

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e  
dei Processi Sostenibili



**Politecnico  
di Torino**

Tesi di Laurea Magistrale

**Simulazioni di Catodi NMC e Sviluppo di  
Modelli Predittivi tramite Machine Learning**

Relatori

Prof. Daniele MARCHISIO

Prof. Gianluca BOCCARDO

Dott. Alessio LOMBARDO PONTILLO

Candidata

Elisa BUCCAFUSCO

Ottobre 2024



## Sommario

Le batterie agli ioni di litio sono uno degli elementi chiave per affrontare la transizione energetica grazie alla loro maturità e versatilità. Pertanto, negli ultimi anni sono stati effettuati numerosi studi, atti a migliorarne le prestazioni e la sicurezza attraverso materiali, design e metodi di produzione avanzati. In tale contesto, la modellazione computazionale delle batterie si è affermata come uno strumento estremamente utile ai fini di esplorare nuove configurazioni e chimiche, facilitandone l'innovazione e riducendo i costi associati alle campagne sperimentali. Nel presente lavoro di tesi sono esaminate, attraverso simulazioni numeriche, le prestazioni di batterie a ioni di litio, in funzione della chimica dei catodi NMC (ossidi di Nichel Manganese e Cobalto), delle differenti distribuzioni granulometriche delle particelle di materiale attivo e dell'elettrolita. L'obiettivo principale è stato valutare l'impatto di queste variabili sul comportamento delle semi-celle durante il processo di scarica, offrendo una panoramica delle interazioni tra composizione chimica, proprietà fisiche e prestazioni elettrochimiche.

A tal fine, è stato simulato il comportamento di diverse semi-celle alla scala del poro mediante un modello 4D sviluppato in COMSOL Multiphysics. Nella fase preliminare, sono stati identificati i parametri geometrici necessari a garantire una descrizione accurata delle proprietà del sistema, limitando al contempo i costi computazionali delle simulazioni. Successivamente, è stato effettuato un confronto dei risultati ottenuti in termini di curve di scarica e di concentrazione del litio intercalato all'interno dell'elettrodo, sia durante la scarica sia al termine del processo. I dati generati sono stati impiegati per lo sviluppo di modelli di machine learning utilizzando la libreria open-source Scikit-learn di Python. Sono stati implementati diversi modelli di regressione lineare e non lineare, inclusi quelli basati su reti neurali, per predire il valore dell'integrale della curva di scarica a partire dalle caratteristiche fisiche e geometriche dei materiali. Infine, la validazione dei modelli è stata effettuata mediante metodi di validazione incrociata k-fold, dimostrando un'elevata accuratezza predittiva nonostante l'ampiezza limitata del dataset.

# Indice

<b>Elenco delle tabelle</b>	III
<b>Elenco delle figure</b>	IV
<b>Acronimi</b>	VII
<b>Lista dei simboli</b>	X
<b>1 Introduzione</b>	1
<b>2 Batterie Litio-ione</b>	5
2.1 Principi di funzionamento . . . . .	5
2.1.1 Invecchiamento . . . . .	8
2.2 Proprietà e parametri di cella . . . . .	9
2.2.1 Capacità . . . . .	10
2.2.2 C-rate . . . . .	10
2.2.3 State of Charge (SoC) . . . . .	11
2.2.4 Potenziale di equilibrio . . . . .	11
2.2.5 Densità di corrente di scambio . . . . .	12
2.3 Struttura e materiali degli elettrodi . . . . .	12
2.3.1 Materiali attivi anodici . . . . .	12
2.3.2 Materiali attivi catodici . . . . .	14
2.4 Elettrolita . . . . .	16
<b>3 Teoria ed aspetti numerici</b>	19
3.1 Stato dell'arte . . . . .	19
3.2 Modello . . . . .	23
3.2.1 Equazioni di governo . . . . .	23
3.2.2 Condizioni al contorno . . . . .	25
3.2.3 Metodo agli elementi finiti . . . . .	26

<b>4</b>	<b>Simulazioni: setup e risultati</b>	<b>31</b>
4.1	Presentazione dei casi simulati . . . . .	31
4.1.1	Costruzione della geometria . . . . .	31
4.1.2	Parametri fisico-chimici . . . . .	40
4.1.3	Parametri elettrochimici . . . . .	41
4.1.4	Condizioni operative . . . . .	42
4.2	Risultati . . . . .	42
4.2.1	Confronto tra le diverse chimiche . . . . .	42
4.2.2	Confronto tra i diversi impaccamenti ed elettroliti . . . . .	43
4.2.3	Variazione del C-rate . . . . .	53
<b>5</b>	<b>Machine Learning</b>	<b>57</b>
5.1	Pre-processing . . . . .	58
5.2	Modelli di Regressione . . . . .	62
5.2.1	Regressione lineare . . . . .	64
5.2.2	Regressione lineare <i>Ridge</i> . . . . .	64
5.2.3	Regressione lineare <i>LASSO</i> . . . . .	65
5.2.4	Regressione lineare <i>Elastic Net</i> . . . . .	65
5.2.5	K-Nearest Neighbors . . . . .	65
5.2.6	Support Vector Regressor . . . . .	66
5.2.7	Decision Tree Regressor . . . . .	66
5.3	Reti Neurali . . . . .	67
5.4	Confronto tra i modelli implementati . . . . .	70
<b>6</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>75</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>77</b>

# Elenco delle tabelle

2.1	Proprietà di alcuni materiali anodici utilizzabili in batterie a Litio-ione.	14
2.2	Proprietà conferite da Nichel, Manganese e Cobalto agli NMC [22].	15
2.3	Proprietà di alcune classi di NMC [22]. . . . .	16
4.1	Distribuzioni granulometriche di tipo gaussiano selezionate per la replica digitale dei catodi. . . . .	33
4.2	Risultati dell'analisi del REV: parametro elettrochimico. . . . .	36
4.3	Risultati dell'analisi del REV: parametro elettrochimico. . . . .	37
4.4	Distribuzioni risultati dalla selezione del REV. . . . .	39
4.5	Verifica riproducibilità. . . . .	39
4.6	Analisi dispersione dei dati. . . . .	40
4.7	Proprietà fisico-chimiche del Materiale attivo. . . . .	40
4.8	Dati del coefficiente di diffusione del $LiPF_6$ 1 : 1 $EC$ : $DEC$ . . . .	41
4.9	Conduttività elettrica del $LiPF_6$ 1 : 1 $EC$ : $DEC$ . . . . .	41
4.10	Dati del coefficiente di diffusione del $LiPF_6$ 3 : 7 $EC$ : $EMC$ . . . .	41
4.11	Conduttività elettrica del $LiPF_6$ 3 : 7 $EC$ : $EMC$ . . . . .	41
4.12	Intervalli di SoC disponibili per ogni chimica. . . . .	42
5.1	Performance dei modelli di machine learning implementati. . . . .	73

# Elenco delle figure

1.1	Diagramma di Ragone: confronto tra i diversi sistemi di accumulo [5].	2
2.1	Rappresentazione schematica di una cella Litio ione [8].	5
2.2	Esempi di curve di scarica [9].	7
2.3	Contrapposizione schematica del processo di formazione dei SEI e dell'intercalazione del Litio [11].	8
2.4	Illustrazione dei livelli di potenziale responsabili per la stabilità dell'elettrolita [12].	9
2.5	Strutture dei principali materiali anodici [19].	13
2.6	Struttura dei principali materiali catodici [19].	14
2.7	Grafico Radar delle proprietà conferite ai composti ternari da Nichel, Manganese e Cobalto [23].	16
2.8	Struttura molecolare dei carbonati ciclici e lineari comunemente impiegati come solventi negli elettroliti.	18
3.1	Approcci modellistici suddivisi in base alla scala spaziale e temporale a cui si riferiscono [27].	19
3.2	Classificazione delle principali tipologie di modelli continui [27].	21
3.3	Equazioni del Modello.	25
3.4	Esempi di elementi.	27
4.1	Rappresentazione geometrica della semi-cella.	32
4.2	Micrografia elettronica a scansione di a) una singola particella di NMC111 e b) un elettrodo poroso di NMC111 [46].	32
4.3	Selezione volume per analisi del REV [43].	34
4.4	Analisi del REV: curve di scarica.	35
4.5	Risultati dell'analisi del REV: parametro elettrochimico.	36
4.6	Risultati dell'analisi del REV: parametro geometrico.	37
4.7	Tempo computazionale in funzione della lunghezza del lato di base dell'elettrodo.	38
4.8	Confronto curve di scarica per chimiche diverse.	43

4.9	Confronto curve di scarica dell'NMC811 ottenute per i nove impaccamenti con elettrolita $LiPF_6$ 1:1 EC:DEC. . . . .	44
4.10	Andamenti degli integrali delle curve di scarica ottenuti per i diversi impaccamenti di NMC811. . . . .	44
4.11	Andamenti della concentrazione media di litio intercalato all'interno dell'NMC811 a metà del processo e al termine della scarica in funzione del diametro medio. . . . .	45
4.12	Andamenti della concentrazione media di litio intercalato all'interno dell'NMC811 a metà del processo e al termine della scarica in funzione della superficie specifica. . . . .	45
4.13	Confronto curve di scarica dell'NMC622 ottenute per i nove impaccamenti con elettrolita $LiPF_6$ 1:1 EC:DEC. . . . .	46
4.14	Andamenti degli integrali delle curve di scarica ottenuti per i diversi impaccamenti di NMC622. . . . .	46
4.15	Andamenti della concentrazione media di litio intercalato all'interno dell'NMC622 a metà del processo e al termine della scarica in funzione del diametro medio. . . . .	47
4.16	Andamenti della concentrazione media all'interno dell'NMC622 a metà del processo e al termine della scarica in funzione della superficie specifica. . . . .	47
4.17	Confronto curve di scarica dell'NMC111 ottenute per i nove impaccamenti con elettrolita $LiPF_6$ 1:1 EC:DEC. . . . .	48
4.18	Ingradimento delle curve di scarica dell'NMC111 ottenute per i nove impaccamenti con elettrolita $LiPF_6$ 1:1 EC:DEC in Figura 4.17. . .	48
4.19	Andamenti degli integrali delle curve di scarica ottenuti per i diversi impaccamenti di NMC111. . . . .	49
4.20	Andamenti della concentrazione media di litio intercalato all'interno dell'NMC111 a metà del processo e al termine della scarica in funzione del diametro medio. . . . .	50
4.21	Andamenti della concentrazione media di litio intercalato all'interno dell'NMC111 a metà del processo e al termine della scarica in funzione della superficie specifica. . . . .	50
4.22	Distribuzione della concentrazione di litio intercalato al termine del processo di scarica normalizzata rispetto al valore massimo di concentrazione per i tre impaccamenti con diametro medio pari a 10 $\mu m$ . . . . .	51
4.23	Distribuzione della concentrazione di litio intercalato al termine del processo di scarica normalizzata rispetto al valore massimo di concentrazione per i tre impaccamenti con diametro medio pari a 20 $\mu m$ . . . . .	52



4.24	Distribuzione della concentrazione di litio intercalato al termine del processo di scarica normalizzata rispetto al valore massimo di concentrazione per i tre impaccamenti con diametro medio pari a 30 $\mu m$ . . . . .	53
4.25	Curve di scarica dell'NMC111 ottenute ad 1C per i nove impaccamenti con elettrolita $LiPF_6$ 1:1 EC:DEC. . . . .	54
4.26	Andamenti degli integrali delle curve di scarica ottenuti per i diversi impaccamenti di NMC811. . . . .	55
5.1	Andamento degli integrali della curva di scarica. . . . .	59
5.2	Matrice degli indici di correlazione di Pearson. . . . .	60
5.3	Matrice degli indici di correlazione di Pearson: integrale normalizzato. . . . .	61
5.4	Schema di funzionamento di un neurone [52]. . . . .	67
5.5	Semplice rete MLP caratterizzata da due hidden layer oltre ai livelli di input ed output [52]. . . . .	68
5.6	Regressione Lineare: confronto tra predizioni e valori reali. . . . .	70
5.7	Decision Tree: confronto tra predizioni e valori reali. . . . .	71
5.8	Multi Layer Perceptron (5): confronto tra predizioni e valori reali. . . . .	71
5.9	Multi Layer Perceptron (100,100): confronto tra predizioni e valori reali. . . . .	72

# Acronimi

**CEI**

Cathode Electrolyte Interphase

**DEC**

Dietilcarbonato

**DFT**

Density Functional Theory

**MD**

Molecular Dynamics

**DMC**

Dimetilcarbonato

**DNN**

Deep Neural Network

**EC**

Carbonato di etilene

**EMC**

Etil metil carbonato

**FEM**

Finite Element Method

**HOMO**

Highest Occupied Molecular Orbital

**IEA**

International Energy Agency

**KNN**

K-Nearest Neighbors

**LTO**

Ossidi di Litio e Titanio

**LASSO**

Least Absolute Shrinkage and Selection Operator

**LUMO**

Lowest Unoccupied Molecular Orbital

**MAE**

Mean Absolute Error

**ML**

Machine Learning

**MLP**

Multi-Layers Perceptron

**MSE**

Mean Squared Error

**NMC**

Ossidi di Litio Nichel Manganese Cobalto

**OCP**

Open Circuit Voltage

**P2D**

Pseudo 2D

**P3D**

Pseudo 3D

**PC**

Carbonato di propilene

**PDE**

Partial Differential Equation

**REV**

Representative Elementary Volume

**SP**

Single Particle

**STD**

Deviazione Standard

**SEI**

Solid Electrolyte Interphase

**SoC**

State of Charge

**SVM**

Support Vector Machines

**SVR**

Support Vector Regressor

# Lista dei Simboli

$\alpha$	Parametro di regolarizzazione LASSO, Ridge, Elastic Net	[–]
$\alpha_a$	Coefficiente di trasferimento anodico	[–]
$\alpha_c$	Coefficiente di trasferimento catodico	[–]
$\beta_i$	Coefficienti della regressione	[–]
$\epsilon$	valore di soglia del SVR	[–]
$\gamma_{ox}$	Coefficiente di attività della specie ossidata	[–]
$\gamma_{red}$	Coefficiente di attività della specie ridotta	[–]
$\Delta G$	Variazione di energia libera di Gibbs	[J]
$\eta$	Sovratensione	[V]
$\mu$	Potenziale chimico	[V]
$\phi_l$	Potenziale elettrico nell'elettrolita	[V]
$\phi_s$	Potenziale elettrico all'interno del catodo	[V]
$\rho$	Peso della funzione di Costo della regressione lineare Elastic Net	[–]
$\sigma_l$	Conduttività elettrica dell'elettrolita	[Sm <sup>-1</sup> ]
$\sigma_s$	Conduttività elettrica dell'elettrodo	[Sm <sup>-1</sup> ]
$\Omega$	Volume dell'elettrodo	[m <sup>3</sup> ]
<b>A</b>	Matrice di rigidità	[–]
$a_s$	Superficie specifica	[m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup> ]
<b>b</b>	Vettore dei termini noti, nella trattazione FEM	[–]
<b>b</b>	Vettore dei bias, nel modello MLP	[–]
<b>C</b>	Parametro di regolarizzazione SVR	[–]
$C_{Li}$	Concentrazione di Litio intercalato	[molm <sup>-3</sup> ]
$C_{Li}^{max}$	Massima concentrazione di Litio intercalante	[molm <sup>-3</sup> ]
$C_{Li^+}$	Concentrazione di ioni Litio nell'elettrolita	[molm <sup>-3</sup> ]
<b>CV</b>	Coefficiente di variazione della distribuzione granulometrica	[–]
<b>cv</b>	Coefficiente di variazione effettivo	[–]
$D_s$	Coefficiente di Diffusione nel materiale attivo	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]

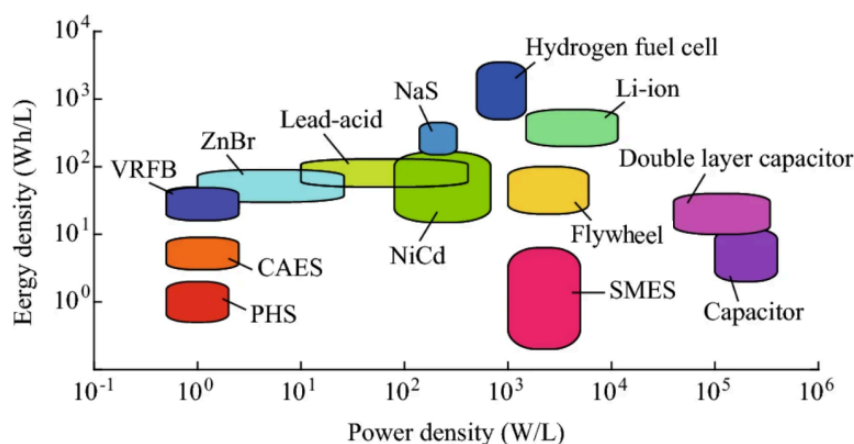
$D_l$	Coefficiente di Diffusione nell'elettrolita	$[m^2s^{-1}]$
$D_m$	Diametro medio della distribuzione granulometrica	$[m]$
$d_m$	Diametro medio effettivo	$[m]$
$E$	Potenziale dell'elettrodo	$[V]$
$E^0$	Potenziale standard di riduzione	$[V]$
$E_{eq}$	Potenziale di equilibrio	$[V]$
$F$	Costante di Faraday	$[molm^{-3}]$
$f_{\pm}$	Coefficiente di attività molare medio dell'elettrolita	$[-]$
$I$	Corrente elettrica	$[A]$
$i_0$	Densità di corrente di scambio	$[Am^{-2}]$
$i_{BV}$	Densità di corrente di scambio all'interfaccia	$[Am^{-2}]$
$i_c$	Densità di corrente al collettore	$[Am^{-2}]$
$i_l$	Densità di corrente ionica	$[Am^{-2}]$
$k_r$	Costante di velocità di reazione	$[ms^{-1}]$
$L$	Lunghezza del lato dell'elettrodo	$[m]$
$N$	Funzione di forma	$[-]$
$n$	Numero di moli	$[mol]$
$Q$	Capacità	$[Ah]$
$Q_t$	Capacità teorica	$[Ah]$
$R$	Costante dei Gas Perfetti	$[Jmol^{-1}K^{-1}]$
$T$	Temperatura	$[K]$
$t$	tempo	$[s]$
$t_+$	Transference number degli ioni Litio	$[-]$
$V$	Volume dell'elemento finito	$[m^3]$
$v$	funzione test	$[-]$
$\mathbf{w}$	Vettore dei pesi	$[-]$
$\mathbf{x}$	Vettore delle incognite, nella trattazione FEM	$[-]$
$\mathbf{x}$	Vettore dei predittori, nella trattazione ML	$[-]$
$\mathbf{x}'$	Generico predittore scalato	$[-]$
$x_i$	Generico predittore	$[-]$
$\bar{x}_i$	Valore medio del generico predittore	$[-]$
$y$	Valore reale della variabile target	$[-]$
$\hat{y}$	Valore predetto della variabile target	$[-]$
$y'$	Variabile target normalizzata	$[-]$
$z$	Numero di equivalenti	$[-]$
$\mathbf{z}$	Vettore degli output di un layer di una rete MLP	$[-]$

# Capitolo 1

## Introduzione

L'obiettivo dell'Unione Europea di raggiungere la neutralità climatica entro il 2050, delineato nel Green Deal [1] e ribadito nel pacchetto di riforme "Fit for 55" [2], richiede un cambiamento radicale nella produzione di energia. Secondo lo scenario Net Zero Emission proposto dall'International Energy Agency (IEA), nel 2050 le energie rinnovabili forniranno due terzi del fabbisogno energetico [3]. Di conseguenza, per far fronte alla natura intermittente delle fonti rinnovabili e garantire una rete elettrica stabile e flessibile, sarà fondamentale fare affidamento sui sistemi di accumulo di energia. Attualmente, la forma di stoccaggio di energia più diffusa è il pompaggio idroelettrico ad accumulo (PHS), il cui ulteriore sviluppo è limitato in specifiche aree geografiche dalla disponibilità di spazio e da requisiti ambientali necessari alla loro costruzione. Le possibili alternative includono lo stoccaggio di energia ad aria compressa (CAES), il volano (flywheel), i condensatori (capacitor), i supercondensatori (supercapacitor), i magneti superconduttivi (SMES) e vari tipi di batterie [4].

Nel diagramma di Ragone, illustrato in Figura 1.1, è possibile confrontare le prestazioni dei diversi sistemi di accumulo. La densità di energia, riportata sull'asse delle ordinate, indica la quantità di energia immagazzinata per unità di volume ed è un parametro fondamentale per determinare l'autonomia e la compattezza dei sistemi di accumulo. Sull'asse delle ascisse è invece rappresentata la densità di potenza, che misura la capacità di erogare energia rapidamente ed è pertanto essenziale in applicazioni che richiedono un rilascio immediato di potenza, come nella stabilizzazione della rete o durante i picchi di domanda energetica.



**Figura 1.1:** Diagramma di Ragone: confronto tra i diversi sistemi di accumulo [5].

Il grafico 1.1 mette in luce la competitività delle batterie agli ioni litio (Li-ion), la cui collocazione nella parte superiore destra del diagramma rivela un buon equilibrio tra l’alta densità di energia e l’elevata densità di potenza. Tali proprietà permettono l’applicazione delle batterie agli ioni di litio in molteplici ambiti, quali i sistemi di accumulo su varie scale, in dispositivi elettrici ed elettronici o nell’industria automobilistica dove il passaggio ai veicoli elettrici può contribuire a ridurre l’inquinamento atmosferico e le emissioni di gas serra [6].

La maturità e la versatilità rendono questi sistemi elettrochimici uno degli elementi chiave per affrontare la transizione energetica. Pertanto, si stanno compiendo numerosi sforzi per migliorarne le prestazioni e la sicurezza attraverso materiali, design e metodi di produzione avanzati [7].

In tale contesto, la modellazione computazionale delle batterie si è affermata come uno strumento estremamente utile ai fini di esplorare nuove configurazioni e chimiche, facilitandone l’innovazione e riducendo i costi associati alle campagne sperimentali. Infatti, i diversi approcci modellistici, illustrati nel *Capitolo 3*, consentono di studiare i sistemi elettrochimici a scale differenti ed in molteplici condizioni operative, aiutando ad ottimizzare le prestazioni ed identificare i fattori che ne causano il degrado, migliorandone così l’affidabilità e la sicurezza.

Nonostante i modelli restituiscano dei risultati accurati, il loro utilizzo è in parte limitato dal significativo impegno computazionale richiesto. Si sta quindi delineando un’alternativa promettente basata sull’implementazione di modelli surrogati sviluppati con tecniche di Machine Learning (ML), capaci di replicare con precisione i risultati prodotti dai modelli tradizionali, riducendo però significativamente i tempi di calcolo. Il loro principale vantaggio risiede nella capacità di apprendere da dati sperimentali o derivanti da simulazioni, evitando la risoluzione esplicita delle leggi fisiche. Ciò li rende particolarmente indicati in applicazioni dove la rapidità di



risposta è cruciale, come nel controllo in tempo reale dei sistemi elettrochimici o nell'ottimizzazione rapida delle condizioni operative di una batteria.

Nel presente lavoro di tesi è stato utilizzato il software COMSOL Multiphysics per simulare nello spazio e nel tempo delle semi-celle agli ioni di litio, al fine di valutare l'influenza dell'elettrolita, della distribuzione granulometrica e della chimica di catodi a base di ossidi di Litio, Nichel, Manganese e Cobalto (NMC) sulle performance del sistema. Successivamente, i risultati raccolti dalle simulazioni sono stati elaborati per sviluppare dei modelli di ML.

In seguito a questa introduzione, nel *Capitolo 2* verranno illustrati il funzionamento delle batterie Litio ione ed i materiali che le compongono, soffermando l'attenzione sui catodi NMC.

Il *Capitolo 3* presenterà brevemente i principali modelli computazionali esistenti, per poi descrivere in dettaglio il modello utilizzato.

Successivamente, nel *Capitolo 4*, verranno presentate le simulazioni in termini di geometria del sistema e del setup. All'interno dello stesso, verranno poi illustrati i risultati delle simulazioni, impiegati nell'implementazione dei diversi modelli di ML che saranno descritti e confrontati nel *Capitolo 5*.

In conclusione, il *Capitolo 6* illustrerà le considerazioni finali sul lavoro svolto.

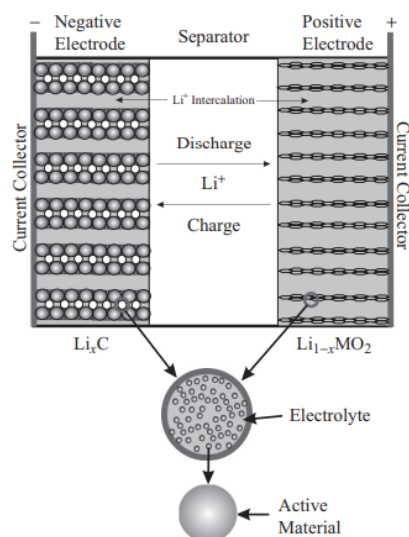


## Capitolo 2

# Batterie Litio-ione

### 2.1 Principi di funzionamento

Le batterie sono costituite da una o più celle elettrochimiche, all'interno delle quali avvengono delle reazioni di ossidoriduzione che permettono la conversione di energia chimica in energia elettrica e viceversa, rispettivamente durante la fase di scarica e di carica. Ogni cella è composta da due elettrodi porosi, un catodo ed un anodo, immersi in un elettrolita che consente il trasferimento di ioni, mentre gli elettroni fluiscono in un apposito circuito esterno. Per evitare cortocircuito, tra i due elettrodi è generalmente presente un separatore polimerico.



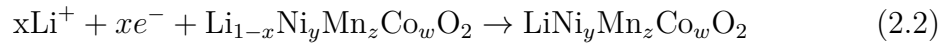
**Figura 2.1:** Rappresentazione schematica di una cella Litio ione [8].

Il processo di scarica ha inizio con la chiusura del circuito elettrico, attraverso il collegamento di anodo e catodo ad un utilizzatore. La formazione di un percorso continuo per il flusso di elettroni provoca un discostamento dalle condizioni di equilibrio ed innesca le reazioni elettrochimiche, le quali sfruttano la differenza di potenziale tra i due elettrodi per generare la corrente necessaria all'alimentazione del carico.

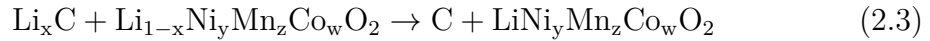
Supponendo un anodo di grafite, gli elettroni sono liberati dalla semi-reazione di ossidazione del litio, descritta di seguito:



Gli elettroni così rilasciati vengono raccolti dal collettore di corrente che permette loro di fluire mediante il circuito esterno verso il catodo. All'elettrodo negativo si genera quindi un accumulo di carica positiva, il cui bilanciamento porta al passaggio in soluzione degli ioni Litio ed al loro trasferimento verso il catodo. Una volta giunti all'elettrodo positivo, gli ioni  $Li^+$  intercalano il materiale attivo, ad esempio gli ossidi di Litio Nichel Manganese Cobalto (NMC), attraverso la semi-reazione di riduzione:



Complessivamente, il processo di scarica può essere rappresentato dalla seguente reazione completa:



Le reazioni descritte sono associate a delle variazioni di energia libera di Gibbs ( $\Delta G$ ), valutabili come differenza tra l'energia dei prodotti e quella dei reagenti. L'energia libera di Gibbs indica la quantità di lavoro che il sistema chimico può fornire a temperatura e pressione costanti. Nel caso di una cella elettrochimica, si tratta di lavoro elettrico e può quindi essere calcolato come il prodotto tra la carica trasferita ed il potenziale elettrico. Pertanto, è possibile esprimere il potenziale elettrico del catodo ( $E_C$ ) o dell'anodo ( $E_A$ ) mediante la seguente relazione:

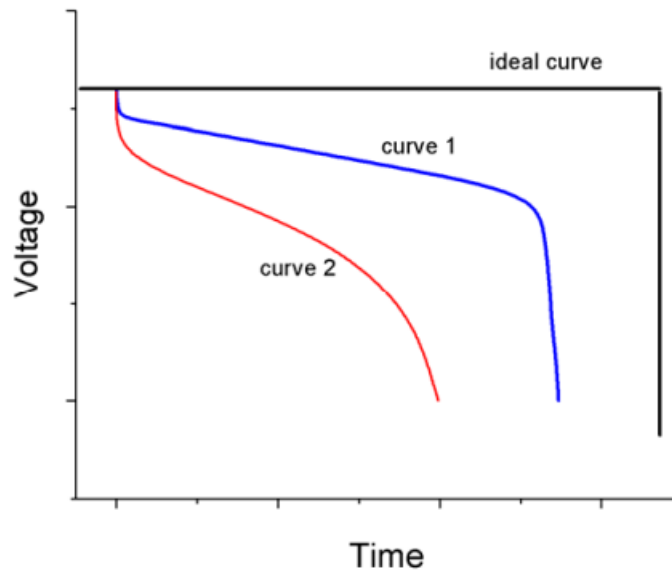
$$E_{A/C} = \frac{\Delta G_{A/C}}{nF} \quad (2.4)$$

Dove:

- $n$  indica il numero di moli di elettroni scambiati;
- $F$  è la costante di Faraday.

La differenza di potenziale tra catodo ed anodo corrisponde alla tensione misurabile ai capi della batteria a circuito aperto (OCV, da Open Circuit Voltage) e rappresenta

la massima forza elettromotrice del sistema. Infatti, durante la scarica si assiste ad una progressiva diminuzione della tensione misurabile ai capi degli elettrodi a causa di fenomeni dissipativi, quali polarizzazione ed aumento della resistenza interna, che consumano parte dell'energia immagazzinata riducendo la quantità di energia elettrica utile. La rappresentazione grafica di questo comportamento è fornita dalla curva di scarica, che illustra come varia la tensione della batteria in funzione della capacità residua o del tempo. Esempi di curve di scarica sono illustrati in Figura 2.2 dove il caso ideale, in cui la tensione rimane costante fino a quando i materiali attivi sono consumati e la capacità è completamente utilizzata, è contrapposto a due casi reali.



**Figura 2.2:** Esempi di curve di scarica [9].

In particolare, il profilo maggiormente inclinato della curva 2 rappresenta una cella con una maggior resistenza interna oppure sottoposta ad un tasso di scarica più elevato rispetto alla cella 1.

Poiché il processo di scarica è guidato dalla reazione 2.3 reversibile, è possibile ascrivere le batterie agli ioni di litio alle cosiddette batterie secondarie, che si differenziano dalle primarie per la capacità di essere caricate e scaricate molteplici volte. La carica della cella può essere effettuata semplicemente applicando una differenza di potenziale che inverta la direzione della corrente e che quindi imponga la reazione di ossidoriduzione inversa non spontanea.

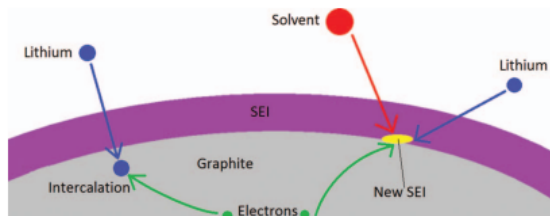
### 2.1.1 Invecchiamento

L'invecchiamento è un processo di degrado che consiste in variazioni irreversibili delle caratteristiche dei componenti della batteria, quali l'elettrolita, catodo e anodo. Tali cambiamenti si verificano sia durante il funzionamento, sia durante lo stoccaggio ed incidono sulla vita della batteria, riducendo il numero e la durata dei cicli.

Si ritiene che il degrado dell'anodo sia legato prevalentemente a dei cambiamenti dell'interfaccia elettrodo/elettrolita provocati da reazioni di riduzione collaterali, non ancora totalmente comprese e che coinvolgono il solvente, i sali e gli additivi costituenti l'elettrolita [10]. I prodotti di reazione sono essenzialmente dei sali insolubili e dei polimeri, che formano un film passivante elettricamente isolante e ionicamente conduttivo noto come *Solid Electrolyte Interphase* (SEI).

La fase di formazione di questo strato è limitata ai primi cicli di carica e scarica ed è seguita da una più lunga fase di accrescimento dello spessore che può proseguire fino al termine del ciclo vita della batteria. La distinzione tra le due fasi è legata alla formazione di un primo strato compatto, sul quale successivamente cresce una struttura porosa che blocca alcuni dei pori dell'elettrodo di grafite, rendendo inaccessibili alcune parti del materiale attivo dell'anodo.

Il SEI ha quindi un effetto bivalente: difatti, sebbene risulti impermeabile all'elettrolita e di conseguenza protegga l'anodo dall'ulteriore degrado, la sua crescita comporta il consumo di Litio e di elettrolita, causando una perdita di capacità ed un aumento della resistenza della batteria. In Figura 2.3 viene illustrata la formazione del SEI in contrapposizione al processo di intercalazione del Litio desiderato.



**Figura 2.3:** Contrapposizione schematica del processo di formazione dei SEI e dell'intercalazione del Litio [11].

La formazione del SEI si verifica quando il potenziale degli elettrodi è al di fuori del range di stabilità dell'elettrolita. Affinché l'elettrolita sia stabile, devono essere soddisfatte le seguenti condizioni [12]:

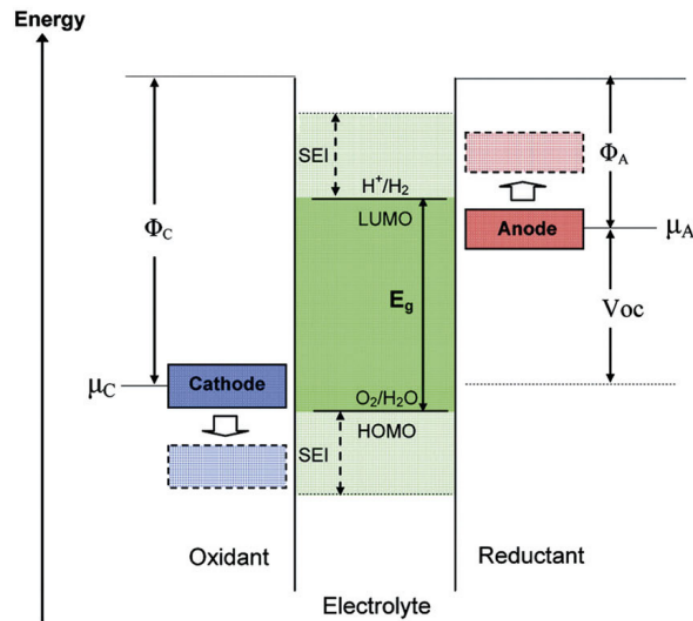
$$LUMO > \mu_a \quad (2.5)$$

$$HOMO < \mu_c \quad (2.6)$$

Dove:

- $\mu_a$  indica il potenziale chimico dell'anodo;
- *LUMO* corrisponde a *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, ovvero il più basso livello energetico dell'orbitale molecolare non occupato dell'elettrolita;
- $\mu_c$  rappresenta il potenziale chimico del catodo;
- *HOMO* corrisponde a *Highest Occupied Molecular Orbital*, ovvero il più alto livello energetico dell'orbitale molecolare occupato dell'elettrolita.

Qualora la prima condizione 2.5 non fosse rispettata, avrebbe luogo la riduzione dell'elettrolita con la formazione del SEI. In modo complementare, se la seconda disequazione 2.6 non fosse valida, l'elettrolita reagirebbe con il catodo ossidandosi e formando uno strato solido che prende il nome di *Cathode Electrolyte Interphase* (CEI), il cui effetto è analogo a quello del SEI.



**Figura 2.4:** Illustrazione dei livelli di potenziale responsabili per la stabilità dell'elettrolita [12].

## 2.2 Proprietà e parametri di cella

Nei seguenti paragrafi sono presentate le grandezze elettrochimiche e fisiche necessarie alla caratterizzazione di una batteria.

### 2.2.1 Capacità

La capacità di una batteria ( $Q$ ) indica la quantità di carica elettrica che può essere immagazzinata durante la carica o rilasciata durante la scarica. La capacità è tipicamente espressa in  $C$  o  $Ah$  e può essere determinata integrando nel tempo la corrente  $I$ :

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t') dt' \quad (2.7)$$

La quantità massima di carica elettrica che può essere immagazzinata ed erogata da una batteria prende il nome di capacità teorica. Noti il numero di elettroni equivalenti ( $z$ ) ed il numero di moli di materiale attivo ( $n$ ), la capacità teorica può essere così determinata:

$$Q_t = znF \quad (2.8)$$

Dove  $F$  è la costante di Faraday.

Spesso, per confrontare diversi materiali attivi, si fa riferimento alla capacità specifica, ovvero alla capacità per unità di massa di materiale attivo.

### 2.2.2 C-rate

Il C-rate o tasso di carica/scarica indica la velocità alla quale una batteria è caricata o scaricata, espressa come un multiplo della sua capacità nominale ( $C_{nominale}$ ). Considerando una corrente  $I$ , il C-rate può essere valutato come:

$$C_{rate} = \frac{I}{C_{nominale}} \quad (2.9)$$

È possibile determinare il tempo necessario per completare la carica o la scarica di una batteria ad un dato C-rate attraverso la seguente relazione:

$$t = \frac{1}{C_{rate}} \quad (2.10)$$

Pertanto, un C-rate pari ad 1C indica un tasso di carica o scarica che impiega un'ora per completare il processo di carica o scarica, analogamente un C-rate pari a C/10 impiega 10 ore.

Generalmente ogni batteria ha un C-rate raccomandato e specificato dal produttore, che deve essere rispettato per garantire prestazioni ottimali e un funzionamento in sicurezza. Infatti, un C-rate molto alto può portare al surriscaldamento e alla riduzione della vita utile della batteria.



### 2.2.3 State of Charge (SoC)

Lo State of Charge (SoC) è definito come il rapporto tra la capacità residua di una batteria e la sua capacità totale, tipicamente è espresso in percentuale e può essere valutato come segue:

$$SoC = \frac{Q_{residua}}{Q_{nominale}} \cdot 100 \quad (2.11)$$

La capacità residua rappresenta la quantità di carica ancora presente nella batteria e può essere calcolata integrando la corrente di carica o scarica nel tempo, utilizzando la seguente formula:

$$Q_{res} = Q_{in} - \int_{t_1}^{t_2} I(t') dt' \quad (2.12)$$

Dove  $Q_{in}$  è la capacità residua iniziale al tempo  $t_1$ .

Il SoC è un parametro essenziale per l'ottimizzazione delle batterie, in quanto rappresenta una buona metrica nella valutazione di una gestione efficiente dell'energia e di problemi come la scarica eccessiva ed il sovraccarico.

### 2.2.4 Potenziale di equilibrio

Il potenziale di equilibrio ( $E_{eq}$ ) in una cella elettrochimica è il potenziale al quale non c'è flusso netto di carica elettrica attraverso la cella, poiché ad ogni elettrodo la velocità della reazione diretta è uguale alla velocità della reazione inversa. Si instaura quindi un equilibrio dinamico, in cui le reazioni di ossidazione e riduzione continuano a verificarsi simultaneamente alla stessa intensità e, di conseguenza, la quantità di elettroni trasferiti in una direzione è esattamente bilanciata dalla quantità trasferita nell'altra.

Analiticamente può essere approssimato con l'equazione di Nernst:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}} \quad (2.13)$$

Dove:

- $E^0$  indica il potenziale standard di riduzione;
- $R$  è la costante dei gas perfetti;
- $T$  è la temperatura in Kelvin;
- $F$  è la costante di Faraday;
- $\gamma_{ox}$  e  $\gamma_{red}$  sono i coefficienti di attività rispettivamente della specie ossidata e della specie ridotta.

Tuttavia, le semplificazioni adottate nell'equazione di Nernst non la rendono idonea a descrivere i fenomeni reali. Pertanto, questo parametro è generalmente determinato con delle più complesse rielaborazioni dell'equazione di Nernst, oppure sperimentalmente estrapolando il potenziale di equilibrio da curve di scarica ottenute a C-rate molto bassi (i.e. C/20).

### 2.2.5 Densità di corrente di scambio

La corrente di scambio ( $i_0$ ) è una misura della velocità alla quale le reazioni di ossidazione e riduzione avvengono in equilibrio dinamico su ciascun elettrodo. Infatti, sebbene non ci sia flusso netto di corrente nel circuito esterno quando la cella è in equilibrio, sulla superficie di ogni elettrodo esiste un continuo e uguale trasferimento di elettroni in entrambe le direzioni.

E' un parametro che fornisce indicazioni sulla reattività dell'elettrodo: una corrente di scambio elevata indica che le reazioni elettrochimiche sono molto rapide, suggerendo un elettrodo altamente attivo; al contrario, una corrente di scambio bassa implica che le reazioni sono lente, indicando una superficie dell'elettrodo meno reattiva o condizioni meno favorevoli per le reazioni.

## 2.3 Struttura e materiali degli elettrodi

Lo scheletro dell'elettrodo è costituito da un collettore di corrente, ovvero una lastra metallica che permette la conduzione degli elettroni senza partecipare attivamente alle reazioni elettrochimiche. La selezione del metallo è effettuata in base alla conducibilità elettrica, al costo e alla stabilità chimica nelle condizioni operative. Tipicamente tali considerazioni fanno ricadere la scelta sul rame per l'anodo e sull'alluminio per il catodo [13].

Le reazioni di cella 2.1 e 2.2 coinvolgono il materiale attivo, che si presenta in forma di polvere e la sua adesione al collettore è ottenuta mediante un *binder* o legante. I leganti comunemente utilizzati sono dei polimeri dielettrici, come il polivinilidene-fluoruro, che forniscono coesione meccanica ma non sono conduttivi. Pertanto, per facilitare il trasporto degli elettroni attraverso gli elettrodi, è necessario aggiungere degli additivi conduttivi come il carbon black o altri materiali a base di carbonio chiamanti *carbon binder* [14]. Oltre a migliorare la conducibilità, il carbon binder agisce sulla stabilità degli elettrodi minimizzando i danni strutturali dovuti alle variazioni volumetriche associate ai cicli di carica e scarica.

### 2.3.1 Materiali attivi anodici

Le prime batterie agli ioni di litio impiegavano anodi in metallo di litio o in lega di litio, i quali presentano un'alta capacità specifica ( $3.86Ahg^{-1}$ ) e un basso potenziale

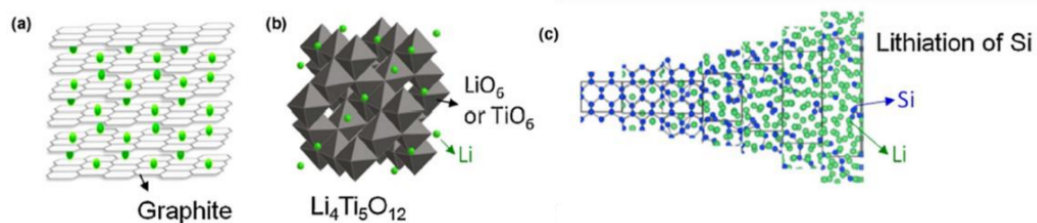
(-3.04V rispetto all'elettrodo standard di idrogeno).

Tuttavia, il loro utilizzo comporta significative problematiche legate alla perdita di capacità, alla breve durata del ciclo e alla formazione di dendriti ovvero depositi non uniformi di Litio metallico sull'elettrodo. I dendriti, originati all'anodo, crescono attraversando il separatore e potenzialmente possono raggiungere il catodo causando cortocircuiti e, in alcuni casi, incendi [15].

Pertanto, al fine di migliorare sia la durata del ciclo, sia la sicurezza complessiva delle batterie, è stato fondamentale sostituire gli anodi in Litio metallico con composti alternativi di intercalazione del Litio.

Attualmente, il materiale attivo anodico più comunemente impiegato è la grafite grazie ad un'ottima conducibilità elettrica, a dei potenziali simili a quelli del Litio metallico, ad una buona resistenza alla ciclazione ed a dei costi ridotti [16]. Ciononostante, vista la ridotta capacità teorica ( $370 \text{ mAhg}^{-1}$ ), la ricerca si è indirizzata verso altri materiali, tra i quali:

- Ossidi di Litio e Titanio (LTO): l'interesse nei confronti del LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) deriva dalla maggiore stabilità termica e dal maggior numero di cicli vita, sebbene presenti alcune criticità legate alla bassa capacità teorica, al più alto potenziale di equilibrio e alla moderata conducibilità elettrica e diffusività degli ioni litio [17];
- Silicio: gli anodi in silicio sono estremamente promettenti grazie all'elevata capacità specifica teorica ( $4200 \text{ mAhg}^{-1}$ ), che risulta essere di un ordine di grandezza superiore rispetto agli anodi in grafite. Tuttavia, il loro utilizzo è limitato dalle significative variazioni di volume che si verificano durante i processi di litiazione e delitiazione e che causano una rapida degradazione dell'elettrodo [18];



**Figura 2.5:** Strutture dei principali materiali anodici [19].

Le principali proprietà descritti dai materiali attivi anodici sono riassunte in Tabella 2.1.

Materiale	Capacità teorica [ $mAhg^{-1}$ ]	Potenziale vs Li [V]	Variazione di volume %
Litio	3860	0	100
Grafite	370	0,05	12
LTO	175	1,6	1
Si	4200	0,4	320

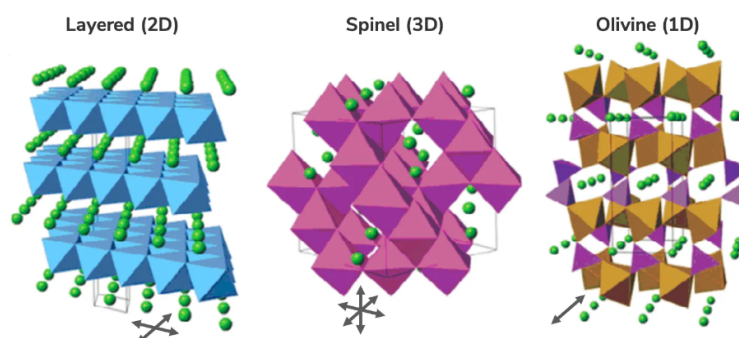
**Tabella 2.1:** Proprietà di alcuni materiali anodici utilizzabili in batterie a Litio-ione.

### 2.3.2 Materiali attivi catodici

Per migliorare la densità energetica di una batteria è possibile intervenire aumentando la capacità specifica, ad esempio usando anodi in silicio, oppure aumentando il potenziale di cella.

Mentre per l'anodo è preferibile avere un potenziale standard il più basso possibile, per il catodo si cercano materiali ad alto potenziale [20].

I catodi più diffusi presentano le seguenti strutture cristalline:



**Figura 2.6:** Struttura dei principali materiali catodici [19].

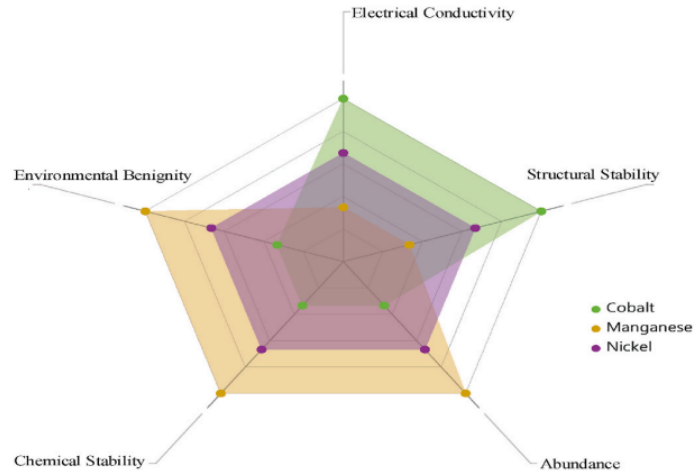
- *Polyanion compounds*: il catodo più rilevante di questa categoria è il  $LiFePO_4$  grazie alla sua sicurezza, abbondanza e basso costo. Presenta una struttura ortorombica, con canali unidimensionali in cui gli ioni  $Li^+$  diffondono, garantendo una buona stabilità durante i cicli di carica e scarica. Tuttavia,  $LiFePO_4$  soffre di bassa conducibilità elettrica e ionica. Sebbene sia possibile migliorare queste proprietà riducendo delle dimensioni delle particelle, adottando dei rivestimenti conduttivi o tramite il doping con elementi metallici, la sua applicazione è comunque limitata dalla bassa densità energetica. Altri materiali, come  $LiNiPO_4$ ,  $LiCoPO_4$  e  $LiMnPO_4$  offrono potenziali di lavoro più elevati, ma sono caratterizzati da una conducibilità elettrica inferiore rispetto a  $LiFePO_4$  [19].

- *Spinel Structure*: l'ossido più utilizzato appartenente a questa classe di catodi è  $LiMn_2O_4$ , noto per il suo basso costo, alta conducibilità e natura ecocompatibile del Manganese. Tuttavia, presenta basse capacità e densità energetica e tende a degradarsi nel tempo, specialmente a temperature elevate. La struttura a *spinello* offre vie di diffusione rapide per gli ioni  $Li^+$ , ma a basse tensioni ( $< 3$  V) può subire transizioni di fase che causano instabilità chimica e dissoluzione del Manganese nell'elettrolita [21].
- *Layered Structure*: gli ossidi stratificati possono essere descritti dalla generica formula  $Li(M)O_2$  dove  $M$  rappresenta uno o più metalli di transizione ( $Ni, Mn, Co$ ). Tali materiali sono caratterizzati da un ordinamento cationico su piani alternati, che crea un piano bidimensionale di litio in grado di facilitare la diffusione degli ioni  $Li^+$  e la conducibilità elettrica. Tra i *layered compounds* spicca la famiglia degli ossidi ternari  $LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$  denominata NMC, la cui miscela di ossidi di Nichel, Manganese e Cobalto permette di combinare i vantaggi e ridurre gli effetti sfavorevoli dei singoli componenti, raggiungendo alte capacità e abbassando i costi. In particolare, il Ni è il principale responsabile dell'elevata capacità, il Co migliora la conduttività mentre il Mn agisce da stabilizzatore strutturale. Le proprietà dei tre elementi sono illustrate in Figura 2.7 e riassunte nelle Tabelle 2.2 e 2.3.

Proprietà	Trend
Stabilità strutturale	Co > Ni > Mn
Stabilità chimica	Mn > Ni > Co
Conduttività	Co > Ni > Mn
Sostenibilità ambientale	Mn > Ni > Co

**Tabella 2.2:** Proprietà conferite da Nichel, Manganese e Cobalto agli NMC [22].

I diversi catodi NMC sono tipicamente classificati in base ai rapporti molari tra i metalli di transizione, ad esempio NMC532 indica  $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ . Attualmente, la chimica più diffusa sul mercato è quella dell'NMC111, sebbene si stia registrando un'incidenza crescente di NMC ad alta capacità e a basso contenuto di Cobalto, come le varietà 622 e 811 [14].



**Figura 2.7:** Grafico Radar delle proprietà conferite ai composti ternari da Nichel, Manganese e Cobalto [23].

Materiale	NMC111	NMC532	NMC622	NMC811
Densità di energia [ $Whkg^{-1}$ ]	150	160	170	190
Coefficiente di diffusione del $Li^+$ a 25 °C [ $cm^2/s$ ]	$10^{-12} - 10^{-11}$	$10^{-11} - 10^{-10}$	$10^{-11} - 10^{-9}$	$10^{-11} - 10^{-9}$
Conduttività elettronica a 25°C [ $S/cm$ ]	$10^{-8}$	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$
Capacità specifica [ $mAhg^{-1}$ ]	-	170/180	180/195	202/-

**Tabella 2.3:** Proprietà di alcune classi di NMC [22].

## 2.4 Elettrolita

L'elettrolita, come accennato precedentemente, è uno dei componenti fondamentali delle celle elettrochimiche poiché permette il trasferimento degli ioni  $Li^+$  da un elettrodo all'altro. Tipicamente gli elettroliti sono costituiti da uno o più sali disciolti in un solvente, a cui eventualmente si aggiungono degli additivi.

In un elettrolita si ricercano prevalentemente le seguenti proprietà [24]:

- elevata conduttività ionica e di conseguenza bassa viscosità;

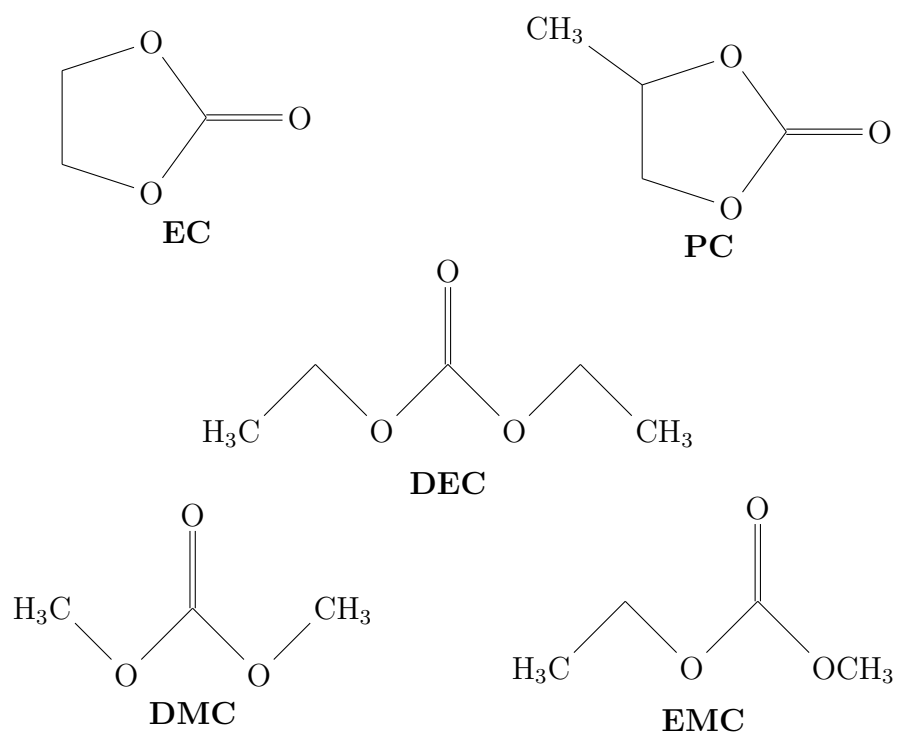
- compatibilità con gli altri materiali presenti all'interno della cella;
- proprietà interfacciali adeguate alla formazione di un SEI stabile, elettronicamente isolante, ma altamente conduttivo per gli ioni su entrambi gli elettrodi;
- bassa volatilità;
- stabilità nell'intervallo di tensioni operative;
- stabilità termica;
- basso costo;
- bassa tossicità e basso impatto ambientale.

La ricerca di tali caratteristiche ha portato allo sviluppo di diversi elettroliti liquidi, polimerici e solidi.

Attualmente, gli elettroliti più diffusi nelle batterie Litio ione sono quelli liquidi, contenenti il sale  $LiPF_6$  disciolto in carbonati organici ciclici o lineari. In particolare, il solvente più largamente impiegato è il carbonato di etilene (EC), che presenta un'alta costante dielettrica, bassa volatilità e buona capacità di formare il SEI su anodi in grafite impedendo così la continua decomposizione dell'elettrolita e proteggendo l'anodo dalla degradazione. Tuttavia, l'EC presenta un'alta viscosità ed un relativamente alto punto di fusione, che ne riducono la conduttività ionica. Un altro carbonato ciclico comunemente utilizzato è il carbonato di propilene (PC), che ha un punto di fusione più basso ma risulta meno compatibile con gli anodi in grafite.

Per quanto concerne i carbonati lineari mostrati in Figura 2.8, come il dimetil carbonato (DMC), il dietil carbonato (DEC) e l'etil metil carbonato (EMC), questi sono caratterizzati da una bassa viscosità e una più elevata conduttività ionica, ma presentano anche una più elevata volatilità, una minore stabilità termica e tendono a formare dei SEI meno stabili.

Poiché nessuna delle due classi di carbonati soddisfa pienamente i requisiti per le batterie agli ioni di Litio, le celle commerciali utilizzano miscele di solventi ciclici e lineari per migliorare la conduttività ionica e la stabilità elettrochimica. La combinazione di più elettroliti sebbene produca degli effetti sinergici positivi, presenta anche delle sfide in termini di sicurezza, a causa della loro infiammabilità e della limitata stabilità termica [25].



**Figura 2.8:** Struttura molecolare dei carbonati ciclici e lineari comunemente impiegati come solventi negli elettroliti.



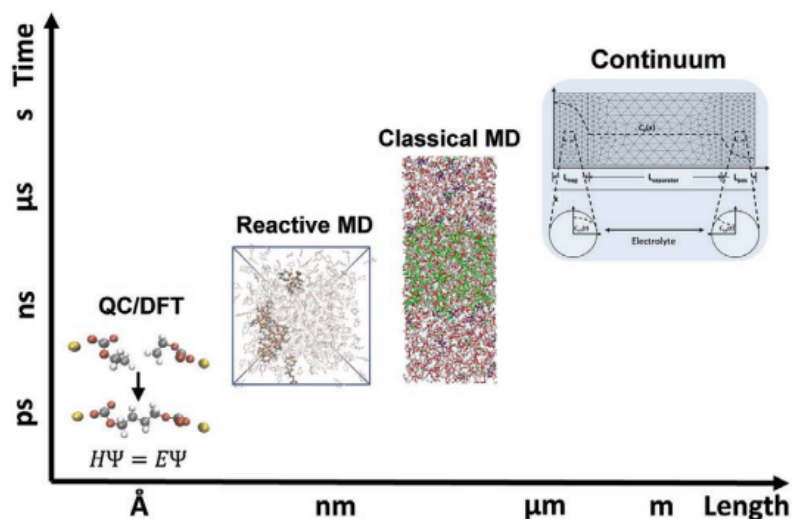
# Capitolo 3

## Teoria ed aspetti numerici

### 3.1 Stato dell'arte

Il funzionamento di una batteria illustrato nel *Capitolo 2* comprende un'interazione complessa di fenomeni fisici e chimici che avvengono su scale temporali e spaziali diverse. Infatti, i processi microscopici legati all'intercalazione del litio e alla formazione del SEI sono strettamente connessi al trasferimento di carica ed influenzano i fenomeni macroscopici di degradazione chimica e meccanica del sistema [26].

Di conseguenza, sono stati sviluppati vari approcci modellistici (Figura 3.1) mirati a comprendere i diversi aspetti del funzionamento delle batterie, a partire dalle interazioni atomiche fino ai comportamenti macroscopici.



**Figura 3.1:** Approcci modellistici suddivisi in base alla scala spaziale e temporale a cui si riferiscono [27].

Le scale più piccole sono descritte dai modelli di chimica quantistica, che si basano sull'equazione di Schrödinger ed utilizzano tecniche come la Teoria del Funzionale della Densità (DFT) per calcolare le strutture elettroniche e le proprietà dei materiali a livello atomico [28]. Applicati ai sistemi Litio-ione, tali modelli sono utili per investigare i meccanismi di reazione, come la formazione del SEI o l'intercalazione del litio negli elettrodi. Tuttavia, sono caratterizzati da un'elevata complessità computazionale che aumenta drasticamente con la dimensione del sistema e pertanto sono limitati a piccole porzioni di esso in intervalli di tempo dell'ordine dei picosecondi.

A scala più ampia, la Dinamica Molecolare (MD) trascura gli effetti quantistici rappresentando particelle classiche descritte dalla legge del moto di Newton. Nella Classical Molecular Dynamics, il movimento delle particelle è determinato da forze derivanti da potenziali energetici empirici descritti da campi di forze [29]. Sebbene questo approccio consenta di ridurre i costi computazionali, non permette la modellazione di reazioni chimiche e del trasferimento di elettroni. Di conseguenza, tale approccio può essere applicato:

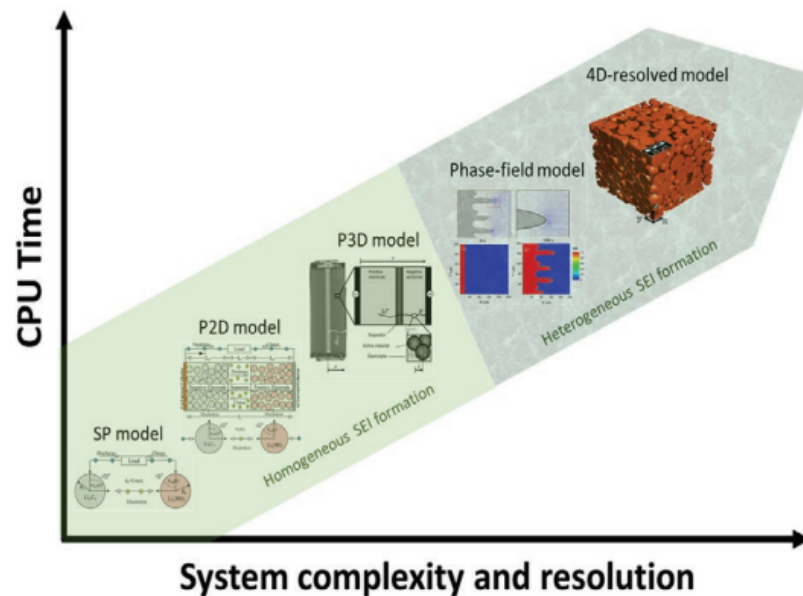
- per analizzare il comportamento dell'elettrolita in prossimità delle interfacce, prima della formazione del SEI;
- per studiare le strutture idealizzate del SEI, dopo la sua formazione;
- per investigare l'interfaccia tra il SEI e l'elettrolita.

In letteratura sono riportati diversi tentativi per introdurre delle reazioni nelle simulazioni di dinamica molecolare sia derivando esplicitamente potenziali che tengano conto della rottura/formazione di legami [30], sia interrompendo regolarmente la simulazione di dinamica molecolare e convertendo i reagenti in prodotti [31]. I principali svantaggi di questi approcci sono legati alla parametrizzazione del campo di forza che diventa estremamente laboriosa per i modelli più complessi e reattivi. Inoltre, la forma funzionale dei campi è predefinita e di conseguenza può risultare inefficace.

Dal punto di vista ingegneristico si ha interesse a modellare le scale degli elettrodi, della cella o del pacco batteria in base alla specifica applicazione. A tal fine si utilizzano i modelli continui in cui i componenti della cella non sono più rappresentati come un insieme di particelle discrete, bensì come mezzi continui [32]. All'interno di questa categoria, è possibile distinguere i modelli empirici da quelli basati sulla fisica. I primi non derivano direttamente da leggi dell'elettrochimica o della fisica dei materiali, ma sono costruiti per adattarsi ai dati sperimentali. Un esempio tipico di modello empirico è quello del circuito equivalente, in cui la batteria è rappresentata come un insieme di elementi circuitali quali resistori, induttori e condensatori in grado di descrivere il comportamento macroscopico del sistema [33].

Il loro principale vantaggio è la semplicità e la rapidità di calcolo, che li rende ideali per applicazioni pratiche come il monitoraggio e il controllo in tempo reale delle batterie (Battery Management Systems). Tuttavia, presentano ovvie limitazioni nel prevedere il comportamento della batteria in condizioni non contemplate dai dati sperimentali utilizzati per costruirli.

I modelli fisici, invece, riproducono i processi chimico-fisici che si verificano alle interfacce e all'interno della struttura porosa risolvendo una serie di equazioni alle derivate parziali (PDE, da Partial Differential Equation). In generale, risultano più accurati rispetto ai modelli empirici e computazionalmente convenienti rispetto ai modelli discreti, sebbene queste proprietà varino significativamente con il tipo di modello continuo adottato, come mostrato in Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Classificazione delle principali tipologie di modelli continui [27].

Il modello continuo più semplice è il Single Particle Model (SP) poiché assume che tutte le particelle all'interno di un elettrodo siano rappresentabili da una singola particella sferica [34]. Tale semplificazione riduce significativamente la complessità del modello a discapito della rappresentazione di alcuni fenomeni locali e della loro variazione spaziale all'interno dell'elettrodo. Pertanto, il SP model è utile per studiare fenomeni che non richiedono una rappresentazione dettagliata della microstruttura dell'elettrodo, ma piuttosto una comprensione generale delle dinamiche elettrochimiche.

Per descrivere più dettagliatamente il comportamento della batteria sulla scala

dell'elettrodo, lo Pseudo 2D model (P2D), noto anche come modello di Doyle-Fuller-Newman (DFN) è ampiamente utilizzato. Questo modello si sviluppa su due dimensioni spaziali: una dimensione macroscopica per il trasporto ionico nell'elettrolita e una dimensione radiale per il trasporto ionico all'interno delle particelle elettrodiche [35]. Il P2D consente di descrivere in maniera più accurata la distribuzione di potenziale, concentrazione di ioni e flussi di corrente, mantenendo comunque una complessità gestibile dal punto di vista computazionale.

Un'evoluzione del P2D è lo Pseudo-3D Model (P3D), che introduce una rappresentazione tridimensionale semplificata delle batterie, migliorando la rappresentazione dei gradienti di concentrazione e potenziale all'interno del sistema elettrochimico. Tale modello assume che le variazioni in una o più dimensioni siano trascurabili o comunque mediate, riducendo così il problema a un insieme di equazioni semplificate, spesso trattate in due dimensioni reali con una terza dimensione "pseudo", ossia approssimata [36]. Sebbene tali modelli siano ampiamente utilizzati per prevedere il comportamento durante i cicli di carica o scarica delle batterie agli ioni di litio, non colgono l'impatto della microstruttura dell'elettrodo poiché questa viene tipicamente semplificata considerando dei parametri medi, quali tortuosità e porosità.

L'effetto dell'eterogeneità dell'elettrodo è studiato attraverso dei modelli tridimensionali, in cui la replica dell'elettrodo è effettuata considerando particelle con forme idealizzate (sferiche, ellissoidi ecc.) oppure ricostruendo immagini di microscopia elettronica a scansione con fascio ionico focalizzato o di tomografia computerizzata a raggi X [37]. Poiché tali modelli generalmente descrivono l'evoluzione nel tempo dei fenomeni fisici e quindi integrano la dimensione temporale alla descrizione tridimensionale, prendono il nome di modelli 4D.

Ad oggi i modelli 4D hanno avuto un notevole impatto sulla comprensione del funzionamento dei sistemi elettrochimici, ad esempio i risultati dello studio di *Wiedemann et Al.* [38] hanno rivelato significative variazioni locali nel potenziale elettrico e nella concentrazione di litio all'interno della microstruttura dell'elettrodo. L'influenza della morfologia delle particelle anodiche in grafite sulla struttura del SEI risultante è stata mostrata da *Chouchane et Al.* [39]. Inoltre, in letteratura sono numerosi gli sforzi che cercano di correlare il comportamento macroscopico descritto dalla curva di scarica a delle caratteristiche dell'elettrodo, quali rugosità [40], porosità [41], chimica con utilizzo di elettrodi misti [42], dimensione delle particelle [43] e conduttività [44].

In questo contesto, il presente lavoro di tesi utilizza un modello 4D per approfondire ulteriormente la correlazione tra il comportamento macroscopico, rappresentato dalla curva di scarica, e le caratteristiche microscopiche dell'elettrodo, concentrandosi in particolare su nove diverse distribuzioni granulometriche del materiale

attivo, sulla chimica di tre varianti NMC e di due elettroliti, per un totale di 54 simulazioni. Altre nove simulazioni sono state effettuate per valutare l'effetto del C-rate sulla curva di scarica.

## 3.2 Modello

Il modello considera il trasporto di carica e massa attraverso l'elettrodo e l'elettrolita, durante la prima fase di scarica. Per limitare i costi computazionali e poiché il presente studio si concentra sulle caratteristiche del catodo, questo è l'unico esplicitamente rappresentato nella sua complessità tridimensionale, mentre l'anodo è assunto essere un sottile foglio di Litio metallico.

### 3.2.1 Equazioni di governo

Considerando la fase solida, la conservazione della carica è espressa mediante la legge di Ohm allo stato stazionario:

$$\nabla \cdot (\sigma_s \nabla \phi_s) = 0 \quad (3.1)$$

Dove:

- $\sigma_s$  rappresenta la conduttività dell'elettrodo;
- $\phi_s$  indica il potenziale elettrico all'interno del catodo.

La diffusione del litio nel materiale attivo è descritto dal seguente bilancio di massa:

$$\frac{\partial C_{Li}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_s \nabla C_{Li}) \quad (3.2)$$

In cui:

- $C_{Li}$  esprime la concentrazione di litio intercalato;
- $D_s$  rappresenta il coefficiente di diffusione nel materiale attivo del catodo.

Affinché la cella risulti neutra, non vi deve essere accumulo di carica nell'elettrolita e di conseguenza il flusso netto di corrente ionica  $i_l$  deve essere nullo:

$$\nabla \cdot i_l = 0 \quad (3.3)$$

Inoltre, poiché la concentrazione degli ioni nell'elettrolita è tale da non poter trascurare le loro interazioni, è necessario applicare la teoria delle soluzioni concentrate [45] e determinare il flusso ionico  $i_l$  attraverso la seguente formula:

$$i_l = -\sigma_l \nabla \phi_l + \frac{2RT\sigma_l}{F}(1 - t_+) \left( 1 + \frac{\partial \ln(f_{\pm})}{\partial \ln(C_{Li+})} \right) \nabla \ln(C_{Li+}) \quad (3.4)$$

Dove:

- il termine  $-\sigma_l \nabla \phi_l$  rappresenta la migrazione degli ioni dovuta al campo elettrico nell'elettrolita. In particolare,  $\sigma_l$  la conduttività elettrica dell'elettrolita mentre  $\phi_l$  è il potenziale elettrico.
- il secondo termine rappresenta la diffusione degli ioni dovuta dal gradiente di concentrazione. In questo caso,  $R$  è la costante dei gas perfetti,  $T$  è la temperatura,  $F$  è la costante di Faraday,  $t_+$  indica la frazione di corrente trasportata dagli ioni di Litio rispetto alla corrente totale di tutte le specie ioniche in una soluzione elettrolitica a composizione costante,  $f_{\pm}$  è il coefficiente di attività medio molare dell'elettrolita ed è assunto essere costante ed indipendente dalla concentrazione  $C_{Li^+}$  degli ioni Litio in soluzione, pertanto la sua derivata è pari a zero.

La concentrazione nel dominio dell'elettrolita è definita nell'equazione seguente:

$$\frac{\partial C_{Li^+}}{\partial t} = \nabla \cdot \left( -D_l \nabla C_{Li^+} + \frac{i_l t_+}{F} \right) \quad (3.5)$$

Dove  $D_l$  è il coefficiente di diffusione dell'elettrolita.

Il trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo-elettrolita è descritto dall'equazione di Butler-Volmer riportata di seguito:

$$\begin{cases} i_{BV} = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \\ i_0 = k_r F C_{Li^+}^{\alpha_a} (C_{Li}^{max} - C_{Li})^{\alpha_a} C_{Li}^{\alpha_c} \end{cases} \quad (3.6)$$

In cui:

- $i_{BV}$  indica la densità di corrente che si sviluppa all'interfaccia;
- $i_0$  è la densità di corrente di scambio all'equilibrio;
- $\alpha_a$  ed  $\alpha_c$  sono i coefficienti di trasferimento rispettivamente anodico e catodico;
- $F$  è costante di Faraday;
- $T$  è la temperatura espressa in Kelvin;
- $\eta$  è la sovratensione definita come una differenza tra il potenziale elettrochimico applicato  $E = \phi_s - \phi_l$  ed il potenziale all'equilibrio  $E_{eq}$ ;
- $k_r$  è una costante della velocità di reazione [ $m s^{-1}$ ];

- $C_{Li^+}$  è la concentrazione locale di ioni Litio nella soluzione adiacente all'interfaccia dell'elettrodo;
- $C_{Li}^{max}$  è la massima concentrazione di litio intercalante;
- $C_{Li}$  è la concentrazione di litio intercalato.

Si noti come all'equilibrio la sovratensione  $\eta$  è nulla e di conseguenza l'equazione di Butler-Volmer si riduce a  $i_{VB} = i_0$ .

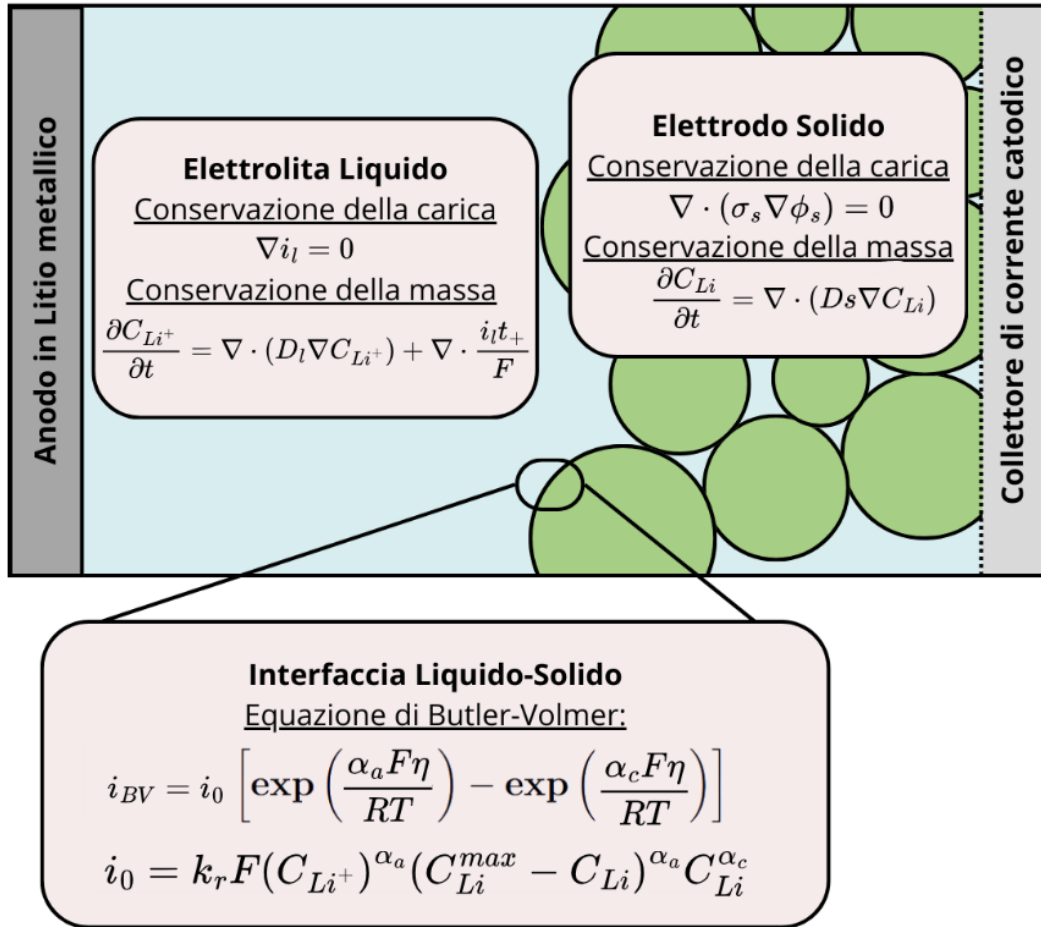


Figura 3.3: Equazioni del Modello.

### 3.2.2 Condizioni al contorno

La risoluzione delle equazioni 3.1, 3.2, 3.3, 3.5 e 3.6 richiede la definizione di condizioni al contorno alle interfacce.

In particolare, poiché il funzionamento di una batteria si basa sull'immagazzinamento del litio nelle particelle del materiale attivo, gli ioni  $Li^+$  nell'elettrolita ed il litio intercalato non possono diffondere nel collettore di corrente, determinando quindi un flusso nullo per entrambe le specie:

$$\nabla \cdot C_{Li} = 0 \quad (3.7)$$

$$\nabla \cdot C_{Li^+} = 0 \quad (3.8)$$

Le condizioni di flusso di massa nullo (3.7 e 3.8) sono state adottate anche per le facce laterali del sistema.

Per il trasporto di carica, si assume che l'elettrolita si comporti da isolante per gli elettroni e di conseguenza che il flusso di corrente sia nullo all'interfaccia tra il liquido ed il collettore di corrente.

Invece, all'interfaccia tra l'elettrodo e il collettore il flusso di corrente risulta diverso da zero ed uguale in modulo alla corrente totale che fluisce nel sistema.

$$I_{s,totale} = - \int_{\delta\Omega} \sigma_s \nabla \phi_s \cdot \vec{n} \, dS \quad (3.9)$$

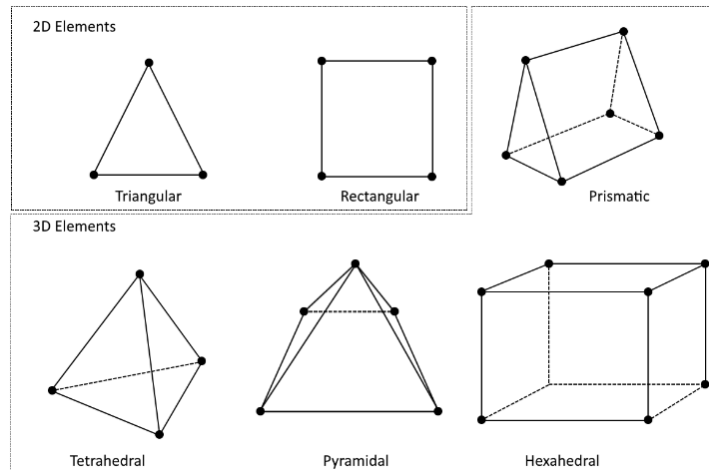
Poiché gli elettroni fluiscono dall'anodo al catodo, le interfacce degli elettrodi sono le uniche ad avere un flusso di corrente diverso da zero determinando per tutte le altre una condizione di isolamento elettrico.

### 3.2.3 Metodo agli elementi finiti

Le equazioni precedentemente introdotte sono equazioni alle derivate parziali, la cui risoluzione analitica risulta difficile e richiede pertanto l'applicazione di metodi numerici.

L'ambiente di simulazione utilizzato è il *Battery Design Module* del software commerciale COMSOL Multiphysics ed impiega il metodo agli elementi finiti (FEM) per risolvere spazialmente le PDE. Tale metodo prevede una discretizzazione del dominio in un insieme di elementi discreti, i cosiddetti elementi finiti, interconnessi tra di loro mediante dei punti in comune chiamati nodi. La rete di elementi risultante, detta anche *mesh*, nel caso bidimensionale può essere composta da triangoli o rettangoli, oppure nel caso tridimensionale da tetraedri, hexaedri ed altri volumi rappresentati in Figura 3.4.





**Figura 3.4:** Esempi di elementi.

In ciascun elemento finito, le variabili del problema vengono approssimate come combinazioni lineari di funzioni, note come funzioni di forma (*shape functions*). Tali funzioni sono tipicamente polinomiali e sono costruite in modo da rispettare le seguenti regole:

- in corrispondenza dei nodi dell'elemento le funzioni di forma hanno un valore noto, di solito pari ad 1 su un nodo specifico e 0 su tutti gli altri nodi dell'elemento;
- la somma delle funzioni di forma associate ad uno stesso elemento deve essere pari ad uno.

COMSOL Multiphysics utilizza il metodo agli elementi finiti applicando la formulazione debole alle PDE, la quale consiste nel trasformare un'equazione differenziale in una forma equivalente che permette di considerare soluzioni non necessariamente differenziabili in modo classico. In generale, la formulazione debole di una PDE si ottiene moltiplicando l'equazione differenziale per una funzione test arbitraria  $v$  sufficientemente regolare ed integrando sul dominio. In questo modo è possibile integrare per parti le derivate di ordine più elevato, riducendo i requisiti di regolarità per le soluzioni. Dopo la discretizzazione, il problema FEM si riduce a un sistema di equazioni algebriche spesso rappresentato nella forma:

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{b} \quad (3.10)$$

Dove:

- $\mathbf{A}$  è una matrice di coefficienti, chiamata matrice di rigidezza;

- $\mathbf{x}$  è il vettore delle incognite, come ad esempio la concentrazione o il potenziale elettrico;
- $\mathbf{b}$  è il vettore dei termini noti.

Il sistema lineare ottenuto può essere risolto utilizzando sia dei metodi diretti come il metodo di eliminazione gaussiana, sia iterativi come il metodo del gradiente coniugato.

Poiché le variabili di interesse sono dipendenti anche dal tempo, per risolvere le equazioni è necessario svolgere una discretizzazione temporale con metodi impliciti, espliciti oppure applicando il metodo alle differenze finite. In ogni caso, nel contesto del FEM, la discretizzazione temporale si applica in sequenza con la discretizzazione spaziale, ovvero il sistema di equazioni algebriche generato dalla discretizzazione spaziale viene risolto ad ogni passo temporale per ottenere l'evoluzione temporale delle incognite.

### Caso applicativo

La risoluzione della legge di conservazione della carica nell'elettrodo (3.1) richiede anzitutto la derivazione della sua forma debole. Pertanto, è necessario moltiplicare ambo i lati dell'equazione per una funzione test  $v$  ed integrarla su tutto il volume dell'elettrodo ( $\Omega$ ):

$$\int_{\Omega} v \nabla \cdot (\sigma_s \nabla \phi_s) d\Omega = 0 \quad (3.11)$$

Si assume per semplicità che la mesh sia costituita da tetraedri, ognuno dei quali presenta quattro nodi ed è associato a funzioni di forma lineari di seguito riportate:

$$N_i(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{6V} [a_i + b_i \xi + c_i \eta + d_i \zeta] \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (3.12)$$

Dove:

- $\xi, \eta, \zeta$  sono le coordinate del sistema di riferimento locale dell'elemento;
- $V$  è il volume dell'elemento;
- $a_i, b_i, c_i$  sono i coefficienti determinati in base alle coordinate dei nodi.

Le funzioni di forma permettono di approssimare in ogni elemento il potenziale elettrico incognito  $\phi_s$  e la funzione test  $v$  come di seguito:

$$\phi_s \approx \sum_{i=0}^{N_{nodi}} \phi_{s,i} N_i \quad (3.13)$$

$$v \approx N_j \quad (3.14)$$

Dove  $\phi_{s,i}$  sono i coefficienti nodali incogniti associati a ciascuna funzione di forma  $N_i$ , mentre  $N_j$  è una generica funzione di forma.

Inserendo queste approssimazioni nella formulazione debole, si ottiene:

$$\sum_{i=1}^{N_{nodi}} \phi_{s,i} \int_{\Omega} \nabla N_j \cdot \sigma_s(\nabla N_i) d\Omega = 0 \quad (3.15)$$

che può essere riscritta nella generica forma matriciale (3.10), denominando  $\mathbf{x}$  il vettore dei coefficienti incogniti  $\phi_{s,i}$ , il vettore  $\mathbf{b}$  in questo caso è nullo ed infine gli elementi della matrice di rigidezza  $\mathbf{A}$  sono definiti come:

$$A_{i,j} = \int_{\Omega} \nabla N_j \cdot \sigma_s(\nabla N_i) d\Omega \quad (3.16)$$



# Capitolo 4

## Simulazioni: setup e risultati

### 4.1 Presentazione dei casi simulati

Le simulazioni hanno riguardato nove diversi impaccamenti, tre varianti di NMC e due elettroliti, per un totale di 54 casi. Successivamente, per una sola chimica ed un solo elettrolita, è stato valutato l'effetto del C-rate.

La scelta del tipo di NMC e dell'elettrolita da simulare è stata in parte limitata dalla disponibilità di dati all'interno delle librerie di COMSOL Multiphysics.

Tra le alternative possibili, i materiali attivi selezionati per lo studio sono gli NMC111 in quanto ampiamente utilizzato, e NMC622 ed NMC811 per il loro basso contenuto di cobalto ed elevata capacità. Mentre la scelta degli elettroliti liquidi è stata effettuata in modo che presentassero coefficienti di diffusione il più possibile diversi. Tali caratteristiche sono state riscontrate negli elettroliti a base del sale  $LiPF_6$  disciolto in miscele di solventi EC:DEC in rapporto molare 1:1 ed EC:EMC in rapporto 3:7.

Ogni simulazione ha richiesto la definizione in input delle condizioni operative ed una serie di parametri geometrici, fisico-chimici ed elettrochimici reperiti direttamente dalle librerie del software.

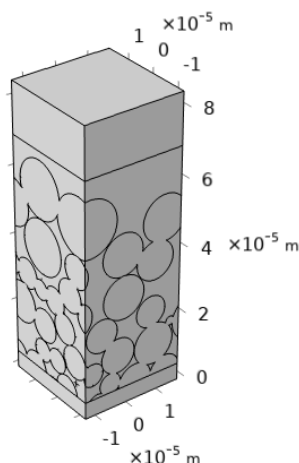
#### 4.1.1 Costruzione della geometria

Le semi-celle simulate sono costituite dai seguenti componenti:

- Collettore di corrente;
- Impaccamento di particelle NMC;
- Elettrolita;
- Separatore;

- Litio metallico.

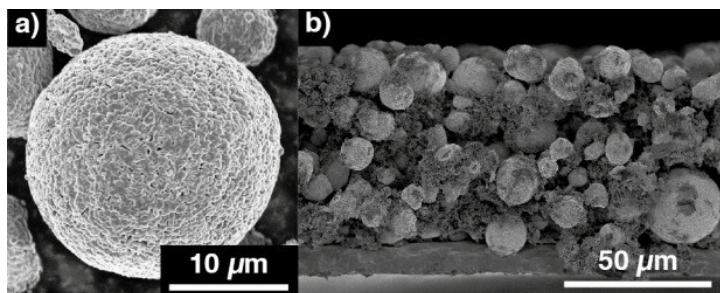
I suddetti elementi sono generati ed assemblati nell'ambiente CAD di COMSOL Multiphysics mediante un codice in Java. In particolare, per evitare punti di contatto tra il collettore ed il materiale attivo, lo script seziona le particelle alla base dell'impaccamento assicurando una superficie di contatto idonea alla risoluzione del problema (i.e.: non puntuale). Il risultante assieme dei componenti è mostrato in Figura 4.1.



**Figura 4.1:** Rappresentazione geometrica della semi-cella.

### Creazione dell'impaccamento

Il materiale attivo dei catodi a base di NMC è costituito da un insieme di particelle di forma prevalentemente sferica [46] e dimensioni diverse, come illustrato nelle Figure 4.2.



**Figura 4.2:** Micrografia elettronica a scansione di a) una singola particella di NMC111 e b) un elettrodo poroso di NMC111 [46].

Sebbene l'immagine 4.2.a mostri delle superfici rugose, lo studio di *Cernak et Al.* [40] giustifica l'approssimazione delle particelle di materiale attivo a delle sfere lisce per tassi di scarica inferiori ad 1C.

Poiché le simulazioni sono state svolte a C-rate bassi, la replica digitale del materiale attivo è stata realizzata assumendo che esso sia costituito da particelle sferiche lisce le cui dimensioni seguono una distribuzione arbitraria. Infatti, la variazione di dimensione tra le varie particelle è tipicamente descritta dalla distribuzione granulometrica, una proprietà misurabile in laboratorio che indica la frazione di particelle presenti in intervalli di dimensioni specifici. Generalmente i materiali elettrodici tendono a presentare un certo grado di omogeneità nelle dimensioni delle particelle, per garantire prestazioni uniformi del materiale attivo durante i processi di carica e scarica [47]. Di conseguenza, le distribuzioni di dimensione delle particelle NMC sono tipicamente monomodali, poiché riflettono una popolazione di particelle attive distribuite attorno a un singolo valore medio [46]. Pertanto, non avendo a disposizione dei dati sperimentali, sono state selezionate delle distribuzioni di tipo gaussiano riassunte in Tabella 4.1.

Diametro medio [ $\mu m$ ]	Coefficiente di Variazione (CV)
10	0.25
10	0.3
10	0.4
20	0.25
20	0.3
20	0.4
30	0.25
30	0.3
30	0.4

**Tabella 4.1:** Distribuzioni granulometriche di tipo gaussiano selezionate per la replica digitale dei catodi.

Ogni impaccamento è stato generato attraverso un codice in Python, in cui è possibile impostare il numero di sfere, i parametri della distribuzione che queste seguono e le dimensioni della scatola all'interno della quale le particelle sono fatte cadere in modo casuale. Lo script infatti contiene le istruzioni per creare i diversi oggetti richiesti, farli collidere e dare quindi origine all'impaccamento all'interno del software *Blender*.

L'output del codice consiste in un file in formato stl che consente la visualizzazione grafica del risultato ottenuto ed un file di testo in cui sono elencate dimensioni e posizioni nelle tre dimensioni di ogni particella.

L'agglomerato di materiale attivo così ottenuto è poi riprodotto nell'ambiente CAD di COMSOL Multiphysics a partire dal file di testo ottenuto dal codice in Python.

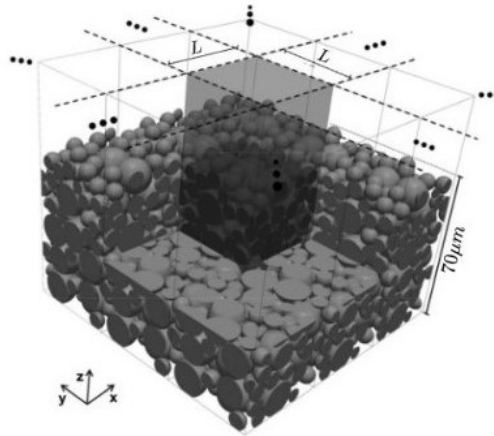
### Parametri Geometrici

Una volta ottenuto l'impaccamento delle sfere, i parametri geometrici da fissare riguardano le dimensioni del sistema da simulare.

In particolare, lo spessore dell'elettrodo è stato impostato a  $70 \mu m$  [48], mentre quello del separatore a  $15 \mu m$  [49]. Le altre due dimensioni risultano essere tipicamente più grandi e l'impostazione di valori reali comporterebbe dei costi computazionali notevoli. Pertanto, è pratica comune determinare ed utilizzare nelle simulazioni il Volume Elementare Rappresentativo o REV (Representative Elementary Volume). Questo è il più piccolo volume di un materiale eterogeneo in cui le proprietà geometriche (come la porosità) ed elettrochimiche (come la curva di scarica) sono statisticamente rappresentative dell'intero sistema.

Poiché gli impaccamenti generati in *Blender* presentano degli spessori conformi alla realtà, l'analisi del REV è stata effettuata per determinare la superficie dell'elettrodo che, per semplicità, è stata assunta essere a base quadrata.

Il REV è stato quindi valutato confrontando l'integrale della curva di scarica ottenuta ad 1C e la porosità al variare della lunghezza del lato di base tra 10 e 60  $\mu m$  con passo 10  $\mu m$ , ma mantenendo costante lo spessore del parallelepipedo a 70  $\mu m$ .

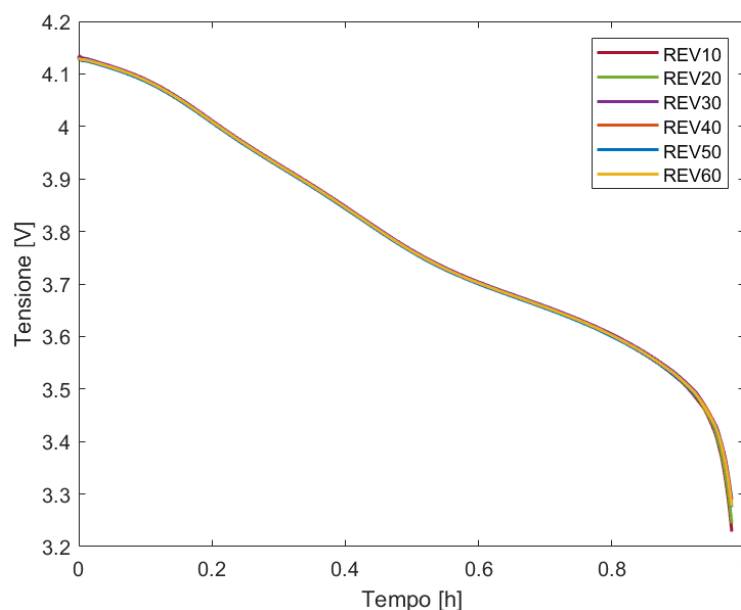


**Figura 4.3:** Selezione volume per analisi del REV [43].



Le variazioni del parametro elettrochimico e del parametro geometrico sono state esaminate per un singolo catodo, costituito da particelle di NMC811 di diametro medio pari a  $10 \mu\text{m}$  e CV uguale a 0.3 immerse nell'elettrolita  $\text{LiPF}_6$  1 : 1 EC : DEC. Per gli altri otto impaccamenti (Tabella 4.1), il lato è stato scelto tale da mantenere il rapporto tra la sua lunghezza e il diametro medio delle particelle pari al caso analizzato.

Le curve di scarica ottenute per diverse lunghezze del lato di base dell'elettrodo sono riportate in Figura 4.4 e risultano essere essenzialmente sovrapposte.



**Figura 4.4:** Analisi del REV: curve di scarica.

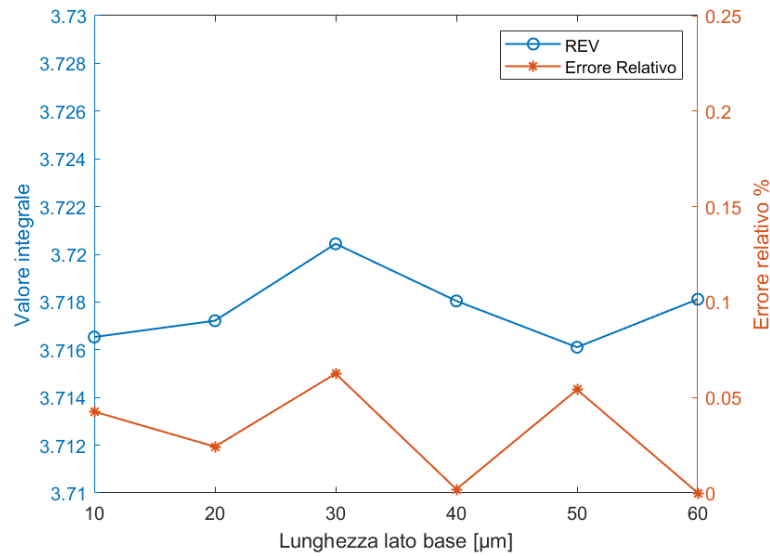
Gli integrali delle curve sono stati valutati mediante la formula dei trapezi, mentre l'errore relativo è stato calcolato scegliendo come valore di riferimento l'integrale associato al volume più grande (REV60).

I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 4.2, dalla quale è possibile apprezzare come gli integrali differiscano per la terza cifra decimale determinando un errore relativo inferiore al punto percentuale. Di conseguenza si può concludere che, nel caso analizzato, il parametro elettrochimico non risulta essere particolarmente suscettibile alla scelta del volume del dominio computazionale del sistema, all'interno del range analizzato.

Lunghezza del lato di base [ $\mu m$ ]	Integrale [ $Vh$ ]	Errore relativo
10	3.7165	0.0426 %
20	3.7172	0.0242 %
30	3.7204	0.0625 %
40	3.7180	0.0019 %
50	3.7161	0.0541 %
60	3.7181	-

**Tabella 4.2:** Risultati dell'analisi del REV: parametro elettrochimico.

Per completezza, in Figura 4.5 vengono illustrati gli andamenti degli integrali delle curve di scarica e dei rispettivi errori relativi in funzione della lunghezza del lato di base dell'elettrodo. Si può notare come non sia stato riscontrato alcun trend evidente.

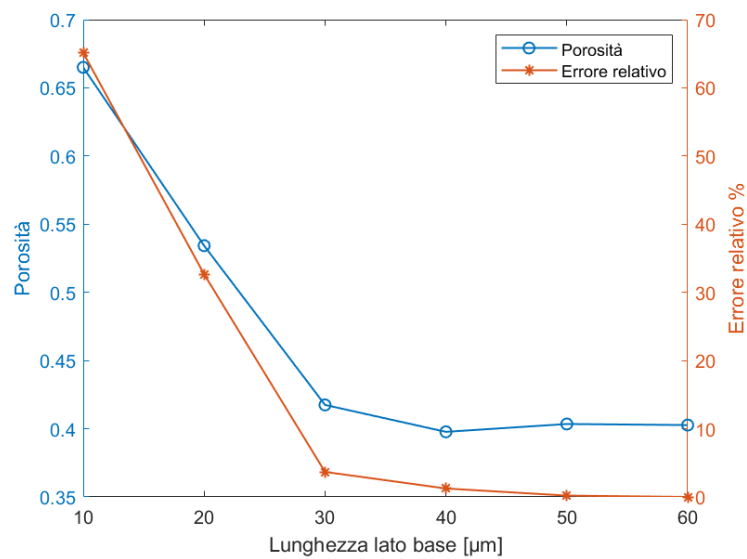


**Figura 4.5:** Risultati dell'analisi del REV: parametro elettrochimico.

A differenza del parametro elettrochimico, la porosità mostra un andamento decrescente all'aumentare della lunghezza del lato di base fino a raggiungimento di un plateau intorno al valore 0.4 come riassunto in Tabella 4.3 ed illustrato in Figura 4.6.

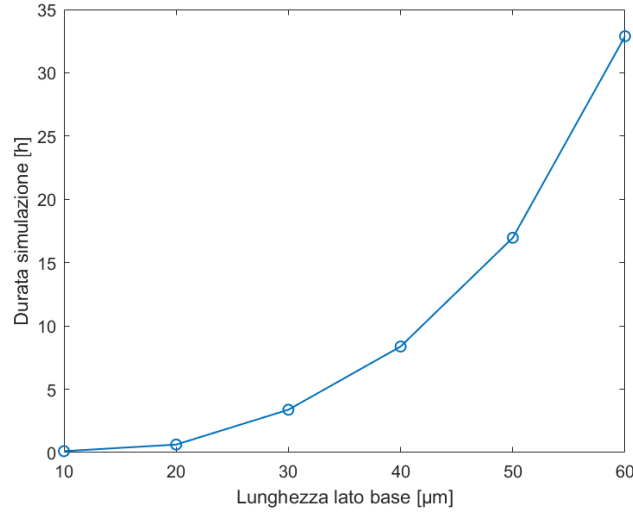
Lunghezza del lato di base [ $\mu m$ ]	Porosità	Errore relativo
10	0.6650	65.1 %
20	0.5343	32.7 %
30	0.4175	3.7 %
40	0.3977	1.2 %
50	0.4035	0.2 %
60	0.4027	-

**Tabella 4.3:** Risultati dell'analisi del REV: parametro elettrochimico.



**Figura 4.6:** Risultati dell'analisi del REV: parametro geometrico.

La scelta della dimensione del lato di base dell'elettrodo è stata effettuata tenendo in considerazione anche il tempo necessario per concludere le simulazioni. Constatato il marcato aumento del tempo computazionale con la lunghezza del lato di base (Figura 4.7), è stato ritenuto che il volume con lato pari a  $30 \mu m$  offrisse un buon compromesso tra la velocità delle simulazioni ed accuratezza dei risultati (Tabella 4.3).



**Figura 4.7:** Tempo computazionale in funzione della lunghezza del lato di base dell'elettrodo.

Per determinare la lunghezza del lato da utilizzare per gli altri otto impaccamenti (Tabella 4.1), è stato calcolato il rapporto tra la lunghezza del lato ( $L$ ) e il diametro medio delle particelle ( $D_m$ )

$$\frac{L}{D_m} = \frac{30\mu\text{m}}{10\mu\text{m}} = 3 \quad (4.1)$$

Tale valore è stato mantenuto costante per le altre geometrie, determinando elettrodi con lati di base lunghi 60 e 90  $\mu\text{m}$  per impaccamenti con diametro medio rispettivamente pari a 20 e 30  $\mu\text{m}$ .

La selezione di una porzione dell'impaccamento riduce il numero di particelle rappresentate ed altera di conseguenza la distribuzione granulometrica. Per ogni geometria effettivamente simulata, sono stati quindi valutati il diametro medio effettivo ( $d_m$ ) ed il coefficiente di variazione effettivo ( $cv$ ). Nel calcolo le particelle sezionate dall'intersezione con il parallelepipedo sono state considerate intere sebbene nella geometria figurino come calotte sferiche. Per definire in modo univoco la geometria, è stata inoltre valutata la superficie specifica ( $a_s$ ) per ciascun impaccamento.

I risultati ottenuti, riportati in Tabella 4.4, mostrano che la riduzione di volume provoca dei discostamenti dai valori iniziali piccoli nel caso del diametro medio, ma non trascurabili nel caso del coefficiente di variazione. In particolare, i coefficienti di variazione associati agli impaccamenti con diametro medio 10  $\mu\text{m}$  subiscono una compressione in un intervallo di ampiezza [0.2405; 0.2916] minore rispetto al caso di partenza [0.25; 0.4]. Invece, i coefficienti di variazione degli agglomerati con diametro medio uguale a 30  $\mu\text{m}$  subiscono un'inversione nell'ordine.

Parametri iniziali		Parametri finali		
$D_m [\mu m]$	CV	$d_m [\mu m]$	cv	$a_S [10^5 \frac{m^2}{m^3}]$
10	0.25	10.592	0.2405	6.07
10	0.3	11.103	0.2627	5.92
10	0.4	11.103	0.2916	5.57
20	0.25	20.526	0.1981	3.14
20	0.3	19.819	0.2462	3.04
20	0.4	20.470	0.3606	2.80
30	0.25	30.122	0.2708	2.06
30	0.3	30.494	0.1988	2.13
30	0.4	29.899	0.3086	2.02

**Tabella 4.4:** Distribuzioni risultati dalla selezione del REV.

Poiché la generazione degli impaccamenti originali è realizzata mediante una disposizione casuale di sfere la cui distribuzione è fissata in input, è stato verificato che i parametri finali ottenuti per i volumi più piccoli fossero riproducibili. In particolare, tale verifica si è limitata agli impaccamenti con diametro medio 30  $\mu m$  poiché a differenza delle altre geometrie non mostrano un trend particolare.

Quindi, per ciascuna distribuzione con diametro medio 30  $\mu m$  sono stati ottenuti altri sei diversi impaccamenti fissando il coefficiente di variazione ed il diametro medio nel codice Python precedentemente descritto. Successivamente, è stata ricavata la porzione di interesse intersecando l'agglomerato di particelle con un parallelepipedo a base quadrata di lato pari a 90  $\mu m$  ed alto 70  $\mu m$ . Infine, è stato calcolato il diametro medio, il coefficiente di variazione e la superficie specifica ( $a_S$ ) dell'insieme di sfere contenuto nei volumi così ricavati. I risultati ottenuti sono presentati nella seguente Tabella 4.5.

$D_m = 30$ CV = 0.25			$D_m = 30$ CV = 0.3			$D_m = 30$ CV = 0.4		
$d_m [\mu m]$	cv	$a_S [\frac{m^2}{m^3}]$	$d_m [\mu m]$	cv	$a_S [\frac{m^2}{m^3}]$	$d_m [\mu m]$	cv	$a_S [\frac{m^2}{m^3}]$
30.122	0.2708	$2.05 \cdot 10^5$	30.494	0.1988	$2.13 \cdot 10^5$	29.899	0.3086	$2.02 \cdot 10^5$
32.05	0.2166	$1.92 \cdot 10^5$	31.20	0.3009	$2.07 \cdot 10^5$	27.08	0.3485	$2.05 \cdot 10^5$
30.19	0.2129	$2.15 \cdot 10^5$	29.51	0.2265	$2.18 \cdot 10^5$	30.57	0.3126	$2.02 \cdot 10^5$
30.70	0.2423	$1.96 \cdot 10^5$	30.00	0.2244	$2.19 \cdot 10^5$	30.93	0.2848	$2.08 \cdot 10^5$
30.20	0.2075	$2.06 \cdot 10^5$	30.00	0.2244	$2.19 \cdot 10^5$	29.90	0.3107	$2.01 \cdot 10^5$
30.69	0.1920	$2.05 \cdot 10^5$	29.32	0.2378	$1.17 \cdot 10^5$	31.94	0.2449	$1.97 \cdot 10^5$
29.78	0.2521	$2.15 \cdot 10^5$	27.85	0.3277	$2.09 \cdot 10^5$	29.28	0.3019	$2.07 \cdot 10^5$

**Tabella 4.5:** Verifica riproducibilità.

Data l'ambiguità nell'includere delle porzioni di sfere nel calcolo del diametro medio

e del coefficiente di variazione della distribuzione, è stato ritenuto più rigoroso fare riferimento alla superficie specifica definita come il rapporto tra la superficie ed il volume complessivi dell'impaccamento di particelle. Per le tre geometrie analizzate, si è quindi proceduto al calcolo del valore medio della superficie specifica ( $a_s^m$ ), la sua deviazione standard ( $STD_{as}$ ) ed il suo coefficiente di variazione ( $cv_{as}$ ).

$D_m = 30$ CV = 0.25			$D_m = 30$ CV = 0.3			$D_m = 30$ CV = 0.4		
$a_s^m$ $\frac{m^2}{m^3}$	$STD_{as}$ $\frac{m^2}{m^3}$	$cv_{as}$ [%]	$a_s^m$ $\frac{m^2}{m^3}$	$STD_{as}$ $\frac{m^2}{m^3}$	$cv_{as}$ [%]	$a_s^m$ $\frac{m^2}{m^3}$	$STD_{as}$ $\frac{m^2}{m^3}$	$cv_{as}$ [%]
$2.05 \cdot 10^9$	8427	4.11	$2.13 \cdot 10^9$	5280	2.48	$2.03 \cdot 10^9$	3586	1.76

**Tabella 4.6:** Analisi dispersione dei dati.

Nel caso peggiore, il coefficiente di variazione ( $cv_{as}$ ) è comunque inferiore al 5% indicando una bassa variabilità.

#### 4.1.2 Parametri fisico-chimici

I diversi materiali attivi utilizzati nelle simulazioni sono caratterizzati dalle proprietà riassunte in Tabella 4.7.

Si noti che il coefficiente di diffusione nel materiale attivo è stato assunto essere costante.

Proprietà	NMC111	NMC622	NMC811
$C_{Li}^{max}$ [ $mol/m^3$ ]	49000	47664	50060
$\sigma_s$ [ $S/m$ ]	100	0.59	0.17
$D_s$ [ $m^2/S$ ]	$1 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-13}$

**Tabella 4.7:** Proprietà fisico-chimiche del Materiale attivo.

Per l'elettrolita, il modello richiede di esplicitare il valore del coefficiente di diffusione e dalla conduttività a diversi valori di concentrazione. Nella maggior parte dei casi COMSOL Multiphysics fornisce delle espressioni algebriche che permettono di valutare i parametri di interesse oppure presenta direttamente dei valori tabulati, riportati nelle Tabelle 4.8 e 4.9 per l'elettrolita  $LiPF_6$  1 : 1 EC : DEC e nelle Tabelle 4.10 e 4.11 per  $LiPF_6$  3 : 7 EC : EMC.

$c$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$D_L$ [10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s]
500	23.9
600	21.8
700	19.8
800	17.9
900	16.2
1000	14.6
1100	13.1
1200	11.8
1300	10.7
1400	9.68
1500	8.82

**Tabella 4.8:** Dati del coefficiente di diffusione del  $LiPF_6$  1 : 1  $EC$  :  $DEC$

$c$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$\sigma_L$ [S/m]
0	0
200	0.3837
500	0.6805
1000	0.7917
1200	0.7542
1600	0.6044
2000	0.4175
2200	0.3314

**Tabella 4.9:** Conduttività elettrica del  $LiPF_6$  1 : 1  $EC$  :  $DEC$

$c$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$D_L$ [10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> /s]
200	3.95
500	4.25
800	4.2
1000	4.04
1200	3.77
1600	2.96

**Tabella 4.10:** Dati del coefficiente di diffusione del  $LiPF_6$  3 : 7  $EC$  :  $EMC$

$c$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$\sigma_L$ [S/m]
0	0.000001
200	0.455
500	0.783
1000	0.950
1200	0.927
1600	0.780
2000	0.600
2200	0.515

**Tabella 4.11:** Conduttività elettrica del  $LiPF_6$  3 : 7  $EC$  :  $EMC$

### 4.1.3 Parametri elettrochimici

Affinché le equazioni di governo vengano risolte, è fondamentale fornire il potenziale di equilibrio in funzione dello State of Charge.

Tale parametro è già definito all'interno delle librerie di COMSOL Multiphysics, sebbene solo nel caso del NMC111 i dati a disposizione partano da un SoC pari a 0. Per la chimica 811 è stato possibile reperire dei dati sperimentali e riuscire quindi a simulare la parte iniziale del processo di scarica, mentre per la varietà 622 è stato necessario usare i dati disponibili sul software.

Chimica	$SoC_{min}$	$SoC_{max}$
NMC111	0	0.9
NMC622	0.258	0.95
NMC811	0	0.98

**Tabella 4.12:** Intervalli di SoC disponibili per ogni chimica.

#### 4.1.4 Condizioni operative

Le semicelle analizzate sono state sottoposte ad un tasso di scarica pari a C/10 in condizioni di temperatura costante e pari a 298K.

Gli NMC811 con elettrolita  $LiPF_6$  1 : 1 *EC* : *DEC* sono stati simulati anche a correnti più elevate, impostando il C-rate ad 1C.

Le simulazioni hanno descritto l'evoluzione della concentrazione di litio nelle particelle di NMC e la variazione di tensione ai capi degli elettrodi in un intervallo temporale pari a  $(SoC_{min}/C_{rate}; SoC_{max}/C_{rate})$ .

La concentrazione iniziale di Litio intercalato ( $C_{Li}^0$ ) valutata all'istante  $t^0 = SoC_{min}/C_{rate}$  è stata determinata come di seguito:

$$C_{Li}^0 = C_{Li}^{max} \cdot SoC_{min} \quad (4.2)$$

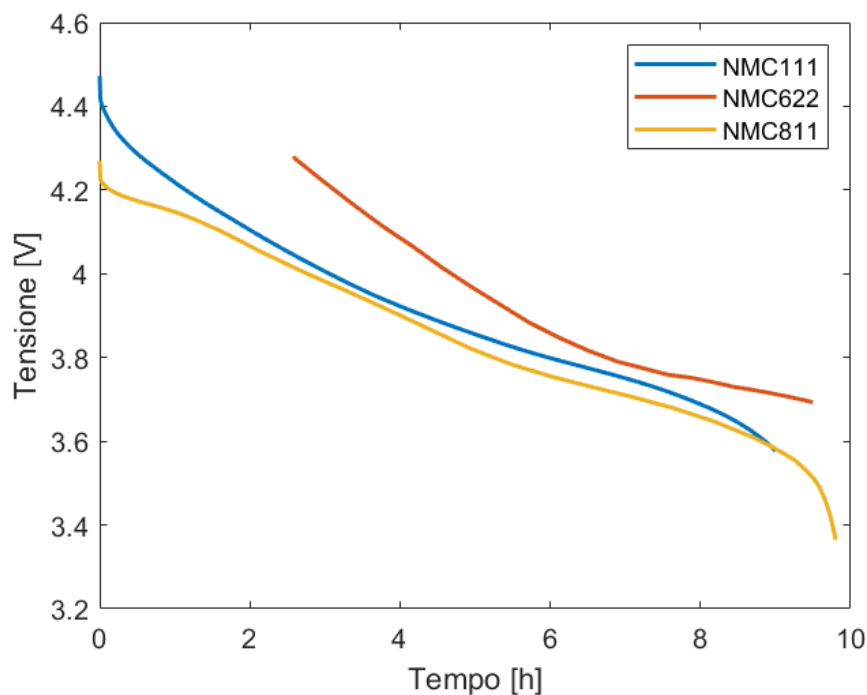
## 4.2 Risultati

### 4.2.1 Confronto tra le diverse chimiche

A parità di impaccamento ed elettrolita, contrariamente alle aspettative (Tabella 2.3), la chimica che lavora a tensioni più alte è NMC622, seguita dal NMC111 ed infine dal NMC811.

In Figura 4.8, è mostrato il confronto per i diversi NMC nel caso di semi-celle con superficie specifica pari a  $592000[m^2/m^3]$  ed elettrolita  $LiPF_6$  1 : 1 *EC* : *DEC*.





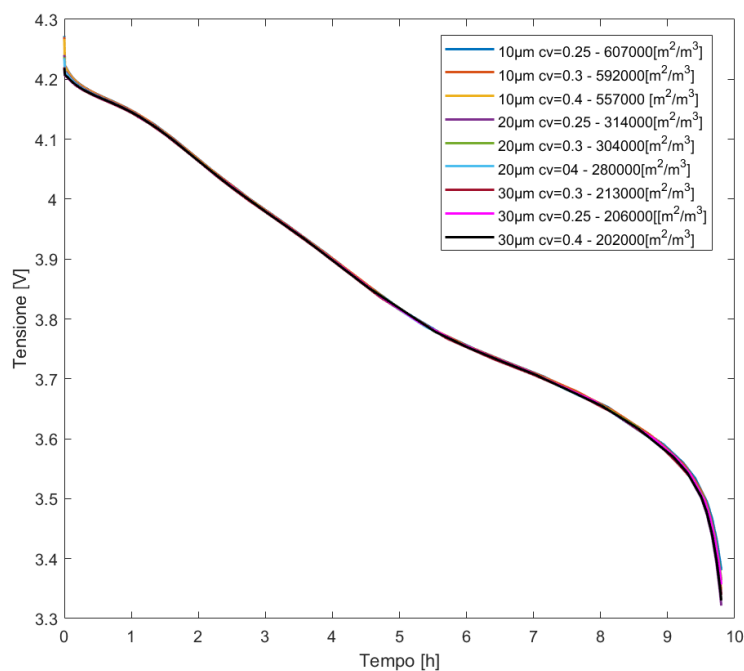
**Figura 4.8:** Confronto curve di scarica per chimiche diverse.

Questo comportamento anomalo è probabilmente dovuto alle diverse fonti utilizzate per reperire i dati relativi al potenziale di equilibrio. Infatti, i dati delle chimiche NMC111 ed NMC622 provengono dalla libreria di COMSOL Multiphysics, mentre per l’NMC811 sono stati impiegati dei dati sperimentali.

#### 4.2.2 Confronto tra i diversi impaccamenti ed elettroliti

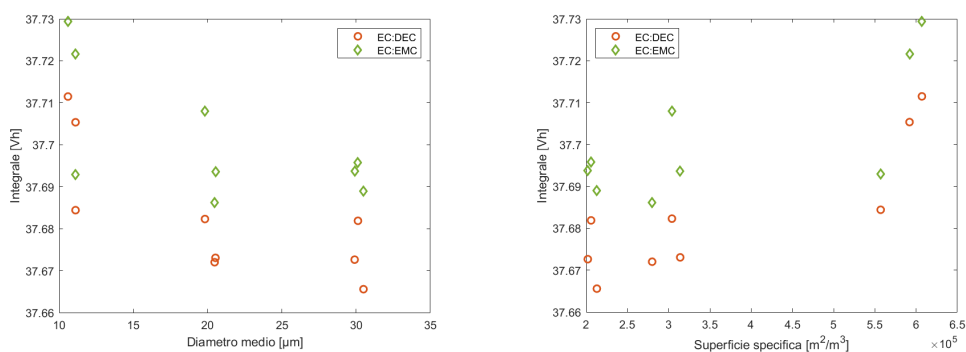
A parità di chimica ed elettrolita, le varie semi-celle si comportano in modo leggermente diverso.

Nel caso dell’NMC811, le curve di scarica ottenute per i diversi impaccamenti risultano essere praticamente sovrapposte come illustrato in Figura 4.9.



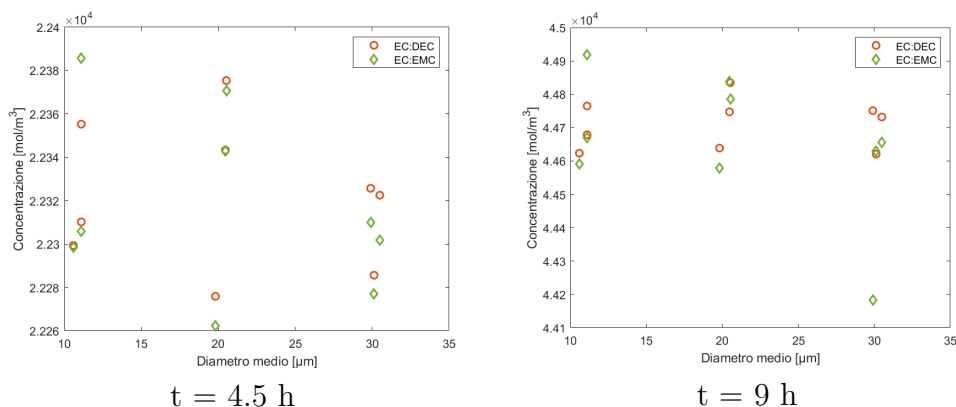
**Figura 4.9:** Confronto curve di scarica dell’NMC811 ottenute per i nove impaccamenti con elettrolita  $LiPF_6$  1:1 EC:DEC.

Conseguentemente, anche gli integrali delle curve risultano essere molto prossimi. In Figura 4.10 sono riportati i valori degli integrali ottenuti attraverso la formula dei trapezi, in funzione del diametro medio delle particelle e della superficie specifica.

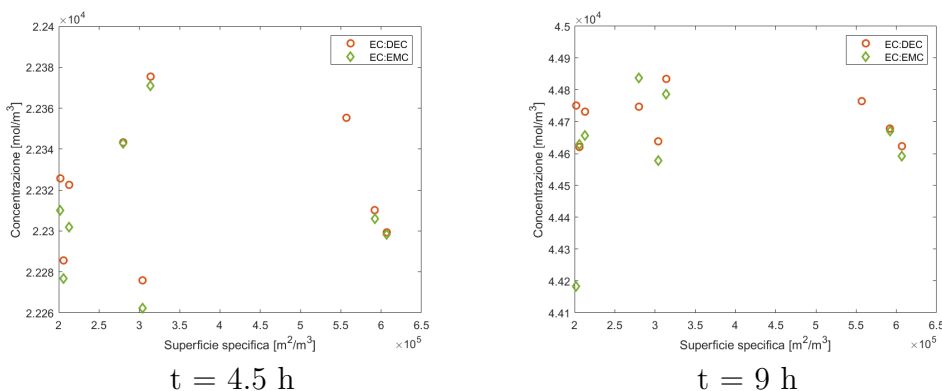


**Figura 4.10:** Andamenti degli integrali delle curve di scarica ottenuti per i diversi impaccamenti di NMC811.

Dai grafici 4.10 è possibile apprezzare un trend decrescente tra l'integrale della curva di scarica ed il diametro medio e crescente tra l'integrale e la superficie specifica. Infatti, le particelle più grandi, a cui corrispondono superfici specifiche più piccole, presentano una minore superficie di contatto con l'elettrolita, ostacolando la diffusione degli ioni e riducendo l'efficienza della reazione elettrochimica. Inoltre è possibile notare dalle Figure 4.10 come l'elettrolita con coefficiente medio di diffusione più elevato ( $LiPF_6$  3 : 7 EC : EMC) porti a delle prestazioni migliori. Invece, la concentrazione media all'interno dell'elettrodo non mostra alcun trend apprezzabile né con il diametro medio (Figura 4.11) né con la superficie specifica in Figura 4.12.

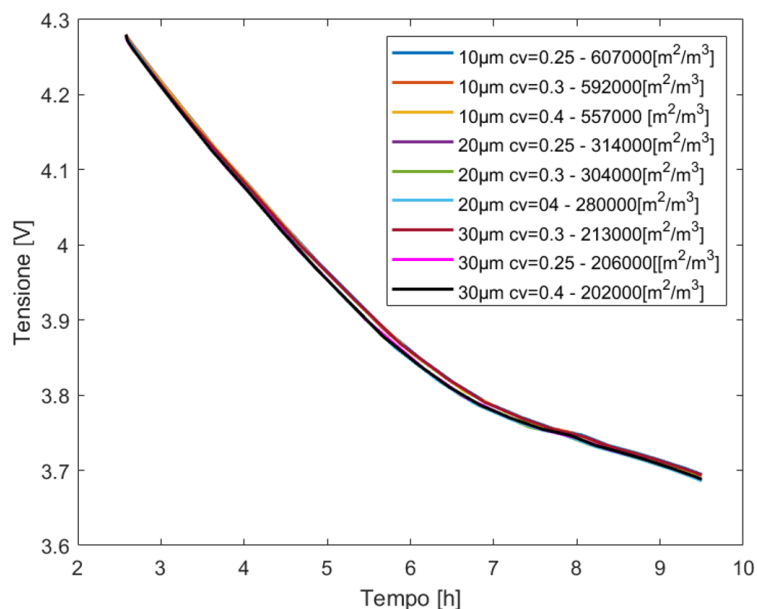


**Figura 4.11:** Andamenti della concentrazione media di litio intercalato all'interno dell'NMC811 a metà del processo e al termine della scarica in funzione del diametro medio.



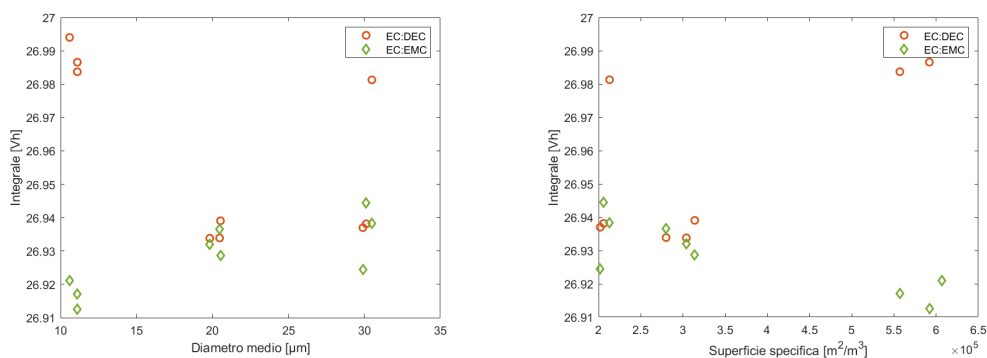
**Figura 4.12:** Andamenti della concentrazione media di litio intercalato all'interno dell'NMC811 a metà del processo e al termine della scarica in funzione della superficie specifica.

Per quanto concerne l’NMC622, le curve di scarica presentano lievi differenze, sebbene non si possa ancora osservare una netta distizione tra di esse, come mostrato in Figura 4.13.



**Figura 4.13:** Confronto curve di scarica dell’NMC622 ottenute per i nove impaccamenti con elettrolita  $LiPF_6$  1:1 EC:DEC.

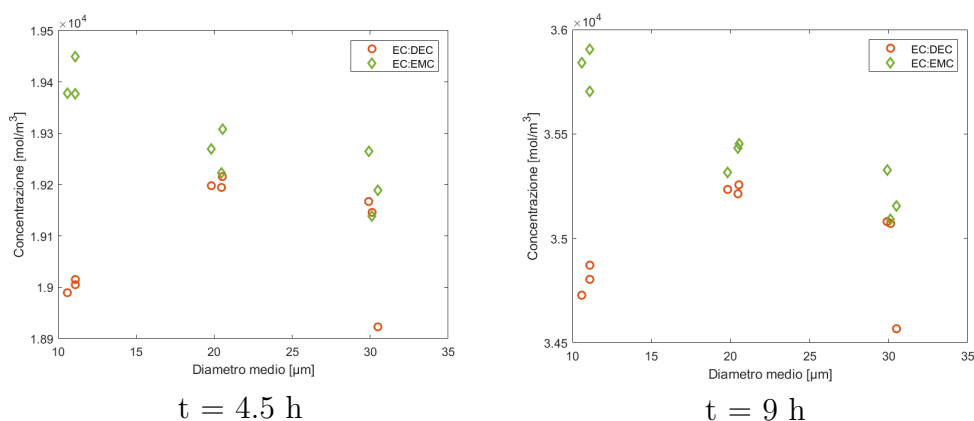
Di conseguenza, analogamente al caso precedente, gli integrali delle curve di scarica differiscono per la seconda cifra decimale, come riportato nelle Figure 4.14.



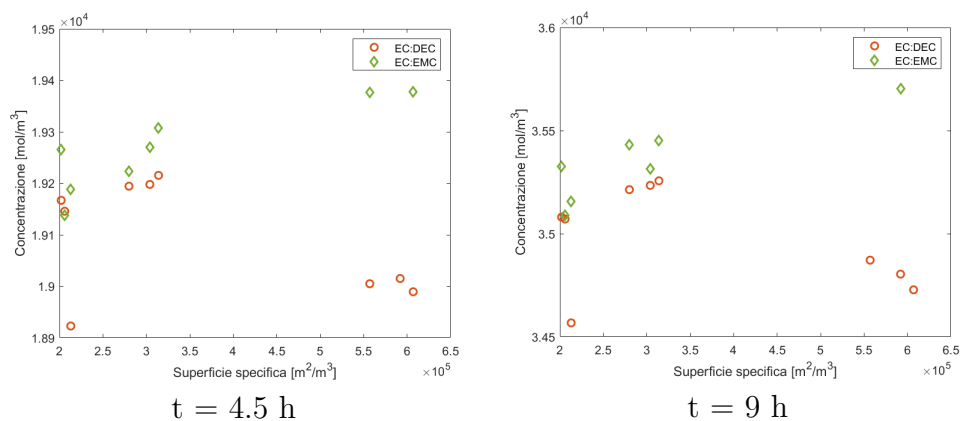
**Figura 4.14:** Andamenti degli integrali delle curve di scarica ottenuti per i diversi impaccamenti di NMC622.

Tuttavia, rispetto alla chimica precedente, non si riscontra alcun trend generale

tra gli integrali delle curve di scarica ed il diametro medio e la superficie specifica; piuttosto è possibile notare degli andamenti dipendenti dal tipo di elettrolita utilizzato. Infatti, i risultati ottenuti con  $LiPF_6$  1 : 1  $EC : DEC$  mostrano un comportamento analogo a quello osservato per l'NMC811, ovvero decrescenti con il diametro medio e crescenti con la superficie specifica. Viceversa si riscontra un trend opposto per l'elettrolita  $LiPF_6$  3 : 7  $EC : DEC$ .



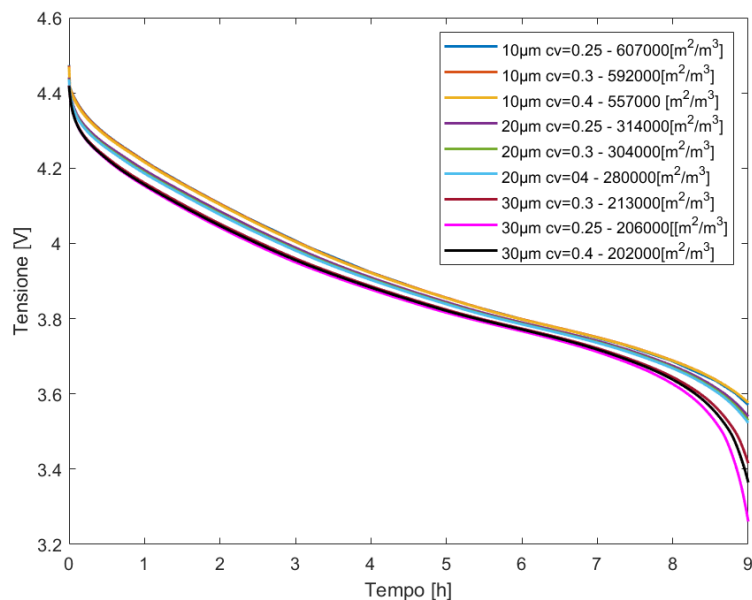
**Figura 4.15:** Andamenti della concentrazione media di litio intercalato all'interno dell'NMC622 a metà del processo e al termine della scarica in funzione del diametro medio.



**Figura 4.16:** Andamenti della concentrazione media all'interno dell'NMC622 a metà del processo e al termine della scarica in funzione della superficie specifica.

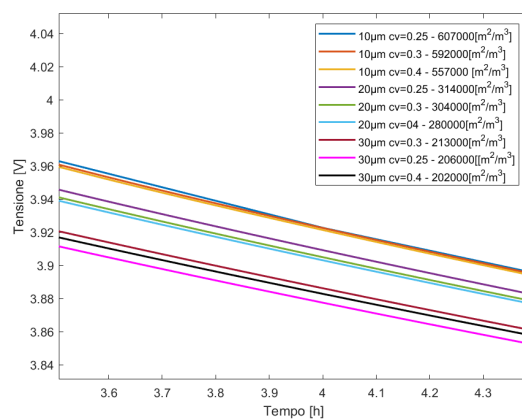
Anche le concentrazioni medie valutate sul volume dell'elettrodo, presentano trend opposti in base all'elettrolita. In questo caso, a parità di geometria, si riscontrano concentrazioni più elevate per le simulazioni effettuate con l'elettrolita  $LiPF_6$  3 : 7  $EC : EMC$ , caratterizzato dal coefficiente di diffusione  $D_l$  più alto.

La chimica NMC111, caratterizzata dal più basso  $D_s$  (Tabella 4.7), presenta delle curve di scarica leggermente più distanziate rispetto agli altri casi, come mostrato in Figura 4.17.



**Figura 4.17:** Confronto curve di scarica dell'NMC111 ottenute per i nove impaccamenti con elettrolita  $LiPF_6$  1:1 EC:DEC.

Inoltre, nell'ingrandimento del grafico in Figura 4.18 è possibile apprezzare la presenza di tre raggruppamenti delle curve in base al loro diametro medio.

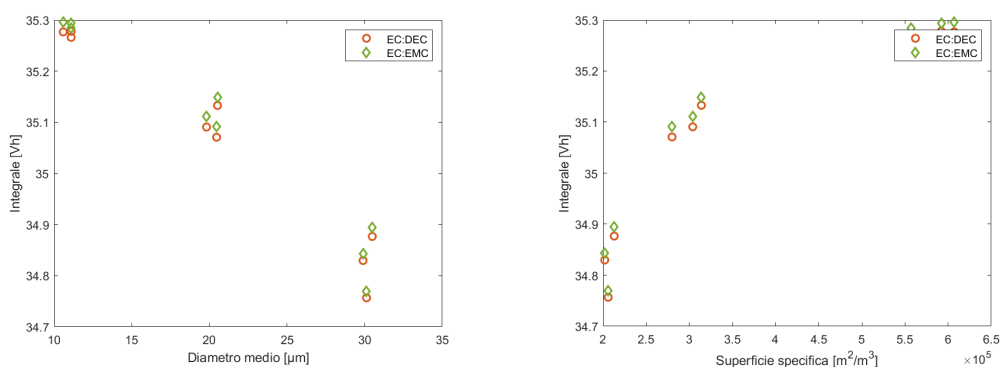


**Figura 4.18:** Ingrandimento delle curve di scarica dell'NMC111 ottenute per i nove impaccamenti con elettrolita  $LiPF_6$  1:1 EC:DEC in Figura 4.17.

Generalmente, le curve tendono a lavorare a tensioni maggiori all'aumentare di  $a_S$ , ad eccezione dei due impaccamenti con superficie specifica più bassa che risultano essere invertiti.

Verosimilmente questo diverso comportamento tra le chimiche è legato ai diversi coefficienti di diffusione nel solido. Infatti, bassi coefficienti di diffusione possono rendere il trasporto degli ioni  $Li^+$  all'interno del materiale attivo lo step limitante, specialmente per le particelle più grandi. Viceversa alti  $D_s$  potrebbero minimizzare l'effetto delle dimensioni della particella.

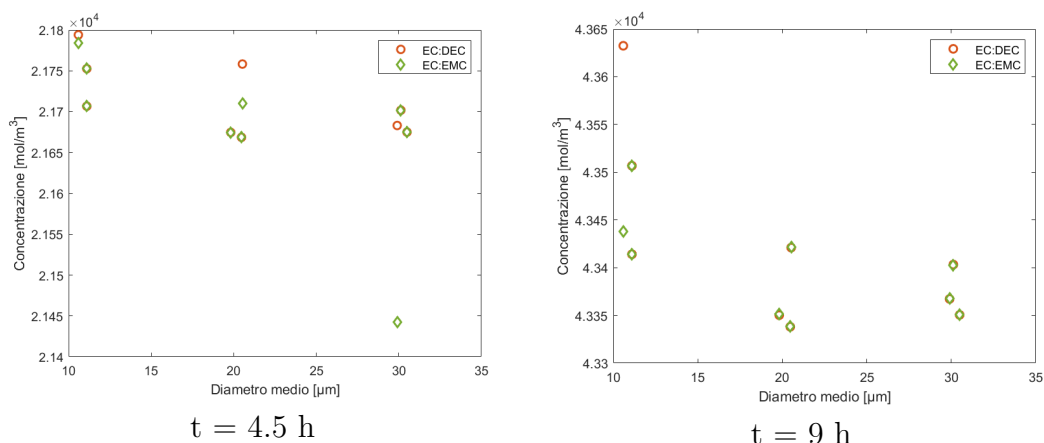
Il maggior discostamento delle curve comporta delle maggiori differenze anche negli integrali, il cui andamento è mostrato in Figura 4.19.



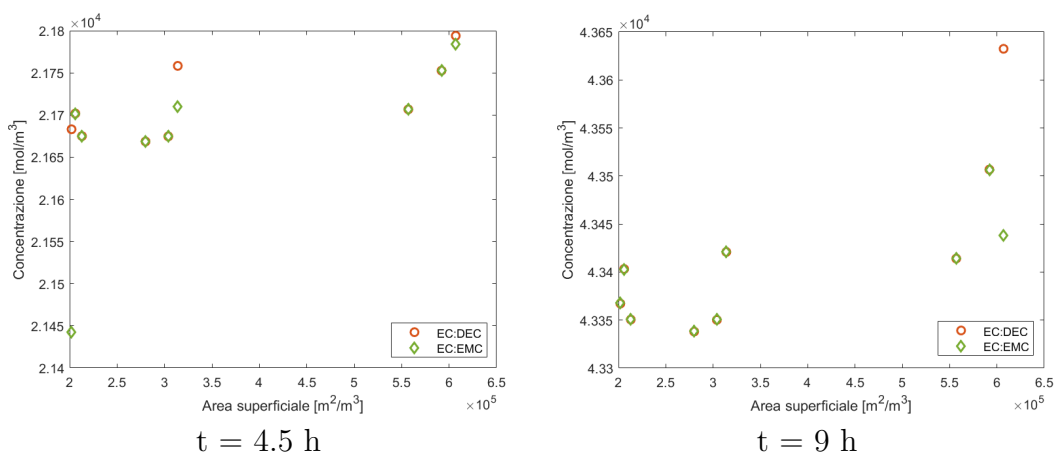
**Figura 4.19:** Andamenti degli integrali delle curve di scarica ottenuti per i diversi impaccamenti di NMC111.

I grafici mostrano un marcato andamento decrescente tra l'integrale ed il diametro medio e viceversa un andamento crescente tra l'integrale e la superficie specifica. Inoltre, come per l'NMC811, l'elettrolita  $LiPF_6$  3 : 7 EC : EMC mostra dei risultati migliori.

In termini di concentrazione, non si osserva alcun trend specifico con la geometria come illustrato nei grafici 4.20 e 4.21. Inoltre, a differenza delle altre due chimiche, l'effetto dell'elettrolita sulla concentrazione media è nullo: i grafici nelle Figure 4.20 e 4.21, mostrano valori di concentrazione media coincidenti per i due elettroliti nella maggior parte degli impaccamenti.



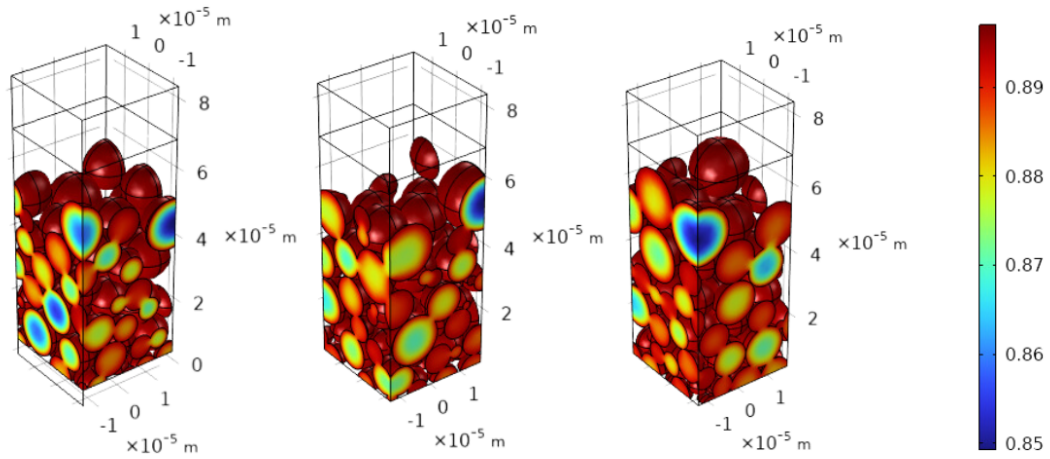
**Figura 4.20:** Andamenti della concentrazione media di litio intercalato all'interno dell'NMC111 a metà del processo e al termine della scarica in funzione del diametro medio.



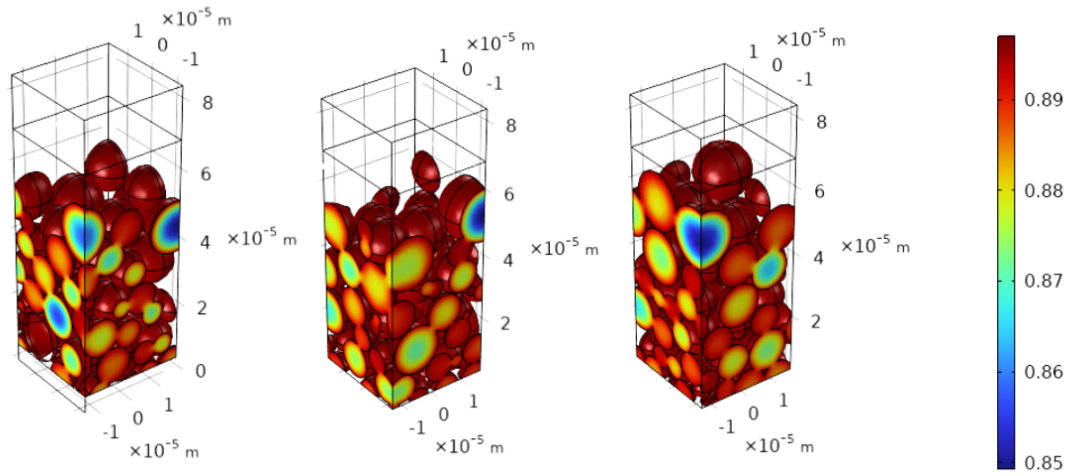
**Figura 4.21:** Andamenti della concentrazione media di litio intercalato all'interno dell'NMC111 a metà del processo e al termine della scarica in funzione della superficie specifica.

Tale risultato potrebbe indicare che la diffusione all'interno delle particelle è lo step limitante del processo, rendendo la diffusione nel liquido sufficientemente rapida in entrambi i casi. Infatti, i grafici nelle Figure 4.22, 4.23 e 4.24 mostrano un'assenza di gradienti verticali di concentrazione, indicando un'efficace diffusione nel liquido lungo l'asse dell'elettrodo per entrambi gli elettroliti analizzati. Tuttavia, il basso coefficiente di diffusione nel solido, genera degli evidenti gradienti radiali di concentrazione di litio intercalato, con punti di minimo al centro delle particelle di dimensioni più grandi.



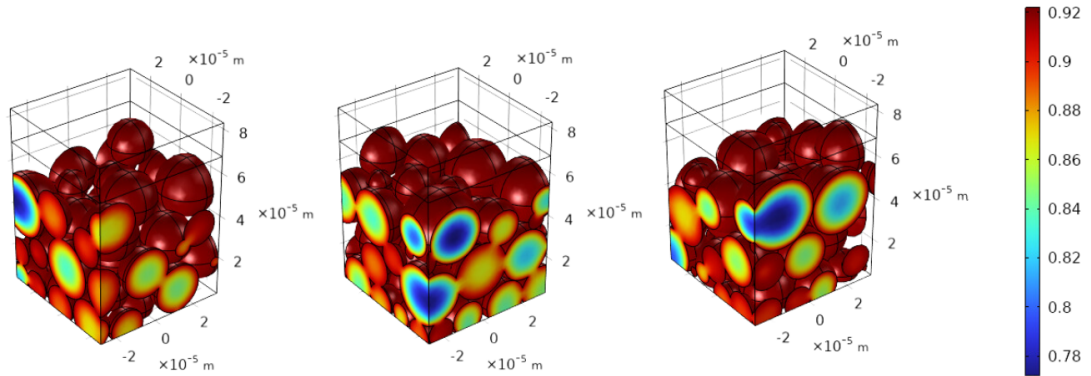


Elettrolita  $LiPF_6$  1 : 1  $EC$  :  $DEC$

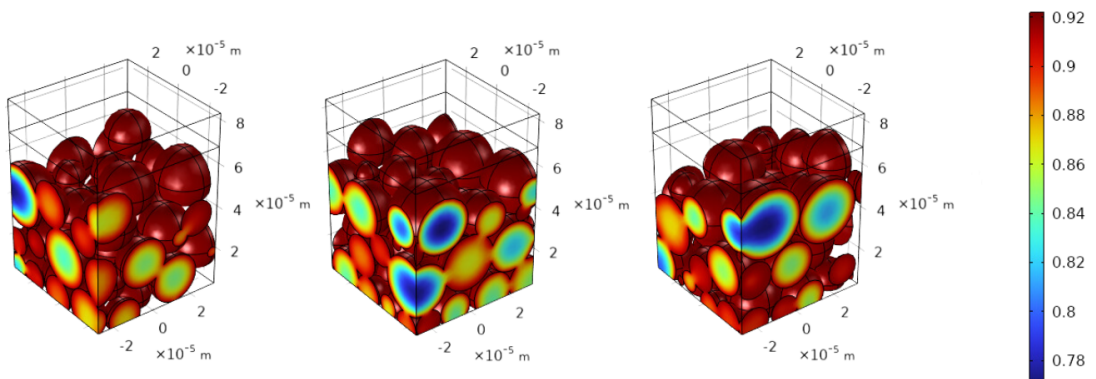


Elettrolita  $LiPF_6$  3 : 7  $EC$  :  $EMC$

**Figura 4.22:** Distribuzione della concentrazione di litio intercalato al termine del processo di scarica normalizzata rispetto al valore massimo di concentrazione per i tre impaccamenti con diametro medio pari a  $10 \mu m$ .

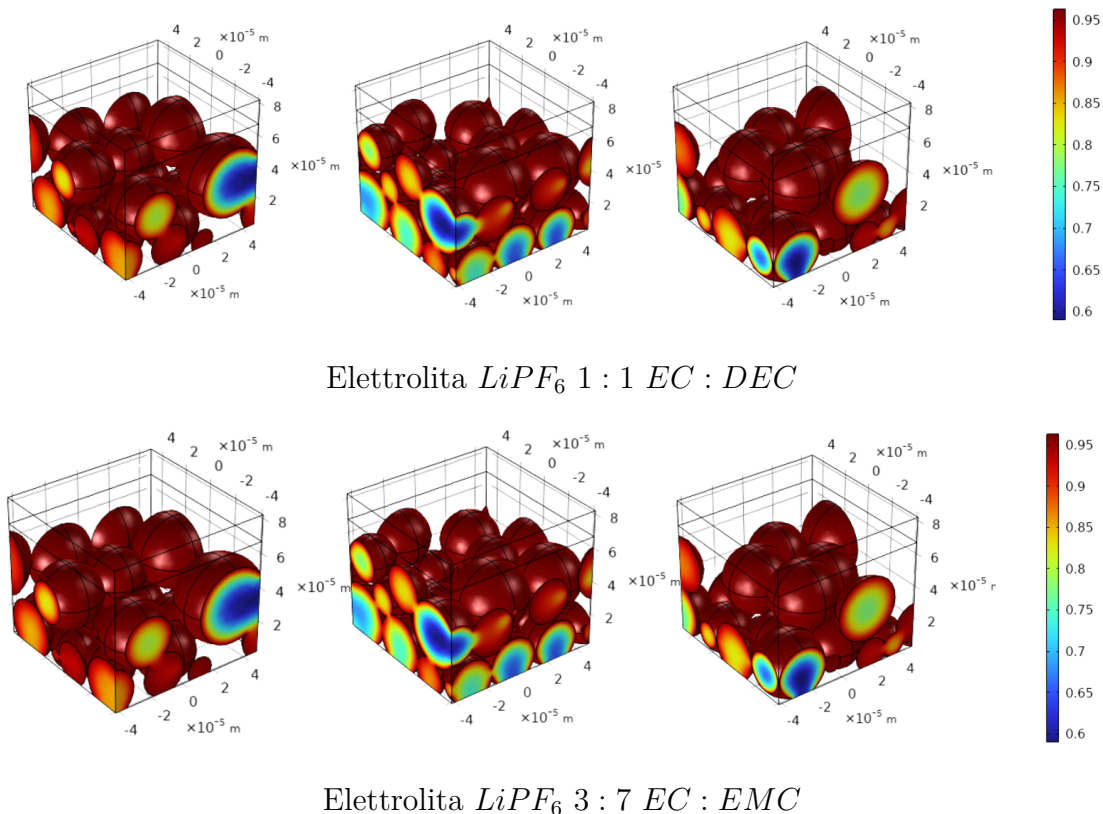


Elettrolita  $LiPF_6$  1 : 1  $EC$  :  $DEC$



Elettrolita  $LiPF_6$  3 : 7  $EC$  :  $EMC$

**Figura 4.23:** Distribuzione della concentrazione di litio intercalato al termine del processo di scarica normalizzata rispetto al valore massimo di concentrazione per i tre impaccamenti con diametro medio pari a  $20 \mu m$ .

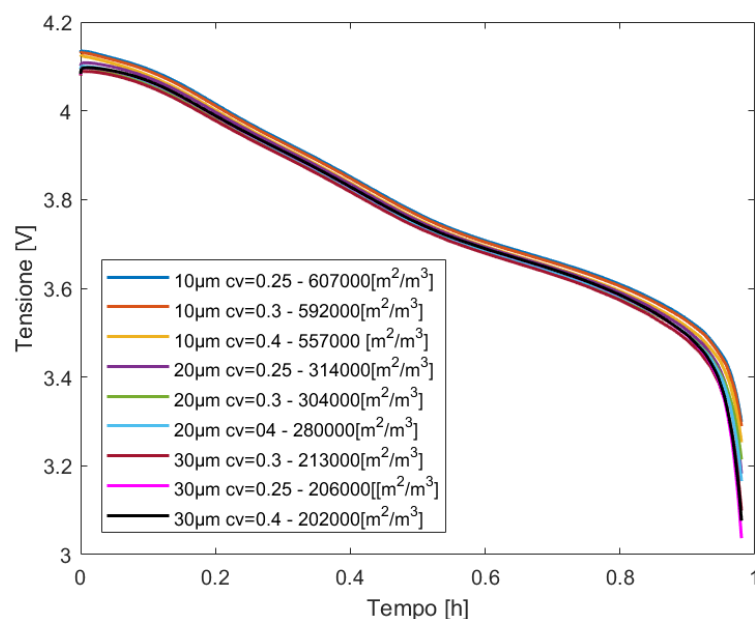


**Figura 4.24:** Distribuzione della concentrazione di litio intercalato al termine del processo di scarica normalizzata rispetto al valore massimo di concentrazione per i tre impaccamenti con diametro medio pari a  $30 \mu m$ .

### 4.2.3 Variazione del C-rate

E' stata valutata infine l'influenza del C-rate sulle performance delle semi-celle con catodi NMC811. A tal fine sono state ripetute le simulazioni dei nove impaccamenti con elettrolita  $LiPF_6$  1 : 1  $EC$  :  $DEC$  impostando il C-rate ad 1C.

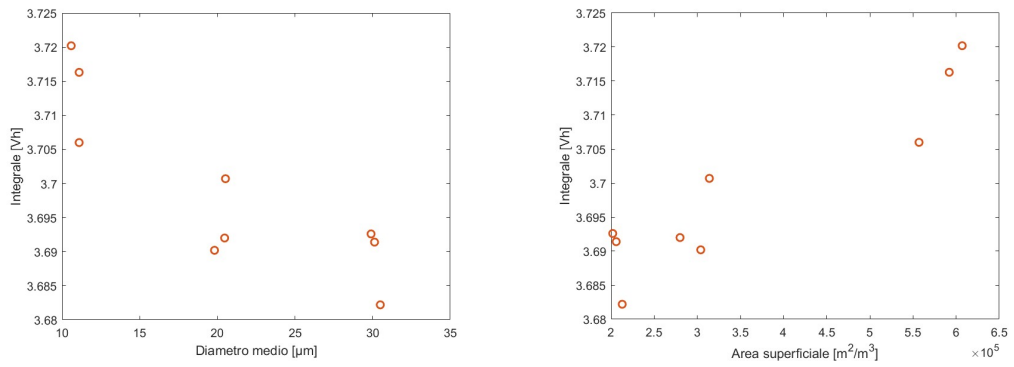
Le curve di scarica, riportate in Figura 4.25, risultano essere molto più distanziate rispetto a quelle ottenute a C/10, indicando un impatto della geometria del sistema molto più significativo all'aumentare del C-rate.



**Figura 4.25:** Curve di scarica dell’NMC111 ottenute ad 1C per i nove impacchamenti con elettrolita  $\text{LiPF}_6$  1:1 EC:DEC.

Ad alti C-rate, le curve di scarica tendono a discostarsi maggiormente al variare delle dimensioni delle particelle a causa delle limitazioni cinetiche che diventano più rilevanti in tali condizioni. Quando la velocità di scarica è alta, il tempo disponibile per il trasporto degli ioni di litio all’interno delle particelle di materiale attivo si riduce notevolmente. Nelle particelle più grandi, la distanza che gli ioni devono percorrere all’interno del materiale è maggiore, rendendo più difficile una diffusione efficiente. Di conseguenza, si crea una maggiore polarizzazione e la tensione della batteria diminuisce più rapidamente rispetto a quanto accade nelle particelle più piccole.

Inoltre, le particelle più grandi hanno una superficie specifica inferiore, limitando l’area di contatto con l’elettrolita, il che peggiora il trasporto degli ioni in entrata. Questo effetto è particolarmente pronunciato ad alti C-rate, poiché la rapida richiesta di intercalazione degli ioni esacerba le differenze di prestazione tra particelle di dimensioni diverse. Quindi, le particelle più piccole, che offrono una maggiore superficie per il trasporto degli ioni e una migliore diffusione, mostrano curve di scarica meno penalizzate rispetto a quelle delle particelle più grandi. L’effetto del maggior distanziamento si riflette nella variazione più accentuata degli integrali, mostrata nelle Figure 4.25.



**Figura 4.26:** Andamenti degli integrali delle curve di scarica ottenuti per i diversi impaccamenti di NMC811.

Come nel caso C/10 si riscontra il trend crescente dell'integrale delle curve di scarica con la superficie specifica e decrescente con il diametro medio.



## Capitolo 5

# Machine Learning

Il Machine Learning (ML), o apprendimento automatico, è una disciplina dell'intelligenza artificiale che si occupa dello sviluppo di algoritmi capaci di apprendere dai dati.

A differenza della programmazione tradizionale, in cui vengono specificate una serie di istruzioni dettagliate per la risoluzione del problema, gli algoritmi di machine learning apprendono autonomamente come svolgere il compito attraverso il rilevamento di schemi o relazioni nei dati di input per compiere previsioni o prendere decisioni.

Il presupposto fondamentale per lo sviluppo di modelli di ML è la disponibilità di un dataset, contenente le informazioni da elaborare ed eventualmente gli output che si vogliono ottenere dal modello. I dati raccolti vengono tipicamente sottoposti ad un *pre-processing* per valutare la presenza di *outliers*, riscalarle le variabili in ingresso e determinare quali di esse risultino indipendenti.

Il dataset così ottenuto è in parte utilizzato per l'addestramento del modello (*training*), in cui il sistema cerca dei *patterns* e regolarità che gli permettano di fare previsioni accurate. Una volta addestrato, il modello viene testato sulla restante parte del dataset per valutare le sue prestazioni. Se le previsioni risultano soddisfacenti, il modello è pronto per essere utilizzato in ambienti di produzione, per predire il comportamento del sistema analizzato a partire da dati nuovi non appartenenti al dataset di partenza.

Esistono quattro classi principali di machine learning, differenziate per il diverso approccio all'apprendimento [50]:

- *Supervised learning*: il modello viene addestrato utilizzando dati etichettati, ossia input con output noti. Il suo compito è imparare una mappatura tra gli input e gli output, in modo da poter fare previsioni corrette su nuovi dati. Un esempio classico è la previsione dei prezzi immobiliari, dove i dati sulle

caratteristiche di una casa vengono utilizzati per prevederne il prezzo;

- *Unsupervised learning*: il modello lavora con dati non etichettati. L'obiettivo è scoprire strutture o schemi nascosti all'interno dei dati, per poter raggruppare oggetti simili o ridurre la dimensionalità del dataset. Un'applicazione tipica è il *clustering*, come il raggruppamento di clienti con comportamenti simili per strategie di marketing personalizzate;
- *Semisupervised learning*: il modello utilizza un piccolo insieme di dati etichettati ed una grande quantità di dati non etichettati per migliorare l'efficienza del modello;
- *Reinforcement learning*: il modello apprende come agire in un ambiente ricevendo feedback sotto forma di ricompense o penalità in base alle azioni intraprese. Il modello cerca di massimizzare la ricompensa totale nel lungo termine, come avviene nei sistemi di trading o nei sistemi di controllo robotico.

Questo lavoro di tesi si è concentrato sull'implementazione di modelli di regressione basati su tecniche di supervised learning, il cui obiettivo consiste nella predizione della variabile target, ovvero il valore dell'integrale della curva di scarica ottenuta a  $C/10$ , al variare delle variabili esplicative, quali:

- il coefficiente di diffusione nel solido ( $D_s$ ) per descrivere il tipo di NMC;
- il diametro medio effettivo ( $d_m$ ) e la superficie specifica ( $a_s$ ) per rappresentare la geometria del sistema;
- il coefficiente di diffusione nel liquido ( $D_l$ ) per caratterizzare l'elettrolita.

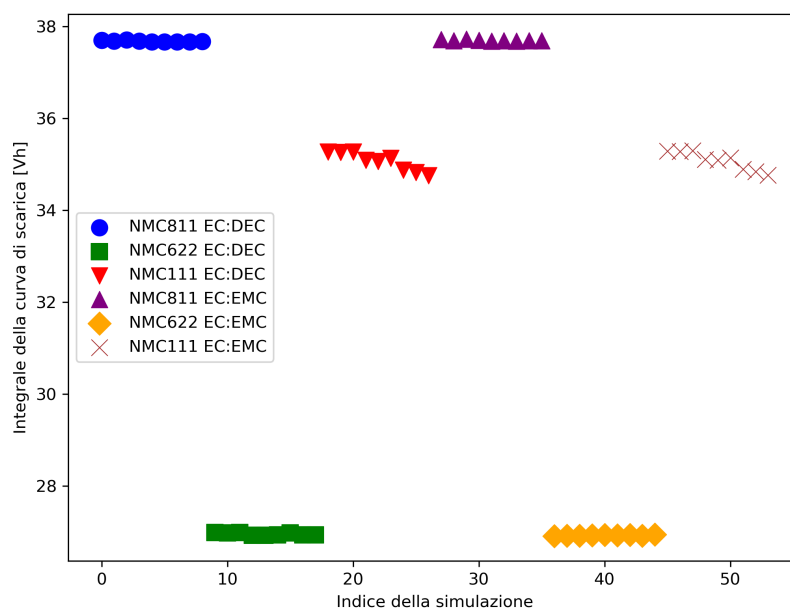
I modelli sono stati implementati su Python avvalendosi della libreria di Scikit-learn.

## 5.1 Pre-processing

I risultati delle simulazioni sono stati tabulati in un file di tipo CSV, dove ogni riga rappresenta una simulazione e le variabili sono contenute nelle diverse colonne.

Per ottenere una visione preliminare della distribuzione della variabile target e di eventuali tendenze o anomalie, è stato diagrammato l'andamento dell'integrale della curva di scarica (Figura 5.1).





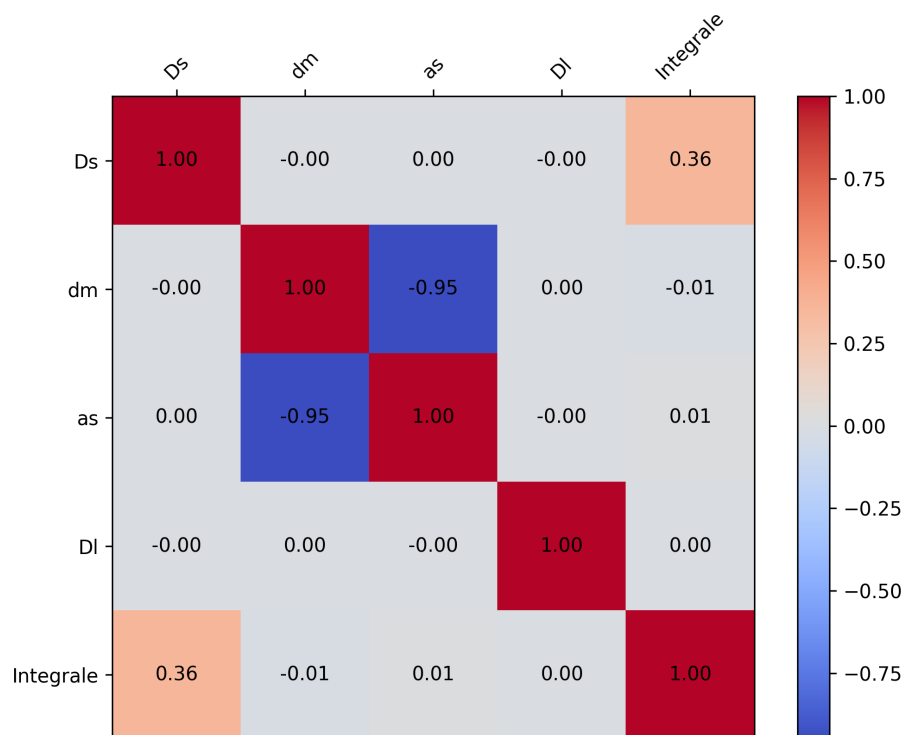
**Figura 5.1:** Andamento degli integrali della curva di scarica.

Dalla Figura 5.1 è stato possibile notare l'esistenza di sei regimi distinti caratterizzati da un comportamento stabile dell'integrale, interrotto da transizioni rapide in corrispondenza del passaggio da una chimica all'altra. L'andamento suggerisce una forte influenza del parametro descrittivo del tipo di NMC ( $D_s$ ) nella determinazione della variabile target.

Per migliorare la comprensione sulle interazioni tra le variabili esplicative e la variabile target e tra loro stesse è stata valutata la correlazione di Pearson.

Il risultato di questa valutazione consiste in un coefficiente compreso tra -1 e +1 che misura la forza e la direzione della relazione lineare tra le variabili analizzate. Il valore +1 indica una perfetta relazione positiva e quindi quando una variabile aumenta, l'altra aumenta in modo proporzionale, viceversa il valore -1 rappresenta una perfetta relazione negativa, cioè quando una variabile aumenta, l'altra diminuisce in modo proporzionale. Un valore uguale a 0 indica assenza di correlazione lineare.

I risultati della valutazione della correlazione di Pearson nel caso applicativo sono illustrati nella matrice in Figura 5.2 ed apparentemente confermano che l'integrale sia unicamente legato al coefficiente di diffusione nel solido.



**Figura 5.2:** Matrice degli indici di correlazione di Pearson.

Inoltre, come prevedibile, la matrice mostra una forte correlazione negativa tra il diametro medio e la superficie specifica essendo questa inversamente proporzionale al diametro. Avere due predittori correlati in un modello può essere problematico principalmente a causa della multicollinearità e della ridondanza informativa.

Nel primo caso, i coefficienti delle variabili predittive diventano meno interpretabili e più sensibili a variazioni nei dati, portando a stime imprecise ed a una maggiore difficoltà nell'interpretare l'impatto di ciascun predittore sulla variabile target. In aggiunta, se due variabili esplicative sono altamente correlate, spesso forniscono informazioni simili al modello e quindi includerle entrambe potrebbe non aggiungere valore informativo, ma solo duplicare le informazioni.

Pertanto è stato scelto di trascurare il diametro medio a favore della superficie specifica.

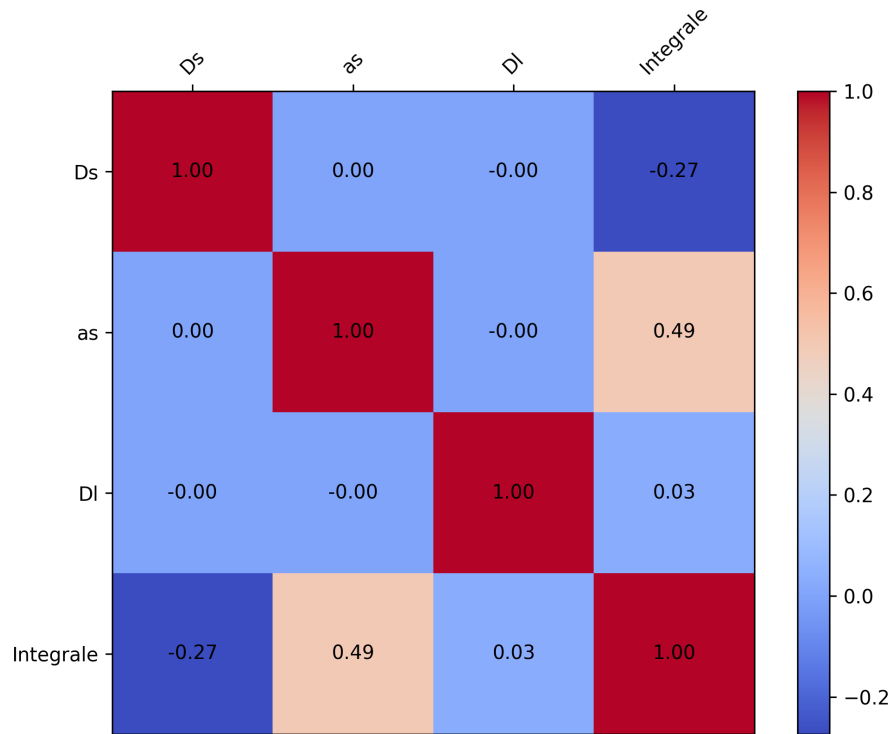
Per cercare di cogliere le variazioni relative all'interno di ogni singolo regime e facilitare il confronto tra di essi, si è proceduto alla normalizzazione della variabile target ( $y$ ) tra massimo e minimo di ogni regime. Inoltre, poiché le curve di scarica sono state ottenute ad intervalli di tempo diversi in base ai diversi SoC disponibili

(Tabella 4.12), è stato necessario normalizzare anche rispetto alla durata della scarica. La normalizzazione è stata eseguita applicando la seguente formula:

$$y' = \frac{y - \min(y)}{\max(y) - \min(y)} \cdot \frac{1}{t_{end} - t_{start}} \quad (5.1)$$

Dove  $y'$  indica il valore normalizzato,  $\min(y)$  è il valore minimo assunto dall'integrale  $y$  nello specifico regime,  $\max(y)$  è il corrispettivo valore massimo,  $t_{end}$  corrisponde all'istante di tempo a cui si è conclusa la scarica e  $t_{start}$  l'istante a cui ha avuto inizio il processo.

E' stata quindi ripetuta la valutazione della correlazione di Pearson considerando l'integrale normalizzato ed ottenendo la matrice in Figura 5.3.



**Figura 5.3:** Matrice degli indici di correlazione di Pearson: integrale normalizzato.

La normalizzazione ha permesso di rilevare la dipendenza della variabile target non solo sul parametro chimico  $D_s$ , ma anche del parametro geometrico  $a_s$ . Il basso indice di correlazione tra il coefficiente di diffusione nel liquido e l'integrale normalizzato, stabilisce che non esiste una relazione di tipo lineare tra le due

variabili ma non esclude relazioni diverse come quadratiche o logaritmiche.

Alcuni algoritmi di machine learning, come il K-Nearest Neighbors o il Support Vector Machines, risultano sensibili alle diverse scale delle variabili esplicative ed è pertanto utile scalarle in modo che ognuno di essa contribuisca in modo equilibrato al modello, migliorando la stabilità e l'efficienza degli algoritmi.

Esistono più strategie per scalare la generica variabile  $x$ , nel presente lavoro sono state utilizzate:

- StandardScaler:

$$x' = \frac{x - \bar{x}}{STD} \quad (5.2)$$

dove  $x'$  rappresenta la variabile normalizzata e  $\bar{x}$  il suo valore medio.

- MinMaxScaler:

$$x' = \frac{x - \min(x)}{\max(x) - \min(x)} \quad (5.3)$$

dove  $\min(x)$  è il valore minimo assunto dalla variabile  $x$  e  $\max(x)$  è il massimo.

## 5.2 Modelli di Regressione

I modelli di regressione consistono nel trovare una funzione che legghi la variabile target ( $y$ ) e le variabili esplicative che descrivono le caratteristiche del sistema ( $x_i$ ).

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (5.4)$$

In base al tipo di relazione  $f$  è possibile classificare le regressioni in:

- Regressione lineare: la relazione tra la variabile target e le variabili esplicative è lineare e quindi l'effetto di ciascun predittore sulla variabile target è costante;
- Regressione non lineare: la relazione tra le variabili è descritta da una curva o una funzione esponenziale.

Durante l'addestramento di un modello di regressione vengono definiti i coefficienti dei predittori in modo da minimizzare la funzione di perdita o *loss*, espressa tipicamente in termini di errore quadratico medio (MSE) o di errore assoluto medio (MAE):

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (5.5)$$

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i - \hat{y}_i| \quad (5.6)$$

Dove  $\hat{y}_i$  indica la  $i$ -esima predizione mentre  $y_i$  rappresenta il corrispettivo valore reale ed  $N$  è il numero di campioni del dataset.

Tuttavia, quando un modello si adatta eccessivamente ai dati di addestramento, imparando non solo i pattern generali ma anche il rumore o le fluttuazioni casuali, si verifica il fenomeno indesiderato dell'overfitting.

In questo caso, il modello mostra prestazioni eccellenti sui dati di addestramento, ma perde la capacità di generalizzare su nuovi dati, compromettendo la sua capacità predittiva. L'overfitting è particolarmente comune nei modelli con una struttura complessa o quando il dataset di addestramento è limitato, come nel caso in esame.

Per limitare il rischio di overfitting, è stata adottata la strategia della  $k$ -fold cross-validation che consiste nel suddividere il dataset in  $k$  cartelle ed effettuare  $k$  addestramenti. In particolare, l' $i$ -esimo addestramento usa l' $i$ -esima cartella come testing set e le rimanenti  $k-1$  cartelle come training set [51].

Nella versione base, le cartelle vengono create rispettando l'ordine del dataset in input. Tuttavia, nel caso in esame, l'ordine del dataset è coerente con l'ordine delle simulazioni. Quindi, ad ogni iterazione, il set usato come testing contiene quasi esclusivamente campioni estratti dallo stesso NMC e dallo stesso elettrolita, che saranno di conseguenza meno rappresentati nel training set. Questo porta a delle perdite maggiori perché le chimiche proposte nella fase di testing non sono state osservate sufficientemente durante l'addestramento. E' stato quindi inserito lo *shuffle* prima della selezione del  $k$ -fold. Il mescolamento casuale dei campioni nel dataset garantisce che ogni cartella contenga una distribuzione più omogenea e rappresentativa delle diverse simulazioni.

Nei prossimi paragrafi verranno presentati i diversi modelli di regressione sviluppati con l'ausilio della libreria Scikit learn di Python, basandosi sulle informazioni tratte dal libro *Hands-On Machine Learning with Scikit-Learn and TensorFlow* [50]. Per ogni modello è stata adottata la tecnica del  $k$ -fold cross-validation suddividendo le 54 simulazioni in 9 cartelle.

Per facilitare la comprensione dei risultati, i valori predetti verranno presentati alla scala effettiva dell'integrale applicando la formula inversa rispetto a quella usata per la normalizzazione (equazione 5.1). La qualità dei modelli utilizzati è stata valutata tramite il MAE, il MSE, l'errore assoluto percentuale medio (MAPE da Mean Absolute Percentage Error) ed il coefficiente di determinazione ( $R^2$ ) definiti di seguito:

- il MAPE sprime quanto l'errore medio in percentuale si discosti dai valori reali ed è valutato come segue:

$$MAPE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right| \quad (5.7)$$

- il coefficiente di determinazione valuta quanto bene un modello di regressione lineare spiega la variabilità dei dati dipendenti rispetto ai valori medi osservati. E' determinato tramite la seguente formulazione:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{(y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (5.8)$$

dove  $\bar{y}$  indica il valore medio della variabile target.

Quando  $R^2 = 0$  il modello non è in grado di gestire la variabilità dei dati, viceversa quando  $R^2 = 1$  si verifica una perfetta predizione dei dati.

La valutazione dei suddetti parametri è riassunta nella Tabella riepilogativa 5.1.

### 5.2.1 Regressione lineare

Il modello implementato più semplice è la regressione lineare che cerca di trovare una relazione lineare tra i predittori e la variabile target:

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 \quad (5.9)$$

Lo scopo del modello è trovare i coefficienti  $\beta_i$  che minimizzano la somma dei quadrati degli errori (MSE, Equazione 5.5).

### 5.2.2 Regressione lineare *Ridge*

La regressione Ridge è una variante della regressione lineare classica che utilizza una tecnica di regolarizzazione per evitare overfitting. In questo caso, l'obiettivo è minimizzare una funzione di costo (Equazione 5.10) che combina l'errore tra i valori effettivi e quelli predetti (come nella regressione lineare standard) e un termine di penalizzazione proporzionale alla somma dei quadrati dei coefficienti del modello.

$$Costo = \|y - \hat{y}\|_2^2 + \alpha \|\beta\|_2^2 \quad (5.10)$$

Dove  $\alpha$  è il parametro di regolarizzazione che controlla l'importanza del termine di penalizzazione: se pari a zero il modello si riduce ad una regressione lineare classica, all'aumentare di  $\alpha$ , aumenta la penalizzazione e la riduzione dei coefficienti rendendo il modello meno sensibile ai dati di training e, quindi, riducendo il rischio di overfitting ma aumentando il rischio di underfitting se  $\alpha$  diventa troppo grande. Nel caso in esame, è stato impostato il valore pari ad 1 consigliato nella guida di Scikit-learn.

### 5.2.3 Regressione lineare *LASSO*

Un'altra variante della regressione lineare classica che include una forma di regolarizzazione per prevenire l'overfitting e selezionare automaticamente le caratteristiche più rilevanti è LASSO (Least Absolute Shrinkage and Selection Operator). Anche in questo caso nella funzione di costo è introdotta una penalizzazione ottenendo la seguente formulazione:

$$Costo = \frac{1}{2N} \|y - \hat{y}\|_2^2 + \alpha \|\beta\|_1 \quad (5.11)$$

Dove  $N$  è il numero di simulazioni usate per il training,  $\|\beta\|_1$  è la norma 1 dei coefficienti ovvero la somma dei loro valori assoluti,  $\alpha$  è il parametro di regolarizzazione che controlla l'intensità della penalizzazione e nel caso in analisi è stato lasciato il valore di default pari a 0.5.

La caratteristica di questo modello risiede nel fatto che la penalizzazione tende a spingere alcuni coefficienti a zero, il che può portare a una selezione automatica delle caratteristiche. Quindi, il LASSO può eliminare variabili non rilevanti, creando modelli più semplici e interpretabili.

### 5.2.4 Regressione lineare *Elastic Net*

La regressione Elastic Net combina entrambe le penalizzazioni introdotte dalla regressione Ridge e LASSO attraverso due parametri di regolazione:  $\alpha$  che controlla l'intensità della penalizzazione e  $\rho$  che bilancia il contributo tra le due formulazioni.

$$Costo = \frac{1}{2N} \|y - \hat{y}\|_2^2 + \alpha \rho \|\beta\|_1 + \frac{1}{2} \alpha (1 - \rho) \|\beta\|_2^2 \quad (5.12)$$

Se  $\rho = 1$  il modello si riduce alla regressione lineare LASSO, invece se  $\rho = 0$  si ottiene la funzione di costo usata nella regressione lineare Ridge.

Nel caso in esame sono stati impostati i valori di default  $\alpha = 0.1$  e  $\rho = 0.5$ .

### 5.2.5 K-Nearest Neighbors

K-Nearest Neighbors è un algoritmo di ML ampiamente utilizzato sia per problemi di regressione che di classificazione, in cui l'obiettivo consiste nell'assegnare una categoria piuttosto che la predizione di un numero.

A differenza dei modelli di regressione lineare, il KNN non si basa su alcuna assunzione esplicita sulla distribuzione dei dati o sulla relazione tra i predittori e la variabile target, ma predice in base alla media dei valori osservati nei  $k$  campioni vicini.

La scelta del numero  $k$  di vicini considerati può influenzare notevolmente le performance. Infatti, se  $k$  è troppo piccolo il modello potrebbe essere molto sensibile al rumore, mentre elevati valori di  $k$  potrebbero diluire l'informazione utile. Nel caso in esame, in seguito a diverse prove il valore è stato impostato a 3.

### 5.2.6 Support Vector Regressor

Il Support Vector Regressor (SVR) è un metodo di regressione che estende i principi delle Support Vector Machines (SVM) ai problemi di previsione continua. Invece di cercare un iperpiano che separa le classi, come nelle SVM per la classificazione, l'SVR cerca una funzione che si adatti ai dati in modo da minimizzare l'errore di previsione, ma con un approccio più robusto e regolarizzato.

Nel SVR, l'obiettivo è trovare una funzione di previsione che abbia un errore inferiore a una certa soglia  $\epsilon$ . La funzione di previsione cerca di approssimare i dati reali, mantenendo al contempo una certa semplicità ed evitando di adattarsi eccessivamente ai rumori o agli outliers presenti nel dataset. La complessità della funzione di previsione dipende dal tipo di kernel selezionato. Nel caso in analisi è stato utilizzato un kernel polinomiale per cercare di catturare eventuali relazioni non lineari tra le variabili predittive e la variabile target, proiettando i dati in uno spazio di dimensioni superiori dove le relazioni possono essere più facilmente modellate come lineari.

Il modello SVR include un parametro di regolarizzazione,  $C$ , che controlla il trade-off tra la minimizzazione dell'errore di previsione e la complessità della funzione. Nell'implementazione su Python sono stati impostati i valori di default dei parametri caratteristici (0.5 per  $C$  e 0.1 per  $\epsilon$ ) ed è stato specificato un kernel polinomiale di grado 5.

### 5.2.7 Decision Tree Regressor

Il Decision Tree è un modello di regressione che utilizza una struttura ad albero per fare previsioni.

La costruzione dell'albero prevede la suddivisione del dataset in sottogruppi sempre più piccoli attraverso una serie di decisioni basate sui valori delle variabili predittive. Ogni nodo dell'albero rappresenta una domanda o una condizione che divide i dati in due o più rami, mentre le foglie dell'albero rappresentano le previsioni finali.

La divisione continua in modo ricorsivo fino a quando ogni ramo dell'albero raggiunge un criterio di arresto. Nel caso in esame sono state lasciate le impostazioni predefinite, che richiedono che ogni nodo abbia almeno due campioni e che ogni foglia abbia almeno un campione.

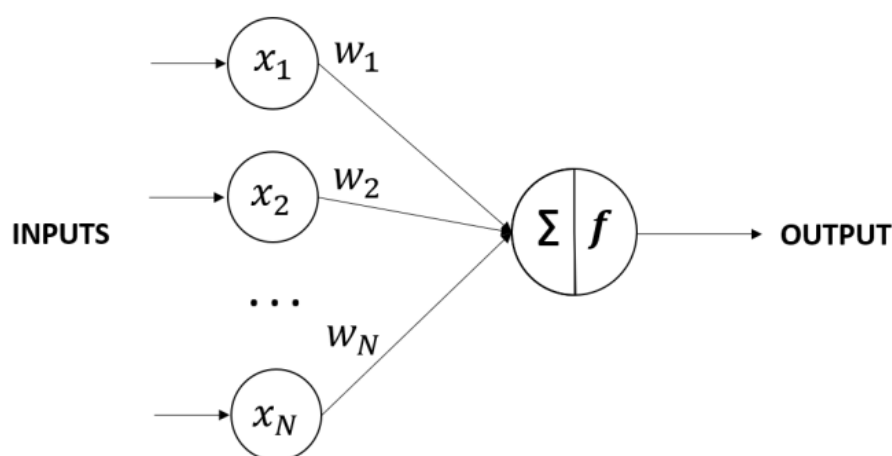
In ogni nodo dell'albero, viene scelta la variabile predittiva e il punto di soglia che



riducono al massimo l'errore e la varianza. La qualità della divisione è valutata attraverso l'errore quadratico medio (MSE, Equazione 5.5). Questo approccio consente al Decision Tree Regressor di catturare relazioni non lineari e interazioni tra variabili senza assumere una forma specifica per la funzione di previsione.

### 5.3 Reti Neurali

Una rete neurale è un modello di ML ispirato al funzionamento del cervello umano. E' infatti costituita da un insieme di unità fondamentali chiamate neuroni (o nodi), in grado di ricevere delle informazioni in ingresso ed elaborarle per produrre degli output.



**Figura 5.4:** Schema di funzionamento di un neurone [52].

In particolare, ogni neurone riceve degli input  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , li combina attraverso una somma pesata, introduce un bias ( $b$ ), ovvero un valore costante che migliora la flessibilità del modello, ed infine applica una funzione di attivazione ( $f$ ). Matematicamente l'azione di un neurone può essere descritta dalla seguente relazione:

$$z = f(w_1x_1 + w_2x_2 + \dots + w_nx_n + b) = f(\mathbf{w}^T \mathbf{x} + b) \quad (5.13)$$

Dove  $w_i$  per  $i = 1, 2, \dots, n$  sono i pesi associati alle  $n$  variabili in input.

I neuroni sono generalmente organizzati in uno o più *layers* o strati. Quindi è utile generalizzare l'equazione 5.13 all'interno di un generico strato come di seguito:

$$\mathbf{z} = \mathbf{W}\mathbf{x} + \mathbf{b} \quad (5.14)$$

Dove  $\mathbf{z}$  è il vettore degli output nel generico strato che può essere passato in input ai neuroni dello strato successivo,  $\mathbf{W}$  è la matrice dei pesi,  $\mathbf{x}$  è il vettore delle

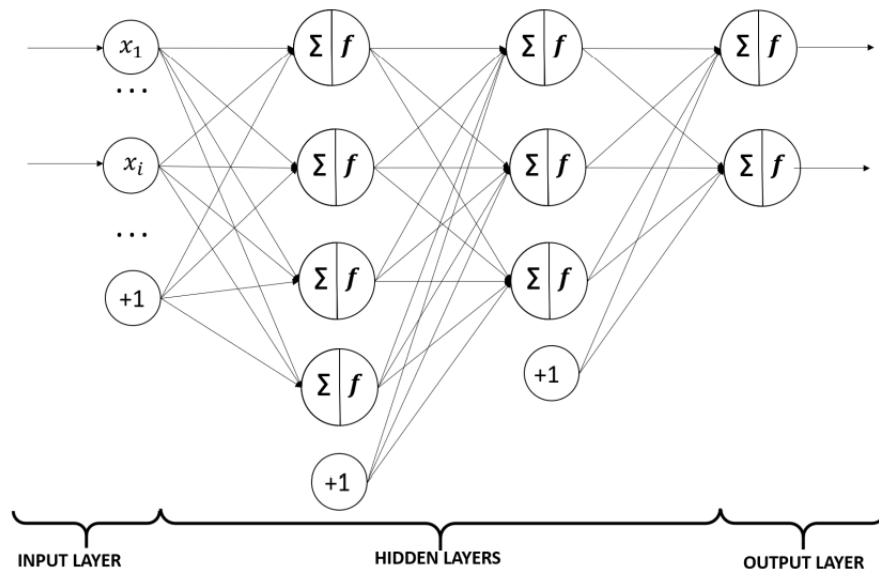
variabili in input proveniente dai neuroni appartenenti allo strato precedente e  $\mathbf{b}$  è il vettore dei bias.

Sebbene esistano reti a singolo strato, in cui l'output è direttamente connesso allo strato di input, queste sono limitate alla risoluzione di problemi linearmente separabili, ossia casi in cui i dati possono essere distinti da una linea retta o un iperpiano nel caso di dati multidimensionali. Per affrontare applicazioni più complesse, che richiedono la gestione di relazioni non lineari, è necessario introdurre uno o più strati intermedi tra quello di input e quello di output, detti strati *nascosti*. In tal caso, si parla di Multi-Layers Perceptron (MLP) o di Deep Neural Network (DNN) qualora gli strati nascosti fossero due o più. In ogni caso, per descrivere accuratamente la struttura della rete è fondamentale definire il numero di layers che la compongono ed il numero di neuroni che costituiscono ogni strato.

Considerando due strati, è possibile esprimere il vettore della variabile target come di seguito riportato:

$$\mathbf{z} = f^{II} \left[ \mathbf{W}^{II} f^I (\mathbf{W}^I \mathbf{x}^I + \mathbf{b}^I) + \mathbf{b}^{II} \right] \quad (5.15)$$

Dove gli apici fanno riferimento all'indice dello strato.



**Figura 5.5:** Semplice rete MLP caratterizzata da due hidden layer oltre ai livelli di input ed output [52].

L'addestramento di una rete neurale ha inizio con l'inizializzazione in modo casuale dei pesi e dei bias, successivamente ha inizio la fase di feedforward in cui i dati in ingresso al modello vengono trasmessi dallo strato di input ai successivi

strati nascosti fino ad arrivare allo strato di output. In ogni passaggio, i neuroni di uno strato eseguono una somma pesata degli input ricevuti, li elaborano con una funzione di attivazione, che nel caso in esame è una ReLU, ed inviano il risultato allo strato successivo. Alla fine, la rete produce una previsione basata sui pesi attuali e viene valutata la funzione di perdita o errore, che misura la differenza tra l'output previsto dalla rete e il valore reale desiderato.

Una volta calcolato l'errore, si passa alla fase di backpropagation, dove l'errore viene *propagato* all'indietro attraverso la rete, aggiornando i pesi in modo da ridurre l'errore per le future previsioni. Durante la backpropagation, si utilizza la derivata della funzione di perdita rispetto ai pesi, che indica in che direzione (e di quanto) modificare ciascun peso per ridurre l'errore. Questo calcolo viene effettuato con la regola della catena del calcolo differenziale, e consente di aggiornare i pesi strato per strato, partendo dallo strato di output e risalendo fino allo strato di input.

Per aggiornare i pesi, si utilizza un algoritmo di ottimizzazione, tipicamente il gradient descent. Il metodo del gradiente discendente modifica i pesi nella direzione opposta al gradiente della funzione di perdita, con l'obiettivo di raggiungere il minimo della funzione di errore. Il passo di aggiornamento dei pesi è determinato da un parametro chiamato learning rate, che controlla quanto velocemente la rete *impara*. Un learning rate troppo alto può portare a un apprendimento instabile, mentre uno troppo basso rallenta il processo di addestramento. Nel modello implementato nell'ambito di questo lavoro di tesi, è stata utilizzata una variante avanzata del gradient descent, chiamata Adam, che include meccanismi per adattare automaticamente il learning rate durante l'addestramento, migliorando la stabilità e la velocità di convergenza.

L'intero processo di feedforward, calcolo dell'errore, backpropagation e aggiornamento dei pesi viene ripetuto per molte epoche (iterazioni sull'intero set di dati). Dopo ogni epoca, la rete diventa progressivamente migliore nel fare previsioni accurate. Durante l'addestramento, la rete può essere verificata periodicamente su un set di validazione (un sottoinsieme dei dati che non viene utilizzato per aggiornare i pesi) per monitorare la sua capacità di generalizzare a nuovi dati. L'addestramento si conclude quando l'errore sul set di addestramento e sul set di validazione si stabilizza o raggiunge un valore accettabile (la tolleranza di default è pari a  $10^{-4}$ ), la rete raggiunge un numero determinato di epoche (1000 nel caso specifico dell'applicazione) oppure quando l'errore converge.

Sono state create dieci reti, cinque delle quali composte da un unico layer nascosto e le restanti cinque costituite da due layer nascosti. Il numero di neuroni è stato variato tra 5, 10, 25, 50 e 100 ed è stato mantenuto uguale per ogni layer nascosto. I risultati migliori si ottengono per l'architettura caratterizzata da due strati nascosti ognuno dei quali contenente 100 neuroni, sebbene l'errore medio assoluto

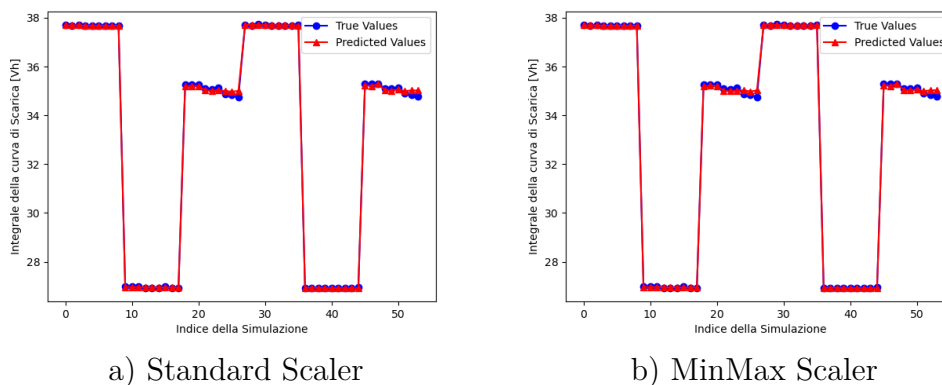
sia di poco inferiore a quello ottenuto con la semplice regressione lineare. Probabilmente, i risultati risentono della limitatezza del dataset e le prestazioni delle reti possono essere migliorate ampliando il numero di dati disponibili.

## 5.4 Confronto tra i modelli implementati

I risultati ottenuti, riassunti in Tabella 5.1, offrono una panoramica delle prestazioni dei modelli di machine learning applicati a un dataset composto da 54 simulazioni. Le tecniche di scaling utilizzate, Standard Scaler e MinMax Scaler, influenzano i risultati in maniera differente a seconda del modello.

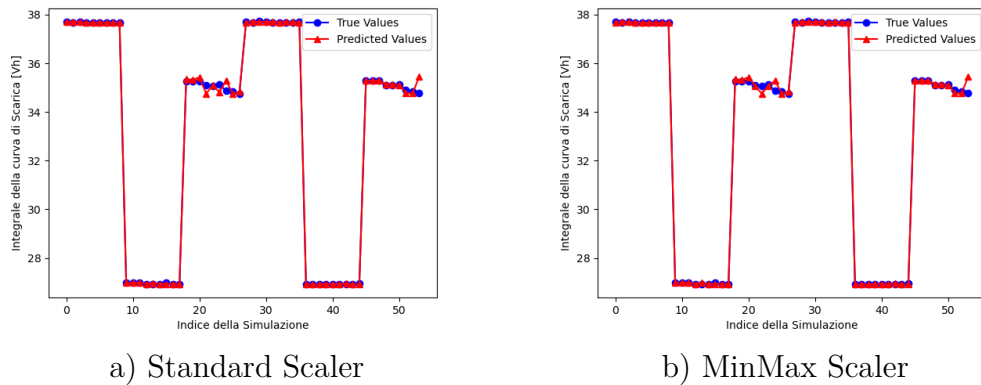
I modelli lineari, come la regressione lineare e Ridge, hanno dimostrato buone performance, con errori relativamente bassi e valori di  $R^2$  molto vicini a 1, indipendentemente dalla tecnica di scaling applicata. Ciò suggerisce che tali modelli riescono a catturare efficacemente la relazione lineare nei dati.

I modelli Lasso ed Elastic Net, che includono il termine di regolarizzazione  $\alpha\|\beta\|_1$ , hanno ottenuto prestazioni inferiori rispetto a Ridge e alla regressione lineare classica, ma mantengono comunque un buon valore di  $R^2$ , sebbene con errori più elevati. Questo potrebbe indicare che il dataset non richiede una forte regolarizzazione, probabilmente a causa del numero limitato di dati e della semplicità intrinseca del problema.



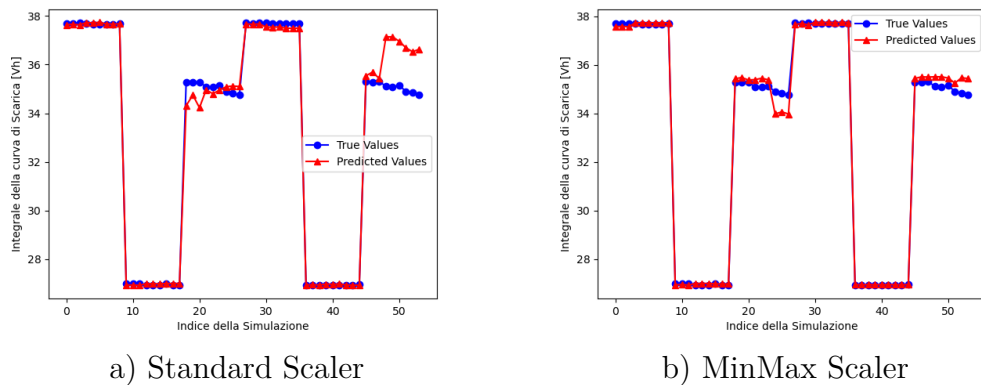
**Figura 5.6:** Regressione Lineare: confronto tra predizioni e valori reali.

Il modello K-nearest neighbors (KNN) presenta errori leggermente superiori rispetto ai modelli lineari. Anche il Support Vector Regressor (SVR) ed il Decision Tree mostrano risultati accettabili, con valori di  $R^2$  elevati, sebbene le loro prestazioni non eguagliano quelle dei modelli lineari.

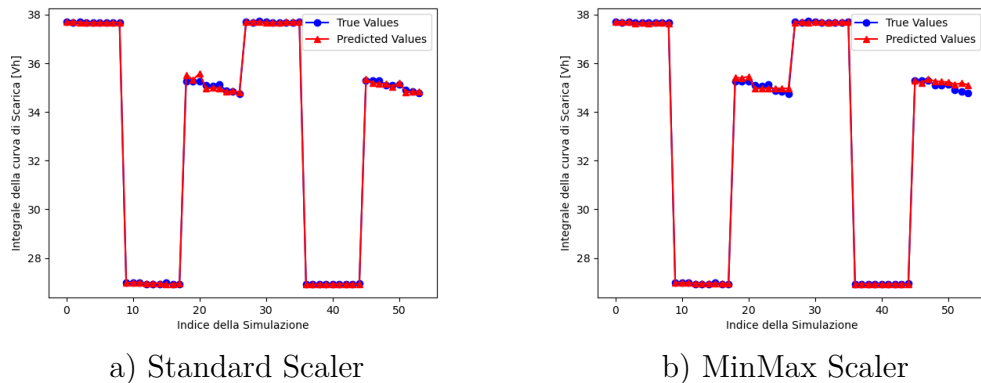


**Figura 5.7:** Decision Tree: confronto tra predizioni e valori reali.

Per quanto riguarda il Multi Layer Perceptron (MLP), i risultati sono molto più vari. Le configurazioni più semplici, come MLP(5) in Figura 5.8, mostrano prestazioni piuttosto scarse, con errori elevati e valori di  $R^2$  inferiori rispetto ai modelli lineari. Tuttavia, aumentando il numero di neuroni e strati, le prestazioni migliorano significativamente ed in particolare la configurazione MLP(100,100) è la più performante, come mostrano i grafici in Figura 5.9, dagli errori molto bassi e dal  $R^2$  molto prossimo al valore unitario riassunti in Tabella 5.1.



**Figura 5.8:** Multi Layer Perceptron (5): confronto tra predizioni e valori reali.



**Figura 5.9:** Multi Layer Perceptron (100,100): confronto tra predizioni e valori reali.

Probabilmente i risultati positivi ottenuti con reti complesse è legato all'overfitting. Infatti, le reti neurali sono definite da molti parametri e di conseguenza necessitano di un grande volume di dati per essere addestrate correttamente. Con un dataset limitato, il modello può facilmente sovradattarsi, cioè imparare le caratteristiche specifiche del dataset di addestramento, perdendo la capacità di generalizzare su altri dati non visti. Anche se il k-fold suddivide i dati in più sottoinsiemi per fare validazione incrociata e mitigare il sovradattamento, questo metodo non aggiunge dati nuovi, quindi non risolve completamente il problema della limitata quantità di dati. Se la rete neurale è molto complessa, cioè ha molti parametri, può comunque imparare a *memorizzare* i dati anche nelle diverse suddivisioni, portando a un'elevata varianza nelle prestazioni e a un rischio di sovradattamento persistente.

Il confronto tra le due tecniche di scaling evidenzia che il MinMax Scaler tende a migliorare le prestazioni dei modelli complessi, come le reti neurali, rispetto allo Standard Scaler. Per i modelli più semplici, come la regressione lineare, le differenze tra i due approcci di scaling sono minime. In conclusione, i modelli lineari risultano essere sufficientemente potenti per catturare la relazione tra i dati. Sebbene le reti neurali abbiano mostrato prestazioni eccellenti, il numero limitato di simulazioni suggerisce che i risultati potrebbero essere influenzati dal sovradattamento. Di conseguenza, per migliorare la robustezza dei modelli e la capacità di generalizzazione sarebbe preferibile aumentare il numero di simulazioni.

Model	Standard Scaler				MinMax Scaler			
	MAE	MSE	MAPE	$R^2$	MAE	MSE	MAPE	$R^2$
Linear Regression	0.0428	0.0051	0.001264	0.9997	0.04443	0.00571	0.00131	0.99966
Ridge	0.0434	0.0052	0.001283	0.99918	0.04362	0.00505	0.00129	0.9997
Lasso	0.0739	0.0142	0.002145	0.99918	0.0739	0.01415	0.00215	0.99918
Elastic Net	0.0739	0.0142	0.002145	0.99963	0.0739	0.01415	0.00215	0.99918
K-nearest neighbors	0.0479	0.0066	0.00139	0.99927	0.04361	0.00613	0.00126	0.99966
Support Vector Regressor (poly)	0.0649	0.0126	0.00189	0.99892	0.06493	0.01261	0.00189	0.99898
Regression Tree	0.0544	0.0173	0.001576	0.99892	0.04961	0.0153	0.00144	0.99898
Multi Layer Perceptron (5)	0.3362	0.4507	0.009643	0.97589	0.16472	0.07386	0.00475	0.99566
Multi Layer Perceptron (10)	0.2036	0.1219	0.005886	0.99342	0.17025	0.1097	0.00491	0.99421
Multi Layer Perceptron (25)	0.1782	0.0912	0.005123	0.99499	0.09796	0.0337	0.0028	0.99813
Multi Layer Perceptron (50)	0.0965	0.0297	0.002809	0.99836	0.09203	0.02347	0.00264	0.99869
Multi Layer Perceptron (100)	0.0579	0.0094	0.001681	0.99947	0.06106	0.01226	0.00177	0.99936
Multi Layer Perceptron (5,5)	0.3933	0.3491	0.011344	0.98048	0.37617	0.47557	0.01077	0.97313
Multi Layer Perceptron (10,10)	0.0767	0.0179	0.002229	0.99896	0.23617	0.19247	0.00679	0.9892
Multi Layer Perceptron (25,25)	0.1193	0.0514	0.003446	0.00345	0.05629	0.01112	0.00166	0.99939
Multi Layer Perceptron (50,50)	0.0723	0.0163	0.002088	0.99898	0.08974	0.03338	0.00259	0.99795
Multi Layer Perceptron (100,100)	0.0398	0.0050	0.001165	0.99969	0.05937	0.01048	0.00172	0.99942

**Tabella 5.1:** Performance dei modelli di machine learning implementati.





## Capitolo 6

# Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi è stato sviluppato un approccio che combina simulazioni elettrochimiche e algoritmi di machine learning per analizzare le performance di semi-celle a base di NMC, con l'obiettivo di comprendere l'influenza della composizione dell'elettrolita, della chimica e della distribuzione granulometrica del materiale attivo. Le simulazioni, eseguite utilizzando il software COMSOL Multiphysics, hanno generato dati relativi alle curve di scarica ed alla concentrazione di litio durante e al termine del processo di scarica.

I risultati ottenuti dimostrano che la chimica del NMC, in particolare il potenziale di equilibrio del catodo, incide significativamente sulle prestazioni elettrochimiche restituite dal modello. E' stato inoltre osservato che la geometria dell'impaccamento influisce diversamente a seconda del catodo: al diminuire del coefficiente di diffusione nel solido, le curve di scarica tendono a differenziarsi maggiormente ed a spostarsi verso tensioni più alte con l'aumento della superficie specifica. Questo effetto diventa più pronunciato in condizioni di alta corrente, dove la dimensione delle particelle rivela un impatto significativo sulle prestazioni della cella. Inoltre, l'uso di un elettrolita con coefficiente di diffusione più alto tende a migliorare le prestazioni elettrochimiche, ad eccezione del catodo NMC622, per il quale si riscontra un comportamento opposto.

Infine, i valori medi di concentrazione di litio intercalato all'interno del materiale attivo, non presentano alcun andamento in funzione della superficie specifica o del diametro medio. Ciò potrebbe essere in parte attribuito all'utilizzo di un coefficiente di diffusione del litio costante all'interno degli NMC, che inevitabilmente semplifica la rappresentazione del processo e che può condurre a sovrastimare o sottostimare la velocità di diffusione in certe regioni dell'elettrodo.

Ciononostante, il lavoro ha permesso di evidenziare le interazioni tra la chimica, la geometria delle particelle e l'elettrolita nelle batterie al litio, identificando come tali variabili possano essere sfruttate per ottimizzare le prestazioni. L'integrazione di

tecniche di machine learning e lo sviluppo di modelli predittivi in grado di correlare i risultati delle simulazioni con le proprietà fisico-chimiche dei materiali, costituisce uno strumento utile per accelerare ulteriormente il processo di ottimizzazione delle batterie.

Tuttavia, i risultati ottenuti risentono della limitatezza del dataset, che compromette parzialmente la rappresentatività dei modelli di machine learning in contesti più ampi. Inoltre, le simulazioni riproducono esclusivamente il primo processo di scarica, escludendo gli effetti dell'invecchiamento o la formazione del CEI. Anche eventuali gradienti termici che si sviluppano durante la scarica non sono tenuti in considerazione nel modello.

Pertanto, per migliorare la robustezza e l'applicabilità dei modelli predittivi sviluppati, sarà necessario estendere il dataset, includendo nuove chimiche del materiale attivo, diversi elettroliti ed eventualmente esplorando ulteriori variabili operative, come la temperatura. Infatti, l'introduzione di gradienti termici e la modellazione del trasferimento di calore permetterebbero di rappresentare il comportamento della batteria in condizioni operative estreme, migliorando le previsioni sul ciclo di vita e sulla sicurezza del dispositivo.

Un ulteriore sviluppo sarà l'estensione del modello ad uno a celle complete, includendo ad esempio un anodo di grafite. Ciò consentirebbe di studiare non solo le dinamiche del catodo, ma anche le interazioni tra i due elettrodi, le eventuali reazioni collaterali, la formazione del SEI e la sua influenza sulle prestazioni complessive del sistema. Infine, simulare cicli di carica-scarica multipli permetterebbe di analizzare l'effetto dell'invecchiamento della batteria, considerando fenomeni come la perdita di capacità e la resistenza interna crescente nel tempo.

# Bibliografia

- [1] European Commission, Directorate-General for Research e Innovation. *European Green Deal – Research innovation call*. Publications Office of the European Union, 2021. DOI: [doi/10.2777/33415](https://doi.org/10.2777/33415) (cit. a p. 1).
- [2] European Council. *Fit for 55*. URL: <https://www.consilium.europa.eu/en/policies/green-deal/fit-for-55> (cit. a p. 1).
- [3] IEA. *Global Energy and Climate Model*. Rapp. tecn. Paris: IEA, 2023. URL: <https://www.iea.org/reports/global-energy-and-climate-model> (cit. a p. 1).
- [4] Xing Luo, Jihong Wang, Mark Dooner e Jonathan Clarke. «Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation». In: *Applied Energy* 137 (2015), pp. 511–536. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.081> (cit. a p. 1).
- [5] Inga Beyers, Astrid Bensmann e Richard Hanke-Rauschenbach. «Ragone plots revisited: A review of methodology and application across energy storage technologies». In: *Journal of Energy Storage* 73 (2023), p. 109097 (cit. a p. 2).
- [6] IEA. *Batteries and Secure Energy Transitions*. Rapp. tecn. Paris: IEA, 2024. URL: <https://www.iea.org/reports/batteries-and-secure-energy-transitions> (cit. a p. 2).
- [7] BATTERY 2030+ Inventing the Sustainable Batteries of the Future: Research Needs e Future Actions. *Roadmap Paper*. (2023). URL: <https://battery2030.eu/wp-content/uploads/2023/09/B-2030-Science-Innovation-Roadmap-updated-August-2023.pdf> (cit. a p. 2).
- [8] Chao-Yang Wang Christopher D. Rahn. *Battery Systems Engineering*. John Wiley Sons, 2013 (cit. a p. 5).
- [9] Supplementary Material for Energy Environmental Science. «Supplementary Information». In: *The Royal Society of Chemistry* (2011). URL: <https://www.rsc.org/suppdata/ee/c0/c0ee00348d/c0ee00348d.pdf> (cit. a p. 7).

- [10] Doron Aurbach, Ella Zinigrad, Yaron Cohen e Hanan Teller. «A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions». In: *Solid State Ionics* 148.3 (2002), pp. 405–416. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00080-2) (cit. a p. 8).
- [11] Matthew B Pinson e Martin Z Bazant. «Theory of SEI formation in rechargeable batteries: capacity fade, accelerated aging and lifetime prediction». In: *Journal of the Electrochemical Society* 160.2 (2012), A243 (cit. a p. 8).
- [12] John B Goodenough e Youngsik Kim. «Challenges for rechargeable Li batteries». In: *Chemistry of materials* 22.3 (2010), pp. 587–603 (cit. alle pp. 8, 9).
- [13] Pengcheng Zhu, Dominika Gastol, Jean Marshall, Roberto Sommerville, Vannessa Goodship e Emma Kendrick. «A review of current collectors for lithium-ion batteries». In: *Journal of Power Sources* 485 (2021), p. 229321 (cit. a p. 12).
- [14] Jianlin Li, James Fleetwood, W Blake Hawley e William Kays. «From materials to cell: state-of-the-art and prospective technologies for lithium-ion battery electrode processing». In: *Chemical Reviews* 122.1 (2021), pp. 903–956 (cit. alle pp. 12, 15).
- [15] Jing Xie e Yi-Chun Lu. «A retrospective on lithium-ion batteries». In: *Nature communications* 11.1 (2020), p. 2499 (cit. a p. 13).
- [16] Triana Wulandari, Derek Fawcett, Subhasish B Majumder e Gerrard EJ Poinern. «Lithium-based batteries, history, current status, challenges, and future perspectives». In: *Battery Energy* 2.6 (2023), p. 20230030 (cit. a p. 13).
- [17] Subrahmanyam Goriparti, Ermanno Miele, Francesco De Angelis, Enzo Di Fabrizio, Remo Proietti Zaccaria e Claudio Capiglia. «Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries». In: *Journal of Power Sources* 257 (2014), pp. 421–443. ISSN: 0378-7753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103> (cit. a p. 13).
- [18] P.U. Nzereogu, A.D. Omah, F.I. Ezema, E.I. Iwuoha e A.C. Nwanya. «Anode materials for lithium-ion batteries: A review». In: *Applied Surface Science Advances* 9 (2022), p. 100233. ISSN: 2666-5239. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100233> (cit. a p. 13).
- [19] Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee e Gleb Yushin. «Li-ion battery materials: present and future». In: *Materials today* 18.5 (2015), pp. 252–264 (cit. alle pp. 13, 14).
- [20] Wangda Li, Bohang Song e Arumugam Manthiram. «High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries». In: *Chemical Society Reviews* 46.10 (2017), pp. 3006–3059 (cit. a p. 14).

- [21] Wontae Lee, Shoaib Muhammad, Chernov Sergey, Hayeon Lee, Jaesang Yoon, Yong-Mook Kang e Won-Sub Yoon. «Advances in the cathode materials for lithium rechargeable batteries». In: *Angewandte Chemie International Edition* 59.7 (2020), pp. 2578–2605 (cit. a p. 15).
- [22] Longjiao Chang, Wei Yang, Kedi Cai, Xiaolong Bi, Anlu Wei, Ruifen Yang e Jianan Liu. «A review on nickel-rich nickel-cobalt-manganese ternary cathode materials  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  for lithium-ion batteries: performance enhancement by modification». In: *Materials Horizons* (2023) (cit. alle pp. 15, 16).
- [23] Sayem M Abu, MA Hannan, MS Hossain Lipu, M Mannan, Pin Jern Ker, MJ Hossain e TM Indra Mahlia. «State of the art of lithium-ion battery material potentials: An analytical evaluations, issues and future research directions». In: *Journal of Cleaner Production* 394 (2023), p. 136246 (cit. a p. 16).
- [24] Julian Kalhoff, Gebrekidan Gebresilassie Eshetu, Dominic Bresser e Stefano Passerini. «Safer electrolytes for lithium-ion batteries: state of the art and perspectives». In: *ChemSusChem* 8.13 (2015), pp. 2154–2175 (cit. a p. 16).
- [25] Sana Kainat, Junaid Anwer, Abdul Hamid, Nafisa Gull e Shahzad Maqsood Khan. «Electrolytes in Lithium-Ion Batteries: Advancements in the Era of Twenties (2020's)». In: *Materials Chemistry and Physics* (2023), p. 128796 (cit. a p. 17).
- [26] Alejandro A Franco. «Multiscale modelling and numerical simulation of rechargeable lithium ion batteries: concepts, methods and challenges». In: *Rsc Advances* 3.32 (2013), pp. 13027–13058 (cit. a p. 19).
- [27] Diddo Diddens, Williams Agyei Appiah, Youssef Mabrouk, Andreas Heuer, Tejs Vegge e Arghya Bhowmik. «Modeling the solid electrolyte interphase: Machine learning as a game changer?». In: *Advanced Materials Interfaces* 9.8 (2022), p. 2101734 (cit. alle pp. 19, 21).
- [28] Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry*. John wiley & sons, 2017 (cit. a p. 20).
- [29] Xi Tan, Ming Chen, Jinkai Zhang, Shiqi Li, Huajie Zhang, Long Yang, Tian Sun, Xin Qian e Guang Feng. «Decoding Electrochemical Processes of Lithium-Ion Batteries by Classical Molecular Dynamics Simulations». In: *Advanced Energy Materials* (2024), p. 2400564 (cit. a p. 20).
- [30] Samuel Bertolini e Perla B Balbuena. «Buildup of the solid electrolyte interphase on lithium-metal anodes: reactive molecular dynamics study». In: *The Journal of Physical Chemistry C* 122.20 (2018), pp. 10783–10791 (cit. a p. 20).

- 
- [31] Myra Biedermann, Diddo Diddens e Andreas Heuer. «Connecting the quantum and classical mechanics simulation world: Applications of reactive step molecular dynamics simulations». In: *The Journal of Chemical Physics* 154.19 (2021) (cit. a p. 20).
- [32] Ferran Brosa Planella et al. «A continuum of physics-based lithium-ion battery models reviewed». In: *Progress in Energy* 4.4 (2022), p. 042003 (cit. a p. 20).
- [33] Jichang Peng, Jinhao Meng, Ji Wu, Zhongwei Deng, Mingqiang Lin, Shuai Mao e Daniel-Ioan Stroe. «A comprehensive overview and comparison of parameter benchmark methods for lithium-ion battery application». In: *Journal of Energy Storage* 71 (2023), p. 108197 (cit. a p. 20).
- [34] Dong Zhang, Branko N Popov e Ralph E White. «Modeling lithium intercalation of a single spinel particle under potentiodynamic control». In: *Journal of the Electrochemical Society* 147.3 (2000), p. 831 (cit. a p. 21).
- [35] AA Wang et al. «Review of parameterisation and a novel database (LiionDB) for continuum Li-ion battery models». In: *Progress in Energy* 4.3 (2022), p. 032004 (cit. a p. 22).
- [36] Christian Kupper e Wolfgang G Bessler. «Multi-scale thermo-electrochemical modeling of performance and aging of a LiFePO<sub>4</sub>/graphite lithium-ion cell». In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.2 (2016), A304 (cit. a p. 22).
- [37] Weijie Mai, Ming Yang e Soheil Soghrati. «A particle-resolved 3D finite element model to study the effect of cathode microstructure on the behavior of lithium ion batteries». In: *Electrochimica Acta* 294 (2019), pp. 192–209 (cit. a p. 22).
- [38] Andreas H Wiedemann, Graham M Goldin, Scott A Barnett, Huayang Zhu e Robert J Kee. «Effects of three-dimensional cathode microstructure on the performance of lithium-ion battery cathodes». In: *Electrochimica Acta* 88 (2013), pp. 580–588 (cit. a p. 22).
- [39] Mehdi Chouchane, Oier Arcelus e Alejandro A Franco. «Heterogeneous solid-electrolyte interphase in graphite electrodes assessed by 4D-resolved computational simulations». In: *Batteries & Supercaps* 4.9 (2021), pp. 1457–1463 (cit. a p. 22).
- [40] Susanne Cernak, Felix Gerbig, Michael Kespe e Hermann Nirschl. «Spatially resolved lithium-ion battery simulations of the influence of lithium-nickel-manganese-cobalt-oxide particle roughness on the electrochemical performance». In: *Energy Storage* 2.5 (2020), e156 (cit. alle pp. 22, 33).

- 
- [41] Susanne Cernak, Florian Schuerholz, Michael Kespe e Hermann Nirschl. «Three-Dimensional Numerical Simulations on the Effect of Particle Porosity of Lithium-Nickel–Manganese–Cobalt–Oxide on the Performance of Positive Lithium-Ion Battery Electrodes». In: *Energy Technology* 9.6 (2021), p. 2000676 (cit. a p. 22).
- [42] Michael Kespe, Susanne Cernak, Marco Gleiß, Simon Hammerich e Hermann Nirschl. «Three-dimensional simulation of transport processes within blended electrodes on the particle scale». In: *International Journal of Energy Research* 43.13 (2019), pp. 6762–6778 (cit. a p. 22).
- [43] Michael Kespe e Hermann Nirschl. «Numerical simulation of lithium-ion battery performance considering electrode microstructure». In: *International Journal of Energy Research* 39.15 (2015), pp. 2062–2074 (cit. alle pp. 22, 34).
- [44] Michael Kespe, Marco Gleiß, Simon Hammerich e Hermann Nirschl. «Numerical optimization of the spatial conductivity distribution within cathode microstructures of lithium-ion batteries considering the cell performance». In: *International Journal of Energy Research* 41.14 (2017), pp. 2282–2296 (cit. a p. 22).
- [45] John Newman e E Thomas-Alyea. *K. Electrochemical systems*. 2004 (cit. a p. 23).
- [46] Martin Ebner, Felix Geldmacher, Federica Marone, Marco Stampanoni e Vanessa Wood. «X-Ray Tomography of Porous, Transition Metal Oxide Based Lithium Ion Battery Electrodes.» In: *Advanced Energy Materials* 3.7 (2013) (cit. alle pp. 32, 33).
- [47] A Etienne et al. «Multiscale morphological characterization of process induced heterogeneities in blended positive electrodes for lithium-ion batteries». In: *Journal of Materials Science* 52 (2017), pp. 3576–3596 (cit. a p. 33).
- [48] Madhav Singh, Jörg Kaiser e Horst Hahn. «Thick electrodes for high energy lithium ion batteries». In: *Journal of The Electrochemical Society* 162.7 (2015), A1196 (cit. a p. 34).
- [49] Taimoor Khan, Stephan Bihn, Dirk Uwe Sauer e Nisai Fuengwarodsakul. «Cathode Thickness Variation Analysis and Pareto Optimization of Virtual Li-Ion Cells». In: *2022 International Conference on Power, Energy and Innovations (ICPEI)*. IEEE. 2022, pp. 1–4 (cit. a p. 34).
- [50] Aurélien Géron. *Hands-on machine learning with Scikit-Learn, Keras, and TensorFlow*. " O'Reilly Media, Inc.", 2022 (cit. alle pp. 57, 63).
- [51] Daniel Berrar et al. *Cross-validation*. 2019 (cit. a p. 63).

- [52] Agnese Marcato. *Accoppiamento di CFD e Machine Learning: due casi studio nell'ingegneria di processo= Coupling CFD and Machine Learning: two case studies in process engineering*. "Tesi di Laurea Magistrale, Politecnico di Torino", 2019 (cit. alle pp. 67, 68).