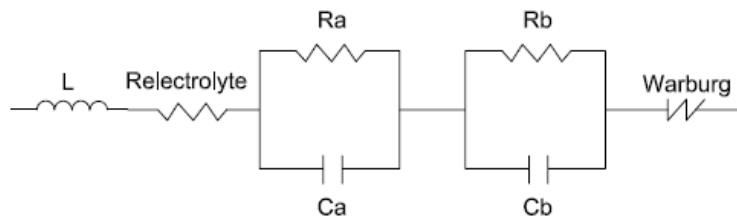
Todos los anteriores circuitos modelo tienen en común la presencia de tan sólo una constante de tiempo (un único condensador). No obstante, pueden aparecer sistemas con dos constantes de tiempo, traducidas en dos asociaciones R-C. Esto puede ser debido, por ejemplo, a la presencia de una distinta capacidad y resistencia entre el electrolito positivo y el negativo. El último modelado teórico se construye a partir de esta premisa, en el cual se muestran todos los elementos eléctricos de los anteriores circuitos modelo más la presencia de otra asociación R-C, quedando el circuito marcado por dos constantes temporales.

Para modelar el comportamiento del sistema se escoge como valor simbólico de esta nueva capacitancia  $C_b$  igual a 3 F, y su respectiva resistencia  $R_b$  de 0,1 Ohm, mientras que el resto de valores de los distintos elementos del circuito se mantienen constantes. Los resultados de la impedancia equivalente de este cuarto circuito modelo teórico se muestran en la *Figura 66*.



Caracterización experimental de una batería de flujo redox de vanadio a escala industrial mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

Parameters	
Ra	0,2 Ohm
Ca	0,001 F
Relectrolyte	0,1 Ohm
L	0,0000001 H
Cw	100 F
Rb	0,1 Ohm
Cb	3 F



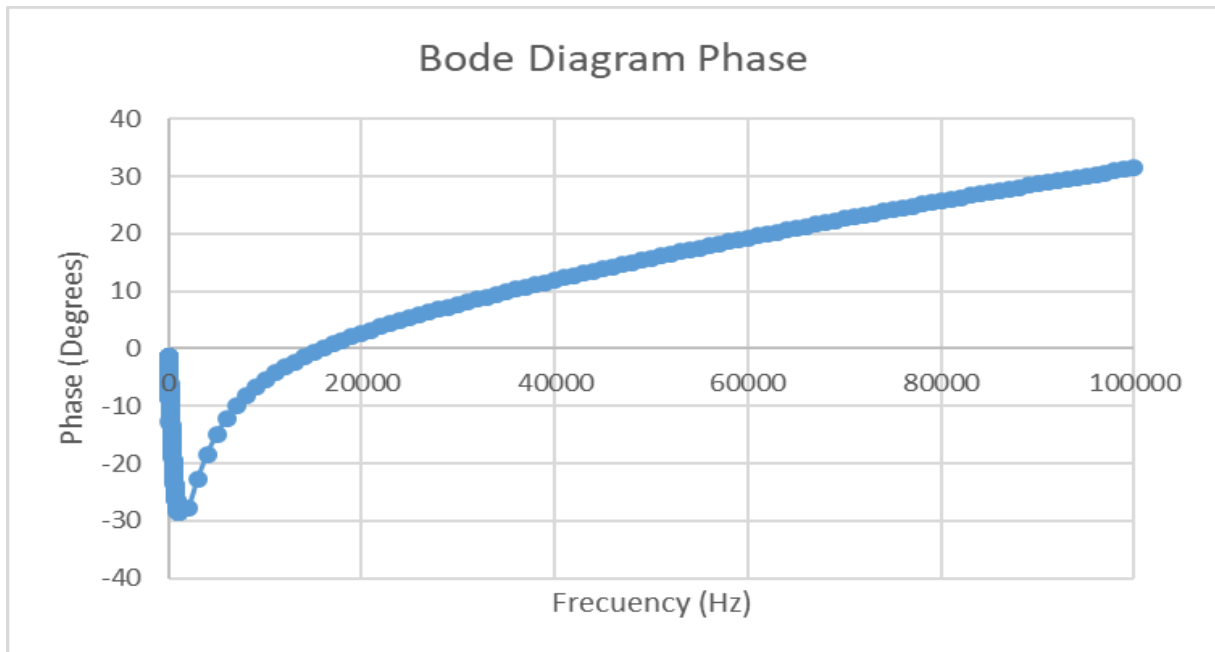


Figura 66: Diagramas de Nyquist y de Bode asociados al quinto circuito eléctrico equivalente.

Este nuevo modelo teórico con dos constantes de tiempo da lugar a un diagrama Nyquist compuesto por dos semicírculos, donde la suma de ellos en el eje real corresponde a la suma de todos los elementos resistivos del circuito. Este último modelo corresponde al equivalente hallado en la realización de los ensayos preliminares de espectroscopía de impedancia electroquímica en la batería de flujo redox de vanadio, como se mostrará en el siguiente capítulo.

## **CAPÍTULO 6: ENSAYO DE MEDICIÓN EIS**

Una vez analizados todos los parámetros previos, se procede a ejecutar los distintos ensayos de medición mediante espectroscopía de impedancia electroquímica en la batería de flujo redox disponible en el laboratorio, cuyas características técnicas se especifican en el capítulo dos de este trabajo.

El procedimiento del ensayo es el siguiente: en primer lugar, mediante el programa de gestión y control de la batería en el entorno *LabView*, se mide el estado de carga, la corriente de descarga, la temperatura de operación y el flujo de electrolito en el momento de la ejecución del ensayo. Algunos ensayos se realizarán sin corriente de descarga, como se observará en las próximas páginas. En segundo lugar, se ejecuta el programa de medición EIS *MMulty SP* y se escogen los parámetros de ensayo, es decir, se selecciona el tipo de filtro a usar (alta velocidad, alta estabilidad o bajo ruido), el valor de la corriente DC Bias, el valor de la corriente AC y el rango de frecuencias donde se medirá la impedancia interna de la batería. Por último, el archivo de medición generado es analizado en *Excel* con el objetivo de hallar y representar los diagramas representativos (diagrama de Nyquist y diagramas de Bode) para obtener una visión global del valor de la impedancia interna, y poder compararla con futuros modelados teóricos.

La duración de cada ensayo oscila dependiendo del número de punto a analizar, variando entre 40 minutos y 1 hora y media.

Al disponer de 20 canales de medición por 40 celdas electroquímicas que posee la batería, se decide medir las celdas electroquímicas 1, 2, 3, 4, 5, 8, 11, 17, 20, 23, 26, 29, 32, 35, 36, 37, 38, 39 y 40, junto a la conexión 0 que corresponde a la puesta a tierra. Como la medición es de tipo diferencial, esto indica que se medirán algunas celdas de manera individual, y otras agrupadas con un paso de tres. Más adelante, se dispone a medir únicamente las primeras 20 celdas electroquímicas, para tener una visión más homogénea del resultado.

El primer tipo de ensayo a ejecutar es analizando un rango de frecuencias entre 1 Hz y 10 kHz, para el cual realizamos los ensayos bajo distintas condiciones, con resultados similares en este rango de frecuencias. En las siguientes figuras se mostrará tanto el diagrama de Nyquist (compuesto por la parte real e imaginaria de la impedancia interna) como el diagrama de Bode tanto de módulo como de fase, para una celda electroquímica individual y para un grupo de tres celdas electroquímicas. Todos los ensayos son realizados bajo una temperatura promedio de 20 °C.

Caracterización experimental de una batería de flujo redox de vanadio a escala industrial mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

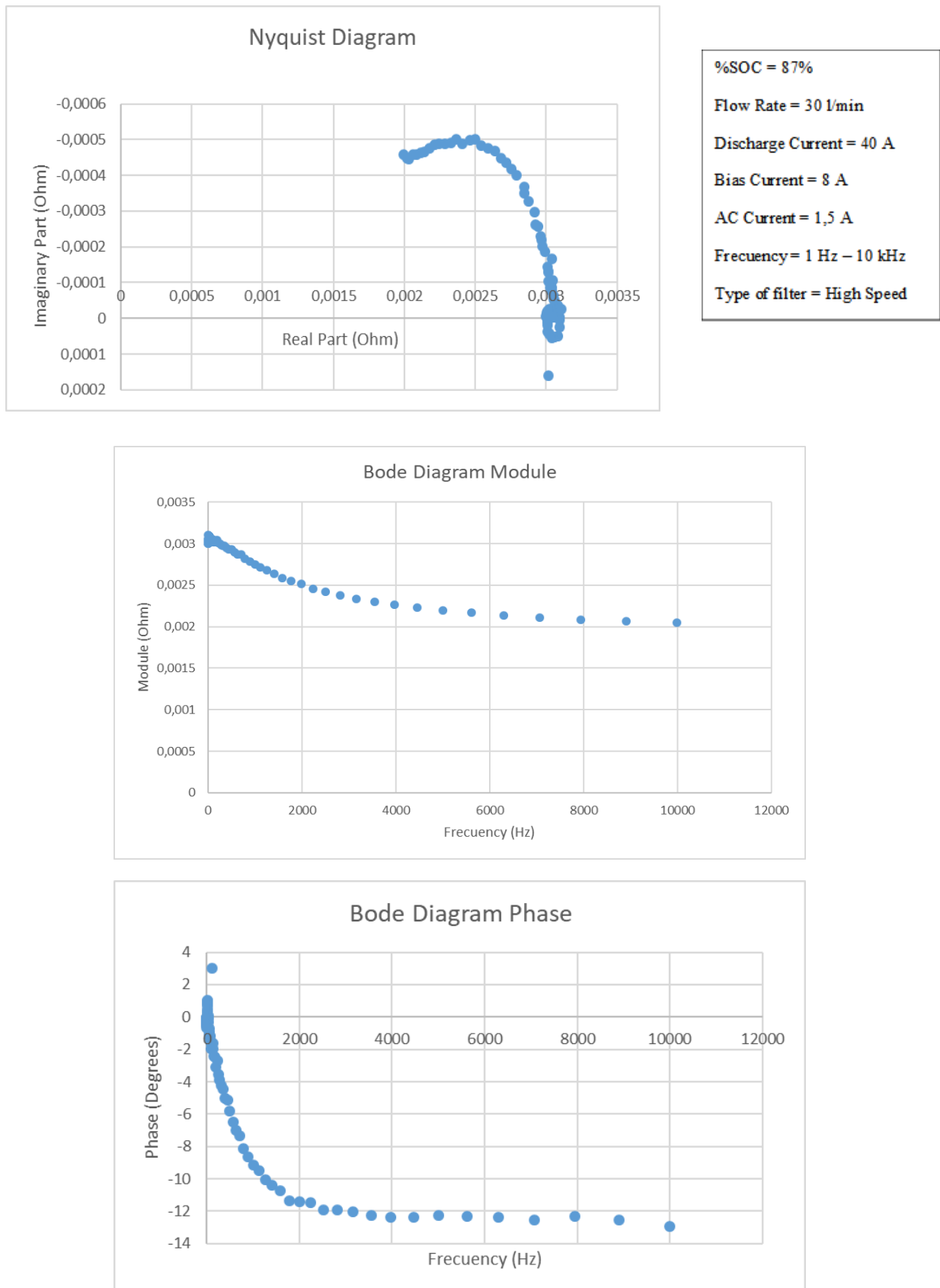


Figura 67: Resultados ensayo medición EIS para una celda electroquímica individual.

Caracterización experimental de una batería de flujo redox de vanadio a escala industrial mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

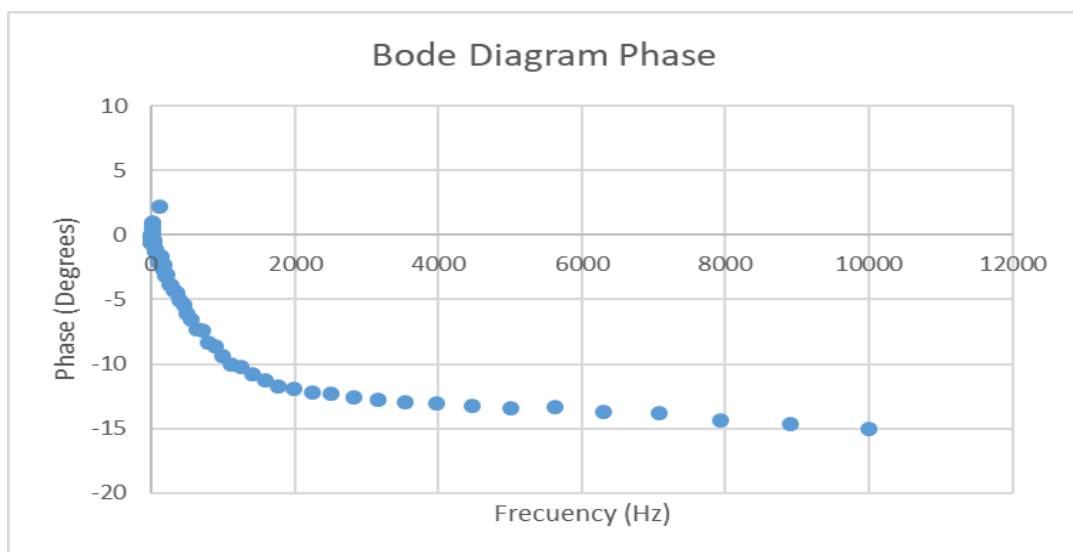
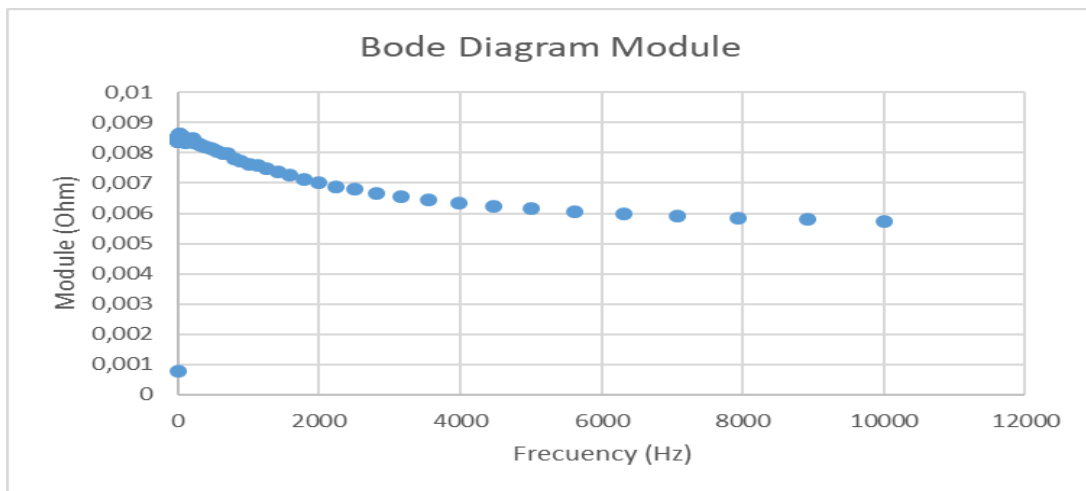
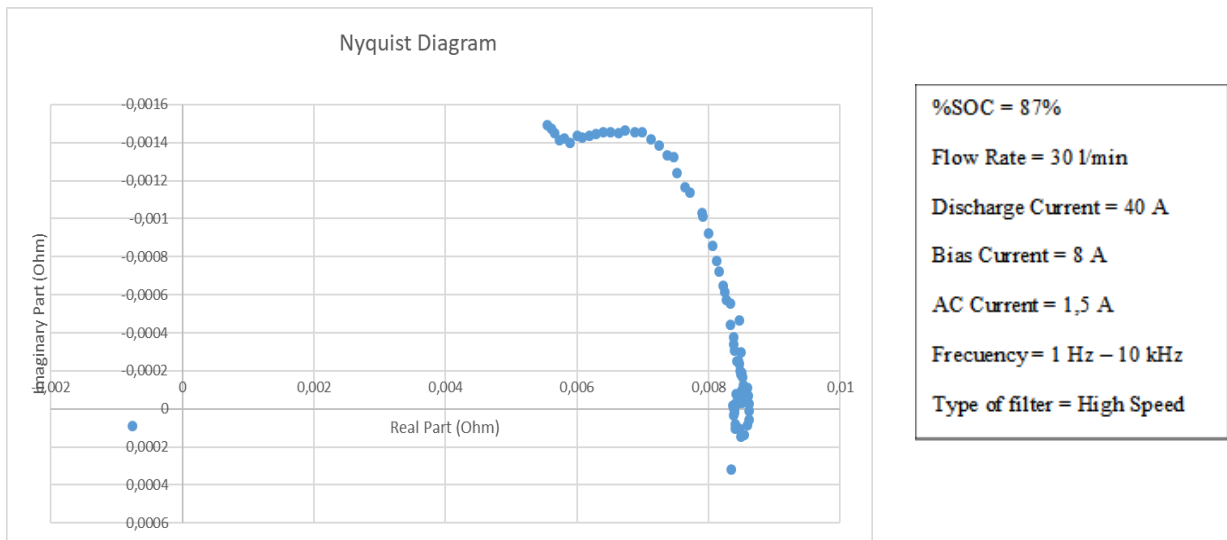
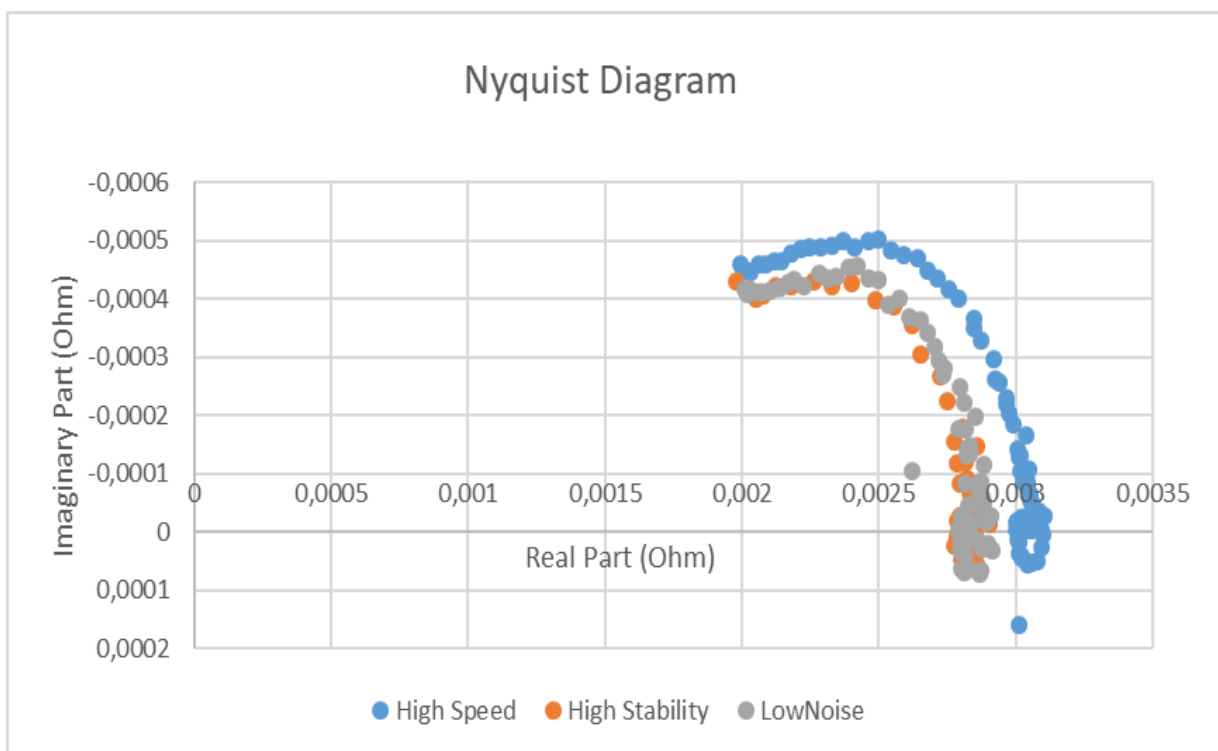


Figura 68: Resultados ensayo medición EIS para tres consecutivas celdas electroquímicas.

Como se puede observar en las anteriores *Figura 67* y *Figura 68*, el semicírculo presente en el diagrama de Nyquist no está cerrado, por lo que es necesario incrementar el rango de frecuencias en la realización del ensayo. Como muestran las gráficas, una celda electroquímica individual tiene una resistencia máxima total de 0,003 Ohm a bajas frecuencias (cercanas a 0 Hz donde el comportamiento viene dominado por la parte real de la impedancia interna) siendo aproximadamente el triple, 0,009 Ohm, para los resultados en las mediciones de tres celdas electroquímicas consecutivas. También se puede comprobar en el diagrama de Bode que el ángulo es igual en ambos casos.

El siguiente paso es cambiar el tipo de filtro del programa de medición EIS. Las siguiente *Figura 69* muestra los resultados del ensayo en una celda individual para cada tipo de filtro, junto a sus parámetros medidos durante su ejecución.



<b>%SOC = 87%</b>
Flow Rate = 30 l/min
Discharge Current = 40 A
Bias Current = 8 A
AC Current = 1,5 A
Frecuency = 1 Hz – 10 kHz
Type of filter = High Speed

<b>%SOC = 43%</b>
Flow Rate = 30 l/min
Discharge Current = 0 A
Bias Current = 8 A
AC Current = 1 A
Frecuency = 1 Hz – 10 kHz
Type of filter = High Stability

<b>%SOC = 38%</b>
Flow Rate = 30 l/min
Discharge Current = 0 A
Bias Current = 8 A
AC Current = 0,8 A
Frecuency = 1 Hz – 10 kHz
Type of filter = Low Noise

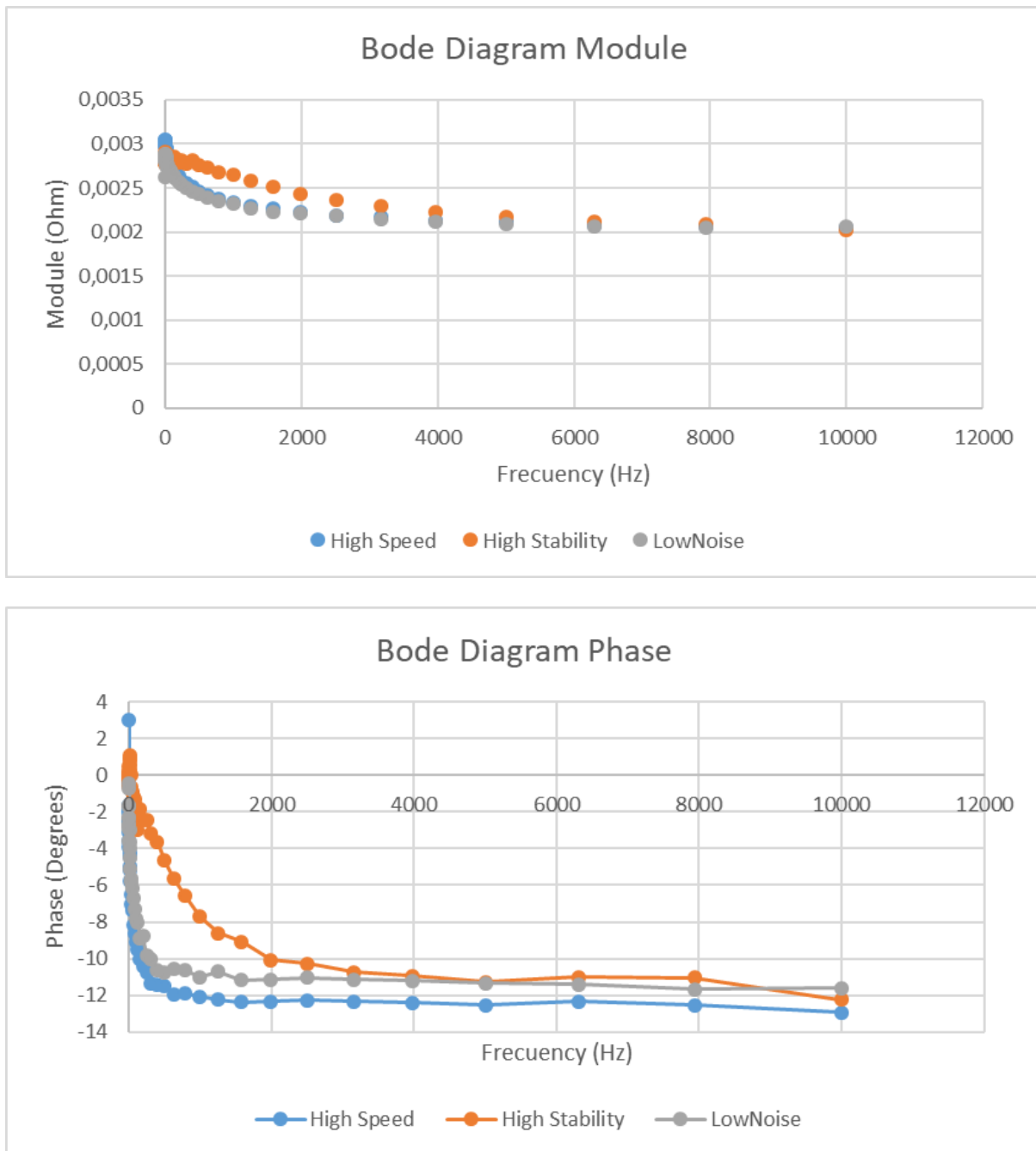


Figura 69: Resultados de impedancia interna en una celda electroquímica individual en los distintos tipos de filtro.

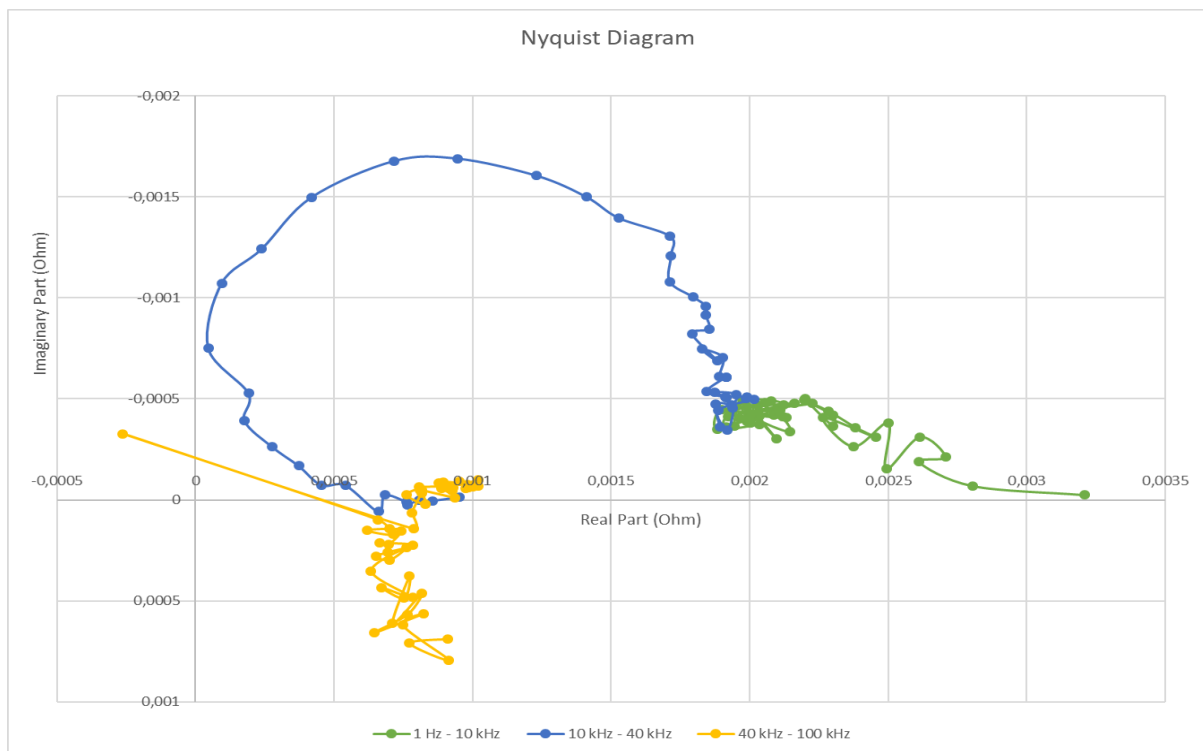
Como se puede observar en la *Figura 69*, los resultados en el ensayo de medición EIS siguen la misma tendencia en los distintos filtros disponibles en el programa. Cabe resaltar que, como se analizó previamente en anteriores capítulos, la diferencia de voltaje existente en cada celda según el estado de carga provoca variaciones en la impedancia interna en la misma. La diferencia existente entre el



modo de alta velocidad (*High Speed*) y el resto de modos reside principalmente en el porcentaje de carga de la batería, resultando una impedancia interna menor a medida que se incrementa el estado de carga.

En este punto de medición, se decide variar la disposición de las celdas a medir por el ensayo EIS reorganizando el esquema de ensayo para medir únicamente las 20 primeras celdas de manera individual. De esta forma, aunque no se tenga un espectro de todos los puntos de la batería, se mide cada celda de manera individual sin tener que agruparlas. Se puede realizar posteriormente un ensayo midiendo las siguientes 20 celdas restantes, completando la caracterización de la batería.

El objetivo ahora pasa a aumentar el rango de frecuencias que permita completar el diagrama de Nyquist. Para obtener suficientes puntos de medición, se realizan tres ensayos por separado y de manera consecutiva: el primero, a bajas frecuencias con un rango de 1 Hz a 10 kHz; el segundo de 10 kHz a 40 kHz y el último de 40 kHz a 100 kHz.



**%SOC = 56%**  
**Flow Rate = 30 l/min**  
**Discharge Current = 35 A**  
**Bias Current = 5 A**  
**AC Current = 1 A**  
**Frecuency = 1 Hz - 10 kHz**  
**Type of filter = High Speed**

**%SOC = 49%**  
**Flow Rate = 30 l/min**  
**Discharge Current = 35 A**  
**Bias Current = 5 A**  
**AC Current = 1 A**  
**Frecuency = 10 kHz - 40 kHz**  
**Type of filter = High Speed**

**%SOC = 33%**  
**Flow Rate = 30 l/min**  
**Discharge Current = 35 A**  
**Bias Current = 5 A**  
**AC Current = 1 A**  
**Frecuency = 40 kHz - 100 kHz**  
**Type of filter = High Speed**

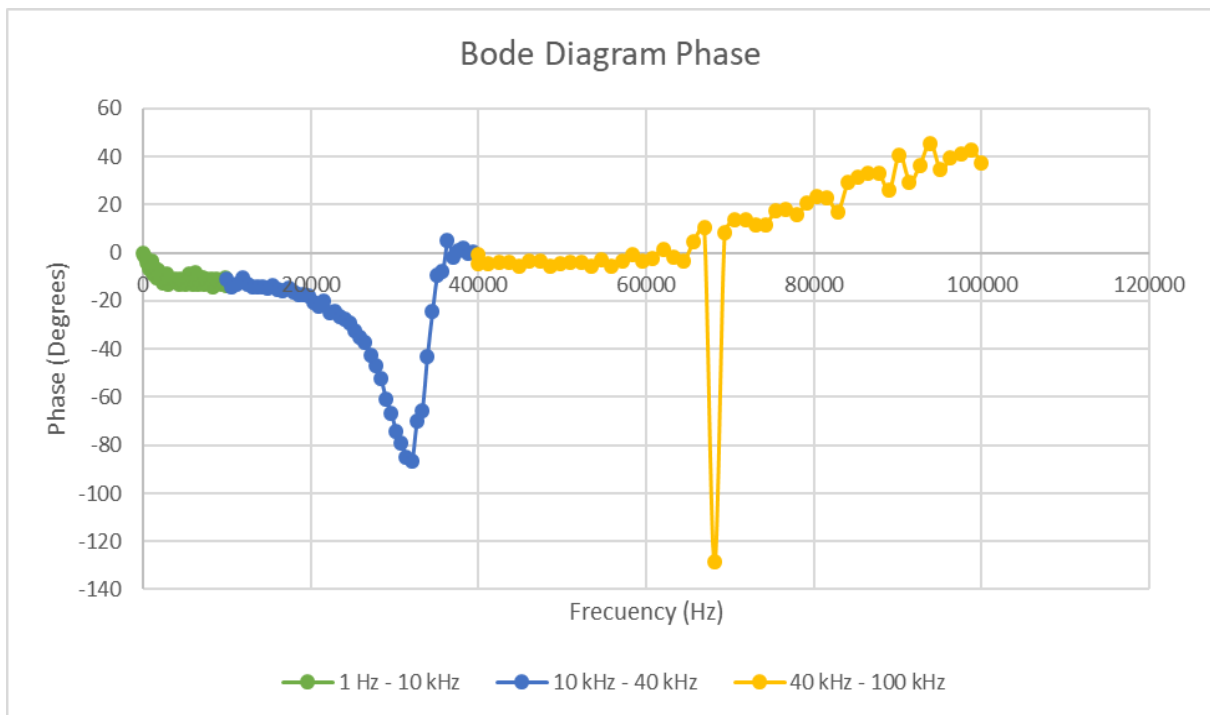
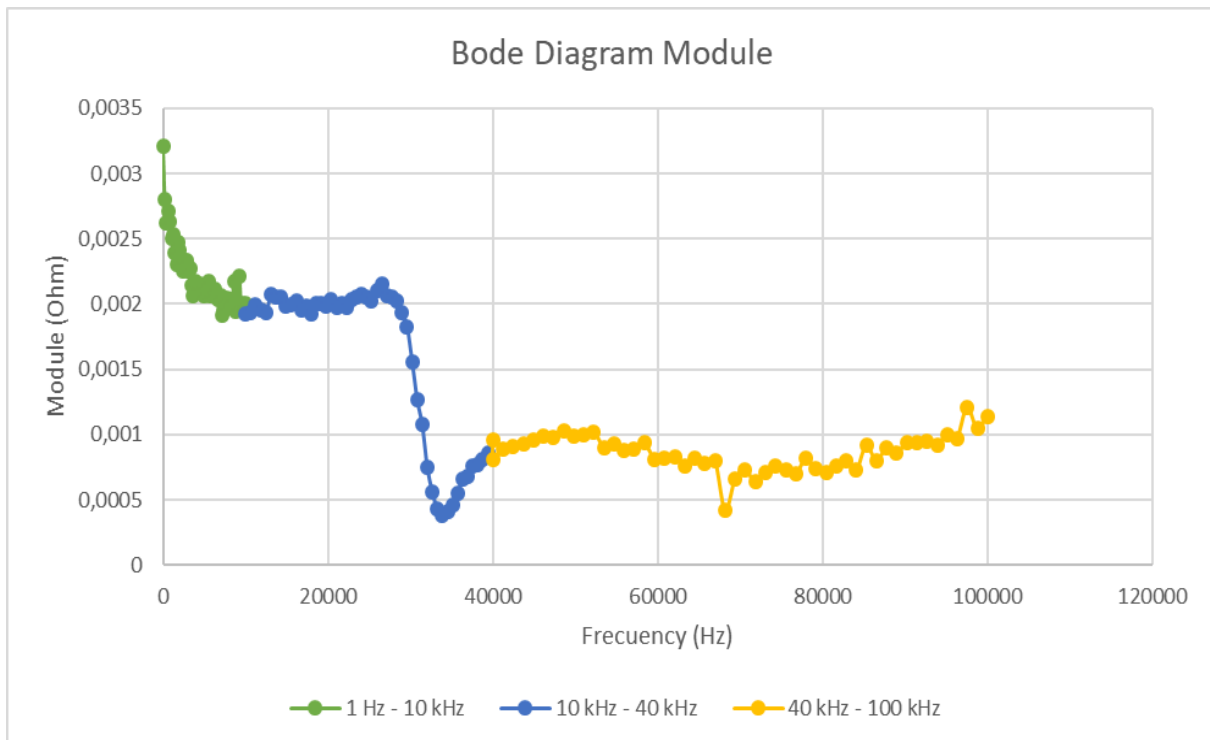
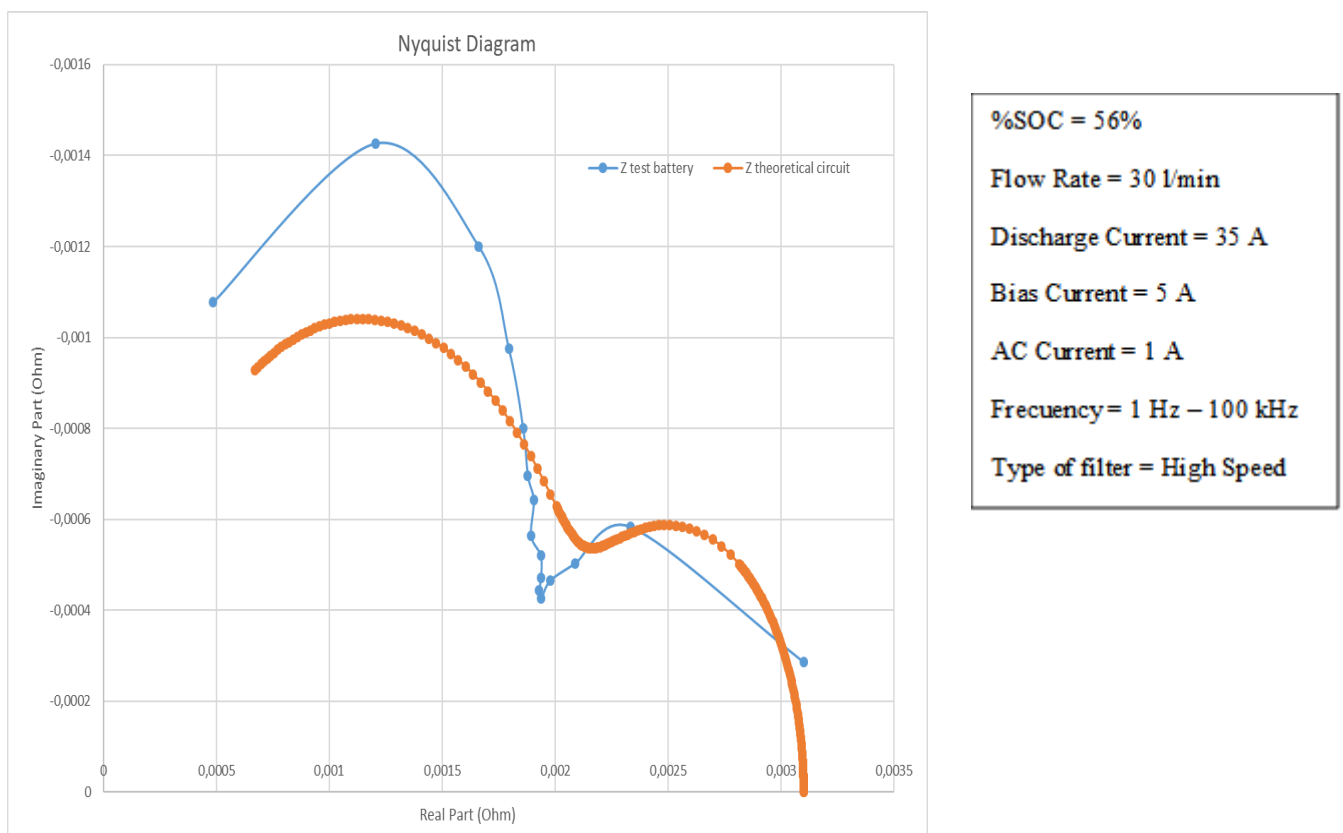


Figura 70: Resultados de impedancia interna en una celda electroquímica individual en los distintos rangos de frecuencia.

Debido a que cada test tiene una duración aproximada de 45 minutos, el estado de carga de la batería variará, siendo un parámetro a tener en cuenta. Se realizan los tres test bajo los mismos parámetros. La *Figura 70* muestra la composición de estos tres test en el ensayo de medición de la impedancia interna de la batería, en una celda individual.

Ensayos con frecuencias bajas (del orden de 0,01 Hz) han sido realizado con el objetivo de encontrar la impedancia de Warburg, no obstante los resultados de estos ensayos muestra un punto fijo en el eje real, por lo que no se aprecia la existencia de esta impedancia bajo estas condiciones de operación. En la *Figura 70* podemos observar que la batería se comporta en bajas frecuencias (entre 1 Hz y 30 kHz) como un simple sistema con dos asociaciones R-C en serie junto a la resistencia del electrolito. Sin embargo, a partir de esta frecuencia, se encuentra una ruptura de tendencia y una fuerte caída del módulo (y subida de la fase) como se puede observar en los diagramas de Bode. Este cambio de comportamiento a altas frecuencias no coincide con ningún ensayo visualizado en la literatura científica, por lo que se debe investigar el origen de este cambio y revisar si el dispositivo de medición EIS es óptimo para medir a altas frecuencias. También se destaca en la figura el comportamiento inductivo en las más altas frecuencias. Este comportamiento sí puede aparecer a estas frecuencias y puede ser debida a la inductancia parásita de los cables de medición a altas frecuencias.

Por último, se ha realizado un modelado teórico del circuito equivalente del sistema para el rango de frecuencias de 1 Hz a 30 kHz. Este circuito equivalente, junto a los parámetros hallados, se puede ver en la *Figura 71*.



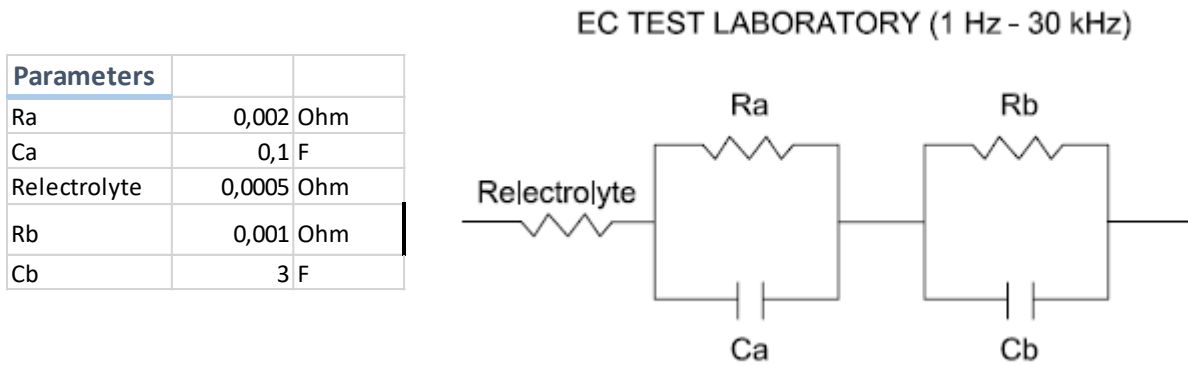
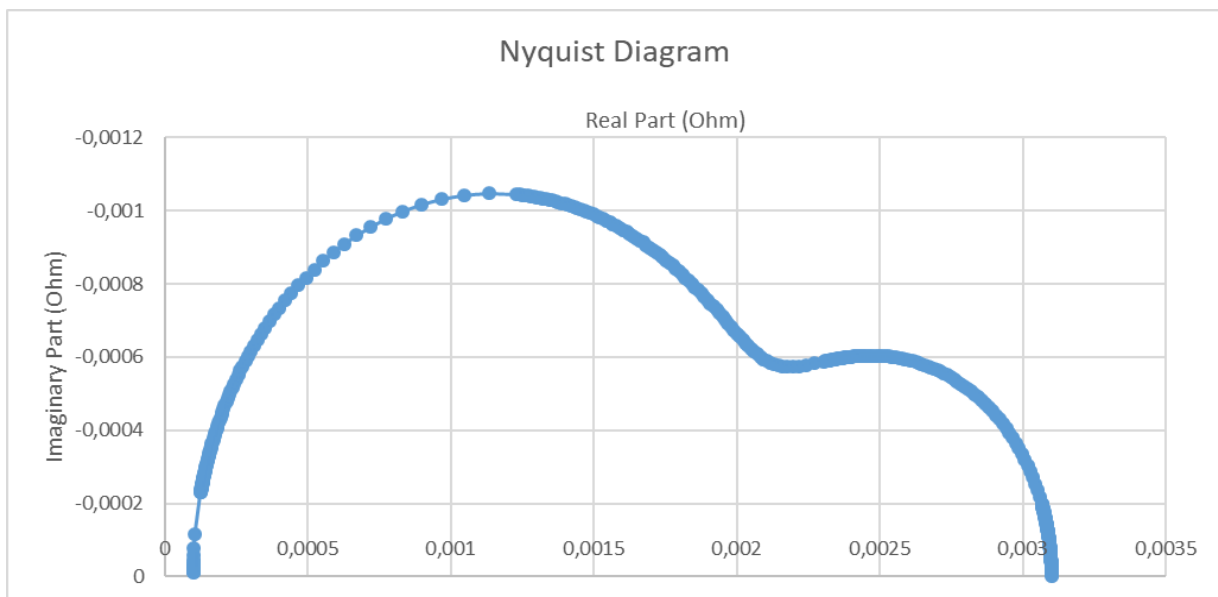


Figura 71: Circuito equivalente teórico de la batería en el rango de frecuencias seleccionado y comparación entre modelo teórico y resultados obtenidos mediante el diagrama de Nyquist.

Como se observa en las Figuras 70 y 71, el sistema presenta una bajada repentina en módulo y subida en fase a partir de 20 kHz, lo que provoca que el modelado teórico empiece a no seguir la forma del diagrama de Nyquist hallada durante la realización de los ensayos. Futuros ensayos y mejoras del sistema de medición deben realizarse con el objetivo de analizar este extraño comportamiento a altas frecuencias.

En caso de desarrollar el modelo teórico propuesto hasta los 100 kHz, obtendría la forma dada en la Figura 72, quedando el semicírculo del diagrama de Nyquist totalmente cerrado, como indica la teoría encontrada en la totalidad de la literatura científica.



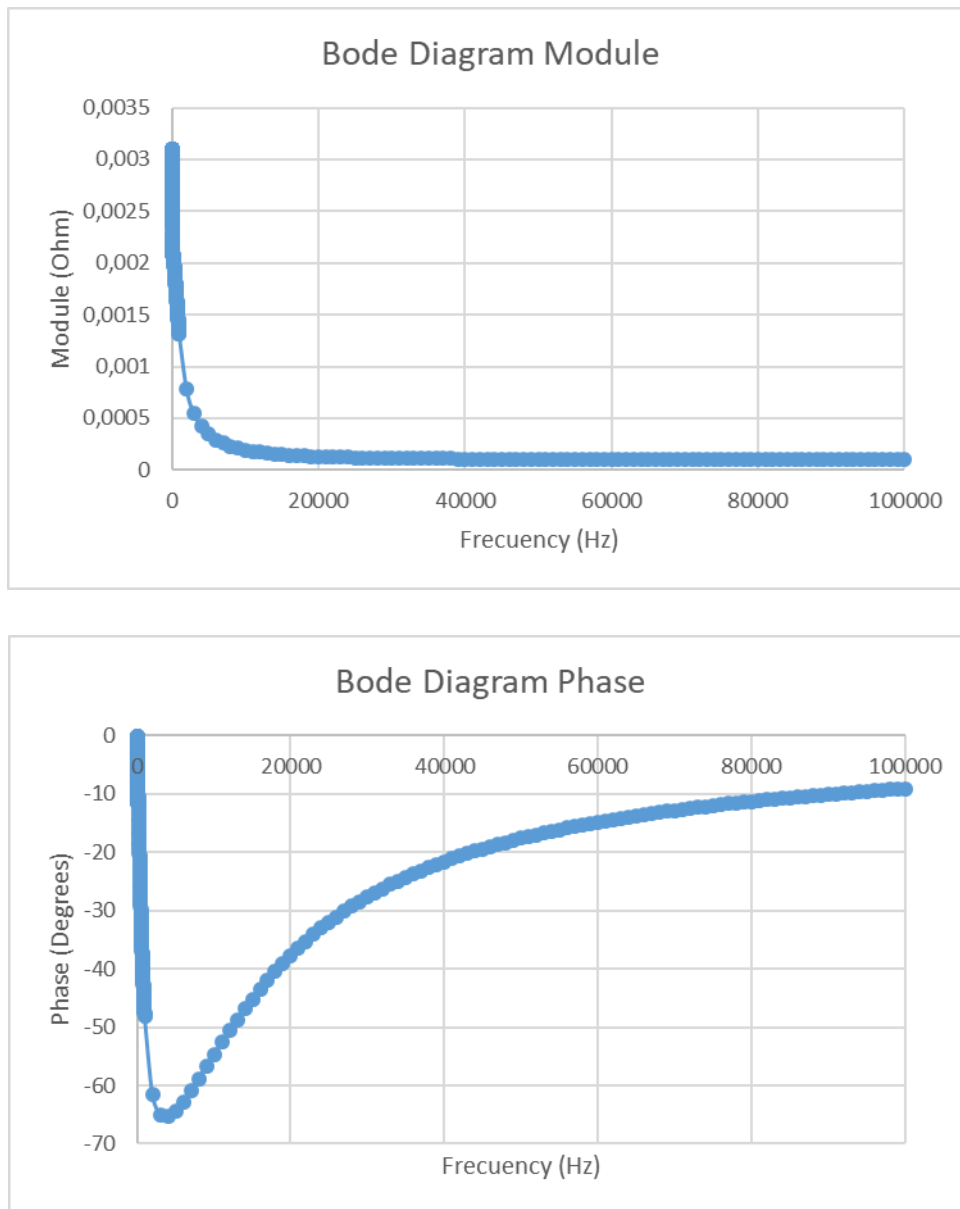


Figura 72: Diagramas de Nyquist y de Bode asociados al circuito eléctrico equivalente teórico extendido al rango de frecuencias entre 1 Hz y 100 kHz.

## **CAPÍTULO 7: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

El constante crecimiento industrial en estos últimos años está dando como resultado un importante crecimiento en el desarrollo de los métodos de generación de energía. Tecnologías convencionales están siendo sustituidas gradualmente por alternativas más limpias de generar energía. No obstante, el carácter intermitente de estas últimas origina un creciente y extenso estudio sobre distintos métodos de almacenamiento de energía eléctrica.

Las baterías de flujo redox de vanadio (VRFB) se presenta como una tecnología atractiva para este fin en el panorama actual y futuro. En este trabajo fin de máster se pretende realizar un estudio profundo de una batería de flujo redox mediante la realización de ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

En primer lugar, se procedió a un profundo estudio bibliográfico de la presente tecnología, con motivo de alcanzar una detallada comprensión de los distintos procesos que tienen lugar durante el funcionamiento de la batería. Han sido estudiados numerosos artículos científicos, sin embargo la gran mayoría se basan en otro tipo de almacenamiento eléctrico, o bien en el caso de usar la tecnología de flujo redox, se basan en analizar una única celda electroquímica, y no el conjunto de celdas que conforman la batería. Este sería el primer trabajo (publicado) realizando este tipo de medición sobre el conjunto de celdas electroquímicas.

En segundo lugar, se diseña, optimiza y calibra todo el sistema de medición EIS con el objetivo de conseguir la máxima precisión posible a la hora de presentar los resultados obtenidos. El proceso de calibración tiene lugar realizando la medición sobre otros sistemas conocidos y comprobando que los resultados son acordes a los valores reales. Se analiza la importancia de los distintos parámetros disponibles en el programa de medición EIS, y se establecen una serie de puntos clave que servirán como base para la realización de futuros ensayos. A continuación, se instala todo el sistema de medición EIS optimizado para la ejecución de ensayos en la batería de flujo redox.

Los resultados experimentales alcanzados en la ejecución de los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica muestran que nuestro sistema posee un buen comportamiento a bajas y medias frecuencias (1 Hz – 30 kHz), mientras que a frecuencias mayores los resultados de medición se muestran inestables, y el sistema sufre un fuerte cambio de tendencia. A esta frecuencia, se observa en el diagrama de Bode un súbito descenso del módulo al mismo tiempo que un repentino aumento de fase. Este comportamiento a altas frecuencias se aleja de cualquier comportamiento existente en la literatura científica, por lo que es necesario en un futuro un mayor estudio de posibles causas o mejoras en el sistema de medición. Serán necesarias más investigaciones en esta área.

En paralelo a la ejecución de ensayos, se realiza un posible modelado teórico del circuito equivalente teórico del sistema en el cual para el rango de frecuencias de medida estable, el sistema sigue un circuito con dos constantes temporales, mientras que en las frecuencias altas citadas anteriormente, el modelo teórico se aleja de los resultados experimentales.

Queda pendiente como futura línea del proyecto todo el estudio del comportamiento del sistema a altas frecuencias, analizando también como posible causa si el dispositivo de medición EIS presente en el laboratorio es válido para el estudio en este rango.





UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA  
SUPERIOR INGENIEROS  
INDUSTRIALES VALENCIA

**CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE UNA BATERÍA DE FLUJO REDOX DE VANADIO A ESCALA INDUSTRIAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.**

## **PRESUPUESTO**

AUTOR: ELOY PÉREZ DAVILA

TUTOR: MASSIMO GUARNIERI

COTUTOR: ANDREA TROVÒ

## 1. NECESIDAD DEL PRESUPUESTO

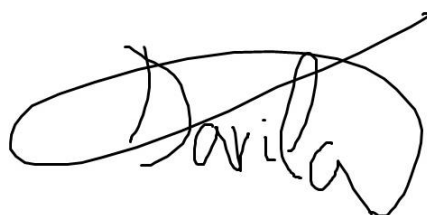
Se presenta a continuación el presupuesto necesario para llevar a cabo este trabajo experimental, en función de unidades de obra y unidades totales. Cabe destacar que consiste simplemente en los elementos adquiridos para las pruebas, diseño, optimización y realización de los ensayos de espectroscopía electroquímica, tema fundamental de este proyecto. Por tanto, queda fuera de presupuestación aquellos elementos ya disponibles en el laboratorio con anterioridad a los ensayos.

También remarcar que consiste en un presupuesto de los ensayos experimentales, y no un análisis de coste para una instalación con una batería de flujo redox de vanadio. La presupuestación tampoco incluye la mano de obra necesaria para realizar los ensayos experimentales, debido a que se trata de un proyecto académico.

## 2. CONTENIDO DEL PRESUPUESTO

Nombre	Uds	Precio (ud)	Precio (total)
Equipo medición EIS <i>Materials Mate</i>	1	5.999,99 €	5.999,99 €
Resistencia ensayos previos 25 $\Omega$	1	1,30 €	1,30 €
Resistencia ensayos previos 10 $\Omega$	5	1,99 €	9,95 €
Condensador ensayos previos 0,12 mF	1	2,32 €	2,32 €
Condensador ensayos previos 12,2 mF	1	2,50 €	2,50 €
Soporte plástico tarjetas adquisición	1	12,00 €	12,00 €
Cable 1,5mm 1m	10	0,39 €	3,90 €
Pins y conexiones placa electrónica	40	0,10 €	4,00 €
		<b>TOTAL</b>	<b>6.035,96 €</b>

En Padova, a 22 de Febrero de 2019.



## **BIBLIOGRAFIA**

- [1] A. Z. Weber e M. Matthew M., «Redox flow batteries: a review,» *Springer*, pp. 1138-1140, 2011.
- [2] B. Zakeri, «Electrical energy storage system: A comparative life cycle cost analysis.,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015.
- [3] G. Kear, A. Shah e F. Walsh, «Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects.,» *International Journal of Energy Research*, 2011.
- [4] M. Guarnieri, P. Alotto e F. Moro, «Renewable and Sustainable Energy Reviews,» *ELSEVIER*, 2013.
- [5] L. P. d. Leòn, «Engineering aspects of the design, construction and performance of modular redox flow batteries for energy storage.,» *Journal of Energy Storage*, 2017.
- [6] M. Guarnieri, M. P., P. G. e S. G., «Vanadium Redox Flow Batteries,» *IEEE Industrial Electronics Magazine*, 2016.
- [7] J. Martins, «Vanadium redox flow batteries: a technology review,» *International Journal of Energy Research*, 2014.
- [8] P. Leung, «Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage.,» *RSC Advances*, 2012.
- [9] C. Ding, «Vanadium Flow Battery for Energy Storage: Prospects and Challenges,» *The journal of Physical Chemistry*, 2013.
- [10] K. M., C. M. e S.-K. M., «Vanadium redox cell electrolyte optimization studies,» *Journal of Applied Electrochemistry*, 1990.
- [11] P. Leung, «Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage.,» *RSC Advances*, 2012.

- [12] M. E. Orazem, *Advanced Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2010.
- [13] A. Zia e M. S.C., «Electrochemical sensing: Carcinogens in Beverages,» *Springer Internacional*, 2016.
- [14] C. Breitkopf, *Impedance Spectroscopy: Old Techniques - New applications*, 2012.
- [15] A. Blidberg, «Correlation between different impedance measurement methods for battery cells.,» *KTH Chemical Science*, 2012.
- [16] B. A. Boukamp, «Electrochemical Impedance Spectroscopy.,» 2008.
- [17] I. Pine Research Instrumentation, *EIS potentiostat/Bipotentiostat/Galvanostat User Guide*, 2018.
- [18] T. Osaka, «Development of diagnostic process for commercially available batteries, especially lithium ion battery, by Electrochemical Impedance Spectroscopy,» *Journal of the Electrochemical Society*, 2015.
- [19] A. Parasuraman, «Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications.,» *ELSEVIER*, 2012.
- [20] M. Guarnieri, A. Trovò, A. D'Anzi e P. Alotto, «Developing vanadium redox flow technology on a 9-kW 26-kWh industrial scale test facility: Design review and early experiments,» *ELSEVIER*, 2018.
- [21] G. Instruments, *EIS Measurements for a Very Low Impedance Ion Lithium Battery*, 2015.
- [22] P. Vyroubal e T. Kazda, «Equivalent circuit model parameters extraction for lithium ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy.,» *Journal of Energy Storage*, 2018.
- [23] R. Monteiro, «Insights into all-vanadium redox flow battery: A case of study on components and operational conditions.,» *Electrochimica acta*, 2018.
- [24] J. Noack, «Aging Studies of Vanadium Redox Flow Batteries,» *The Electrochemical Society*, 2011.
- [25] P. Modiba, «Electrochemical impedance spectroscopy study of Ce (IV) with aminopolycarboxylate ligands for redox flow batteries applications.,» *Journal of Power Sources*, 2012.
- [26] J. Giner-Sanz, «Mechanistic equivalent circuit modelling of a commercial polymer electrolyte membrane fuel cell.,» *ELSEVIER*, 2018.
- [27] Z. Yuan, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*.

- [28] S. Khan e S. Urooj, «Equivalent circuit modelling using Electrochemical Impedance Spectroscopy for different materials of SOFC,» *ResearchGate*, 2016.
- [29] B. Xiong, «Thermal hydraulic behaviour and efficiency analysis of an all-vanadium redox flow battery control,» *Journal of Power Sources*, 2013.
- [30] M. Skyllas-Kazacos, «Vanadium redox flow batteries (VRFBs) for medium and large-scale energy storage.,» *ELSEVIER*, 2015.
- [31] Y. Yan, «Modelling and simulation of thermal behaviour of vanadium redox flow batteries,» *Journal of Power Sources*, 2016.