



# Politecnico di Torino

## **Modellazione degli effetti della morfologia della grafite sui processi di scarica di batterie a ioni litio**

**Politecnico di Torino**

Corso di Laurea: ingegneria chimica e dei processi sostenibili

A.a. 2023/2024

Sessione di Laurea Marzo 2024

Relatori:

Gianluca Boccardo

Daniele Marchisio

Antonio Buffo

Candidato:

Alessandro Vilardi

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
1.1	Funzionamento e componenti delle batterie . . . . .	1
1.2	Batterie a ioni litio . . . . .	3
1.3	Vantaggi e svantaggi delle batterie a ioni litio . . . . .	5
1.4	Ambiente di simulazione . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Equazioni e modelli</b>	<b>9</b>
2.1	Modello 3D . . . . .	9
2.2	Modello 1D . . . . .	12
2.3	Metodo agli elementi finiti . . . . .	14
2.4	C-rate e SOC . . . . .	18
2.5	Intercalazione del litio e fasi della grafite . . . . .	19
2.6	Invecchiamento e formazione del SEI . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Dettagli computazionali e condizioni operative</b>	<b>23</b>
3.1	Parametri geometrici e fisici del sistema . . . . .	23
3.2	Tipi di impaccamento e creazione . . . . .	24
3.3	Potenziale di equilibrio . . . . .	31
3.4	Diffusività del litio nella grafite . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Verifica numerica</b>	<b>37</b>
4.1	L'importanza del set-up . . . . .	37
4.2	Analisi di scalabilità . . . . .	38
4.3	Grid independence . . . . .	41
4.4	REV geometrico e fisico . . . . .	43
<b>5</b>	<b>Risultati</b>	<b>53</b>
5.1	Confronto curve di scarica allo stesso C-rate per diverse geometrie . . . . .	53
5.2	Confronto curve di scarica a C-rate diversi a parità di impaccamento . . . . .	56
5.3	Confronto concentrazione litio nella grafite per geometrie diverse . . . . .	59
5.4	Confronto concentrazione litio nella grafite al variare del C-rate . . . . .	70
5.5	Confronto con la curva sperimentale . . . . .	80
<b>6</b>	<b>Conclusione e sviluppi futuri</b>	<b>86</b>
6.1	Conclusioni . . . . .	86
6.2	Sviluppi futuri . . . . .	87
<b>7</b>	<b>Bibliografia</b>	<b>88</b>

# Abstract

Nella tesi viene proposta un'indagine approfondita sulla modellazione degli elettrodi di batterie agli ioni litio, con particolare attenzione all'impatto della modellazione geometrica della grafite. Lo studio coinvolge un'analisi comparativa delle curve di scarica simulate utilizzando diverse rappresentazioni geometriche della grafite, tra cui ellipsoidi polidispersi, sfere monodisperse e sfere polidisperse.

L'obiettivo è individuare la geometria più accurata nel modellare i complessi processi elettrochimici all'interno delle batterie agli ioni di litio. La ricerca inizia con una breve introduzione sulle batterie a ioni litio; successivamente, vengono analizzate le equazioni che governano la fisica del sistema. Di seguito viene discussa la caratterizzazione delle geometrie precedentemente menzionate e dei parametri fisici ed elettrochimici rilevanti. Un ampio spazio è stato poi dedicato all'analisi del set-up ottimale per le simulazioni effettuate.

Nella sezione dei risultati verranno confrontate, per le diverse geometrie, le curve di scarica ottenute a parità di C-rate. Similmente, a parità di geometria, verranno confrontate le curve di scarica a C-rate variabili. Lo stesso confronto verrà effettuato anche tramite l'ausilio di contour plot che mostrano la variazione della concentrazione di litio nella grafite a vari SOC. Infine verrà discusso il confronto tra le curve simulate a C/10 e una curva sperimentale allo stesso C-rate ottenuta tramite ciclazione galvanostatica col fine di determinare quale geometria sia più accurata per la modellazione del sistema.

## Elenco delle figure

1	Figura 1.1.1: schema di una batteria [1]. . . . .	1
2	Figura 1.2.1: modello semplificato di una batteria a ioni litio [8]. . . . .	3
3	Figura 1.3.1: confronto dell'energia specifica per diversi tipi di batterie [15]. . . . .	5
4	Figura 1.4.1: logo Comsol. . . . .	7
5	Figura 1.4.2: parti che compongono il sistema in analisi. . . . .	8
6	Figura 2.5.1: staging della grafite durante l'intercalazione [9]. . . . .	19
7	Figura 2.6.1: formazione e accrescimento del SEI [32]. . . . .	21
8	Figura 3.2.1: struttura grafite [43]. . . . .	24
9	Figura 3.2.2: immagine SEM della grafite ad un ingrandimento di 2000X. . . . .	25
10	Figura 3.2.3: immagine SEM della grafite ad un ingrandimento di 500X. . . . .	25
11	Figura 3.2.4: distribuzione semiasse maggiore ellissoidi. . . . .	26
12	Figura 3.2.5: immagine al SEM della grafite che evidenzia la relazione tra i semi- assi A e B. . . . .	26
13	Figura 3.2.6: immagine SEM della grafite che mette in luce la scarsa variabilità del semiasse C. . . . .	27
14	Figura 3.2.7: impaccamento di ellissoidi. . . . .	28
15	Figura 3.2.8: impaccamento di sfere polidisperse. . . . .	29
16	Figura 3.2.9: impaccamento di sfere monodisperse. . . . .	30
17	Figura 3.3.1: scarica a C-rate pari a C/20 che simula l'andamento del potenziale di equilibrio. . . . .	33
18	Figura 3.4.1: voltaggio della cella con un impulso di corrente negativa durante la GITT [46]. . . . .	34
19	Figura 3.4.2: andamento sperimentale del coefficiente di diffusione del litio nella grafite ottenuto tramite GITT. . . . .	36
20	Figura 4.2.1: dominio computazionale usato per l'analisi di scalabilità. . . . .	38
21	Figura 4.2.2: tempo di simulazione in funzione del numero di cores. . . . .	39
22	Figura 4.2.3: memoria fisica in funzione del numero di cores. . . . .	39
23	Figura 4.2.4: memoria virtuale in funzione del numero di cores. . . . .	40
24	Figura 4.3.1: curve di scarica al variare del grado di raffinamento della mesh. . . . .	41
25	Figura 4.4.1: porosità per altezza pari a 60 $\mu\text{m}$ . . . . .	44
26	Figura 4.4.2: errore percentuale porosità per altezza pari a 60 $\mu\text{m}$ . . . . .	44
27	Figura 4.4.3: area specifica per altezza pari a 60 $\mu\text{m}$ . . . . .	45
28	Figura 4.4.4: errore percentuale area specifica per altezza pari a 60 $\mu\text{m}$ . . . . .	45
29	Figura 4.4.5: porosità per altezza pari a 70 $\mu\text{m}$ . . . . .	46
30	Figura 4.4.6: errore percentuale porosità per altezza pari a 70 $\mu\text{m}$ . . . . .	46
31	Figura 4.4.7: area specifica per altezza pari a 70 $\mu\text{m}$ . . . . .	47
32	Figura 4.4.8: errore percentuale area specifica altezza pari a 70 $\mu\text{m}$ . . . . .	47
33	Figura 4.4.9: curve di scarica ottenute con il REV fisico. . . . .	48



34	Figura 4.4.10: concentrazione litio intercalato per il dominio avente lato base pari a 10 $\mu\text{m}$ . . . . .	49
35	Figura 4.4.11: concentrazione litio intercalato per il dominio avente lato base pari a 15 $\mu\text{m}$ . . . . .	49
36	Figura 4.4.12: concentrazione litio intercalato per il dominio avente lato base pari a 20 $\mu\text{m}$ . . . . .	50
37	Figura 4.4.13: concentrazione litio intercalato per il dominio avente lato base pari a 25 $\mu\text{m}$ . . . . .	50
38	Figura 4.4.14: concentrazione litio intercalato per il dominio avente lato base pari a 10 $\mu\text{m}$ . . . . .	51
39	Figura 4.4.15: concentrazione litio intercalato per il dominio avente lato base pari a 15 $\mu\text{m}$ . . . . .	51
40	Figura 4.4.16: concentrazione litio intercalato per il dominio avente lato base pari a 20 $\mu\text{m}$ . . . . .	52
41	Figura 4.4.17: concentrazione litio intercalato per il dominio avente lato base pari a 25 $\mu\text{m}$ . . . . .	52
42	Figura 5.1.1: confronto a C-rate = $C/3$ . . . . .	53
43	Figura 5.1.2: confronto a C-rate = $C/5$ . . . . .	54
44	Figura 5.1.3: confronto a C-rate = $C/10$ . . . . .	54
45	Figura 5.2.1: confronto con gli ellissoidi polidispersi. . . . .	56
46	Figura 5.2.2: confronto con le sfere polidisperse. . . . .	57
47	Figura 5.2.3: confronto con le sfere monodisperse. . . . .	57
48	Figura 5.3.1: confronto a SOC = 0.25 e C-rate pari a $C/3$ . . . . .	59
49	Figura 5.3.2: confronto a SOC = 0.5 e C-rate pari a $C/3$ . . . . .	60
50	Figura 5.3.3: confronto a SOC = 0.75 e C-rate pari a $C/3$ . . . . .	61
51	Figura 5.3.4: confronto a SOC = 0.25 e C-rate pari a $C/5$ . . . . .	62
52	Figura 5.3.5: confronto a SOC = 0.5 e C-rate pari a $C/5$ . . . . .	63
53	Figura 5.3.6: confronto a SOC = 0.75 e C-rate pari a $C/5$ . . . . .	64
54	Figura 5.3.7: confronto a SOC = 0.25 e C-rate pari a $C/10$ . . . . .	65
55	Figura 5.3.8: confronto a SOC = 0.5 e C-rate pari a $C/10$ . . . . .	66
56	Figura 5.3.9: confronto a SOC = 0.75 e C-rate pari a $C/10$ . . . . .	67
57	Figura 5.4.1: confronto sfere monodisperse a SOC = 0.25. Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a $C/3$ , $C/5$ e $C/10$ . . . . .	70
58	Figura 5.4.2: confronto sfere monodisperse a SOC = 0.5. Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a $C/3$ , $C/5$ e $C/10$ . . . . .	71
59	Figura 5.4.3: confronto sfere monodisperse a SOC = 0.75. Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a $C/3$ , $C/5$ e $C/10$ . . . . .	72
60	Figura 5.4.4: confronto sfere polidisperse a SOC = 0.25. Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a $C/3$ , $C/5$ e $C/10$ . . . . .	73

61	Figura 5.4.5: confronto sfere polidisperse a SOC = 0.5. Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a C/3, C/5 e C/10. . . . .	74
62	Figura 5.4.6: confronto sfere polidisperse a SOC = 0.75. Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a C/3, C/5 e C/10. . . . .	75
63	Figura 5.4.7: confronto ellissoidi polidispersi a SOC = 0.25. Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a C/3, C/5 e C/10. . . . .	76
64	Figura 5.4.8: confronto ellissoidi polidispersi a SOC = 0.5. Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a C/3, C/5 e C/10. . . . .	77
65	Figura 5.4.9: confronto ellissoidi polidispersi a SOC = 0.75. Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a C/3, C/5 e C/10. . . . .	78
66	Figura 5.5.1: curva di scarica sperimentale a C/10. . . . .	80
67	Figura 5.5.2: confronto con gli ellissoidi polidispersi. . . . .	81
68	Figura 5.5.3: confronto con le sfere polidisperse. . . . .	82
69	Figura 5.5.4: confronto con le sfere monodisperse. . . . .	82
70	Figura 5.5.5: confronto con gli ellissoidi polidispersi. . . . .	83
71	Figura 5.5.6: confronto con le sfere polidisperse. . . . .	83
72	Figura 5.5.7: confronto con le sfere monodisperse. . . . .	84

## Elenco delle tabelle

1	Tabella 3.1.1: parametri geometrici. . . . .	23
2	Tabella 3.1.2: parametri fisici. . . . .	23
3	Tabella 3.2.1: parametri geometrici per i diversi impaccamenti. . . . .	30
4	Tabella 3.3.1: coefficienti di Redlich-Kister. . . . .	32
5	Tabella 4.3.1: risultati grid independence. . . . .	42
6	Tabella 4.4.1: risultati REV fisico. . . . .	48
7	Tabella 5.1.1: area specifica per i diversi impaccamenti. . . . .	55
8	Tabella 5.3.1: rapporto tra diffusività e diffusività effettiva per i vari impaccamenti.	69
9	Tabella 5.4.1: tempo di diffusione di una stessa quantità di ioni litio al variare del C-rate. . . . .	79
10	Tabella 5.5.1: confronto degli errori per le varie geometrie. . . . .	84
11	Tabella 5.5.2: numero di tetraedri nelle mesh costruite per le varie geometrie della grafite. . . . .	85

# Glossario

CPU: central processing unit  
DISAT: dipartimento scienza applicata e tecnologie  
DME: dimethoxyethane  
EMC: Ethyl methyl carbonate  
FEM: finite elements method  
FVM: finite volumes method  
GITT: galvanostatic intermittent technique  
NCAO: lithium nikel cobalt alluminium oxyde  
PDE: partial differencial equation  
RAM: random access memory  
REV: representative elementary volume  
SEI: solid electrolyte interphase  
SEM: scanning electron microscope  
SOC: state of charge

# 1 Introduzione

## 1.1 Funzionamento e componenti delle batterie

Le batterie sono dispositivi in grado di convertire energia chimica in energia elettrica, mediante delle reazioni di ossidoriduzione. Di seguito si riporta lo schema di una batteria a ioni litio:

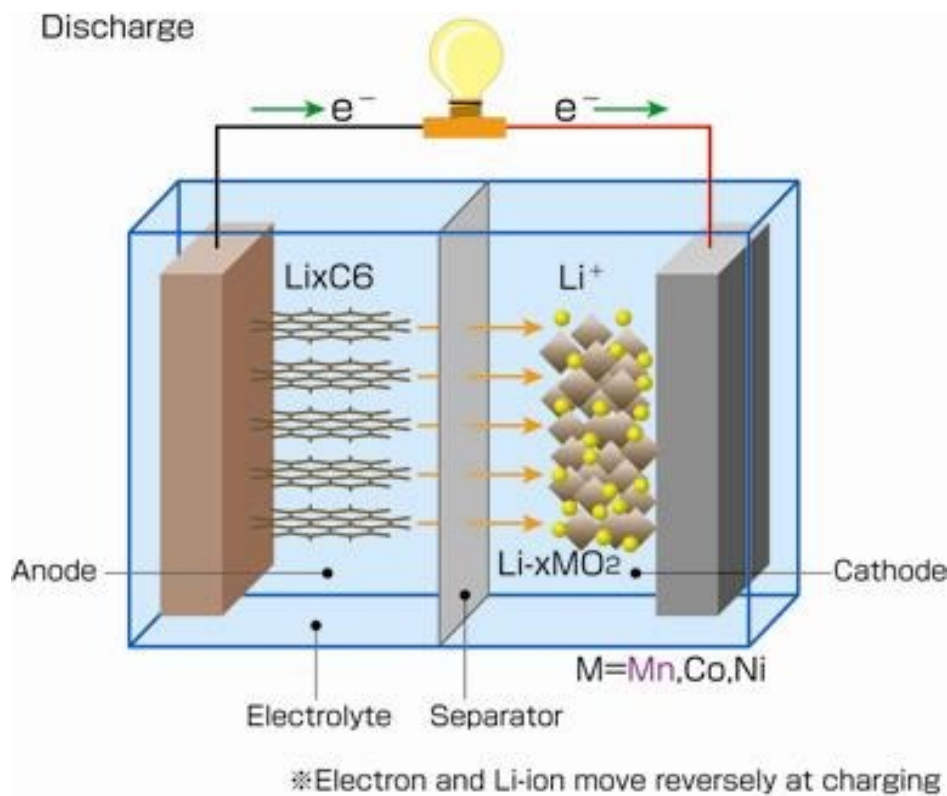


Figura 1.1.1: schema di una batteria [1].

Le parti essenziali di una batteria, come evidenziato in figura, sono le seguenti:

- Anodo: elettrodo in cui avviene la reazione di ossidazione che produce elettroni, i quali, fatti passare per un circuito esterno, sono in grado di alimentare un utilizzatore.
- Catodo: elettrodo in cui avviene la reazione di riduzione, nella quale vengono utilizzati gli elettroni prodotti dall'ossidazione.
- Elettrolita: mezzo conduttore, in genere polimerico, che consente la migrazione degli ioni positivi prodotti dall'ossidazione dall'anodo al catodo.
- Separatore: membrana polimerica porosa che evita il contatto diretto tra anodo e catodo.

Quanto descritto avviene durante il processo di scarica. Nel processo di scarica l'anodo assume carica negativa, il catodo positiva: ciò genera una differenza di potenziale tra gli elettrodi della batteria. Durante la carica il processo viene invertito: la batteria viene collegata ad un generatore che fornisce elettroni. Ai due elettrodi le reazioni avvengono in senso opposto rispetto a quello descritto in precedenza. Gli elettrodi (anodo e catodo) spesso sono costituiti di un materiale solido poroso che consente la penetrazione dell'elettrolita (migliorando l'area di contatto tra elettrodo ed elettrolita aumenta la cinetica di reazione, e, dunque, la performance della batteria) [2]. Ad oggi la batterie riscuotono un crescente interesse nell'ottica di uno sviluppo sostenibile della società. Il loro impiego è crescente nel settore del trasporto [3] e nello stoccaggio di energia proveniente da fonti rinnovabili (come solare [4] ed eolico [5]).

## 1.2 Batterie a ioni litio

Il focus della tesi sarà su un particolare tipo di batterie: le batterie agli ioni di litio. Sono un tipo di batteria ricaricabile ampiamente utilizzato in una vasta gamma di applicazioni, dalle apparecchiature elettroniche portatili [6] ai veicoli elettrici [7]. Le reazioni di ossidoriduzione che avvengono agli elettrodi nei processi di scarica/carica delle batterie a ioni litio possono essere descritti come segue:

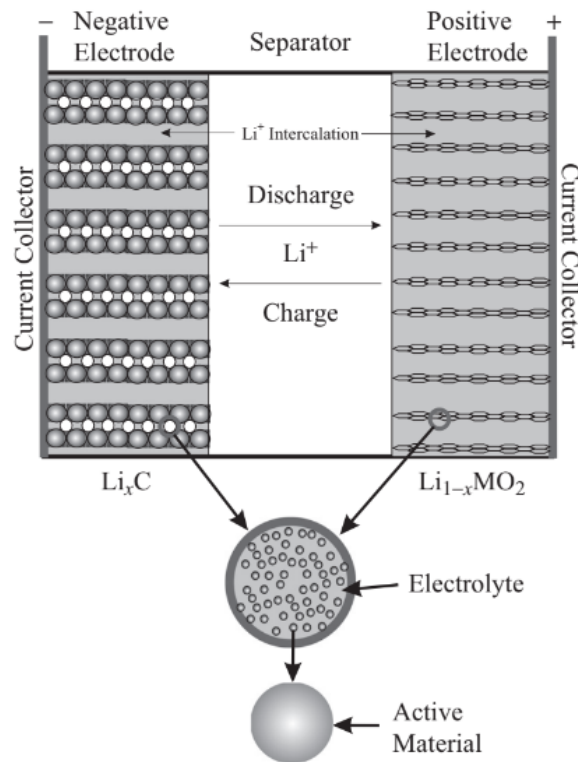
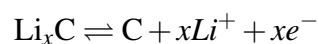


Figura 1.2.1: modello semplificato di una batteria a ioni litio [8].

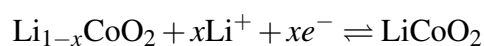
Reazioni durante la scarica: [8]

- Anodo (grafite):



Durante la scarica, gli ioni di litio si intercalano nella struttura della grafite.

- Catodo (ad esempio  $\text{LiCoO}_2$ ):



Durante la scarica, gli ioni di litio vengono assorbiti dalla struttura del  $\text{LiCoO}_2$ .

Nel processo di carica le reazioni illustrate in precedenza avvengono in senso inverso.

Si passa ora ad analizzare i materiali comunemente impiegati per la realizzazione delle batterie a ioni litio:

- L'anodo di una batteria a ioni litio è spesso realizzato utilizzando la grafite o, in alcuni casi, materiali al carbonio. Durante il processo di scarica, gli ioni di litio si muovono dall'anodo al catodo attraverso l'elettrolita. [9]
- Il catodo delle batterie a ioni litio è spesso realizzato con materiali a base di ossidi di litio e metalli di transizione. Alcuni esempi comuni includono il litio ossido di cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), il litio ossido di manganese ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) e il litio ferro fosfato ( $\text{LiFePO}_4$ ). Durante il processo di scarica, gli ioni di litio vengono assorbiti dal catodo. [10]
- L'elettrolita nelle batterie al litio, spesso, è un liquido ionico composto da sali di litio disciolti in un solvente organico. I solventi comuni includono etere dietilico, carbonato di etilmetile (EMC), carbonato di dimetiletere (DME). Questo permette agli ioni di litio di muoversi attraverso la cella [11]. Negli ultimi anni, sono stati sviluppati elettroliti solidi che offrono diversi vantaggi fra cui maggiore sicurezza e durata [12].



### 1.3 Vantaggi e svantaggi delle batterie a ioni litio

Le batterie a ioni di litio sono apprezzate per diverse ragioni tra cui:

- Alta densità energetica: le batterie a ioni litio hanno un'elevata densità energetica (tra 100 e 265 Wh/kg [13]), il che significa che possono immagazzinare una grande quantità di energia in rapporto al loro peso e volume. Questo le rende ideali per dispositivi portatili e veicoli elettrici, dove lo spazio e il peso sono critici.
- Autoscarica limitata: le batterie al litio-ione hanno un tasso di autoscarica relativamente basso rispetto ad altre tecnologie di batterie ricaricabili [14]. Ciò significa che mantengono la loro carica anche quando non vengono utilizzate per un certo periodo di tempo.
- Elevato numero di cicli: le batterie al litio-ione possono sostenere un numero significativo di cicli di carica-scarica (fino a 2000-3000 cicli) prima di degradarsi in modo significativo, specialmente se gestite e caricate correttamente.
- Scarica piatta: fino a quando non sono quasi completamente scariche, le batterie a ioni litio possono fornire una tensione relativamente costante, garantendo un'alimentazione stabile ai dispositivi.

La seguente figura mostra come le batterie a ioni litio, per quanto riguarda l'energia specifica, siano tra le migliori in circolazione.

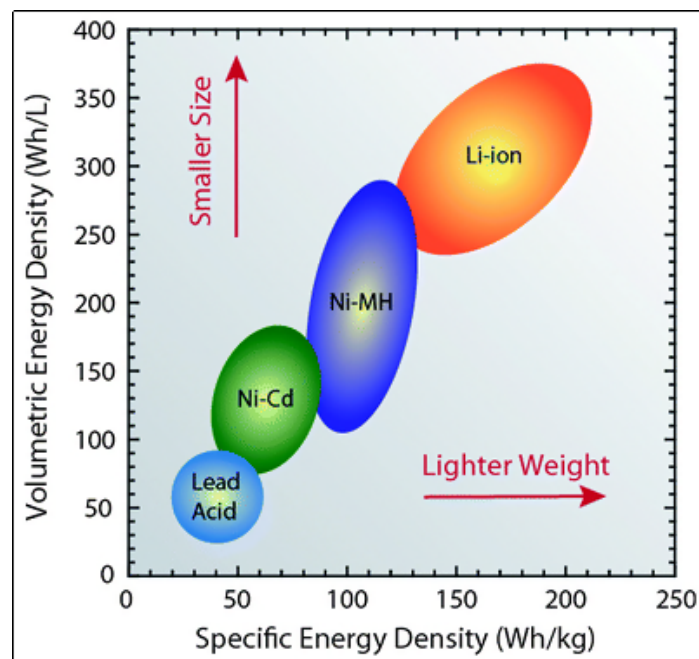


Figura 1.3.1: confronto dell'energia specifica per diversi tipi di batterie [15].

Nonostante i molti punti di forza, le batterie a ioni litio presentano le seguenti limitazioni:

- **Durata limitata:** le batterie a ioni litio sono durevoli, ma, con il tempo e l'uso, la loro capacità diminuisce gradualmente. Questo fenomeno è noto come "capacity fade". Ciò è causato da reazioni chimiche secondarie indesiderate ed irreversibili che avvengono nella batteria (formazione del SEI: solid electrolyte interphase). Tali reazioni portano alla perdita di litio nella batteria che può formare depositi solidi all'interno della batteria [16]. Il litio perso in questo modo, non parteciperà più ai processi di carica e scarica della batteria causando una riduzione della capacità della stessa.
- **Sensibilità alle temperature elevate:** le alte temperature possono accelerare il degrado delle batterie a ioni litio [17].
- **Rischio di surriscaldamento ed incendio:** se le batterie a ioni litio vengono danneggiate o sottoposte a condizioni anomale, c'è un rischio di surriscaldamento, incendio o addirittura esplosione [18].

## 1.4 Ambiente di simulazione

Lo scopo della trattazione è quello di andare a simulare processi di scarica di batterie a ioni litio sulla scala molecolare. Per fare questo ci si è serviti del software Comsol. Comsol è un software di simulazione usato in svariate applicazioni ingegneristiche. Il programma è dotato di diversi moduli che contengono informazioni sulle equazioni che descrivono il comportamento del sistema simulato. In particolare, nell'analisi effettuata si è sfruttato il "battery design module" di Comsol. Attraverso il programma è possibile costruire geometricamente il dominio computazionale da modellare, assegnare i materiali ed abbinarlo con le equazioni che ne modellano il comportamento.

Nel presente studio si è simulato una porzione infinitesima di una batterie a ioni litio. Il sistema simulato è costituito da diversi elementi fra cui:

- Collettore di corrente.
- Grafite porosa che fa da anodo. Le particelle di grafite in base alla simulazione vengono approssimate come ellissoidi o sfere.
- Elettrolita.
- Separatore.
- Foglio di litio sottile che fa da catodo.

Nella pagina seguente vengono evidenziati gli elementi sopra citati in una delle geometrie costruite per le simulazioni.

Per la modellazione delle batterie principalmente sono usati due tipologie di modello: 1D e 3D [19]. Nei successivi paragrafi verranno entrambi approfonditi.



Figura 1.4.1: logo Comsol.

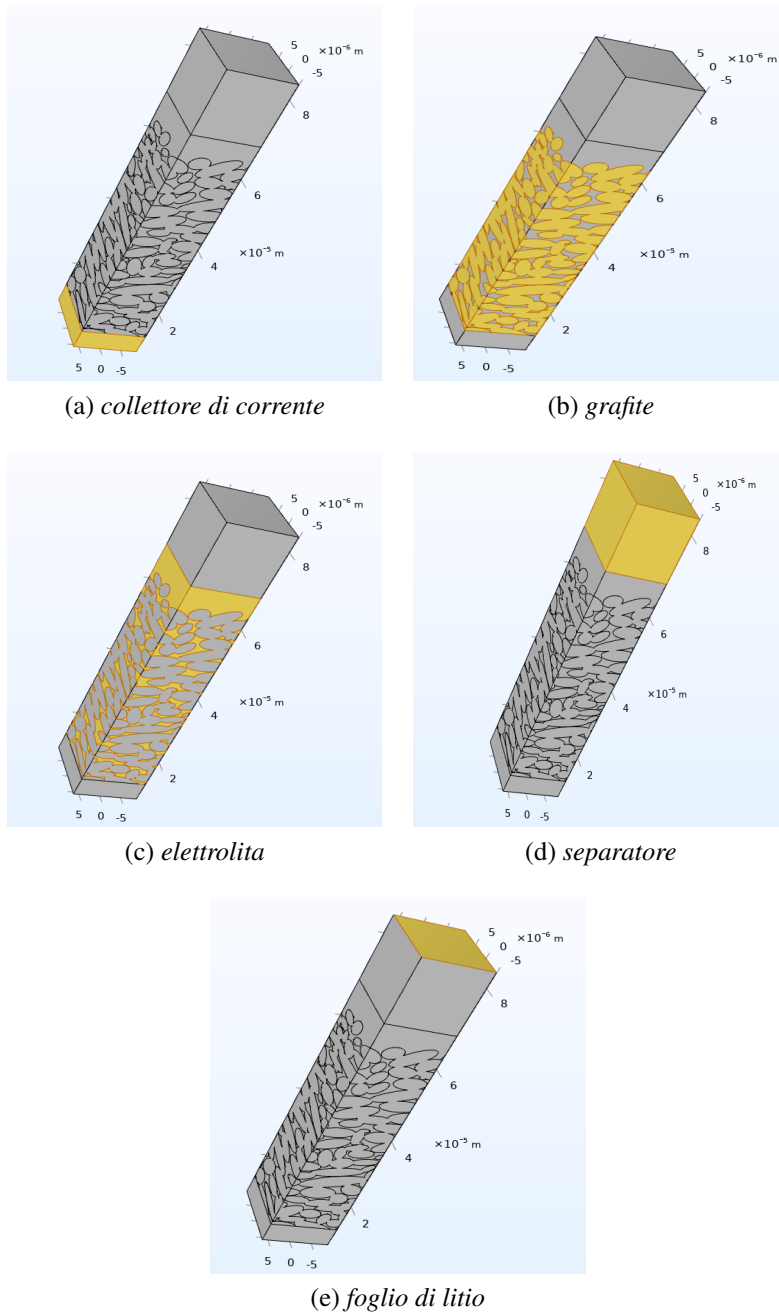


Figura 1.4.2: parti che compongono il sistema in analisi.

## 2 Equazioni e modelli

### 2.1 Modello 3D

Nella modellazione 3D di una batteria a ioni litio essenzialmente vengono risolte due equazioni di bilancio: l'equazione di conservazione della massa di litio e l'equazione di conservazione della carica. Tali equazioni vengono applicate ad entrambe le fasi del sistema ossia elettrodo (grafite) ed elettrolita.

Le due equazioni di bilancio, nell'elettrodo, possono essere espresse come segue:

$$\frac{\partial C_{Li}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ed} \nabla C_{Li}) \quad (1)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_{ed} \nabla \phi_{ed}) = 0 \quad (2)$$

dove:

- $C_{Li}$  la concentrazione di litio intercalato nella grafite.
- $D_{ed}$  è la diffusività del litio nell'elettrodo.
- $\phi_{ed}$  è il potenziale elettrico nell'elettrodo.
- $\sigma_{ed}$  è la conducibilità elettrica dell'elettrodo grafiteo.

All'interno dell'elettrolita le equazioni di conservazione della massa di litio e della carica possono essere espresse, rispettivamente, come segue, usando le nozioni della "concentrated solution theory" [20].

$$\frac{\partial C_{Li^+}}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \left( D_{el} - \frac{2k(1-t_{Li^+})t_{Li^+}RT}{C_{Li^+}F^2} \right) \nabla C_{Li^+} \right) + \nabla \cdot (k_c \nabla \phi_{el}) \quad (3)$$

$$\nabla \cdot (k \nabla \phi_{el}) + \nabla \cdot (k_d \nabla \ln(C_{Li^+})) = 0 \quad (4)$$

ove :

- $C_{Li^+}$  è la concentrazione di ioni litio.
- $D_{el}$  è la diffusività dell'elettrolita.
- $k$  è la conduttività ionica.
- $F$  è la costante di Faraday ( $F = 96485.34 \frac{C}{mol}$ ).
- $T$  è la temperatura espressa in Kelvin.
- $R$  è la costante universale dei gas ( $R = 8.3145 \frac{J}{molK}$ ).

- $k_d$  è il contributo alla conduttività dato dai fenomeni diffusivi.
- $k_c = kt_{Li^+}$ .
- $\phi_{el}$  è il potenziale elettrico dell'elettrolita.

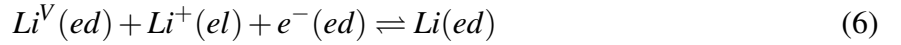
Il valore di  $k_d$  può essere valutato tramite la seguente equazione:

$$k_d = \frac{2RTk}{F}(1 - t_{Li^+}) \left( 1 + \frac{d(\ln f_{\pm})}{d(\ln C_{Li^+})} \right) \quad (5)$$

in cui:

- $t_{Li^+}$  è il transference number degli ioni litio, definito come la frazione di corrente trasportata dagli ioni litio rispetto alla corrente totale generata da tutte le specie ioniche in una soluzione elettrolitica a composizione uniforme.
- $f_{\pm}$  è il coefficiente di attività medio molare dell'elettrolita.

Durante il processo di scarica, all'interfaccia elettrolita-catodo gli ioni litio sono ridotti ed entrano nel catodo sotto forma di litio intercalato. All'interfaccia elettrolita-anodo il litio si ossida rilasciando elettroni (che vengono indirizzati verso un circuito esterno tramite il collettore di corrente) e ioni litio che entrano nella soluzione elettrolitica. Globalmente è possibile scrivere la seguente reazione complessiva per il litio:



dove "ed" ed "el" rappresentano rispettivamente la fase elettrodo ed elettrolita, mentre  $Li^V(ed)$  rappresenta una vacanza nell'elettrodo.

La velocità della reazione di trasferimento di carica è modellata mediante l'equazione di Butler-Volmer: [21]

$$i = i_0 \left( \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right) \quad (7)$$

dove:

- $i$  è la densità di corrente.
- $i_0$  è la densità della corrente di scambio.
- $\alpha_a$  e  $\alpha_c$  sono rispettivamente i fattori di simmetria anodico e catodico.
- $\eta$  è il sovrapotenziale.

Il sovrapotenziale si definisce come:

$$\eta = \phi_{ed} - \phi_{el} - E_{ed}^{eq} \quad (8)$$

dove:

- $\phi_{ed}$  è il potenziale dell'elettrodo.
- $\phi_{el}$  è il potenziale dell'elettrolita.
- $E_{ed}^{eq}$  è la differenza del potenziale elettrico di equilibrio.

La densità della corrente di scambio si viene modellata come segue:

$$i_0 = k_r F C_{Li^+}^{\alpha_a} (C_{Li}^{max} - C_{Li})^{\alpha_a} C_{Li}^{\alpha_c} \quad (9)$$

dove:

- $k_r$  è una costante.
- $C_{Li^+}$  è la concentrazione locale di ioni litio nella soluzione adiacente all'interfaccia dell'elettrodo.
- $C_{Li}$  è la concentrazione di litio intercalato al bordo esterno dell'elettrodo.
- $C_{Li}^{max}$  è la concentrazione di saturazione di litio intercalato nell'elettrodo.

Le equazioni (1), (2), (3) e (4) richiedono di essere accoppiate con condizioni al contorno all'interfaccia tra elettrodo e collettori di corrente. Poichè il litio intercalato nell'elettrodo non può diffondere nel collettore di corrente si imporrà:

$$\nabla C_{Li} = 0 \quad (10)$$

Analogamente anche gli ioni litio presenti nell'elettrolita non potranno diffondere nei collettori di corrente pertanto si impone:

$$\nabla C_{Li^+} = 0 \quad (11)$$

Come potenziale di riferimento si impone nullo il potenziale al collettore di corrente anodico:

$$\phi_{ed} = 0 \quad (12)$$

La densità di corrente  $i_s$  è specificata al collettore di corrente catodico, si avrà:

$$-\sigma_{ed} \nabla \phi_{ed} = i_s \quad (13)$$

Il modello assume simmetria sul piano normale al separatore e ai collettori di corrente; in altre parole, il modello è 1D alla macroscale, ma 3D alla macroscale.

## 2.2 Modello 1D

Con il modello 1D vengono definiti 3 domini differenti:

- Anodo.
- Catodo.
- Elettrolita.

Le equazioni (3) e (4) vengono mediate, ciò porta ad avere:

$$\frac{\partial(\varepsilon_{el}\bar{C}_{Li^+})}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{el}^{eff} \nabla \bar{C}_{Li^+}) + (1 - t_{Li^+}) \frac{A_s i}{F} \quad (14)$$

$$\nabla \cdot (k^{eff} \nabla \bar{\phi}_{el}) + \nabla \cdot (k_D^{eff} \nabla \ln(\bar{C}_{Li^+})) + A_s i = 0 \quad (15)$$

dove:

- $\varepsilon_{el}$  è la frazione volumica di elettrolita.
- $A_s$  è la superficie specifica dell'elettrodo.
- $i$  è la densità di corrente.

La modellazione unidimensionale della cella consente quindi di ottenere, risolvendo le equazioni (14) e (15), il profilo della concentrazione di ioni litio e quello del potenziale elettrico in funzione di un'unica variabile spaziale perpendicolare agli elettrodi.

Per valutare le proprietà effettive dell'elettrolita è stata utilizzata l'approssimazione di Bruggeman [22]:

$$\gamma^{eff} = \gamma \varepsilon_{el}^b \quad (16)$$

dove:

- $\gamma$  è la generica proprietà dell'elettrolita (che può essere  $D_{el}$ ,  $k$  o  $k_d$ ).
- $b$  è l'esponente di Bruggeman (comunemente si impone  $b = 1.5$ ).

In aggiunta alle equazioni (14) e (15), risolte su tutto il dominio dell'elettrolita, vengono risolte due equazioni di trasporto aggiuntive per il potenziale elettrico nel dominio anodico e catodico:

$$\nabla \cdot \sigma^{eff} \nabla \bar{\phi}_{anode} = A_s i \quad (17)$$

$$\nabla \cdot \sigma^{eff} \nabla \bar{\phi}_{cathode} = A_s i \quad (18)$$

Per ogni cella discretizzata del dominio anodico e catodico viene, infine, risolta un'equazione di tipo diffusivo che descrive l'intercalazione del litio per una particella sferica rappresentativa dell'elettrodo:

$$\frac{\partial \bar{C}_{Li}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_{ed} \frac{\partial \bar{C}_{Li}}{\partial r} \right) \quad (19)$$



dove  $r$  è la coordinata radiale della particella considerata. Le condizioni al contorno per il modello 1D sono equivalenti a quelle viste per il modello 3D. All'interfaccia collettore di corrente elettrolita il flusso di ioni litio e il potenziale si annullano. All'interfaccia separatore-elettrodo i gradienti di potenziale anodico e catodico si impongono nulli. Il potenziale anodico all'interfaccia con il collettore di corrente è imposto nullo:

$$\overline{\phi_{cathode}} = 0 \quad (20)$$

Il flusso di potenziale elettrico al catodo deve fornire una densità di corrente specificata come segue:

$$i_s = -\sigma_{eff} \nabla \overline{\phi_{cathode}} \quad (21)$$

$i_s$  è la densità di corrente specificata ed è positiva durante la scarica.

Per l'intercalazione del litio (19) la velocità di scambio di litio a  $r = r_p$  (dove  $r_p$  è il raggio della particella) viene determinata dalla densità di corrente  $i$  come segue:

$$D_{ed} \frac{\partial \overline{C}_{Li}}{\partial r} = -\frac{i}{F} \quad (22)$$

Per simmetria, il flusso di litio al centro della particella ( $r = 0$ ) è nullo:

$$\frac{\partial \overline{C}_{Li}}{\partial r} = 0 \quad (23)$$

## 2.3 Metodo agli elementi finiti

Per la risoluzione di equazioni differenziali alle derivate parziali (PDE) complesse (come quelle introdotte nella sezione precedente) vengono implementati dai software di simulazione metodi numerici. Esistono principalmente due metodi numerici per la risoluzione di tali equazioni:

- Metodo agli elementi finiti (FEM): Il FEM suddivide il dominio in elementi discreti (come triangoli o quadrati in 2D, tetraedri o cubi in 3D) e approssima la soluzione all'interno di ogni elemento utilizzando funzioni di forma (spesso polinomi). Queste funzioni sono definite sui nodi degli elementi e vengono combinate per formare una soluzione approssimata sull'intero dominio. Tale metodo è molto utilizzato con domini di forma irregolare [23].
- Metodo ai volumi finiti (FVM): Il FVM suddivide il dominio in una griglia di celle o volumi, e approssima le equazioni integrali delle PDE sulla base di bilanci di massa, quantità di moto ed energia all'interno di queste celle [24].

Come accennato in precedenza, lo studio è stato condotto usando come programma di calcolo Comsol. Comsol utilizza come metodo di risoluzione delle PDE il metodo agli elementi finiti.

Lo scopo di questa sezione è quello di descrivere il metodo agli elementi finiti per un'applicazione semplice, per mostrarne il principio di funzionamento, senza entrare troppo in dettaglio con i formalismi matematici. Maggiore è la complessità del problema maggiore è la complessità del processo applicativo del FEM.

Si consideri la seguente equazione (nota come equazione del trasporto) alle derivate parziali, con le relative condizioni al contorno:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} + a \frac{\partial u}{\partial x} = 0, & 0 < x < L, \quad 0 < t \leq T \\ u(x, 0) = u_0(x), & 0 < x \leq L \\ u(0, t) = f(t), & 0 \leq t \leq T \end{cases}$$

con  $a > 0$ . Si vuole risolvere il problema applicando il metodo agli elementi finiti. In particolare, si andrà ad applicare il metodo soltanto rispetto alla variabile spaziale  $x$ . La variabile temporale viene considerata come un parametro addizionale e discretizzato successivamente. La funzione incognita è dunque interpretabile come segue:

$$u(x, t) = u(t)(x)$$

dove  $u(t)$  è una funzione della variabile  $x$ .

Usando questa notazione negli step successivi scriveremo:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial x} = u(t)'(x) := \frac{du(t)}{dx}(x) \\ \frac{\partial u}{\partial t} = \dot{u}(t)(x) := \frac{du(t)}{dt}(x) \end{cases}$$

Il passo successivo è quello di ricavare la formulazione variazionale del problema [25]. Si denoti con  $W$  lo spazio degli spostamenti ammissibili nella forma:

$$W = \{u : [0, L] \rightarrow \mathbb{R} : u \text{ è continua e derivabile a tratti con derivata continua}\}$$

Sia  $V$  lo spazio delle variazioni ammissibili o funzioni test:

$$V = \{v : [0, L] \rightarrow \mathbb{R} : v \text{ è continua e derivabile a tratti con derivata continua, e tale che } v(0) = 0\}$$

Moltiplicando ambo i membri dell'equazione di partenza per la funzione test  $v \in V$  e integrando tra 0 e  $L$ , la formulazione variazionale del problema consiste nel determinare  $u(t) \in W$  tale che:

$$\begin{cases} u(t)(0) = f(t) \\ u(0)(x) = u_0(x) \\ \int_0^L \dot{u}(t)(x)v(x) dx + a \int_0^L u(t)'(x)v(x) dx = 0 \end{cases}$$

sia soddisfatta per ogni  $v \in V$ .

Poichè abbiamo solo una derivata parziale del primo ordine rispetto alla variabile  $x$ , non si effettua alcuna integrazione per parti.

Si passa poi alla formulazione variazionale discreta: si denoti con  $W_h$  il sottospazio di  $W$  degli spostamenti ammissibili discreti e con  $V_h$  il sottospazio di  $V$  corrispondente. La formulazione variazionale discreta del problema consiste nel determinare  $u_h(t) \in W_h$  tale che:

$$\begin{cases} u_h(t)(0) = f(t) \\ u_h(0)(x) = u_0(x) \\ \int_0^L \dot{u}_h(t)(x)v_h(x) dx + a \int_0^L u_h(t)'(x)v_h(x) dx = 0 \end{cases}$$

sia soddisfatta per ogni  $v_h \in V_h$

Per definire un metodo degli elementi finiti si definisce come spazio  $W_h$  l'insieme degli spostamenti discreti, lineari a tratti e associati alla partizione  $0 = x_0 < x_1 < \dots < x_N = L$  dell'intervallo  $[0, L]$  in sottointervalli di uguale ampiezza  $h$  ( $h = x_i - x_{i-1}$ , per  $i = 1, \dots, N$ ).

Lo spazio  $W_h$  è generato dalle funzioni della base di Lagrange: [26]

$$\{\phi_0(x), \phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_{N-1}(x), \phi_N(x)\}$$

Poiché la soluzione  $u(x,t) = u(t)(x)$  dipende anche dalla variabile  $t$ , scegliamo come funzione approssimante  $u_h(x,t) = u_h(t)(x)$  a variabili separabili nella seguente forma:

$$u_h(t)(x) = c_0(t)\phi_0(x) + c_1(t)\phi_1(x) + \dots + c_N(t)\phi_N(x)$$

Sapendo che  $\phi_j(x_i) = 0$  per  $j \neq i$  e  $\phi_j(x_i) = 1$  per  $j = i$  risulta:

$$u_h(t)(x_i) = \sum_{j=0}^N c_j(t)\phi_j(x_i) = c_i(t)$$

Pertanto, imponendo che  $u_h$  soddisfi la condizione al bordo  $u(0,t) = u(t)(0) = f(t)$  assegnata per  $u$ , abbiamo:

$$c_0(t) = u_h(t)(0) = f(t)$$

Inoltre:

$$u(t)(x) \approx u_h(t)(x) = f(t)\phi_0(x) + c_1(t)\phi_1(x) + \dots + c_N\phi_N(x)$$

Infine, tenendo conto che lo spazio  $V_h$  è generato dalle funzioni

$$\{\phi_0(x), \phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_{N-1}(x), \phi_N(x)\}$$

ponendo di volta in volta  $v_h = \phi_i$ ,  $i = 1, \dots, N$ , e sostituendo l'espressione di  $u_h(t)$  nella formulazione variazionale discreta, il metodo agli elementi finiti comporta la risoluzione del seguente sistema lineare di  $N$  equazioni differenziali di primo ordine:

$$\sum_{j=1}^N \dot{c}_j(t) \int_0^L \phi_j(x)\phi_i(x)dx + a \sum_{j=1}^N c_j(t) \int_0^L \phi_j'(x)\phi_i(x)dx + \dot{f}(t) \int_0^L \phi_0(x)\phi_i(x)dx + af(t) \int_0^L \phi_0'(x)\phi_i(x)dx$$

Per  $i = 1, \dots, N$ .

Associamo a tale sistema le condizioni iniziali che si deducono imponendo che  $u_h(t)(x)$  soddisfi la condizione iniziale  $u(x,0) = u(0)(x) = u_0(x)$  assegnata ad  $u$ . Si avrà quindi:

$$c_i(0) = u_h(0)(x_i) = u_0(x_i), \quad i = 1, \dots, N$$

Ponendo:

$$\begin{cases} m_{ij} = \int_0^L \phi_j(x)\phi_i(x)dx \\ b_{ij} = \int_0^L \phi_j'(x)\phi_i(x)dx \\ d_i(t) = - \left( \dot{f}(t) \int_0^L \phi_0(x)\phi_i(x)dx + af(t) \int_0^L \phi_0'(x)\phi_i(x)dx \right) \end{cases}$$

il sistema può essere così riscritto:

$$\sum_{j=1}^N m_{ij}\dot{c}_j(t) + a \sum_{j=1}^N b_{ij}c_j(t) = d_i(t), \quad i = 1, \dots, N$$

Ponendo infine:

$$\begin{cases} \mathbf{M} = m_{ij} \\ \mathbf{B} = b_{ij} \\ \mathbf{c} = c_j \\ \mathbf{d} = d_i \\ \mathbf{u}_0 = u_0(x_i) \end{cases}$$

In forma matriciale si ottiene:

$$\begin{cases} \mathbf{M}\dot{\mathbf{c}}(t) + a\mathbf{B}\mathbf{c}(t) = \mathbf{d}(t) \\ \mathbf{c}(0) = \mathbf{u}_0 \end{cases}$$

Si definisce  $\mathbf{M}$  matrice di massa. Si tratta di una matrice di ordine  $N$ , simmetrica e definita positiva, quindi non singolare [27]. Si può dunque scrivere:

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{c}}(t) = \mathbf{M}^{-1}(\mathbf{d}(t) - a\mathbf{B}\mathbf{c}(t)) \\ \mathbf{c}(0) = \mathbf{u}_0 \end{cases}$$

Fatto ciò, si può risolvere il sistema finale mediante un metodo per problemi differenziali a valori iniziali [28].

Quanto visto è l'applicazione del metodo FEM per un problema semplice. Le equazioni che governano la fisica delle batterie a ioni litio, illustrate nel capitolo precedente, risultano più complesse dell'equazione analizzata. Tuttavia, con i dovuti accorgimenti matematici, il principio di applicazione del metodo FEM rimane lo stesso. Lo scopo della trattazione non è quello di entrare nei dettagli matematici che consentono di risolvere le equazioni precedentemente analizzate.

## 2.4 C-rate e SOC

Il C-rate è definito come il rapporto tra la corrente di carica o scarica e la capacità nominale della batteria espressa in Ah (Ampere-ora):  $C_{rate} = \frac{I}{C_{nom}}$ . Ad esempio, se una batteria ha una capacità nominale di 1000 mAh e viene caricata o scaricata ad una corrente di 1000 mA, si dice che la batteria stia operando a 1C (C-rate unitario).

Se la corrente raddoppia, la batteria opererà a 2C; se la corrente dimezza, la batteria opererà a 0.5C.

Il C-rate è importante perché indica la velocità a cui una batteria viene caricata o scaricata in relazione alla sua capacità nominale. Caricare o scaricare una batteria ad un C-rate più elevato rispetto a quello raccomandato dal produttore può influenzare la durata della batteria e potrebbe portare ad un riscaldamento eccessivo o ad un deterioramento della batteria stessa [29].

È importante notare che le batterie agli ioni di litio hanno limiti di C-rate specifici, che dipendono dal loro design, dalla chimica delle celle e dalla temperatura di funzionamento ottimale.

Come si analizzerà in seguito, il C-rate sarà un parametro fondamentale per le simulazioni effettuate nello studio, che influenza notevolmente la dinamica del processo di scarica.

Lo SOC (state of charge) [30] può essere definito come il rapporto tra la capacità nominale della batteria e la capacità fornita, ossia, il numero di Ah che la cella ha provvisto al generico istante di tempo  $t$ . Si: avrà quindi

$$SOC = \frac{C_f(t)}{C_{nom}} = \frac{1}{C_{nom}} \int_0^t I(\tau) d\tau = \int_0^t C_{rate}(\tau) d\tau$$

dove:

- $C_f$  è la capacità fornita dalla batteria all'istante  $t$ .
- $C_{nom}$  è la capacità nominale.
- $I$  è la corrente.

Nelle simulazioni effettuate il C-rate, e dunque la corrente fornita dalla batteria, sono considerate costanti. Pertanto, sussiste la seguente relazione lineare tra il tempo e lo SOC:

$$SOC = \frac{It}{C_{nom}} = C_{rate} * t$$

Tale relazione risulta fondamentale per il confronto di curve di scarica effettuate a C-rate diversi.

## 2.5 Intercalazione del litio e fasi della grafite

L'intercalazione del litio, come accennato, è un processo chiave nelle batterie a ioni litio. Le batterie a ioni litio funzionano, come accennato, attraverso il movimento degli ioni litio da un elettrodo all'altro durante la carica e la scarica.

Nei tipi più comuni di batterie a ioni litio, il litio viene intercalato all'interno della struttura cristallina della grafite durante la fase di carica e rilasciato durante la fase di scarica.

La grafite si compone di layers di grafene [31], uniti dalle forze di van der Waals e interazioni  $\pi - \pi$  degli orbitali delocalizzati. Proprio grazie all'esistenza di queste deboli forze tra i layers di grafene, il litio può intercalare andando ad inserirsi tra due layers. Il fenomeno di intercalazione causa un aumento della distanza tra i layers di grafene.

Il processo di intercalazione del litio nella grafite mostra un andamento fortemente dipendente dalla concentrazione della specie intercalata secondo il così detto meccanismo di staging [32], [33]. Secondo il meccanismo di staging, col procedere dell'intercalazione la struttura della grafite si modifica. Ognuna delle diverse strutture assunte dalla grafite è detta "stage". Ogni stage è caratterizzato da una sequenza periodica di layers intercalanti; ossia una sequenza di layers che ospitano la specie intercalata separati da layers che non ospitano nessuna specie. Ad esempio, lo stage n indica che due layers contenenti la specie intercalante sono separati da n layers vuoti. All'aumentare della concentrazione della specie intercalante nella struttura della grafite, il numero di layers vuoti n diminuisce. Tale fenomeno, termodinamicamente, è correlato all'energia necessaria per aumentare la distanza tra due layers di grafene e all'interazione repulsiva tra due layers contenenti le specie intercalate.

Nella figura seguente vengono mostrati i vari stages assunti dalla grafite durante il processo di intercalazione:

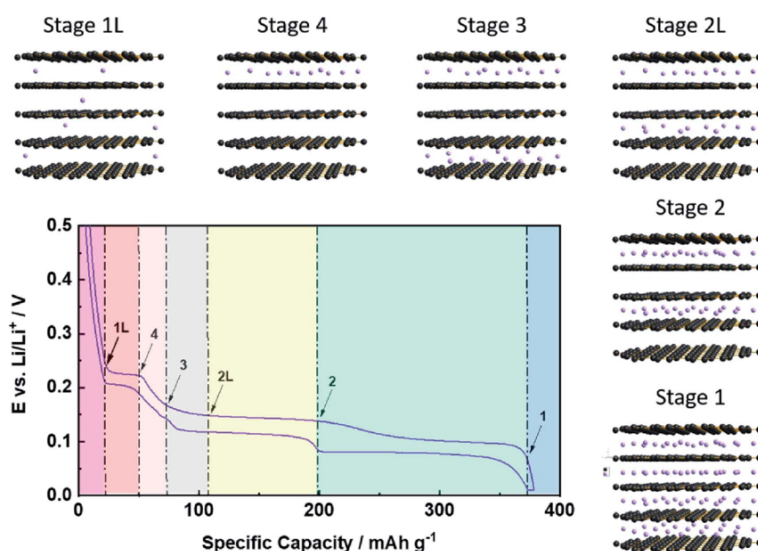


Figura 2.5.1: staging della grafite durante l'intercalazione [9].

In generale, come rappresentato in figura, il manifestarsi di queste transizioni di fase può essere ben monitorato elettrochimicamente dall'apparizione di una sequenza di plateau nella curva di carica-scarica della batteria: la transizione da un plateau ad un altro indica un cambiamento dello stage della grafite.

Ogni stage assunto dalla grafite comporta un cambio strutturale della stessa. Ad ogni variazione strutturale corrispondono delle variazioni delle proprietà della grafite. Di particolare interesse è la variazione del coefficiente di diffusione del litio nella grafite, che verrà approfondito nei paragrafi successivi.



## 2.6 Invecchiamento e formazione del SEI

Nelle batterie a ioni litio, l'invecchiamento è un processo naturale che porta a cambiamenti nelle prestazioni nel corso del tempo. Uno degli aspetti cruciali legati all'invecchiamento delle batterie agli ioni di litio è la formazione del SEI, acronimo di "Solid Electrolyte Interphase" [34]. Questo strato sottile si forma sulla superficie degli elettrodi durante le prime fasi di carica e scarica della batteria, per poi crescere in spessore nei cicli successivi.

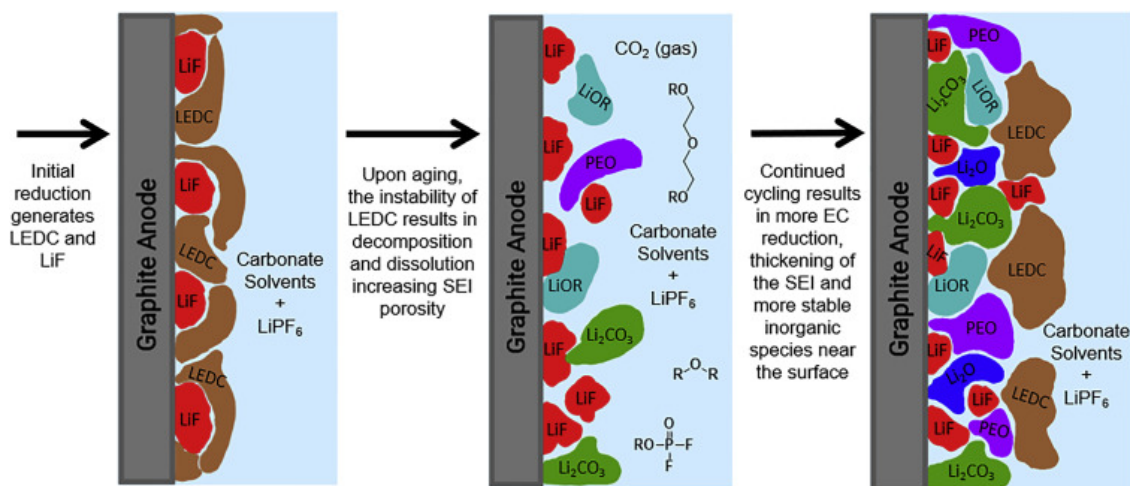


Figura 2.6.1: formazione e accrescimento del SEI [32].

La formazione del SEI è un processo complesso e coinvolge una serie di reazioni elettrochimiche tra l'elettrolita liquido e il materiale dell'elettrodo. Questo strato è cruciale poiché svolge diversi ruoli:

- **Protezione:** il SEI funge da barriera, impedendo la decomposizione dell'elettrolita e preservando la stabilità dell'interfaccia elettrodo-elettrolita.
- **Conduzione ionica selettiva:** permette il passaggio degli ioni litio mentre blocca il flusso di elettroni, prevenendo così cortocircuiti.
- **Stabilizzazione dell'interfaccia:** contribuisce a mantenere una condizione stabile all'interfaccia elettrodo-elettrolita, evitando la formazione di dendriti di litio che potrebbero compromettere la sicurezza e le prestazioni della batteria.

Tuttavia, il SEI può anche essere responsabile di perdite di capacità nel tempo, poiché tende ad ispessirsi: questo comporta una perdita irreversibile di litio che non sarà più in grado di prendere parte ai processi di carica/scarica della batteria. Questo ispessimento dunque, oltre agli effetti positivi sopra citati, porta ad una riduzione dell'efficienza della batteria ed alla diminuzione delle

prestazioni complessive.

Formazione e accrescimento del SEI sono due processi distinti che avvengono su scale temporali differenti. La formazione del sei è un fenomeno che si manifesta nelle prime ore di funzionamento delle batterie a ioni litio durante i primi cicli di carica-scarica. L'accrescimento del SEI, invece, è un fenomeno che accompagna le batterie a ioni litio per tutto il loro ciclo vita. Dai modelli che descrivono i meccanismi di accrescimento del SEI si evince che la perdita di capacità ha una dipendenza dalla radice quadrata del tempo [35].

Il controllo della formazione e della stabilità del SEI è un'area di ricerca attiva nel campo delle batterie agli ioni di litio. Gli sforzi sono orientati verso lo sviluppo di elettroliti più stabili e materiali degli elettrodi che possano contribuire a minimizzare i problemi associati al SEI e all'invecchiamento delle batterie.

Nelle simulazioni analizzate nello studio, si andrà a simulare la prima scarica di una batteria a ioni litio; pertanto, l'effetto relativo alla formazione e accrescimento del SEI durante i cicli di carica-scarica non verrà modellato. Tale assunzione risulta essere valida in quanto al primo ciclo di scarica la batteria non possiede il SEI, dunque, di fatto, gli effetti di degradazione delle batterie al SEI non saranno considerati.

### 3 Dettagli computazionali e condizioni operative

#### 3.1 Parametri geometrici e fisici del sistema

Nelle simulazioni effettuate durante lo studio sono stati impostati diversi parametri fisici e geometrici. La scelta di tali parametri è stata effettuata in modo da rappresentare in modo più accurato possibile i processi fisici che interessano le batterie a ioni litio.

Da un punto di vista della geometria del sistema si è scelto di rappresentare una porzione di batteria a ioni litio a forma di parallelepipedo a base quadrata. Alcuni dei parametri geometrici del sistema sono stati fissati sulla base delle informazioni trovate in letteratura, altri parametri sono stati scelti dopo analisi preliminari. Di seguito, in tabella sono riportati i principali parametri geometrici usati nelle simulazioni:

Parametro	Valore [ $\mu\text{m}$ ]	Fonte
Altezza separatore	20	Letteratura [36]
Altezza collettore di corrente	5	Letteratura [36]
Lato di base	20	REV (discusso nel paragrafo 4.4)
Altezza elettrodo	60	Letteratura [36]

Tabella 3.1.1: parametri geometrici.

Tali parametri sono quelli utilizzati per le simulazioni discusse nei risultati. In alcune delle fasi preliminari di setup della simulazione sono stati variati. Nei successivi capitoli della trattazione, qualunque variazione a questi parametri verrà specificata; viceversa sono da considerare validi i valori presenti nella tabella sopra riportata.

Circa la morfologia dell'elettrodo di grafite si discuterà più in dettaglio nel paragrafo seguente. Come precedentemente accennato, affinché la modellazione della batterie a ioni litio risulti accurata, occorre specificare diversi parametri fisici. I principali sono elencati nella seguente tabella:

Parametro	Valore	Fonte
Conducibilità elettrica grafite	100 [S/m]	Letteratura [37]
Coefficiente di trasferimento anodico	0.5 [-]	Letteratura [38]
Coefficiente di trasferimento catodico	0.5 [-]	Letteratura [38]
Concentrazione iniziale litio nell'elettrolita	1000 [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]	Letteratura [39]
Transport number elettrolita	0.363 [-]	Letteratura [40]
Diffusività litio nella grafite	$1.316610^{-14}$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]	GITT (discusso nel paragrafo 3.4)
Costante di Faraday	96500 [C/mol]	Letteratura [41]
Temperatura	298[K]	-
Massima concentrazione di litio nella grafite	31507 [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]	Letteratura [42]

Tabella 3.1.2: parametri fisici.

### 3.2 Tipi di impaccamento e creazione

Nella trattazione, si è deciso di modellare la morfologia della grafite presente nel catodo in tre diversi modi:

- Ellissoidi polidispersi.
- Sfere monodisperse.
- Sfere polidisperse.

Da un punto di vista strutturale, il modo più accurato per rappresentare la grafite, tra quelli elencati, è tramite ellissoidi schiacciati che simulano i sottili fogli di grafene di cui si compone, come mostrato in figura:

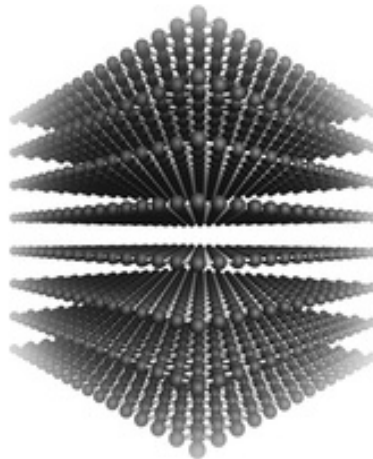


Figura 3.2.1: struttura grafite [43].

Tuttavia, l'utilizzo di un impaccamento di ellissoidi comporta una maggior complessità geometrica del sistema, e, dunque, a simulazioni computazionalmente più onerose rispetto all'utilizzo di sfere monodisperse e polidisperse. Fra i tre tipi di impaccamenti sopra elencanti si cercherà di capire quale sia il più efficace nella modellazione della grafite, tenendo conto di un compromesso tra accuratezza e costo computazionale.

Le seguenti immagini mostrano la grafite analizzata al SEM [44] (scanning electron microscope) a due diversi ingrandimenti:

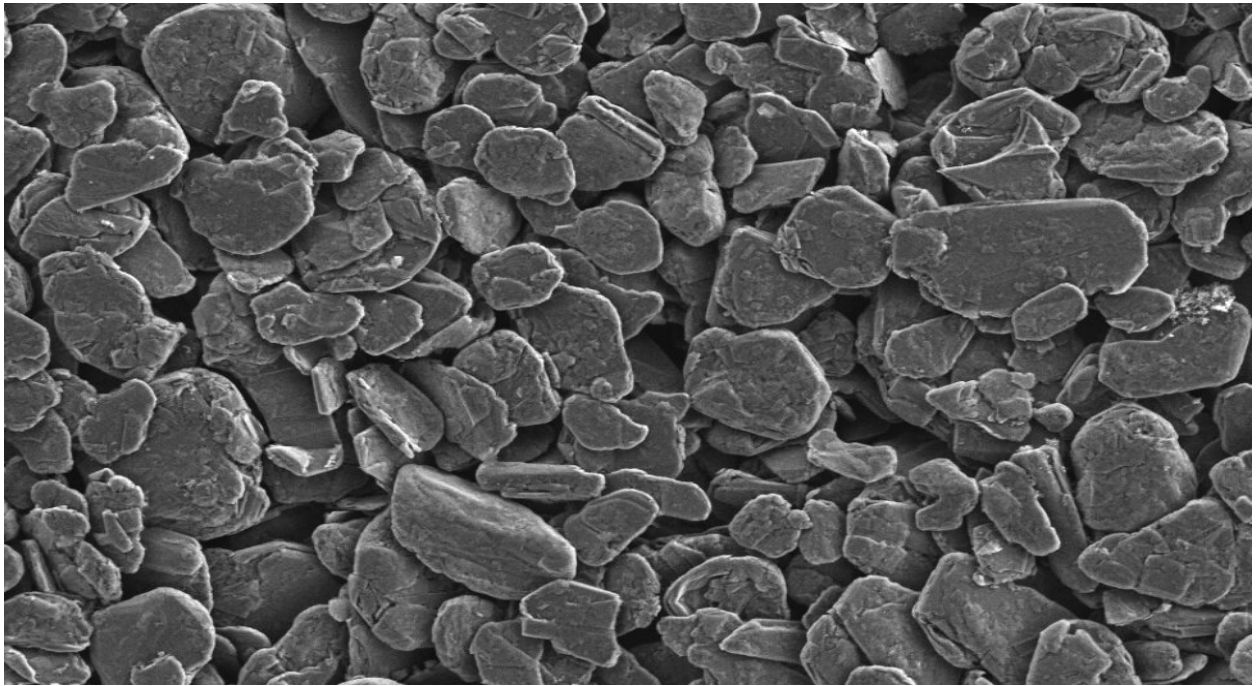


Figura 3.2.2: immagine SEM della grafite ad un ingrandimento di 2000X.

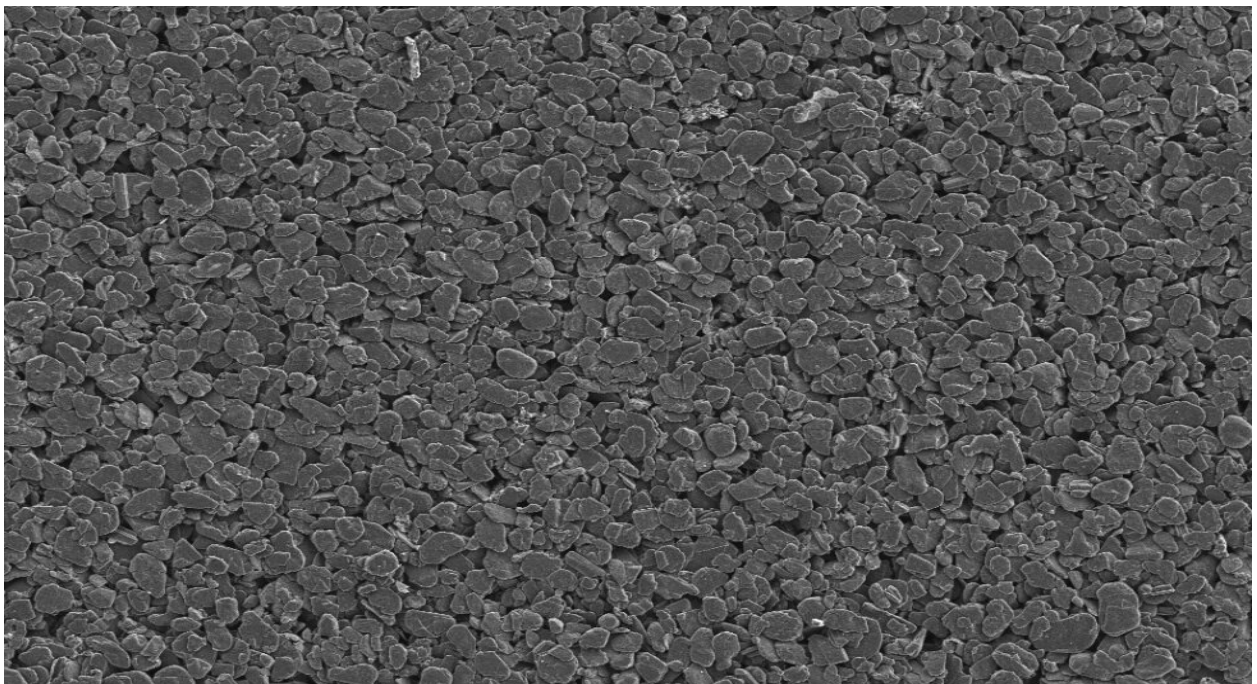


Figura 3.2.3: immagine SEM della grafite ad un ingrandimento di 500X.

Si entrerà ora nei dettagli della caratterizzazione geometrica degli impaccamenti e della loro generazione. Il punto di partenza per la caratterizzazione della grafite, modellata come ellissoidi, è una distribuzione granulometrica che riporta la frazione  $f(a)$  di particelle di grafite avente semi-asse maggiore pari ad  $a$ . La distribuzione è stata trovata tramite analisi di laboratorio effettuata da un gruppo di ricerca del Politecnico di Torino mediante scattering di luce statica utilizzando il Beckman Coulter LS 230, adottando il modello ottico di Fraunhofer [45] e considerando l'indice di rifrazione dell'acqua pari a 1.333 [46]. La distribuzione trovata è la seguente:

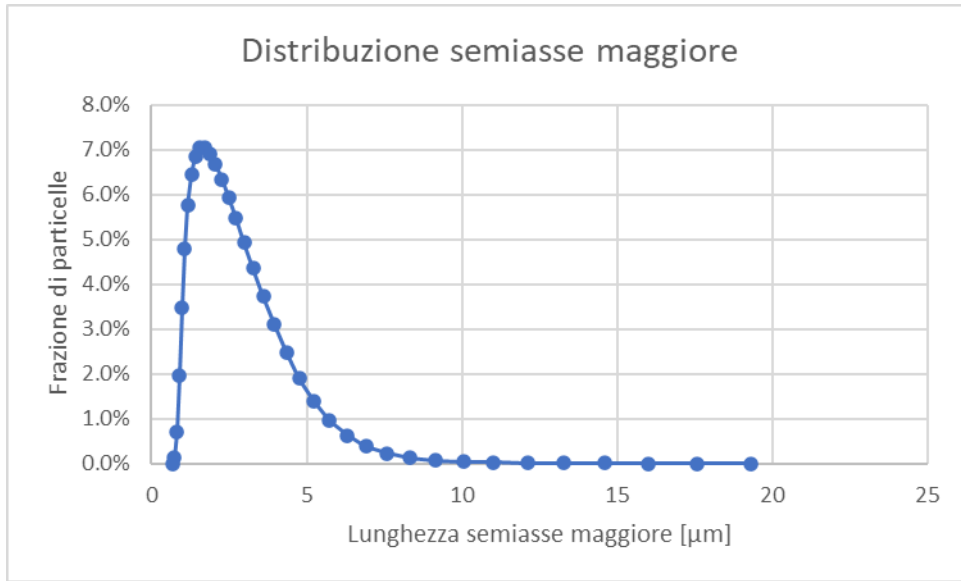


Figura 3.2.4: distribuzione semi-asse maggiore ellissoidi.

Per definire in modo univoco un ellissoide occorre fissare, oltre al semi-asse maggiore (A) anche gli altri due semiassi (B e C). Per fare ciò si è proceduto come segue:

- Per il valore di B si è osservato, da immagini ottenute tramite il SEM, che la relazione tra A e B è del tipo  $\frac{B}{A} = costante$ . Si è trovato che la costante è pari a 0.514. Di conseguenza si ricava B in funzione di A come segue:  $B = 0.514A$ . La seguente immagine ottenuta al SEM mette in luce la validità della relazione:

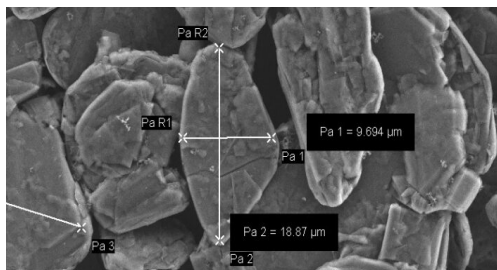


Figura 3.2.5: immagine al SEM della grafite che evidenzia la relazione tra i semiassi A e B.

- Per il valore di C si è osservato che la sua variabilità è molto limitata e spazia tra i 2 e i 4  $\mu\text{m}$ . Per questa ragione si è approssimato il valore di C costante per tutti gli ellissoidi e pari a 3  $\mu\text{m}$ . Quanto detto trova conferma sperimentale dalle analisi effettuate al SEM come si può evincere dalla seguente immagine:

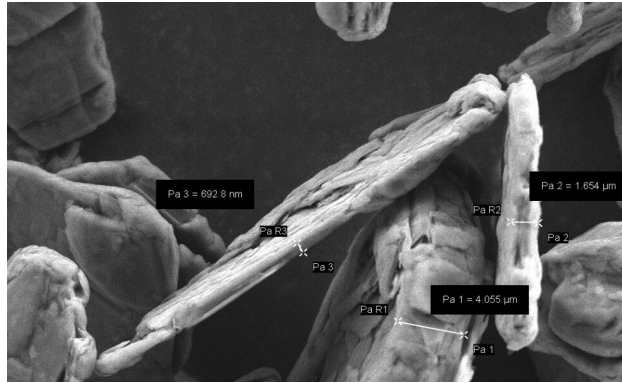


Figura 3.2.6: immagine SEM della grafite che mette in luce la scarsa variabilità del semiassse C.

L'ottenimento della distribuzione e le analisi al SEM sono state effettuate dal gruppo di elettrochimica del Politecnico di Torino.

Una volta definite le dimensioni degli ellissoidi, il passo successivo è l'ottenimento di un impaccamento di grafite le cui caratteristiche geometriche rispecchiano quelle descritte in precedenza. Per fare ciò è stato utilizzato un codice Python scritto da uno dei membri del gruppo di ricerca del Politecnico di Torino che si occupa della modellazione delle batterie a ioni litio. Non si entrerà nei dettagli del codice, ma si fornirà una breve spiegazione. Il codice è in grado di generare, una volta selezionato il numero di particelle desiderato e le dimensioni della box, un impaccamento di ellissoidi le cui caratteristiche rispecchiano quanto descritto in precedenza. Una volta avviato, il codice produrrà principalmente due output:

- Un file stl, che può essere aperto tramite Blender, e consente di visualizzare l'impaccamento generato.
- Un file di testo che fornisce una serie di informazioni utili (dimensione delle particelle, geometria e rotazioni) per la costruzione della geometria su Comsol.

Dell'impaccamento generato verrà selezionata una porzione, andando ad intersecare il parallelepipedo che costituisce il volume di simulazione con l'impaccamento generato. Per fare questo vengono usati una serie di script Java, il cui codice è stato scritto da uno dei membri del gruppo di ricerca del Politecnico di Torino che si occupa della modellazione delle batterie a ioni litio. Ancora una volta non si entrerà nel dettaglio dei codici, tuttavia, si descriverà brevemente gli output che è in grado di generare. Ponendo in una stessa cartella il file di testo descritto in precedenza con i codici Java, e lanciando i codici Java da terminale si ottiene una serie di file la cui estensione è ".class".

Comsol è in grado di leggere i file class, e aprendoli tramite Comsol si è in grado di ottenere una simulazione il cui setup fisico e geometrico è completo e che andrà solo avviata. Di seguito viene mostrato l'impaccamento di ellissoidi ottenuto:



Figura 3.2.7: impaccamento di ellissoidi.

Una prima semplificazione che si può introdurre nella modellazione della grafite è quella di passare da un impaccamento di ellissoidi polidispersi ad un impaccamento di sfere polidisperse. Per passare da ellissoidi a sfere si è deciso di considerare, fissato il semiasse maggiore  $A$ , la sfera il cui raggio è tale da avere volume pari a quello dell'ellissoide. Pertanto, noto il volume della sfera  $V_{sf} = \frac{4}{3}\pi R^3$  e, noto il volume dell'ellissoide  $V_{el} = \frac{4}{3}\pi ABC$ , è possibile ricavare il raggio della sfera, ponendo  $V_{el} = V_{sf}$ . Tramite semplici passaggi algebrici si ricava la seguente relazione:  $R = (ABC)^{\frac{1}{3}}$ . Si ottiene così una serie di raggi equivalenti che seguono la stessa distribuzione mostrata precedentemente. Come già illustrato, è possibile sfruttare i codici Python e Java descritti in precedenza per generare un impaccamento di sfere polidisperse:



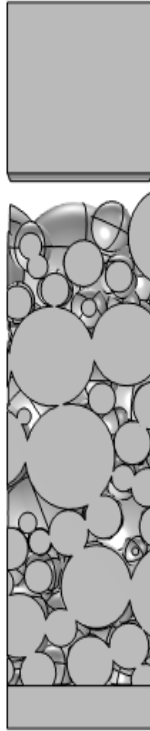


Figura 3.2.8: impaccamento di sfere polidisperse.

Infine, come ultima semplificazione, (e tipo di impaccamento considerato) si rappresenta la grafite come un sistema di sfere monodisperse anziché polidisperse. Per fare ciò occorre determinare il valore del raggio per la distribuzione di sfere monodisperse. Il raggio è stato determinato considerando la distribuzione mostrata in precedenza e i raggi calcolati per determinare le dimensioni delle sfere equivalenti per la costruzione del sistema di sfere polidisperse. Detta  $f(R_i)$  la frazione di sfere aventi raggio  $R_i$ , il raggio equivalente verrà calcolato come media ponderata nel seguente modo:

$$R_{medio} = \sum_{i=1}^N f(R_i) * R_i$$

Tramite questo semplice calcolo si determina il raggio  $R$  che avrà la distribuzione di sfere monodisperse.

Nella figura sottostante viene mostrato l'impaccamento di sfere monodisperse:

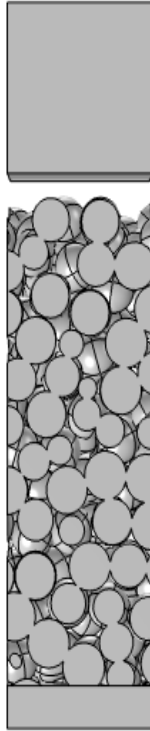


Figura 3.2.9: impaccamento di sfere monodisperse.

In conclusione, nella seguente tabella, vengono mostrate la porosità e l'area specifica degli impaccamenti creati:

Geometria	Porosità	Area specifica [ $m^2/m^3$ ]
Ellissoidi polidispersi	0.271	$8.80 \cdot 10^5$
Sfere polidisperse	0.301	$5.57 \cdot 10^5$
Sfere monodisperse	0.376	$7.19 \cdot 10^5$

Tabella 3.2.1: parametri geometrici per i diversi impaccamenti.

Nel capitolo dedicato all'analisi dei risultati verrà analizzato l'effetto dei diversi tipi di impaccamento sulla curva di scarica a vari C-rate e SOC.

### 3.3 Potenziale di equilibrio

Uno dei parametri fondamentali per le simulazioni delle batterie a ioni litio è il potenziale di equilibrio. Una conoscenza precisa del potenziale di equilibrio è fondamentale per una predizione accurata del comportamento delle batterie a ioni litio tramite modelli computazionali. Come visto nel secondo capitolo, in cui vengono approfondite le equazioni che governano la fisica delle batterie a ioni litio, il potenziale di equilibrio è essenziale per il calcolo del sovrapotenziale  $\eta$ , il quale, inserito nell'equazione di Butler-Volmer, consente di valutare la densità di corrente presente nella cella.

Il potenziale di equilibrio si riferisce al potenziale elettrico misurato tra due elettrodi in una cella elettrochimica quando non fluisce corrente attraverso di essa. È il potenziale al quale le reazioni di ossidoriduzione all'interno della cella sono in equilibrio, il che significa che non c'è flusso netto di carica elettrica attraverso la cella, ossia la velocità di reazione diretta è uguale alla velocità di reazione inversa. Il potenziale di equilibrio dipende dalla composizione chimica degli elettrodi e dell'elettrolita e dalle condizioni ambientali come la temperatura e la pressione.

Una semplice approssimazione del potenziale di equilibrio è data dall'equazione di Nernst [47]:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

dove:

- $E_{eq}$  è il potenziale di equilibrio.
- $E^0$  è il potenziale standard di riduzione misurato in condizioni standard (298.15 K, tutte le specie chimiche coinvolte hanno una concentrazione di 1 mol/L, e la pressione dei gas è 1 atm).
- $R$  è la costante ideale dei gas.
- $T$  è la temperatura espressa in Kelvin.
- $F$  è la costante di Faraday.
- $n$  è il numero di elettroni coinvolti nella reazione.
- $a_{ox}$  è l'attività della specie ossidata.
- $a_{red}$  è l'attività della specie ridotta.

È importante sottolineare che questo è un modello semplificato e che altri fattori possono influenzare il comportamento reale delle batterie a ioni litio, come ad esempio la geometria dell'elettrodo, la conduttività ionica, la presenza di additivi negli elettroliti, l'età della batteria... Per questa ragione nella modellazione delle batterie a ioni litio l'equazione di Nernst non viene utilizzata.

Per tenere conto della maggior complessità dei fenomeni reali, esistono principalmente due modi

per valutare il potenziale di equilibrio. Il metodo più comunemente usato in letteratura consiste nell'utilizzo dell'espansione semi empirica di Redlich-Kister [48]:

$$E_{eq} = \frac{\Delta G_{ed}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{1 - \chi_{ed}}{\chi_{ed}} \right) + \frac{1}{F} \sum_{m=0}^N A_m \left[ (2\chi_{ed} - 1)^{m+1} - \frac{2m\chi_{ed}(1 - \chi_{ed})}{(2\chi_{ed} - 1)^{1-m}} \right]$$

dove  $\chi_{ed} = \frac{C_{Li}}{C_{Li}^{max}}$  è la frazione di litio intercalata sulla superficie delle particelle di grafite. Gli  $A_m$  che compaiono nella formula sono dei coefficienti polinomiali. Nell'articolo [48] sono ad esempio forniti i valori dei coefficienti di Redlich-Kister per un anodo grafiteo e un catodo NCAO (lithium nickel cobalt aluminium oxides) come riportato nella seguente tabella:

Coefficiente [J/mol]	Anodo grafiteo	Catodo NCAO
$A_0$	$-3.268 \cdot 10^6$	$-7.676 \cdot 10^7$
$A_1$	$3.955 \cdot 10^6$	$3.799 \cdot 10^7$
$A_2$	$-4.573 \cdot 10^6$	$-2.873 \cdot 10^7$
$A_3$	$6.147 \cdot 10^6$	$1.169 \cdot 10^7$
$A_4$	$-3.339 \cdot 10^6$	$1.451 \cdot 10^7$
$A_5$	$1.117 \cdot 10^7$	$-8.938 \cdot 10^7$
$A_6$	$2.997 \cdot 10^5$	$1.671 \cdot 10^8$
$A_7$	$-4.866 \cdot 10^7$	$-7.236 \cdot 10^7$
$A_8$	$1.362 \cdot 10^5$	$-1.7476 \cdot 10^8$
$A_9$	$1.373 \cdot 10^8$	$-4.067 \cdot 10^8$
$A_{10}$	$-2.129 \cdot 10^7$	$9.534 \cdot 10^8$
$A_{11}$	$-1.722 \cdot 10^8$	$5.897 \cdot 10^8$
$A_{12}$	$-3.956 \cdot 10^7$	$-7.455 \cdot 10^8$
$A_{13}$	$9.302 \cdot 10^7$	$-1.102 \cdot 10^9$
$A_{14}$	$-3.280 \cdot 10^7$	$-2.927 \cdot 10^8$
$A_{15}$	0	$7.214 \cdot 10^8$
$A_{16}$	0	$9.029 \cdot 10^8$
$A_{17}$	0	$-1.599 \cdot 10^8$
$A_{18}$	0	$6.658 \cdot 10^8$
$A_{19}$	0	$-1.084 \cdot 10^9$

Tabella 3.3.1: coefficienti di Redlich-Kister.

Il secondo approccio che si può adottare per modellare il potenziale di equilibrio, usato nelle simulazioni analizzate in questo studio, consiste nell'estrapolare i valori del potenziale di equilibrio da una curva di scarica sperimentale condotta a C-rate molto basso (C/20). In tali condizioni la cinetica di reazione ai due elettrodi è talmente lenta da poter essere considerata di quasi equilibrio. Di seguito viene mostrato l'andamento sperimentale ottenuto per il potenziale di equilibrio in funzione del SOC:

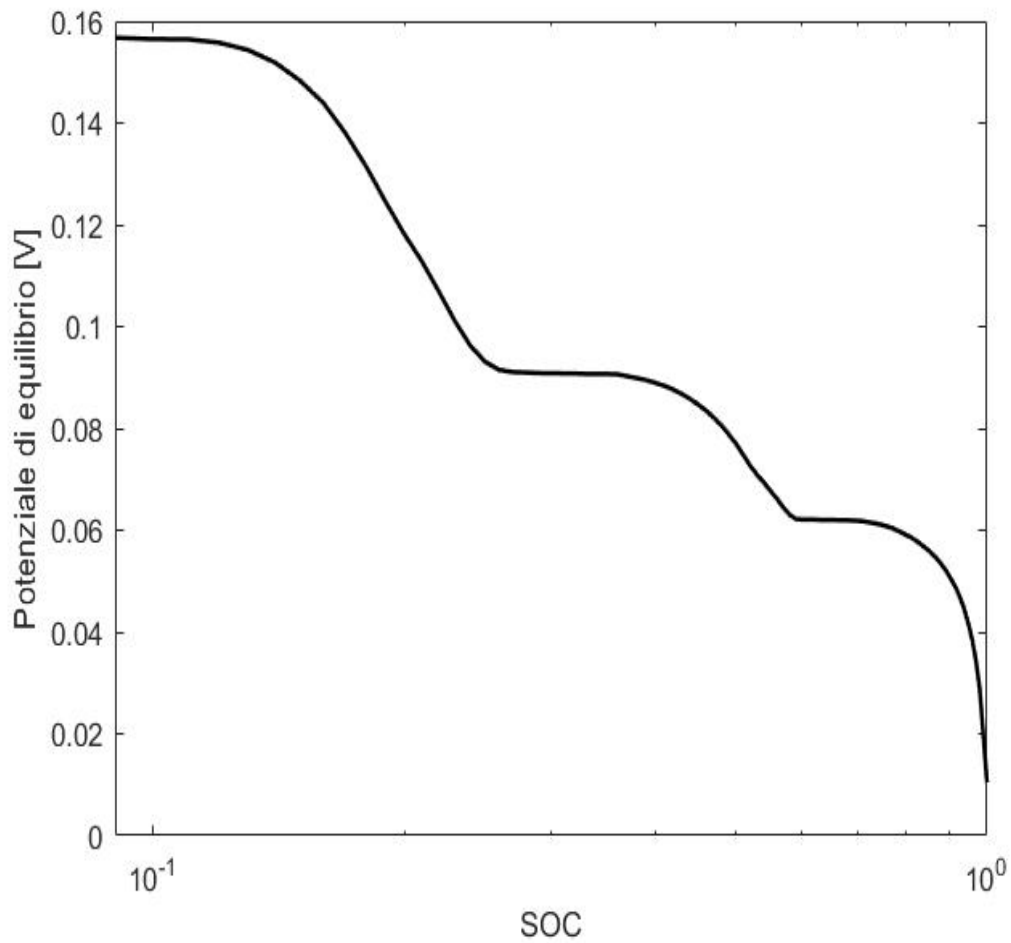


Figura 3.3.1: scarica a C-rate pari a  $C/20$  che simula l'andamento del potenziale di equilibrio.

La curva sperimentale di scarica è stata misurata da un gruppo di ricerca del Politecnico [46] di Torino tramite ciclazione galvanostatica.

### 3.4 Diffusività del litio nella grafite

Nelle simulazioni effettuate nello studio ricopre ruolo di grande importanza il valore della diffusività del litio nella grafite che regola, di fatto, i processi di intercalazione del litio nella grafite. Grazie all'aiuto di un gruppo di ricerca del Politecnico di Torino [46], è stato possibile ricevere dati relative a prove sperimentali volte alla misurazione della diffusività del litio nella grafite. La tecnica che ha consentito la misurazione del coefficiente di diffusività è nota come GITT (galvanostatic intermittent titration technique) [49] tramite l'uso di un Arbin galvanostat (LBT-21084). La procedura GITT consiste in una serie di impulsi di corrente, ciascuno seguito da un tempo di rilassamento. La corrente è positiva durante la carica e negativa durante la scarica.

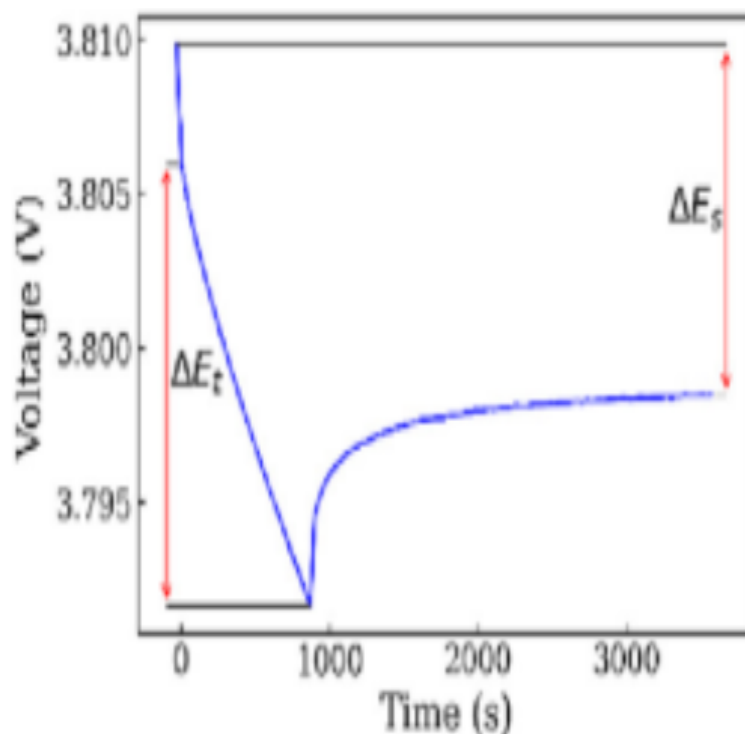


Figura 3.4.1: voltaggio della cella con un impulso di corrente negativa durante la GITT [46].

Durante un impulso di corrente negativa (scarica), il potenziale della cella diminuisce di una quantità pari a  $\Delta E_t$ . Quando l'impulso di corrente viene interrotto, cioè durante il tempo di rilassamento, la composizione nell'elettrodo tende a diventare omogenea per diffusione degli ioni di litio. Di conseguenza, il potenziale aumenta fino a quando l'elettrodo è di nuovo in equilibrio (cioè, quando  $\frac{dE}{dt} \approx 0$ ). Quindi, l'impulso galvanostatico viene applicato nuovamente, seguito dall'interruzione di corrente. Questa sequenza di impulsi di carica seguita da un tempo di rilassamento viene ripetuta fino a quando la batteria non è completamente scarica.

Il coefficiente di diffusione chimica può essere calcolato ad ogni ciclo impulso-rilassamento, con

la seguente formula:

$$D = \frac{4}{\pi} \left( \frac{iV_m}{z_A F S} \right)^2 \left( \frac{\frac{dE}{d\delta}}{\frac{dE}{d\sqrt{t}}} \right)^2$$

dove:

- $i$  è la corrente [A].
- $V_m$  è il volume molare dell'elettrodo [ $cm^3/mol$ ].
- $z_a$  è il charge number.
- $F$  è la costante di Faraday [C/mol].
- $S$  è la superficie dell'elettrodo [ $cm^2$ ].
- $\frac{dE}{d\delta}$  è la pendenza della curva di titolazione trovata graficando il potenziale di equilibrio  $E$  [V] misurato dopo ogni step di titolazione  $\delta$ .
- $\frac{dE}{d\sqrt{t}}$  è la pendenza ottenuta dalla linearizzazione del potenziale durante un impulso di corrente di durata  $t$ .

Si può dimostrare che, per impulsi di corrente sufficientemente piccoli applicati per brevi intervalli temporali l'espressione vista in precedenza è semplificabile come segue:

$$D = \frac{4}{\pi\tau} \left( \frac{n_m V_m}{S} \right) \left( \frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2$$

dove:

- $\tau$  è la durata dell'impulso di corrente [s].
- $n_m$  e  $V_m$  sono, rispettivamente, il numero di moli e il volume molare dell'elettrodo.
- $\Delta E_s$  è la differenza di voltaggio tra due stati stazionari successivi durante il tempo di rilassamento [V] causata dall'impulso di corrente.
- $\Delta E_t$  è la differenza di voltaggio durante l'impulso di corrente costante (eliminando l'iniziale caduta ohmica).

Tramite l'analisi GITT, applicando la procedura numerica precedentemente analizzata, è stato quindi possibile calcolare il coefficiente di diffusione del litio nella grafite durante il processo di scarica di una batteria a ioni litio. L'andamento che è stato trovato sperimentalmente per il coefficiente di diffusione del litio nella grafite è il seguente:

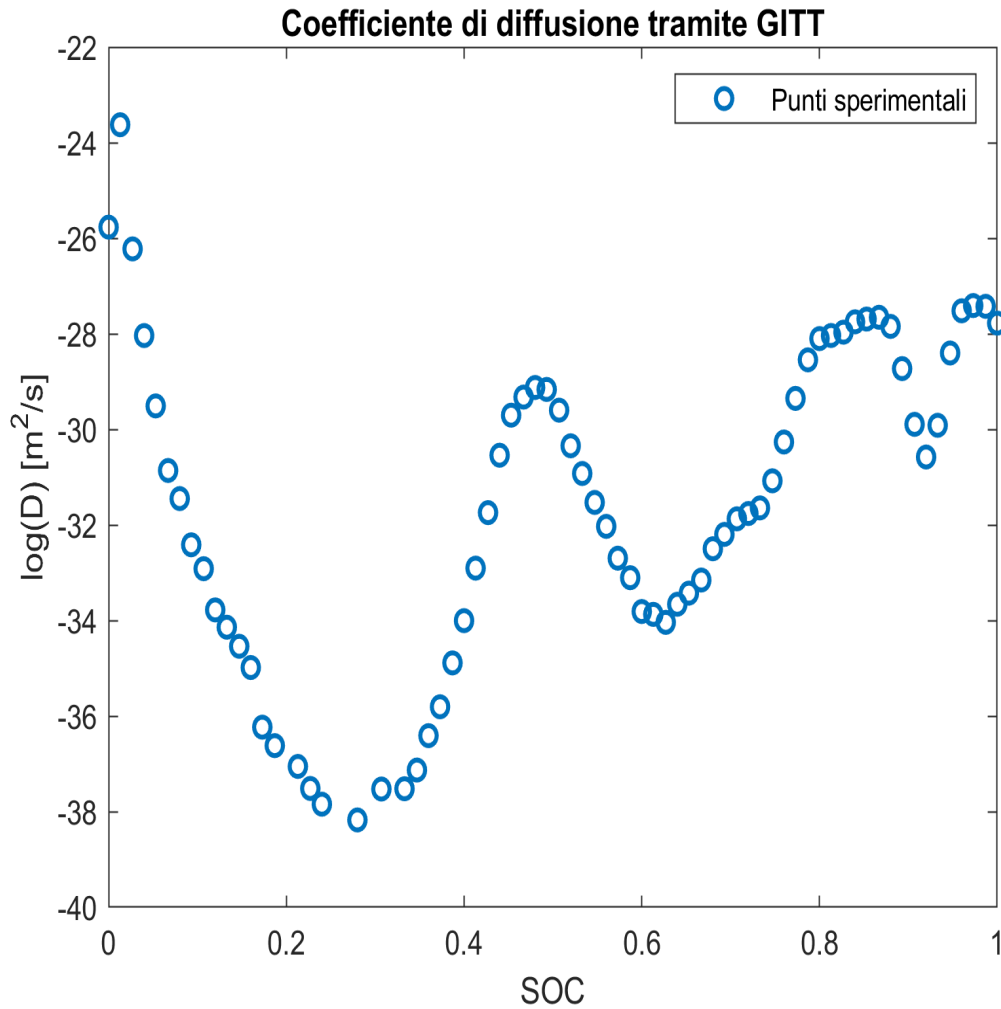


Figura 3.4.2: andamento sperimentale del coefficiente di diffusione del litio nella grafite ottenuto tramite GITT.

Si può osservare che l'andamento del coefficiente di diffusione del litio nella grafite non è costante nel processo di scarica. Questo andamento trova spiegazione con il fenomeno dello staging della grafite, al variare della concentrazione di litio intercalata. Ad ogni cambio di concavità della curva sperimentale del coefficiente di diffusione corrisponde un cambiamento di stage della grafite. La modellazione della variabilità del coefficiente di diffusione con lo SOC renderebbe la simulazione più accurata, ma anche computazionalmente più onerosa. Per semplicità nelle simulazioni è stato considerato un valore costante per il coefficiente di diffusione del litio nella grafite e pari a  $1.3166 \times 10^{-14} [m^2/s]$ . Tale valore è stato ottenuto come media logaritmica dei punti sperimentali ottenuti.



## 4 Verifica numerica

### 4.1 L'importanza del set-up

Il processo di preparazione e impostazione di una simulazione è un passaggio fondamentale per ottenere risultati accurati e affidabili. Questo capitolo si concentra sull'importanza di vari aspetti del setup della simulazione, in particolare, focalizzandosi sui seguenti elementi:

- **Analisi di scalabilità:** analisi effettuata per individuare quale sia il numero di cores ottimali su cui avviare le simulazioni.
- **Grid independence:** analisi condotta per determinare il livello di raffinamento della mesh al fine di garantire una soluzione stabile e indipendente dal grado di raffinamento della mesh stessa.
- **REV (representative elementary volume) geometrico e fisico:** analisi che consente di determinare le dimensioni del dominio computazionale in modo tale che le proprietà fisiche e geometriche del sistema risultino invariate all'aumentare delle dimensioni del dominio computazionale.

Mediante l'utilizzo delle tecniche sopracitate, si giunge non solo all'ottenimento di risultati più affidabili e accurati, ma anche ad un'eccellente ottimizzazione delle risorse computazionali. Avere una mesh non eccessivamente fine o un dominio computazionale non eccessivamente vasto consente infatti un grande risparmio di risorse in termini computazionali. Si vedranno in dettaglio, nei paragrafi successivi, i risultati a cui hanno portato le analisi menzionate nella modellazione tramite Comsol delle batterie a ioni litio.

## 4.2 Analisi di scalabilità

La prima analisi che è stata condotta è stata la l'analisi di scalabilità. Lo scopo dell'analisi, come accennato in precedenza, è quello di valutare, a parità di dominio computazionale, quale sia il numero ottimale di cores su cui avviare una simulazione.

Essendo le simulazioni computazionalmente onerose, per lo studio condotto nella tesi sono state utilizzate stazioni di calcolo interne al Dipartimento scienza applicata e tecnologia (DISAT) del Politecnico di Torino. In particolare, le stazioni di calcolo usate possiedono fino 48 cores. Per l'analisi di scalabilità si è proceduto ad avviare la medesima simulazione con un numero di cores diversi, monitorando, in funzione del numero di cores, i seguenti parametri:

- Tempo di simulazione: misurato in ore. Indica quanto tempo impiega la simulazione per giungere a compimento.
- Memoria fisica: misurata in gigabyte. La memoria fisica, conosciuta anche come RAM (Random Access Memory), è il tipo di memoria direttamente accessibile alla CPU (central processing unit) e ad altri dispositivi hardware. È una memoria volatile, il che significa che i dati vengono persi quando il computer viene spento. [50]
- Memoria virtuale: misurata in gigabyte. La memoria virtuale è una tecnica utilizzata dal sistema operativo per estendere la capacità di memoria fisica disponibile su un computer. Questa tecnica coinvolge l'uso di uno spazio sul disco rigido del computer, per allocare temporaneamente dati che non possono essere conservati nella RAM. [51]

Il setup della simulazione usata per l'analisi di scalabilità prevede un volume computazionale di dimensione  $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$  di base e alto  $25\ \mu\text{m}$ , in cui la grafite è modellata tramite ellissoidi. Il C-rate è stato imposto pari a 2C e la diffusività del litio nella grafite è stata considerata costante.



Figura 4.2.1: dominio computazionale usato per l'analisi di scalabilità.

Si può ora passare ad analizzare i risultati ottenuti:

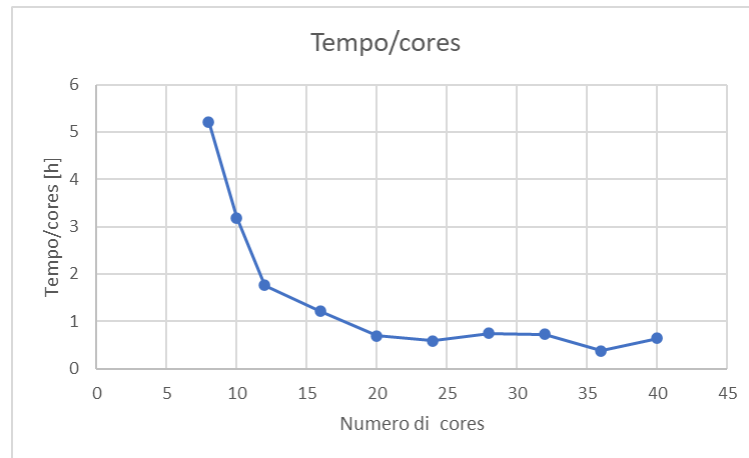


Figura 4.2.2: tempo di simulazione in funzione del numero di cores.

Dal grafico si può notare come il rapporto tra tempo di simulazione e numero di cores cala drasticamente tra gli 8 e i 12 cores per poi stabilizzarsi dopo i 12 cores e rimanere circa invariato fino a 40 cores. Si deduce, dunque, che il numero ottimale di cores nel caso analizzato si attesta a 12 che rappresenta un ottimo compromesso tra costo computazionale ed impiego di risorse. In caso di necessità, infatti, si possono avviare, usando 12 cores, tre simulazioni in parallelo, mentre dai 16 cores ai 23, si possono avviare un massimo di due simulazioni in parallelo tenendo conto del limite di cores delle stazioni di calcolo utilizzate (48). Si può concludere, quindi, che il decremento del tempo di simulazione che si ottiene aumentando il numero di cores sopra i 12 non risulti essere conveniente rispetto alla possibilità di avere tre simulazioni eseguite in parallelo.

In seguito si riporta l'andamento della memoria fisica e virtuale in funzione del numero di cores:

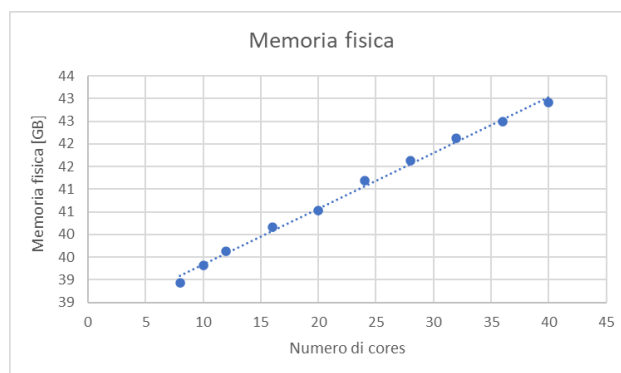


Figura 4.2.3: memoria fisica in funzione del numero di cores.

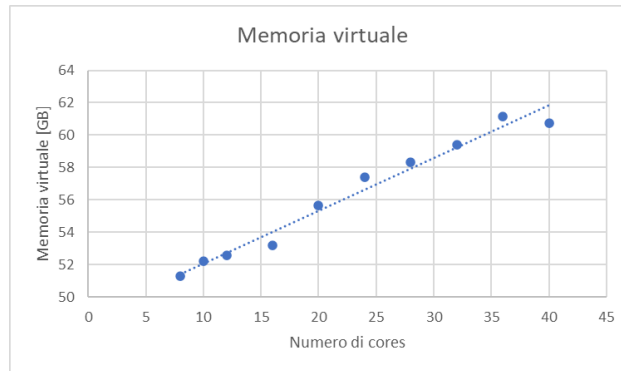


Figura 4.2.4: memoria virtuale in funzione del numero di cores.

Si può osservare come sia memoria fisica che virtuale all'aumentare del numero di cores crescono con un andamento quasi lineare.

In conclusione, lo studio effettuato ci ha consentito di stimare che per il sistema analizzato il numero ottimale di cores è circa 12. Nel prosieguo della trattazione verranno usati domini computazionali di dimensioni differenti da quello usato per l'analisi di scalabilità. Variando il dominio computazionale il numero di cores ottimali su cui avviare la simulazione ovviamente si modificherà. Per tenere conto di questo, si può stimare il numero di cores ottimali per un dominio computazionale diverso da quello analizzato impostando una proporzione che tenga conto della variazione del numero di gradi di libertà del sistema. Ad esempio, se i gradi di libertà di un sistema da analizzare sono il doppio di quelli del dominio computazionale analizzato per l'analisi di scalabilità, si può stimare con buona approssimazione che il numero di cores ottimali su cui avviare la simulazione siano 24.

### 4.3 Grid independence

La grid independence è uno studio fondamentale in quanto consente di determinare se i risultati delle simulazioni siano stabili ed indipendenti dal grado di raffinamento della mesh scelto. Una mesh troppo grezza, infatti, porterà a risultati non accurati, mentre una mesh eccessivamente fine può portare a risultati accurati, ma ad un costo computazionale eccessivo. Occorre quindi trovare un compromesso tra questi due effetti contrastanti in modo da avere risultati accurati ad un costo computazionale ragionevole. Per fare questo si è proceduto simulando uno stesso dominio computazionale, variando unicamente il grado di raffinamento della mesh, e monitorando come cambiasse in output l'integrale della curva di scarica. Il dominio computazionale analizzato ha le stesse caratteristiche di quello descritto nel paragrafo precedente utilizzato per l'analisi di scalabilità. Nello studio sono stati presi in considerazione cinque diversi gradi di raffinamento della mesh fra quelli disponibili su Comsol, che sono in ordine di raffinatezza: coarser, coarse, normal, fine, finer. L'andamento delle curve simulate per le diverse mesh è il seguente:

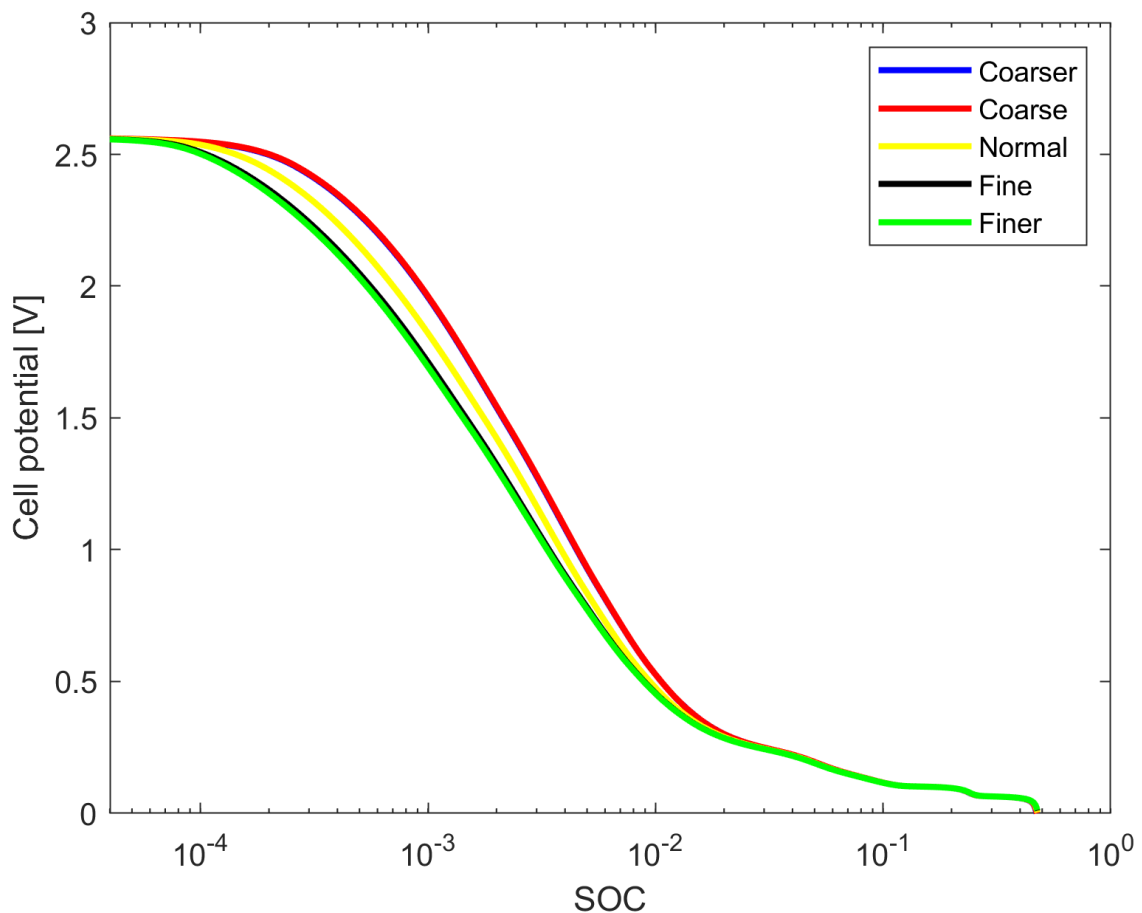


Figura 4.3.1: curve di scarica al variare del grado di raffinamento della mesh.

Il valore degli integrali delle curve di scarica è di seguito riportato:

Mesh	Integrale curva di scarica	Errore percentuale
Coarser	0.0566	3.3298
Coarse	0.0567	3.6349
Normal	0.0555	1.4386
Fine	0.0549	0.2001
Finer	0.0548	-

Tabella 4.3.1: risultati grid independence.

Gli integrali sono stati calcolati mediante l'utilizzo del metodo dei trapezi. L'errore è stato valutato considerando come valore corretto di integrale della curva di scarica quello associato alla mesh più raffinata (finer). Quello che si può osservare è che l'errore già con una mesh di tipo fine è praticamente nullo. Pertanto, per le simulazioni successive si è deciso di utilizzare come grado di raffinamento della mesh fine.

#### 4.4 REV geometrico e fisico

Il REV rappresenta il volume minimo oltre cui le proprietà fisiche e geometriche del sistema sono indipendenti dalla dimensione del dominio computazionale analizzato. Similmente a quanto discusso per la grid independence, anche la determinazione del REV consente di ottimizzare le risorse computazionali e garantire risultati accurati. Un volume computazionale ristretto può non rappresentare in modo geometricamente accurato il sistema studiato; ciò può portare a risultati inaccurati. D'altra parte, un volume simulato eccessivamente grande può fornire risultati accurati, ma comporta un costo computazionale eccessivo. Nello studio sono stati considerati sistemi aventi altezza costante, e base quadrata di lato variabile. Lo scopo è determinare il valore minimo del lato di base che consenta di avere proprietà fisiche e geometriche indipendenti dalla dimensione dello stesso. Per il REV geometrico i parametri che sono stati monitorati al variare della dimensione del sistema sono:

- L'area specifica della grafite (espressa come superficie di contatto tra grafite ed elettrolita diviso per il volume totale del sistema).
- La porosità (espressa come volume occupato dall'elettrolita nel sistema diviso per il volume totale del sistema).

L'analisi è stata condotta prendendo in considerazione due possibili altezze:

- 60  $\mu\text{m}$ .
- 70  $\mu\text{m}$ .

Di seguito sono riportati i grafici che mostrano la variazione della porosità e dell'area specifica della grafite per le altezze considerate e i relativi errori percentuali, valutati rispetto al sistema di lato più grande.

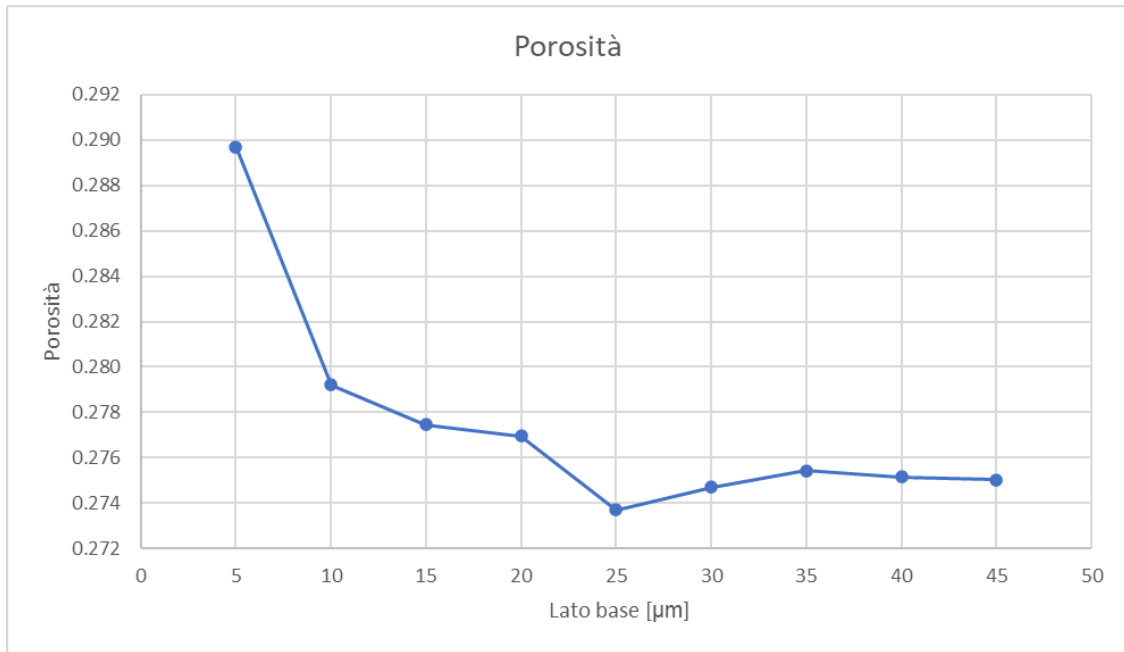


Figura 4.4.1: porosità per altezza pari a 60  $\mu\text{m}$ .

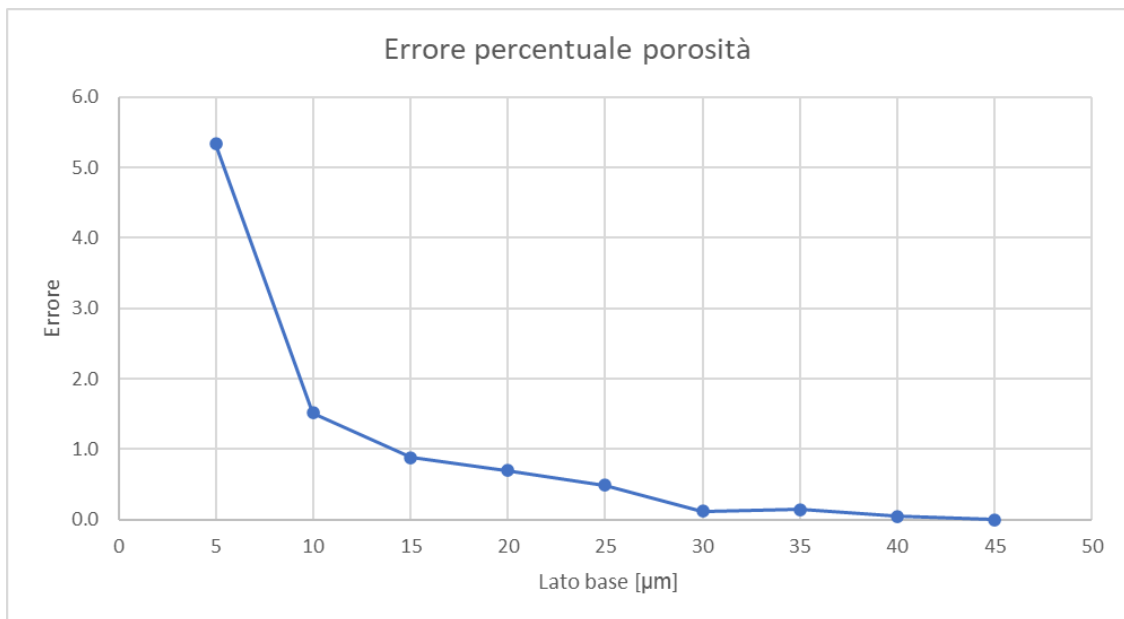


Figura 4.4.2: errore percentuale porosità per altezza pari a 60  $\mu\text{m}$ .



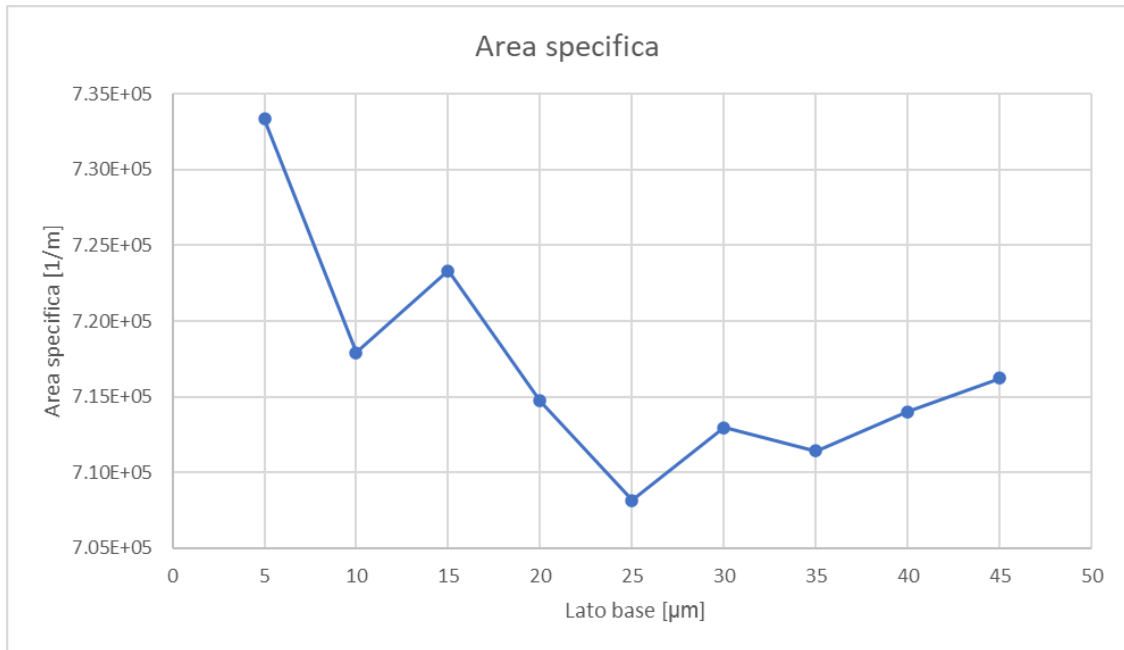


Figura 4.4.3: area specifica per altezza pari a 60 μm.

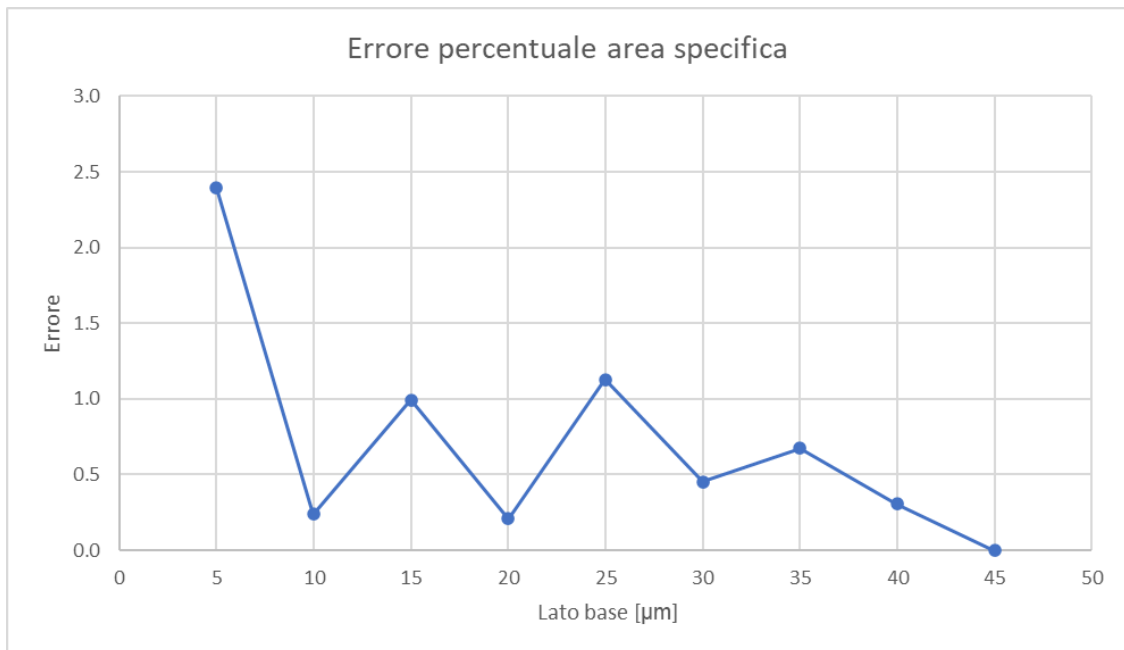


Figura 4.4.4: errore percentuale area specifica per altezza pari a 60 μm.

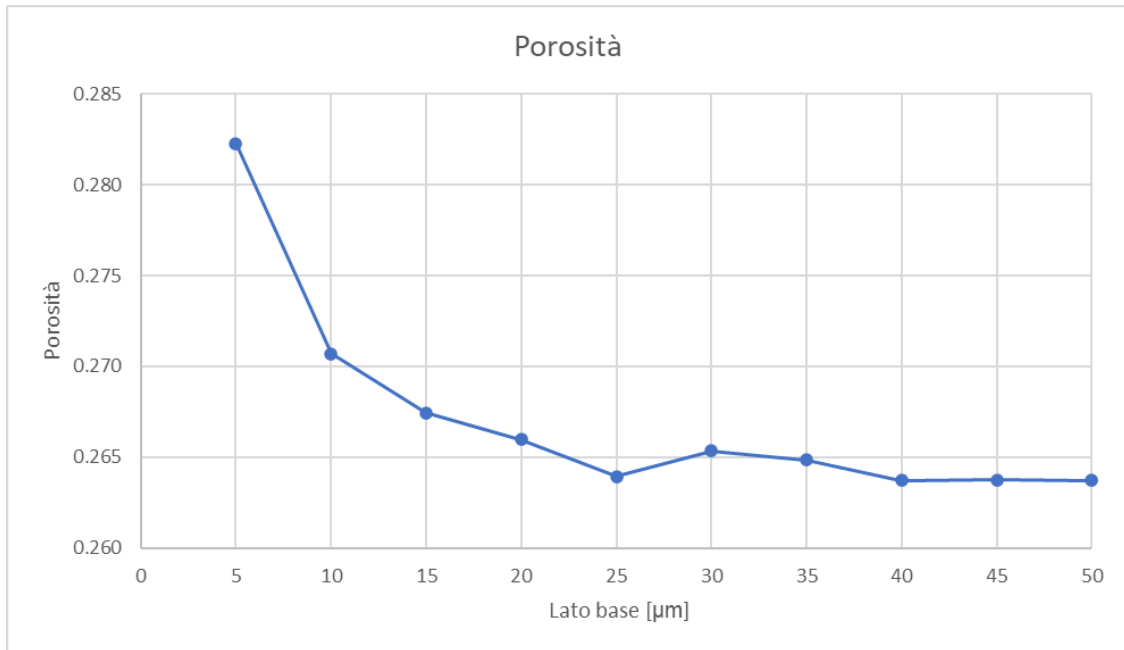


Figura 4.4.5: porosità per altezza pari a 70  $\mu\text{m}$ .

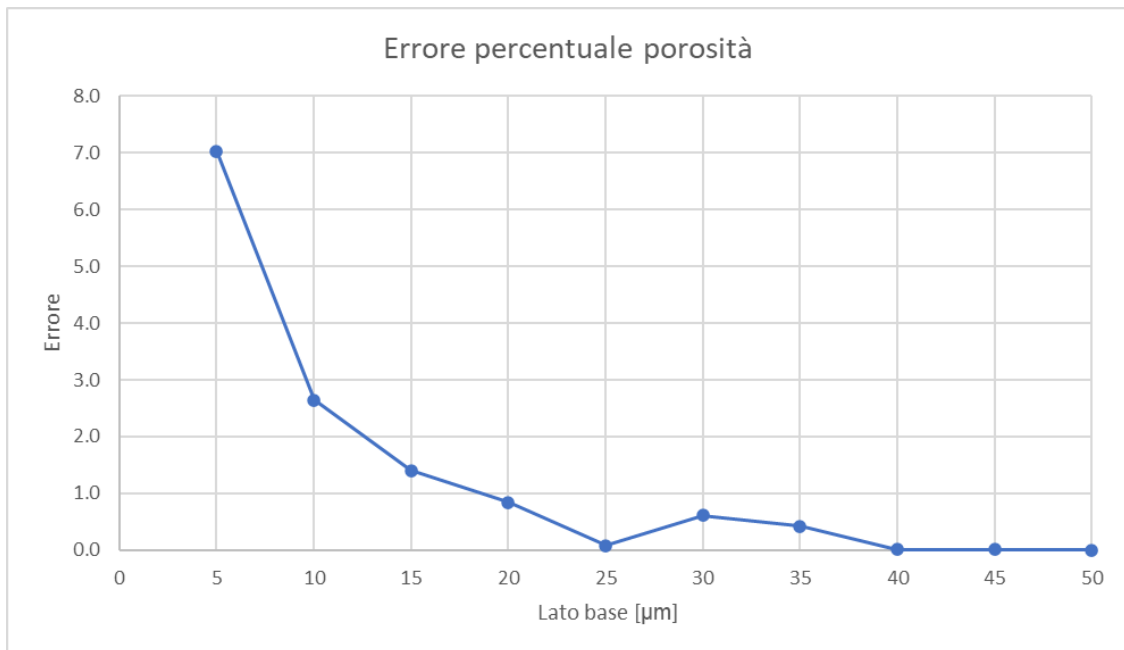


Figura 4.4.6: errore percentuale porosità per altezza pari a 70  $\mu\text{m}$ .

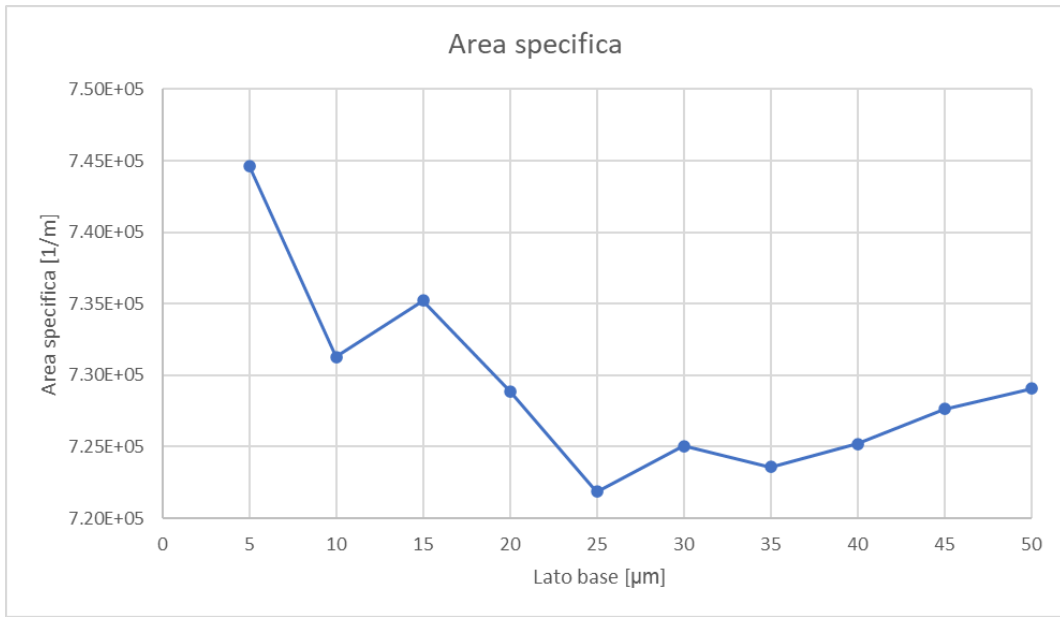


Figura 4.4.7: area specifica per altezza pari a 70  $\mu\text{m}$ .

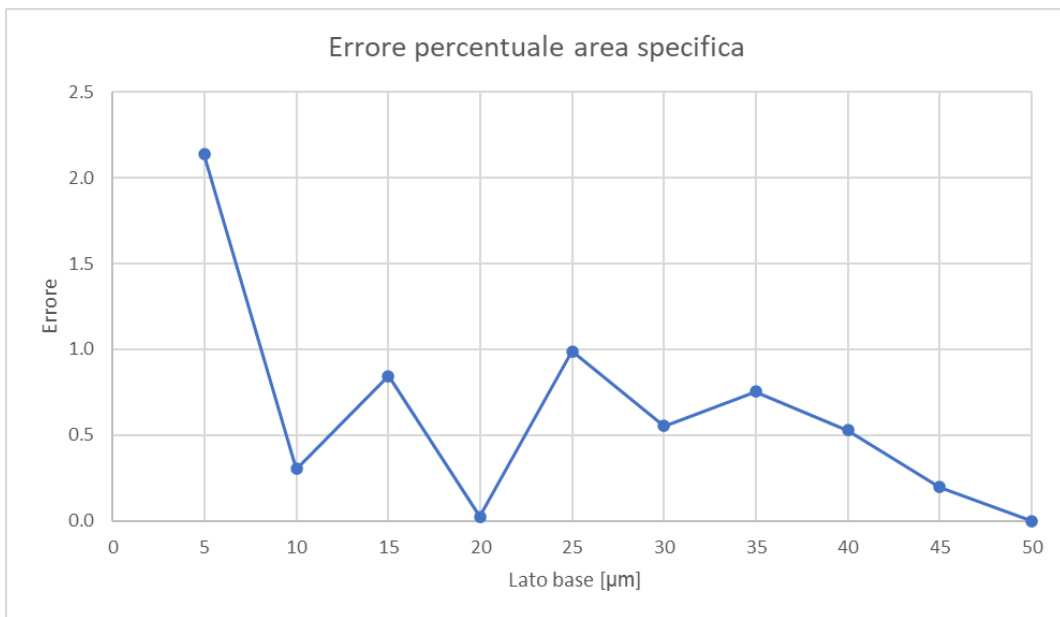


Figura 4.4.8: errore percentuale area specifica altezza pari a 70  $\mu\text{m}$ .

Si evince dall'analisi dei grafici, che per un lato di base pari o maggiore di 20  $\mu\text{m}$  l'errore commesso rimane sotto l'un per cento. Si può concludere, dunque, che un lato di base di 20  $\mu\text{m}$  rappresenti il REV geometrico.

Si passi ora ad analizzare lo studio relativo al REV fisico. Per il REV fisico sono stati analizzati domini aventi lato di 10, 15, 20 e 25  $\mu\text{m}$  monitorando come varia l'integrale della curva di scarica all'aumentare delle dimensioni del dominio computazionale e la concentrazione di litio intercalato nella grafite a metà e alla fine del processo di scarica. Non ci si è spinti oltre i 25  $\mu\text{m}$  poichè le simulazioni oltre tale valore diventano computazionalmente onerose in termini di tempo e costo computazionale. Le simulazioni sono state avviate con un'altezza fissa e pari a 60  $\mu\text{m}$ , un C-rate di C/10, diffusività del litio nella grafite costante e grado di raffinamento della mesh fine. Le curve di scarica ottenute per i quattro casi considerati sono rappresentate di seguito:

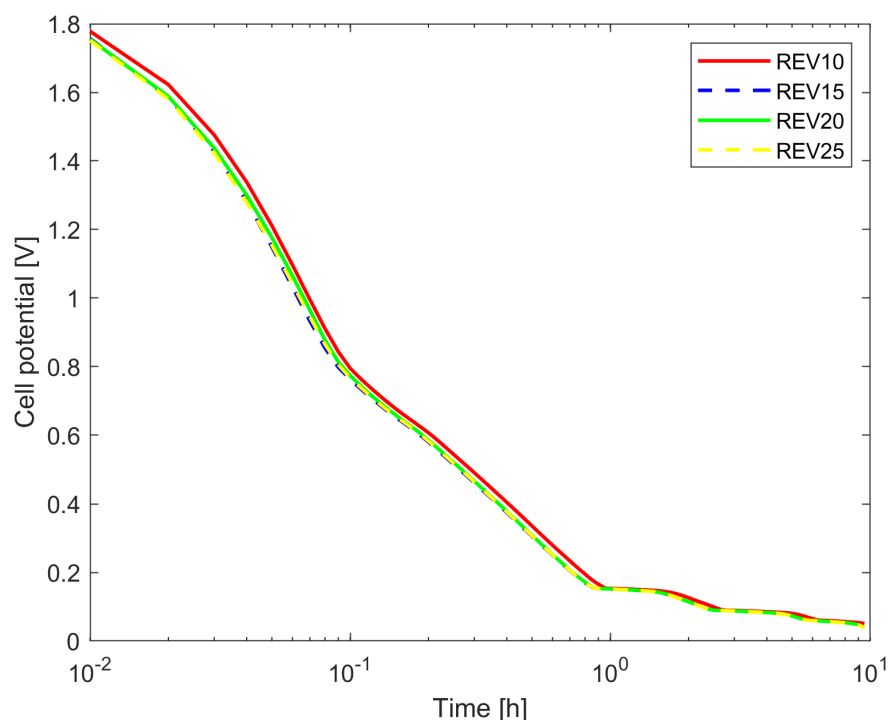


Figura 4.4.9: curve di scarica ottenute con il REV fisico.

Nella tabella sottostante sono riportati i valori dei rispettivi integrali:

Lato base [ $\mu\text{m}$ ]	Integrale curva di scarica	Errore percentuale
10	1.133	6.516
15	1.063	0.021
20	1.068	0.448
25	1.063	-

Tabella 4.4.1: risultati REV fisico.

Gli integrali sono stati calcolati col metodo dei trapezi e l'errore è stato calcolato prendendo come valore esatto dell'integrale della curva di scarica quello relativo al dominio computazionale più grande analizzato. Si può osservare come l'errore scenda sotto l'un per cento per un valore del lato di base superiore a 15  $\mu\text{m}$ . Pertanto, l'analisi combinata effettuata tramite REV fisico e geometrico suggeriscono di impostare per la base del dominio di simulazione un lato pari a 20  $\mu\text{m}$ . Tale valore rappresenta un ottimo compromesso tra accuratezza dei risultati e costo computazionale. Quanto osservato per l'integrale della curva di scarica trova ulteriore conferma andando ad analizzare la concentrazione di litio intercalato nella grafite, a parità di SOC, al variare della dimensione del dominio computazionale. Di seguito si riportano i grafici rappresentativi della concentrazione di litio nella grafite a SOC = 0.5 per i vari domini considerati:

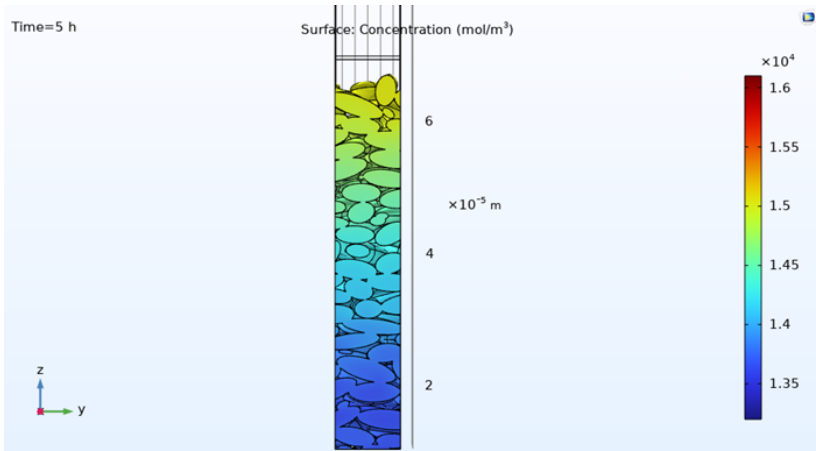


Figura 4.4.10: concentrazione litio intercalato per il dominio avente lato base pari a 10  $\mu\text{m}$ .

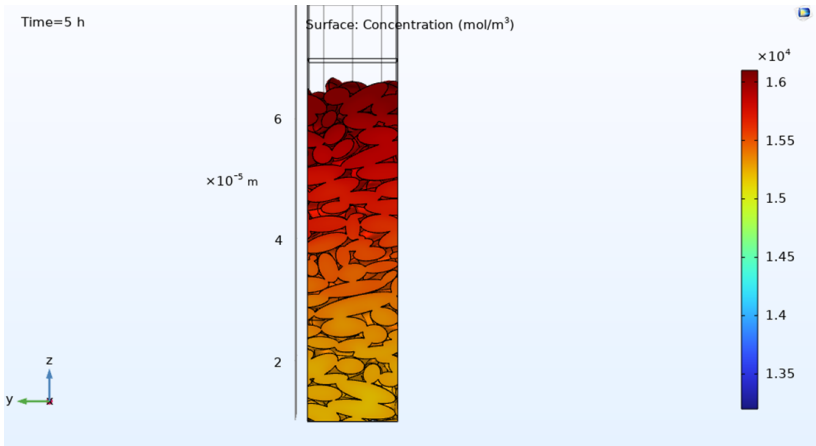


Figura 4.4.11: concentrazione litio intercalato per il dominio avente lato base pari a 15  $\mu\text{m}$ .

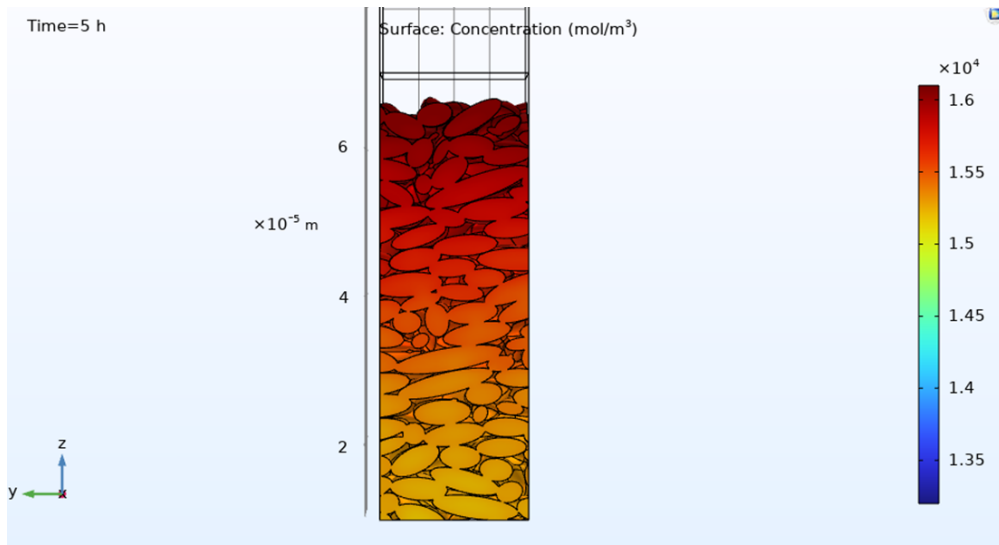


Figura 4.4.12: concentrazione litio intercalato per il dominio avente lato base pari a 20  $\mu\text{m}$ .

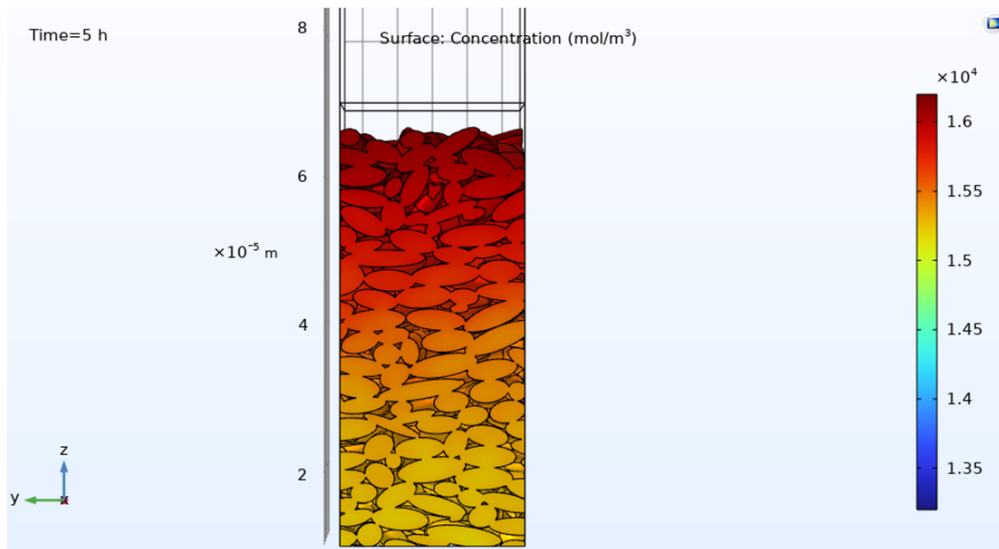


Figura 4.4.13: concentrazione litio intercalato per il dominio avente lato base pari a 25  $\mu\text{m}$ .

Infine, si riportano i grafici rappresentativi della concentrazione di litio nella grafite a SOC = 1 (fine scarica) per i vari domini considerati:

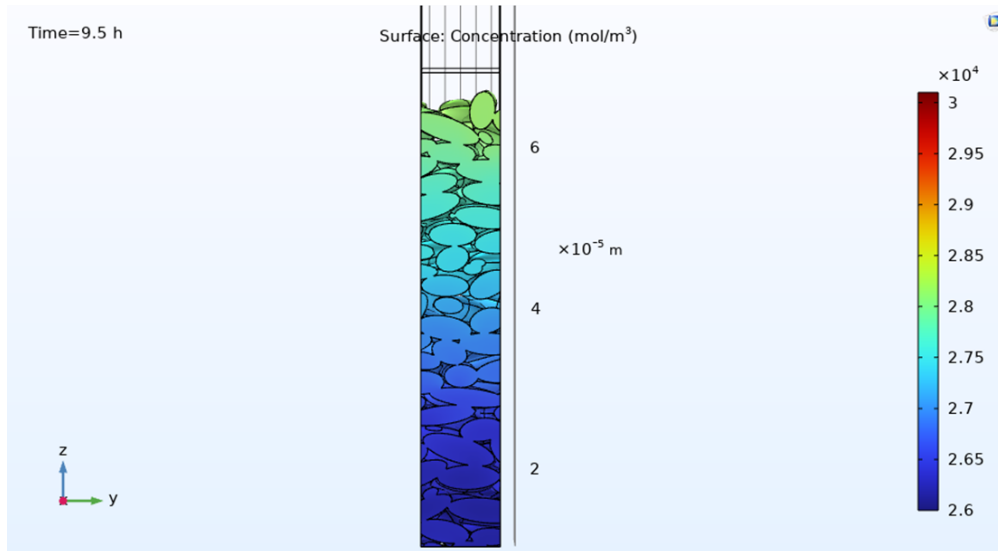


Figura 4.4.14: concentrazione litio intercalato per il dominio avente lato base pari a 10  $\mu\text{m}$ .

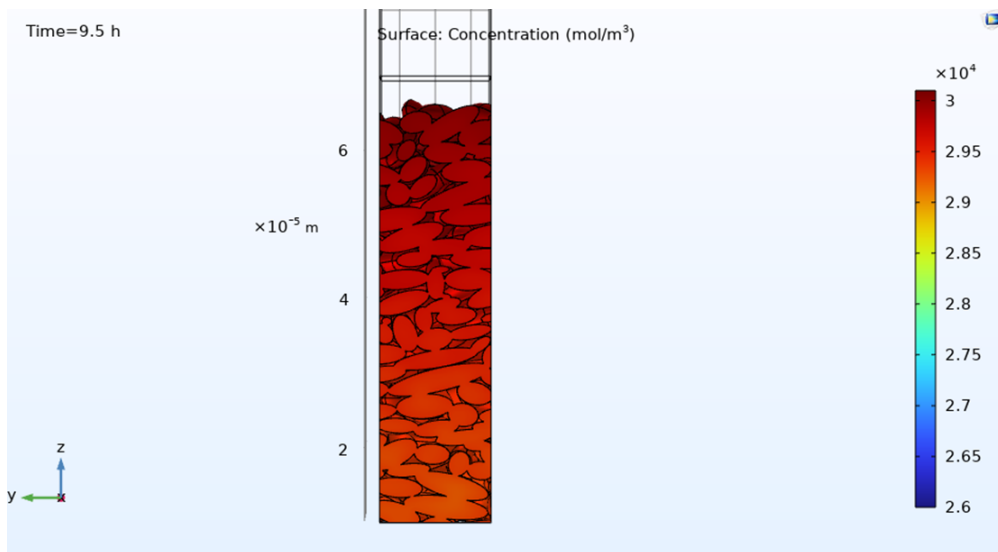


Figura 4.4.15: concentrazione litio intercalato per il dominio avente lato base pari a 15  $\mu\text{m}$ .

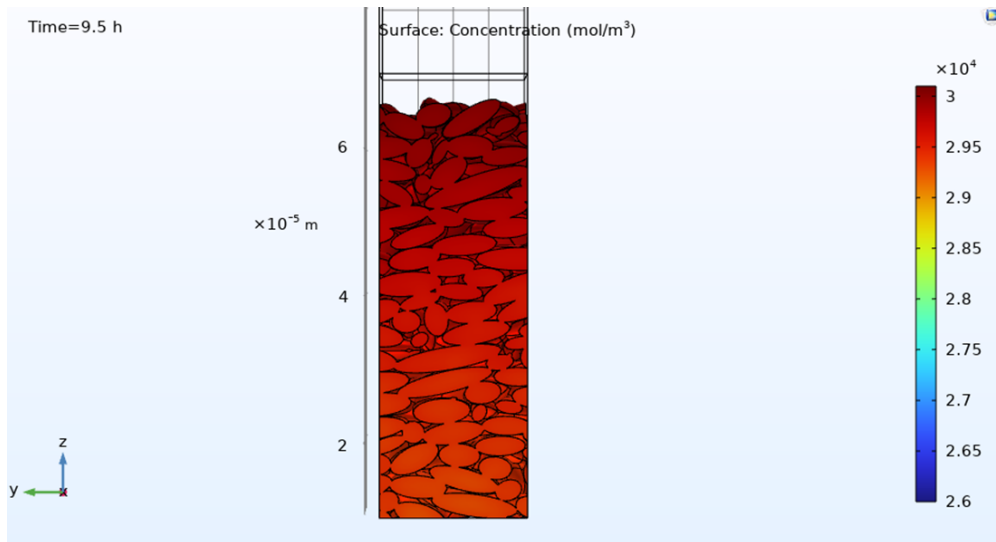


Figura 4.4.16: concentrazione litio intercalato per il dominio avente lato base pari a  $20\ \mu\text{m}$ .

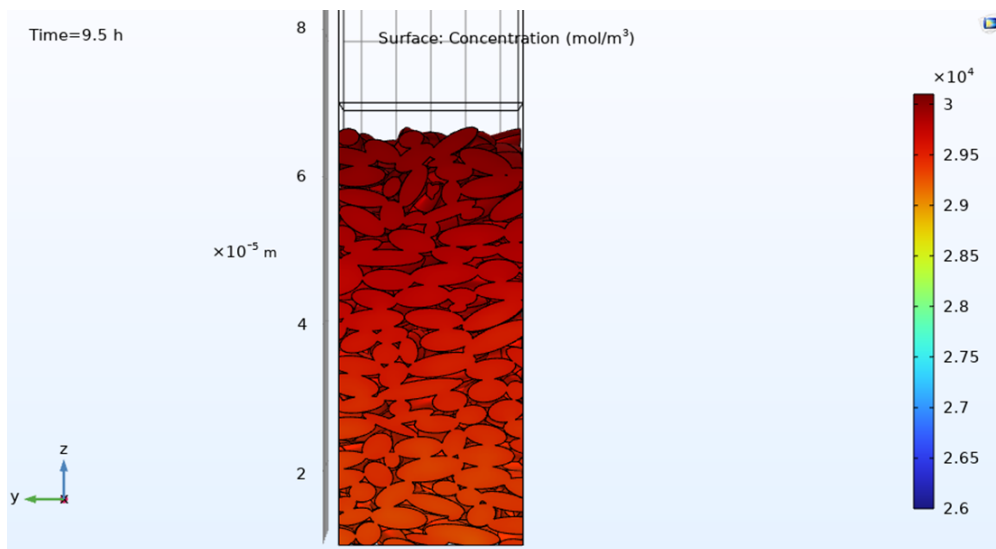


Figura 4.4.17: concentrazione litio intercalato per il dominio avente lato base pari a  $25\ \mu\text{m}$ .

L'analisi dei grafici mostra come sostanzialmente il profilo di concentrazione di litio intercalato nella grafite sia uguale per un lato di base del dominio superiore a  $15\ \mu\text{m}$ , confermando quanto già osservato con l'integrale delle curve di scarica. L'unico caso in cui si ha un discostamento marcato è con un lato di base di  $10\ \mu\text{m}$ .



## 5 Risultati

### 5.1 Confronto curve di scarica allo stesso C-rate per diverse geometrie

In questo capitolo verranno commentati ed interpretati i principali risultati ottenuti.

In questa prima sezione verrà presentato il confronto tra le curve di scarica simulate. A parità di C-rate considerato, verranno confrontati i risultati ottenuti per i tre impaccamenti analizzati.

In particolare, sono stati utilizzati i seguenti C-rate:

- C-rate =  $C/3$ .
- C-rate =  $C/5$ .
- C-rate =  $C/10$ .

Le geometrie considerate sono le seguenti:

- Ellissoidi polidispersi.
- Sfere polidisperse.
- Sfere monodisperse.

Di seguito sono presentati i grafici:

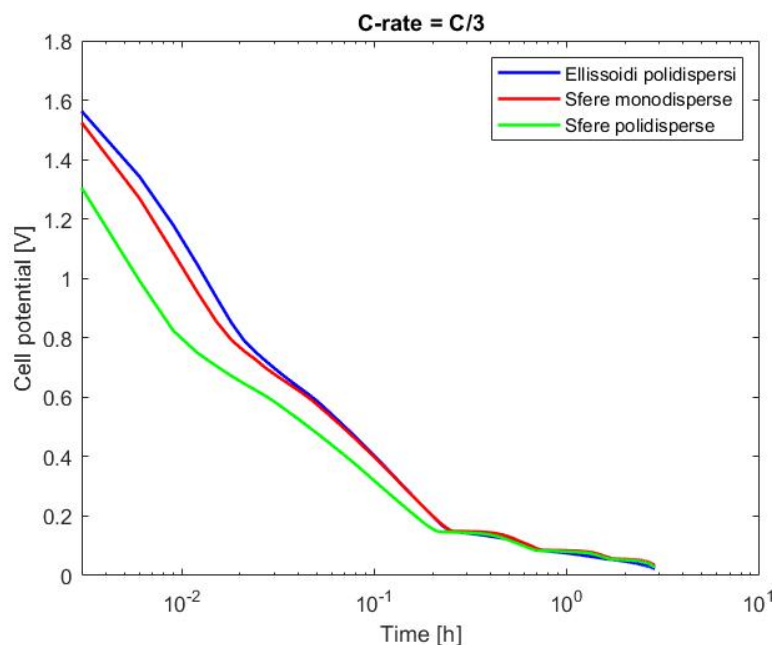


Figura 5.1.1: confronto a C-rate =  $C/3$ .

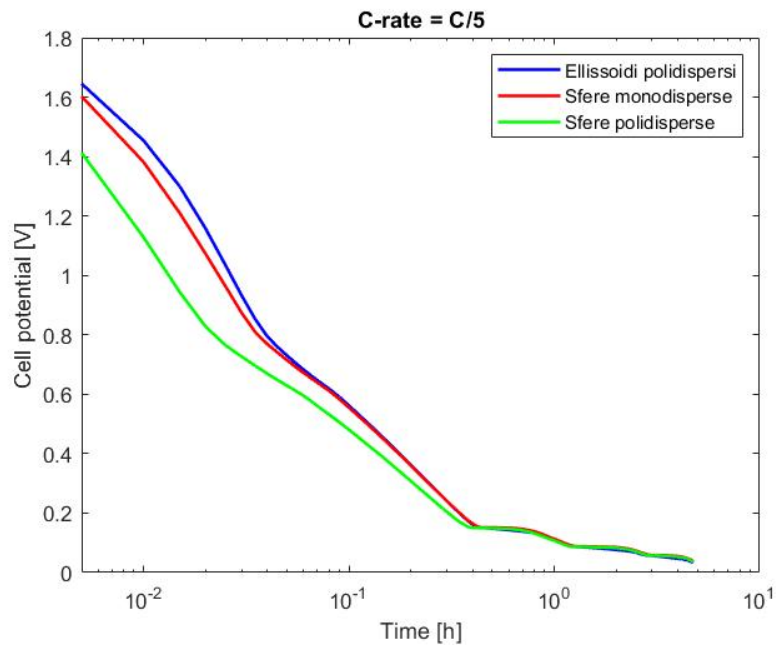


Figura 5.1.2: confronto a C-rate = C/5.

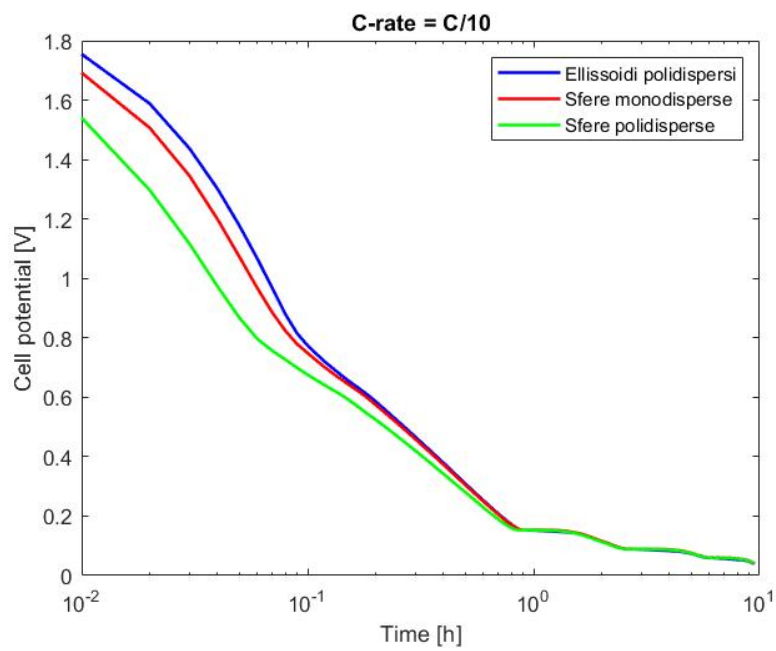


Figura 5.1.3: confronto a C-rate = C/10.

Ciò che risulta interessante da osservare è che si ha una differenza di voltaggio di cella per le tre geometrie, con un andamento che è il medesimo per tutti e tre i C-rate riportati. In ordine decrescente di voltaggio troviamo:

- Ellissoidi polidispersi.
- Sfere monodisperse.
- Sfere polidisperse.

La differenza di voltaggio per le tre geometrie risulta essere, in particolare, più marcata nel tratto iniziale della curva, per poi tendere a zero nel tratto finale quando la batteria è quasi completamente scarica. La ragione che potrebbe stare alla base di questo comportamento è attribuibile alla natura geometrica dei tre impaccamenti con cui si è simulata la grafite. In particolare, la caratteristica che rispecchia questo andamento risulta essere la superficie specifica. In particolare si ha:

Geometria	Area specifica [ $m^2/m^3$ ]
Ellissoidi polidispersi	$8.80 \cdot 10^5$
Sfere polidisperse	$5.57 \cdot 10^5$
Sfere monodisperse	$7.19 \cdot 10^5$

Tabella 5.1.1: area specifica per i diversi impaccamenti.

All'aumentare della superficie specifica della grafite il valore della densità di corrente di scambio all'interno dell'elettrodo aumenta (definita nella sezione 2.1 nell'equazione di Butler-Volmer). Un aumento della densità di corrente di scambio causa un decremento del sovrapotenziale di attivazione, responsabile del calo di potenziale della cella nel primo tratto della curva di scarica [45].

## 5.2 Confronto curve di scarica a C-rate diversi a parità di impaccamento

Nella seguente sezione verranno confrontate le curve di scarica simulate, a parità di geometria, a C-rate diversi.

Come per la precedente sezione, i C-rate considerati sono:

- C-rate =  $C/3$ .
- C-rate =  $C/5$ .
- C-rate =  $C/10$ .

Le geometrie considerate sono le seguenti:

- Ellissoidi polidispersi.
- Sfere polidisperse.
- Sfere monodisperse.

Di seguito sono presentati i grafici:

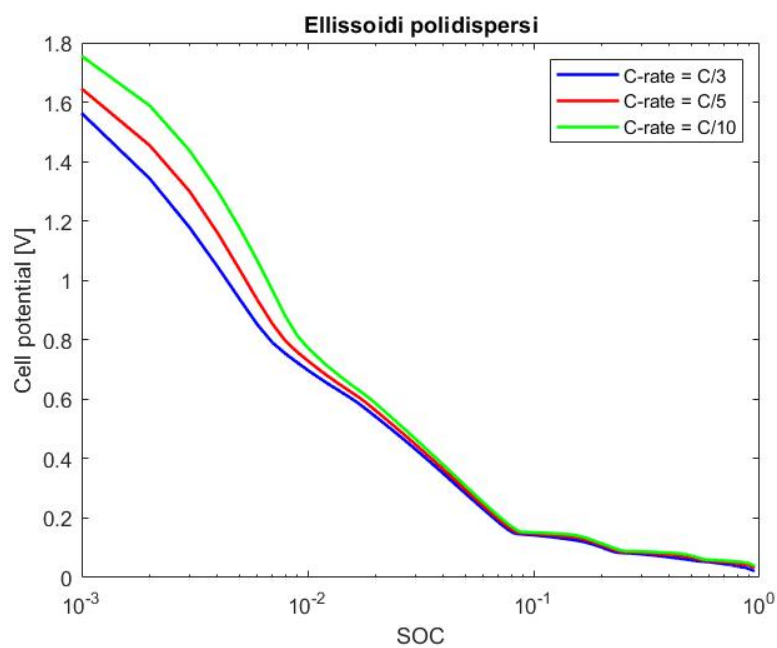


Figura 5.2.1: confronto con gli ellissoidi polidispersi.

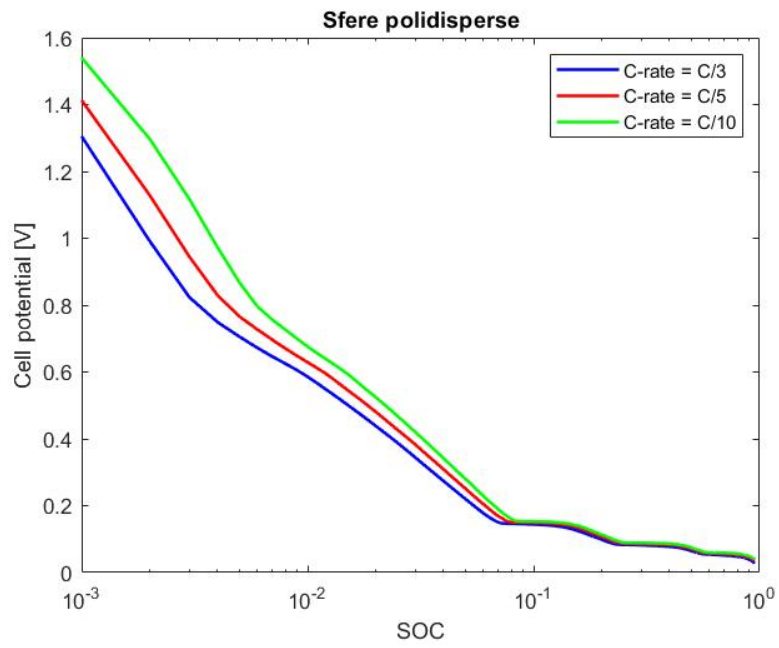


Figura 5.2.2: confronto con le sfere polidisperse.

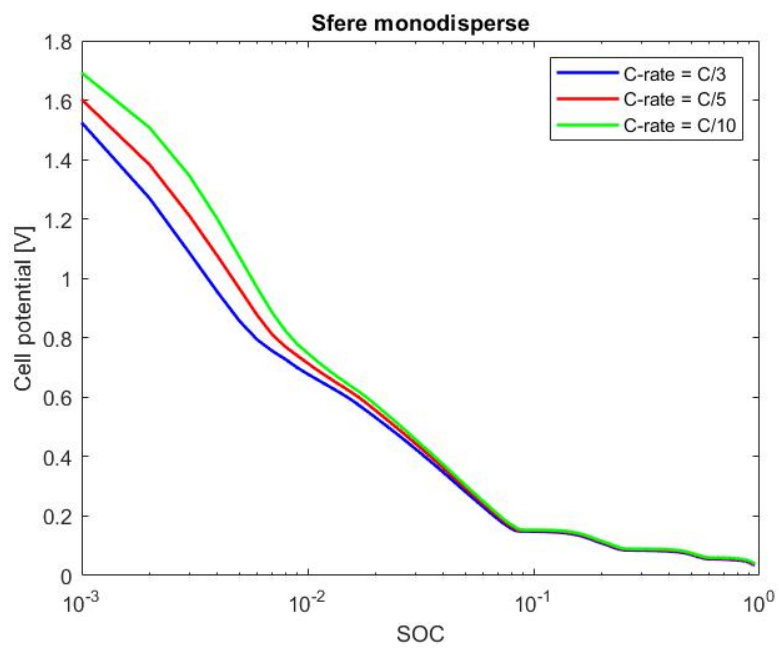


Figura 5.2.3: confronto con le sfere monodisperse.

Quello che si nota è una differenza di voltaggio nel tratto iniziale della curva a bassi SOC che tende a zero per valori elevati di SOC. L'andamento delle curve si mantiene simile al variare delle geometrie e vede in ordine decrescente di voltaggio:

- Curva a C/10.
- Curva a C/5.
- Curva a C/3.

La motivazione alla base di quanto osservato è del tutto analoga a quanto discusso per l'interpretazione dei risultati della sezione 5.1. All'aumentare del C-rate si riscontra un aumento della densità di corrente nell'elettrodo. Essendo il confronto effettuato a parità di geometria, la densità di corrente di scambio rimane costante. Essendo il sovrappotenziale di attivazione direttamente proporzionale alla densità di corrente, un aumento di corrente causa un aumento del sovrappotenziale. Di conseguenza il voltaggio della cella cala, a parità di geometria, all'aumentare della densità di corrente, e, dunque, all'aumentare del C-rate.

### 5.3 Confronto concentrazione litio nella grafite per geometrie diverse

Nella seguente sezione verranno confrontati i contour plot della concentrazione di litio nella grafite (normalizzata rispetto alla concentrazione massima  $31507 \text{ mol/m}^3$ ) per le varie geometrie a parità di C-rate e SOC. Sono stati considerati per fare ciò tre SOC: 0.25, 0.5 e 0.75. Di seguito i risultati:

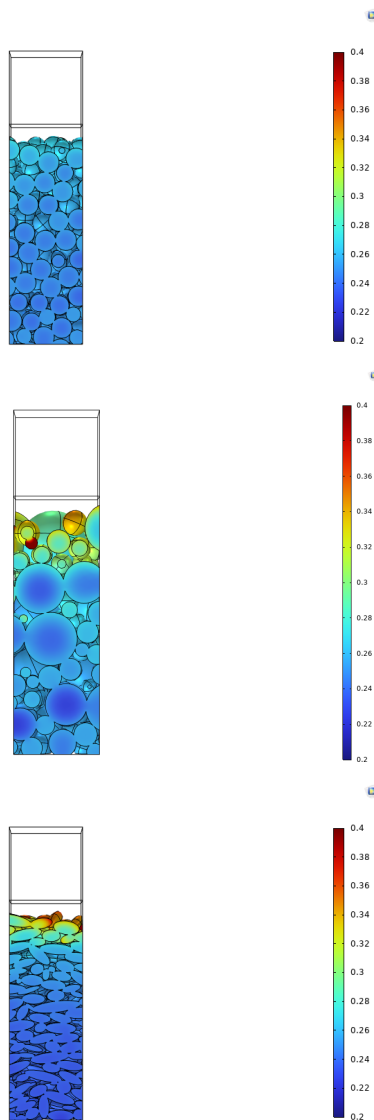


Figura 5.3.1: confronto a SOC = 0.25 e C-rate pari a  $C/3$ .

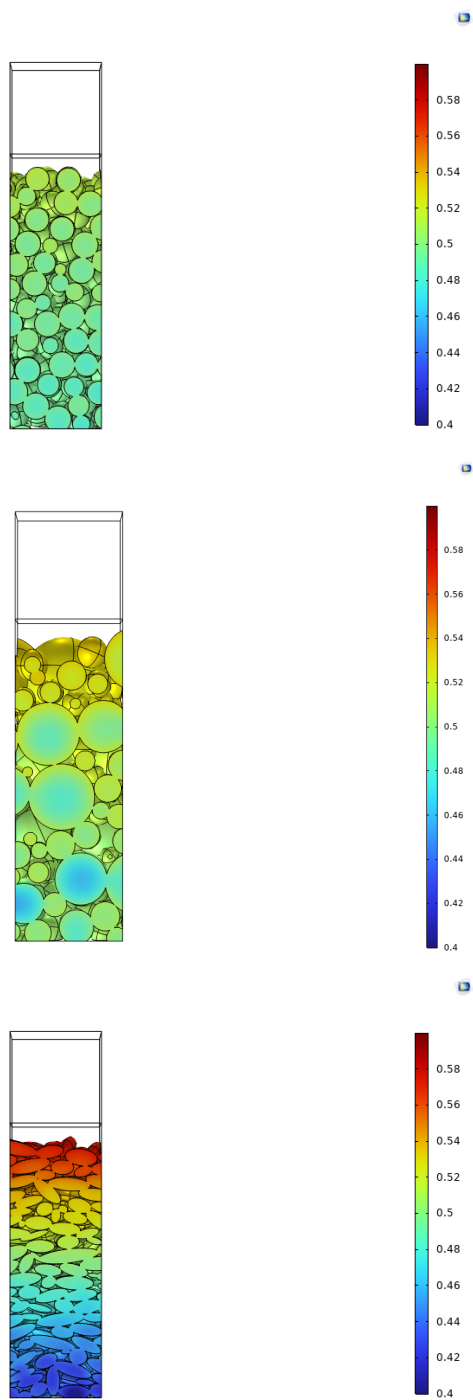


Figura 5.3.2: confronto a  $SOC = 0.5$  e C-rate pari a  $C/3$ .



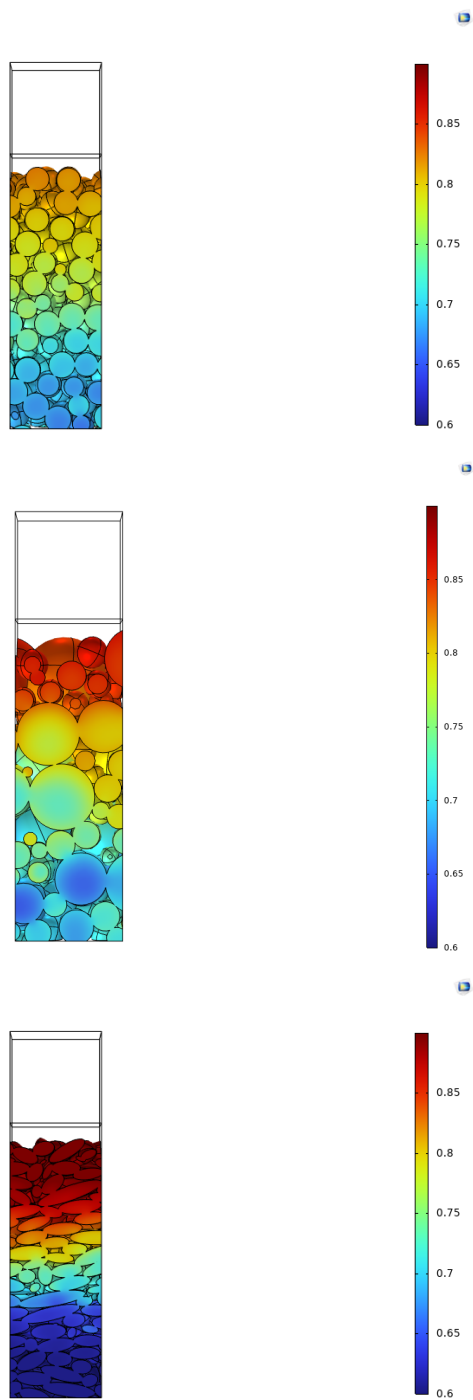


Figura 5.3.3: confronto a SOC = 0.75 e C-rate pari a C/3.

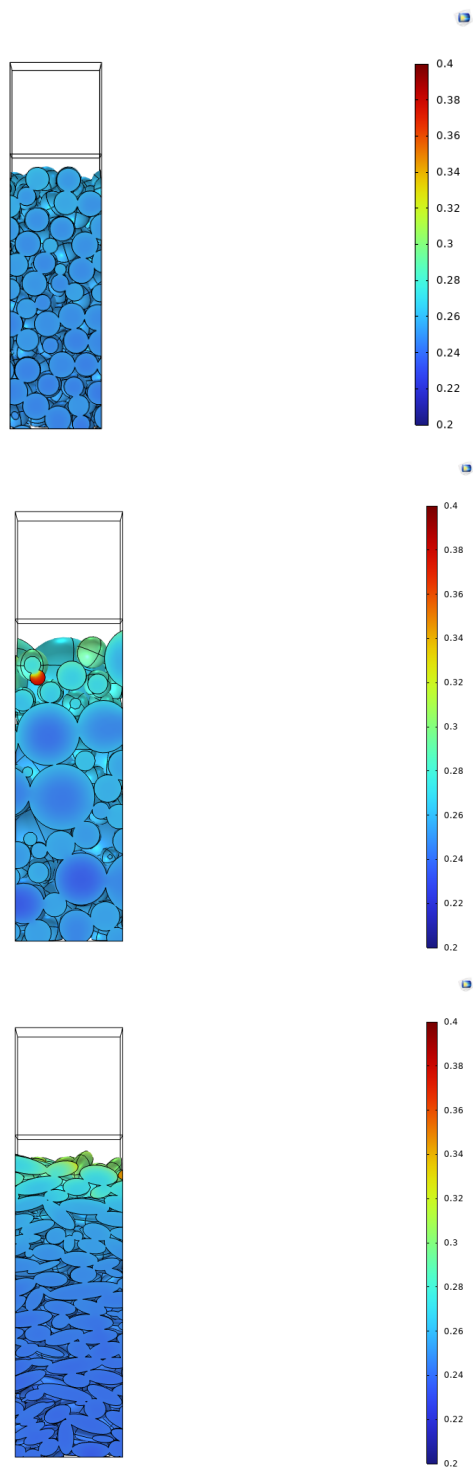


Figura 5.3.4: confronto a SOC = 0.25 e C-rate pari a C/5.

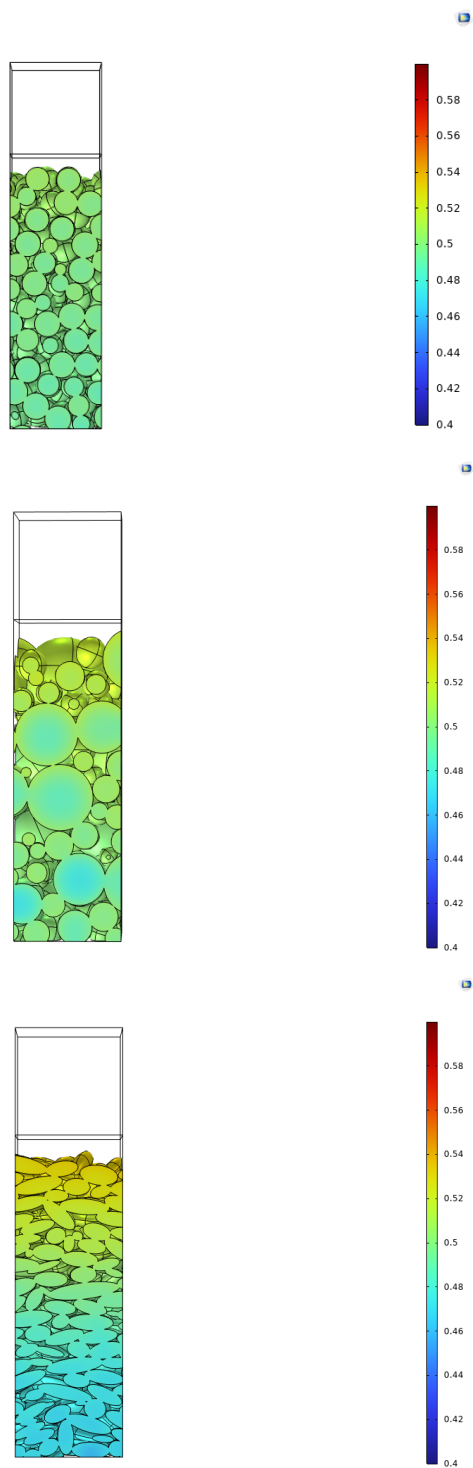


Figura 5.3.5: confronto a  $SOC = 0.5$  e C-rate pari a  $C/5$ .

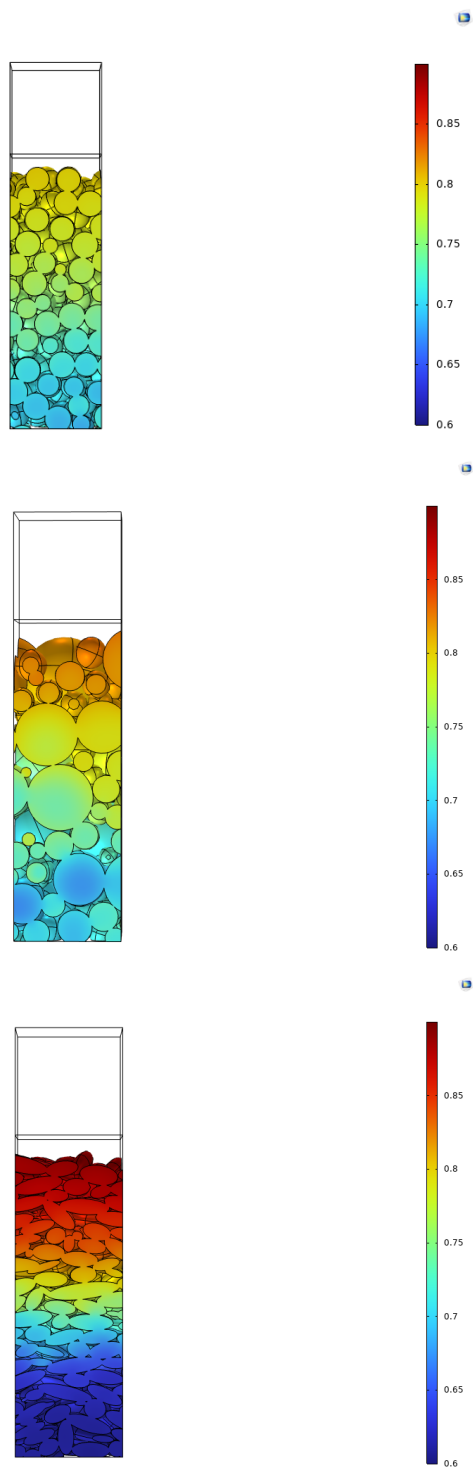


Figura 5.3.6: confronto a SOC = 0.75 e C-rate pari a  $C/5$ .

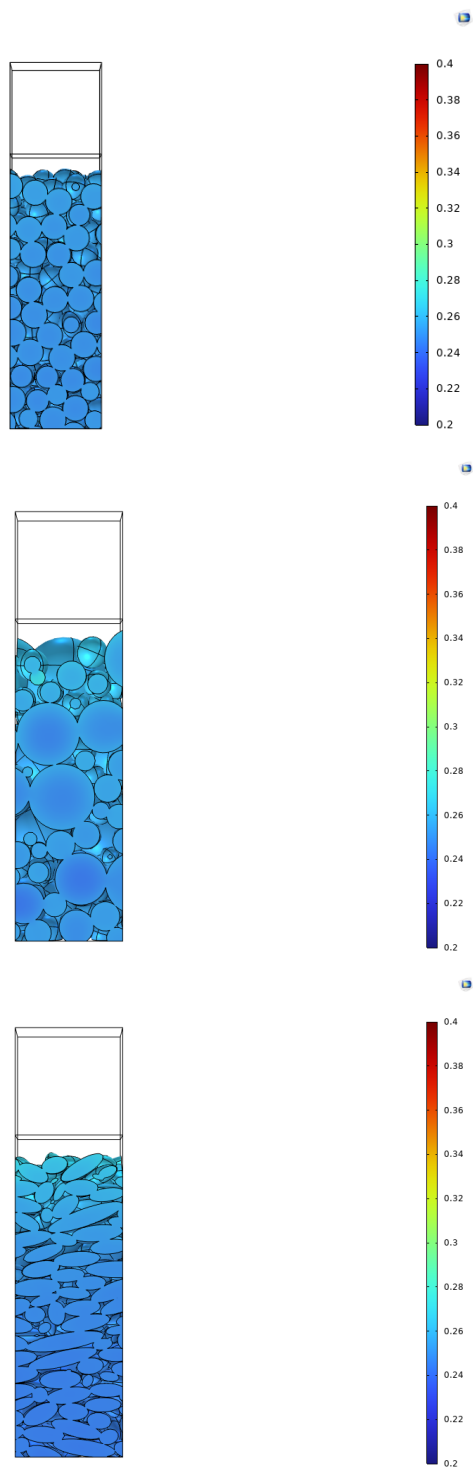


Figura 5.3.7: confronto a SOC = 0.25 e C-rate pari a C/10.

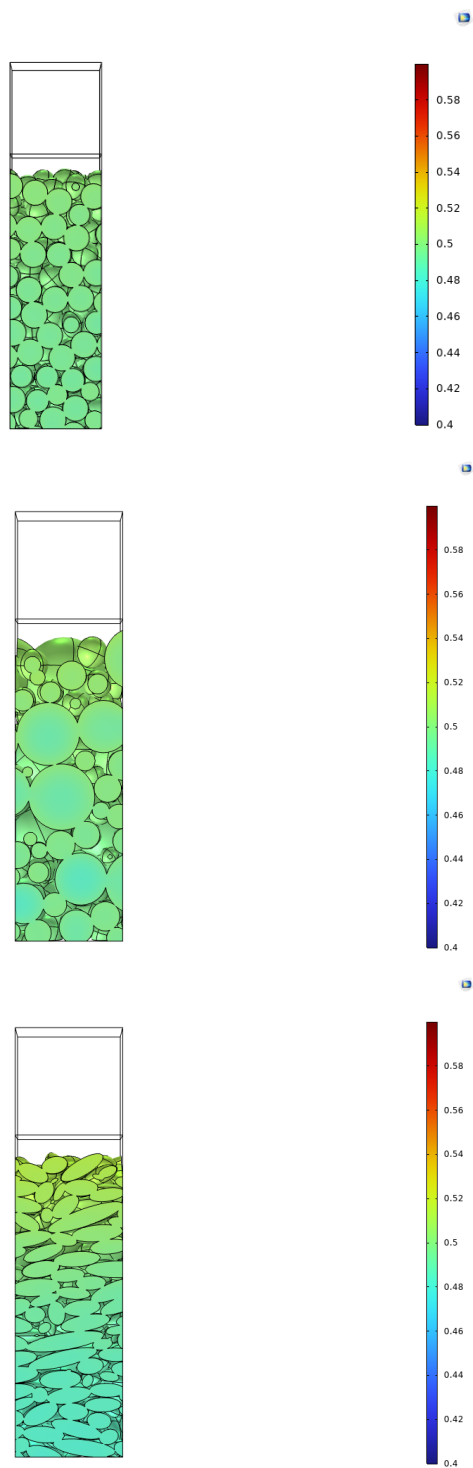


Figura 5.3.8: confronto a SOC = 0.5 e C-rate pari a C/10.

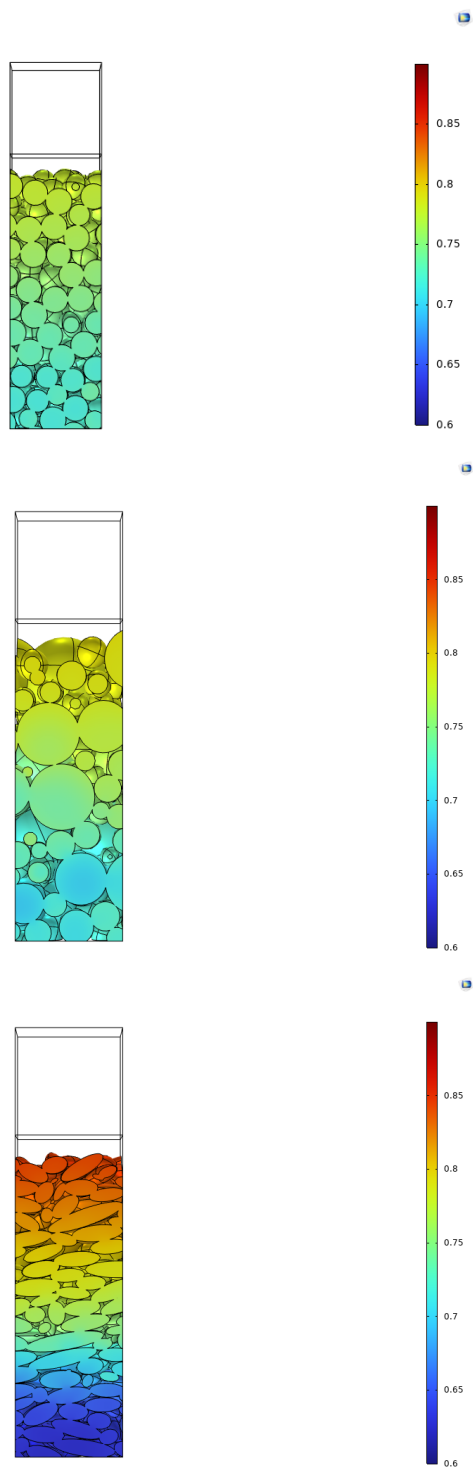


Figura 5.3.9: confronto a SOC = 0.75 e C-rate pari a C/10.

Le osservazioni che possono essere fatte sono le seguenti:

- Per qualsiasi geometria, C-rate e SOC si osserva un gradiente verticale di concentrazione. In particolare, risulta che le particelle di grafite più vicine al foglio di litio abbiano concentrazione più elevata rispetto a quelle più distanti. Il gradiente di concentrazione si amplifica, risultando visivamente più evidente, all'aumentare dello SOC (a parità di geometria e C-rate). Quanto osservato può trovare spiegazione andando a considerare i fenomeni diffusivi degli ioni litio che, durante la scarica, intercalano nella matrice grafitica. Il litio tenderà a diffondere occupando per primi i layer di grafene che risultano più facilmente raggiungibili (ossia quelli nella parte superiore dell'impaccamento, vicini al foglio di litio), e in un secondo momento quelli lontani (ossia quelli vicini al collettore di corrente) il cui accesso risulta maggiormente complicato a causa di una diffusione ostacolata dalla tortuosità dell'impaccamento e della maggiore distanza.
- Fissato SOC e C-rate, si può osservare che il gradiente di concentrazione menzionato precedentemente risulta essere più evidente per la grafite modellata con gli ellissoidi piuttosto che con la grafite modellata tramite sfere monodisperse e polidisperse. Quanto affermato viene evidenziato maggiormente, a parità di C-rate, all'aumentare dello SOC (in particolare, quando si raggiunge SOC = 0.75). L'interpretazione fenomenologica che può essere fornita per spiegare questo comportamento va a considerare, come fatto precedentemente, la natura dei fenomeni diffusivi. La tortuosità dell'impaccamento costituito da ellissoidi risulta più marcata di quella dei due impaccamenti sferici, dunque, per gli ioni litio risulta più agevolata la diffusione in nei due impaccamenti sferici rispetto a quello costituito dagli ellissoidi.

Per quantificare quanto detto in precedenza si può fare riferimento alla relazione di Bruggeman (sezione 2.2 equazione 16):

$$D^{eff} = D\epsilon_{el}^b$$

dove i parametri presenti nella formula sono:

- $D^{eff}$ : diffusività effettiva del litio nella grafite che tiene conto della tortuosità della matrice grafitica [ $m^2/s$ ].
- $D$ : diffusività del litio nella grafite [ $m^2/s$ ].
- $\epsilon_{el}$  porosità dell'elettrodo (ossia la frazione volumica occupata dall'elettrolita).
- $b$  esponente di bruggerman, comunemente imposto pari a 1.5.



Alla luce di ciò si può andare a stimare il rapporto  $\frac{D^{eff}}{D} = \varepsilon_{el}^b$  per le tre geometrie considerate:

Geometria	Porosità	Rapporto diffusività
Ellissoidi polidispersi	0.271	0.141
Sfere polidisperse	0.301	0.165
Sfere monodisperse	0.376	0.231

Tabella 5.3.1: rapporto tra diffusività e diffusività effettiva per i vari impaccamenti.

Tramite la tabella si può osservare che il sistema costituito da ellissoidi polidispersi, come osservato in precedenza, è quello in cui la tortuosità è maggiore e, dunque, la diffusività effettiva minore. Questo, dunque, spiega il gradiente di concentrazione più spiccato nell'impaccamento costituito da ellissoidi polidispersi rispetto agli impaccamenti sferici.

## 5.4 Confronto concentrazione litio nella grafite al variare del C-rate

Nella seguente sezione verranno confrontati i contour plot della concentrazione di litio nella grafite (normalizzata rispetto alla concentrazione massima  $31507 \text{ mol/m}^3$ ) per vari C-rate ( $C/3$ ,  $C/5$  e  $C/10$ ), a parità di geometria e SOC. Di seguito i risultati:

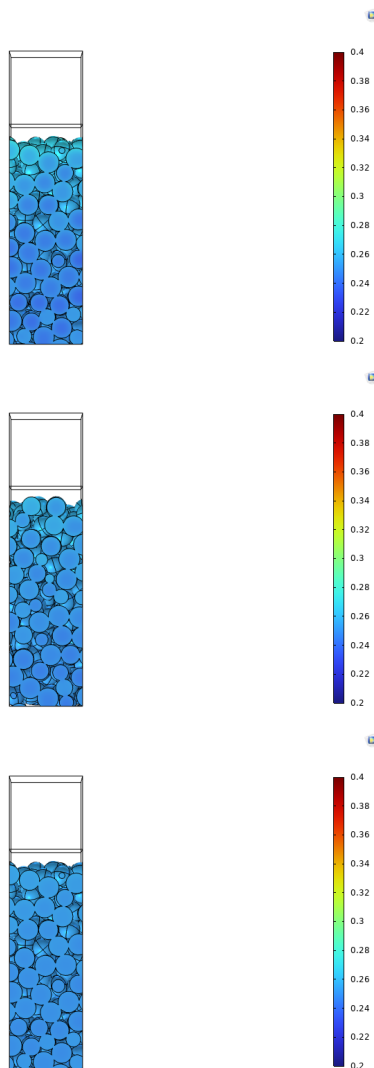


Figura 5.4.1: confronto sfere monodisperse a SOC = 0.25. Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a  $C/3$ ,  $C/5$  e  $C/10$ .

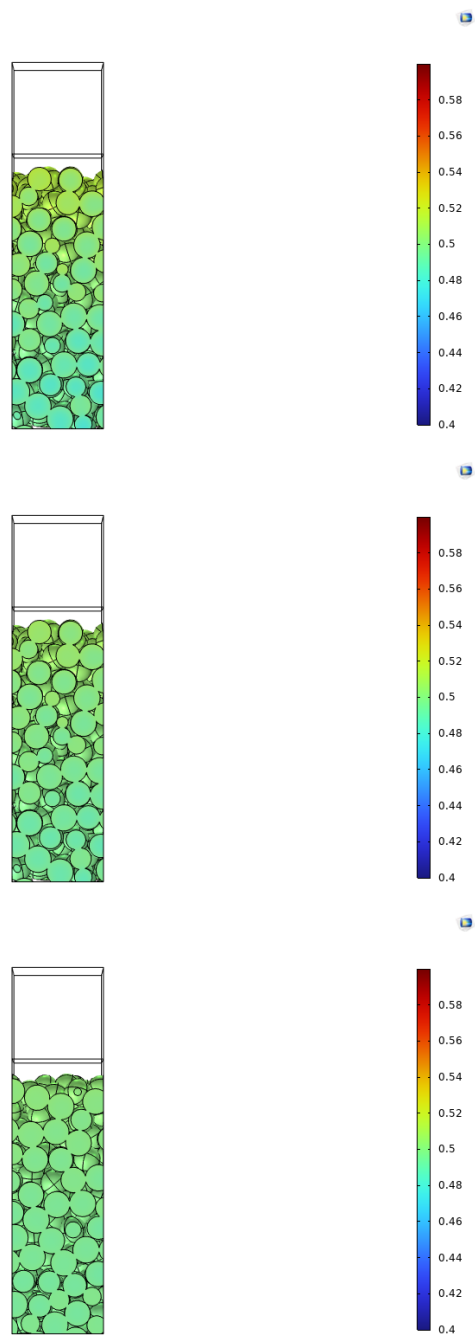


Figura 5.4.2: confronto sfere monodisperse a  $SOC = 0.5$ . Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a  $C/3$ ,  $C/5$  e  $C/10$ .

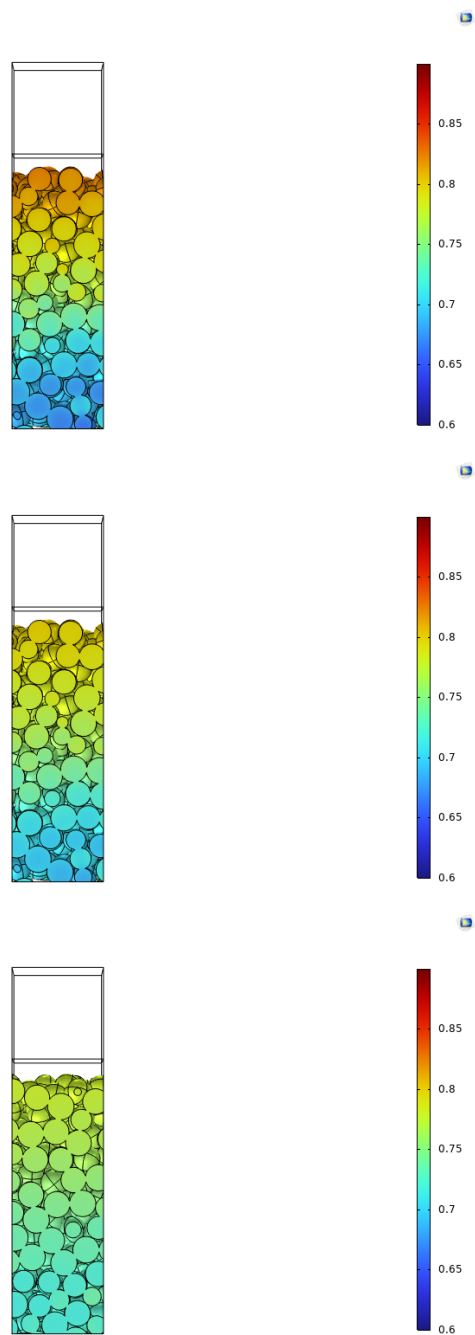


Figura 5.4.3: confronto sfere monodisperse a SOC = 0.75. Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a  $C/3$ ,  $C/5$  e  $C/10$ .

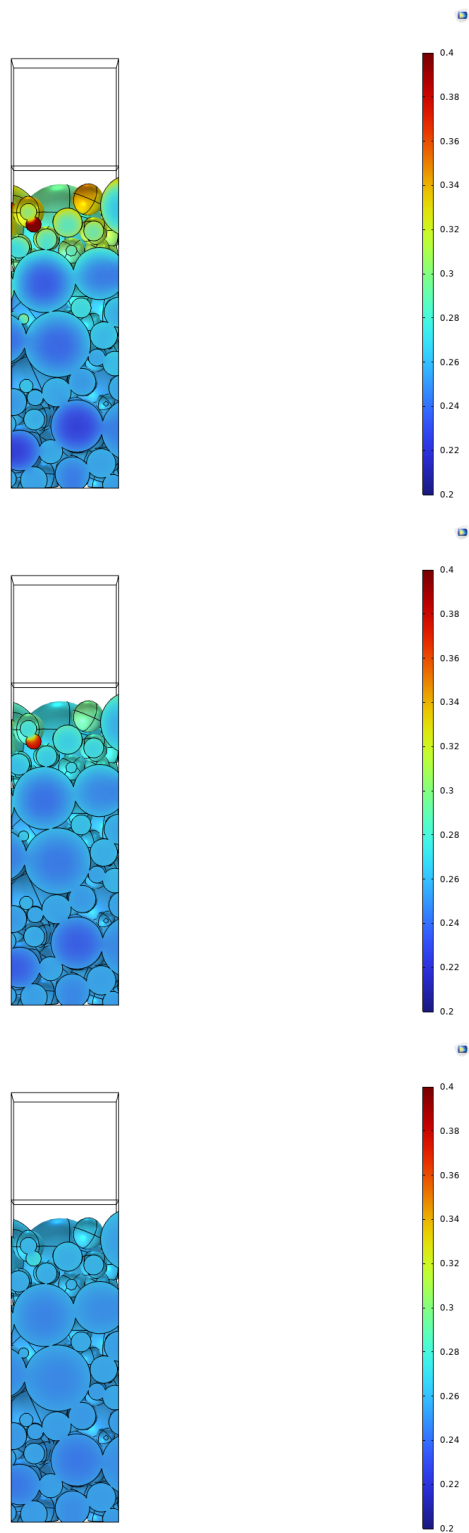


Figura 5.4.4: confronto sfere polidisperse a  $SOC = 0.25$ . Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a  $C/3$ ,  $C/5$  e  $C/10$ .

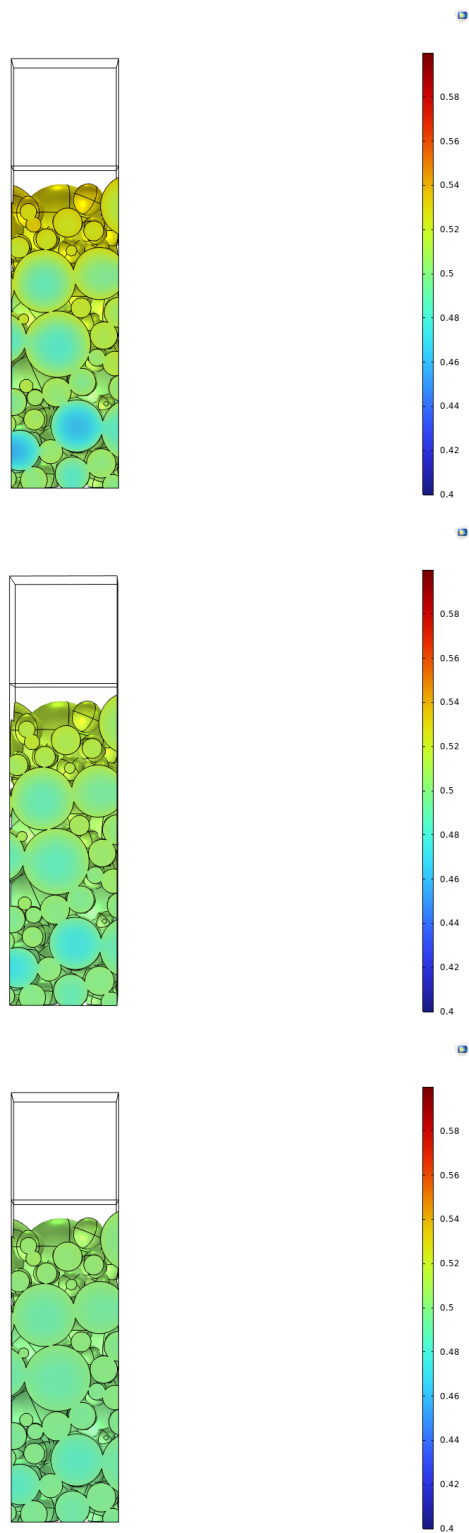


Figura 5.4.5: confronto sfere polidisperse a  $SOC = 0.5$ . Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a  $C/3$ ,  $C/5$  e  $C/10$ .

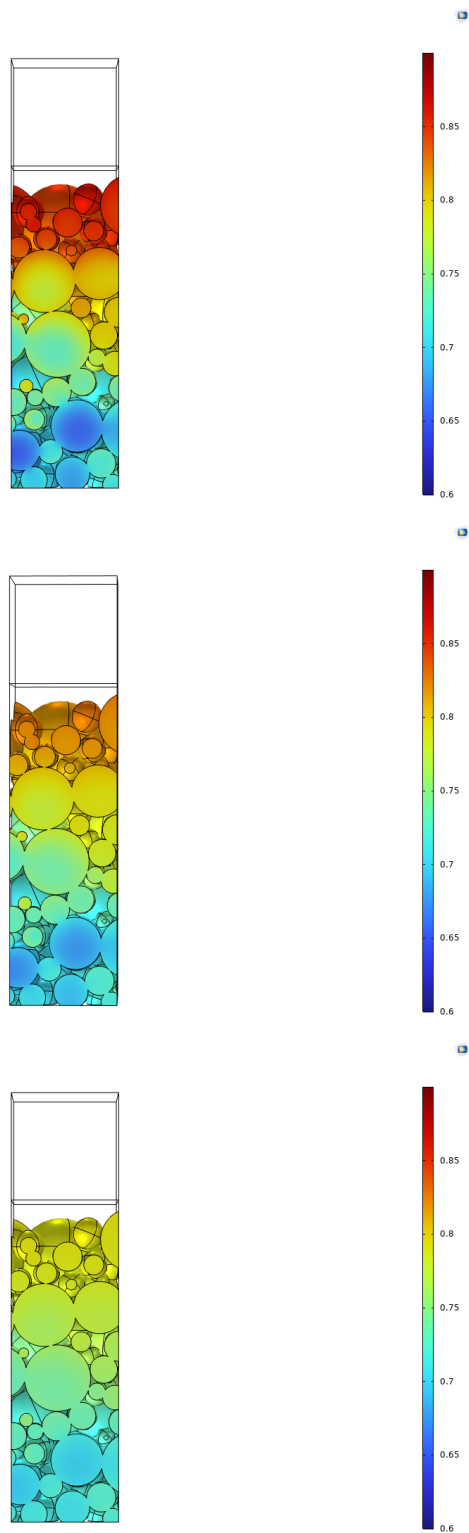


Figura 5.4.6: confronto sfere polidisperse a  $SOC = 0.75$ . Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a  $C/3$ ,  $C/5$  e  $C/10$ .

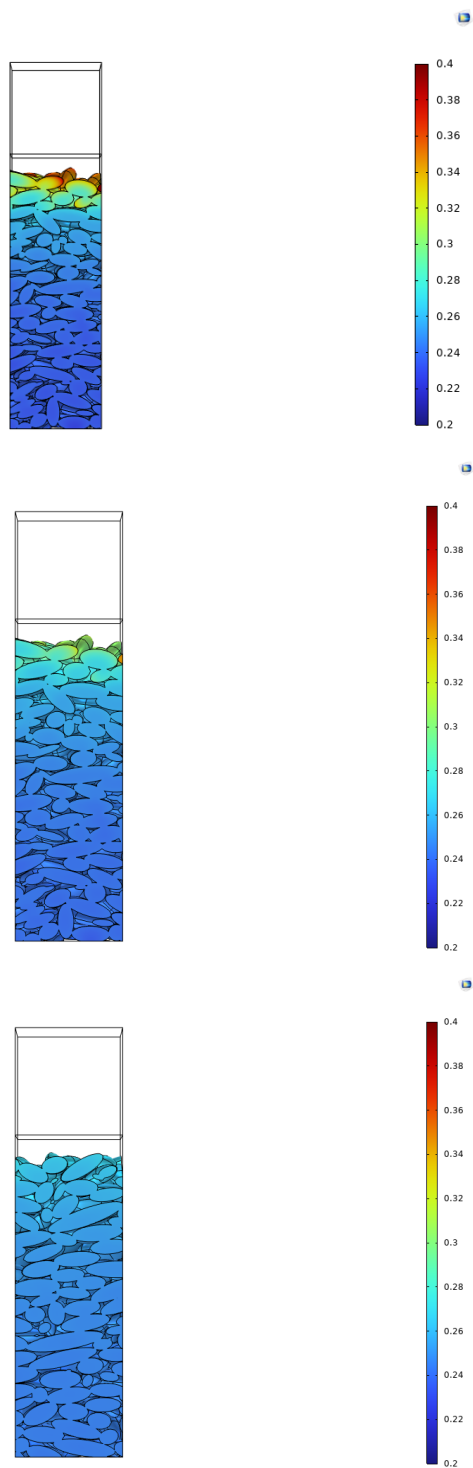


Figura 5.4.7: confronto ellipsoidi polidispersi a  $SOC = 0.25$ . Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a  $C/3$ ,  $C/5$  e  $C/10$ .



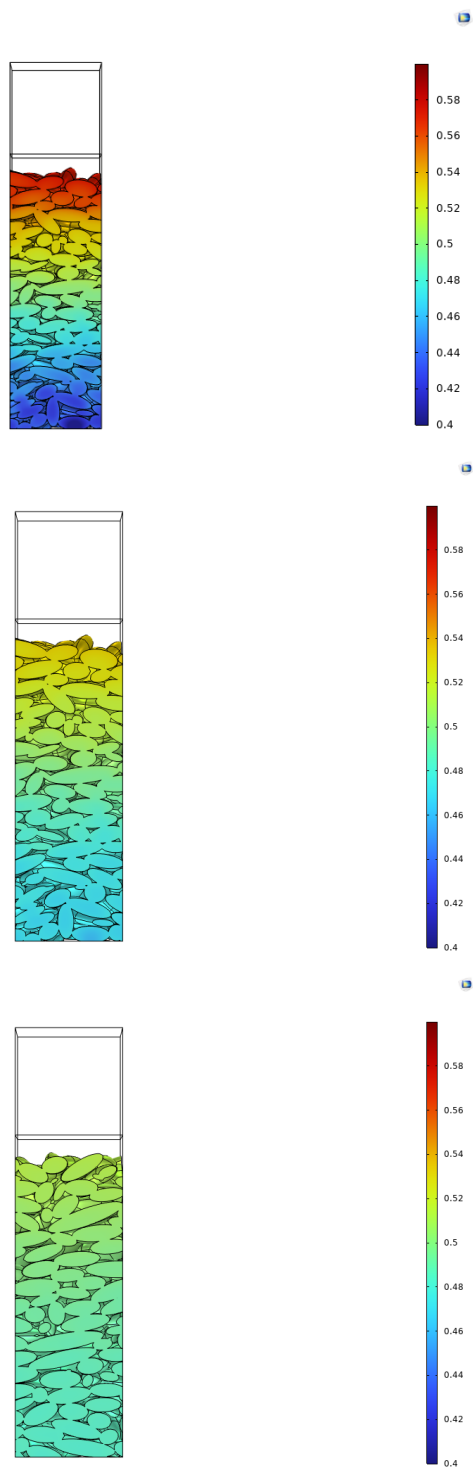


Figura 5.4.8: confronto ellissoidi polidispersi a  $SOC = 0.5$ . Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a  $C/3$ ,  $C/5$  e  $C/10$ .

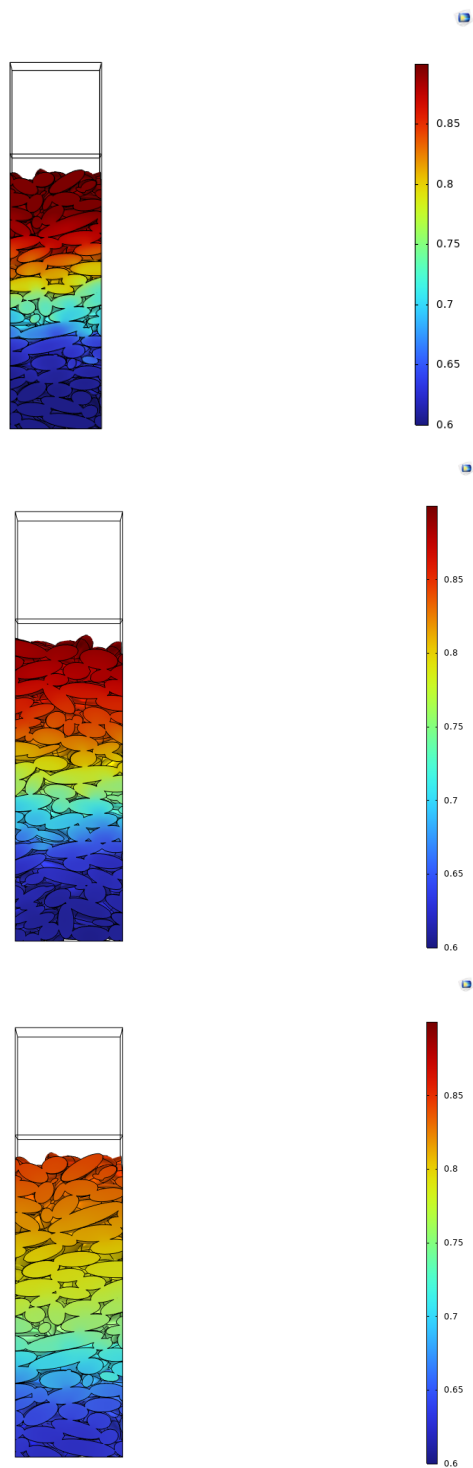


Figura 5.4.9: confronto ellissoidi polidispersi a  $SOC = 0.75$ . Le immagini (dall'alto verso il basso) sono a  $C/3$ ,  $C/5$  e  $C/10$ .

Ciò che si può osservare dal confronto è un gradiente verticale di concentrazione che risulta essere tanto più marcato quanto più alto il C-rate considerato. Anche in questo caso si può interpretare il fenomeno prendendo in considerazione la natura dei fenomeni diffusivi. Si consideri, ad esempio, il confronto effettuato a SOC = 0.5 per gli ellissoidi. Essendo il confronto fatto a SOC = 0.5 il quantitativo di ioni litio che diffondono dal foglio di litio alla grafite è il medesimo per tutti e tre i C-rate considerati. Quello che però varia, al variare del C-rate, è il tempo che gli ioni litio hanno a disposizione per diffondere nella matrice grafitica; nel caso considerato si avrà:

SOC	C-rate	Tempo di diffusione [h]
0.5	C/3	1.5
0.5	C/5	2.5
0.5	C/10	5

Tabella 5.4.1: tempo di diffusione di una stessa quantità di ioni litio al variare del C-rate.

Si può quindi osservare che al diminuire del C-rate la stessa quantità di litio ha a disposizione una maggior quantità di tempo per raggiungere le particelle di grafite al fondo dell'impaccamento, a contatto col collettore di corrente. Per questa ragione la concentrazione di litio nell'impaccamento risulta più omogenea a C/10 rispetto che a C/3.

Come osservato in precedenza, anche da questo confronto il gradiente di concentrazione risulta essere più evidente all'aumentare dello SOC per gli ellissoidi polidispersi per le ragioni discusse precedentemente.

## 5.5 Confronto con la curva sperimentale

In questa sezione si confronteranno le curve di scarica simulate a C-rate pari a C/10 per le varie geometrie della grafite considerate (ellissoidi polidispersi, sfere polidisperse e sfere monodisperse) con la curva di scarica sperimentale misurata al medesimo C-rate. L'obiettivo del confronto è andare a determinare quale geometria della grafite risulti più efficace nella modellazione della fisica delle batterie a ioni litio. La curva sperimentale è stata misurata tramite ciclazione galvanostatica da un gruppo di ricerca del Politecnico di Torino [46]. La curva misurata sperimentalmente è la seguente:

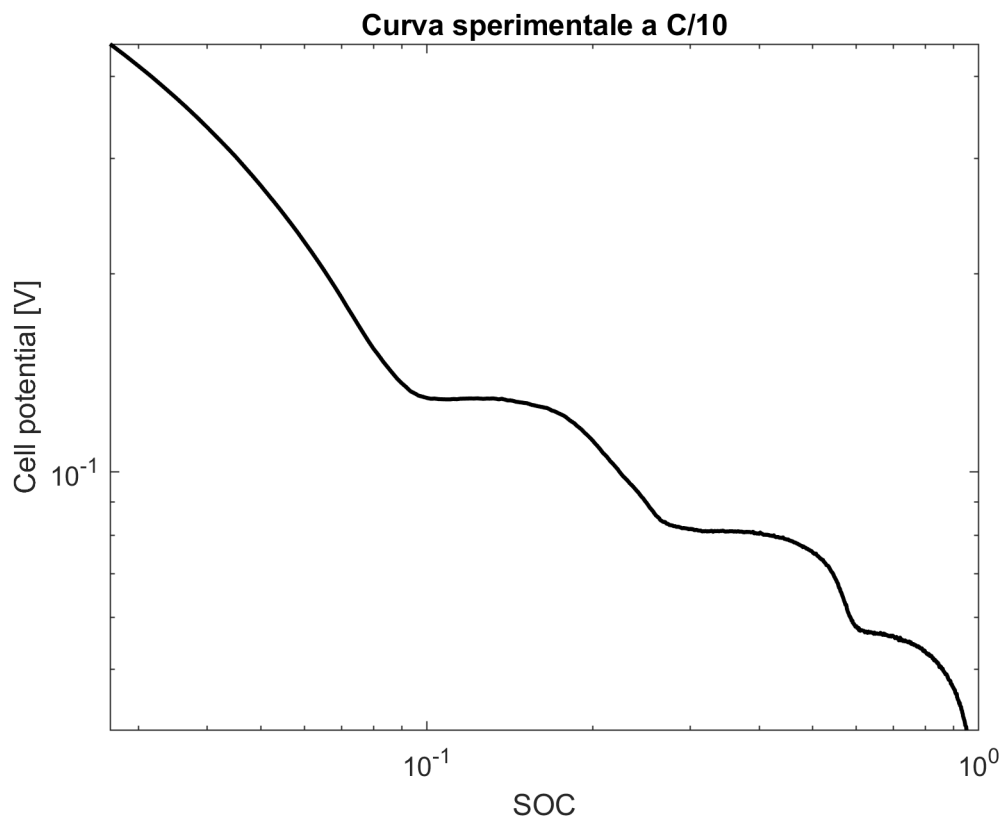


Figura 5.5.1: curva di scarica sperimentale a C/10.

Va sottolineato che la curva sperimentale considerata sia la prima di quelle misurate, in quanto alla prima scarica gli effetti di invecchiamento, trascurati in questa analisi, non sono presenti.

Il confronto è stato effettuato andando a traslare la curva sperimentale rispetto a ciascuna delle tre curve di scarica simulate. Per la traslazione della curva sperimentale è stata effettuata una trasformazione lineare come descritto di seguito:

$$U_{exp}^{new} = kU_{exp} + b$$

dove:

- $U_{exp}^{new}$  è il potenziale sperimentale dopo la trasformazione lineare.
- $U_{exp}$  è il potenziale sperimentale misurato.
- b e k sono i coefficienti costanti della trasformazione lineare.

I valori dei coefficienti b e k sono stati determinanti, per ognuno dei tre confronti, andando a minimizzare, volta per volta, la distanza tra curva di scarica sperimentale traslata e curva di scarica simulata. In particolare, sono stati utilizzati due criteri di minimizzazione:

- Somma della distanza lineare tra potenziale della curva simulata ( $U_{sim}$ ) e potenziale della curva traslata:

$$Err_{lin} = \sum |U_{sim} - U_{exp}^{new}|.$$

- Somma della distanza quadratica tra potenziale della curva simulata ( $U_{sim}$ ) e potenziale della curva traslata:

$$Err_{quad} = \sum (U_{sim} - U_{exp}^{new})^2.$$

La traslazione è stata effettuata in quanto per la valutazione dell'accuratezza delle simulazioni si è interessati esclusivamente alla differenza relativa di potenziale e non ai valori assoluti.

Di seguito si riportano i confronto tra la curva di scarica sperimentale traslata e le curve simulate usando come criterio di minimizzazione la distanza lineare:

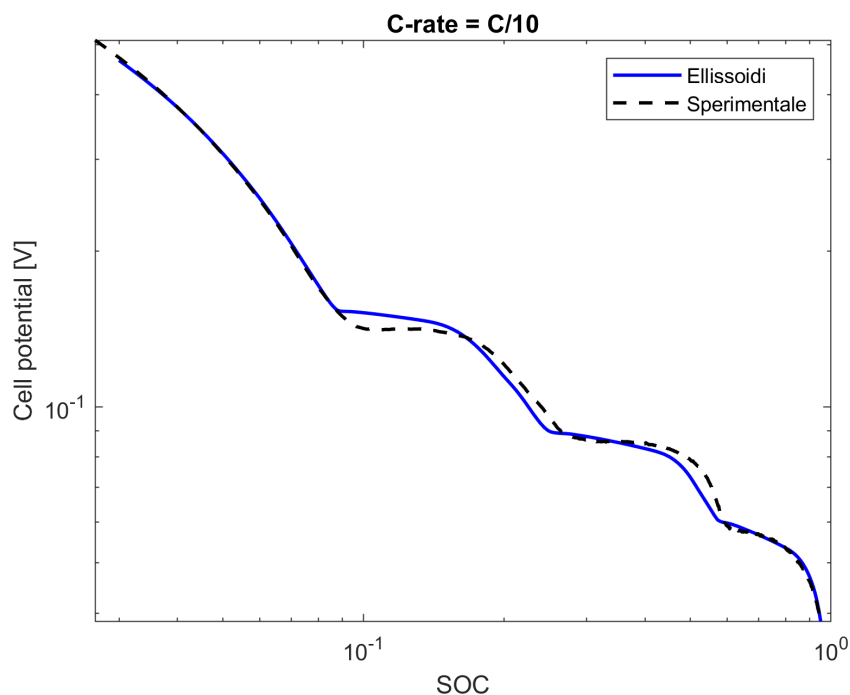


Figura 5.5.2: confronto con gli ellissoidi polidispersi.

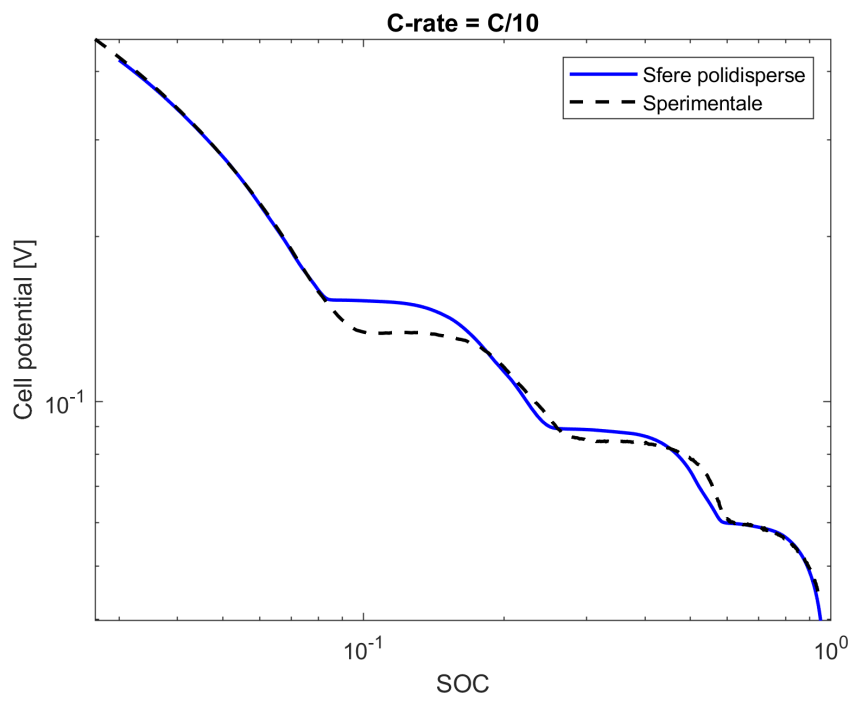


Figura 5.5.3: confronto con le sfere polidisperse.

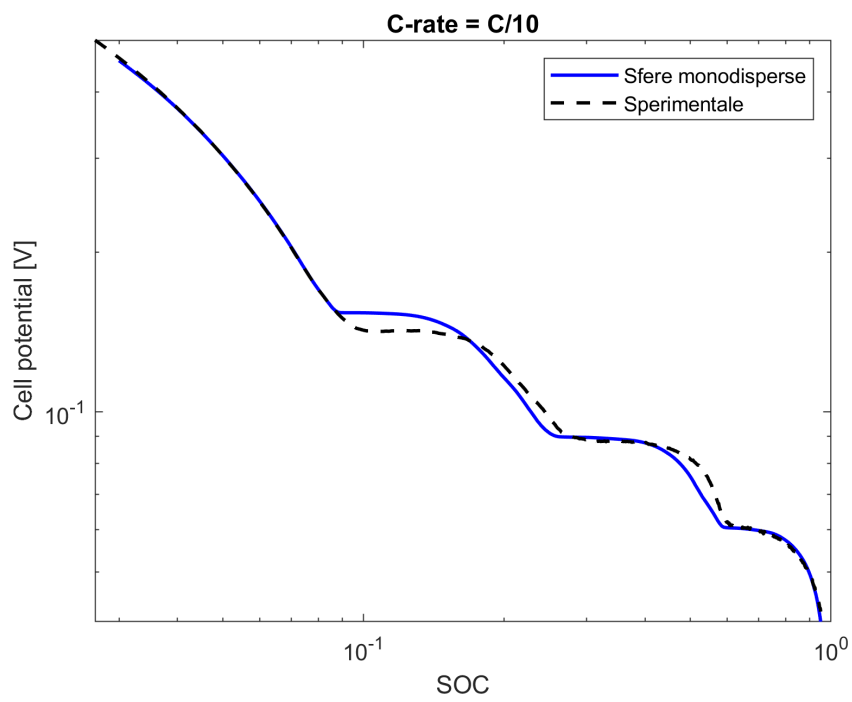


Figura 5.5.4: confronto con le sfere monodisperse.

Di seguito si riportano i confronto tra la curva di scarica sperimentale traslata e le curve simulate usando come criterio di minimizzazione la distanza quadratica:

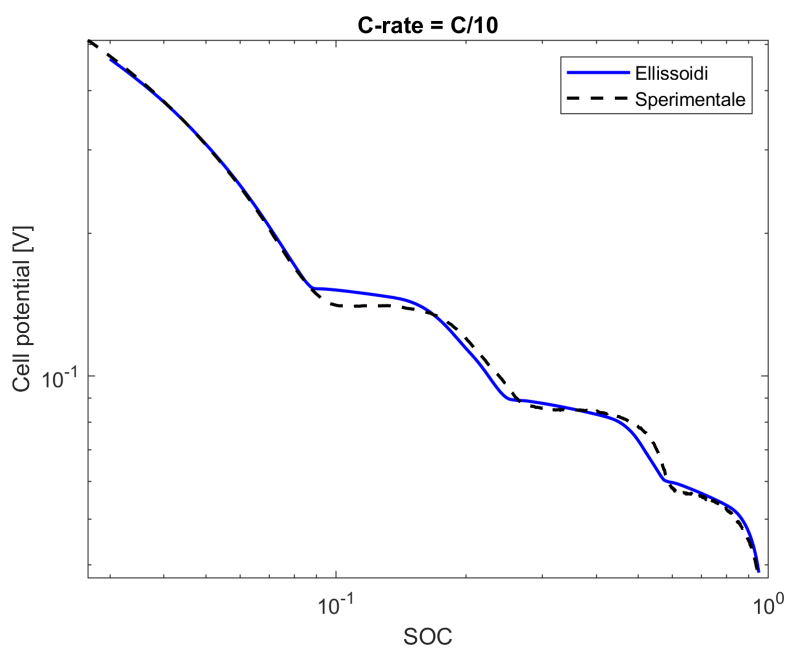


Figura 5.5.5: confronto con gli ellissoidi polidisperi.

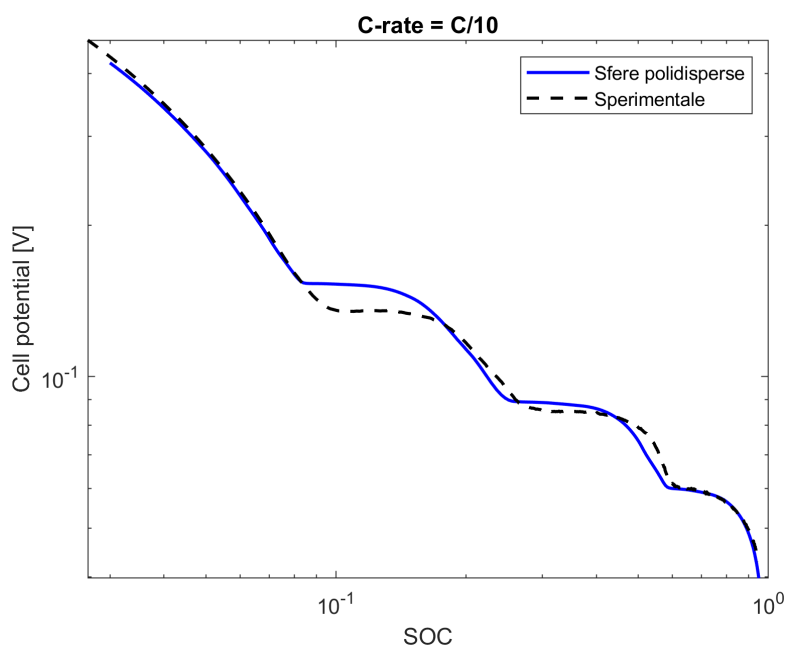


Figura 5.5.6: confronto con le sfere polidisperse.

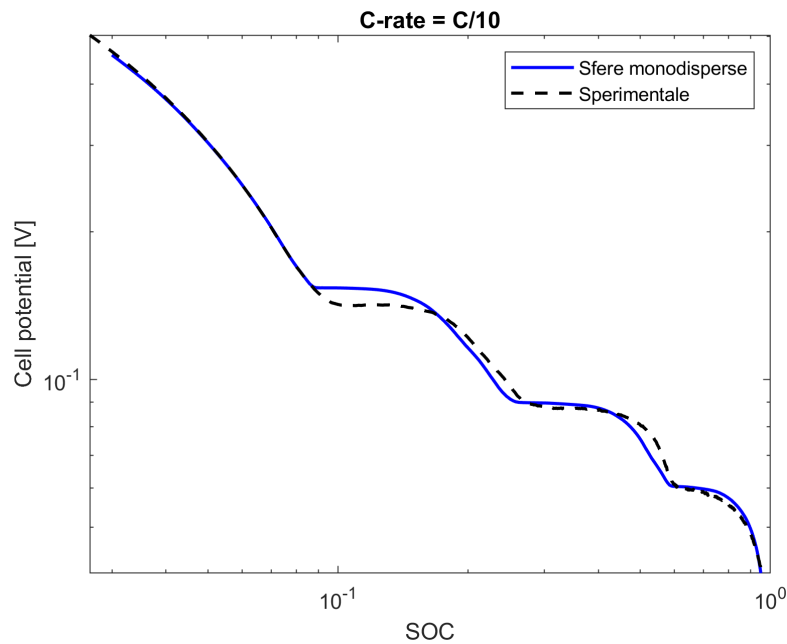


Figura 5.5.7: confronto con le sfere monodisperse.

Per concludere, nella seguente tabella, vengono mostrati i valori numerici degli errori calcolati nei diversi casi:

Errore	Geometria	Valore dell'errore [V]
Lineare	Ellissoidi polidispersi	2.273
Lineare	Sfere polidisperse	2.784
Lineare	Sfere monodisperse	2.340
Quadratico	Ellissoidi polidispersi	0.0113
Quadratico	Sfere polidisperse	0.0139
Quadratico	Sfere monodisperse	0.0227

Tabella 5.5.1: confronto degli errori per le varie geometrie.

Il confronto, come ci si aspettava, mette in luce che sia utilizzando lo scarto lineare, che quello quadratico le simulazioni più accurate sono quelle in cui la modellazione della grafite è stata effettuata tramite gli ellissoidi polidispersi. La ragione che sta alla base di questo risultato è imputabile alla maggior accuratezza con cui un impaccamento costituito da ellissoidi polidispersi riesce a simulare le caratteristiche geometriche reali di un elettrodo grafítico (porosità, area specifica, tortuosità). Le immagini SEM della grafite, mostrate nella sezione 3.2, rendono questo risultato più chiaro a livello intuitivo. L'errore che si commette approssimando la morfologia della grafite con delle sfere, risulta maggiore rispetto a quello commesso approssimandola con ellissoidi. Per questa ragione le simulazioni effettuate con sfere monodisperse e polidisperse risultano



meno accurate nel simulare l'andamento sperimentale. Nonostante la minor accuratezza, il vantaggio nell'utilizzo delle sfere è la minor complessità geometrica dell'impaccamento che porta a simulazioni più rapide. Quanto detto trova conferma andando a considerare il numero di tetraedri delle mesh che sono state create per i tre sistemi:

Geometria	Numero di tetraedri
Ellissoidi polidispersi	1766086
Sfere polidisperse	633345
Sfere monodisperse	938601

Tabella 5.5.2: numero di tetraedri nelle mesh costruite per le varie geometrie della grafite.

Fra sfere monodisperse e sfere polidisperse si può osservare che:

- L'errore quadratico è maggiore per le sfere monodisperse rispetto alle sfere polidisperse. Essendo l'errore quadratico penalizzante per le differenze di voltaggio più elevate, situate nel primo tratto della curva di scarica, si può concludere che le sfere polidisperse siano migliori delle sfere monodisperse nel simulare il tratto iniziale della curva di scarica.
- L'errore lineare è maggiore per le sfere polidisperse che per le sfere monodisperse. Questo implica che le sfere monodisperse sono migliori delle polidisperse nel simulare il tratto terminale della curva di scarica.

## 6 Conclusione e sviluppi futuri

### 6.1 Conclusioni

L'obiettivo principale del lavoro di tesi era quello di andare a valutare l'influenza della modellazione geometrica dell'elettrodo grafico sull'accuratezza delle simulazioni di processi di scarica di batterie a ioni litio tramite l'utilizzo di Comsol. Per fare questo, dopo aver determinato in una fase preliminare il volume di simulazione, la mesh ottimale e i principali parametri chimico fisici del sistema simulato, si è proceduto ad analizzare le principali differenze che risultano modellando la grafite tramite tre diverse geometrie: ellissoidi polidispersi, sfere monodisperse e sfere polidisperse. Nel precedente capitolo sono state messe in luce ed interpretate le differenze che queste diverse geometrie hanno sul profilo di concentrazione di litio nella grafite e sulla curve di scarica a diversi C-rate e SOC. In particolare, si sono potute apprezzare le seguenti differenze:

- Le curve di scarica al variare della geometria, a parità di C-rate, presentano un andamento che vede il voltaggio di cella maggiore per le simulazioni con ellissoidi polidispersi, seguite dalle simulazioni con sfere monodisperse, ed, infine, dalle sfere polidisperse. Questo andamento rispecchia l'andamento della superficie specifica nei tre impaccamenti che risulta essere più elevato per gli ellissoidi polidispersi e più basso per le sfere polidisperse.
- Le curve di scarica al variare del C-rate, a parità di geometria, hanno un andamento che vede il voltaggio di cella relativo alla curva di scarica a C-rate C/10 più elevato rispetto a C/5 e C/3.
- All'interno della grafite, per qualsiasi geometria, C-rate e SOC si è riscontrato un gradiente verticale di concentrazione. La concentrazione risulta essere maggiore nei pressi delle particelle di grafite vicine al separatore e minore per le particelle di grafite vicine al collettore di corrente.
- Il gradiente di concentrazione risulta più evidente per gli ellissoidi polidispersi rispetto alle altre geometrie. Tale trend si accentua all'aumentare dello SOC, a parità di C-rate.
- Il gradiente di concentrazione è più elevato, a parità di SOC e geometria, all'aumentare del C-rate, e, dunque, della corrente.

Dopo aver esaminato questi aspetti, si è proceduto a confrontare le curve di scarica simulate a C rate pari a C/10 per le diverse geometrie con una curva misurata sperimentalmente allo stesso C-rate tramite ciclazione galvanostatica. Dal confronto emerge con chiarezza come la modellazione della grafite tramite ellissoidi polidispersi risulti essere quelle in grado di simulare in modo più accurato l'andamento sperimentale.

## 6.2 Sviluppi futuri

L'analisi condotta nello studio si è voluta concentrare specificatamente sullo studio dell'effetto della modellazione geometrica dell'elettrodo grafítico. Pertanto, sono stati introdotte semplificazioni nel sistema analizzato, in particolare:

- È stata trascurata la formazione e lo sviluppo del SEI, limitando così l'analisi allo studio della prima scarica della batteria.
- Sono stati trascurati gli effetti termici dovuti a gradienti di temperatura che si sviluppano durante la scarica.
- Non è stata presa in considerazione la variabilità del coefficiente di diffusione del litio della grafite al variare dello SOC.

Mentre l'aver trascurato la formazione del SEI non ha avuto alcun impatto negativo sul confronto tra curve simulate e curva sperimentale (poiché misurata alla prima scarica, quando il SEI doveva ancora esser formato); l'effetto della variabilità del coefficiente di diffusione del litio nella grafite e gli effetti termici, se considerati, potrebbero modificare l'andamento delle curve di scarica simulate.

Lo studio effettuato nella tesi potrebbe essere un punto di partenza per un lavoro più completo che vada a valutare come i fattori trascurati in questa analisi potrebbero impattare sull'accuratezza delle simulazioni nella modellazione di processi di scarica delle batterie a ioni litio.

## 7 Bibliografia

- [1] e-nsight. *Lithium-ion batteries*. Data di accesso: 02/02/2024. 2018. URL: <https://www.e-nsight.com/2018/11/02/batterie-agli-ioni-di-litio/>.
- [2] “Introduction”. In: *Battery Systems Engineering*. John Wiley and Sons, Ltd, 2013. Chap. 1, pp. 1–10. ISBN: 9781118517048. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118517048.ch1>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118517048.ch1>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781118517048.ch1>.
- [3] Sergio Vazquez et al. “Energy Storage Systems for Transport and Grid Applications”. In: *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 57.12 (2010), pp. 3881–3895. DOI: 10.1109/TIE.2010.2076414.
- [4] Qi Li et al. “Solar energy storage in the rechargeable batteries”. In: *Nano Today* 16 (2017), pp. 46–60. ISSN: 1748-0132. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2017.08.007>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013217302955>.
- [5] Luanna Maria Silva de Siqueira and Wei Peng. “Control strategy to smooth wind power output using battery energy storage system: A review”. In: *Journal of Energy Storage* 35 (2021), p. 102252. ISSN: 2352-152X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102252>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X21000207>.
- [6] S.M. Lambert et al. “Comparison of supercapacitor and lithium-ion capacitor technologies for power electronics applications”. In: *5th IET International Conference on Power Electronics, Machines and Drives (PEMD 2010)*. 2010, pp. 1–5. DOI: 10.1049/cp.2010.0115.
- [7] Xiaopeng Chen et al. “An overview of lithium-ion batteries for electric vehicles”. In: *2012 10th International Power and Energy Conference (IPEC)*. 2012, pp. 230–235. DOI: 10.1109/ASSCC.2012.6523269.
- [8] “Electrochemistry”. In: *Battery Systems Engineering*. John Wiley and Sons, Ltd, 2013. Chap. 2, pp. 11–22. ISBN: 9781118517048. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118517048.ch2>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118517048.ch2>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781118517048.ch2>.
- [9] Jakob Asenbauer et al. “The success story of graphite as lithium-ion anode material – Fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites”. In: *Sustainable Energy and Fuels* 4 (May 2020). DOI: 10.1039/DO5E00175A.
- [10] Jeffrey W. Fergus. “Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries”. In: *Journal of Power Sources* 195.4 (2010), pp. 939–954. ISSN: 0378-7753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.089>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309015304>.

- [11] T Richard Jow et al. *Electrolytes for lithium and lithium-ion batteries*. Vol. 58. Springer, 2014.
- [12] Jeffrey W. Fergus. “Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries”. In: *Journal of Power Sources* 195.15 (2010), pp. 4554–4569. ISSN: 0378-7753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.076>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037877531000234X>.
- [13] E. Deiss et al. “Average Voltage, Energy Density, and Specific Energy of Lithium-Ion Batteries: Calculation Based on First Principles”. In: *Journal of The Electrochemical Society* 144.11 (Nov. 1997), p. 3877. DOI: 10.1149/1.1838105. URL: <https://dx.doi.org/10.1149/1.1838105>.
- [14] A.H. Zimmerman. “Self-discharge losses in lithium-ion cells”. In: *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine* 19.2 (2004), pp. 19–24. DOI: 10.1109/MAES.2004.1269687.
- [15] epec Engineered Technologies. *Battery Comparison of Energy Density - Cylindrical and Prismatic Cells*. Data di accesso: 02/02/2024. 2024. URL: <https://www.epectec.com/batteries/cell-comparison.html>.
- [16] Hadi Bashirpour-bonab. “Investigation and electrochemical analysis of SEI layer formation in natural graphite anode formation process in lithium-ion battery”. In: *e-Prime - Advances in Electrical Engineering, Electronics and Energy* 5 (2023), p. 100261. ISSN: 2772-6711. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.prime.2023.100261>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772671123001560>.
- [17] Guangxu Zhang et al. “Research on the impact of high-temperature aging on the thermal safety of lithium-ion batteries”. In: *Journal of Energy Chemistry* 87 (2023), pp. 378–389. ISSN: 2095-4956. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.08.040>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095495623004837>.
- [18] Gang Wei et al. “A comprehensive insight into the thermal runaway issues in the view of lithium-ion battery intrinsic safety performance and venting gas explosion hazards”. In: *Applied Energy* 349 (2023), p. 121651. ISSN: 0306-2619. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.121651>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261923010152>.
- [19] Graham M. Goldin et al. “Three-dimensional particle-resolved models of Li-ion batteries to assist the evaluation of empirical parameters in one-dimensional models”. In: *Electrochimica Acta* 64 (2012), pp. 118–129. ISSN: 0013-4686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.119>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612000035>.
- [20] J Newman. “Transport properties of concentrated solutions”. In: (Nov. 1983). URL: <https://www.osti.gov/biblio/5113243>.

- [21] Edmund J.F. Dickinson and Andrew J. Wain. “The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application”. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 872 (2020). Dr. Richard Compton 65th birthday Special issue, p. 114145. ISSN: 1572-6657. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114145>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665720303283>.
- [22] Bernhard Tjaden et al. “On the origin and application of the Bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems”. In: *Current Opinion in Chemical Engineering* 12 (2016). Nanotechnology / Separation Engineering, pp. 44–51. ISSN: 2211-3398. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.02.006>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211339816300119>.
- [23] Benjamin W Wah. *Finite Element Method*. 1st ed. Major Reference Works. John Wiley. ISBN: 0-471-38393-7.
- [24] Robert Eymard, Thierry Gallouët, and Raphaèle Herbin. “Finite volume methods”. In: *Solution of Equation in  $R^n$  (Part 3), Techniques of Scientific Computing (Part 3)*. Vol. 7. Handbook of Numerical Analysis. Elsevier, 2000, pp. 713–1018. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1570-8659\(00\)07005-8](https://doi.org/10.1016/S1570-8659(00)07005-8). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1570865900070058>.
- [25] R. Brighenti and S.E. Esculapio. *Analisi Numerica dei Solidi e delle Strutture: Fondamenti del Metodo degli Elementi Finiti*. Esculapio, 2019. ISBN: 978-88-9385-111-4. URL: <https://books.google.it/books?id=XTqIDwAAQBAJ>.
- [26] M. Farrashkhalvat and J.P. Miles. “4 - Structured grid generation – algebraic methods”. In: *Basic Structured Grid Generation*. Ed. by M. Farrashkhalvat and J.P. Miles. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003, pp. 76–115. ISBN: 978-0-7506-5058-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-075065058-8/50004-6>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780750650588500046>.
- [27] A. Cuoco et al. *Linear Algebra and Geometry*. AMS/MAA Textbooks. American Mathematical Society, 2019. ISBN: 978-1-4704-4350-4. URL: <https://books.google.it/books?id=39yRDwAAQBAJ>.
- [28] K.E. Brenan, S.L. Campbell, and L.R. Petzold. *Numerical Solution of Initial-value Problems in Differential-algebraic Equations*. Classics in Applied Mathematics. Society for Industrial and Applied Mathematics, 1996. ISBN: 978-1-61197-122-4. URL: [https://books.google.it/books?id=Yxppk7ryf\\_8C](https://books.google.it/books?id=Yxppk7ryf_8C).
- [29] Gyuwon Seo et al. “Rapid determination of lithium-ion battery degradation: High C-rate LAM and calculated limiting LLF”. In: *Journal of Energy Chemistry* 67 (2022), pp. 663–671. ISSN: 2095-4956. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.11.009>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095495621006136>.

- [30] “Estimation”. In: *Battery Systems Engineering*. John Wiley Sons, Ltd, 2013. Chap. 7, pp. 161–189. ISBN: 9781118517048. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118517048.ch7>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118517048.ch7>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781118517048.ch7>.
- [31] Jakob Asenbauer et al. “The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites”. In: *Sustainable Energy Fuels* 4 (11 2020), pp. 5387–5416. DOI: 10.1039/D0SE00175A. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D0SE00175A>.
- [32] Ulrich Hofmann and Walter Rüdorff. “The formation of salts from graphite by strong acids”. In: *Trans. Faraday Soc.* 34 (0 1938), pp. 1017–1021. DOI: 10.1039/TF9383401017. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/TF9383401017>.
- [33] Lawrence B Ebert. “Intercalation compounds of graphite”. In: *Annual Review of Materials Science* 6.1 (1976), pp. 181–211.
- [34] Satu Kristiina Heiskanen, Jongjung Kim, and Brett L. Lucht. “Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries”. In: *Joule* 3.10 (2019), pp. 2322–2333. ISSN: 2542-4351. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.08.018>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542435119304210>.
- [35] M Broussely et al. “Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions”. In: *Journal of Power Sources* 97-98 (2001). Proceedings of the 10th International Meeting on Lithium Batteries, pp. 13–21. ISSN: 0378-7753. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00722-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00722-4). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775301007224>.
- [36] Keita Nunoshita et al. “Simulation of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries With Fastening Stress and Volume Expansion”. In: *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* 19.2 (Mar. 2022). eprint: [https://asmedigitalcollection.asme.org/electrochemical/article-pdf/19/2/021022/6864247/jeeecs.19\\_2\\_021022.pdf](https://asmedigitalcollection.asme.org/electrochemical/article-pdf/19/2/021022/6864247/jeeecs.19_2_021022.pdf), p. 021022. ISSN: 2381-6872. DOI: 10.1115/1.4054015. URL: <https://doi.org/10.1115/1.4054015>.
- [37] Eric Ligneel et al. “On the Origin of the Pre-plasticizer Effect of the Composite Electrode for Lithium Batteries”. In: *Electrochemical and Solid State Letters* 10 (2007). URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:94645954>.
- [38] Lea Sophie Kremer et al. “Influence of the Electrolyte Salt Concentration on the Rate Capability of Ultra-Thick NCM 622 Electrodes”. In: *Batteries & Supercaps* 3.11 (2020), pp. 1172–1182. DOI: <https://doi.org/10.1002/batt.202000098>. eprint: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/batt.202000098>. URL: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/batt.202000098>.

- [39] Michael Kespe and Hermann Nirschl. “Numerical simulation of lithium-ion battery performance considering electrode microstructure”. In: *International Journal of Energy Research* 39.15 (2015), pp. 2062–2074. DOI: <https://doi.org/10.1002/er.3459>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/er.3459>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/er.3459>.
- [40] G. B. Less et al. “Micro-Scale Modeling of Li-Ion Batteries: Parameterization and Validation”. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.6 (Mar. 2012), A697. DOI: 10.1149/2.096205jes. URL: <https://dx.doi.org/10.1149/2.096205jes>.
- [41] M. Teresa S. R. Gomes et al. “An Expeditious Experiment To Determine the Faraday Constant”. In: *Journal of Chemical Education* 81.1 (Jan. 1, 2004). Publisher: American Chemical Society, p. 116. ISSN: 0021-9584. DOI: 10.1021/ed081p116. URL: <https://doi.org/10.1021/ed081p116>.
- [42] Miao Wang, Xinran Xiao, and Xiaosong Huang. “A multiphysics microstructure-resolved model for silicon anode lithium-ion batteries”. In: *Journal of Power Sources* 348 (Apr. 2017), pp. 66–79. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.02.037.
- [43] SCIENCEphotoLIBRARY. *Layered molecular structure of graphite, illustration*. Data di accesso: 02/02/2024. 2024. URL: <https://www.sciencephoto.com/media/1240744/view/layered-molecular-structure-of-graphite-illustration>.
- [44] K C A Smith and C W Oatley. “The scanning electron microscope and its fields of application”. In: *British Journal of Applied Physics* 6.11 (Nov. 1955), p. 391. DOI: 10.1088/0508-3443/6/11/304. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0508-3443/6/11/304>.
- [45] F.E. Geiger, U. S. Atomic Energy Commission, and Los Alamos Scientific Laboratory. *Fraunhofer Diffraction Pattern Produced by a Slit of Varying Width and Its Application to High Speed Cameras*. U.S. Atomic Energy Commission, Technical Information Division, 1948. URL: <https://books.google.it/books?id=tBqKw5pS9dsC>.
- [46] Maria Laura Para et al. “Electrochemical performance optimization of NMC811 through the structure design of its precursor”. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 943 (2023), p. 117630. ISSN: 1572-6657. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117630>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665723004903>.
- [47] Francisco J. Vidal-Iglesias et al. “Understanding the Nernst Equation and Other Electrochemical Concepts: An Easy Experimental Approach for Students”. In: *Journal of Chemical Education* 89.7 (June 12, 2012). Publisher: American Chemical Society, pp. 936–939. ISSN: 0021-9584. DOI: 10.1021/ed2007179. URL: <https://doi.org/10.1021/ed2007179>.
- [48] Andrew M. Colclasure and Robert J. Kee. “Thermodynamically consistent modeling of elementary electrochemistry in lithium-ion batteries”. In: *Electrochimica Acta* 55.28 (2010), pp. 8960–8973. ISSN: 0013-4686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.018>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610010789>.



- [49] Minyu Jia et al. “Re-understanding the galvanostatic intermittent titration technique: Pitfalls in evaluation of diffusion coefficients and rational suggestions”. In: *Journal of Power Sources* 543 (2022), p. 231843. ISSN: 0378-7753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231843>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775322008321>.
- [50] Clint Huffman. “Chapter 8 - Physical memory”. In: *Windows Performance Analysis Field Guide*. Ed. by Clint Huffman. Boston: Syngress, 2015, pp. 199–235. ISBN: 978-0-12-416701-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416701-8.00008-9>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124167018000089>.
- [51] Abhishek Bhattacharjee, Daniel Lustig, and Margaret Martonosi. *Architectural and Operating System Support for Virtual Memory*. Morgan & Claypool Publishers, 2017. ISBN: 1627056025.