

## **ВАНАДИЕВЫЕ ПРОТОЧНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ: МОДЕЛИ ДИНАМИКИ И ИЗМЕРЕНИЙ<sup>1</sup>**

**Богданов С. Д.<sup>2</sup>,**

*(Сколковский институт науки и технологий, Москва)*

**Парсегов С. Э.<sup>3</sup>,**

*(Сколковский институт науки и технологий, ФГБУН Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН, Москва)*

**Пугач М. А.<sup>4</sup>**

*(Сколковский институт науки и технологий, Москва)*

*Статья знакомит читателей с ванадиевыми проточными аккумуляторами, принципами их работы и моделями в пространстве состояний. Ванадиевые проточные аккумуляторы (ВПА) – перспективная технология стационарных накопителей электрической энергии, имеющая ряд преимуществ перед традиционными накопителями на основе литий-ионных батарей. Одна из особенностей ВПА – наличие гидравлической системы с насосами, обеспечивающими непрерывную подачу электролита из резервуаров, где он хранится, в стек, где происходят электрохимические реакции. Это влечёт за собой необходимость построения динамических моделей таких систем, которые используются для задач мониторинга и управления. В статье приводятся основные модели динамики ванадиевых аккумуляторов с сосредоточенными параметрами, модели доступных измерений, анализируются их особенности. Кроме того, предлагаются новые модели, позволяющие более точно описывать изменение концентраций в процессе длительной работы ВПА.*

**Ключевые слова:** ванадиевые проточные аккумуляторы, динамические модели, валидация моделей.

### **1. Введение**

Интенсивное развитие электроэнергетики требует разработки и внедрения новых технологических решений, обладающих высокой энергоэффективностью. При этом близкая к предель-

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-00807).

<sup>2</sup> Станислав Дмитриевич Богданов, аспирант ([s.bogdanov@skoltech.ru](mailto:s.bogdanov@skoltech.ru)).

<sup>3</sup> Сергей Эрнестович Парсегов, к.ф.-м.н., научный сотрудник ([s.e.parsegov@gmail.com](mailto:s.e.parsegov@gmail.com)).

<sup>4</sup> Михаил Александрович Пугач, Ph.D, старший научный сотрудник ([m.pugach@skoltech.ru](mailto:m.pugach@skoltech.ru)).

ной экологической нагрузкой требует разработки новых технологий, которые характеризуются меньшими выбросами вредных веществ в окружающую среду и тем самым оказывают менее негативное влияние на экосистему. Более того, исчерпаемый характер ископаемых энергоносителей является мощным драйвером для развития альтернативных способов производства электричества с использованием возобновляемых источников энергии. Все эти факторы требуют формирования нового технологического уклада в энергетике, где накопители энергии являются одной из ключевых технологий для создания электросетей будущего поколения. Среди различных технологий накопления энергии электрохимические накопители проточного типа (проточные аккумуляторы (ПА)) рассматриваются как перспективное решение для создания стационарных накопителей больших масштабов. На сегодняшний день проводятся интенсивные исследования в области ПА, направленные как на поиск новых технологических решений, так и на развитие уже существующих конфигураций. За последние несколько десятилетий было предложено несколько типов ПА, которые используют различные окислительно-восстановительные пары. Большинство из них находится в стадии разработки, в то время как ванадиевые проточные аккумуляторы (ВПА) являются наиболее проработанной технологией, которая уже используется для различных задач в электросетях, начиная от сотен кВт до десятков МВт номинальной мощности. Например, в Китае недавно были введены в эксплуатацию крупнейшие в мире ВПА с показателями мощности и энергии 200 МВт/ 800 МВт·ч и 100 МВт/ 500 МВт·ч в городе Далянь и провинции Хубэй соответственно для повышения эффективности использования экологически чистой электроэнергии и поддержания стабильности электросети [12, 44]. Другой ВПА с показателем 4 МВт/ 6 МВт·ч, установленный в 2005 году в Японии для сглаживания генерирующей мощности ветряной электростанции, успешно отработал 20000 циклов, что является примером высокой надежности и долговечности [30, 41]. Более того, ВПА может стать ключевой технологией для будущего развития

энергетики нашей страны, поскольку Россия является одним из мировых лидеров в области добычи и производства ванадия.

ВПА накапливают электрическую энергию в химической форме растворов ванадия, совершая преобразование внутри электрохимических ячеек и храня электролиты в двух отдельных внешних резервуарах. Преимущество такого технологического решения заключается в том, что емкость хранилища и номинальная мощность ВПА могут быть увеличены независимо друг от друга. Кроме того, ВПА имеют очень низкий саморазряд, длительный срок службы (более 20000 циклов и 20 лет) и не боятся глубокого разряда (могут быть полностью разряжены без риска протекания необратимых реакций).

Однако неверно подобранные условия эксплуатации могут приводить к быстрой деградации аккумулятора, потерям ёмкости и напряжения. Для избежания этого необходимо производить тщательный контроль аккумулятора на протяжении всей его работы. Исследование основных физических и химических процессов, протекающих в аккумуляторе, позволяет предсказать поведение динамики аккумулятора в тех или иных условиях и помогает подобрать верные стратегии контроля. Такими процессами являются переток электролита в системе из резервуара в стек и обратно, переход ионов между полужайками через мембрану (кроссовер), а также омические и концентрационные перенапряжения, возникающие вследствие подключения батареи к нагрузке. Подробное описание этих процессов представлено в разделе 2.1. Численное моделирование ВПА является мощным инструментом для исследования этих систем, который позволяет изучить физические процессы, сокращая при этом потребность в экспериментальных испытаниях и пилотных установках. Более того, моделирование ВПА позволяет определить оптимальные параметры накопителя и соответствующие оптимальные условия его эксплуатации, что является важным аспектом для разработки накопительных систем на базе ВПА.

Данная работа преследует две цели: во-первых, это знакомство читателя с ранее не представленными в русскоязыч-

ной литературе подходами к моделированию ванадиевых проточных аккумуляторов. Подробно описаны особенности динамики ВПА (см. раздел 2.2) и основные подходы к её моделированию (см. разделы 2.3, 2.5, 2.6). Во-вторых, в статье описаны новые результаты в области ВПА: предложен способ упрощения алгебро-дифференциальной модели, которой традиционно пользуются специалисты по электрохимии и накопителям, до модели в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений с учетом кроссовера ионов через мембрану (см. раздел 2.4), представлен новый способ моделирования потока кроссовера, учитывающий изменяющиеся в процессе работы характеристики мембраны (см. раздел 2.7). Также проведена валидация данной модели и показано, что предложенный подход может быть использован для моделирования динамики ВПА при циклической работе аккумулятора с высокой точностью.

## **2. Модели ВПА в пространстве состояний**

### **2.1. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВПА**

Существует два основных подхода к моделированию ВПА: эквивалентные цепи и электрохимические модели. Первая группа моделей имитирует динамику ВПА, используя элементы электрической цепи (резисторы и конденсаторы). Эквивалентные цепи имеют простую структуры и не требуют значительных вычислительных ресурсов, поэтому они часто используются для задач управления аккумулятором. Причем в литературе встречаются как простые модели первого порядка с одной  $RC$ -цепочкой и последовательно соединенным резистором [6], так и более сложные модели  $n$ -го порядка, учитывающие также потери связанные с перенапряжениями и саморазрядом [4, 16, 20, 47, 54]. Первые обладают ограниченной точностью из-за невозможности учёта реальных механизмов потерь. Вторые же способны хорошо работать для моделирования выходного напряжения батареи, однако для достижения хорошей точности они требуют применения адаптивных алгоритмов идентификации параметров, таких как метод наименьших квадратов [47, 54] или

фильтр Калмана [16, 20]. Существенным недостатком эквивалентных цепей является то, что они не отражают деталей внутренних процессов, происходящих в ячейке. Поэтому использование эквивалентных цепей для моделирования реальных систем требует применения дополнительных методов оптимизации, позволяющих настраивать параметры модели в соответствии с текущими условиями эксплуатации. Электрохимические модели [3, 8, 17, 21, 27, 28, 39, 42, 43, 46, 49, 51, 53], наоборот, основаны на дифференциальных уравнениях, полученных из общих физических и химических законов. Эти модели позволяют отследить динамику внутренних процессов ВПА, проанализировать её влияние на работу аккумулятора и моделировать поведение системы для различных сценариев эксплуатации. Электрохимические модели, в свою очередь, подразделяются на распределенные и сосредоточенные. Распределенные модели (одномерные, двумерные или трёхмерные) используют пространственное распределение системных переменных по резервуарам и ячейкам, обеспечивая наиболее подробное описание работы аккумулятора. Сосредоточенные модели выводятся из распределенных путём усреднения по объёму. Такие модели учитывают только эволюцию системы во времени, однако они способны симулировать динамическое поведение реальных систем в зависимости от различных условий эксплуатации, а также позволяют более точно оценить состояние заряда ВПА, что очень важно для задач управления и мониторинга.

Подход к моделированию динамики ВПА выбирается исходя из задач применения модели. Так, распределенные модели часто применялись на этапах конструирования ячеек аккумулятора для детального анализа производительности аккумулятора. В ряде работ [42, 46, 49, 51] для изучения распределения потока электролита по ячейкам и мембране использовалось трёхмерное моделирование как наиболее полное и точное. Такой подход является мощным инструментом для определения оптимальной конструкции аккумулятора, однако он требует значительных вычислительных ресурсов. Двумерные модели позволяют получить распре-

деления переменных в двух ортогональных проекциях, поэтому они часто использовались для анализа перетока ионов через мембрану перпендикулярно основному потоку в ячейке. Например, в статье [17] была разработана двумерная модель, учитывающая диффузию, миграцию и конвекцию ионов ванадия, протонов и сульфат групп через мембрану. Результаты этой работы позволили определить величину кроссовера в зависимости от различных условий эксплуатации. Другое применение двумерных моделей было связано с задачами проектирования стека и оптимизацией производительности батареи. Так, в работах [8, 39, 53] были получены важные теоретические обоснования оптимальной конструкции батареи с учётом неравномерного распределения электролита по стеку. В [3] получили одномерную модель путем сочетания модели ячеек типа Ньюмена и сети шунтирующих токов, включая гидравлические потери и кроссовер. Эта модель может быть использована для оценки производительности батареи в зависимости от различных параметров. Таким образом, распределенные модели позволяют точно симулировать поведение компонентов батареи и производить анализ материалов, однако они требуют значительных ресурсов для получения пространственного распределения переменных. Поэтому они используются для задач проектирования аккумуляторов, но не для задач управления и мониторинга системы в режиме реального времени.

Модели ВПА в виде обыкновенных дифференциальных уравнений часто используются для задач мониторинга и управления из-за своей простоты. Например, в работах [28, 43] была получена модель, хорошо согласующаяся с экспериментальными данными, которая была использована для задачи нахождения оптимального потока электролита. В [31, 33, 34] с помощью модели со сосредоточенными параметрами было изучено влияние кроссовера на потери ёмкости аккумулятора при его длительной эксплуатации. Также такой подход применим для моделирования неизотермических процессов в ВПА большой мощности. Так, авторы работы [38] изучили влияние различных тепловых процессов на изменение температуры аккумулятора. Результаты этой ра-

боты прошли валидацию на установке мощностью 9 кВт и ёмкостью 27 кВт·ч. Таким образом, рассматриваемые модели являются наиболее подходящим инструментом как для моделирования динамики аккумуляторов, так и для задач управления.

Порядок выбираемой модели напрямую зависит от того, какие процессы будут учтены при моделировании. Так, в работах [2, 48, 54] была представлена модель первого порядка, использующая в качестве единственной переменной состояние заряда батареи. Эту модель также называют *кулоновским счётчиком*. Она учитывает только интегральный эффект воздействия электрического тока и, как правило, используется в связке с моделями в виде эквивалентных цепей. В предыдущей работе авторов [5] было показано, что данная модель применима только для достаточно больших потоков электролита. В других работах [21, 27, 28, 43] представлена модель второго порядка, описывающая динамику одного иона ванадия в резервуаре и в ячейке в следствие прокачки электролита по системе, в то время как динамика других ионов вычислялась алгебраически. Необходимо отметить, что такая модель не учитывает влияние паразитных процессов в ячейке и поэтому позволяет точно предсказать динамику системы только в рамках одного-двух циклов работы батареи. Подробное описание этой модели представлено в разделе 2.5. Для учета же паразитных процессов на длительных промежутках времени были использованы сложные модели восьмого порядка, описывающие состояние всех четырех ионов ванадия в резервуаре и в ячейке [14, 17, 19, 23, 24, 29, 33, 37, 50]. В разделе 2.3 представлен подробный вывод данной модели.

Однако, насколько известно авторам, все упомянутые выше модели с кроссовером не учитывали изменение характеристик ионообменной мембраны в процессе эксплуатации аккумулятора, а также использовали значения для её параметров только на основании физических свойств материалов или измеренные в отдельных экспериментах до установки мембраны в ячейку аккумулятора, что фактически может существенно отличаться от реальных значений.

## 2.2. Динамика ВПА и ее особенности

Рассмотрим структуру ВПА, изображенную на рис. 1. Здесь в левой части рисунка изображены резервуар и полужайка с отрицательным электролитом, в правой – с положительным электролитом. Система оборудована специальными ячейками меньшего размера для измерения входного и выходного напряжений разомкнутой цепи ( $OCV_{in}$  и  $OCV_{out}$  соответственно).

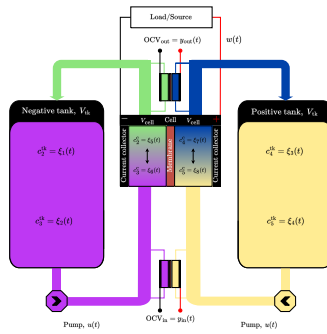
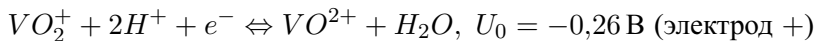
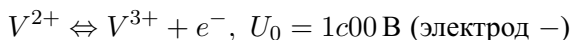


Рис. 1. Принципиальная схема ВПА

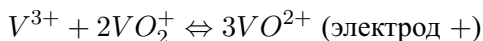
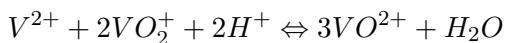
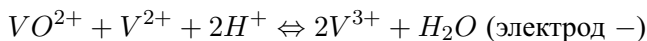
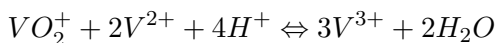
Как правило, такая система состоит из двух резервуаров или баков, заполненных отрицательным и положительным электролитами, ячейки, в которой протекают электрохимические реакции и вырабатывается/потребляется электроэнергия, а также гидравлической системы с насосами, обеспечивающей переток электролита между основными компонентами. Ячейка разделена полимерной мембраной на две полужайки с положительным и отрицательным электродами. Таким образом, мембрана предотвращает перемешивание положительного и отрицательного электролитов, в то же время проводя протоны, тем самым замыкая электрическую цепь и обеспечивая непрерывный ток. Аккумуляторная батарея может включать в себя разные устройства измерения, например, напряжения на выходе батареи и напряжений холостого хода (англ. open-circuit voltage,  $OCV$ ) на входе и/или выходе. Электрическая энергия генерируется за счет электрохимической реакции между ионами ванадия. Отрицательный резервуар содер-



жит ионы  $V^{2+}$  и  $V^{3+}$ , положительный резервуар содержит ионы  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$  в виде оксидов  $VO_2^+$  и  $VO^{2+}$  соответственно:



где  $U_0$  – стандартный потенциал окислительно-восстановительной реакции. Одной из важнейших проблем эксплуатации реальных ВПА является *кроссовер* – перетекание ионов ванадия через ион-обменную мембрану. Этот процесс происходит вследствие деградации мембраны в ходе длительной эксплуатации аккумулятора. После перехода через мембрану ионы  $V^{2+}$  и  $V^{3+}$  становятся очень нестабильными в положительной полуячейке, в то время как противоположный процесс происходит для ионов  $VO^{2+}$  и  $VO_2^+$  в отрицательной полуячейке. В результате перенесенные ионы начинают реагировать с существующими в электролите, и происходят следующие химические реакции:



В результате кроссовер приводит к увеличению концентрации ионов ванадия в одной полуячейке и к уменьшению в другой. Это в свою очередь влияет на ёмкость аккумулятора, которая определяется по полуячейке с меньшей концентрацией. Таким образом возникает потеря общей ёмкости аккумулятора. Для обеспечения надёжной длительной работы аккумулятора необходимо производить постоянный мониторинг полезной ёмкости и периодически её восстанавливать путём перемешивания электролитов в резервуарах.

Рассмотрим динамику системы, представленной на рис. 1. Количество энергии, производимой системой, напрямую связано с объемом электролита внутри резервуаров, а также концентрациями ионов ванадия. Пусть  $V_{tk}$  – объем каждого резервуара,

а  $c_i^{\text{tk}} \in \mathbb{R}_+ \cup \{0\}$ ,  $i \in \{2, \dots, 5\}$  – концентрация  $i$ -го иона в баке. Стек состоит из  $n_c$  ячеек, каждой из полуячеек соответствует объем, обозначаемый  $V_c$ . Концентрация  $i$ -го иона в ячейке обозначается  $c_i^c \in \mathbb{R}_+ \cup \{0\}$ ,  $i \in \{2, \dots, 5\}$  (необходимо отметить, что на практике концентрации не достигают нулевых значений).

Таким образом, вектор состояния модели концентраций имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \xi &= [\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_8]^\top \in \mathbb{R}^8, \\ \xi_1 &= c_2^{\text{tk}}, \quad \xi_2 = c_3^{\text{tk}}, \quad \xi_3 = c_4^{\text{tk}}, \quad \xi_4 = c_5^{\text{tk}}, \\ \xi_5 &= c_2^c, \quad \xi_6 = c_3^c, \quad \xi_7 = c_4^c, \quad \xi_8 = c_5^c. \end{aligned}$$

В общем виде динамика концентраций ионов может быть описана уравнением переноса, записанного для концентраций ионов следующим образом:

$$(1) \quad \frac{\partial \xi}{\partial t} + \nabla \mathcal{N} = -\mathcal{S},$$

где  $\mathcal{S}$  – вектор источникового члена, а  $\mathcal{N}$  – вектор плотности потока.

Для дальнейшего вывода системы баланса массы ионов сделаем следующие предположения:

- резервуары и ячейки считаются реакторами непрерывного перемешивания;
- физические свойства электродов, электролита и мембраны изотропны и однородны.

Эти предположения позволяют пренебречь неравномерностью распределения концентраций в рассматриваемом объеме и тем самым усреднить уравнение (1) по объему каждой области ВПА, таким образом получить модель динамики со сосредоточенными параметрами.

### 2.3. БАЗОВАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ КОНЦЕНТРАЦИЙ

После усреднения по объему динамика  $\xi$  может быть описана системой дифференциальных уравнений восьмого порядка

$$(2) \quad \dot{\xi} = u\mathcal{A}\xi + \mathcal{J}\xi + Dw$$

с двумя алгебраическими ограничениями (из закона сохранения массы):

$$(3) \quad \begin{cases} \xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4 = 2c_b, \\ \xi_5 + \xi_6 + \xi_7 + \xi_8 = 2c_b, \end{cases}$$

где  $u \in \mathbb{R}_+ \cup \{0\}$  – поток электролита,  $w \in \mathbb{R}$  – плотность тока нагрузки (измеряемое возмущение),  $c_b \in \mathbb{R}_+ \cup \{0\}$  – общая концентрация, которая полагается известной. Матрицы, входящие в уравнение, представлены ниже:

$$(4) \quad \mathcal{A} = \begin{bmatrix} -a & a \\ b & -b \end{bmatrix} \otimes \mathbf{I}_4,$$

$$(5) \quad \mathcal{J} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} -J_2 & 0 & -J_4 & -2J_5 \\ 0 & -J_3 & 2J_4 & 3J_5 \\ 3J_2 & 2J_3 & -J_4 & 0 \\ -2J_2 & -J_3 & 0 & -J_5 \end{bmatrix},$$

$$(6) \quad \mathcal{D} = [0 \ 0 \ 0 \ 0 \ d_5 \ d_6 \ d_7 \ d_8]^\top,$$

где  $d_5 = d_8 = -d_6 = -d_7 = d$ .

Здесь константы  $d = \frac{S_e}{FV_c}$ ,  $a = \frac{1}{V_{tk}}$ ,  $b = \frac{1}{n_c V_c}$ , где  $S_e$  – площадь электрода. Матрица  $\mathcal{J}$  описывает вклад кроссовера ионов ванадия в динамику батареи и составлена из значений потоков ионов через мембрану  $J_i$ .

Рассмотрим предложенные ранее способы описания потока кроссовера. Принято выделять три основных механизма кроссовера: *диффузия*, *миграция* и *конвекция*, каждый из которых вносит определенный вклад в зависимости от условий эксплуатации батареи. Наиболее простым подходом является учёт только диффузии, так как диффузионные коэффициенты можно получить экспериментально. В ряде работ [14, 17, 29, 33, 37] коэффициенты  $J_i$  связывают с только диффузией ионов через мембрану и принимают постоянными. В других работах [19, 23, 24, 50] было показано, что миграция и конвекция могут оказывать доминирующее влияние на кроссовер в условиях высокого нагрузочного тока и их также необходимо учитывать при построении

модели. В одной из прошлых работ авторов [24] была создана сосредоточенная модель, учитывающая все три механизма кроссовера, которая показала хорошее согласование с экспериментальными данными. Необходимо отметить, что в данной модели, как и в других предыдущих, использовались параметры мембраны, которые были измерены до её установки в ячейку. Однако, как уже отмечалось ранее, реальные значения данных параметров могут довольно существенно отличаться от стандартных значений ввиду изменения физических свойств мембраны в процессе эксплуатации аккумулятора, что необходимо учитывать для более точного описания потока кроссовера. В связи с этим в разделе 2.7 представлена новая модель потока кроссовера, учитывающая эти изменения и позволяющая получить лучшее согласование с экспериментальными данными при моделировании циклической работы систем накопления на основе ВПА.

#### 2.4. МОДЕЛЬ ШЕСТОГО ПОРЯДКА

Для моделирования ВПА с учетом кроссовера часто используют модель (2), согласовывая при этом начальные условия в соответствии с (3). Очевидно, что можно учесть алгебраическую часть и получить динамическую модель более низкого порядка путем перехода к новым координатам.

**Утверждение 1.** *Динамика системы (2) с учетом (3) имеет*

вид

$$(7) \quad \dot{\tilde{x}} = u\tilde{A}\tilde{x} + \tilde{J}\tilde{x} + \tilde{D}w + v,$$

где

$$(8) \quad \tilde{A} = \begin{bmatrix} -a & a \\ b & -b \end{bmatrix} \otimes \mathbf{I}_3,$$

$$(9) \quad \tilde{J} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} -J_3 & 2J_4 & 3J_5 \\ 2J_3 - 3J_2 & -J_4 - 3J_2 & -3J_2 \\ 2J_2 - J_3 & 2J_2 & -J_5 + 2J_2 \end{bmatrix},$$

$$(10) \quad \tilde{D} = [0 \ 0 \ 0 \ d_4 \ d_5 \ d_6] = [0 \ 0 \ 0 \ d_6 \ d_7 \ d_8],$$

$$(11) \quad v = [0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 6J_2c_b \ -4J_2c_b].$$

**Доказательство.** Получим желаемые выражения путём несложной замены переменных. Для этого введем новый вектор состояния  $\tilde{x} \in \mathbb{R}^6$ , где  $\tilde{x}_1 = \xi_2$ ,  $\tilde{x}_2 = \xi_3$ ,  $\tilde{x}_3 = \xi_4$ ,  $\tilde{x}_4 = \xi_6$ ,  $\tilde{x}_5 = \xi_7$ ,  $\tilde{x}_6 = \xi_8$ . Тогда оставшиеся компоненты вектора  $\xi$  можно выразить через компоненты вектора  $\tilde{x}$ :  $\xi_1 = 2c_b - \tilde{x}_1 - \tilde{x}_2 - \tilde{x}_3$ ,  $\xi_5 = 2c_b - \tilde{x}_4 - \tilde{x}_5 - \tilde{x}_6$ . Подставляя последние равенства в (2), получим выражения (7)–(11).

## 2.5. МОДЕЛЬ ВТОРОГО ПОРЯДКА БЕЗ УЧЕТА КРОССОВЕРА

Как правило, потоки ионов через мембрану имеют значение порядка  $10^{-11}$  и пренебрежимо малы на интервале работы батареи в несколько циклов заряда/разряда. Когда вторым членом (2) пренебрегают, можно увидеть, что система становится симметричной. Это означает, что концентрации положительных и отрицательных сторон имеют одинаковую динамику.

В этом случае алгебраические ограничения примут следующий вид:

$$(12) \quad \begin{aligned} \xi_1 + \xi_2 = \xi_3 + \xi_4 = \xi_5 + \xi_6 = \xi_7 + \xi_8 = c_b, \\ \xi_1 = \xi_4, \quad \xi_5 = \xi_8. \end{aligned}$$

Перепишем уравнение динамики, учитывая ограничения (12):

$$(13) \quad \dot{x} = uAx + Dw,$$

где  $x_1 = \xi_1$ ,  $x_2 = \xi_5$ ,

$$A = \begin{bmatrix} -a & a \\ b & -b \end{bmatrix}, \quad D = [0 \quad d]^\top.$$

Отметим, что в простейшем случае, когда поток электролита является постоянным, а внешнее возмущение отсутствует (батарея не заряжается и не разряжается,  $w \equiv 0$ ), система (13) описывает простейший случай динамики консенсуса с матрицей Лапласа  $L = -uA$ . Такая матрица имеет единственное ненулевое собственное число  $\lambda = u(a + b)$ , динамика консенсуса описывает простое перемешивание с асимптотическим стремлением к единой постоянной концентрации как в ячейках, так и в резервуарах.

**Замечание 1.** Следует отметить, что существуют и другие модели динамики, описываемые обыкновенными дифференциальными уравнениями. Так, в работах [9, 11, 25] представлена модель с разными потоками в левой и правой частях батареи. Такая ситуация действительно возможна, когда отсутствует какой-либо регулятор потока, поскольку электролиты меняют вязкость в процессе работы аккумулятора. Кроме того, существуют и модели второго порядка, учитывающие кроссовер (см., например, [11]), они выводятся из предположений, что падение емкости за счет кроссовера в основном связано с транспортом ионов ванадия  $V^{2+}$  и  $VO_2^{2+}$ , концентрация которых одинакова, и тем самым можно рассмотреть динамику только одного из этих ионов.

## 2.6. НАПРЯЖЕНИЕ НА ВЫХОДЕ БАТАРЕИ

В предыдущем разделе шла речь о моделях динамики концентраций в процессе работы аккумулятора. На данном этапе развития систем накопления концентрации не могут измеряться ни в режиме реального времени, ни в приближенном к нему режиме. Это сложная и дорогостоящая процедура, требующая специального лабораторного оборудования и временных затрат [7]. Доступными к измерению оказываются некоторые напряжения и ток, протекающий в цепи при подключении нагрузки. Ток может быть измерен и при достаточно точном его измерении может быть оценен заряд полученный или отданный аккумулятором за единицу времени.

В качестве основной измеряемой характеристики аккумулятора доступно полное напряжение батарей  $y(t) = U_{bat}$ . В модели его можно представить как сумму равновесного потенциала ( $U_{eq}$ ) и внутренних перенапряжений, представленных активационными ( $U_{act}$ ), омическими ( $U_{ohm}$ ) и концентрационными ( $U_{conc}$ ) потерями [24].

Вклад каждого типа потерь напряжения меняется в зависимости от тока нагрузки [1] и может быть проанализирован с помощью поляризационной кривой, которая показывает зависимость напряжения аккумулятора от тока. Для этой кривой можно выделить три характерные области. В области меньших токов

преобладают активационные потери, что приводит к нелинейному падению напряжения. При средних токах омические потери более значительны, поэтому кривая ведет себя почти линейно, а в области больших токов более выражены концентрационные потери, которые приводят к резкому падению напряжения.

На рис. 2 представлена поляризационная кривая, полученная для установки, на которой проводились эксперименты для данного исследования (более детально параметры описаны в разделе 3.1), при  $SOC = 50\%$  и потоке электролита 120 мл/мин.

$$(14) \quad y(t) = U_{eq} \pm (U_{act} + U_{conc} + U_{ohm}),$$

где «+» относится к режиму заряда, а «-» – к режиму разряда.

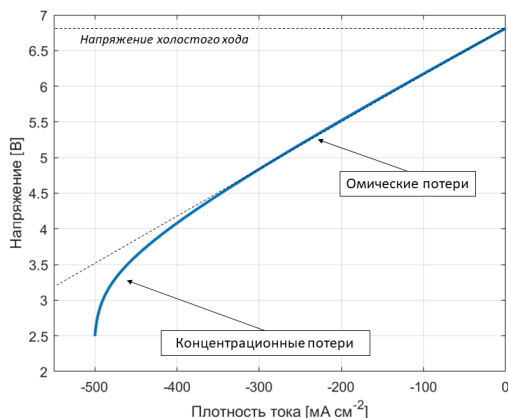


Рис. 2. Вид типичной поляризационной кривой стека ВПА

Из анализа этой кривой было установлено, что активационные потери вносят пренебрежимо малый вклад в напряжение. Из зоны омических потерь было оценено омическое сопротивление стека, которое было равным 0,31 Ом. Влияние концентрационных становилось существенными при плотностях тока, больших 400 мА/см<sup>2</sup>, при этом предельная плотность тока была равна 523 мА/см<sup>2</sup>.

Рассмотрим более подробно каждую составляющую напряжения батареи (14). Равновесный потенциал  $U_{eq}$  опре-

деляется суммой стандартных потенциалов окислительно-восстановительных пар  $U_0$  и логарифмом отношения мгновенных значений концентраций  $c_i$ , см. [13]:

$$(15) \quad U_{eq} = U_0 + \frac{RT}{F} \ln \left[ \left( \frac{c_5 c_{H+}^2 \gamma_5 \gamma_{H+}^2}{c_4 \gamma_4} \right) \left( \frac{c_2 \gamma_2}{c_3 \gamma_3} \right) \right],$$

где  $R$  – газовая постоянная;  $F$  – постоянная Фарадея;  $T$  – температура электролита;  $c_i^c$  – концентрация  $i$ -го иона ванадия;  $\gamma_i$  – коэффициент активности  $i$ -го иона;  $c_{H+}$  и  $\gamma_{H+}$  – концентрация и активность протонов водорода соответственно. Величина потенциала не зависит ни от каких внешних нагрузок, поэтому она равна напряжению холостого хода элемента.

Равновесный потенциал можно переформулировать с применением формального потенциала  $U_0^*$  следующим образом [10]:

$$(16) \quad U_{eq} = U_0^* + \frac{RT}{F} \ln \left[ \left( \frac{c_5}{c_4} \right) \left( \frac{c_2}{c_3} \right) \right],$$

где формальный потенциал учитывает совместное влияние концентрации протонов и активности ионов ванадия и может быть получен из экспериментальных измерений напряжения холостого хода при  $SOC = 50\%$ . В случае 2 моль ванадия в 5 моль раствора сульфата формальный потенциал составляет около 1,4 В [15].

Активационное перенапряжение связано с энергетическим барьером активации для активных частиц на поверхности электрода. Эти потери более значительны при низких значениях плотности тока и могут быть описаны уравнением Батлера – Фольмера, которое учитывает кинетику реакции и обеспечивает соотношение «плотность тока – перенапряжение» [26]:

$$(17) \quad w(t) = w_0 \left[ \exp \left( \frac{k_q F}{RT} \eta(t) \right) - \exp \left( \frac{(1 - k_q) F}{RT} \eta(t) \right) \right],$$

где  $k_q$  – коэффициент переноса заряда,  $\eta$  – полное перенапряжение,  $w_0$  – плотность тока обмена.

Природа концентрационного перенапряжения связана с ограничениями массопереноса из-за разницы концентраций реагентов на поверхности электрода и в прилегающем объеме электролита. Эти потери становятся доминирующими при высоких токах



нагрузки и низких концентрациях активных частиц, и, следовательно, как было отмечено ранее, они заметны в конце процесса заряда/разряда.

Концентрационные потери можно рассчитать следующим образом [35]:

$$(18) \quad U_{conc} = \frac{RT}{F} \ln \left( 1 - \frac{w(t)}{Fk_m c_{react}^b} \right),$$

где  $c_{react}^b$  – объемная концентрация в растворе,  $k_m$  – коэффициент массопереноса.

Основной сложностью при расчете концентрационных перенапряжений является определение коэффициента массообмена. Обычно это аппроксимируется экспериментальными кривыми с использованием следующего эмпирического уравнения [52]:

$$(19) \quad k_m = \alpha v^\beta,$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$  – параметры, определяемые по измеренным данным, а  $v$  – скорость электролита.

Омические потери связаны с удельным электрическим сопротивлением внутренних частей ячейки  $r_c$ :

$$(20) \quad U_{ohm} = wr_c.$$

Все указанные выше потери отражают лишь часть паразитных процессов в аккумуляторе. Например, существуют также потери, связанные с шунтирующими токами [36, 38, 40], которые напрямую влияют на напряжение батареи. Однако обычно они составляют лишь несколько процентов от общих потерь, и во многих случаях ими можно пренебречь [24, 28, 34]. В результате представленная модель напряжения использовалась во многих исследованиях [18, 24, 35] и продемонстрировала оптимальное соотношение между точностью и сложностью.

Значения перенапряжений недоступны в качестве измерений, поэтому экспериментально невозможно оценить вклад каждого вида потерь, а можно лишь судить об их интегральном эффекте. Для более детальной оценки используют дополнительные измерения, устанавливая в систему ячейку холостого хода [22, 32, 45], что даёт дополнительную информацию о состоянии аккумулятора. Так как в ВПА напряжение холостого хода связано

только с равновесным потенциалом, то данное измерение позволяет отдельно оценить как вклад в напряжение, связанный с потерей емкости аккумулятора, так и вклад, связанный с омическим и концентрационным перенапряжением. Для системы, показанной на рис. 1, было произведено два дополнительных измерения: напряжение холостого хода на входе  $OCV_{in}$  и на выходе  $OCV_{out}$  из ячейки. В модели первое напряжение зависит от концентраций ионов ванадия в резервуаре и рассчитывается следующим образом:

$$(21) \quad y_{in}(t) = OCV_{in} = U_0^* + \frac{RT}{F} \ln \left[ \left( \frac{c_5^{tk}}{c_4^{tk}} \right) \left( \frac{c_2^{tk}}{c_3^{tk}} \right) \right],$$

Второе же напряжение зависит от концентраций ионов в ячейке:

$$(22) \quad y_{out}(t) = OCV_{out} = U_0^* + \frac{RT}{F} \ln \left[ \left( \frac{c_5^c}{c_4^c} \right) \left( \frac{c_2^c}{c_3^c} \right) \right].$$

Таким образом, система имеет три независимых выхода  $y(t)$ ,  $y_{in}(t)$  и  $y_{out}(t)$ . В разделе 3 проводится валидация моделей путём сравнения экспериментального и рассчитанного значений для всех трёх выходных параметров системы.

## 2.7. НОВАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ ПОТОКА КРОССОВЕРА

В связи с тем, что предыдущие модели динамики ВПА с учётом кроссовера не учитывали меняющиеся свойства мембраны, их точность может быть ограничена на длительном промежутке времени. Для увеличения точности модели нами представлен новый способ получения выражения для потока кроссовера, учитывающий вышеупомянутые свойства мембраны.

**Утверждение 2.** *Выражение для потока кроссовера ионов ванадия через мембрану имеет следующий вид:*

$$(23) \quad J_i = \begin{cases} \frac{\delta_1 P_i}{d_m} \frac{\chi_i}{1 - \exp(-\chi_i)}, & \text{(миграция и конвекция } \uparrow\uparrow \text{ с диффузией)} \\ \frac{\delta_1 P_i}{d_m} \frac{\chi_i}{\exp(\chi_i) - 1}, & \text{(миграция и конвекция } \uparrow\downarrow \text{ с диффузией)} \end{cases}$$

где  $\chi_i$  – безразмерный коэффициент, определяемый как

$$(24) \quad \chi_i = \left( \frac{\delta_2}{\delta_1} \frac{z_i F}{\sigma RT} + \frac{\delta_3}{\delta_1} \frac{\varepsilon K_i}{P_i F \lambda c_f} \right) d_m w,$$

где  $\delta_1, \delta_2, \delta_3 \in [0, 1]$  – эмпирические коэффициенты, позволяющие учитывать изменение физических свойств мембраны и их влияние на процессы диффузии, миграции и конвекции соответственно

**Доказательство.** Получим выражение (23) исходя из общих физических принципов. Рассмотрим полный поток кроссовера через мембрану, который описывается уравнением Нернста – Планка с весами:

$$(25) \quad J_i = -\delta_1 D_i \nabla c_i^m - \delta_2 \frac{z_i c_i^m D_i}{RT} F \nabla \varphi + \delta_3 v c_i^m,$$

где  $c_i^m$  – концентрация  $i$ -го иона в мембране;  $D_i$  – коэффициент диффузии;  $z_i$  – валентность  $i$ -го иона;  $v$  – скорость потока электролита через мембрану;  $\varphi$  – электрический потенциал на мембране.

С учетом того, что поток по направлениям  $y$  и  $z$  пренебрежимо мал по сравнению с потоком в направлении  $x$ :

$$(26) \quad J_i = -\delta_1 D_i \frac{dc_i^m}{dx} - \delta_2 \frac{z_j c_i^m D_i}{RT} F \frac{d\varphi}{dx} + \delta_3 v c_i^m,$$

Градиент электрического поля описывается законом Ома:

$$(27) \quad w = -\sigma \frac{d\varphi}{dx},$$

где  $w$  – плотность тока,  $\sigma$  – проводимость мембраны. Также мы предполагаем, что конвекция в мембране вызывается потоком воды  $N_w$ , который, в свою очередь, вызывается электроосмотическим сопротивлением:

$$(28) \quad N_w = c_w v = \frac{\varepsilon w}{F},$$

где  $c_w$  – концентрация воды в мембране,  $\varepsilon$  – электроосмотический коэффициент, определяемый как поток воды на протон в отсутствие градиента концентрации. Отсюда скорость потока может быть представлена как

$$(29) \quad v = \frac{\varepsilon w}{F c_w}.$$

Концентрация  $i$ -го иона в мембране  $c_i^m$  связана с его концентрацией в объеме электролита в ячейке  $c_i^c$  через коэффициент разделения  $K_i$ :

$$(30) \quad c_i^m = K_i c_i^c.$$

Для учёта содержания воды в растворе электролита введем коэффициент  $\lambda$ :

$$(31) \quad c_w = \lambda c_f,$$

где  $c_f$  – концентрация сульфатных групп в растворе электролита.

С учетом (27)–(31) уравнение (26) может быть переписано как

$$(32) \quad J_i = -\delta_1 P_i \frac{dc_i^c}{dx} - \left( \delta_2 \frac{z_i P_i F c_i^c}{\sigma RT} + \delta_3 \frac{K_i \varepsilon c_i^c}{F \lambda c_f} \right) w,$$

где  $P_i$  – коэффициент проницаемости  $i$ -го иона, равный произведению коэффициентов диффузии и разделения ( $P_i = K_i D_i$ ).

Решив аналитически уравнение (32) получим финальное выражение для потока кроссовера (23).

**Замечание 2.** Отметим, что эмпирические коэффициенты  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$  определяются экспериментально исходя из конкретных условий эксплуатации аккумулятора. В простейшем случае каждый из коэффициентов полагают равным единице [23, 24]. В таком случае вклад от каждого из процессов кроссовера определяется стандартными значениями параметров, определенными из физических свойств материала мембраны. При этом для мембраны, работающей в ячейке, значения коэффициентов  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$  могут отличаться от единицы на несколько порядков ввиду того, что реальные физические свойства мембраны (проводимость, коэффициенты проницаемости, концентрация свободных групп и т.д.) очень сильно зависят от процедуры первоначальной подготовки, а также от количества циклов, которые она проработала. Значения остальных параметров даны в таблице 1 (раздел 3).

Таким образом, предложенная модель динамики позволяет более точно предсказать поведение аккумулятора в течение длительного промежутка времени, что необходимо для применения продвинутых методик контроля аккумулятора и оценки его текущего состояния. В следующем разделе произведена валидация данной модели на реальных экспериментальных данных.

### 3. Валидация моделей

В данном разделе производится валидация динамических моделей ВПА. Рассматриваются три модели: модель второго порядка без учёта кроссовера (13), модель шестого порядка с постоянными значениями потока кроссовера (8) и новая модель шестого порядка с учётом изменяющихся свойств мембраны (25). Для валидации использовался экспериментальный стенд, описанный в следующем разделе.



Рис. 3. Общий вид экспериментальной установки

#### 3.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Для экспериментальных исследований использовался лабораторный ВПА со стеклом, состоящим из 5 ячеек. Его характеристики приведены в таблице 1. Резервуары содержали 350 мл раствора ванадиевого электролита концентрации 1,6 моль/л с качеством в массовых процентах:  $V$ : 5,5–6,5;  $SO_4^{2-}$ : 26–30;  $PO_4^{3-}$ : 0,3 – 0,5; и процентным содержанием отдельных ионов ванадия:  $V^{3+}$ : 50 – 52;  $V^{4+}$ : 48 – 50. Скорость потока электролита поддерживали на уровне 120 мл/мин с помощью перистальтического насоса (L/S Digital Miniflex Pump System, MasterFlex, США). Измерения и управление аккумулятором осуществлялись с помощью потенциостата (ST-200, BioLogic, Франция) с усилителем 10 А (VMP3B, BioLogic, Франция).

Для измерения состояния заряда аккумулятора была установлена ячейка холостого хода на выходе из стека (см. рис. 3). Ячейка имеет те же размеры, что и другие ячейки в основном стеке.

Таблица 1. Параметры экспериментальной установки

Величина	Единица измерения	Значение
$F$	Кл моль <sup>-1</sup>	96485
$R$	Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	8,31
$U_o^*$	В	1,4
Размеры электрода	м × м × м	0,04 × 0,05 × 0,00375
$V_c$	м <sup>3</sup>	3,6 · 10 <sup>-6</sup>
$V_{tk}$	м <sup>3</sup>	4 · 10 <sup>-4</sup>
$N$	-	5
$T$	К	298
$S_e$	м <sup>2</sup>	0,002
$d_m$	м	5 · 10 <sup>-5</sup>
$\sigma$	См м <sup>-1</sup>	10
$c_f$	моль м <sup>-3</sup>	1200
$\xi$	-	3,0
$\lambda$	-	22,0
$P_2$	м <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>	8,77 · 10 <sup>-12</sup>
$P_3$	м <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>	3,22 · 10 <sup>-12</sup>
$P_4$	м <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>	6,83 · 10 <sup>-12</sup>
$P_5$	м <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>	5,90 · 10 <sup>-12</sup>
$K_2$	-	1,15
$K_3$	-	0,76
$K_4$	-	0,60
$K_5$	-	0,77
$c_b$	моль л <sup>-1</sup>	1500
$r_c$	Ом см <sup>2</sup>	1,4 · 10 <sup>-4</sup>
$\alpha$	-	4 · 10 <sup>-4</sup>
$\beta$	-	1,16 · 10 <sup>-2</sup>
$\delta_1$	-	9,8 · 10 <sup>-4</sup>
$\delta_2$	-	2,1 · 10 <sup>-5</sup>
$\delta_2$	-	1,8 · 10 <sup>-3</sup>

### 3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ВАЛИДАЦИИ

В данном разделе представлены результаты валидации трёх моделей с экспериментальными данными, полученными на установке, описанной в предыдущем разделе. Экспериментальные

данные представляют собой зависимость напряжения на выходе батареи от времени в процессе непрерывного циклирования аккумулятора с постоянной нагрузочной плотностью тока в  $100 \text{ мА/см}^2$  и постоянным потоком электролита  $120 \text{ мл/мин}$ . В период между отдельными циклами заряда и разряда батарея некоторое время работала в режиме ожидания до установления равновесия. Начальное значение состояния заряда батареи определялось из напряжения холостого хода, измеренного в начале экспериментов.

В рамках моделирования была использована модель напряжений, описанная в разделе 2.6, в которой активационные потери были учтены совместно с омическими посредством эквивалентного сопротивления ввиду их малого вклада в общее напряжение стека.

В начале была проведена идентификация неизвестных параметров аккумулятора в соответствии с процедурой, предложенной в одной из прошлых работ авторов [24]. В соответствии с этой процедурой была минимизирована квадратичная ошибка между экспериментальными и рассчитанными зависимостями напряжения, что позволило определить коэффициенты массопереноса ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), удельное сопротивление ячеек ( $r_c$ ), доступную концентрацию ионов ванадия ( $c_b$ ), а также эмпирические коэффициенты составляющих потока кроссовера ( $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$ ). Значения этих параметров представлены в таблице 1.

Затем была рассмотрена эволюция напряжения батареи на тридцати полных циклах заряд-разряд (рис. 4). Как видно из графиков, ошибка модели второго порядка увеличивается со временем, достигая наиболее высоких значений в конце циклов заряда и разряда. Средняя ошибка за цикл превышает значение в 15% уже на четвертом цикле работы аккумулятора. Модели шестого порядка имеют лучшую согласованность с экспериментальными данными, причем на первых циклах поведение модели с поправочными коэффициентами почти не отличается от поведения модели без них, что видно при более близком рассмотрении графика напряжения. Такое поведение можно объяснить выраженным эф-

фактом кроссовера, который приводит к падению емкости и, как следствие, к падению напряжения. Модели шестого порядка могут уловить этот эффект, тогда как модель второго порядка не учитывает такое уменьшение емкости.

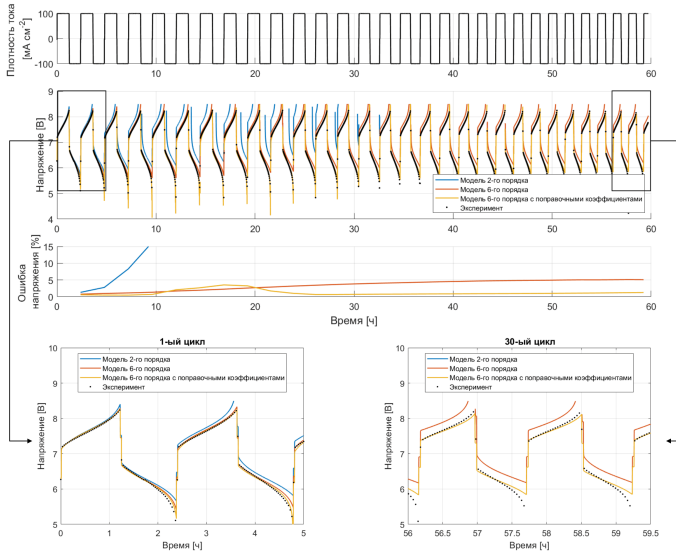


Рис. 4. Валидация динамических моделей ВПА с экспериментальными данными

Однако средняя ошибка стандартной модели шестого порядка увеличивается быстрее, чем ошибка модели с поправочными коэффициентами, достигая значения в 5% на последнем цикле. Как видно из более близкого рассмотрения графика напряжения на последнем цикле, такая ошибка приводит к ощутимому отклонению модели от эксперимента. В то время как значение ошибки модели с поправочными коэффициентами не превышает 2% на протяжении всей работы аккумулятора. Это может свидетельствовать о том, что физические параметры мембраны, измеренные заранее (см. таблицу 1) не соответствуют реальным значениям. Предложенная модель шестого порядка с поправочными



коэффициентами учитывает эти изменения, а также различную степень вкладов диффузии, миграции и конвекции в общую потерю ёмкости. Поэтому данная модель имеет наименьшую среднюю ошибку и наилучшую точность на всех тридцати циклах.

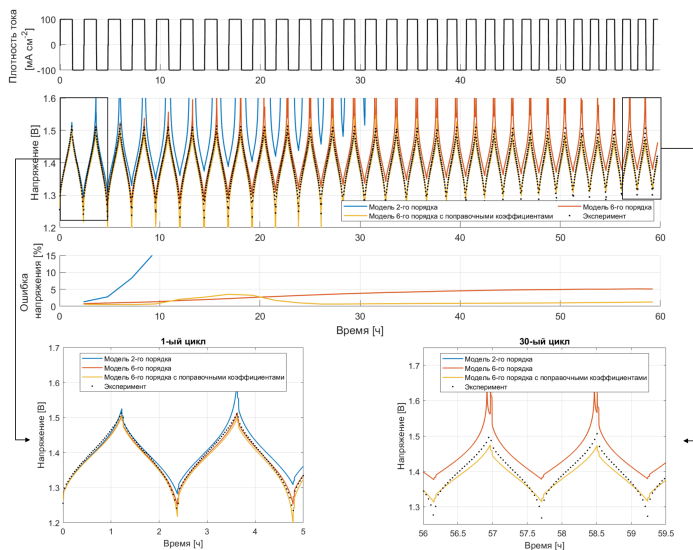


Рис. 5. Напряжение ячейки холостого хода.

Далее была проведена валидация моделей с измерениями, полученными от ячейки холостого хода. В рассматриваемых моделях напряжение холостого хода на выходе ячейки соответствует равновесному потенциалу, полученному из уравнения Нернста, где в качестве аргументов используются концентрации ионов ванадия в ячейке. В результате, поведение моделей имело схожий характер, что и при симуляции полного напряжения (см. рис. 5). А именно, ошибка модели второго порядка сильно возрастала, достигнув значения 15 % на четвертом цикле, стандартная модель шестого порядка имела хорошее согласование с экспериментом на первых циклах, но в конце работы её точность ухуд-

шилась, а модель шестого порядка с поправочными коэффициентами имела высокую точность (ошибка не более 2%) на протяжении всей работы аккумулятора.

Таким образом, предложенная нами модель шестого порядка показала хорошую точность как для моделирования напряжения холостого хода, так и для полного напряжения батареи. Результат моделирования напряжения холостого хода свидетельствует о том, что модель способна точно отражать эффекты всех механизмов кроссовера и общей потери ёмкости аккумулятора, а результат моделирования полного напряжения подтверждает способность модели учитывать эффекты концентрационных и омических перенапряжений, связанных с подключением батареи к нагрузке.

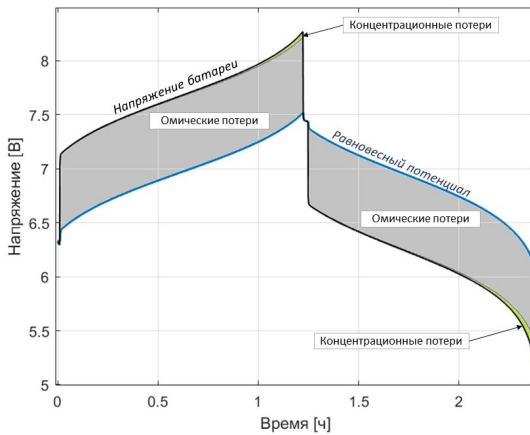


Рис. 6. Вклады от различных видов потерь в напряжение батареи на выходе

Рассмотрим подробнее, какой вклад вносят различные виды потерь в работу аккумулятора. Для этого с помощью новой модели шестого порядка произведем симуляцию работы аккумулятора при условиях, аналогичных первому циклу эксперимента, представленного на рис. 4 и рис. 5. Построим графики зависимостей

равновесного потенциала, напряжения батареи с учётом только омических потерь и напряжения батареи с учётом омических и концентрационных потерь (рис. 6). Из графиков видно, что доминирующими потерями являются омические (области серого цвета на графике), связанные с электрическим сопротивлением ячеек аккумулятора, которые вносят постоянный во времени вклад 1,75 В в напряжение аккумулятора, что связано с тем, что нагрузка в эксперименте была постоянной. Концентрационные потери (области оранжевого цвета на графике) незначительны в начале процессов заряда и разряда батареи, но увеличивают своё значение в конце этих процессов, внося вклад в общее напряжение до 0,2 В.

Затем проиллюстрируем поведение концентраций аккумулятора и рассмотрим более подробно механизм потери ёмкости. На рис. 7 представлены эволюции концентраций ионов отрицательной полуячейки  $V^{2+}$  и  $V^{3+}$  (а) и ионов положительной полуячейки  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$  (б). В случае идеальной мембраны во время заряда аккумулятора активные ионы  $V^{3+}$  полностью переходили бы в ионы  $V^{2+}$  в отрицательной полуячейке, а ионы  $V^{4+}$  – в ионы  $V^{5+}$  в положительной полуячейке (пунктирные линии на графике). При разряде аккумулятора происходит обратный процесс, и таким образом концентрации всех ионов вернулись бы к своим начальным значениям в конце полного цикла работы. В реальном же аккумуляторе возникает эффект кроссовера и часть ионов активных перетекает в противоположную полуячейку через мембрану, вызывая дисбаланс в концентрациях. Поэтому в конце полного цикла концентрации ионов  $V^{3+}$  и  $V^{4+}$  будут увеличиваться по сравнению со своим первоначальным значением, а концентрации ионов  $V^{2+}$  и  $V^{5+}$  – уменьшаться (сплошные линии на графике), что будет приводить к потере общей ёмкости аккумулятора. Причем скорость кроссовера для каждого из ионов будет разная из-за различных значений коэффициентов диффузии (см. таблицу 1).

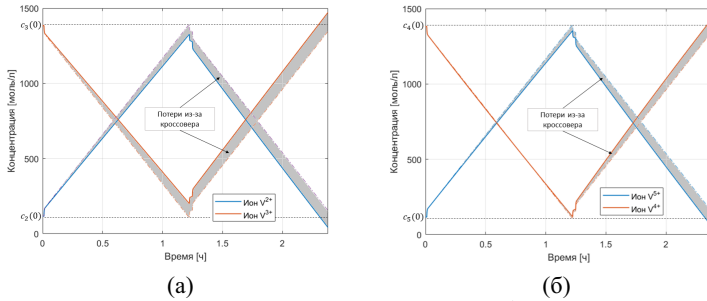


Рис. 7. Динамика концентраций ионов ванадия в отрицательной полужелчке (а), в положительной полужелчке(б)

Таким образом, предложенная модель шестого порядка с эмпирическими коэффициентами для учёта вкладов от различных механизмов кроссовера показала хорошую точность на длительном циклировании батареи (средняя ошибка была менее 2%), что позволило использовать данную модель для детального анализа влияния перенапряжений и кроссовера на работу аккумулятора.

#### 4. Заключение

Моделирование ванадиевых проточных аккумуляторов (ВПА) является важной задачей для мониторинга и управления системами накопления энергии на их основе. Для точного прогнозирования поведения аккумулятора на длительном промежутке времени необходим правильный выбор модели в зависимости от условий его эксплуатации и рабочих характеристик.

Основные результаты данного исследования заключаются в следующем:

1. Произведен подробный обзор подходов к моделированию ВПА, в котором выделены следующие группы моделей: 1) базовая модель динамики восьмого порядка с алгебраическими ограничениями, основанная на эволюции концентраций четырёх типов ионов в ячейке и резервуаре; 2) модель динамики шестого порядка, полученная из базовой модели путём исключения алгебраических связей для общей концентрации ионов ванадия; 3)

модель динамики второго порядка, основанная на эволюции концентрации одного активного иона в ячейке и резервуаре. Модели высоких порядков применимы на длительном промежутке времени, так как они учитывают эффекты общей потери емкости аккумулятора, в то время как модель второго порядка применима только на коротком промежутке времени (до двух циклов).

2. Получена новая модель для потока кроссовера ионов ванадия, учитывающая изменяющиеся в процессе работы аккумулятора характеристики мембраны с помощью эмпирических коэффициентов, позволяющих учитывать изменение физических свойств мембраны и их влияние на вклад основных механизмов кроссовера (диффузия, миграция, конвекция).

3. Произведена валидация основных динамических моделей на тридцати циклах для экспериментальных данных, полученных на лабораторной установке, состоящей из пяти ячеек. Результаты показали, что новая модель с эмпирическими коэффициентами имеет наилучшую точность на протяжении всех циклов работы аккумулятора (средняя ошибка не более 2%). Ошибка модели второго порядка быстро растет со временем, достигая значения более 15% уже к четвертому циклу работы аккумулятора. А базовая модель имеет хорошую точность на протяжении первых 10 циклов, однако к тридцатому циклу её ошибка становится более 5%.

4. С помощью новой модели детально рассмотрено влияние различных механизмов потерь на напряжение и емкость аккумулятора, а также на эволюцию концентраций ионов ванадия. Результаты анализа показали, что омическое перенапряжение, связанное электрическим сопротивлением ячеек аккумулятора, вносит доминирующий вклад, который не зависит от состояния заряда. Концентрационные потери, связанные разницей концентраций ионов на поверхности электрода и в прилегающем объеме электролита, вносят незначительный вклад в напряжение в конце циклов заряда и разряда аккумулятора. В результате кроссовера возникает дисбаланс концентраций ионов ванадия, что приводит к падению общей емкости аккумулятора.

Таким образом результаты данного исследования предоставляют базовые сведения о динамике ВПА и моделях измеряемых выходов. Предложенная авторами новая модель динамики аккумулятора с более точным описанием кроссовера может служить в качестве основы для создания прогрессивных алгоритмов наблюдения и управления системами накопления энергии.

### Литература

1. AARON D., TANG Z., PAPANDREW A., ZAWODZINSKI T. *Polarization curve analysis of all-vanadium redox flow batteries* // Journal Of Applied Electrochemistry. – 2011. – Vol. 41. – P. 1175–1182.
2. BAROTE L., MARINESCU C. *A new control method for VRB SOC estimation in stand-alone wind energy systems* // Int. Conf. On Clean Electrical Power, (ICCEP-2009). – 2009. – P. 253–257.
3. BARTON J., BRUSHETT F. *A one-dimensional stack model for redox flow battery analysis and operation* // Batteries. – 2019. – Vol. 5.
4. BHATTACHARJEE A., ROY A., BANERJEE N., PATRA S., SAHA H. *Precision dynamic equivalent circuit model of a Vanadium Redox Flow Battery and determination of circuit parameters for its optimal performance in renewable energy applications* // Journal Of Power Sources. – 2018. – Vol. 396. – P. 506–518.
5. BOGDANOV S., PUGACH M., PARSEGOV S., VLASOV V., IBANEZ F., STEVENSON K., VOROBEV P. *Dynamic modeling of vanadium redox flow batteries: Practical approaches, their applications and limitations* // Journal Of Energy Storage. – 2023. – Vol. 57, 106191.
6. CHAHWAN J., ABBEY C., JOOS G. *VRB modelling for the study of output terminal voltages, internal losses and performance* // IEEE Canada Electrical Power Conference (EPC-2007). – 2007. – P. 387–392.

7. CHANG W. *The State of Charge Estimating Methods for Battery: A Review* // ISRN Applied Mathematics. – 2013. – P. 1–7.
8. CHEN Y., XU Z., WANG C., BAO J., KOEPEL B., YAN L., GAO P., WANG W. *Analytical modeling for redox flow battery design* // Journal Of Power Sources. – 2021. – Vol. 482. – P. 228817.
9. CLEMENTE A., CECILIA A., COSTA-CASTELLO R. *Online state of charge estimation for a vanadium redox flow battery with unequal flow rates* // Journal Of Energy Storage. – 2023. – Vol. 60. – P. 106503.
10. CLEMENTE A., COSTA-CASTELLO R. *Redox flow batteries: A literature review oriented to automatic control* // Energies. – 2020. – Vol. 13. – P. 1–31.
11. CLEMENTE A., MONTIEL M., BARRERAS F., LOZANO A., COSTA-CASTELLO R. *Vanadium Redox Flow Battery State of Charge Estimation Using a Concentration Model and a Sliding Mode Observer* // IEEE Access. – 2021. – Vol. 9. – P. 72368–72376.
12. COLTHORPE A. *China's largest solar-plus-flow battery project will be accompanied by vrfb gigafactory* [Электронный ресурс] // Energy Storage News. – URL: <https://www.energy-storage.news/chinas-largest-solar-plus-flow-battery-project-will-be-accompanied-by-vrfb-gigafactory> (дата обращения: 04.04.2022).
13. CORCUERA S., SKYLLAS-KAZACOS M. *State-of-Charge Monitoring and Electrolyte Rebalancing Methods for the Vanadium Redox Flow Battery* // European Chemical Bulletin. – 2012. – Vol. 1. – P. 511–519.
14. JIENKULSAWAD P., JIRABOVORNWISUT T., CHEN Y., ARPORNWICHANOP A. *Improving the Performance of an All-Vanadium Redox Flow Battery under Imbalance Conditions: Online Dynamic Optimization Approach* // ACS Sustainable Chemistry And Engineering. – 2020. – Vol. 8. – P. 13610–13622.

15. KAZACOS M., CHENG M., SKYLLAS-KAZACOS M. *Vanadium redox cell electrolyte optimization studies* // Journal Of Applied Electrochemistry. – 1990. – Vol. 20. – P. 463–467.
16. KHAKI B., DAS P. *An equivalent circuit model for Vanadium Redox Batteries via hybrid extended Kalman filter and Particle filter methods* // Journal Of Energy Storage. – 2021. – Vol. 39. – P. 102587.
17. KNEHR K., AGAR E., DENNISON C., KALIDINDI A., KUMBUR E. *A Transient Vanadium Flow Battery Model Incorporating Vanadium Crossover and Water Transport through the Membrane* // Journal Of The Electrochemical Society. – 2012. – Vol. 159. – P. A1446–A1459.
18. KONIG S., SURIYAH M., LEIBFRIED T. *Validating and improving a zero-dimensional stack voltage model of the Vanadium Redox Flow Battery* // Journal Of Power Sources. – 2018. – Vol. 378. – P. 10–18.
19. LI B., LUO Q., WEI X., NIE Z., THOMSEN E., CHEN B., SPREngle V., WANG W. *Capacity decay mechanism of microporous separator-based all-vanadium redox flow batteries and its recovery* // ChemSusChem. – 2014. – Vol. 7. – P. 577–584.
20. MOHAMED M., AHMAD H., SEMAN M., RAZALI S., NAJIB M. *Electrical circuit model of a vanadium redox flow battery using extended Kalman filter* // Journal Of Power Sources. – 2013. – Vol. 239. – P. 284–293.
21. MUNOZ C., DEWAGE H., YUFIT V., BRANDON N. *A Unit Cell Model of a Regenerative Hydrogen-Vanadium Fuel Cell* // Journal Of The Electrochemical Society. – 2017. – Vol. 164. – P. F1717–F1732.
22. NGAMSAI K., ARPORNWICHANOP A. *Measuring the state of charge of the electrolyte solution in a vanadium redox flow battery using a four-pole cell device* // Journal Of Power Sources. – 2015. – Vol. 298. – P. 150–157.
23. OH K., WON S., JU H. *A comparative study of species migration and diffusion mechanisms in all-vanadium redox*



- flow batteries* // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 181. – P. 238–247.
24. PUGACH M., KONDRATENKO M., BRIOLA S., BISCHI A. *Zero dimensional dynamic model of vanadium redox flow battery cell incorporating all modes of vanadium ions crossover* // *Applied Energy*. – 2018. – Vol. 226. – P. 560–569.
25. PULESTON T., CECILIA A., COSTA-CASTELLO R., SERRA M. *Vanadium redox flow batteries real-time State of Charge and State of Health estimation under electrolyte imbalance condition* // *Journal Of Energy Storage*. – 2023. – Vol. 68. – P. 107666.
26. SEAMAN A., DAO T., MCPHEE J. *A survey of mathematics-based equivalent-circuit and electrochemical battery models for hybrid and electric vehicle simulation* // *Journal Of Power Sources*. – 2014. – Vol. 256. – P. 410–423.
27. SEEPANA M., SAMUDRALA S., SURESH P., VOORADI R. *Unit Cell Modelling and Simulation of All Vanadium Redox Flow Battery* // *Chemical Product And Process Modeling*. – 2018. – Vol. 13. – P. 1-13.
28. SHAH A., TANGIRALA R., SINGH R., WILLS R., WALSH F. *A Dynamic Unit Cell Model for the All-Vanadium Flow Battery* // *Journal Of The Electrochemical Society*. – 2011. – Vol. 158. – P. A671.
29. SHI Y., WEI Z., LIU H., ZHAO J. *Dynamic modeling of long-term operations of vanadium/air redox flow battery with different membranes* // *Journal Of Energy Storage*. – 2022. – Vol. 50. – P. 104171.
30. SKYLLAS-KAZACOS M., CHAKRABARTI M., HAJIMOLANA S., MJALLI F., SALEEM M. *Progress in flow battery research and development* // *Journal Of The Electrochemical Society*. – 2011. – Vol. 158. – P. R55.
31. SKYLLAS-KAZACOS M., GOH L. *Modeling of vanadium ion diffusion across the ion exchange membrane in the vanadium redox battery* // *Journal Of Membrane Science*. – 2012. – Vol. 399. – P. 43–48.

32. SKYLLAS-KAZACOS M., KAZACOS M. *State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control* // Journal Of Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – P. 8822–8827.
33. TANG A., BAO J., SKYLLAS-KAZACOS M. *Dynamic modelling of the effects of ion diffusion and side reactions on the capacity loss for vanadium redox flow battery* // Journal Of Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – P. 10737–10747.
34. TANG A., BAO J., SKYLLAS-KAZACOS M. *Thermal modelling of battery configuration and self-discharge reactions in vanadium redox flow battery* // Journal Of Power Sources. – 2012. – Vol. 216. – P. 489–501.
35. TANG A., BAO J., SKYLLAS-KAZACOS M. *Studies on pressure losses and flow rate optimization in vanadium redox flow battery* // Journal Of Power Sources. – 2014. – Vol. 248. – P. 154–162.
36. TANG A., MCCANN J., BAO J., SKYLLAS-KAZACOS M. *Investigation of the effect of shunt current on battery efficiency and stack temperature in vanadium redox flow battery* // Journal Of Power Sources. – 2013. – Vol. 242. – P. 349–356.
37. TROVO A., MARINI G., SUTTO A., ALOTTO P., GIOMO M., MORO F., GUARNIERI M. *Standby thermal model of a vanadium redox flow battery stack with crossover and shunt-current effects* // Applied Energy. – 2019. – Vol. 240. – P. 893–906.
38. TROVO A., SACCARDO A., GIOMO M., GUARNIERI M. *Thermal modeling of industrial-scale vanadium redox flow batteries in high-current operations* // Journal Of Power Sources. – 2019. – Vol. 424. – P. 204–214.
39. VYNNYCKY M. *Analysis of a model for the operation of a vanadium redox battery* // Energy. – 2011. – Vol. 36. – P. 2242–2256.
40. WANDSCHNEIDER F., ROHM S., FISCHER P., PINKWART K., TUBKE J., NIRSCHL H. *A multi-stack simulation of shunt currents in vanadium redox flow batteries* // Journal Of Power Sources. – 2014. – Vol. 261. – P. 64–74.

41. WANG H., POURMOUSAVI S., SOONG W., ZHANG X., ERTUGRUL N. *Battery and energy management system for vanadium redox flow battery: A critical review and recommendations* // Journal Of Energy Storage. – 2023. – Vol. 58.
42. WANG Q., QU Z., JIANG Z., YANG W. *Numerical study on vanadium redox flow battery performance with non-uniformly compressed electrode and serpentine flow field* // Applied Energy. – 2018. – Vol. 220. – P. 106–116.
43. WANG T., FU J., ZHENG M., YU Z. *Dynamic control strategy for the electrolyte flow rate of vanadium redox flow batteries* // Applied Energy. – 2018. – Vol. 227. – P. 613–623.
44. WEAVER J. *World's largest battery: 200MW/800MWh vanadium flow battery –site work ongoing* // Electrek. – 2017
45. WEI Z., JET K., WAI N., MARIANA T., 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. – 2016. – Vol. 332. – P. 389–398.
46. WU X., YUAN X., WANG Z., LIU J., HU Y., DENG Q., YIN X., ZHOU Q., ZHOU W., WU Y. *Electrochemical performance of 5 kW all-vanadium redox flow battery stack with a flow frame of multi-distribution channels* // Journal Of Solid State Electrochemistry. – 2017. – Vol. 21. – P. 429–435.
47. XIONG B., YANG Y., TANG J., LI Y., WEI Z., SU Y., ZHANG Q. *An Enhanced Equivalent Circuit Model of Vanadium Redox Flow Battery Energy Storage Systems Considering Thermal Effects* // IEEE Access. – 2019. – Vol. 7. – P. 162297–162308.
48. 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 Trans. On Sustainable Energy. – 2017. – Vol. 8. – P. 1658–1667.
49. XU Q., ZHAO T., LEUNG P. *Numerical investigations of flow*

- field designs for vanadium redox flow batteries* // Applied Energy. – 2013. – Vol. 105. – P. 47–56.
50. YANG X., YE Q., CHENG P., ZHAO T. *Effects of the electric field on ion crossover in vanadium redox flow batteries* // Applied Energy. – 2015. – Vol. 145. – P. 306–319.
51. YIN C., GAO Y., XIE G., LI T., TANG H. *Three dimensional multi-physical modeling study of interdigitated flow field in porous electrode for vanadium redox flow battery* // Journal Of Power Sources. – 2019. – Vol. 438. – P. 227023.
52. YOU X., YE Q., CHENG P. *The Dependence of Mass Transfer Coefficient on the Electrolyte Velocity in Carbon Felt Electrodes: Determination and Validation* // Journal Of The Electrochemical Society. – 2017. – Vol. 164. – P. E3386–E3394.
53. ZHANG B., LEI Y., BAI B., XU A., ZHAO T. *A two-dimensional mathematical model for vanadium redox flow battery stacks incorporating nonuniform electrolyte distribution in the flow frame* // Applied Thermal Engineering. – 2019. – Vol. 151. – P. 495–505.
54. ZHANG Y., ZHAO J., WANG P., SKYLLAS-KAZACOS M., XIONG B., BADRINARAYANAN R. *A comprehensive equivalent circuit model of all-vanadium redox flow battery for power system analysis* // Journal Of Power Sources. – 2015. – Vol. 290. – P. 14–24.

## **VANADIUM REDOX FLOW BATTERIES: MODELS OF DYNAMICS AND MEASUREMENTS**

**Stanislav Bogdanov**, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Ph.D student (s.bogdanov@skoltech.ru).

**Sergei Parsegov**, Skolkovo Institute of Science and Technology, V.A. Trapeznikov Institute of Control Sciences of RAS, Moscow, Cand.Sc., research scientist (s.e.parsegov@gmail.com).

**Mikhail Pugach**, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Ph.D, senior research scientist (m.pugach@skoltech.ru).

*Abstract: This article introduces readers to vanadium redox flow batteries, their operating principles, and state-space models. Vanadium redox flow batteries (VRFBs) are a promising technology for stationary storage of electric energy, which has a number of advantages over traditional storage batteries based on lithium-ion batteries. One of the features of VRFBs is a hydraulic system with pumps that provide a continuous supply of electrolyte from the tanks where it is stored to the stacks where the electrochemical reactions take place. This entails the need to build dynamic models of such systems, which are used for monitoring and control tasks. The article presents the basic models of vanadium battery dynamics with concentrated parameters, along with models of available measurements, and analyzes their features. In addition, new models are proposed that allow a more accurate and convenient description of the change in concentrations during VRFB operation.*

Keywords: vanadium redox flow batteries, dynamical models, model validation.

УДК 681.5

ББК 31.251

DOI: 10.25728/ubs.2023.104.2

*Статья представлена к публикации  
членом редакционной коллегии А.А. Галяевым.*

*Поступила в редакцию 20.06.2023.*

*Дата опубликования 31.07.2023.*