



UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

Monitorización del estado de carga de baterías de flujo redox de vanadio (VRFB) por métodos ópticos.

Autor: Marcos Merillas Fernández

Tutor: Cristian Fàbrega, Sebastián Murcia

Curso académico: 2018 - 2019

Máster en Energías Renovables y Sostenibilidad Energética

Dos Campus d'Excel·lència Internacional:

B:KC Barcelona
Knowledge
Campus



Health Universitat
de Barcelona
Campus

Índice general

Abstract	II
Resumen	III
1. Introducción	1
2. Baterías de flujo redox y VRFBs	4
2.1. Baterías de flujo redox	4
2.2. Baterías de flujo redox de vanadio, VRFB	4
2.2.1. Reacciones electroquímicas en la celda	6
2.2.2. Concentración de los iones de vanadio	7
3. Motivación	8
3.1. Métodos para medir el estado de carga	8
3.1.1. Coulomb Counting	8
3.1.2. Voltaje en circuito abierto	9
3.1.3. Descripción del método utilizado: Monitorización espectroscópica	9
4. Procedimiento experimental	11
5. Conclusiones	21
Referencias	23

Abstract

All batteries present problems when measuring their state of charge (SoC). In order to know it during operation, we need to use indirect methods (estimations) and to find it out in a more precise manner its necessary to measure in open circuit. In this work, we study the spectrophotometric method in the visible and infrared as a cheap and interesting alternative to measure the state of charge of vanadium redox flow bateries during operation. After a first measurement in the green, red and infrared regions, we find the infrared one (880 nm) to be the best choice, as registerd counts in the negative electrolyte present a linear behaviour with the state of charge measured in open circuit and calculated from voltage.

A double calibration of the battery has been made in order to compare and evaluate the reliability of this method, and we have used the obtained fittings to measure two different charge and discharge cycles, obtaining practically identical results and showing how this method is much more reliable than estimations based on the applied current intensity.

Resumen

Todas las baterías presentan problemas para medir su estado de carga (SoC). Para conocerlo durante la operación, tenemos que utilizar métodos indirectos (estimaciones) y para averiguarlo de manera más precisa es necesario medir en circuito abierto. En este trabajo se estudia el método espectrofotométrico en el visible e infrarrojo como una alternativa interesante y económica para medir el estado de carga de baterías de flujo redox de vanadio durante la operación. Tras las primeras medidas en el verde, rojo e infrarrojo, se encuentra que la mejor opción es la región infrarroja (880 nm), al ver que las cuentas registradas en el electrolito negativo presentan un comportamiento lineal con el estado de carga medido en circuito abierto y calculado a partir del voltaje.

Se ha realizado un doble calibrado de la batería, para comparar y valorar la fiabilidad del método, y se han probado los ajustes obtenidos para medir dos ciclos distintos de carga y descarga, obteniéndose unos resultados prácticamente idénticos y viéndose cómo el método empleado es más fiable que las estimaciones del estado de carga en base a la intensidad de corriente administrada.

Capítulo 1

Introducción

A día de hoy en el mundo se trabaja y se avanza lentamente para lograr una forma de obtener la energía de manera cada vez más sostenible y renovable. Aún así, el proceso es lento y se encuentra con varias barreras que se van superando poco a poco. Una de las más significativas, si no la que más, es el almacenamiento de la energía, necesario para compensar el carácter intermitente de ciertas energías renovables como la eólica o la solar. Esta es una de las razones por las cuales los combustibles fósiles siguen siendo los grandes dominadores en el sistema de producción energética actual: tienen una disponibilidad inmediata y son fáciles de almacenar.

Los sistemas de almacenamiento permiten almacenar la energía cuando la demanda energética es inferior a la producción, y usar esta energía cuando la producción es inferior a la demanda, por ejemplo, cuando es de noche o está nublado, si hablamos de energía fotovoltaica, o cuando no sopla el viento, si lo hacemos de energía eólica.

Con unos sistemas de almacenamiento suficientemente eficientes y desarrollados se dejará de depender de redes de distribución de electricidad de nacionales o regionales, pudiendo pasar a redes locales, descentralizadas. De esta manera surge el concepto de red eléctrica inteligente o *smart grid*. Consiste en una red eléctrica con una generación distribuida (in situ, descentralizada), un sistema de almacenamiento y un sistema de gestión de esta energía que controle el consumo de manera que este sea óptimo. Con la implementación de una red como esta también se consigue que aumente la seguridad del suministro y la mejor gestión de los picos de demanda.

Existen diferentes tecnologías de almacenamiento en función de los principios utilizados por cada una, de manera que pueden ser aplicados a distintos fines dependiendo de su naturaleza. En la figura 1.1 podemos observar distintos métodos de almacenar energía [1] según el tiempo de descarga y la potencia que ofrecen, de forma que pueden ser aplicadas a tres fines principalmente: UPS (sistemas de potencia ininterrumpida), para resolver problemas relacionados con cortes y mala calidad del suministro; apoyo a sistemas de

transporte y distribución (esta es la aplicación a la que se hace referencia en el párrafo anterior) y por último para la producción de energía eléctrica en momentos con mayor demanda, en forma de agua (hidráulica de bombeo) o aire comprimido.

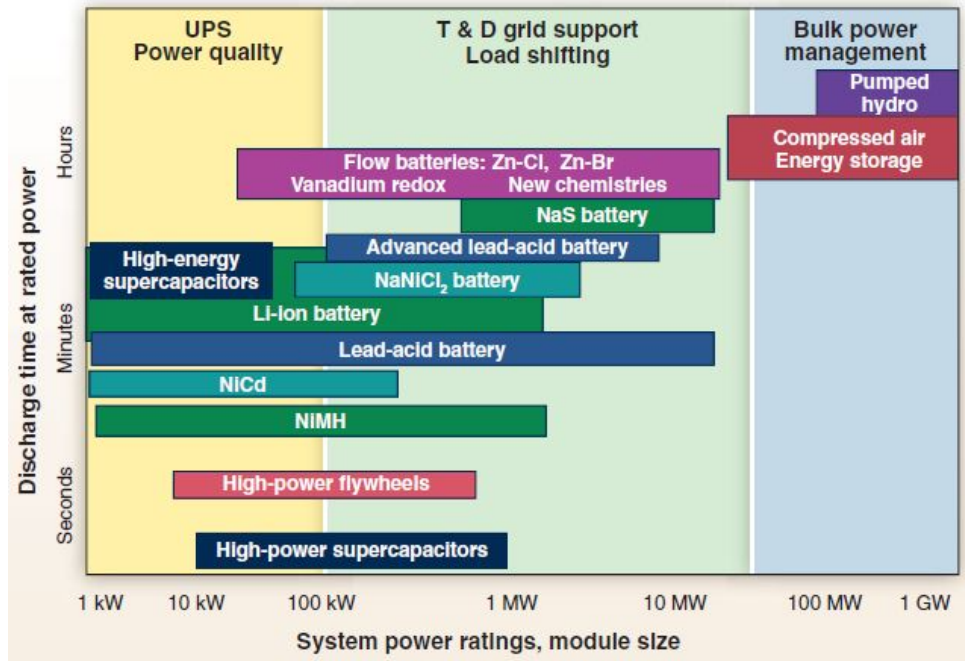


Figura 1.1: Comparación del tiempo de descarga y el ratio de potencia para varias tecnologías de almacenamiento de energía [1].

Casi la totalidad de la capacidad de almacenamiento mundial consiste en este momento en hidráulicas de bombeo, con una potencia de descarga de 127 GW, seguida muy de lejos por los 440 MW del aire comprimido. Pero estas formas de almacenamiento no sirven a la hora de acumular energía del sol o del viento. Es por esto que son necesarias las baterías. En concreto, el almacenamiento electroquímico de energía cuenta con varias características que lo hacen adecuado para este objetivo, como la ausencia de emisiones, una alta eficiencia AC/AC (esto hace referencia a cuánta energía conseguimos obtener en relación a la energía usada para la carga), características flexibles en cuanto a potencia y energía, un largo ciclo de vida y unos bajos requerimientos de mantenimiento.

En este trabajo se va a estudiar una batería de flujo redox de vanadio (VRFB). Como podemos observar en la figura 1.1, tienen un tiempo de descarga de horas (pueden llegar a un día) y un amplio espectro de potencias, dado que son versátiles y fácilmente escalables. La densidad energética de estas baterías no es muy elevada, por lo que no son buenas para el transporte o aparatos electrónicos, pero son idóneas para aplicaciones estáticas, como se ha explicado anteriormente. En la tabla 1.1 se listan varias de sus ventajas más características.

Vida y rendimiento	Número de ciclos casi ilimitado. 20 años de vida.	Profundidad de descarga del 100 %	Coste bajo del kWh cuando se usa diariamente
Seguridad y sostenibilidad	No es tóxica	No es inflamable	El 100 % del vanadio puede utilizarse de nuevo cuando se retira la batería
Beneficios adicionales	Recarga rápida	Fácil escalabilidad, dado que los parámetros de potencia y energía son independientes	Operación probada en ambientes a alta temperatura

Tabla 1.1: Algunas de las características beneficiosas de las VRFB [2].

En la tabla 1.2 se comparan otras características en función del tipo de batería de flujo. En este caso podemos comprobar que son bastante económicas en comparación con otras, aunque no lo son tanto si lo comparamos con otros tipos de almacenamiento. Aun así, la elevada duración de su vida útil y del número de ciclos hacen de estas baterías una solución muy rentable a largo plazo.

Tipo de batería de flujo	Temperatura de operación (°C)	Voltaje de la celda (V)	Ciclos	Coste (\$/kW)
VRFB	0-40	1.2 - 1.6	>16000	600 - 1500
ZnBr	0-40	1.8	2000 - 3500	700 - 2500
PSB	0-40	1.5	700 - 2500	700 - 2500

Tabla 1.2: Temperatura de operación, voltaje de las celdas, ciclos y costes para distintos tipos de baterías de flujo [3].

Capítulo 2

Baterías de flujo redox y VRFBs

2.1. Baterías de flujo redox

Las baterías de flujo redox (RFB) son una forma de almacenamiento de energía de forma electroquímica que empezó a ser investigada a principios de los años 70 [4]. Este “redox” hace referencia a las reacciones de oxidación y reducción que tienen lugar en la batería para almacenar la energía en soluciones líquidas electrolíticas que fluyen a través de una batería de celdas electroquímicas durante la carga y la descarga. Durante la descarga se suelta un electrón por medio de una reacción de oxidación en el ánodo de la batería, que va por el circuito externo para realizar un trabajo. Finalmente, el electrón es aceptado por medio de una reducción en el cátodo. Las reacciones y el sentido de la corriente se invierten en el caso de la carga.

La característica clave y distintiva de las RFBs es la separación entre potencia y energía. La energía del sistema se almacena en el volumen de electrolito, y puede ir del rango de kWh a decenas de MWh, dependiendo del tamaño de los tanques. Por otro lado, la potencia del sistema la determinará el tamaño del *stack* de celdas electroquímicas, tanto en número de celdas como en la superficie de estas.

2.2. Baterías de flujo redox de vanadio, VRFB

De todas las parejas redox en las que se ha investigado durante los últimos 40 años, el vanadio parece la mejor situada para acabar siendo la opción más ampliamente adoptada gracias a un coste competitivo, simplicidad y la ausencia de materiales tóxicos [5]. Haciendo uso de los cuatro estados de oxidación del vanadio, el mismo elemento puede ser empleado tanto en el ánodo como en el cátodo, lo cual reduce en parte la contaminación por *crossover* y aumenta la vida útil de la batería.

En el anolito de una VRFB existe una solución de V^{2+}/V^{3+} , y en el catolito tenemos

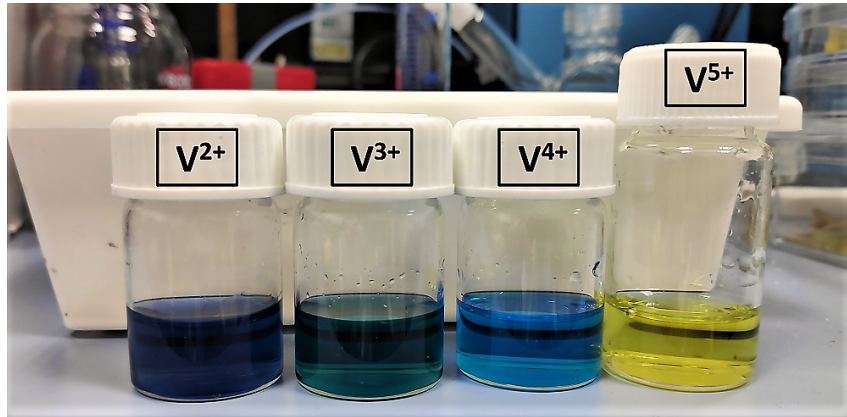


Figura 2.1: Colores de los cuatro estados de oxidación del vanadio.

V^{4+}/V^{5+} (en forma de VO^{2+}/VO_2^+). Dependiendo del estado de carga, la concentración de cada especie variará. Las especies están diluidas en una solución acuosa de H_2SO_4 y separados por una membrana protónica (generalmente de nafion). Estos cuatro estados de oxidación pueden ser fácilmente diferenciados por el color de la solución siendo violeta, verde, azul y amarillo respectivamente el color del V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} y V^{5+} (figura 2.1).

Las reacciones electroquímicas ocurren en las celdas de la batería. Estas celdas están compuestas, como se ilustra en la figura 2.2, por un colector de corriente y una placa final (o bipolar, si hablamos de un stack de varias celdas) con un “circuito” por el que circula el electrolito, un electrodo, típicamente un fieltro de carbono, donde se producirán las reacciones de reducción y oxidación y por último la membrana de intercambio iónica (protónica). Del otro lado de la membrana tendremos otro electrodo y otra placa final para terminar de tener una celda completa. Fuera de esta tenemos los tanques con los electrolitos, que son bombeados a la celda por un conducto de entrada y uno de salida.

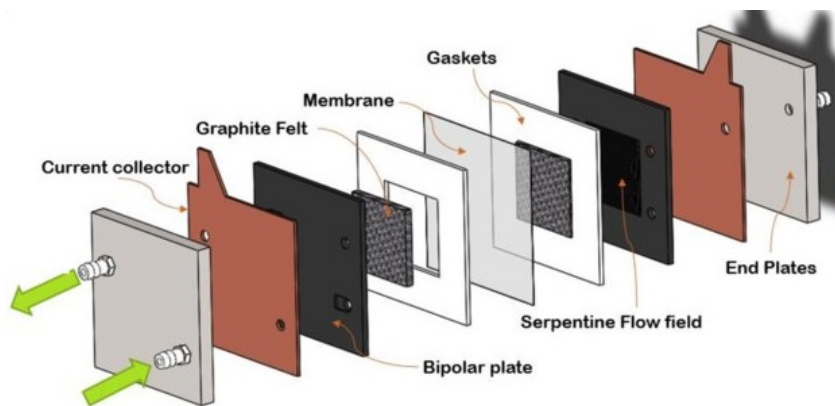


Figura 2.2: Partes de la celda de una VRFB [6].

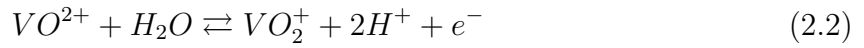
2.2.1. Reacciones electroquímicas en la celda

A cada lado de la celda ocurren reacciones de oxidación y reducción dependiendo de si la celda está siendo cargada o si se está descargando, como muestra la figura 2.3. En una celda inicialmente descargada, en el catolito solamente existe V^{4+} (es decir, VO^{2+}) y en el anolito únicamente hay V^{3+} . A medida que la celda se carga, el V^{4+} se va oxidando, pasando a V^{5+} , mientras que en el otro lado de la celda el V^{3+} se está reduciendo a V^{2+} . Durante la descarga, se invierte el flujo de electrones, por lo que tenemos una reducción en el catolito y una oxidación en el anolito. Las reacciones que tienen lugar en la celda son las siguientes (la carga del lado izquierdo hacia el derecho) [7]:

Electrodo negativo (anolito):



Electrodo positivo (catolito):



Por tanto, la reacción total será:

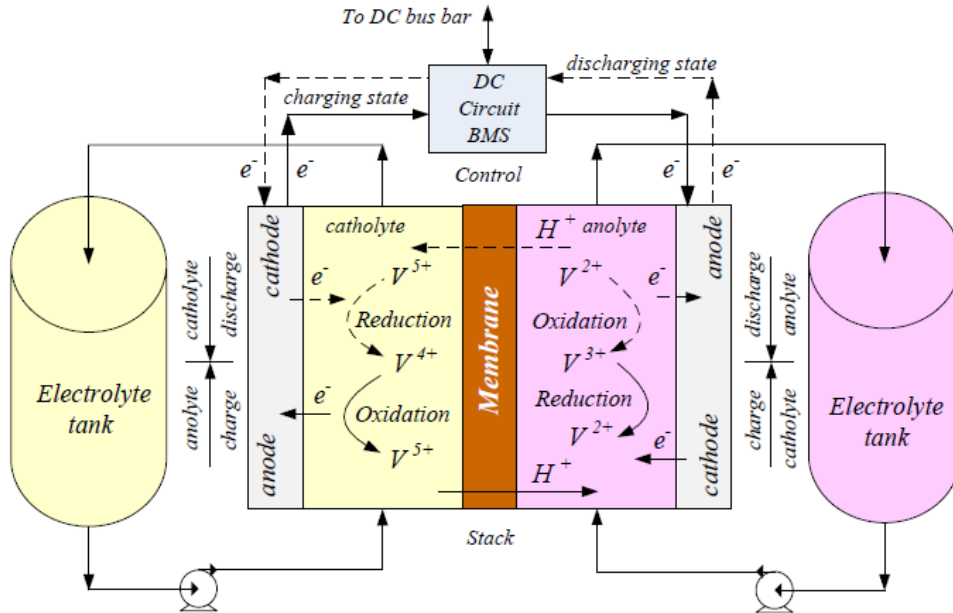


Figura 2.3: Esquema de una VRFB [8].

Esta reacción general se dirige de izquierda a derecha durante la carga y viceversa durante la descarga. El potencial correspondiente a la reacción general es 1.26 V a temperatura ambiente (-0.26 V en el anolito y -1.0 V en el catolito).

El voltaje de equilibrio es igual a la suma de los potenciales de equilibrio de cada celda que forma parte del stack. Dichos potenciales vienen dados por la ecuación de Nernst y dependen de la concentración de cada ión de vanadio y de la concentración de protones [7]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \left(\frac{c_{VO_2^+} \cdot c_{H^+}^2}{c_{VO^{2+}}} \right) \left(\frac{c_{V^{2+}}}{c_{V^{3+}}} \right) \right\} \quad (2.4)$$

donde R es la constante de los gases, T la temperatura, F la constante de Faraday, c_i la concentración de cada especie y E^0 el potencial estándar.

2.2.2. Concentración de los iones de vanadio

En la expresión de la reacción general de la celda podemos ver que los iones de vanadio se transforman y algunos protones H^+ son producidos o consumidos. De esta forma, las concentraciones de iones cambian en el electrolito, reflejando estas transformaciones que dependen de cómo opera la batería. Cuando la batería está cargando, las concentraciones de V^{2+} y VO_2^+ aumentan, y las de V^{3+} y VO^{2+} están disminuyendo, como ilustra la figura 2.2. Este proceso funciona al contrario cuando la batería está descargando.

El estado de carga de la batería da cuenta de cuánta energía tenemos almacenada en esta. Varía desde 0 hasta 1 y está definida por la siguiente relación en función de las concentraciones [7]:

$$SoC = \left(\frac{c_{V^{2+}}}{c_{V^{2+}} + c_{V^{3+}}} \right) = \left(\frac{c_{VO_2^+}}{c_{VO_2^+} + c_{VO^{2+}}} \right). \quad (2.5)$$

Capítulo 3

Motivación

En cualquier tipo de batería, es importante conocer en todo momento el estado de carga, el cual representa la capacidad disponible de la batería (en Ah), y se expresa como un porcentaje de la capacidad máxima o, como se vio en el capítulo anterior, con un número entre 0 y 1.

Los métodos para medir el estado de carga de una batería varían y dependen del tipo de batería en cuestión. La idea de este trabajo surge de la diferencia cromática de los 4 estados de oxidación del vanadio, que puede ser aprovechada para medir el estado de carga de la batería.

3.1. Métodos para medir el estado de carga

3.1.1. Coulomb Counting

Este método consiste en integrar la corriente que ha pasado por la batería durante el periodo de carga (o descarga), tomando el estado de carga la siguiente forma [9]:

$$SoC = SoC(t_0) + \frac{1}{C_{nominal}} \int_{t_0}^{t_0+\tau} I_b dt, \quad (3.1)$$

donde $SoC(t_0)$ es el estado de carga inicial, $C_{nominal}$ es la capacidad nominal de la batería e I_b es la corriente que pasa por la batería durante la carga.

De esta forma, este método calcula el estado de carga de la batería teniendo en cuenta la carga acumulada por la batería. Para que estas medidas sean precisas, hace falta conocer bien el estado inicial y la carga nominal, es decir, la carga máxima que puede acumular la batería. Aún así, la precisión va a ser limitada ya que realmente no estamos midiendo la carga en sí, sino calculándola a partir del dato instantáneo de la intensidad de corriente, que integramos en el tiempo. Además, en la práctica habría que tener en

cuenta todos los tipos de pérdidas que puede haber durante la carga y la descarga.

3.1.2. Voltaje en circuito abierto

Midiendo el voltaje de la celda en circuito abierto podemos saber con bastante precisión el estado de carga de la batería. Haciendo uso de la ecuación de Nernst (ec 2.5) y teniendo en cuenta la ecuación 2.6, podemos hallar la expresión para el voltaje en circuito abierto (V_{OCV}) en función del estado de carga [10]:

$$V_{OCV} = V'_0 + \frac{2RT}{F} \ln \frac{s}{1-s}, \quad (3.2)$$

donde s es el estado de carga de la batería y $V' = 1,37$ V es un valor estándar corregido de la fuerza electromotriz que tiene en cuenta la concentración de protones en las caras de la membrana y corresponde a $s = 0,5$.

Así, despejando s obtenemos la expresión para el estado de carga de la batería en función del voltaje medido en circuito abierto:

$$SoC = \left(e^{(V' - V_{OCV}) \frac{F}{2RT}} + 1 \right)^{-1}. \quad (3.3)$$

Este método nos permite saber de forma bastante precisa el estado de carga de la batería, y ha sido utilizado como referencia a lo largo de este trabajo, pero tiene la limitación obvia de que tenemos que interrumpir la carga o descarga para medir el voltaje en circuito abierto.

3.1.3. Descripción del método utilizado: Monitorización espectroscópica

El método espectrofotométrico es una opción prometedora, ya que es independiente de la electroquímica de la celda y ofrece la posibilidad de realizar un análisis in-situ sin interrumpir el normal funcionamiento de la batería. Como se observa en la figura 2.1, las soluciones de las distintas especies del vanadio tienen un color intenso y característico de cada una de ellas, y una absorción alta del ultravioleta al infrarrojo, pasando por el espectro visible. De esta forma, este método puede medir de manera precisa y directa la concentración de las especies mezcladas en el electrolito, cuando la absorbancia varía linealmente con el ratio de mezcla de las especies, como ha sido demostrado que ocurre en el electrolito negativo, en el cual se centrará el trabajo (V^{2+}/V^{3+}) [11].

La idea del método seguido es sencilla: se envían fotones en distintas longitudes de onda al electrolito y se registran los que se han reflejado con un fotodetector. De esta forma,

al ser distintas las absorbancias de cada especie de vanadio, las cuentas registradas irán cambiando a medida que la batería se carga o descarga.

Capítulo 4

Procedimiento experimental

En primer lugar, para realizar los experimentos se preparó una solución acuosa 1.5 M V^{4+} en 3 M H_2SO_4 a partir de $VOSO_4$ (99 %). Por otra parte, se procedió a tratar de tres formas la membrana a utilizar: primero, una hora a 80°C en una disolución de agua oxigenada al 3 % en agua; después, una hora a 80°C en agua y, por último, una hora más en H_2SO_4 0.5M.

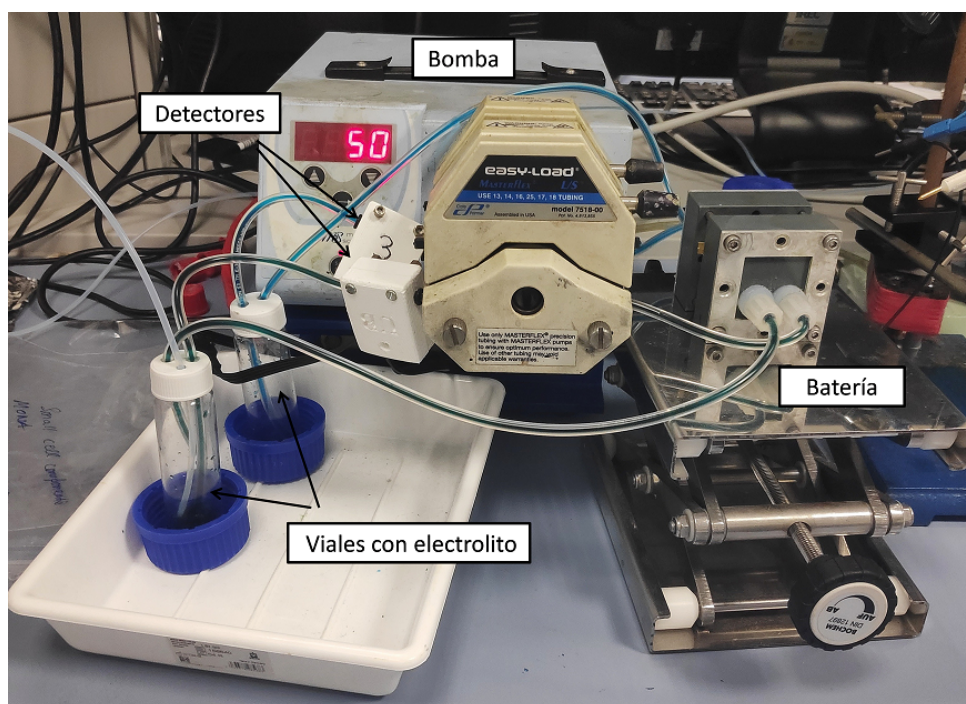


Figura 4.1: Montaje experimental.

A continuación se procedió a montar la batería, ensamblando las piezas de la manera que se muestra en la figura 2.2. En la figura 4.1 podemos ver la batería utilizada durante

estos experimentos. En nuestro caso, la membrana utilizada es de nafton 117, algo generalizado en este tipo de baterías, los electrodos son fieltros de carbono tratados térmicamente a 420 °C en aire, para mejorar la hidrofiliidad, y los colectores de corriente son de latón. La placa con el circuito por el que pasa el electrolito es de grafito. Como se puede ver en esta figura (4.1), los electrolitos se almacenan en dos viales de cristal conectados a la batería por medio de tubos transparentes de plástico y se hacen circular gracias a una bomba.

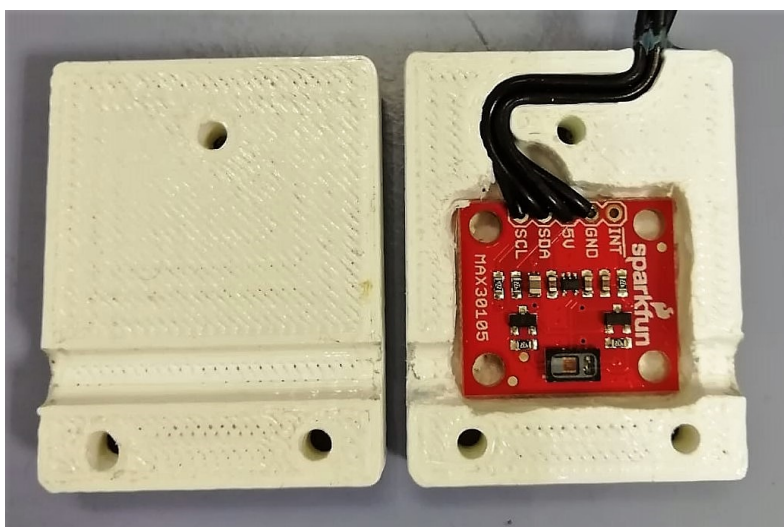


Figura 4.2: Sensor óptico MAX30105 y housing.

Por otro lado, para la espectrofotometría se ha utilizado un sensor óptico “MAX30105” de alta sensibilidad cuya aplicación suele ser la detección de humos. Este sensor incluye 3 LEDs de distintas longitudes de onda (verde, 537 nm; rojo, 660 nm e infrarrojo, 880 nm) y fotodetectores. Estos detectores se han puesto en los tubos de entrada del electrolito a la batería, tanto en el lado positivo como en el negativo, justo antes de la bomba. De esta forma se obtendrán 3 columnas de datos por cada electrolito, y podremos ver qué longitud de onda funciona mejor y por qué. Para su utilización, se ha realizado un *housing* a este sensor, de forma que el tubo pase por dentro de la carcasa, aislándolo en la medida de lo posible de la luz exterior. En la figura 4.2 se presenta un esquema del dispositivo.

Cuando ya está preparado el montaje, se conectan los electrodos de la batería, que se va a controlar a través del ordenador, con el programa EC-Lab[®]. Para el control de adquisición de datos del sensor óptico se utilizó un programa basado en Labview[®]. Los datos de salida que nos da este programa se trataron posteriormente con Origin[®] 8. El primer paso para relizar los experimentos es la *electrogenación*. Como se ha indicado anteriormente, los electrolitos en una VRFB descargada son V^{3+} y V^{4+} , y solo es posible preparar la solución de V^{4+} . Para generar V^{3+} pondremos el doble de solución de V^{4+} en el lado positivo que en el negativo. A continuación se realiza una carga, se quita la

mitad del electrolito positivo, y se realiza una descarga, habiendo finalmente V^{3+} y V^{4+} en los tanques, en el lado negativo y positivo, respectivamente. Los volúmenes utilizados en este experimento han sido de 30 ml en el lado positivo y 15 ml en el negativo como partida, y la carga y descarga de la batería ha sido en todos los casos a 20 mA/cm^2 , lo cual resulta en 70 mA, dado que el área geométrica de los electrodos de la batería es de unos 3.5 cm^2 . Para una carga completa, con el programa se pone un límite de tensión, que es de 1.8 V. Llegado el potencial a este valor, la carga para automáticamente. Al final de la electrogeneración el volumen de los electrolitos ha disminuido a valores cercanos a los 12.5 ml, dado que queda líquido tanto en los tubos como en los fieltros y el circuito por el que circula en la batería. De esta forma, preparando para 15 ml podemos utilizar 10 ml para empezar los experimentos posteriores.

A continuación se ha procedido a calibrar la batería. Para ello, lo primero es saber la carga máxima que puede almacenar. Teóricamente, lo calculamos con la siguiente ecuación:

$$Q = C \cdot V \cdot F \quad (4.1)$$

siendo C la concentración (1.5 M), V el volumen de electrolito (10 ml) y F la constante de Faraday ($F = 96485.3365 \text{ C mol}^{-1}$). De esta forma se obtienen 402 mAh de capacidad de carga almacenable, pero para trabajar con datos más realistas, se ha tomado como valor 379 mAh, que es lo que la batería ha descargado en la electrogeneración. Esto evidencia el hecho de que existen pérdidas y la eficiencia de las baterías no es del 100 %, por lo que es conveniente buscar un método para medir el estado de carga que no se base a la corriente aplicada.

Con este valor de 379 mAh se procede a programar un ciclo de carga y descarga de 20 *steps* con 15 minutos en circuito abierto entre cada uno de ellos para poder medir el voltaje y obtener el estado de carga de la batería a partir de este valor. Cada *step* se programa con un límite de carga de 18.95 mAh, que corresponde a una veinteava parte de la capacidad de carga total, y se pone también un límite de voltaje de 1.8 V para que la batería no se sobrecargue si se ha vuelto a perder capacidad de carga y el valor de 379 mAh resulta excesivo. Los resultados de esta medida se muestran en la figura 4.3. Como se puede observar en la figura, en todos los casos existe una evolución en el color dada por el número de cuentas detectadas por el fotodetector para cada uno de los LEDs. Para el caso del electrolito positivo, cabe destacar que en el rango del 20 al 80 % de carga, aproximadamente, existe una saturación del color. Esto se debe a que la absorbancia de la mezcla del electrolito positivo no se comporta linealmente con la carga [12]. Pese a tener el V^{5+} una absorbancia nula en prácticamente todo el visible e infrarrojo, la absorbancia cuando existen las dos especies es distinta de la combinación lineal de las dos y no se comporta de la misma forma que en el electrolito negativo. La zona saturada se puede mejorar empleando una solución de menor concentración, pero el problema de tener un

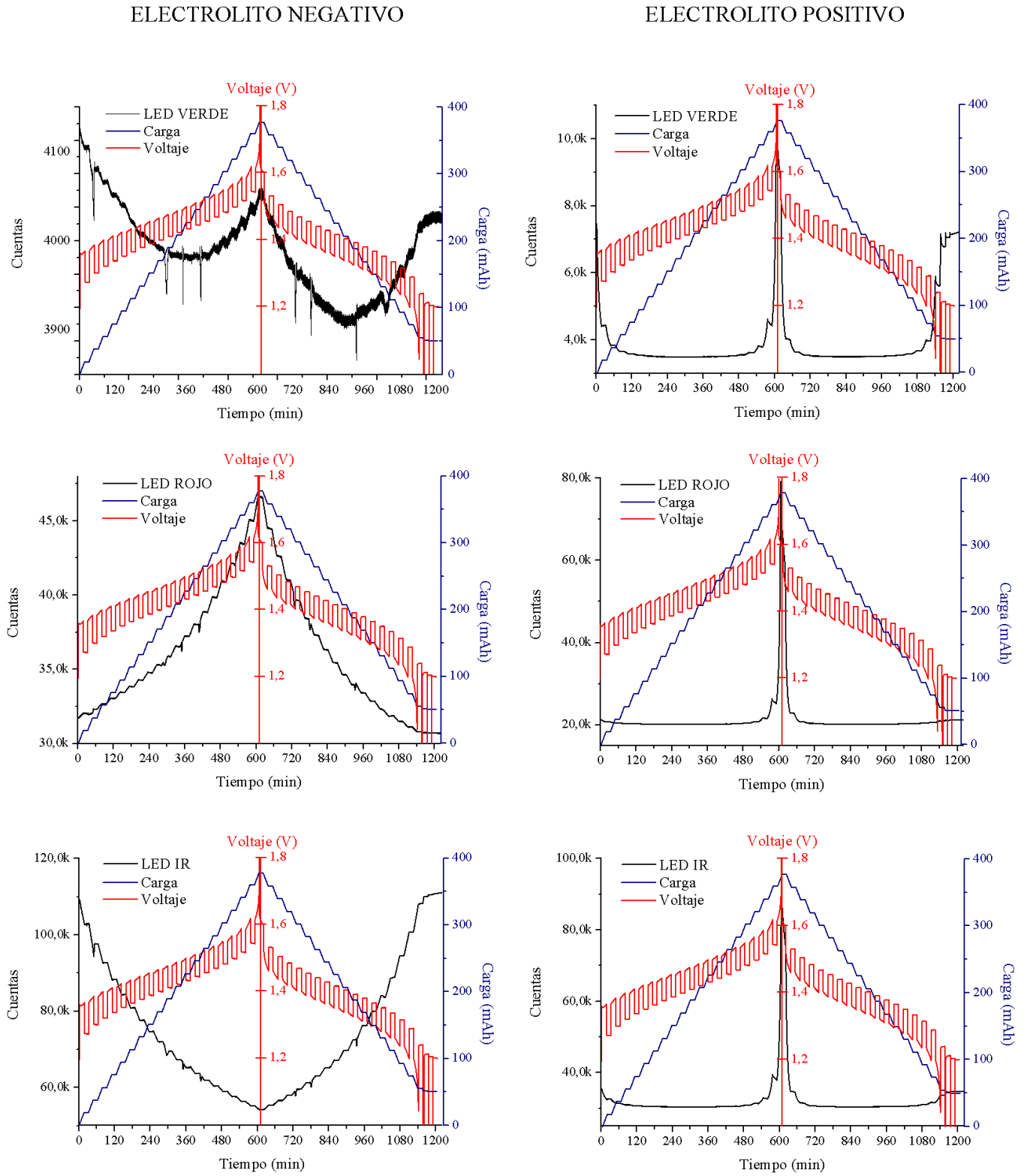


Figura 4.3: Cuentas registradas por el fotodetector, voltaje y carga en función del tiempo para los dos electrolitos durante la calibración.

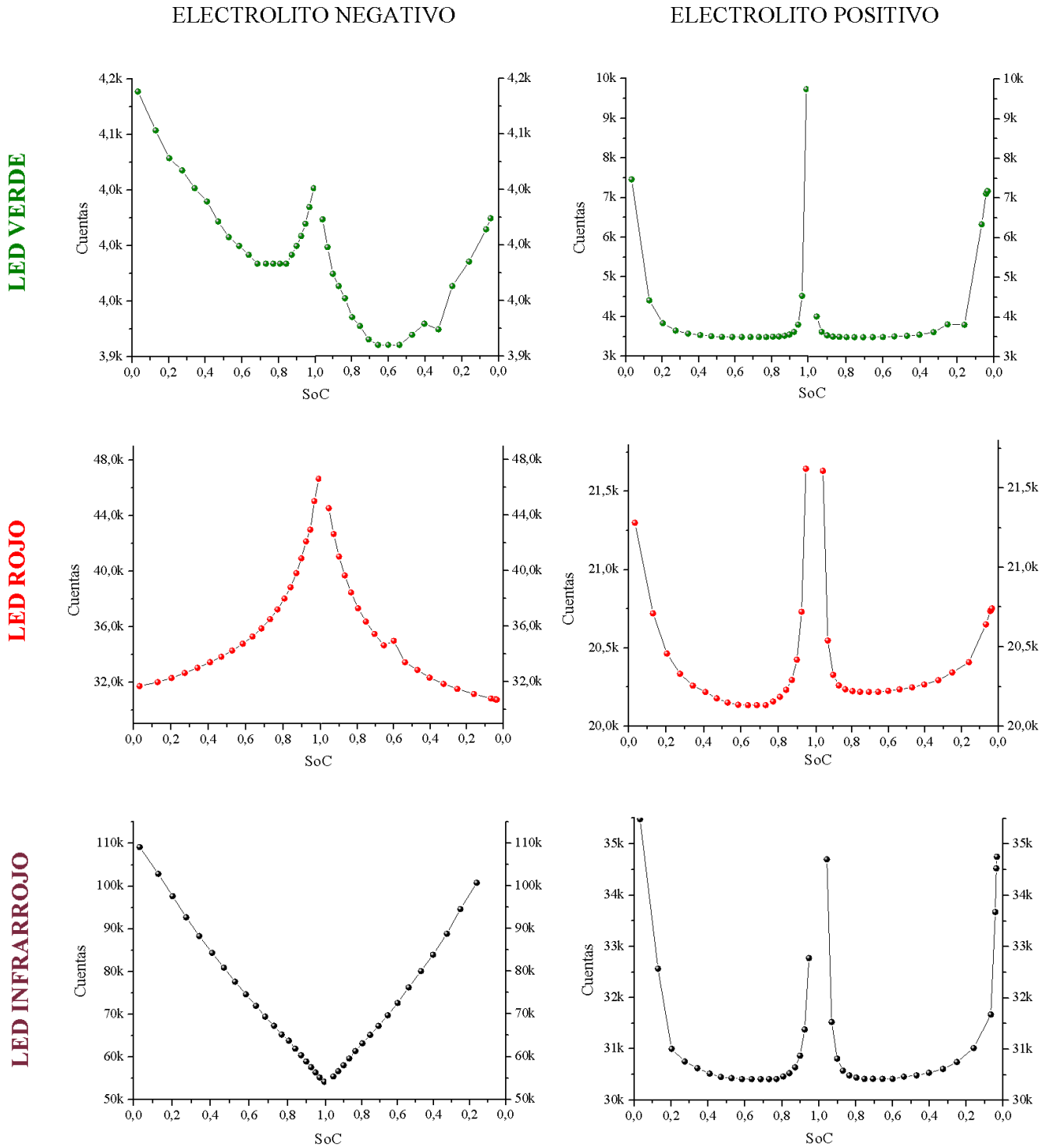


Figura 4.4: Cuentas registradas por el fotodetector en función del estado de carga, para la carga (mitad izquierda) y descarga (mitad derecha) de la batería durante la calibración.

mismo número de cuentas para dos estados de carga contrarios no se puede solucionar de este modo.

A continuación, aplicando la ecuación 3.3, se ha calculado el estado de carga en cada circuito abierto entre steps. En la figura 4.4 se muestran las cuentas en función del estado de carga, siendo las de la mitad izquierda de cada gráfica las cuentas en la parte de carga y las de la mitad derecha las de la descarga de la batería.

Observando ambas figuras, en el electrolito positivo es difícil sacar una relación, ya que a la saturación en el rango central del estado de carga se le suma el hecho de que dos estados de carga distintos pueden tener el mismo número de cuentas. Por otro lado, si nos fijamos en el electrolito negativo, los resultados sí son más claros para el led rojo y el infrarrojo. En la figura 4.4 se puede ver que en el caso del led infrarrojo, para el electrolito negativo, la relación de las cuentas con el estado de carga en función del voltaje en circuito abierto es lineal.

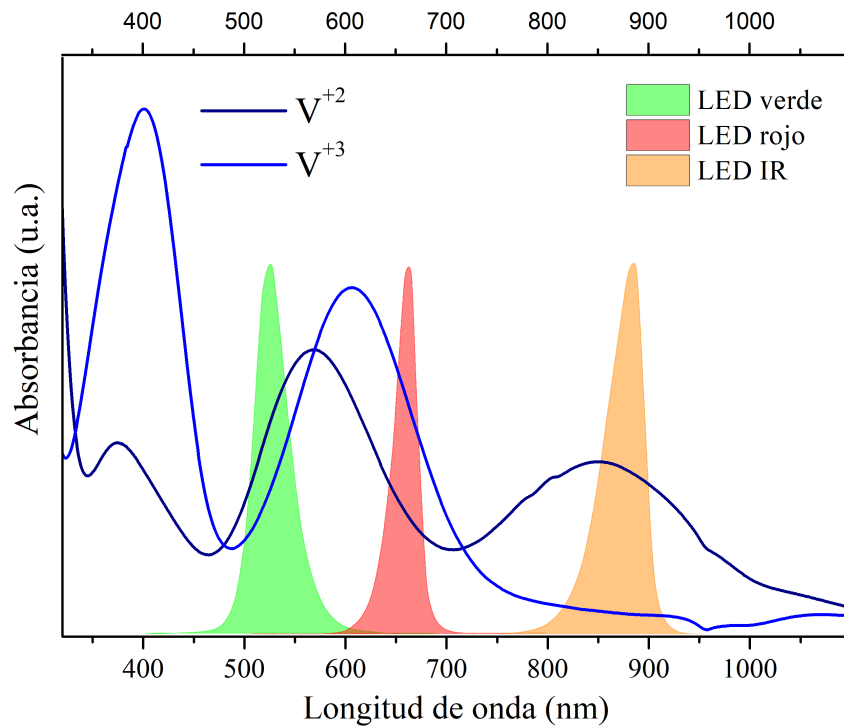


Figura 4.5: Espectro de absorción del V^{2+} y V^{3+} y espectros de emisión de los 3 leds del sensor.

Estos resultados nos han llevado a centrarnos en este electrolito y esta longitud de onda durante el resto del experimento, dado que, además, la mayoría de los estudios similares realizados se han centrado en longitudes de onda ultravioletas o cercanas [11][12]. Para

mA/cm^2 . Para medir el estado de carga con los datos de los calibrados, se ha realizado un ajuste lineal de los datos presentados en la figura 4.4 (y los equivalentes en el segundo calibrado) para el led infrarrojo en el electrolito negativo (figura 4.8). De esta forma, con las cuentas registradas en estos dos ciclos podemos averiguar el estado de carga de la batería sin interrumpir el ciclo de carga.

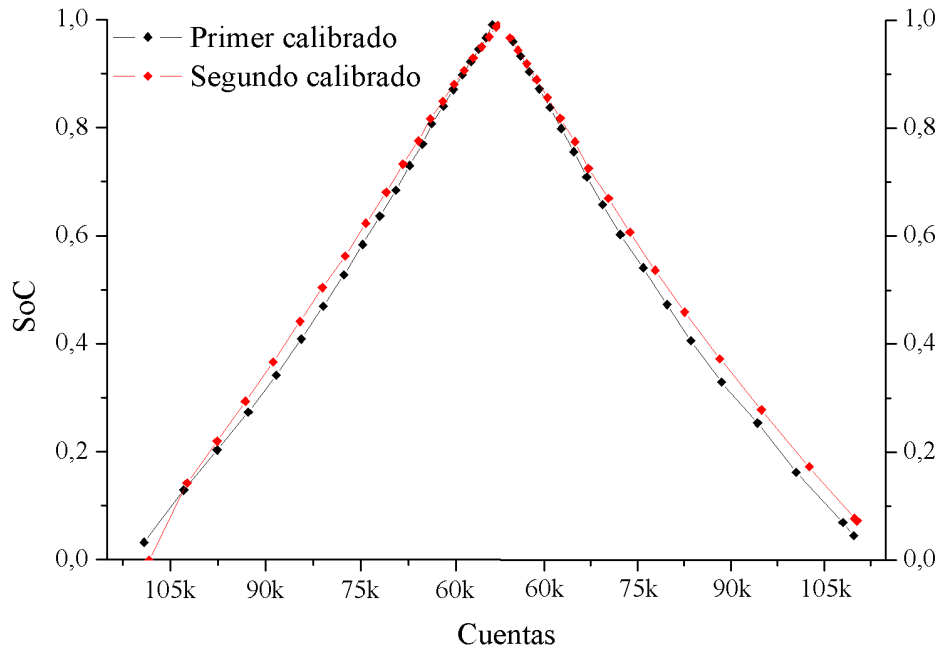


Figura 4.7: Comparación de los dos calibrados de la batería, SoC en función de las cuentas registradas con el LED infrarrojo. Carga a la izquierda y descarga a la derecha.

Como se observa en la figura 4.9 (izquierda), los dos ajustes dan resultados muy similares, lo cual invita a pensar que la calibración y el método son fiables y reproducibles. Por otra parte, si nos fijamos en la curva de carga, como ya se ha indicado con anterioridad, esta nunca vuelve a cero. Esto se debe a que la eficiencia coulombica de la batería no es del 100 % y no se llega a descargar completamente, por lo que en la siguiente carga la batería ya está parcialmente cargada al comenzar. Como vemos en la figura 4.9 (izquierda), al final del calibrado previo a estos dos ciclos de carga, existe una carga residual (de 66 mAh), por lo que al cargar 100 mAh más, la carga de la batería no será solamente de 100 mAh (sino que estará en 166 mAh). Aun así, el estado de carga medido por el método coulombiano ($\text{SoC} = 0,4$) no se correspondería con el obtenido mediante el método fotométrico ($\text{SoC} = 0,55$). Se puede observar también que la batería no carga a un ritmo constante, siendo más rápida la carga en la primera mitad, mientras que la curva de carga se comporta linealmente. Esto lleva a pensar que existen procesos parasitarios en los que se está invirtiendo esta corriente y que no están cargando la batería. Por este motivo,

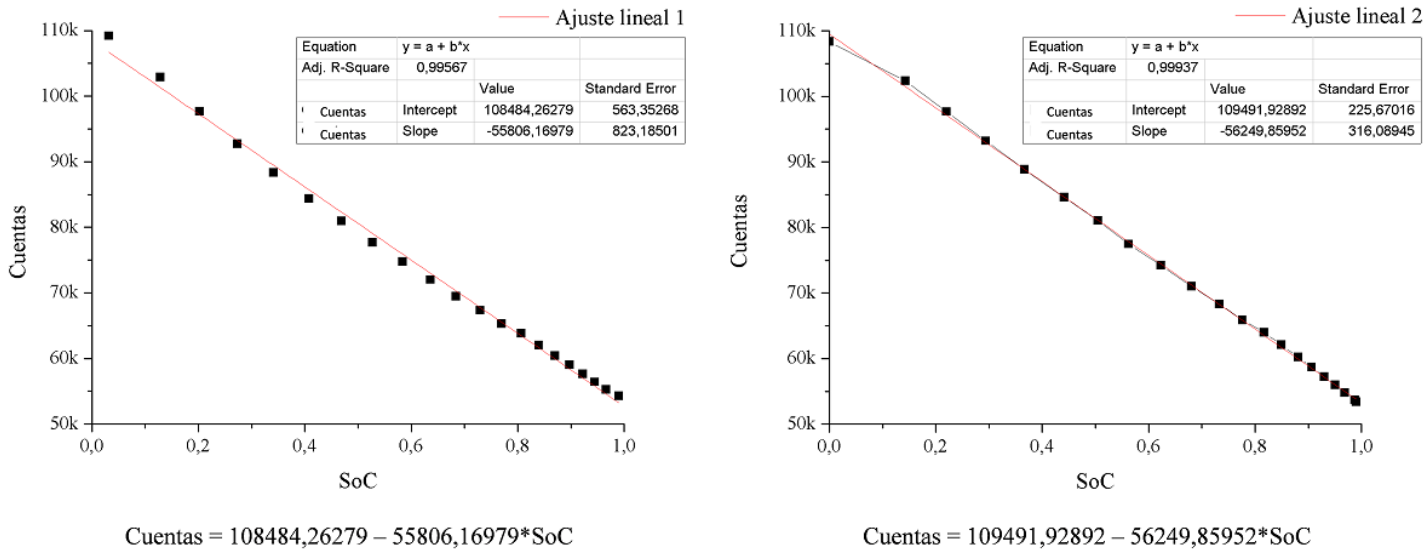


Figura 4.8: Ajustes lineales para el ciclo de carga de los dos calibrados.

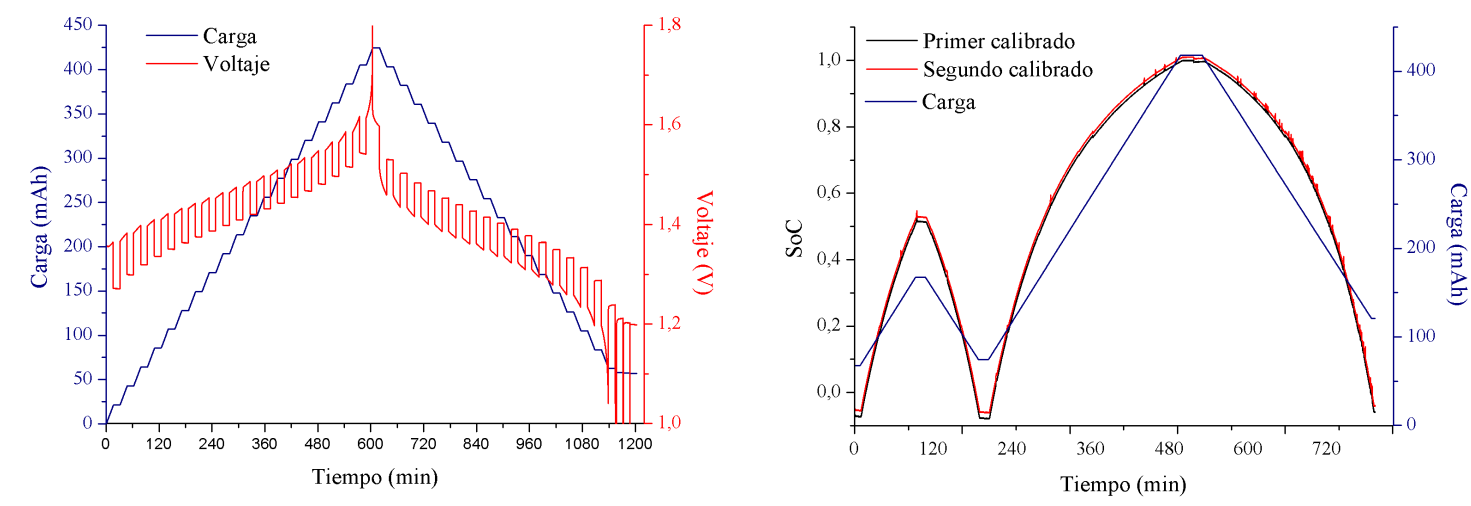


Figura 4.9: Carga y voltaje respecto del tiempo durante el calibrado previo a los dos ciclos medidos (izquierda). Estado de carga a partir del ajuste para dos ciclos de carga seguidos e ininterrumpidos en función del tiempo y carga acumulada en función del tiempo (derecha).

medir el estado de carga de una VRFB en base a la carga acumulada no es un método fiable para conocerlo con precisión.

Capítulo 5

Conclusiones

Como se ha indicado durante el trabajo, el método de la carga (“Coulomb Counting”) no es una manera adecuada de averiguar el estado de carga de una VRFB, dado que se está integrando la intensidad de corriente aplicada durante la carga (o descarga), pero no se está leyendo realmente el estado de la batería “por dentro”. Además, la batería en la práctica está sujeta a pérdidas debidas a efectos de *crossover* o la degradación de la membrana, entre otras causas. Por otro lado, el método del voltaje requiere parar el ciclo de carga o descarga para medir, lo cual, además de poco práctico, puede ayudar a dañar más rápidamente la batería. En este trabajo se ha estudiado el método espectrofotométrico, que se perfila como la mejor alternativa para medir con precisión y de forma continua el estado de carga, además de ser una opción sencilla y económica.

Este trabajo muestra cómo el método de fotodetección en la región infrarroja puede funcionar mejor que en el visible o el ultravioleta gracias a la casi nula absorbancia del V^{3+} en estas longitudes de onda, lo cual implica una mayor sensibilidad. Mientras que se esperaba trabajar con los datos del verde o del rojo, tras una primera medida se vio cómo el comportamiento en el infrarrojo era mejor que en las otras longitudes de onda, encontrándose un comportamiento lineal para la relación entre las cuentas registradas y el estado de carga de la batería. Aunque requiere de un mayor estudio, los resultados encontrados resultan prometedores.

Para un mejor desempeño del experimento se podrían sustituir o mejorar los componentes de la batería. Por ejemplo, dándole otro tipo de tratamientos a los electrodos, o con unos colectores de corriente mejores. Además, sería una buena opción refrigerar y aislar mejor los tanques que contienen el electrolito y probar diferentes ritmos de bombeo, así como otros ritmos de carga (variando la intensidad de corriente suministrada) para comprobar en qué situación se obtiene un mejor rendimiento de la batería. Otra mejora conveniente sería una reducción en el grosor de los tubos empleados. De esta forma, tendríamos un camino óptico inferior que posibilitaría medir electrolitos más concentrados o incluso obtener medidas realistas en el lado positivo.

Aunque en este trabajo se ha demostrado que el método óptico arroja excelentes resultados en la determinación del estado de carga de la batería para el caso del electrolito negativo, es imperativo el desarrollo de un método igualmente fiable y equivalente para el caso del electrolito positivo [13]. Conocer en todo momento y de forma precisa el estado de ambos electrolitos permitiría detectar descompensaciones que conduzcan a un mal funcionamiento de la batería.

Referencias

- [1] B. Dunn, H. Kamath, and J.-M. Tarascon, “Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices,” *Science*, vol. 334, no. 6058, pp. 928-935, 2011.
- [2] Stephan, “Home,” *Advantages - Bushveld Energy*. [Online]. Available: [http:// www.bushveldenergy.com/technology/advantages](http://www.bushveldenergy.com/technology/advantages). [Accessed: 30-Apr-2019].
- [3] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, “Cost metrics of electrical energy storage technologies in potential power system operations,” *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, vol. 25, pp. 43-59, 2018.
- [4] M. Bartolozzi, “Development of redox flow batteries. A historical bibliography,” *Journal of Power Sources*, vol. 27, no. 3, pp. 219-234, 1989.
- [5] C. Blanc and A. Rufer, “Modeling of a vanadium redox flow battery electricity storage system,” thesis, 2009.
- [6] A. Roy and S. Patra, *Development of an all vanadium redox flow battery for efficient utilization of renewable energy*. IEST, Shibpur, 2017.
- [7] C. Blanc and A. Rufer, *Understanding the Vanadium Redox Flow Batteries*. INTECH Open Access Publisher, 2010.
- [8] B. Arribas, R. Melício, J. Teixeira, and V. Mendes, “Vanadium Redox Flow Battery Storage System Linked to the Electric Grid,” *Renewable Energy and Power Quality Journal*, pp. 1025-1036, 2016.
- [9] M. Murnane and A. Ghazel, “A Closer Look at State Of Charge (SOC) and State Of Health ...” [Online]. Available: <https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/technical-articles/A-Closer-Look-at-State-Of-Charge-and-State-Health-Estimation-Techniques-....pdf>. [Accessed: 05-Jun-2019].
- [10] M. Guarnieri, P. Mattavelli, G. Petrone, and G. Spagnuolo, “Vanadium Redox Flow Batteries: Potentials and Challenges of an Emerging Storage Technology,” *IEEE Industrial Electronics Magazine*, vol. 10, no. 4, pp. 20-31, 2016.

- [11] D. N. Buckley, X. Gao, R. P. Lynch, N. Quill, and M. J. Leahy, "Towards Optical Monitoring of Vanadium Redox Flow Batteries (VRFBs): An Investigation of the Underlying Spectroscopy," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 161, no. 4, 2014.
- [12] Z. Tang, D. S. Aaron, A. B. Papandrew, and T. A. Z. Jr., "Monitoring the State of Charge of Operating Vanadium Redox Flow Batteries," 2012.
- [13] C. Petchsingh, N. Quill, J. T. Joyce, D. N. Eidhin, D. Oboroceanu, C. Lenihan, X. Gao, R. P. Lynch, and D. N. Buckley, "Spectroscopic Measurement of State of Charge in Vanadium Flow Batteries with an Analytical Model of VIV-VVAbsorbance," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 1, 2015.