

Estimación del estado de carga de baterías de flujo redox con caudales desequilibrados.

Alejandro Clemente, Andreu Cecilia, Ramon Costa-Castelló

Institut de Robòtica i Informàtica Industrial, CSIC-UPC, Llorens i Artigues 4-6, 08028 Barcelona
alejandro.clemente.leon@upc.edu, andreu.cecilia@upc.edu, ramon.costa@upc.edu

Resumen

Este artículo presenta el diseño de observador de estado para estimar, en línea, el estado de carga de una batería de flujo redox. Una limitación de los algoritmos existentes, hasta el momento, es que asumen una misma concentración de especies en los tanques y las celdas. Esta condición raramente se cumple en la realidad. Por ello, este trabajo presenta un nuevo estimador que es capaz de diferenciar entre la concentración dentro de los tanques y la celda de la batería. El modelo utilizado para el diseño del observador es un modelo electroquímico no lineal que obedece las leyes de conservación de masa y carga. Para estudiar la viabilidad del estimador se realiza un primer análisis de observabilidad. Sobre la base de dicho análisis, se propone un observador no lineal que, finalmente, se valida mediante simulación numérica.

Palabras clave: Batería de flujo redox, estado de carga, observador, diseño mediante LMI.

1 INTRODUCCIÓN

En la actual situación energética, los sistemas de almacenamiento de energía ESS (siglas del inglés *Energy Storage System*) se han convertido en una de las piezas claves para la transición energética. En este contexto, es crucial el diseño de un sistema de almacenamiento a gran escala, de larga duración, bajo coste y mantenimiento.

En este escenario, las baterías de flujo redox (BFR) se han convertido en una de las soluciones más prometedoras [2]. Su principio de funcionamiento se basa en el uso de cuatro especies diferentes separadas dos a dos por una membrana. Estas especies se disuelven en un líquido, conocido como electrolito, que se transporta a una celda electroquímica donde tiene lugar la reacción redox. Dependiendo del flujo de electrones de la corriente de carga o descarga, la concentración de especies variará, según los fenómenos de oxidación y reducción que tengan lugar.

Aunque existen diferentes tipos de BFR, dependiendo de los materiales y la naturaleza de las

especies químicas, todos ellos comparten los mismos componentes y una estructura similar, como se puede ver en la Figura 1. Primero, la BFR presenta los tanques que contienen los electrolitos. Dependiendo del lado del sistema, es posible diferenciar entre catolito y anolito. En segundo lugar, la BFR incluye un conjunto de bombas, que tienen la función de inyectar el electrolito a través de todo el sistema, cerrando el ciclo tanque-celda. Finalmente, la celda electroquímica sirve como un recinto donde ocurren las reacciones de reducción y oxidación, considerando el flujo de electrones que la atraviesan a través de los colectores de corriente.

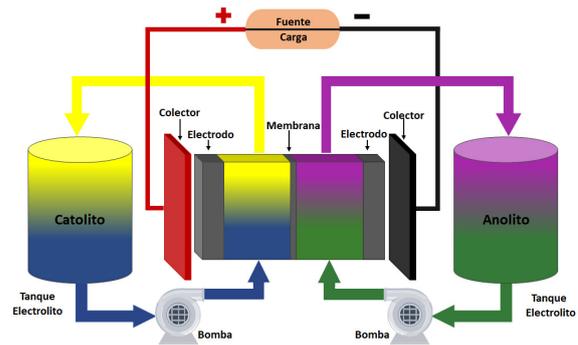


Figura 1: Principales partes y componentes de una batería de flujo redox.

La principal distinción entre los diferentes sistemas de BFR viene dada por la naturaleza de las especies activas que conforman los electrolitos. De esta manera, cabe destacar la batería de flujo redox de vanadio (BFRV) desarrollada por la investigadora Skyllas-Kazacos [11]. La principal ventaja de una BFRV es que todas las especies son óxidos de vanadio, lo que garantiza que una posible mezcla de electrolitos por los fenómenos de transporte a través de la membrana no provoque ningún daño o reacción secundaria. El anolito está compuesto por las especies de vanadio existentes V^{2+} y V^{3+} y el catolito por las valencias de vanadio V^{4+} y V^{5+} que en la naturaleza, existen como los óxidos VO^{2+} y VO_2^+ , respectivamente.

Aunque durante todos estos años se ha realizado un extenso análisis de los diferentes aspectos relacionados con las BFRV, las técnicas de control y

los estimadores de variables internas siguen siendo un área abierta de estudio. Especialmente, uno de los retos más importantes corresponde en determinar el estado de carga SOC (del inglés *State Of Charge*).

El SOC da información sobre la energía almacenada en el sistema, estando directamente relacionado con la cantidad de especies contenidas en el mismo. Por tanto, dependiendo de la concentración de especies de cada electrolito, su valor puede variar. Como en cualquier tipo de batería o sistema de almacenamiento de energía, su medición es fundamental para garantizar el correcto funcionamiento del sistema [7], siendo también una variable utilizada para el diseño de controladores de caudal óptimos [8]. Dado que el SOC depende de la concentración de las especies, uno de los grandes campos de estudio consiste en encontrar posibles sensores para medir estas concentraciones en tiempo real. Propiedades físicas de los electrolitos que pueden usarse para determinar la cantidad de las diferente especies son el color, la viscosidad o la conductividad [13]. Sin embargo, ninguno de ellos ha arrojado resultados alentadores.

Dada la dificultad en medir directamente la composición de los electrolitos, el uso de observadores de estado se está convirtiendo en una opción atractiva. Esta técnica ha sido utilizada para resolver problemas de monitorización en sistemas electroquímicos similares [1], [3], [5], [4]. Entre todas las posibles variables a medir de manera sencilla y precisa, se destacan la tensión y la temperatura. Ambas medidas dependen de las concentraciones de especies dentro de la celda, existiendo numerosos modelos que las relacionan [10].

En la literatura existen diferentes estimadores que se han desarrollado para estimar el SOC. Sin embargo, todos hacen un conjunto de supuestos que difícilmente se cumplen en la realidad. Una de las principales suposiciones es considerar que el caudal de flujo del electrolito es lo suficientemente grande como para que la concentración del tanque y la celda sea la misma en todo momento, lo que permite expresar el OCV en función del SOC. Utilizando estas hipótesis, Skyllas-Kazacos ha presentado diferentes estimadores. Sólo para la estimación de SOC, se presenta un filtro de Kalman extendido (EKF) en [19], mientras que para la estimación de SOC y estado de salud (SOH), algunos estimadores son un observador de modo deslizante (SMO) [18] y una estimación adaptativa basada en un modelo de batería identificado en línea [16].

Se puede notar que los trabajos presentados no pueden tratar con BFRV operando en condiciones donde el caudal no es lo suficientemente alto, o es

diferente en ambas circuitos del sistema. Además, algunas de estas técnicas, como por ejemplo el uso del KF, suponen un modelo de la BFRV lineal, por lo que el observador sólo puede dar una solución local y requiere una inicialización adecuada del observador para garantizar una estimación precisa.

Teniendo en cuenta estas limitaciones, este trabajo presenta un observador del SOC basado en un modelo electroquímico no lineal donde se diferencia entre la concentración de especies de celda y tanque, presentando nuevas definiciones del SOC que difieren de las comúnmente utilizadas, pero permiten un estudio más realista del sistema. Así, a diferencia de los trabajos presentados, no se asume que el SOC sea el mismo en ambos circuitos del sistema ni que sólo dependa de las concentraciones de vanadio en las celdas.

Este trabajo ha sido organizado de la siguiente manera: la Sección 2 presenta la formulación del problema con el modelo no lineal y la expresión del OCV. En la Sección 3, se realiza el análisis de observabilidad y reducción del modelo. La Sección 4 presenta el diseño del observador mediante la formulación LMI. Todo el estudio ha sido validado mediante simulación numérica en la Sección 5. Finalmente, la Sección 6 presenta las principales conclusiones de este trabajo.

2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

El modelo electroquímico utilizado se basa en los trabajos de Skyllas-Kazacos [17], siendo uno de los más utilizados y aceptados. Este modelo ha sido validado experimentalmente en trabajos previos [6].

Este modelo electroquímico puede representarse en el espacio de estados mediante la siguiente expresión:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}_- \mathbf{x} \cdot q_- + \mathbf{A}_+ \mathbf{x} \cdot q_+ + \mathbf{b}j \quad (1)$$

donde $\mathbf{x} = [c_2^c, c_3^c, c_4^c, c_5^c, c_2^t, c_3^t, c_4^t, c_5^t]^\top$ es el vector de estado, c_i^j representa la concentración de especie de vanadio V^{i+} en j , donde $j = \{c, t\}$ significa la concentración en la celda y el tanque respectivamente, q_- y q_+ son los caudales de las partes de anolito y catolito y j es la densidad de corriente. Las matrices \mathbf{A}_- y \mathbf{A}_+ están relacionadas con la parte del caudal, y el vector \mathbf{b} representa el flujo de electrones. Tanto las matrices como el vector \mathbf{b} aparecen resumidos en el Anexo.

El OCV, que depende exclusivamente de las concentraciones de celda, se puede calcular a partir

de la ecuación de Nernst:

$$\text{OCV} = E^\theta + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{c_2^c \cdot c_5^c}{c_3^c \cdot c_4^c} \right) \quad (2)$$

donde E^θ es el potencial de electrodo estándar, R es la constante de gas ideal, T es la temperatura del electrolito dentro de la celda y F es la constante de Faraday.

En este trabajo, el SOC se define como el mínimo entre las de las partes anolito y catolito:

$$\text{SOC} = \min\{\text{SOC}_-, \text{SOC}_+\} \quad (3)$$

donde las expresiones correspondientes de SOC_- y SOC_+ son:

$$\begin{aligned} \text{SOC}_- &= \left(\frac{c_2^t v_-^t + c_2^c v^c}{c_2^t v_-^t + c_2^c v^c + c_3^t v_-^t + c_3^c v^c} \right) \\ \text{SOC}_+ &= \left(\frac{c_5^t v_+^t + c_5^c v^c}{c_4^t v_+^t + c_4^c v^c + c_5^t v_+^t + c_5^c v^c} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

siendo v^c , v_-^t y v_+^t los volúmenes de la celda, tanque de anolito y tanque de catolito, los cuales son constantes y aparecen definidos en la Tabla ???. Como se puede notar, el cálculo del SOC requiere la estimación de la concentración de especies dentro de la celda.

Finalmente, considerando las anteriores expresiones, es posible formular el siguiente sistema:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{x}} &= \mathbf{A}_- \mathbf{x} \cdot q_- + \mathbf{A}_+ \mathbf{x} \cdot q_+ + \mathbf{b}j \\ y &= h(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (5)$$

donde y es la salida del sistema, que corresponde al voltaje OCV calculado mediante (2). El objetivo de este trabajo es proponer un observador que sea capaz de estimar los estados \mathbf{x} , y por tanto el SOC mediante la ecuación en (3).

3 REDUCCIÓN DEL MODELO

Un inconveniente importante del modelo descrito en (1) es que, debido a fenómenos de conservación de masa y de carga, el sistema no es de realización mínima. Es decir, la dinámica del sistema evoluciona en un espacio de dimensión inferior a 8. Por ello, primeramente se utilizarán las propiedades de conservación de masa y carga a para reducir el orden del sistema.

Por un lado, la masa total de especies dentro de la VBFR debe permanecer constante. Este principio se puede extrapolar a la conservación del número total de moles dentro del sistema, que se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$m_t = (c_2^c + c_3^c + c_4^c + c_5^c)v^c + (c_2^t + c_3^t)v_-^t + (c_4^t + c_5^t)v_+^t \quad (6)$$

donde m_t expresa el número total de moles de especies de vanadio dentro del sistema.

Por otro lado, considerando el principio de conservación de la carga, la carga total debe ser igual a lo largo del tiempo. Para este caso, la expresión que expresa esta ley para la BFRV es:

$$\begin{aligned} c_t &= (2c_2^c + 3c_3^c + 4c_4^c + 5c_5^c)v^c + (2c_2^t + 3c_3^t)v_-^t \\ &\quad + (4c_4^t + 5c_5^t)v_+^t \end{aligned} \quad (7)$$

donde c_t se usa para expresar la carga total del sistema, que depende de la valencia i de cada especie de vanadio V^i .

Finalmente, es posible expresar la masa total en un lado del sistema, en este caso se ha considerado el catolito, m_+ , mediante la siguiente expresión:

$$m_+ = (c_4^c + c_5^c)v^c + (c_4^t + c_5^t)v_+^t \quad (8)$$

Por medio de esta expresión, también es posible calcular la masa en la parte del anolito del sistema como:

$$m_- = m_t - m_+ \quad (9)$$

Como las expresiones (6), (7) y (8) son linealmente independientes entre sí, pueden usarse para reducir el número de estados a 5. De esta manera, es posible reformular el modelo original como un modelo de orden 5. En concreto, es posible formular la nueva dinámica del sistema:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{x}} &= \mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{b}j + \phi \\ y &= h(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (10)$$

donde $\dot{\mathbf{x}}$ son las dinámicas del nuevo vector espacial de estado $\mathbf{x} = [c_2^c, c_3^c, c_4^c, c_5^c, c_5^t]^\top$, \mathbf{A} es la nueva matriz del efecto del caudal, y ϕ es el vector de los nuevos parámetros m_t , c_t y m_+ que se pueden expresar como $\phi(m_t, c_t, m_+)$. Todas estas nuevas matrices de espacios se resumen en el Anexo.

4 DISEÑO DEL OBSERVADOR

El diseño del observador explotará cierta propiedad de la jacobiana de la ecuación de salida. Como primer paso, es conveniente transformar el sistema a una forma equivalente que facilite el proceso de diseño del observador.

4.1 Transformación del sistema

Una propiedad clave a destacar es que la principal no linealidad del sistema, que aparece en la función de salida $h(\mathbf{x})$, satisface la condición de jacobiana acotada:

$$\mathbf{k}_{h,1} \leq \frac{\partial h}{\partial \mathbf{x}} \leq \mathbf{k}_{h,2} \quad (11)$$

donde $\mathbf{k}_{h,1}$ y $\mathbf{k}_{h,2}$ son los vectores inferior y superior de valores que limitan la salida jacobiana. Estos valores se pueden calcular como:

$$\mathbf{k}_{h,1} = \frac{RT}{F} \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ c_{2,max}^c & c_{3,min}^c & c_{4,min}^c & c_{5,max}^c & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{k}_{h,2} = \frac{RT}{F} \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ c_{2,min}^c & c_{3,max}^c & c_{4,max}^c & c_{5,min}^c & 0 \end{bmatrix}$$

donde $c_{i,min}^c$ y $c_{i,max}^c$ son, respectivamente, la concentración mínima y máxima de especies de vanadio i .

Al cumplir la condición jacobiana acotada, el modelo del sistema se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{x}} &= \mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{b}j + \phi \\ y &= \mathbf{k}_{h,1}\mathbf{x} + \bar{h}(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (12)$$

donde $\bar{h}(\mathbf{x})$ es una función monótona no decreciente que se puede calcular como:

$$\bar{h}(\mathbf{x}) = -\mathbf{k}_{h,1}\mathbf{x} + h(\mathbf{x}). \quad (13)$$

Mediante la nueva formulación (12) es posible formular al observador, y desarrollar su análisis de una forma más comprensible.

4.2 Estructura del Observador

Teniendo en cuenta la nueva formulación del sistema, el observador no lineal que se propone en este estudio tiene la siguiente dinámica:

$$\begin{aligned} \dot{\hat{\mathbf{x}}} &= \mathbf{A}\hat{\mathbf{x}} + \mathbf{L}_1 \{y - \mathbf{k}_{h,1}\hat{\mathbf{x}} - \bar{h}(\hat{\mathbf{x}}) \\ &+ \mathbf{L}_2[y - \mathbf{k}_{h,1}\hat{\mathbf{x}} - \bar{h}(\hat{\mathbf{x}})]\} + \mathbf{b}j + \phi, \end{aligned} \quad (14)$$

donde $\hat{\mathbf{x}}$ es la estimación del vector de estado, y \mathbf{L}_1 y \mathbf{L}_2 son las ganancias del observador en \mathbb{R}^5 a sintonizar acorde al siguiente lema.

Lema 4.1 Considerar que la siguiente desigualdad matricial lineal (LMI) se cumple para alguna matriz definida positiva y simétrica $\mathbf{P} \in \mathbb{R}^{5 \times 5}$ y un vector $\mathbf{Y} \in \mathbb{R}^5$ [14]:

$$\begin{aligned} &\begin{bmatrix} \mathbf{A}^\top \mathbf{P} + \mathbf{P}\mathbf{A} + 2\epsilon\mathbf{P} - \mathbf{k}_{h,1}^\top \mathbf{Y}^\top - \mathbf{Y}\mathbf{k}_{h,1} & * \\ & -\mathbf{Y} & 0 \end{bmatrix} \\ &- \begin{bmatrix} \mathbf{0} & * \\ -\frac{\mathbf{k}_{h,2} - \mathbf{k}_{h,1}}{2} (\mathbf{I} - \mathbf{L}_2 \frac{\partial h}{\partial \mathbf{x}}) & \mathbf{I} \end{bmatrix} < 0 \end{aligned} \quad (15)$$

donde $*$ denota los términos simétricos de las respectivas matrices, $\mathbf{0}$ y \mathbf{I} son las matrices cero y identidad de las dimensiones correspondientes.

Entonces, si la ganancia del observador se ajusta como $\mathbf{L}_1 = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{Y}$, el error de estimación e , definido como $e = (\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}})$, será asintóticamente estable satisfaciendo la siguiente condición:

$$\|\mathbf{x}(t) - \hat{\mathbf{x}}(t)\| \leq k \|\mathbf{x}(0) - \hat{\mathbf{x}}(0)\| e^{-\epsilon t}, \quad (16)$$

donde k, ϵ son constantes positivas.

Demostración 4.1 Considerando el sistema representado en (14), la dinámica del error de estimación $e = (\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}})$ toma la siguiente forma:

$$\dot{e} = (\mathbf{A} - \mathbf{L}_1 \mathbf{k}_{h,1})e - \mathbf{L}_1 [\bar{h}(\mathbf{x}) - \bar{h}(\hat{\mathbf{x}} + \mathbf{L}_2(h(\mathbf{x}) - h(\hat{\mathbf{x}})))] ,$$

que se puede expresar de forma más compacta como:

$$\dot{e} = (\mathbf{A} - \mathbf{L}_1 \mathbf{k}_{h,1})e - \mathbf{L}_1 \psi, \quad (17)$$

siendo ψ una función proporcional variable en el tiempo de e . Esto se puede probar mediante el teorema del valor medio, que hace posible expresar ψ como [15]:

$$\begin{aligned} \psi &= \bar{h}(\mathbf{x}) - \bar{h}(\hat{\mathbf{x}} + \mathbf{L}_2(h(\mathbf{x}) - h(\hat{\mathbf{x}}))) \\ &= \left(\frac{\partial h}{\partial \mathbf{x}} - \mathbf{k}_{h,1} \right) \left(\mathbf{I} - \mathbf{L}_2 \frac{\partial h}{\partial \mathbf{x}} \right) (\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}). \end{aligned} \quad (18)$$

Considerando también la propiedad jacobiana acotada de la salida, como se muestra en (11), es posible obtener la siguiente restricción:

$$\psi^\top \left[\psi - (\mathbf{k}_{h,2} - \mathbf{k}_{h,1}) \left(\mathbf{I} - \mathbf{L}_2 \frac{\partial h}{\partial \mathbf{x}} \right) e \right] \leq 0. \quad (19)$$

Por medio de esta formulación, el sistema constituye una representación sistema de Lure. Entonces, considera \mathbf{V} como una función candidata de la forma:

$$\mathbf{V} = e^\top \mathbf{P}e, \quad \mathbf{P} > 0. \quad (20)$$

Entonces, es posible mostrar que:

$$\dot{\mathbf{V}} + 2\epsilon \mathbf{V} \leq 0, \quad (21)$$

donde el lado izquierdo de (21) toma la siguiente forma cuadrática:

$$\begin{bmatrix} e \\ \psi \end{bmatrix}^\top \begin{bmatrix} \bar{\mathbf{A}}^\top \mathbf{P} + \mathbf{P}\bar{\mathbf{A}} + 2\epsilon\mathbf{P} & * \\ -\mathbf{L}_1^\top \mathbf{P} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e \\ \psi \end{bmatrix} \quad (22)$$

y al considerar la condición para e y ψ calculada en (19) es posible obtener las restricciones semidefinidas de la formulación LMI presentada en (15) aplicando el S-Procedure [12].

En consecuencia, se cumple la condición de estabilidad exponencial expresada mediante (16) [9].

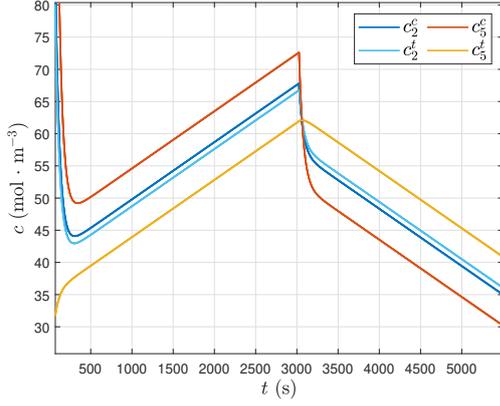


Figura 2: Dinámica de concentración de las especies activas en el sistema.

Tabla 1: Parámetros de la BFRV.

Parámetro	Valor
c_t	5600 C
j	100 A · m ⁻²
m_t	1.6 · 10 ³ mol
m_+	0.8 · 10 ³ mol
s_e	9 · 10 ⁻⁴ m ²
v^c	4.5 · 10 ⁻⁶ m ³
v_-^t	1 · 10 ⁻⁴ m ³
v_+^t	1 · 10 ⁻⁴ m ³

5 SIMULACIÓN NUMÉRICA

Para validar el observador propuesto se ha realizado una simulación numérica, considerando concentraciones realistas de vanadio, con una concentración total de especies de vanadio en el electrolito igual a 0,4 M [6]. El resto de parámetros del sistema aparecen resumidos en la Tabla 1.

La Figura 2 muestra la evolución de las especies activas V²⁺ y V⁵⁺ durante un ciclo de carga y descarga. Observe que, como el caudal de electrolito de la parte del anolito es alto, la diferencia de concentraciones entre la celda y el tanque para las especies de vanadio V²⁺ es casi nula. Sin embargo, para un caudal bajo como los introducidos en el lado del catolito, la diferencia es considerable como se puede notar mirando los perfiles de c_5^c y c_5^t . Seleccionando un valor de $\epsilon = 0.1$, y considerando que las concentraciones mínima y máxima de las especies de vanadio son 0.005 y 0.395 M, se puede resolver el problema LMI definido en (15). En consecuencia, se obtienen los valores de las matrices \mathbf{P} y \mathbf{Y} son:

$$\mathbf{P} = 10^3 \begin{bmatrix} 3.1943 & 2.9537 & 2.2191 & 0.5110 & 1.5224 \\ 2.9537 & 4.3734 & 2.5695 & 0.6362 & 1.8727 \\ 2.2191 & 2.5695 & 2.3021 & 0.6680 & 1.5772 \\ 0.5110 & 0.6362 & 0.6680 & 0.8645 & 0.5121 \\ 1.5224 & 1.8727 & 1.5772 & 0.5121 & 1.9589 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} 622.4988 \\ 654.2821 \\ 924.3394 \\ 818.3161 \\ 784.8318 \end{bmatrix}$$

Con estos resultados se ha implementado el observador para analizar su robustez y eficiencia en términos de estimación del SOC. Para ello se ha inicializado la dinámica de la BFRV con las siguientes concentraciones iniciales $\mathbf{x}(0) = [50 \ 350 \ 350 \ 50 \ 50]^T$, suponiendo que el sistema está equilibrado en su momento inicial. Por otro lado, la dinámica de estimación se ha inicializado aleatoriamente con las siguientes concentraciones $\hat{\mathbf{x}}(0) = [10 \ 350 \ 120 \ 70 \ 180]^T$ asumiendo que no hay información sobre los estados del sistema.

Como se puede observar en la Figura 3, el SOC estimado denotado como \hat{SOC} converge al valor real en menos de 300 segundos, lo que indica que el observador diseñado funciona correctamente y opera en una escala de tiempo similar al sistema.

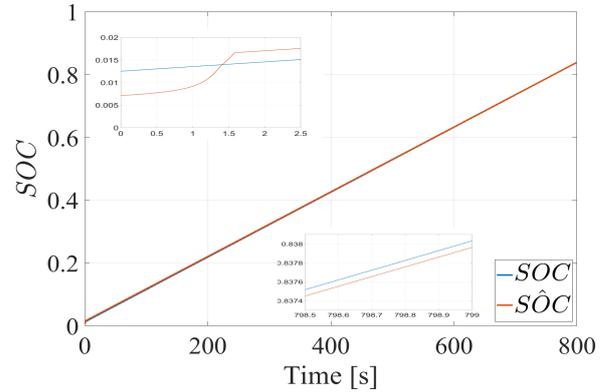


Figura 3: Comparación entre el SOC real y los observados.

6 CONCLUSIONES

Este trabajo ha presentado un observador para un modelo electroquímico no lineal de una BFRV, que permite estimar el SOC en tiempo real, mediante la medida OCV. Los resultados obtenidos muestran que el observador presentado es capaz de estimar el SOC con precisión, en condiciones de desequilibrio con concentraciones de tanque y celda diferentes.

ANEXOS

Matrices modelo original

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{v^c} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{v^c} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{v^c} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{v^c} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{v_-^t} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{v_-^t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{v_-^t} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{v_-^t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{A}_+ = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{v^c} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{v^c} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{v^c} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{v^c} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{v_+^t} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{v_+^t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{v_+^t} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{v_+^t} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{b} = \frac{S_e}{F \cdot v^c} [1 \quad -1 \quad -1 \quad 1 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0]^\top$$

Matrices modelo reducido

$$\mathbf{A} = \frac{1}{v^c} \begin{bmatrix} a_{11}v^c & 0 & a_{13}v^c & a_{14}v^c & q_- \\ 0 & a_{22}v^c & a_{23}v^c & a_{24}v^c & -q_- \\ 0 & 0 & -2q_+ & -q_+ & -q_+ \\ 0 & 0 & 0 & -q_+ & q_+ \\ 0 & 0 & 0 & \frac{v^c}{v_+^t}q_+ & -\frac{v^c}{v_+^t}q_+ \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{b} = \frac{S_e}{F \cdot v^c} [1 \quad -1 \quad -1 \quad 1 \quad 0]^\top$$

$$\phi = \frac{1}{v^c} \begin{bmatrix} \left(\frac{3m_t}{v_-^t} + \frac{4m_+}{v^c} - \frac{3m_+v_+^t}{v^c v_-^t} - \frac{c_t}{v_-^t} \right) q_- \\ \left(\frac{c_t}{v_-^t} + \frac{2m_+v_+^t}{v^c v_-^t} - \frac{2m_t}{v_-^t} - \frac{4m_+}{v^c} \right) q_- \\ \frac{m_+}{v^c} q_+ \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$a_{11} = \left(-\frac{1}{v^c} - \frac{1}{v_-^t} \right) q_- \quad a_{13} = \left(\frac{1}{v_-^t} + \frac{3v_+^t}{v^c v_-^t} - \frac{4}{v^c} \right) q_-$$

$$a_{14} = \left(\frac{1}{v_-^t} + \frac{3v_+^t}{v^c v_-^t} - \frac{4}{v^c} \right) q_- \quad a_{22} = \left(-\frac{1}{v^c} - \frac{1}{v_-^t} \right) q_-$$

$$a_{23} = \left(\frac{4}{v^c} - \frac{2}{v_-^t} - \frac{2v_+^t}{v^c v_-^t} \right) q_- \quad a_{24} = a_{23} - \left(\frac{1}{v_-^t} \right) q_-$$

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el programa del CSIC para la Recuperación Española,

Plan de Transformación y Resiliencia financiado por el Fondo de Recuperación y Fondo de Resiliencia de la Unión Europea, establecido por el Reglamento (UE) 2020/2094, bajo el proyecto PTI TRANSENER+ (ref.TRE2103000) y el Ministerio de Economía y Competitividad de España bajo Proyecto DOVELAR (ref. RTI2018-096001-B-C32). Este trabajo ha estado parcialmente financiado por el proyecto PID2021-126001OB-C31 financiado por MCIN/AEI /10.13039/501100011033 / ERDF, EU

English summary

Online state of charge estimation for redox flow battery with unequal flow rates

Abstract

This study presents an online observer to estimate the state of charge of a redox flow battery. The study analyzes the main existing methodologies used to estimate this indicator, and which assumptions are considered in most of the cases. Based on this, a new estimator is presented that distinguishes between the concentration in tank and cell parts of the system. The model used for the design of the observer is a nonlinear electrochemical model that obeys the laws of conservation of mass and charge. An observability analysis is presented to study the feasibility of designing an estimator for the proposed purpose. Based on the observability analysis, a LMI observer is proposed, designed and validated through numerical simulation.

Keywords: Redox flow battery, state of charge, non-linear observer, LMI formulation.

Referencias

- [1] A. Clemente, A.C., Castelló, R.C.: Soc and diffusion rate estimation in redox flow batteries: An i&i-based high-gain observer approach. 20th European Control Conference, Rotterdam **20**, 169–180 (20210)
- [2] Arenas, L.A., Ponce de León, C., Walsh, F.C.: Redox flow batteries for energy storage: their promise, achievements and challenges. Current Opinion in Electrochemistry **16**, 117–126 (07 2019), doi:10.1016/j.coelec.2019.05.007
- [3] Cecilia, A., Costa-Castelló, R.: Observador de alta ganancia con zona muerta ajustable

- para estimar la saturación de agua líquida en pilas de combustible tipo pem. *Revista Iberoamericana de Automática e Informática industrial* **17**(2), 169–180 (2020), doi:10.4995/riai.2020.12689
- [4] Cecilia, A., Sahoo, S., Dragičević, T., Costa-Castelló, R., Blaabjerg, F.: Detection and mitigation of false data in cooperative dc microgrids with unknown constant power loads. *IEEE Transactions on Power Electronics* **36**(8), 9565–9577 (2021), doi:10.1109/TPEL.2021.3053845
- [5] Cecilia, A., Serra, M., Costa-Castelló, R.: Pemfc state and parameter estimation through a high-gain based adaptive observer. 21st IFAC World Congress (07 2020)
- [6] Clemente, A., Montiel, M., Barreras, F., Lozano, A., Costa-Castelló, R.: Vanadium redox flow battery state of charge estimation using a concentration model and a sliding mode observer. *IEEE Access* **9**, 72368–72376 (2021), doi:10.1109/ACCESS.2021.3079382
- [7] Clemente, A., Ramos, G., Costa-Castelló, R.: Voltage h ∞ control of a vanadium redox flow battery. *Electronics* **9**, 1567 (09 2020), doi:10.3390/electronics9101567
- [8] Clemente, A., Costa-Castelló, R.: Redox flow batteries: A literature review oriented to automatic control. *Energies* **13**, 4514 (09 2020), doi:10.3390/en13174514
- [9] Khalil, H.: *Nonlinear systems*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA, **3** (2002)
- [10] Knehr, K., Kumbur, E.: Open circuit voltage of vanadium redox flow batteries: Discrepancy between models and experiments. *Electrochemistry Communications* **13**(4), 342–345 (2011), doi:10.1016/j.elecom.2011.01.020
- [11] Rychcik, M., Skyllas-Kazacos, M.: Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources* **22**(1), 59–67 (1988), doi:10.1016/0378-7753(88)80005-3
- [12] Scherer, C., Weiland, S.: *Lecture notes disc course on linear matrix inequalities in control* (2005)
- [13] Skyllas-Kazacos, M., Kazacos, M.: State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control. *Journal of Power Sources* **196**(20), 8822 – 8827 (2011), doi:10.1016/j.jpowsour.2011.06.080
- [14] Wang, Y., Rajamani, R.: Feasibility analysis of the bilinear matrix inequalities with an application to multi-objective nonlinear observer design. *IEEE 55th Conference on Decision and Control (CDC)* **55**, 3252–3257 (2016), doi:10.1109/CDC.2016.7798758
- [15] Wang, Y., Rajamani, R., Bevly, D.M.: Observer design for differentiable lipschitz nonlinear systems with time-varying parameters. *Proceedings of 53rd IEEE Conference on Decision and Control (CDC)* **53** (2014), doi:10.1109/CDC.2014.7039373
- [16] Wei, Z., Tseng, K.J., Wai, N., Lim, T.M., Skyllas-Kazacos, M.: Adaptive estimation of state of charge and capacity with online identified battery model for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources* **332**, 389 – 398 (2016), doi:10.1016/j.jpowsour.2016.09.123
- [17] Wei, Z., Xiong, R., Lim, T.M., Meng, S., Skyllas-Kazacos, M.: Online monitoring of state of charge and capacity loss for vanadium redox flow battery based on autoregressive exogenous modeling. *Journal of Power Sources* **402**, 252 – 262 (2018), doi:10.1016/j.jpowsour.2018.09.028
- [18] Xiong, B., Zhao, J., Su, Y., Wei, Z., Skyllas-Kazacos, M.: State of charge estimation of vanadium redox flow battery based on sliding mode observer and dynamic model including capacity fading factor. *IEEE Transactions on Sustainable Energy* **8**(4), 1658–1667 (2017), doi:10.1109/TSTE.2017.2699288
- [19] Xiong, B., Zhao, J., Wei, Z., Skyllas-Kazacos, M.: Extended kalman filter method for state of charge estimation of vanadium redox flow battery using thermal-dependent electrical model. *Journal of Power Sources* **262**, 50 – 61 (2014), doi:10.1016/j.jpowsour.2014.03.110



© 2023 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution CC BY-NC-SA 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es>).