

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Modellazione numerica di batterie agli ioni di litio



Relatori:

prof. Daniele Marchisio
prof. Marco Vanni

Candidato:
Federico Benetti

Co-relatore:

dott. Graziano Frungieri

Anno Accademico 2021-2022

Sommario

Viviamo in un'epoca in cui l'attenzione verso gli effetti provocati dall'inquinamento ambientale assume sempre più rilevanza. Per tale motivo lo studio di nuove tecnologie per l'accumulo di energia elettrica utilizzabile in vari settori, non ultimo quello dei veicoli elettrici, diventa fondamentale. Le batterie agli ioni di litio rispondono a questa esigenza grazie alla loro elevata densità energetica. Il comportamento di questi sistemi energetici viene spiegato attraverso modelli matematici che ne simulano il funzionamento.

Oggetto di questa tesi è quello di evidenziare come un modello 3D per la rappresentazione elettrochimica di una batteria agli ioni di litio possa essere utilizzato per mostrare i fenomeni di trasporto di specie e di carica che avvengono al suo interno. L'utilizzo di questo modello permette di tenere in considerazione alcuni fattori, quali ad esempio la tortuosità, direttamente nella definizione della geometria senza dover utilizzare delle relazioni semplificate, come viene fatto ad esempio nel modello P2D, attualmente il più utilizzato, che descrive in maniera semplificata attraverso una dimensione spaziale e una radiale il funzionamento della batteria.

Il sistema elettrochimico viene rappresentato tramite il modulo "Lithium-Ion Battery Model" all'interno del software commerciale ANSYS Fluent 2020 R2. Un metodo ai volumi finiti è utilizzato per la risoluzione delle equazioni di trasporto descrittive del sistema, le quali vengono calcolate sui nodi di una griglia costituita da elementi poliedrici. I risultati sono stati ottenuti per due differenti tipologie di geometria.

Le prime simulazioni sono state effettuate con una geometria 2D dove le curve di carica e scarica sono state ottenute con diversi valori costanti di corrente applicata. I risultati ottenuti mostrano come, incrementando la velocità con cui scarichiamo e carichiamo il sistema, aumenti anche la sua resistenza interna dovuta ad effetti di polarizzazione che si vengono a creare per via delle reazioni elettrochimiche. L'aumento della corrente applicata porta al raggiungimento di un valore limite di potenziale in tempi via via più brevi, questo dovuto al fatto che gli ioni litio presenti diffondono in maniera più lenta all'interno degli elettrodi. Possiamo quindi dire che il processo di intercalazione che avviene negli elettrodi è il fenomeno limitante, visti anche i sei ordini di grandezza di differenza tra il coefficiente di diffusione negli elettrodi e quello nell'elettrolita. Un aumento della velocità di scarica o carica della batteria ne influenza lo stato con conseguente diminuzione della sua capacità disponibile. I profili di concentrazione ottenuti nelle prove di scarica e carica mostrano, in maniera coerente, come gli ioni di litio diffondano dall'anodo al catodo e viceversa partendo da concentrazioni iniziali di litio intercalante pari al 100% di stato di carica.

Le successive simulazioni sono state fatte su una geometria 3D. Si evidenzia anche qui l'influenza che ha la velocità di scarica sul potenziale e sullo stato di carica. Le batterie agli ioni di litio solitamente lavorano in un intervallo di circa 4-3.3 V. Le curve sono state definite per valori di 1C, 2C, 5C, 10C, dove il "C-rate" corrisponde alla velocità di scarica della batteria.

Nella parte finale viene introdotta una resistenza dovuta alla formazione di uno strato di passivazione sulla superficie dell'elettrodo negativo, chiamato SEI. La sua crescita comporta un incremento della resistenza interna della batteria. Le simulazioni sono state effettuate a 2C e 5C con valori differenti e costanti di resistenza aggiuntiva. Confrontando i risultati ottenuti con quelli in assenza di SEI si mostra come questo influisce sul voltaggio della batteria, andando a diminuire il tempo impiegato da ciascun ciclo di scarica e carica.

Questo lavoro vuole dimostrare come l'applicazione di un modello 3D possa essere utilizzato per modellare in maniera più dettagliata le batterie agli ioni di litio, rispetto a modelli semplificati comunemente adoperati fino ad oggi.

Indice

Elenco delle figure	iii
Elenco delle tabelle	iv
1 Introduzione	1
1.1 Componenti	4
1.2 Meccanismo di reazione	5
1.3 Stato dell'Arte	5
1.4 Trasporto di materia in soluzioni concentrate	7
1.5 Modellazione degli elettrodi	9
1.6 Solid Electrolyte Interphase (SEI)	9
1.7 Deposizione del Litio	9
1.8 Modello P2D	10
1.8.1 Condizioni al contorno	12
1.9 Scopo del lavoro	12
2 Modellazione elettrochimica	13
2.1 Modello 3D	14
2.1.1 Leggi di conservazione per gli elettrodi	14
2.1.2 Leggi di conservazione per l'elettrolita	14
2.1.3 Condizioni al contorno	15
2.1.4 Trasferimento di carica	15
2.1.5 Modellazione del SEI	16
2.2 User Defined Functions	17
2.3 State of Charge	18
3 Aspetti numerici	20
3.1 Metodo ai volumi finiti	20
3.1.1 Valutazione del gradiente	21
3.2 Setup del modello	22
4 Risultati	24
4.1 Geometria	24
4.2 Simulazioni 2D	26
4.2.1 Simulazioni di scarica	28
4.2.2 Concentrazioni di litio	30
4.2.3 Simulazioni di carica	32
4.2.4 Concentrazioni di litio	34
4.3 Simulazioni 3D	36
4.3.1 Simulazione di scarica	36
4.3.2 Modellazione del SEI	42

5 Conclusioni	44
Bibliografia	45

Elenco delle figure

1.1	Differenti geometrie di batterie agli ioni di litio	1
1.2	Confronto delle varie tecnologie basato sull'energia specifica e sulla potenza erogata	2
1.3	Rappresentazione di una cella agli ioni di litio	3
1.4	Reazioni elettrochimiche che possono avvenire all'anodo	5
2.1	Modello schematico di una cella agli ioni di Litio.	13
3.1	Volume di controllo.	20
3.2	Valutazione del centro della cella.	22
4.1	Geometria 2D della batteria agli ioni di litio	24
4.2	Griglia di calcolo della batteria agli ioni di litio	24
4.3	Disposizione delle particelle di anodo e catodo	25
4.4	Sezione della geometria 3D	25
4.5	Mesh poliedrica della geometria 3D	26
4.6	Curva di polarizzazione di una batteria	27
4.7	Potenziale in funzione del tempo per simulazioni di scarica a corrente costante	28
4.8	Potenziale in funzione dello state of charge per simulazioni di scarica a corrente costante	29
4.9	Profilo di concentrazione dell'anodo durante la scarica	30
4.10	Profilo di concentrazione del catodo durante la scarica	31
4.11	Potenziale in funzione del tempo per simulazioni di carica a corrente costante	32
4.12	Potenziale in funzione dello state of charge per simulazioni di carica a corrente costante	33
4.13	Profilo di concentrazione dell'anodo durante la scarica	34
4.14	Profilo di concentrazione dell'anodo durante la scarica	35
4.15	Curva di potenziale per la geometria 3D a C-rate costanti	36
4.16	Distribuzione concentrazione con 1C	37
4.17	Distribuzione concentrazione con 10C	37
4.18	Profili di concentrazione all'anodo per la geometria 3D	38
4.19	Profili di concentrazione al catodo per la geometria 3D	39
4.20	Curve di potenziale in funzione di SOC per la geometria 3D	40
4.21	Variazione dello stato di carica nel tempo per la geometria 3D	41
4.22	Cicli di scarica e carica in presenza di SEI	42
4.23	Cicli di scarica e carica a 2C a diversi valori di SEI	43
4.24	Cicli di scarica e carica a 5C a diversi valori di SEI	43

Elenco delle tabelle

2.1	Coefficienti di Redlich-Kister	18
2.2	Parametri del modello	19
4.1	Parametri geometria 2D	25

Capitolo 1

Introduzione

Tra i metalli disponibili per la costruzione di batterie, il litio viene considerato uno tra i migliori. Grazie alla sua eccezionale energia specifica, affidabilità, leggerezza e non tossicità, si presta molto bene per la costruzione di batterie ricaricabili. La prima batteria al litio è stata costruita nel 1970 da Michael Stanley [1]. Negli anni successivi si sono susseguiti studi riguardanti le diverse reazioni di intercalazione del litio per la costruzione delle batterie agli ioni di litio. Commercialmente vengono costruite in diverse forme, a seconda dell'energia richiesta. In Figura (1.1) possiamo vedere degli esempi di diversa forma:

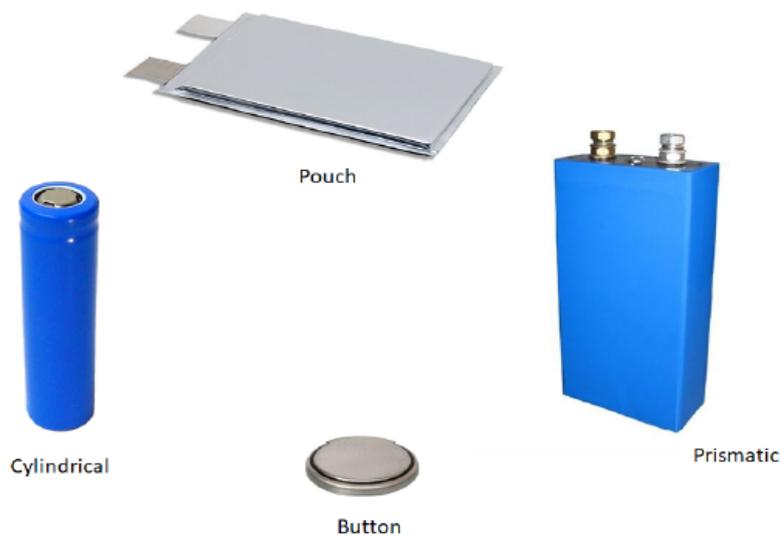


Figura 1.1: Differenti geometrie di batterie agli ioni di litio

Le componenti principali delle batterie agli ioni di litio sono l'anodo, il catodo, l'elettrolita e il separatore. Gli elettrodi sono costituiti da particelle attive e sono immersi in una soluzione elettrolitica in grado di condurre solamente ioni litio. Il processo con cui gli ioni litio entrano ed escono dal materiale attivo degli elettrodi è detto di "intercalazione".

Viviamo in un'epoca in cui si assiste ad un notevole incremento dell'inquinamento globale. Una delle cause principali è l'emissione di CO_2 derivante dalla combustione che avviene all'interno dei motori dei veicoli o da processi industriali. Per poter effettuare una transizione energetica pulita l'obiettivo è quello di utilizzare tecnologie rinnovabili per l'accumulo di energia, come ad esempio i pannelli fotovoltaici o l'eolico. Questi sistemi però risultano suscettibili al luogo in cui vengono utilizzati e sono influenzati dalle condizioni climatiche che cambiano stagionalmente. Altre risorse, come il nucleare, risultano molto complesse da mettere in atto e da controllare.

Una soluzione viene data dall'utilizzo di sistemi per l'accumulo di energia elettrica, che risultano ottimali per garantire energia elettrica quando necessario o anche per accumularla. Permettono di convertire energia elettrica in un'altra forma di energia e riconvertirla in elettricità quando necessario.

In Figura 1.2 possiamo vedere una comparazione tra i vari sistemi [2].

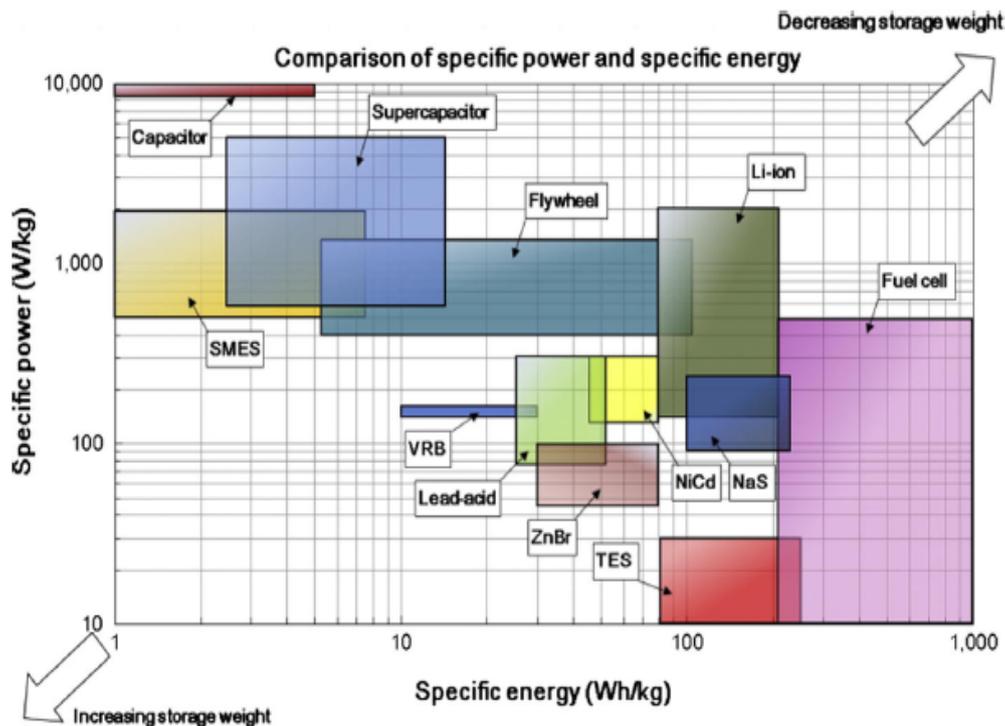


Figura 1.2: Confronto delle varie tecnologie basato sull'energia specifica e sulla potenza erogata

Alcune delle tecnologie sviluppate sono lo stoccaggio di energia ad aria compressa (CAES), il volano (flywheel), lo stoccaggio con magneti super conduttori (SMES), i supercondensatori (Supercapacitor), le celle a combustibile (Fuel cell), gli accumulatori di energia termica (TES), le batterie redox al vanadio (VRB), le batterie al bromuro di zinco (ZnBr), le batterie sodio-zolfo (NaS), le batterie al nichel-cadmio (NiCd), le batterie al piombo-acido (Lead-acid) e infine le batterie agli ioni di litio (Li-ion). La scelta della tecnologia da utilizzare viene fatta in base alla potenza e all'energia specifica richiesta. Per applicazioni dove viene richiesto un peso poco elevato si possono utilizzare le tecnologie presenti in alto a destra, mentre verso l'angolo in basso a sinistra si raggiungono dei pesi maggiori. Le batterie agli ioni di litio si presentano in una zona caratterizzata da un'elevata potenza ed energia specifica [2] [3].

I sistemi elettrochimici risultano convenienti in molte situazioni sia perchè non risultano dipendenti dal luogo dove vengono utilizzati sia per le dimensioni ridotte. Tra i sistemi elettrochimici più conosciuti troviamo le batterie agli ioni di litio che vengono impiegate sempre di più nella nostra vita quotidiana, partendo dai telefoni, computer portatili, fino ad arrivare all'impiego nei veicoli elettrici o ibridi. Le batterie agli ioni di litio sono considerate uno dei

sistemi migliori per via della loro elevata densità energetica, miglior capacità e maggior numero di cicli vitali rispetto alle altre tipologie di batterie [3].

Per permettere il corretto funzionamento della batteria viene utilizzato un sistema di gestione chiamato "Battery Management System" (BMS), che consente di controllare e tracciare gli aspetti chiave del suo funzionamento, come lo stato di carica, il voltaggio, la corrente, la ricarica veloce, la temperatura e altri. Per fare ciò vengono spesso utilizzati dei modelli con circuiti equivalenti che permettono di modellare la batteria utilizzando in maniera passiva degli elementi di circuiti elettrici [4][5][6]. Questo tipo di approccio spesso risulta limitante nell'ottenere informazioni sullo stato della batteria ed è per questo che sono stati introdotti dei modelli elettrochimici.

In Figura (1.3) possiamo vedere una rappresentazione di una batteria agli ioni litio.

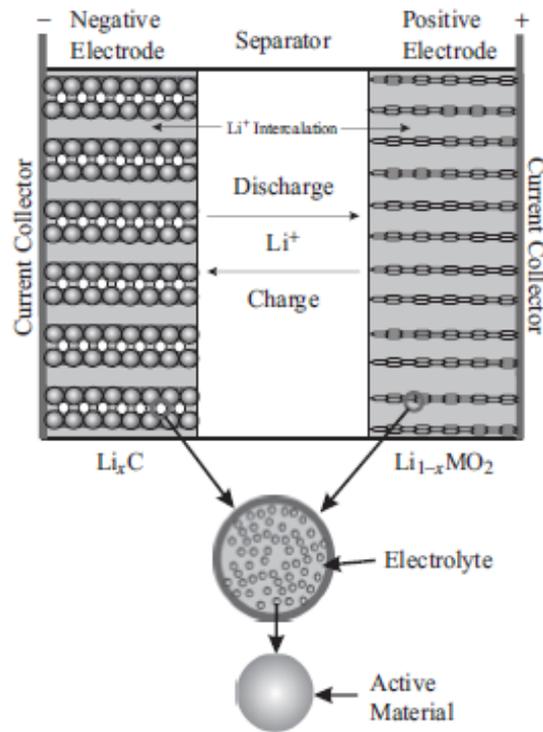


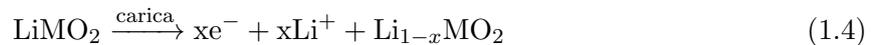
Figura 1.3: Rappresentazione di una cella agli ioni di litio

Durante la scarica gli ioni litio si muovono dall'elettrodo negativo all'elettrodo positivo attraverso l'elettrolita, che ne permette la diffusione. Nella fase di carica il processo è inverso.

Gli ioni si muovono attraverso l'elettrolita con fenomeno di diffusione e migrazione. La diffusione è dovuta alla presenza di un gradiente di concentrazione nell'elettrolita mentre la migrazione è dovuta alla presenza di un campo elettrico generato dall'elettrodo positivo e negativo. La reazione che avviene all'elettrodo negativo è:



mentre la reazione che avviene all'elettrodo positivo è:



dove con M si intende un metallo.

Queste reazioni sono reversibili se si parla di batterie ricaricabili. Con il passare del tempo la capacità di una batteria tende a diminuire per diversi motivi. Uno di questi è dovuto ad un aumento di resistenza interna che comporta delle perdite di energia e un aumento della temperatura. Un altro aspetto è dovuto alla degradazione dell'elettrodo positivo e negativo, dipendente dal tipo di cella che si utilizza. Il meccanismo dominante nella vita di una batteria è la formazione del SEI (*Solid Electrolyte Interphase*), ovvero uno strato solido che va a ricoprire la superficie delle particelle attive dell'anodo nei primi cicli di carica dovuto ad una instabilità chimica dei componenti dell'elettrolita. Andando avanti nel tempo questo strato può diventare sempre più spesso causando una notevole perdita della capacità della batteria. Questa instabilità che si presenta all'interfaccia tra le particelle attive dell'anodo e l'elettrolita, provoca una dissoluzione dei componenti di quest'ultimo che vanno a reagire con gli ioni litio, impedendo loro di seguire la reazione desiderata di intercalazione.

1.1 Componenti

Il più comune materiale per l'anodo è la grafite all'interno della quale viene intercalato del litio per formare il composto di formula Li_xC_6 . Ci sono anche altre tipologie di elettrodi dove al posto del litio si utilizza una diversa lega metallica. Queste presentano una maggiore capacità rispetto alla grafite ma questi portano ad una maggior variazione di volume nei processi di carica e scarica, portando ad una frammentazione del SEI.

Il materiale del catodo è un ossido metallico del litio. Il più tradizionale è il LiCoO_2 ma non risulta stabile come gli altri. Possono essere utilizzati altri metalli di transizione, come il nichel e il manganese. Quello comunemente utilizzato è il $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) che prende caratteristiche differenti dai diversi metalli. In questo lavoro viene utilizzato un ossido di nichel-cobalto-alluminio come materiale catodico con composizione $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{1-y-z}\text{O}_2$ (NCAO) [7].

L'elettrolita è una miscela di sali di litio e solventi organici. Tra i sali più comuni possiamo trovare l'esafluorofosfato di litio (LiPF_6), il perclorato di litio (LiClO_4) e l'esafluoroarsenato di litio (LiAsF_6). Il solvente organico svolge un ruolo importante in quanto aumenta la mobilità degli ioni di litio. I più comuni sono l'etil-metil carbonato, il dimetil-carbonato, il dietil-carbonato, il propilen-carbonato e l'etilen-carbonato. [3]

Il separatore invece risulta essere un componente di sicurezza in quanto previene il diretto contatto tra anodo e catodo. I materiali più comuni sono il polietilene e il polipropilene. Nel presente studio non viene considerata la presenza del separatore.

1.2 Meccanismo di reazione

La corrente applicata durante la carica porta il potenziale elettrico del catodo ad un valore superiore rispetto al valore di equilibrio con l'elettrolita circostante. Gli ioni litio lasciano le particelle attive e reagiscono con la soluzione elettrolitica. Questa reazione provoca un gradiente di concentrazione e una differenza di potenziale che permettono agli ioni litio di muoversi verso l'anodo. Si possono verificare tre reazioni:

- intercalazione del litio,
- deposizione del litio,
- formazione del SEI.

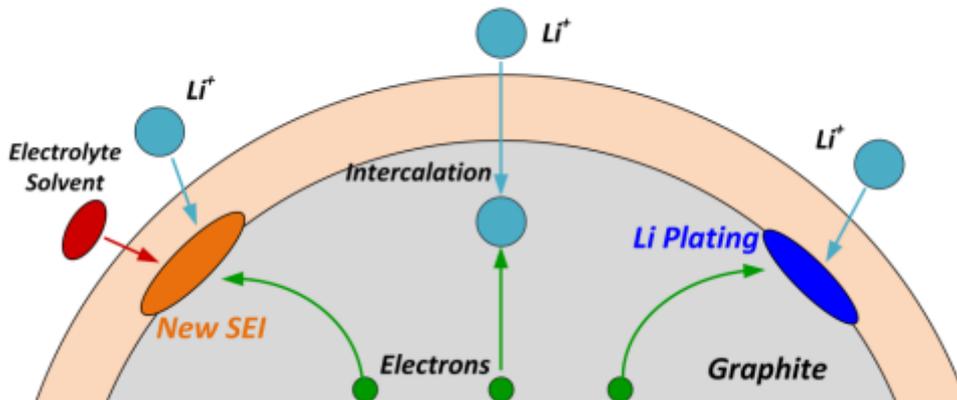
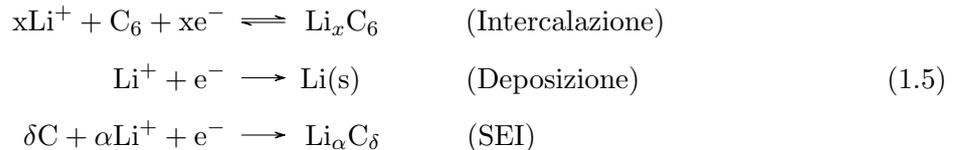


Figura 1.4: Reazioni elettrochimiche che possono avvenire all'anodo

La reazione desiderata è proprio quella di intercalazione del litio, ma non si può evitare la formazione del SEI durante i primi cicli e di conseguenza la deposizione del litio. Le reazioni sono descritte semplicemente in questo modo:



1.3 Stato dell'Arte

Il modello Doyle-Fuller-Newmann (DFN) derivante dal lavoro di Newmann [8][9] è il più conosciuto e descrive lo stato solido, la diffusione dell'elettrolita e il potenziale elettrico in funzione di spazio e tempo [10]. Viene descritto da una serie di equazioni differenziali alle derivate parziali (PDE). Il fenomeno del trasporto di specie viene descritto utilizzando la teoria delle soluzioni concentrate, secondo cui la forza spingente per il trasferimento di materia è il gradiente di potenziale chimico [8]. Il modello DFN risulta molto complesso e questo porta ad avere dei tempi di calcolo molto elevati. Un modo per ridurre la complessità è quello di semplificare le equazioni per ottenere il modello chiamato "Single Particle Model", in cui le equazioni per le concentrazioni e il potenziale risultano semplificate [11][12]. In questo modello la semplificazione che viene fatta spesso va a discapito dell'accuratezza.

Per questo nei lavori di Khalik [13][14] e di Subramanian [15] sono state applicate delle tecniche di parametrizzazione del modello Doyle-Fuller-Newmann per ridurre il numero di equazioni e allo stesso tempo anche il costo computazionale. I parametri del modello possono essere

identificati dalle informazioni del costruttore oppure possono essere misurati sperimentalmente. Questi due modi possono risultare a volte complicati e quindi si sceglie di stimare i parametri utilizzando dei dati in input e output [16][17][18][19]. Sono stati fatti anche dei lavori per sviluppare degli algoritmi in grado di risolvere in maniera più efficiente il modello DFN [10][20].

Il modello Doyle-Fuller-Newmann spesso viene chiamato come modello P2D (*Pseudo-two-Dimensional*) in quanto descrive le concentrazioni e il potenziale attraverso due dimensioni, quella radiale r riferita al raggio della particella e quella spaziale x riferita allo spessore della batteria. Il trasporto di specie e di carica all'interno della fase solida e della fase elettrolitica viene descritto attraverso la teoria degli elettrodi porosi [9]. Gli elettrodi vengono considerati con una struttura omogenea e caratterizzati da una frazione volumica della fase solida e da una dimensione media delle particelle.

Negli ultimi anni sono stati fatti anche dei lavori per realizzare dei software open source che permettessero di studiare la dinamica batterie. Khalik [13] propone un'implementazione completa del modello Doyle-Fuller-Newmann effettuando una semplificazione per poter ridurre notevolmente il tempo computazionale di lavoro. Recentemente Torchio [21] propone un metodo ai volumi finiti applicato ad un modello P2D. La descrizione del modello e i relativi parametri sono inseriti all'interno di un codice Matlab chiamato *LIONSIMBA* (*Li-Ion Simulation Battery Toolbox*) che può essere scaricato gratuitamente e utilizzato per lo sviluppo di un sistema di gestione per le batterie.

Tuttavia nella realtà la struttura degli elettrodisi presenta in maniera eterogenea per via dei processi di produzione. In questo caso la loro struttura porosa svolge un ruolo chiave nel trasporto di ioni litio nell'elettrolita e di conseguenza si avrà un impatto anche sulle performance della batteria [22]. Alcuni studi fatti per migliorare la struttura degli elettrodi non tenevano in considerazione i parametri di trasporto, come ad esempio la tortuosità all'interno degli elettrodi, ma nei lavori di [23][24] l'obiettivo è stato proprio questo.

Questi lavori sul modello P2D descrivono una dinamica di cella "ideale" in quanto non tengono in considerazione i fenomeni di invecchiamento, come la formazione del SEI (*Solid Electrolyte Interphase*). Consiste in un film che si viene a formare sulla superficie dell'elettrodo negativo durante i primi cicli di carica e con il tempo può influire sulla capacità della batteria. Tra i primi lavori sull'effetto della formazione di questo film durante i cicli di carica/scarica vediamo quello di Christensen [25] dove viene mostrato come la formazione del SEI non solo consuma del litio disponibile ma va anche ad aumentare la resistenza dell'anodo, portando così ad una riduzione della capacità della batteria. Un altro lavoro di Christensen [26] si concentra sull'esaminare dei metodi per compensare la perdita di litio associata alle reazioni di formazione del SEI. Gang Ning [27] mostra un modello che fa riferimento ai cicli vitali di carica/scarica in caso di perdita di litio per via di reazioni irreversibili, effettuando un confronto tra simulazioni con condizioni differenti ed esperimenti. Ulteriori informazioni sulla perdita di capacità ci vengono fornite dal lavoro di Qi Zhang [28] dove utilizza un modello semplificato a singole particelle (SPM) e bassi valori di corrente per mostrare come il processo che porta alla perdita di capacità avvenga in fasi diverse. Tra i lavori più recenti vediamo quello di Lamorgese [29] dove presenta un modello semplice che va a simulare l'invecchiamento di una cella agli ioni di litio tenendo conto della crescita di un film di passivazione sull'elettrodo negativo.

1.4 Trasporto di materia in soluzioni concentrate

Per descrivere il trasporto di specie all'interno dell'elettrodo si usa la teoria delle soluzioni concentrate, dove la forza motrice per il trasferimento di materia risulta essere il gradiente di potenziale elettrochimico per una specie ionica [9].

La forza spingente della specie i -esima è legata al flusso di ogni altra specie attraverso l'equazione:

$$c_i \nabla \mu_i = \sum_j K_{ij} (v_j - v_i) = RT \sum_j \frac{c_1 c_j}{c_T \mathcal{D}_{ij}} (v_j - v_i), \quad (1.6)$$

dove

\mathcal{D}_{ij} è il coefficiente di diffusione tra la i -esima e j -esima specie,

μ_i è il potenziale elettrochimico della specie i ,

c è la concentrazione della specie di riferimento,

v rappresenta una velocità media per la specie a cui fa riferimento,

K_{ij} è un coefficiente di interazione

Il termine $-c_i \nabla \mu_i$ dell'Eq. 1.6 rappresenta la forza spingente per unità di volume che mette in movimento la specie i rispetto il fluido che la circonda.

Se sommiamo l'Eq. 1.6 su tutte le specie i otteniamo [30]:

$$\sum_i c_i \nabla \mu_i = \sum_i \sum_j k_{ij} (v_j - v_i). \quad (1.7)$$

La corrente in una soluzione elettrolitica può essere espressa come:

$$i = F \sum_i z_i N_i, \quad (1.8)$$

dove

$N_i = c_i v_i$ è il flusso netto della specie i ,

$Z_i F$ è la carica per mole di una specie

Se consideriamo una soluzione elettrolitica binaria, l'Eq. 1.6 porta a due equazioni indipendenti:

$$c_+ \nabla \mu_+ = K_{0+} (v_0 - v_+) + K_{+-} (v_- - v_+), \quad (1.9)$$

$$c_- \nabla \mu_- = K_{0-} (v_0 - v_-) + K_{+-} (v_+ - v_-), \quad (1.10)$$

dove

c_+ è la concentrazione cationica,

c_- è la concentrazione anionica

Il pedice 0 fa riferimento al solvente, in questo caso l'elettrolita.

Riarrangiando l'Eq. 1.9 e l'Eq. 1.10, introducendo l'Eq. 1.8 per la densità di corrente, si ottiene:

$$N_+ = c_+ v_+ = -\frac{\nu_+ \mathcal{D}}{\nu RT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \mu_e + \frac{it_+^0}{z_+ F} + c_+ v_0, \quad (1.11)$$

$$N_- = c_- v_- = -\frac{\nu_- \mathcal{D}}{\nu RT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \mu_e + \frac{it_-^0}{z_- F} + c_- v_0, \quad (1.12)$$

dove

c_T è la concentrazione totale della soluzione,

c è la concentrazione di un singolo elettrolita,

\mathcal{D} è il coefficiente di diffusione dell'elettrolita basato su una forma motrice termodinamica,

ν_+ e ν_- sono rispettivamente il numero di cationi e anioni in cui una molecola di elettrolita è dissociata,

$\mu_e = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$ è il potenziale chimico dell'elettrolita,

$\nu = \nu_+ + \nu_-$ è il numero di ioni in cui una mole di elettrolita viene dissociata,

t_i^0 è il numero di trasferimento della specie i (cationi o anioni) rispetto la velocità dell'elettrolita (specie 0),

z_i rappresenta il numero di carica della specie i (cationi o anioni)

Il coefficiente di diffusione dell'elettrolita misurato D è legato al coefficiente \mathcal{D} da

$$D = \mathcal{D} \frac{c_T}{c_0} \left(1 + \frac{d \ln(\gamma_{\pm})}{d \ln(m)} \right), \quad (1.13)$$

dove

γ_{\pm} è il coefficiente di attività medio molare,

m è la molalità

Consideriamo ora una generica equazione di bilancio di materia per la specie i nella forma

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla N_i + R_i. \quad (1.14)$$

Se inseriamo l'Eq. 1.11 e l'Eq. 1.12 all'interno dell'Eq. 1.14 si ottiene la seguente relazione di conservazione [30]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla(c v_0) = \nabla \left[D \left(1 - \frac{d \ln(c_0)}{d c} \right) \nabla c \right] - \frac{i \cdot \nabla t_+^0}{z_+ \nu_+ F}. \quad (1.15)$$

Il bilancio di materia fa riferimento alla concentrazione molare dell'elettrolita.

1.5 Modellazione degli elettrodi

Nelle batterie gli elettrodi sono porosi in modo da avere un'elevata area superficiale a disposizione per la reazione [9]. Nella microscala vengono assunte le particelle attive come sferiche, uniformi e disperse nell'elettrodo. L'elettrolita rimane in continuo contatto con le particelle andando ad occupare tutti gli spazi vuoti nel materiale attivo.

Per descrivere quindi l'elettrodo è sufficiente utilizzare l'area superficiale a , la frazione volumica delle varie fasi ε , la porosità e la tortuosità.

1.6 Solid Electrolyte Interphase (SEI)

Per migliorare la capacità di una batteria al litio l'interfaccia elettrodo/elettrolita risulta uno dei punti chiave in quanto è il luogo dove avviene il processo di intercalazione degli ioni litio. All'interfaccia dell'elettrodo negativo è presente uno strato di passivazione chiamato *Solid Electrolyte Interphase* (SEI). Il SEI può impedire la riduzione dell'elettrolita, vitale per il buon funzionamento della batteria, ma la sua crescita può consumare del litio e del materiale dell'elettrolita andando ad aumentare la resistenza della batteria e quindi una diminuzione della sua capacità. Permette comunque il passaggio di ioni Li^+ e risulta essere molto importante da tenere in considerazione per quanto riguarda le batterie ricaricabili.

Questo strato tende a formarsi quando il potenziale di riduzione dell'elettrodo negativo si trova al di fuori del range elettrochimico di potenziale dell'elettrolita [31]. Il SEI può essere visto come uno strato di composti inorganici derivanti dai prodotti della reazione tra elettrodo ed elettrolita. Solitamente la sua formazione avviene nei primi cicli di funzionamento.

1.7 Deposizione del Litio

In condizioni normali di carica gli ioni litio vanno ad intercalarsi all'interno del materiale attivo dell'anodo. Se il potenziale del materiale attivo, solitamente grafite, è molto vicino a quello della deposizione di litio metallico accade che il litio non riuscirà ad intercalarsi all'interno della grafite e andrà a depositarsi sull'anodo. In queste condizioni la cinetica di deposizione del litio risulta essere favorevole e dipendente anche dalle condizioni di carica, come ad esempio la temperatura o elevate velocità di ricarica, ma anche da condizioni di progetto degli elettrodi.

Il litio che si va a depositare tende a reagire con l'elettrolita andando a diminuire la capacità della batteria. Il continuo crescere di questi dendriti può causare problemi di sicurezza per la batteria [32].

1.8 Modello P2D

Il modello P2D, attraverso le leggi di conservazione della carica e della specie, tiene conto di tutti i fenomeni che caratterizzano il funzionamento di una batteria agli ioni di litio. Le reazioni elettrochimiche avvengono all'interfaccia tra gli elettrodi e l'elettrolita. La teoria degli elettrodi porosi viene utilizzata per ottenere le equazioni di bilancio del sistema in funzione della concentrazione media degli ioni di litio \bar{C}_{Li^+} e del potenziale medio dell'elettrolita $\bar{\phi}_{el}$ [7] [29] [33]:

$$\frac{\partial(\varepsilon_{el}\bar{C}_{Li^+})}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{el}^{eff}\nabla\bar{C}_{Li^+}) + (1 - t_{Li^+})\frac{A_s i}{F}, \quad (1.16)$$

$$\nabla \cdot (k^{eff}\nabla\bar{\phi}_{el}) + \nabla \cdot (k_D^{eff}\nabla\ln(\bar{C}_{Li^+})) + A_s i = 0, \quad (1.17)$$

dove

ε_{el} è la frazione volumica di elettrolita,

A_s è l'area superficiale specifica dell'elettrodo, che nel caso di particelle sferiche risulta pari a $A_s = 3\varepsilon_{ed}/R_s$ [m^{-1}],

ε_{ed} frazione volumica dell'elettrodo,

R_s raggio delle sfere [μm],

i è la corrente faradica [$A\ m^{-2}$],

t_{Li^+} è il numero di trasferimento,

k^{eff} è la conducibilità effettiva della fase elettrolitica [$S\ m^{-1}$],

k_D^{eff} è la conducibilità diffusiva effettiva [$S\ m^{-1}$],

D_{el}^{eff} è il coefficiente effettivo di diffusione [$m^2\ s^{-1}$]

Con questo modello i profili di concentrazione e potenziale risultano essere funzione di un'unica coordinata spaziale che varia per tutto lo spessore della batteria. La differenza con il modello 3D è che in quel caso il termine di corrente rappresenta una condizione all'interfaccia e viene utilizzato per collegare tra loro le varie equazioni. In questo caso rappresenta un termine sorgente infatti lo possiamo trovare nell'Eq. 1.16 e nell'Eq. 1.17.

Il modello P2D presenta una geometria semplificata in cui la rappresentazione degli elettrodi non permette di considerare in maniera esplicita la porosità e la tortuosità. Per tener conto di questi fattori si utilizzano delle relazioni in cui è presente il coefficiente di Bruggeman. Per il calcolo del coefficiente di diffusione effettivo si utilizza la relazione di Bruggeman che lo lega ad un coefficiente di riferimento attraverso un esponente b (preso comunemente pari a 1.5) e alla frazione volumica di elettrolita:

$$D_{el}^{eff} = D_{el}\varepsilon_{el}^b. \quad (1.18)$$

La conducibilità viene calcolata in maniera analoga all'Eq. 2.5:

$$k_D^{eff} = \frac{2RTk^{eff}}{F}(1 - t_{Li^+})\left(1 + \frac{d(\ln f_{\pm})}{d(\ln C_{Li^+})}\right), \quad (1.19)$$

La relazione di Bruggeman viene utilizzata anche per la conducibilità effettiva della fase elettrolitica:

$$k^{eff} = k\varepsilon_e^b, \quad (1.20)$$

dove

ε_e è la frazione volumica della fase elettrolitica,

b è il coefficiente di Bruggeman pari a 1.5

All'interno del dominio mono dimensionale vengono risolte due equazioni di trasporto per il potenziale elettrico all'interno delle particelle dell'anodo e del catodo:

$$\nabla \cdot (\sigma^{eff} \nabla \bar{\phi}_{anodo}) = A_s i, \quad (1.21)$$

$$\nabla \cdot (\sigma^{eff} \nabla \bar{\phi}_{catodo}) = A_s i, \quad (1.22)$$

Il termine a sinistra rappresenta il trasporto di carica per fenomeno di conduzione e il termine a destra rappresenta un termine di generazione di carica associato agli elettroni che entrano ed escono dalla fase solida dell'elettrodo per via delle reazioni di trasferimento di carica

Per modellare il fenomeno di intercalazione del litio si considera solo il fenomeno diffusivo all'interno della particella e non il trasporto tra particelle adiacenti. Per definire questo processo di intercalazione viene inoltre risolta un'equazione di diffusione in coordinate sferiche, che viene discretizzata in ogni cella dell'anodo e del catodo e fa riferimento alla concentrazione di Litio intercalante:

$$\frac{\partial \bar{C}_{Li}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{ed} \frac{\partial \bar{C}_{Li}}{\partial r} \right), \quad (1.23)$$

dove

r rappresenta la coordinata radiale della particella sferica di elettrodo,

\bar{C}_{Li} è la concentrazione di litio intercalante [kmol m^{-3}],

D_{ed} è il coefficiente di diffusione negli elettrodi [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

Il fenomeno di intercalazione di litio è spesso il processo limitante nel funzionamento della batteria.

1.8.1 Condizioni al contorno

Qui definiamo le condizioni al contorno per le equazioni differenziali del modello P2D. Al collettore di sinistra, l'anodo, è stata impostata una condizione al contorno sul potenziale pari a zero mentre per il collettore posto in corrispondenza del catodo la condizione al contorno fa riferimento alla densità di corrente come:

$$i_s = \sigma_{ed} \nabla \bar{\phi}_{ed}, \quad (1.24)$$

dove

i_s è la corrente specifica [A m^{-2}],

$\bar{\phi}_{ed}$ è il potenziale medio riferito all'elettrodo [V]

La condizione al contorno per l'Eq. 1.23 riferita al processo di intercalazione viene definita come [33]:

$$D_{ed} \frac{\partial \bar{C}_{Li}}{\partial r} = -\frac{i}{F}. \quad (1.25)$$

Al centro della particella ($r = 0$) il flusso risulta nullo.

1.9 Scopo del lavoro

In questo lavoro si vuol far vedere come un modello 3D possa essere utilizzato per rappresentare al meglio la struttura degli elettrodi e permetta di osservare come avviene il trasporto di specie e carica all'interno della batteria. Le simulazioni di fluidodinamica computazionale sono state effettuate con il programma ANSYS Fluent 2020 R2 e il modello utilizzato è presente al suo interno con il nome "Lithium-ion Battery Model". Questo permette di risolvere le equazioni di trasporto, spiegate nei successivi capitoli, attraverso un metodo ai volumi finiti.

L'approccio iniziale è stato quello di utilizzare una geometria 2D semplice in modo da verificare che il modello rispecchiasse quanto visto in letteratura, per poi passare ad una geometria 3D in cui gli elettrodi sono rappresentati da 8 sfere sovrapposte ciascuno.

In questa fase iniziale sono state evidenziate le dinamiche di scarica e carica a diversi valori di corrente, con particolare attenzione alle variazioni di concentrazione di litio e potenziale della batteria. Successivamente sono state inserite delle relazioni che permettessero di tenere in considerazione la dinamica di crescita del SEI e sono state confrontate con i precedenti risultati ottenuti.

Nel Capitolo 1 viene fatta un'introduzione sul funzionamento delle batterie agli ioni di litio. Vengono spiegate le varie teorie che permettono di arrivare alla modellazione elettrochimica del modello e sono introdotte delle problematiche che si possono incontrare durante il funzionamento della batteria stessa. Successivamente nel Capitolo 2 viene esposta la modellazione matematica del modello 3D utilizzato partendo dalla modellazione delle equazioni di trasporto. All'interno del Capitolo 3 viene fatta una spiegazione del metodo ai volumi finiti utilizzato nella risoluzione di tali equazioni. Infine nel Capitolo 4 vengono mostrate le curve relative alle simulazioni di carica e scarica dove si evidenzia l'andamento del potenziale, dello stato di carica e delle concentrazioni medie volumiche di litio. Il Capitolo 5 presenta le conclusioni del lavoro.

Capitolo 2

Modellazione elettrochimica

L'obiettivo di questo capitolo è quello di presentare il modello elettrochimico che permette di osservare il comportamento di una batteria agli ioni di litio. In questo lavoro viene presentato un modello 3D con gli elettrodi formati da particelle sferiche impaccate che tiene conto dei fenomeni di micro e macro scala. I fenomeni di micro scala fanno riferimento al processo di diffusione che avviene attraverso la superficie del materiale attivo, mentre i fenomeni di macro scala si riferiscono al processo di trasferimento di ioni che avviene lungo lo spessore della batteria.

Durante la scarica gli ioni Li^+ diffondono fino alla superficie delle particelle del materiale attivo di cui è costituito l'elettrodo negativo. Attraverso reazioni elettrochimiche passano nell'elettrolita dove, mediante un processo di diffusione e migrazione, arrivano all'elettrodo positivo. In questo modello non si considera il fenomeno di convezione. Avviene un ulteriore processo di diffusione all'interno delle particelle attive dell'elettrodo positivo. Viene inoltre trascurata la presenza di un separatore considerando gli elettrodi interamente immersi nella soluzione elettrolitica.

Nella Figura (2.1) viene rappresentato uno schema della batteria agli ioni litio dove sono presenti le varie parti: elettrodo negativo, elettrodo positivo ed elettrolita.

Vengono presentate in questo capitolo le equazioni di governo che regolano questo processo. Sono delle equazioni differenziali alle derivate parziali (PDE) che descrivono la conservazione della specie e della carica negli elettrodi e nell'elettrolita [33].

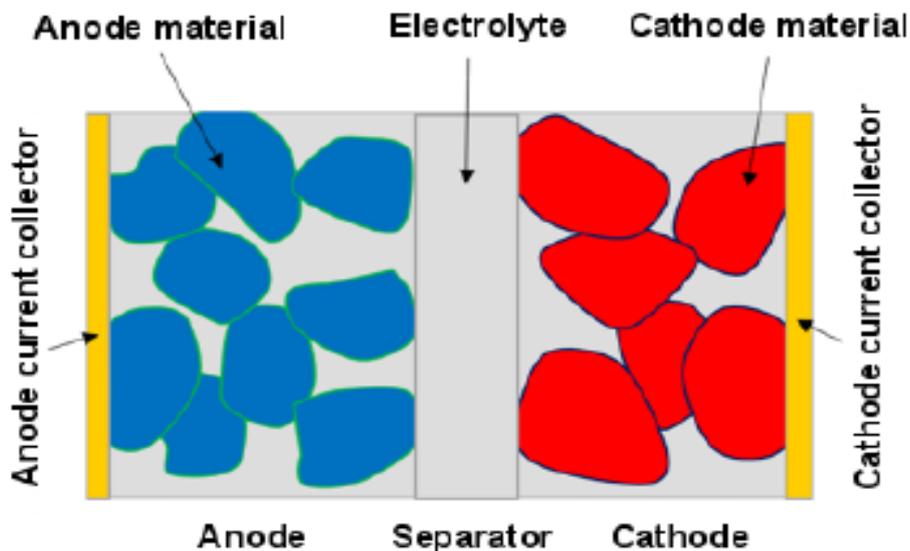


Figura 2.1: Modello schematico di una cella agli ioni di Litio.

2.1 Modello 3D

Le equazioni di conservazione di carica e di specie sono risolte per ottenere i profili di concentrazione di litio e di potenziale elettrico. La teoria delle soluzioni concentrate viene utilizzata per descrivere il trasporto all'interno dell'elettrolita. Il trasporto attraverso gli elettrodi viene modellato con la teoria degli elettrodi porosi, la quale assume le particelle distribuite in maniera uniforme negli elettrodi e circondate dall'elettrolita [33].

2.1.1 Leggi di conservazione per gli elettrodi

Nelle particelle di elettrodo la concentrazione di ioni litio e la conservazione della carica sono rispettivamente rappresentate da:

$$\frac{\partial C_{Li}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ed} \nabla C_{Li}), \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_{ed} \nabla \phi_{ed}) = 0, \quad (2.2)$$

dove

D_{ed} è il coefficiente di diffusione del litio negli elettrodi [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$],

ϕ_{ed} è il potenziale elettrico nell'elettrodo [V],

C_{Li} è la concentrazione di Litio intercalato [kmol m^{-3}],

σ_{ed} è la conducibilità elettrica degli elettrodi [S m^{-1}]

2.1.2 Leggi di conservazione per l'elettrolita

Nell'elettrolita la concentrazione di Litio e la conservazione della carica sono rappresentate attraverso la teoria delle soluzioni concentrate come:

$$\frac{\partial C_{Li^+}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\left(D_{el} - \frac{2k(1-t_{Li^+})t_{Li^+}RT}{C_{Li^+}F^2} \right) \nabla C_{Li^+} \right) + \nabla \cdot (k_C \nabla \phi_{el}), \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot (k \nabla \phi_{el}) + \nabla \cdot (k_D \nabla \ln(C_{Li^+})) = 0, \quad (2.4)$$

dove

C_{Li^+} è la concentrazione di ioni Litio [kmol m^{-3}],

D_{el} è il coefficiente di diffusione dell'elettrolita [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$],

k è la conducibilità ionica,

$k_C = kt_{Li^+}/F$,

ϕ_{el} è il potenziale elettrico dell'elettrolita [V]

La carica si conserva sia all'interno degli elettrodi che nell'elettrolita, in quanto si assume che le uniche reazioni elettrochimiche che avvengono siano quelle all'interfaccia elettrodo-elettrolita.

Il coefficiente di conducibilità viene valutato come:

$$k_D = \frac{2RTk}{F}(1-t_{Li^+}) \left(1 + \frac{d(\ln f_{\pm})}{d(\ln C_{Li^+})} \right), \quad (2.5)$$

dove

T è la temperatura [K],

F è la costante di Faraday pari a 96485 [C mol^{-1}],

t_{Li^+} è 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 (viene considerato costante),

R è la costante universale dei gas pari a $8.314 \text{ [J kg}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$

2.1.3 Condizioni al contorno

Per poter risolvere le Eq. 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4 sono necessarie delle condizioni al contorno all'interfaccia tra gli elettrodi e il collettore di corrente. Poichè il litio intercalato all'interno delle particelle di elettrodo non può diffondere all'interno del collettore di corrente, la condizione da applicare sarà:

$$\nabla C_{Li} = 0. \quad (2.6)$$

In maniera analoga anche gli ioni litio presenti nell'elettrolita non possono diffondere nel collettore di corrente:

$$\nabla C_{Li^+} = 0. \quad (2.7)$$

Per la densità di corrente viene specificato un valore al collettore del catodo pari a:

$$i_s = -\sigma_{ed} \nabla \phi_{ed}. \quad (2.8)$$

Il potenziale elettrico all'anodo viene impostato come valore di riferimento pari a:

$$\phi_{ed} = 0. \quad (2.9)$$

2.1.4 Trasferimento di carica

La cinetica di trasferimento degli ioni litio tra la fase solida e l'elettrolita è descritta dall'equazione di Butler-Volmer, che permette di accoppiare le Eq. 2.1, 2.2, 2.3, 2.4. La relazione è la seguente:

$$i = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right), \quad (2.10)$$

dove

i è la densità di corrente faradica (corrente che si sviluppa all'interfaccia tra elettrodo e elettrolita) $[\text{A m}^{-2}]$,

α_a e α_c sono i coefficienti di trasferimento di carica per anodico e catodico,

i_0 è la corrente di scambio $[\text{A m}^{-2}]$,

η è la sovratensione $[\text{V}]$

La densità di corrente faradica nell'Eq. 2.10 è spinta da una sovratensione η , definita come una differenza di potenziale tra la fase solida e l'elettrolita meno un potenziale elettrico di equilibrio:

$$\eta = \phi_{ed} - \phi_{el} - E_{ed}^{eq}, \quad (2.11)$$

dove

ϕ_{ed} è il potenziale elettrico dell'elettrodo $[\text{V}]$,

ϕ_{el} è il potenziale elettrico dell'elettrolita $[\text{V}]$,

E_{ed}^{eq} è il potenziale elettrico di equilibrio $[\text{V}]$

Quest'ultimo viene valutato come concentrazione delle particelle solide sulla superficie degli elettrodi e viene valutato attraverso l'Eq. 2.18.

La densità di corrente di scambio presente nell'Eq. 2.10 è definita come:

$$i_0 = k_r F C_{Li^+}^{\alpha_a} (C_{Li}^{max} - C_{Li})^{\alpha_a} C_{Li}^{\alpha_c}, \quad (2.12)$$

dove

C_{Li^+} è la concentrazione locale di ioni Litio nell'elettrolita adiacente all'interfaccia con l'elettrodo [kmol m^{-3}],

C_{Li} è la concentrazione di Litio intercalante [kmol m^{-3}],

C_{Li}^{max} è la massima concentrazione di litio intercalante [kmol m^{-3}],

k_r è una costante di velocità cinetica [m s^{-1}]

La densità di corrente di scambio corrisponde alla densità di corrente in condizioni di sovratensione nulla. Per una reazione di riduzione all'equilibrio il trasporto di carica avviene all'interfaccia tra l'elettrodo e l'elettrolita in entrambe le direzioni. Per questo motivo la corrente anodica e catodica risultano essere bilanciate e pari al valore della corrente di scambio

2.1.5 Modellazione del SEI

Uno dei fenomeni che porta alla degradazione nel tempo della batteria agli ioni di litio è la perdita di litio che prende parte al processo di intercalazione. Questo è principalmente dovuto a reazioni secondarie che si vengono a creare tra l'elettrodo negativo e l'elettrolita, portando alla formazione di un film di SEI all'interfaccia dell'elettrodo di grafite. La formazione di questo sottile strato porta ad una modifica nel valore di sovrapotenziale presente nell'equazione di Butler-Volmer 2.11, perchè è necessario tener conto della resistenza generata dal SEI [29]:

$$\eta = \phi_{ed} - \phi_{el} - E_{ed}^{eq} - R_f F i, \quad (2.13)$$

dove

R_f rappresenta la resistenza del film di SEI [Ωm^2],

i è la somma della cinetica delle reazioni secondarie e della densità di corrente per il fenomeno di intercalazione,

F è la costante di Faraday pari a 96485 [C mol^{-1}]

La cinetica delle reazioni secondarie possiamo modellarla con un espressione di Tafel:

$$i_s = -\frac{i_{0s}}{F} \exp\left(\frac{F\eta_s}{2RT}\right). \quad (2.14)$$

Determinata la densità di corrente relativa alle reazioni secondarie possiamo definire l'evoluzione dello spessore di SEI nel tempo con la legge:

$$\frac{\partial \delta_f}{\partial t} = -\frac{i_s}{\rho_{SEI}/M_{SEI}}, \quad (2.15)$$

dove

δ_f è lo spessore del film di SEI [μm],

i_s è la densità di corrente delle reazioni secondarie [A m^{-2}],

ρ_{SEI}/M_{SEI} è la densità molare dei prodotti del SEI [mol m^{-3}]

La resistenza provocata dalla formazione del film di SEI viene quindi calcolata dalla relazione:

$$R_f = R_{SEI} + \frac{\delta_f}{\kappa_{SEI}}, \quad (2.16)$$

dove

κ_{SEI} è la conducibilità del SEI [S m^{-1}],

R_{SEI} è la resistenza iniziale del film di SEI, corrispondente ad uno spessore nullo [$\Omega \text{ m}^2$]

In questo lavoro viene osservata l'influenza del valore di R_{SEI} a diversi C-rate sulle curve di carica e scarica. Infine viene valutata anche la cinetica di crescita sempre su cicli di carica e scarica.

2.2 User Defined Functions

Spesso può essere richiesto che alcune variabili facciano riferimento ad una specifica relazione invece che ad un semplice valore costante. Per fare ciò si utilizzano le UDF (*User Defined Functions*), ovvero degli script in cui viene inserita la relazione per una specifica variabile. Queste funzioni vengono poi compilate e associate alla relativa variabile all'interno del programma di simulazione.

Nello studio in esame sono state implementate le UDF per la conducibilità termica dell'elettrolita (Eq. 2.3), per il potenziale di equilibrio degli elettrodi (Eq. 2.11) e per la crescita del film di SEI (Eq. 2.13, Eq. 2.15).

I parametri per la conducibilità dell'elettrolita sono riportati in Tabella 2.2 e viene valutata come:

$$\kappa = AC_{Li^+} \exp(kC_{Li^+}^d), \quad (2.17)$$

dove

$A=1.58$ [$\text{m}^2 \text{ kmol}^{-1}$],

$k=0.85$ [$\text{m}^{4.2} \text{ kmol}^{-1.4}$],

$d=1.4$,

C_{Li} è la concentrazione di ioni litio [kmol m^{-3}]

I parametri per il potenziale di equilibrio sono invece riportati in Tabella 2.2 e si utilizza l'espansione semi empirica di Redlich-Kister per il calcolo all'interno dell'Eq. 2.11:

$$E_{ed}^{eq} = \frac{\Delta G_{ed}}{F} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1 - X_{ed}}{X_{ed}}\right) + \frac{1}{F} \sum_{m=0}^N A_m \left[(2X_{ed} - 1)^{m+1} - \frac{2mX_{ed}(1 - X_{ed})}{(2X_{ed} - 1)^{1-m}} \right], \quad (2.18)$$

dove

X_{ed} è la frazione intercalante di Litio valutata come $X_{ed} = C_{Li}/C_{Li}^{max}$,

ΔG_{ed} è l'energia libera di Gibbs associata agli elettrodi [J kmol^{-1}],

R è la costante universale dei gas,

T è la temperatura [K],

F è la costante di Faraday,

C_{Li} è la concentrazione di litio [kmol m^{-3}],

C_{Li}^{max} è la concentrazione massima di litio [kmol m^{-3}]

I coefficienti A_m sono riportati per un anodo in grafite e un catodo NCAO in Tabella 2.1.

Coefficient (J kmol ⁻¹)	Graphite anode	NCAO cathode
A_0	$-3.268 \cdot 10^6$	$-7.676 \cdot 10^7$
A_1	$3.955 \cdot 10^6$	$3.799 \cdot 10^7$
A_2	$-4.573 \cdot 10^6$	$-2.873 \cdot 10^7$
A_3	$6.147 \cdot 10^6$	$1.169 \cdot 10^7$
A_4	$-3.339 \cdot 10^6$	$1.451 \cdot 10^7$
A_5	$1.117 \cdot 10^7$	$-8.938 \cdot 10^7$
A_6	$2.997 \cdot 10^5$	$1.671 \cdot 10^8$
A_7	$-4.866 \cdot 10^7$	$-7.236 \cdot 10^7$
A_8	$1.362 \cdot 10^5$	$-1.746 \cdot 10^8$
A_9	$1.373 \cdot 10^8$	$-4.067 \cdot 10^8$
A_{10}	$-2.129 \cdot 10^7$	$9.534 \cdot 10^8$
A_{11}	$-1.722 \cdot 10^8$	$5.897 \cdot 10^8$
A_{12}	$3.956 \cdot 10^7$	$-7.455 \cdot 10^8$
A_{13}	$9.302 \cdot 10^7$	$-1.102 \cdot 10^9$
A_{14}	$-3.280 \cdot 10^7$	$-2.927 \cdot 10^8$
A_{15}	0	$7.214 \cdot 10^8$
A_{16}	0	$9.029 \cdot 10^8$
A_{17}	0	$-1.599 \cdot 10^8$
A_{18}	0	$6.658 \cdot 10^8$
A_{19}	0	$-1.084 \cdot 10^9$

Tabella 2.1: Coefficienti di Redlich-Kister

2.3 State of Charge

Lo stato di carica è il livello di carica della batteria valutato come percentuale (0% = scarica; 100% = carica). Viene valutato attraverso la seguente relazione

$$SOC = \frac{(1/V_{e,s}) \int_{V_{e,s}} C_{Li} dV - C_{Li}^{0\%}}{C_{Li}^{100\%} - C_{Li}^{0\%}}, \quad (2.19)$$

dove

$V_{e,s}$ è il volume della fase solida attiva negli elettrodi,

$C_{Li}^{100\%}$ è la concentrazione di litio al 100% [kmol m⁻³],

$C_{Li}^{0\%}$ è la concentrazione di litio allo 0% [kmol m⁻³]

Le concentrazioni di Litio intercalato a 100% e 0% di SOC sono riportate in Tabella 2.2 [33].

Parameter	Anode	Separator	Cathode
$D_{ed} (m^2 s^{-1})$	$2 \cdot 10^{-16}$		$3.7 \cdot 10^{-16}$
$D_{el} (m^2 s^{-1})$	$2.6 \cdot 10^{-10}$	$2.6 \cdot 10^{-10}$	$2.6 \cdot 10^{-10}$
$D_{ed} (m^2 s^{-1})$	100		10
$\sigma (S m^{-1})$	$2 \cdot 10^{-16}$		$3.7 \cdot 10^{-16}$
Electrolyte conductivity, $k = AC_{Li^+(e)} \exp(k(C_{Li^+(e)})^d)$			
$A (S m^2 kmol^{-1})$	1.58	1.58	1.58
$k (m^{4.2} kmol^{-1.4})$	0.85	0.85	0.85
d	1.4	1.4	1.4
$t_{Li^+(e)}^0$	0.363	0.363	0.363
$C_{Li}^{max} (kmol m^{-3})$	16.1		23.9
$C_{Li}^{0\%} (kmol m^{-3})$	2.029		22.37
$C_{Li}^{100\%maxLi} (kmol m^{-3})$	10.88		10.56
$C_{Li+initial} (kmol m^{-3})$	1.2	1.2	1.2
$\Delta G_{ed} (J kmol^{-1})$	$11.652 \cdot 10^6$		$395.4616 \cdot 10^6$
α_a	0.5		0.5
α_c	0.5		0.5
$k_r (m^{4.2} kmol^{-0.5} s^{-1})$	$4.52 \cdot 10^{-8}$		$2.07 \cdot 10^{-8}$
Bruggeman exponent, b	1.5		1.5

Tabella 2.2: Parametri del modello

Capitolo 3

Aspetti numerici

3.1 Metodo ai volumi finiti

ANSYS Fluent utilizza il metodo ai volumi finiti [34] per risolvere le equazioni di trasporto, suddividendo il dominio in tanti volumi di controllo, chiamati celle, dove le equazioni vengono convertite in equazioni algebriche linearizzate che possono essere risolte numericamente in maniera iterativa. Questo metodo garantisce la conservazione delle quantità in ogni cella.

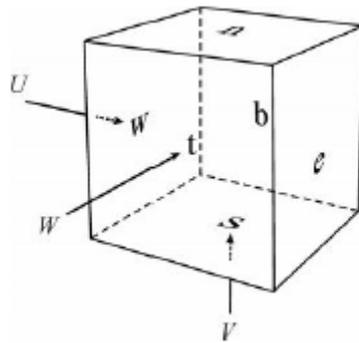


Figura 3.1: Volume di controllo.

Consideriamo un'equazione di trasporto di una quantità generica ϕ scritta in forma integrale:

$$\int_V \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} dV = \oint \Gamma_\phi \nabla \phi \cdot d\vec{A} + \int_V S_\phi dV, \quad (3.1)$$

dove

ρ è la densità,

\vec{A} è il vettore area superficiale,

Γ_ϕ è il coefficiente di diffusione per la proprietà ϕ ,

$\nabla \phi$ è il gradiente di ϕ ,

S_ϕ è la generazione di ϕ

In questo lavoro la generica quantità ϕ è rappresentata dalla concentrazione di litio.

Riprendendo l'Eq. 2.3 qui riportata:

$$\frac{\partial C_{Li^+}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\left(D_{el} - \frac{2k(1 - t_{Li^+})t_{Li^+}RT}{C_{Li^+}F^2} \right) \nabla C_{Li^+} \right) + \nabla \cdot (k_C \nabla \phi_{el}), \quad (3.2)$$

dove il primo termine rappresenta l'accumulo della concentrazione di litio nel tempo, il secondo è il termine diffusivo mentre l'ultimo termine è quello di generazione.

Nell'Eq. 3.1 il termine convettivo non è presente, poichè la velocità del solvente all'interno della batteria non è rilevante e l'unico fenomeno che avviene è quello diffusivo.

L'Eq. 3.1 contiene la variabile ϕ sconosciuta sia all'interno della cella che nelle celle vicine e risulta essere in forma non lineare. Una forma linearizzata dell'equazione può essere:

$$a_P \phi = \sum_{nb} a_{nb} \phi_{nb} + b, \quad (3.3)$$

dove

nb si riferisce alle celle vicine,

a_P è il coefficiente linearizzato di ϕ ,

a_{nb} il coefficiente linearizzato di ϕ_{nb}

Possiamo riscriverla per ogni cella nella mesh. Il risultato è una serie di equazioni algebriche con una matrice dei coefficienti sparsa e il sistema lineare viene risolto usando il metodo di Gauss-Seidel implicito.

Ora l'Eq. 3.1 di trasporto può essere risolta algebricamente.

3.1.1 Valutazione del gradiente

Il gradiente $\nabla \phi$ della variabile ϕ viene usato per discretizzare il termine convettivo e diffusivo. Il metodo utilizzato in ANSYS Fluent è *Least Squares Cell-Based* (sono presenti anche altri metodi).

In questo metodo si assume che la soluzione vari linearmente. Il cambio di valore della cella c_0 e c_i lungo il vettore \vec{r}_i dal centro della cella c_0 alla cella c_i (Figura 3.2) viene espresso da:

$$(\nabla \phi)_{c_0} \cdot \Delta r_i = (\phi_{c_i} - \phi_{c_0}) \quad (3.4)$$

L'obiettivo è quello di determinare il gradiente di cella attraverso il metodo dei minimi quadrati applicato alla matrice, ottenuta se si scrive l'equazione (3.4) per ogni cella attorno la cella c_0 così da ottenere un sistema di equazioni del tipo:

$$[J](\nabla \phi)_{c_0} = \Delta \phi, \quad (3.5)$$

dove

J è la matrice dei coefficienti

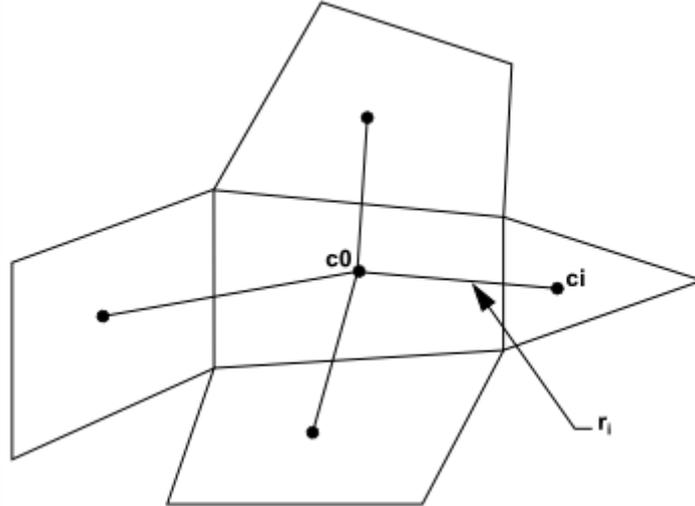


Figura 3.2: Valutazione del centro della cella.

Il sistema lineare di equazioni così ottenuto si risolve decomponendo la matrice dei coefficienti usando il processo di Gram-Schmidt. Questo metodo viene selezionato di default da Fluent avendo il costo computazionale più basso.

3.2 Setup del modello

Il *Lithium-ion Battery Model* presente all'interno del software ANSYS Fluent permette di simulare in maniera dettagliata il processo di carica e scarica della batteria. Una volta selezionato all'interno dell'interfaccia grafica del programma, il modello presenta le seguenti schede:

- Zone Selection
- Echem Rate
- Material Properties
- Report

In *Zone Selection* si possono selezionare le varie zone, quali elettrodo negativo, elettrolita ed elettrodo positivo definite nella creazione della geometria.

In *Echem Rate* si definiscono i parametri dell'equazione di Butler-Volmer per il catodo e anodo. Per il potenziale di equilibrio è stata definita una *User Defined Functions* per calcolare l'Eq. 2.18.

In *Material Properties* si specificano le concentrazioni di litio negli elettrodi e nell'elettrolita.

Infine in *Report* è possibile controllare il bilancio al SEI in entrambi gli elettrodi. Viene inoltre riportata la capacità e lo state of charge (SOC).

Nella sezione *Materials* di ANSYS Fluent è possibile definire le proprietà per i materiali degli elettrodi e dell'elettrolita e successivamente assegnarli alle relative zone nella sezione *Cell Zone Conditions*. In seguito si definiscono le boundary conditions per l'anodo e per il catodo all'interno della sezione *Boundary Conditions*, rispettivamente una condizione sul potenziale selezionando *Specified Value* e imponendo un valore (in questo caso pari a 0) e una condizione sulla corrente selezionando *Specified Flux*, considerando che un valore negativo corrisponde ad una prova di scarica mentre un valore positivo ad una prova di carica.

I criteri di convergenza vengono impostati pari a $1e-09$ per il potenziale e $1e-12$ per il litio all'interno della sezione *Monitors-Residual*.

Si impone anche un fattore di sotto-rilassamento per la corrente faradica pari a 0.001 essendo che nelle simulazioni effettuate sono state utilizzate delle UDF per il potenziale di equilibrio in funzione della concentrazione di litio.

Il modello genera automaticamente due file in output contenenti uno lo *State Of Charge* e l'altro la capacità della batteria. Si possono aggiungere altri file per calcolare altre proprietà, come ad esempio il potenziale elettrico degli elettrodi. Le altre variabili di interesse, quali concentrazione di litio, potenziale, corrente e altre, possono essere selezionate nella finestra di salvataggio dei dati per il post-processing. Al termine del setup nella sezione *Run Calculations* si definiscono poi il numero di time step, la dimensione e il numero massimo di iterate per time step. Per le simulazioni sono state effettuate massimo 20 o 40 iterate per time step con un intervallo di time step pari a 1. I risultati sono stati analizzati successivamente utilizzando il software Paraview.

Capitolo 4

Risultati

4.1 Geometria

Nella fase iniziale del lavoro è stata utilizzata una geometria 2D costituita da 3 particelle di forma circolare. Poichè la corrente elettrica viene condotta attraverso le particelle degli elettrodi, queste devono essere parzialmente sovrapposte per poter permettere il fenomeno di conduzione.

La struttura scelta per queste prime prove viene illustrata in Figura (4.1) dove le particelle sono sovrapposte con un angolo di 30° . L'elettrodo negativo si trova a sinistra mentre quello positivo si trova a destra.

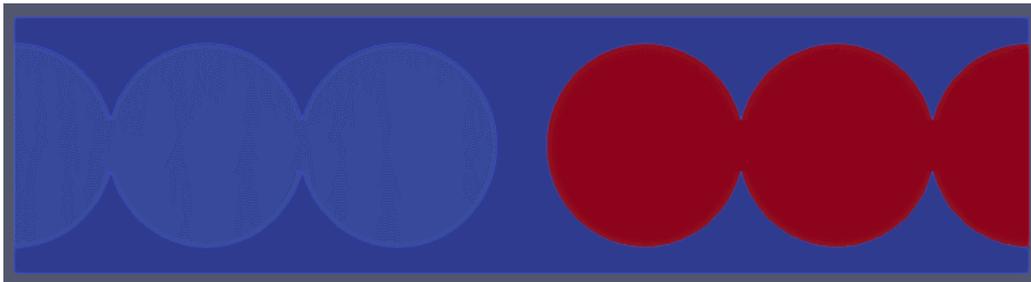


Figura 4.1: Geometria 2D della batteria agli ioni di litio

La griglia di calcolo è stata realizzata con un tool presente all'interno del programma ANSYS Fluent. La mesh generata risulta conforme all'interfaccia tra le particelle degli elettrodi e l'elettrolita. Gli elementi della mesh sono quadrilaterali.

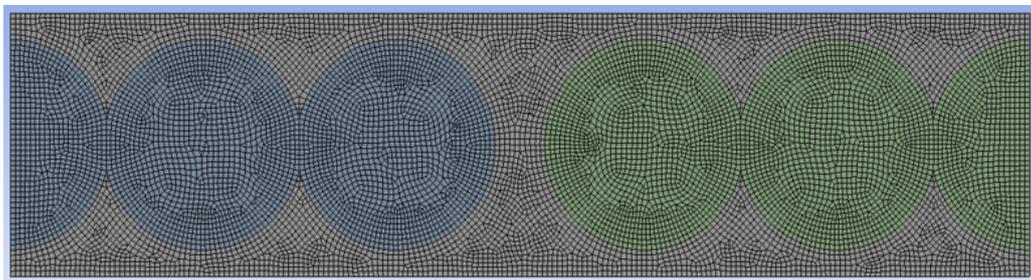


Figura 4.2: Griglia di calcolo della batteria agli ioni di litio

Parametro	Dimensione
Raggio	2 [μm]
Larghezza	20.5 [μm]
Altezza	5 [μm]
Elemento mesh	0.1 [μm]

Tabella 4.1: Parametri geometria 2D

Successivamente utilizzando le stesse informazioni riguardanti il raggio delle particelle e l'angolo di sovrapposizione, è stata creata una geometria 3D in cui le particelle si trovano a gruppi di 8 sia per il catodo che per l'anodo. In Figura (4.3) si vede come sono state posizionate le particelle per i due elettrodi (a sinistra sempre quello negativo e a destra quello positivo). Nella Figura (4.4) viene riportata una sezione della batteria.

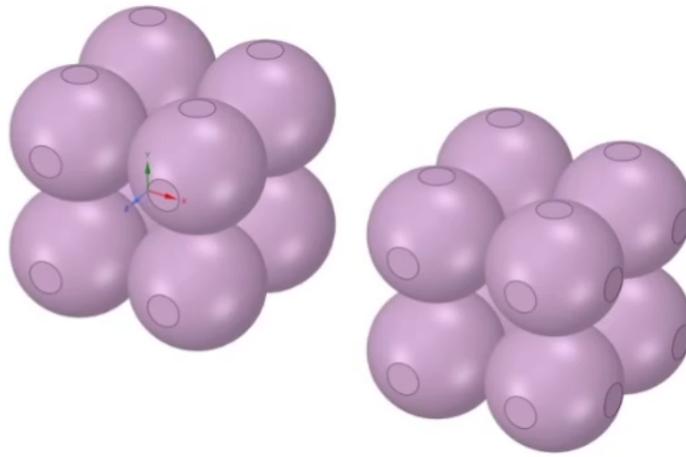


Figura 4.3: Disposizione delle particelle di anodo e catodo

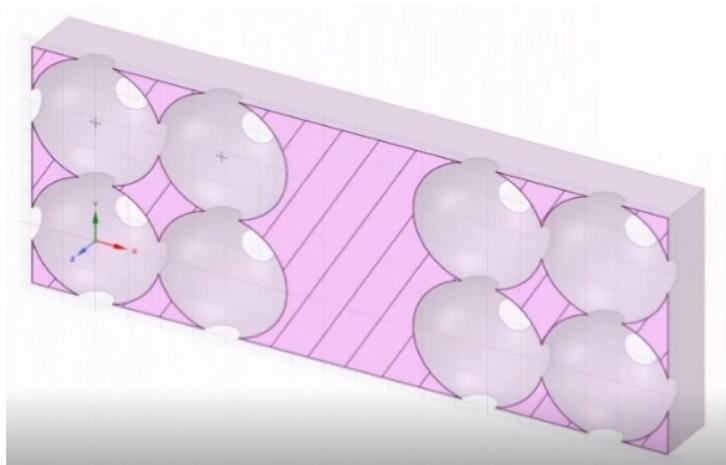


Figura 4.4: Sezione della geometria 3D

Per le analisi di fluidodinamica computazionale effettuate con la geometria 3D è stata utilizzata una mesh poliedrica, in quanto presenta dei vantaggi rispetto all'utilizzo di una mesh con esaedri o tetraedri. Questo primo tipo di elementi permette di avere un basso errore di discretizzazione a discapito di non poter essere utilizzato per geometrie complesse. Il secondo tipo di elementi risulta adatto ad essere utilizzato per geometrie complesse anche se, in presenza di zone particolarmente problematiche, necessita di un maggior numero di elementi rispetto all'utilizzo di esaedri. L'utilizzo di elementi poliedrici unisce i vantaggi dei tipi precedenti, migliorando il calcolo dei gradienti grazie al maggior numero di nodi presenti tra celle adiacenti e riducendo il numero di elementi. La mesh è stata generata automaticamente dal tool presente in ANSYS Fluent convertendola da tetraedrica a poliedrica. Il risultato ottenuto è visibile nella sezione in Figura (4.5). A sinistra viene rappresentato l'elettrodo negativo mentre a destra quello positivo. Gli elementi totali della mesh sono circa 520 mila.

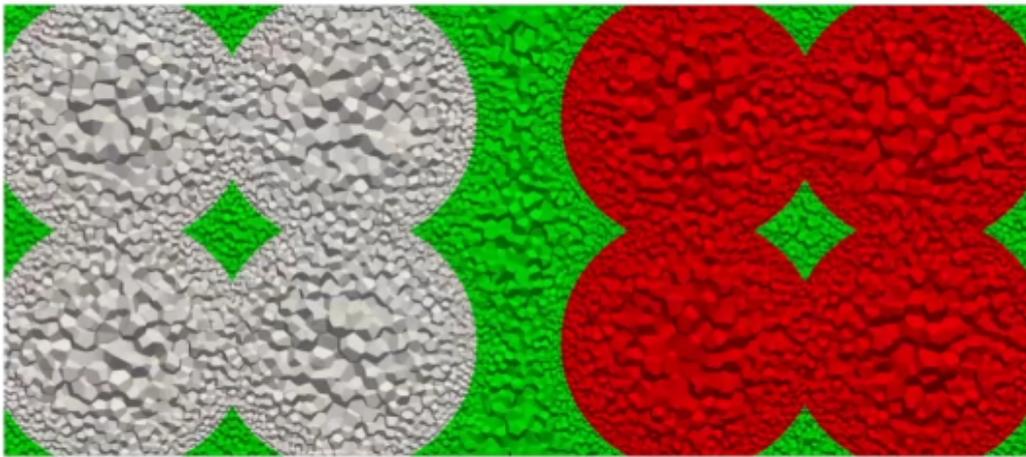


Figura 4.5: Mesh poliedrica della geometria 3D

4.2 Simulazioni 2D

Le batterie sono un dispositivo di accumulo di energia in grado di convertire energia chimica in energia elettrica durante la fase di scarica e viceversa. La forza spingente del processo elettrochimico è rappresentata dalla differenza di potenziale che si viene a creare tra gli elettrodi del sistema. Questo viene chiamato potenziale a circuito aperto (*Open Circuit Voltage*) e corrisponde alla differenza di potenziale elettrico che si viene a creare tra i terminali della batteria quando non è presente alcun carico. Per le batterie agli ioni di litio questo valore si aggira intorno ai 4 V. La capacità di una batteria si esprime in Amperora [Ah] e indica quanta corrente può fornire la batteria nel tempo. Se prendiamo come esempio una classica batteria stilo AA da 1.5 V andando a vedere l'andamento del potenziale nel tempo, essa presenterà una linea costante fino ad un punto in cui si avrà un crollo lineare del potenziale. In quel periodo la batteria avrà fornito un determinato valore di capacità in riferimento al tempo trascorso. Tuttavia questo comportamento costante del potenziale della batteria rappresenta una condizione ideale, poiché nella realtà ci sono diversi fattori che influiscono sull'andamento della curva di potenziale. I principali fattori che comportano una caduta del potenziale sono:

- Resistenza interna.
- Polarizzazione di attivazione.
- Polarizzazione di concentrazione

Una rappresentazione schematica di una batteria può essere fatta da una sorgente di tensione e da una resistenza in serie. Questa resistenza interna dipende da fattori costruttivi e da fattori chimici. Il passaggio degli ioni all'interno della batteria viene influenzato dalla presenza di questa resistenza, che causa un abbassamento del potenziale di esercizio in essa. Con il passare del tempo questa resistenza può aumentare e portare ad una diminuzione della capacità della batteria.

La polarizzazione è un effetto che tende a ridurre la capacità di una batteria spostando il potenziale di elettrodo da un suo valore di equilibrio. Il primo tipo è quello di attivazione e fa riferimento alle cinetiche e alle reazioni elettrochimiche che avvengono all'interno del sistema. La polarizzazione di concentrazione invece considera la resistenza dovuta al trasferimento di ioni da un elettrodo all'altro, inteso come trasporto diffusivo. In Figura (4.6) viene mostrato come questi fattori influiscano sulla curva di polarizzazione che rappresenta il comportamento cinetico del sistema elettrochimico [35].

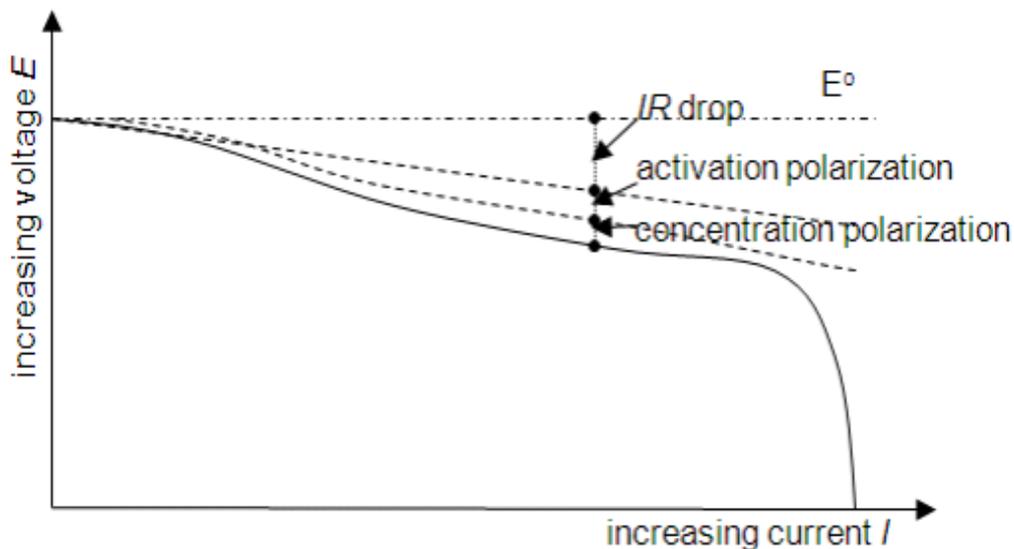


Figura 4.6: Curva di polarizzazione di una batteria

Nella valutazione del rendimento di una batteria risulta importante tenere in considerazione la corrente in uscita ad essa, poichè gioca un ruolo chiave nel quantificare le perdite che avvengono all'interno del sistema che tenderanno ad aumentare con l'aumento della corrente di scarica.

Un parametro da tenere in considerazione è il voltaggio limite, detto anche *cut-off voltage*, che rappresenta il valore a cui la batteria è da considerarsi scarica. Valori inferiori a questo limite possono portare al deterioramento della batteria. Solitamente le batterie agli ioni di litio hanno un valore pari a 3 V. Questo valore risulta dipendente dalla velocità di scarica o carica che viene indicata come *C-Rate*, riferito al modo in cui l'energia viene rilasciata dalla batteria. Considerando ad esempio una batteria con una capacità da 3 Ah e una velocità di scarica di 1C, essa fornirà 3 A per 1 ora.

4.2.1 Simulazioni di scarica

Il potenziale elettrico all'anodo risulta pari a zero ma quello del catodo viene influenzato dalla corrente di scarica e dallo *State Of Charge*. Di seguito vengono mostrati i risultati ottenuti dalla simulazione di scarica effettuata con la geometria 2D a diversi valori di corrente.

In Figura (4.7) vengono mostrate delle curve di scarica dove sull'asse delle ascisse è presente il tempo di scarica e sull'asse delle ordinate il potenziale. Si può notare come tutte le curve partano da un valore iniziale di potenziale di circa 4 V. La curva più alta fa riferimento ad un valore di corrente pari ad 1 A m^{-2} . Se il processo di scarica della batteria avviene in queste condizioni la cella raggiunge il suo valore limite di potenziale intorno ai 3 V dopo quasi 2 ore. Aumentando i valori di corrente va anche ad aumentare la resistenza interna della batteria. Osservando ad esempio la curva relativa ad un valore di corrente pari a 2.5 A m^{-2} si vede come ci sia una minor differenza del potenziale di cella perché in questo caso il valore limite risulta intorno ai 3.4 V e viene raggiunto con un tempo decisamente inferiore, pari a circa 20 minuti.

Questo viene giustificato dal fatto che ad alti valori di densità di corrente gli ioni litio hanno meno tempo di intercalare negli elettrodi e quindi diffondono in maniera più lenta all'interno delle particelle. La concentrazione di litio si satura all'interfaccia tra le particelle attive e l'elettrolita e questo porta ad un cambiamento di inclinazione della curva in prossimità del valore limite di potenziale. Il processo di intercalazione risulta limitante in quanto il coefficiente di diffusione relativo agli ioni litio all'interno degli elettrodi risulta inferiore di circa sei ordini di grandezza, rispetto al coefficiente di diffusione relativo all'elettrolita (Tabella 2.2).

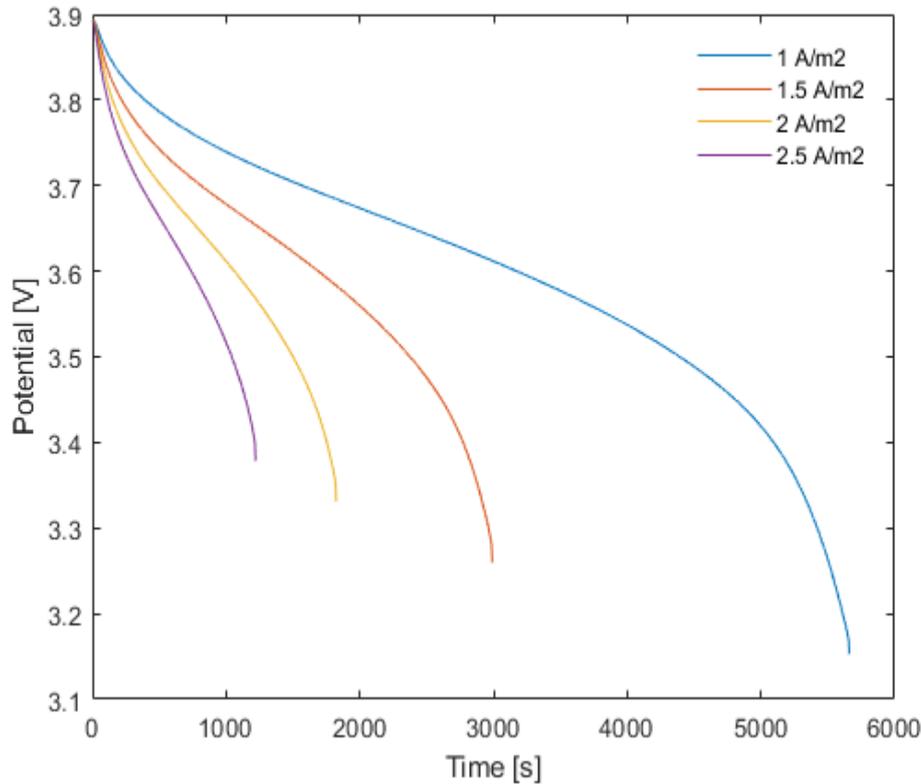


Figura 4.7: Potenziale in funzione del tempo per simulazioni di scarica a corrente costante

Le curve di scarica vengono anche utilizzate per vedere la variazione dello *State Of Charge*. Se andiamo ad incrementare la corrente applicata alla batteria, l'aumento della sua resistenza interna porterà ad una riduzione della sua capacità. Il valore di SOC definisce il livello di carica della rispetto alla sua capacità massima, infatti un valore di SOC pari a 100% corrisponde ad

una batteria completamente carica mentre un valore pari a 0% rappresenta una batteria a fine scarica. In Figura (4.8) possiamo notare come il valore di SOC in corrispondenza del valore di potenziale di circuito aperto di 4 V corrisponda ad una batteria completamente carica, quindi ad un valore di SOC pari a 100%. Considerando la scarica più lenta con una corrente di 1 A m^{-2} possiamo notare come la batteria arrivi alla fine del processo di scarica senza arrivare ad un valore pari allo 0%. Il motivo viene dato dal fatto che la batteria arriva al termine del ciclo di scarica con ancora del litio presente che può diffondere nell'elettrodo positivo, ma mantiene una certa capacità che non viene sfruttata perché si raggiunge il voltaggio limite della cella e se si continuasse il processo si potrebbe andare incontro a dei fenomeni di degradamento della batteria. Se si aumenta la corrente di scarica, e di conseguenza anche la resistenza interna della batteria, si vede come le curve tendono ad avere una capacità rimanente più alta raggiungendo prima il valore di potenziale limite.

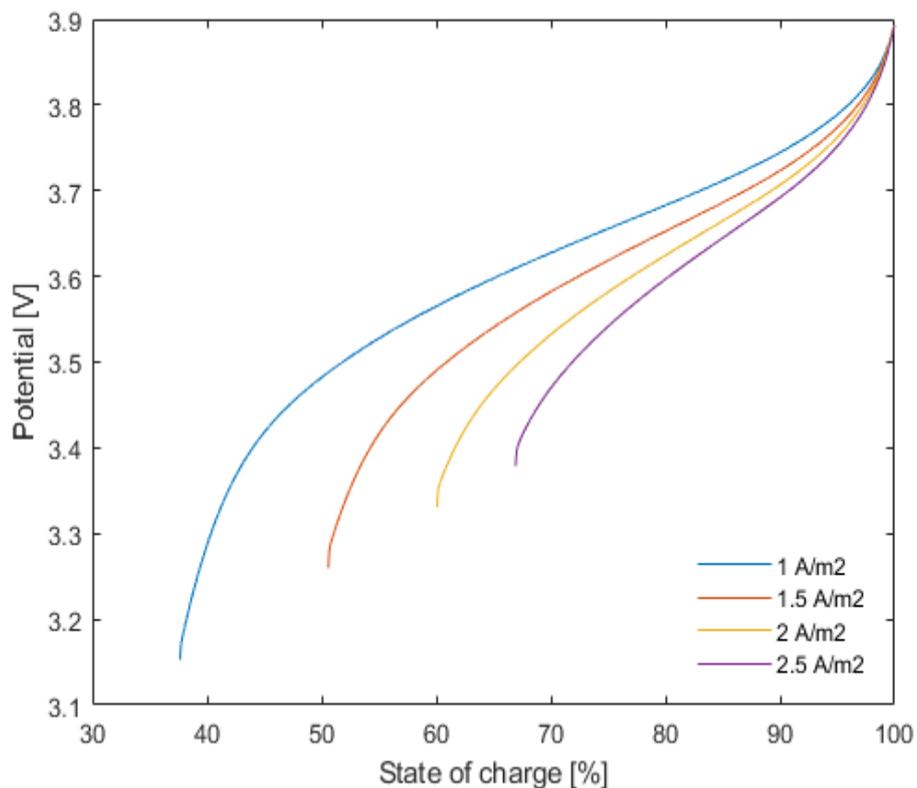


Figura 4.8: Potenziale in funzione dello state of charge per simulazioni di scarica a corrente costante

4.2.2 Concentrazioni di litio

In Tabella 2.2 vengono definite delle concentrazioni medie di litio intercalante corrispondenti ai valori di SOC al 100% e allo 0%. Questi valori sono quelli utilizzati a denominatore dell'Eq. 2.19 per il calcolo dello stato di carica. In Figura (4.9) sono riportate le concentrazioni medie volumiche di litio nell'elettrodo negativo.

Tutte le curve partono da un valore iniziale di $10.88 \text{ kmol m}^{-3}$ corrispondente alla batteria completamente carica. Durante il processo di scarica si ha il passaggio di ioni litio dall'elettrodo negativo a quello positivo con una conseguente variazione della concentrazione di litio che tenderà a diminuire una volta arrivati al termine della scarica. I punti corrispondenti alla curva sono valutati ogni 20 secondi, per questo motivo la scala non rispecchia quella dei grafici precedenti. Queste concentrazioni sono rappresentate anche oltre il valore di potenziale limite, questo per significare che il processo di scarica può continuare anche oltre ma come detto precedentemente risulta sconsigliato per il rendimento della batteria.

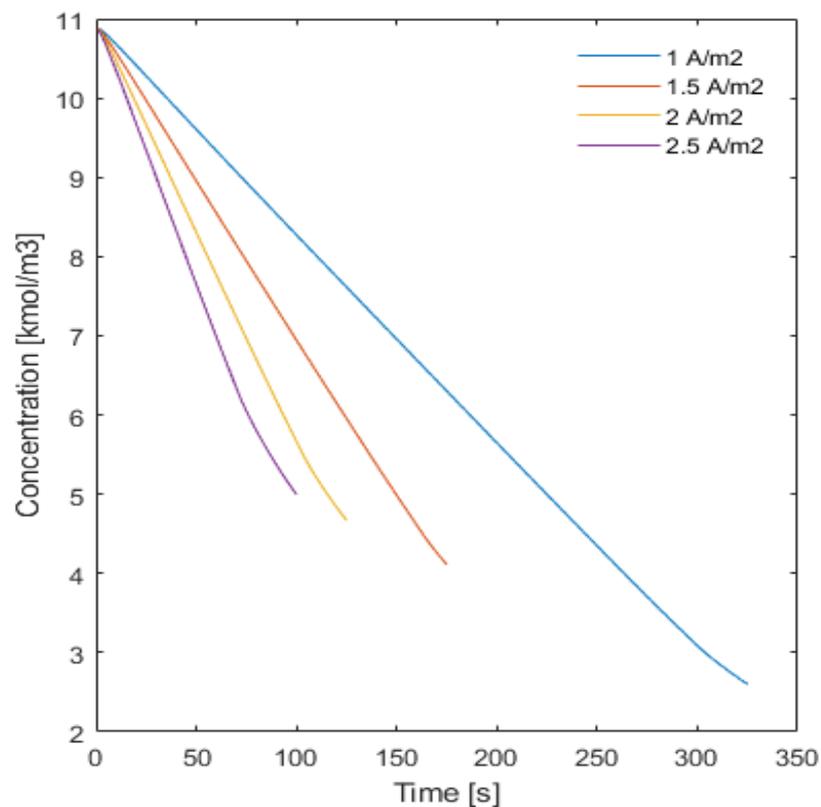


Figura 4.9: Profilo di concentrazione dell'anodo durante la scarica

Confrontando anche qui le concentrazioni ottenute si vede come aumentando la corrente si avrà una concentrazione al termine del processo di scarica inferiore, dovuto al fatto che il litio intercala più difficilmente all'interno degli elettrodi e una parte rimane inutilizzata. Paragonando le due curve agli estremi si può notare come nel caso di una corrente di 1 A m^{-2} la concentrazione finale risulta intorno ai 3 kmol m^{-3} , un valore inferiore rispetto a quello ottenuto con una corrente di 2.5 A m^{-2} . Questo perché il basso valore di corrente ha permesso ad una quantità maggiore di litio di diffondere dalla superficie dell'elettrodo negativo a quella dell'elettrodo positivo.

Un discorso analogo può essere fatto per l'elettrodo positivo. Il punto di partenza corrisponde al valore di concentrazione di litio intercalante presente al catodo pari a $10.56 \text{ kmol m}^{-3}$ (vedi Tabella 2.2). Durante il processo di scarica la concentrazione media volumica di litio tenderà ad aumentare, in quanto gli ioni litio si stanno spostando dall'anodo per poi intercalare nel catodo. In Figura (4.10) viene mostrato proprio questo andamento crescente.

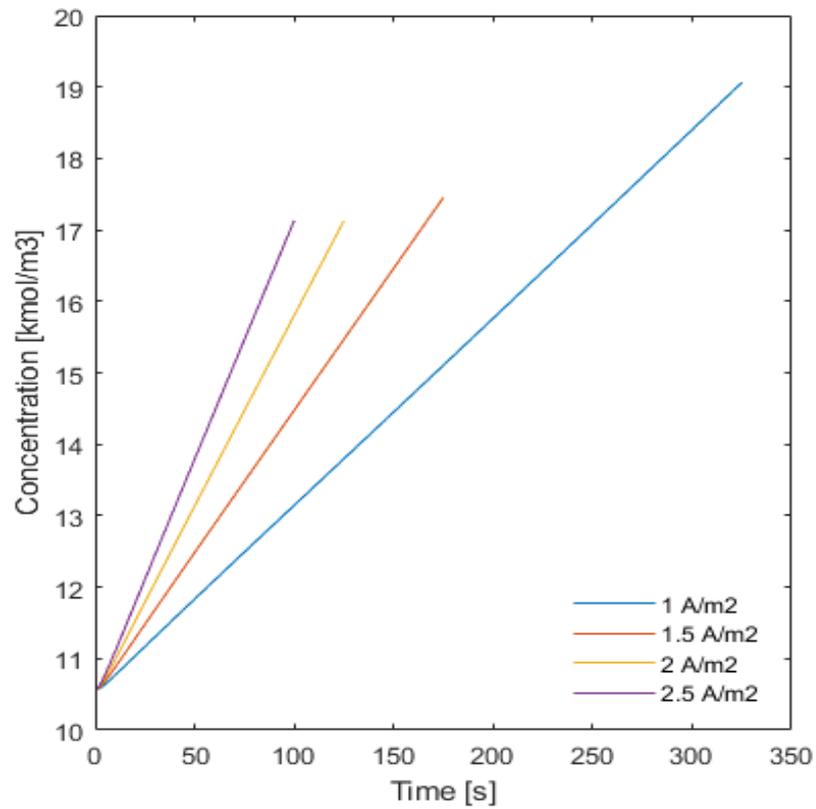


Figura 4.10: Profilo di concentrazione del catodo durante la scarica

4.2.3 Simulazioni di carica

Successivamente alle simulazioni di scarica sono state effettuate delle simulazioni di carica sempre nelle stesse condizioni di corrente costante. In Figura (4.11) sono mostrate le varie curve di carica partendo da un valore iniziale di potenziale pari a 3.4 V, quello che nelle precedenti simulazioni corrispondeva all'incirca al potenziale terminale. Nella fase di carica gli ioni di litio vengono trasportati attraverso un meccanismo di diffusione dall'elettrodo positivo a quello negativo. Possiamo notare come anche in questo caso se andiamo ad aumentare la corrente applicata le curve tenderanno a raggiungere il voltaggio limite in tempi più brevi, che in questo caso corrisponde a circa 4 V.

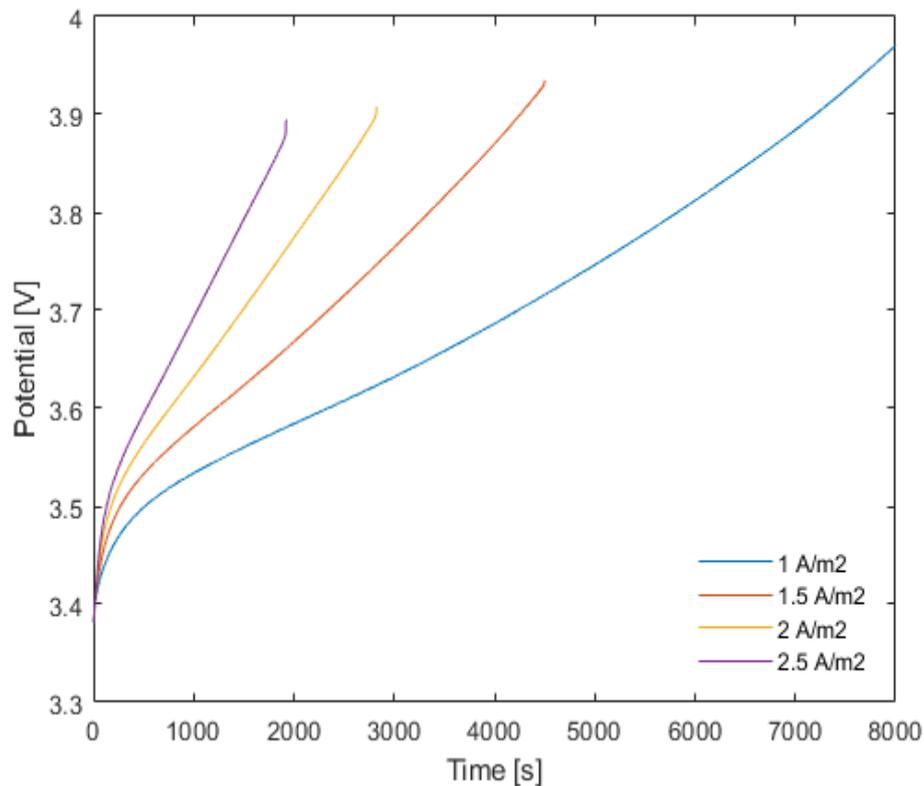


Figura 4.11: Potenziale in funzione del tempo per simulazioni di carica a corrente costante

In questo caso le curve si interrompono in presenza del potenziale terminale altrimenti si raggiungerebbe un valore di potenziale troppo alto che potrebbe compromettere il funzionamento della batteria.

Questo fenomeno può essere notato in Figura (4.12) dove vengono mostrate le curve in funzione dello stato di carica. Solo con bassi valori di corrente applicata si riesce a raggiungere un maggior valore di carica, vedi per esempio la curva a 1 A m^{-2} che raggiunge il limite a circa il 90% di carica. Se si osserva quella da 2.5 A m^{-2} vediamo come arrivi solo a circa il 55%. Il motivo è legato al fatto che anche nel caso della carica se si aumenta la corrente applicata tenderà ad aumentare anche la resistenza interna, impedendo ad una parte di litio di intercalare nelle particelle.

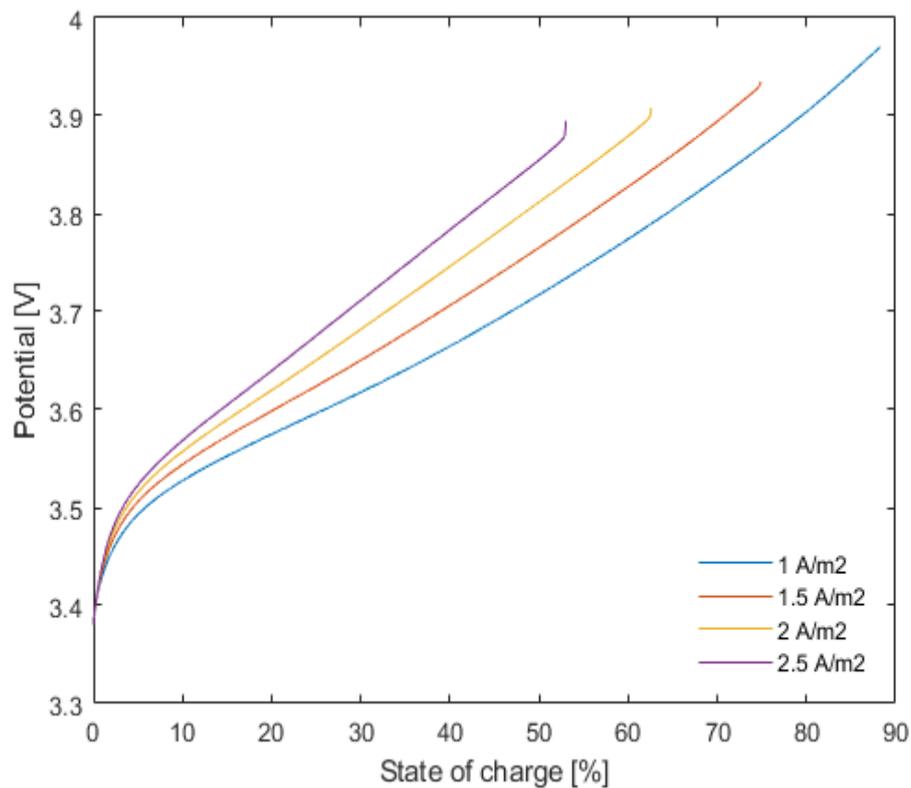


Figura 4.12: Potenziale in funzione dello state of charge per simulazioni di carica a corrente costante

4.2.4 Concentrazioni di litio

In Figura (4.13) vengono riportate le concentrazioni medie volumiche di litio all'interno dell'anodo. Il valore iniziale corrisponde alla concentrazione media di litio intercalante allo 0% di stato di carica, corrispondente a $2.029 \text{ kmol m}^{-3}$ (vedi Tabella 2.2). Durante il processo di carica gli ioni litio si spostano nel verso opposto, ovvero dal catodo all'anodo. Per questo motivo l'andamento delle curve relative all'anodo risulta crescente. Si nota anche qui l'effetto dell'incremento di corrente che porta ad un rallentamento nella diffusione degli ioni litio dovuto all'aumento della resistenza interna della batteria. La curva relativa al valore di 2.5 A m^{-2} mostra come si arrivi ad una concentrazione di litio all'anodo intorno ai 12 kmol m^{-3} con un tempo inferiore rispetto al caso in cui è stata utilizzata una corrente di 1 A m^{-2} . I punti delle curve sono stati presi anche qui ogni 20 secondi di simulazione, come nel caso della scarica, e le simulazioni sono state effettuate con un tempo leggermente più alto.

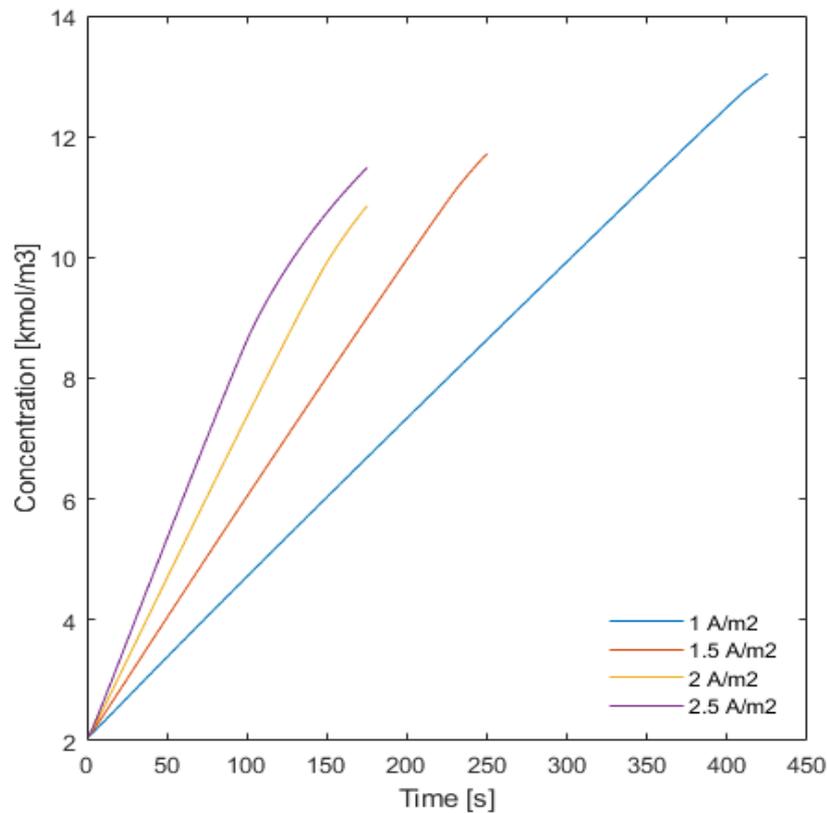


Figura 4.13: Profilo di concentrazione dell'anodo durante la scarica

Nel caso delle concentrazioni medie volumiche di litio al catodo in Figura (4.14) possiamo vedere come il valore di partenza corrisponda a quello di concentrazione di litio intercalante al 100% di stato di carica pari a $22.37 \text{ kmol m}^{-3}$ (vedi Tabella 2.2). Qui si vede come il fenomeno di diffusione degli ioni di litio dal catodo verso l'anodo porti ad una diminuzione della concentrazione media di litio presente nell'elettrodo. L'effetto della variazione di corrente risulta visibile anche qui, dove ad un suo aumento si ha un raggiungimento della concentrazione limite di litio presente al catodo in tempi più ridotti.

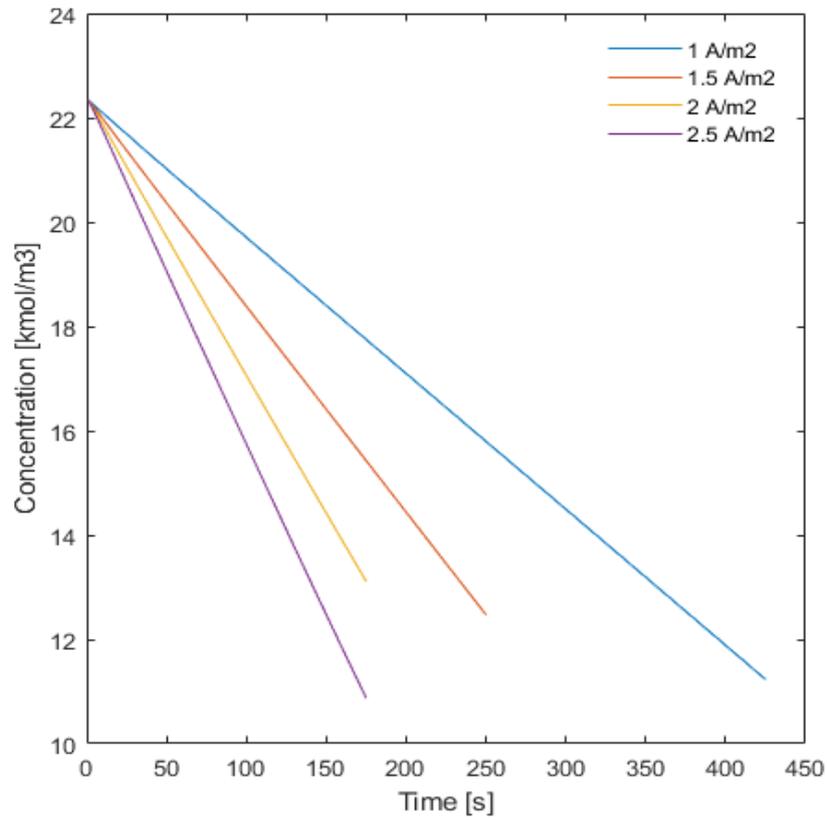


Figura 4.14: Profilo di concentrazione dell'anodo durante la scarica

4.3 Simulazioni 3D

4.3.1 Simulazione di scarica

In questo paragrafo vengono mostrati i risultati ottenuti con l'utilizzo della geometria 3D. In Figura (4.15) viene mostrato l'andamento del potenziale in funzione del tempo. Le curve sono state ottenute con diversi valori di "C-rate", ovvero diversi valori di corrente che controllano la velocità di scarica della batteria. L'estremo superiore delle curve corrisponde anche in questo caso, come visto precedentemente nelle simulazioni con la geometria 2D, al valore di potenziale a circuito aperto. Le curve si interrompono poi intorno al valore limite di potenziale pari a 3.3 V.

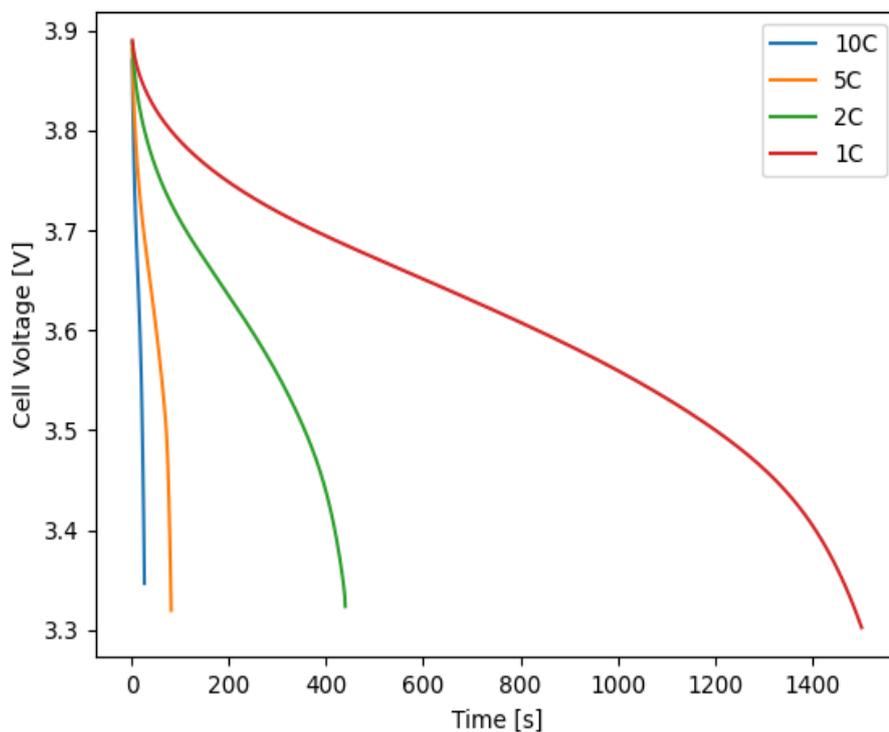


Figura 4.15: Curva di potenziale per la geometria 3D a C-rate costanti

Osservando ad esempio la curva corrispondente a 10C si vede come essa arriva ad un valore limite di voltaggio con un tempo decisamente inferiore rispetto a quella da 1C. Questo perché l'elevato valore di corrente con cui viene fatta scaricare la batteria non permette agli ioni di litio di intercalare all'interno delle particelle perché si satura la superficie di esse.

Il fenomeno si può notare anche osservando la Figura (4.16) e la Figura (4.17).

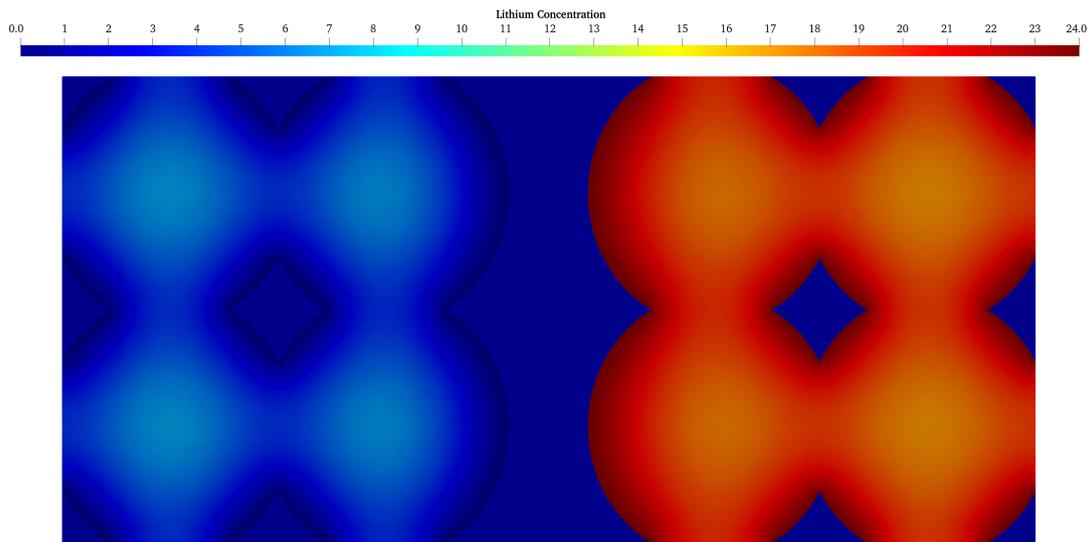


Figura 4.16: Distribuzione concentrazione con 1C

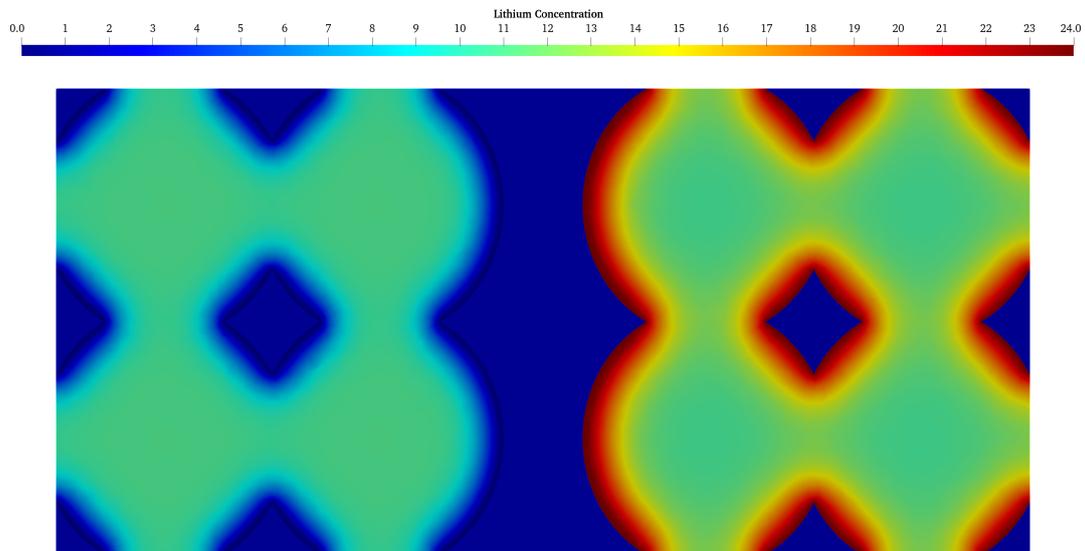


Figura 4.17: Distribuzione concentrazione con 10C

In Figura (4.16) viene mostrata una sezione della geometria al termine del processo di scarica a 1C. La concentrazione di litio viene rappresentata da un valore minimo di 0 kmol m^{-3} ad un valore massimo di 24 kmol m^{-3} (indicato in Tabella 2.2). La Figura (4.17) invece rappresenta una sezione del processo a 10C.

Risulta evidente come l'aumento della velocità di scarica della batteria diminuisca il fenomeno di intercalazione di litio all'interno delle particelle degli elettrodi. Quando la batteria viene scaricata con 10C la concentrazione di litio presente all'interno degli elettrodi risulta inferiore a quella nel caso di scarica a 1C.

Si possono osservare anche i profili di concentrazione negli elettrodi. In Figura (4.18) si fa riferimento alla concentrazione all'anodo che, essendo una simulazione di scarica, tenderà a decrescere a seconda della corrente applicata. Elevati valori di "C-rate" portano ad una minor variazione di concentrazione in tempi sempre più brevi.

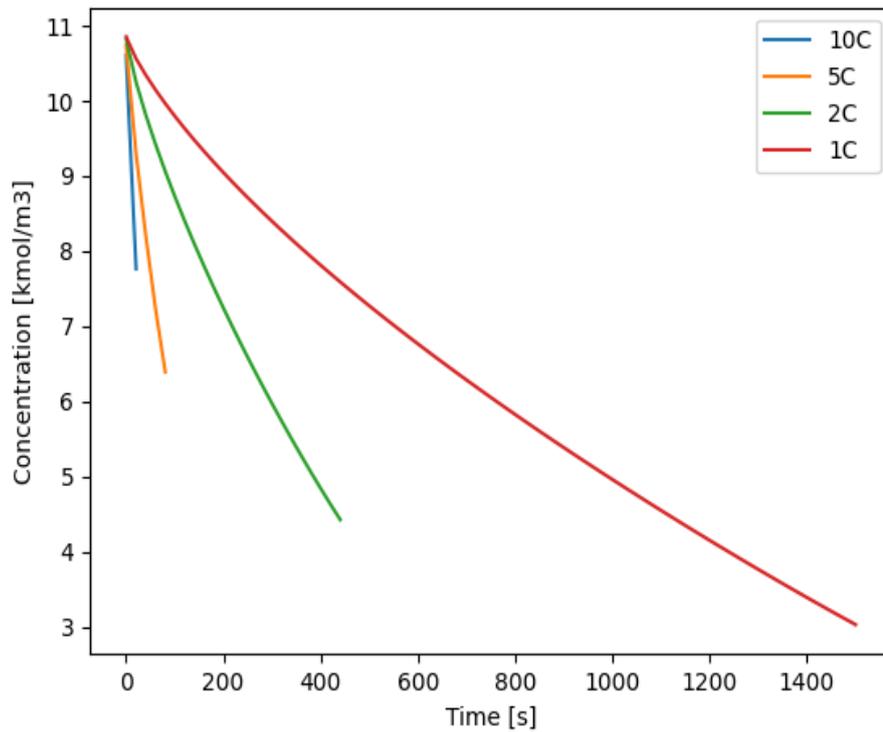


Figura 4.18: Profili di concentrazione all'anodo per la geometria 3D

Osservando i profili di concentrazione al catodo in Figura (4.19) si vede come essi tendano ad aumentare, essendo un processo di scarica dove gli ioni litio si spostano dall'anodo al catodo. Valori elevati di velocità di scarica mostrano anche qui come i valori finali di concentrazione raggiunti siano via via inferiori, a causa di una minor intercalazione del litio nelle particelle del catodo.

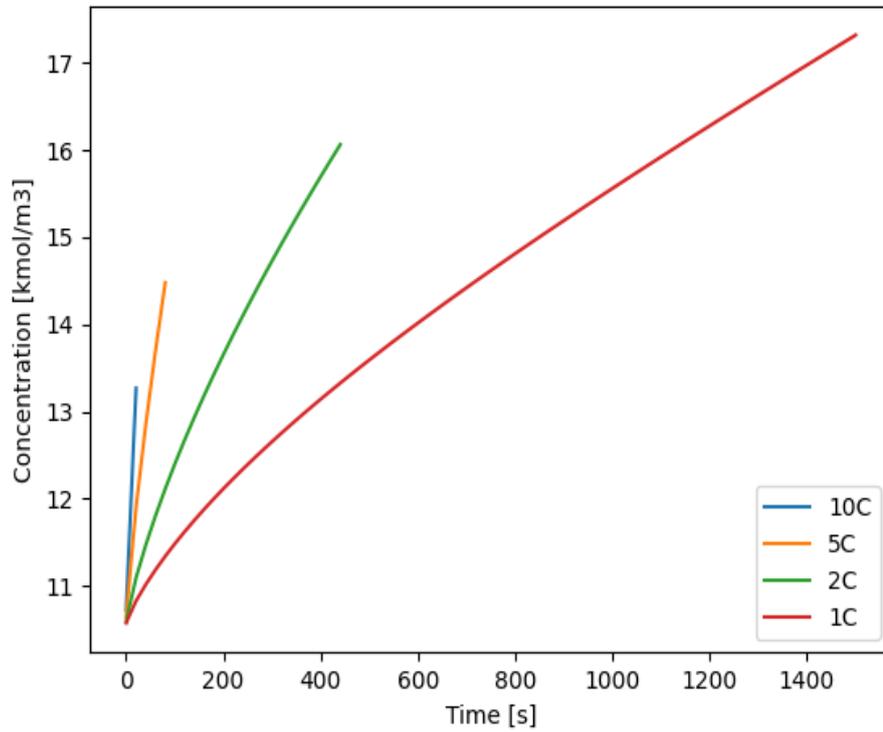


Figura 4.19: Profili di concentrazione al catodo per la geometria 3D

La curva di scarica in Figura (4.20) mostra la variazione del potenziale in funzione dello stato di carica. Si parte sempre da un valore di potenziale iniziale corrispondente al 100% di SOC per arrivare a dei valori finali al raggiungimento del valore limite del potenziale della batteria. Le curve non arrivano allo 0% di SOC perchè l'aumento della velocità di scarica fa sì che all'interno della batteria ci sia ancora del litio disponibile per le reazioni di intercalazione, risultando con una capacità disponibile maggiore che non viene sfruttata dal sistema.

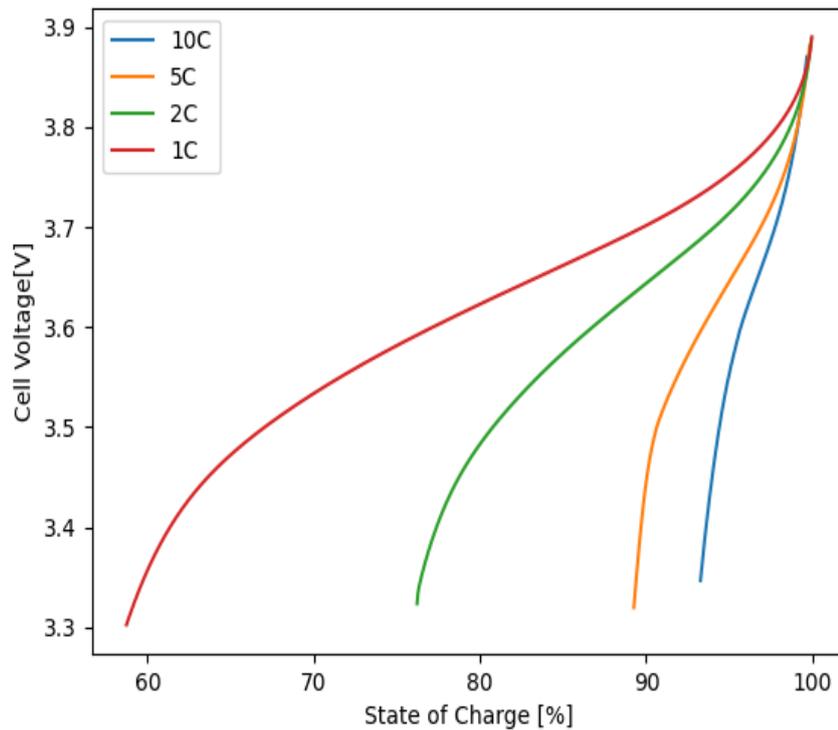


Figura 4.20: Curve di potenziale in funzione di SOC per la geometria 3D

Lo stato di carica della batteria, ovvero il rapporto tra la capacità disponibile e quella massima, risulta dipendente dall'intensità di corrente.

In Figura (4.21) si vede come l'aumento del "C-rate" porti le simulazioni a concludere in tempi sempre più ridotti. Prendiamo come riferimento le curve a 1C e 10C. La prima arriva al termine del processo di scarica dopo circa 25 minuti con una percentuale di carica ancora disponibile di circa il 40%. La seconda invece, con un valore di corrente di scarica 10 volte maggiore, arriva al termine della scarica in pochi minuti con una capacità disponibile maggiore della precedente. In queste simulazioni non si può cercare di raggiungere valori più alti di capacità fornita in quanto si andrebbe oltre il valore limite di potenziale, rischiando di compromettere le funzionalità della batteria.

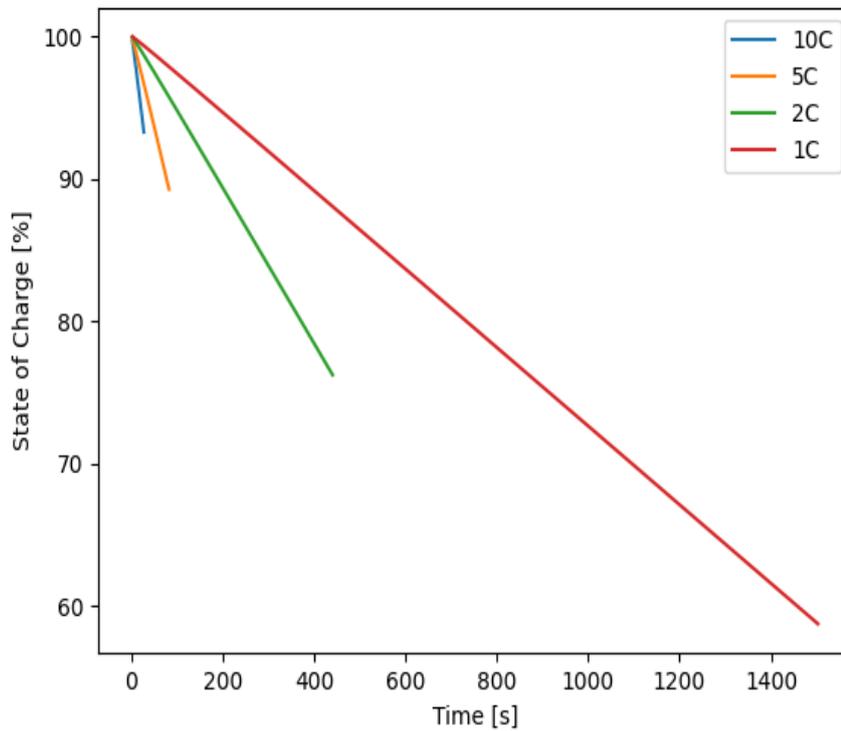


Figura 4.21: Variazione dello stato di carica nel tempo per la geometria 3D

4.3.2 Modellazione del SEI

Tra i fattori più importanti che influiscono sull'invecchiamento della batteria troviamo le reazioni secondarie irreversibili che avvengono all'elettrodo negativo. Queste causano perdita di materiale attivo e la conseguente diminuzione di litio che può essere utilizzato dal sistema. Le reazioni secondarie portano alla formazione di questo strato di passivazione, chiamato SEI (*Solid Electrolyte Interphase*), che va ad aumentare ulteriormente la resistenza interna della batteria, interferendo con il fenomeno di intercalazione degli ioni di litio e causando una riduzione della capacità della batteria stessa. La resistenza aggiuntiva compare come ultimo termine nell'Eq. 2.13 [29] della sovratensione con la conseguente variazione nell'Eq. 2.10 di Butler-Volmer per il trasferimento di carica.

In Figura (4.22) vengono confrontati i risultati dei cicli di scarica e carica a 2C e 5C effettuate con la geometria 3D in presenza e in assenza di SEI. Si può notare come la presenza di questa resistenza aggiuntiva comporti uno spostamento delle curve verso sinistra, a significare che la capacità della batteria sta diminuendo.

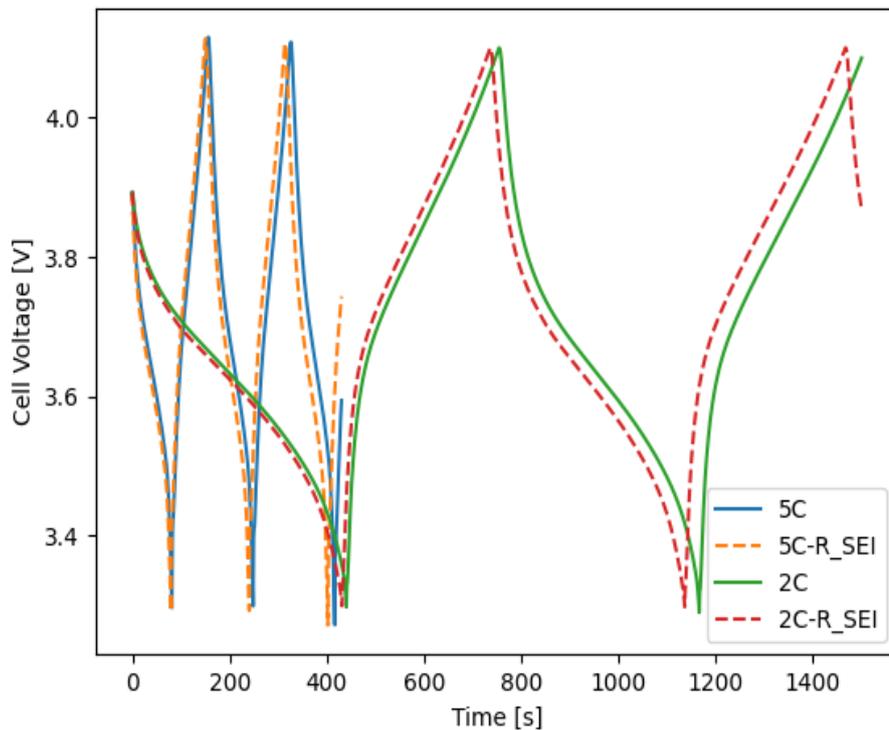


Figura 4.22: Cicli di scarica e carica in presenza di SEI

Ulteriori prove sono state effettuate variando il valore di R_{SEI} sempre con una corrente 2C e 5C.

Le Figure (4.23) e (4.24) mostrano come i cicli di scarica e carica risultino molto simili alla condizione ideale senza questa resistenza aggiuntiva, ma con l'aumento dei cicli di lavoro questa risulta più evidente. L'aumento della corrente di scarica porta ad un incremento dell'effetto delle reazioni secondarie sul valore di sovratensione per via di un maggior spessore di questo strato di passivazione che si viene a formare.

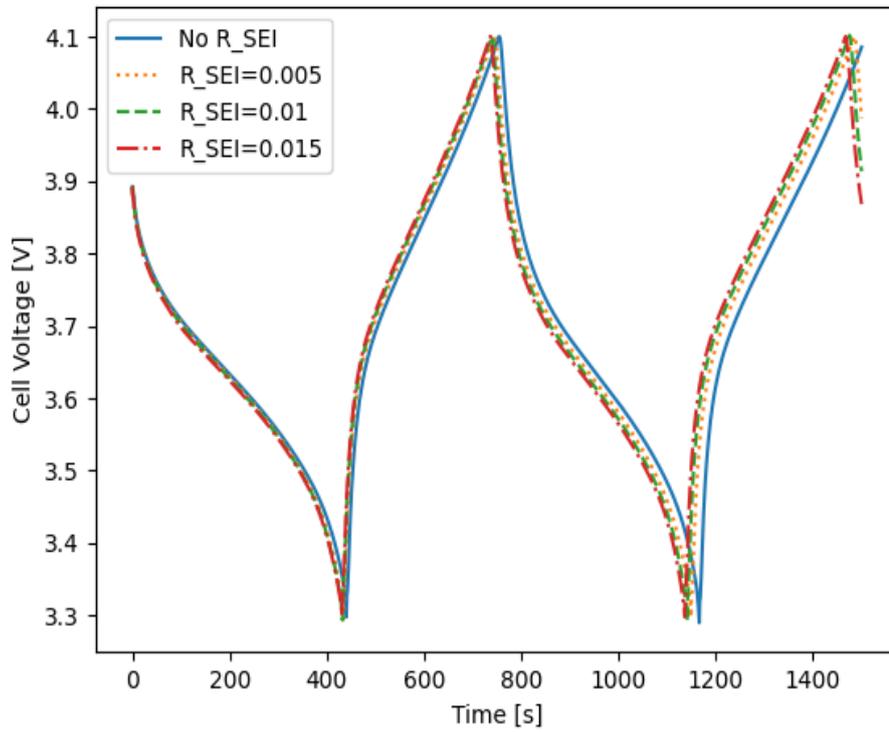


Figura 4.23: Cicli di scarica e carica a 2C a diversi valori di SEI

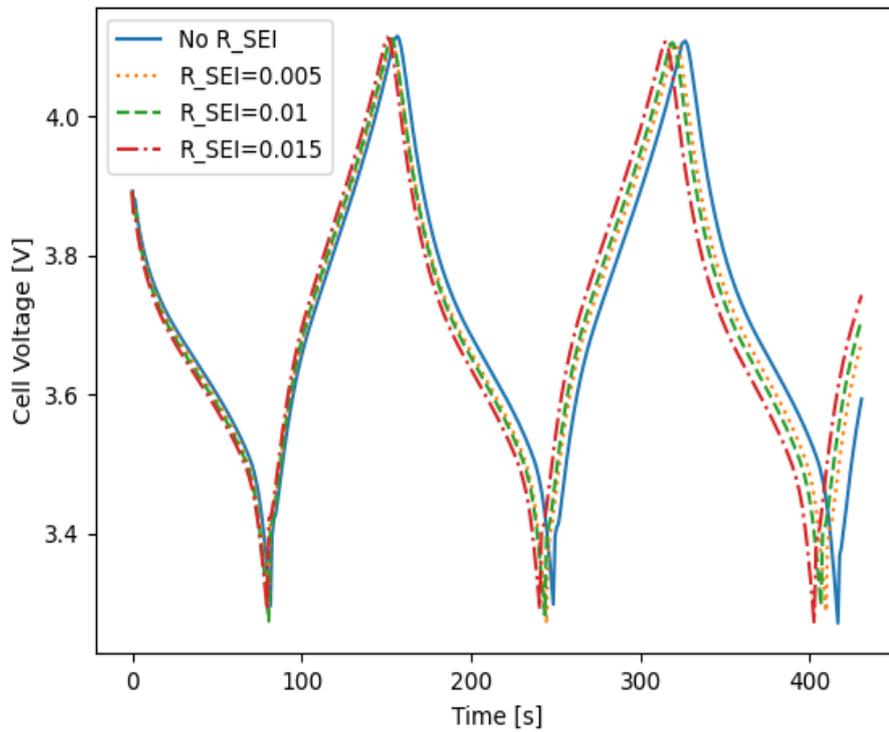


Figura 4.24: Cicli di scarica e carica a 5C a diversi valori di SEI

Capitolo 5

Conclusioni

Questo lavoro vuole mostrare come l'utilizzo di un modello 3D per la modellazione elettrochimica delle batterie agli ioni di litio possa essere un valido strumento. Fino ad oggi negli studi in questo campo è sempre stato utilizzato il modello P2D. Esso non permette di rappresentare in maniera accurata la geometria e altri fattori importanti, come ad esempio la tortuosità, che vengono implementati attraverso dei coefficienti di riferimento all'interno di relazioni specifiche. Il modello 3D qui discusso, presente con il modulo *Lithium-Ion Battery Model* all'interno del software commerciale ANSYS Fluent 2020 R2, vuole risolvere questo problema.

Permette di predire il comportamento elettrochimico delle batterie agli ioni di litio a diversi valori di velocità di scarica. I risultati ottenuti mostrano come essa vada ad influire sulla capacità della batteria, incrementando il suo valore di resistenza interna. Elevati valori di densità di corrente comportano una diminuzione del tempo relativo al processo di intercalazione degli ioni litio negli elettrodi, questo perchè la loro superficie risulta satura e gli ioni di litio non riescono a raggiungere il centro delle particelle. La lenta diffusione degli ioni litio, ad alti valori di corrente di scarica, porta ad un cambiamento di pendenza della curva del potenziale fino al raggiungimento del potenziale limite, oltre il quale si potrebbe continuare il lavoro ma la batteria potrebbe subire dei danni. Il modulo di ANSYS, attraverso l'implementazione di adeguate relazioni, mostra anche come la formazione del SEI sull'elettrodo negativo influisca sul potenziale elettrochimico della batteria e di conseguenza sulla sua capacità. La sua formazione nei primi cicli di lavoro comporta un incremento della resistenza interna della batteria con la conseguente perdita di litio disponibile, che partecipa alle reazioni secondarie di formazione del suddetto strato di passivazione. In questa tesi il risultato raggiunto è stato l'implementazione di un modello 3D che permettesse di rappresentare, in maniera più accurata rispetto ai modelli precedentemente utilizzati, il funzionamento di una batteria agli ioni di litio. Studi futuri potranno essere incentrati sull'effettuare le simulazioni con una geometria più complessa che possa rappresentare, attraverso degli impaccamenti di sfere generati in maniera casuale, sistemi più realistici. Inoltre potrà essere implementata una cinetica di crescita del SEI sulla superficie dell'elettrodo negativo.

Bibliografia

- [1] M. S. Whittingham. «Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry». In: *Science* 192.4244 (1976), pp. 1126–1127. DOI: 10.1126/science.192.4244.1126.
- [2] Xing Luo et al. «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: 10.1016/j.apenergy.2014.09.081.
- [3] Ghassan Zubi et al. «The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives». In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 89 (2018), pp. 292–308. DOI: 10.1016/j.rser.2018.03.002.
- [4] Hector Eduardo Perez et al. «Optimal Charging of Li-Ion Batteries With Coupled Electro-Thermal-Aging Dynamics». In: *IEEE Transactions on Vehicular Technology* 66.9 (2017), pp. 7761–7770. DOI: 10.1109/tvt.2017.2676044.
- [5] Shuo Pang et al. «Battery state-of-charge estimation». In: *Proceedings of the 2001 American Control Conference*. IEEE, 2001. DOI: 10.1109/acc.2001.945964.
- [6] Rahn Christopher D. Rahn Chao-Yang Wang. *Battery Systems Engineering*. John Wiley e Sons, feb. 2013. 250 pp. ISBN: 1119979501.
- [7] Andrew M. Colclasure e Robert J. Kee. «Thermodynamically consistent modeling of elementary electrochemistry in lithium-ion batteries». In: 55.28 (2010), pp. 8960–8973. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.08.018.
- [8] Marc Doyle, Thomas F. Fuller e John Newman. «Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell». In: *Journal of The Electrochemical Society* 140.6 (1993), pp. 1526–1533. DOI: 10.1149/1.2221597.
- [9] C.M. Doyle. *Design and simulation of lithium rechargeable batteries*. Rapp. tecn. 1995. DOI: 10.2172/203473.
- [10] L. Xia et al. «A computationally efficient implementation of a full and reduced-order electrochemistry-based model for Li-ion batteries». In: *Applied Energy* 208 (2017), pp. 1285–1296. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.09.025.
- [11] Scott J. Moura et al. «Battery State Estimation for a Single Particle Model With Electrolyte Dynamics». In: *IEEE Transactions on Control Systems Technology* 25.2 (2017), pp. 453–468. DOI: 10.1109/tcst.2016.2571663.
- [12] Saeed Khaleghi Rahimian, Sean Rayman e Ralph E. White. «Extension of physics-based single particle model for higher charge–discharge rates». In: *Journal of Power Sources* 224 (2013), pp. 180–194. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.09.084.
- [13] Z. Khalik, M.C.F. Donkers e H.J. Bergveld. «Model simplifications and their impact on computational complexity for an electrochemistry-based battery modeling toolbox». In: *Journal of Power Sources* 488 (2021), p. 229427. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229427.
- [14] Z. Khalik et al. «Parameter estimation of the Doyle–Fuller–Newman model for Lithium-ion batteries by parameter normalization, grouping, and sensitivity analysis». In: *Journal of Power Sources* 499 (2021), p. 229901. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229901.

- [15] Venkat R. Subramanian et al. «Mathematical Model Reformulation for Lithium-Ion Battery Simulations: Galvanostatic Boundary Conditions». In: *Journal of The Electrochemical Society* 156.4 (2009), A260. DOI: 10.1149/1.3065083.
- [16] Ning Jin et al. «Parameter estimation of an electrochemistry-based lithium-ion battery model using a two-step procedure and a parameter sensitivity analysis». In: *International Journal of Energy Research* 42.7 (2018), pp. 2417–2430. DOI: 10.1002/er.4022.
- [17] James Marcicki et al. «Design and parametrization analysis of a reduced-order electrochemical model of graphite/LiFePO₄ cells for SOC/SOH estimation». In: *Journal of Power Sources* 237 (2013), pp. 310–324. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.120.
- [18] Zhengyu Chu et al. «A control-oriented electrochemical model for lithium-ion battery. Part II: Parameter identification based on reference electrode». In: *Journal of Energy Storage* 27 (2020), p. 101101. DOI: 10.1016/j.est.2019.101101.
- [19] Venkatasailanathan Ramadesigan et al. «Parameter Estimation and Capacity Fade Analysis of Lithium-Ion Batteries Using Reformulated Models». In: *Journal of The Electrochemical Society* 158.9 (2011), A1048. DOI: 10.1149/1.3609926.
- [20] Sandip Mazumder e Jiheng Lu. «Faster-Than-Real-Time Simulation of Lithium Ion Batteries with Full Spatial and Temporal Resolution». In: *International Journal of Electrochemistry* 2013 (2013), pp. 1–10. DOI: 10.1155/2013/268747.
- [21] Marcello Torchio et al. «LIONSIMBA: A Matlab Framework Based on a Finite Volume Model Suitable for Li-Ion Battery Design, Simulation, and Control». In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.7 (2016), A1192–A1205. DOI: 10.1149/2.0291607jes.
- [22] Fuqiang An, Weinan Zhou e Ping Li. «A comparison of model prediction from P2D and particle packing with experiment». In: *Electrochimica Acta* 370 (2021), p. 137775. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.137775.
- [23] Meng Xu, Benjamin Reichman e Xia Wang. «Modeling the effect of electrode thickness on the performance of lithium-ion batteries with experimental validation». In: *Energy* 186 (2019), p. 115864. DOI: 10.1016/j.energy.2019.115864.
- [24] Chang-Jun Bae et al. «Design of Battery Electrodes with Dual-Scale Porosity to Minimize Tortuosity and Maximize Performance». In: *Advanced Materials* 25.9 (2012), pp. 1254–1258. DOI: 10.1002/adma.201204055.
- [25] J. Christensen e J. Newman. «Effect of Anode Film Resistance on the Charge/Discharge Capacity of a Lithium-Ion Battery». In: *Journal of The Electrochemical Society* 150.11 (2003), A1416. DOI: 10.1149/1.1612501.
- [26] John Christensen e John Newman. «Cyclable Lithium and Capacity Loss in Li-Ion Cells». In: *Journal of The Electrochemical Society* 152.4 (2005), A818. DOI: 10.1149/1.1870752.
- [27] Gang Ning, Ralph E. White e Branko N. Popov. «A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries». In: *Electrochimica Acta* 51.10 (2006), pp. 2012–2022. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.06.033.
- [28] Qi Zhang e Ralph E. White. «Capacity fade analysis of a lithium ion cell». In: *Journal of Power Sources* 179.2 (2008), pp. 793–798. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.01.028.
- [29] A. Lamorgese, R. Mauri e B. Tellini. «Electrochemical-thermal P2D aging model of a LiCoO₂/graphite cell: Capacity fade simulations». In: 20 (2018), pp. 289–297. DOI: 10.1016/j.est.2018.08.011.
- [30] John Newman. *Electrochemical systems*. Hoboken, N.J.: J. Wiley, 2004. ISBN: 0471477567.
- [31] Aiping Wang et al. «Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries». In: *Computational Materials* 4.1 (2018). DOI: 10.1038/s41524-018-0064-0.

- [32] Qianqian Liu et al. «Understanding undesirable anode lithium plating issues in lithium-ion batteries». In: *RSC Advances* 6.91 (2016), pp. 88683–88700. DOI: 10.1039/c6ra19482f.
- [33] Graham M. Goldin et al. «Three-dimensional particle-resolved models of Li-ion batteries to assist the evaluation of empirical parameters in one-dimensional models». In: 64 (2012), pp. 118–129. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.12.119.
- [34] Love Hakansson Ronnie Andersson. *Computational Fluid Dynamics for Engineers*. Cambridge University Press, feb. 2014. 202 pp. ISBN: 1107018951.
- [35] Bhaskar Saha e Kai Goebel. «Modeling Li-ion battery capacity depletion in a particle filtering framework». In: *Proceedings of the Annual Conference of the Prognostics and Health Mngt Society* (gen. 2009), pp. 1–10.

Ringraziamenti

Per concludere vorrei ringraziare tutte le persone che mi hanno permesso di realizzare questo lavoro.

Innanzitutto, ringrazio il prof. Daniele Marchisio e il prof. Marco Vanni che mi hanno permesso di lavorare con loro a questo interessantissimo progetto. Vorrei poi ringraziare Graziano Frungeri, Luca Banetta e Agnese Marcato che mi hanno accompagnato fin dall'inizio e, seppure con qualche difficoltà lungo il percorso, mi hanno permesso di arrivare alla conclusione. Ringrazio anche tutto il gruppo Multiscale Modelling con cui ho avuto modo di confrontarmi e aumentare il mio bagaglio culturale.

I miei più grandi ringraziamenti vanno a mia mamma e mio papà, senza i quali non avrei mai iniziato il mio percorso universitario e mi sono sempre stati vicini supportandomi e sopportandomi in ogni momento, soprattutto in quelli dove perdevo l'obiettivo finale.

Vorrei poi ringraziare i miei compagni di corso Francesca, Thomas e Andrea con i quali ho condiviso ore di studio, risate, ansie per gli esami e che hanno reso tutto il tempo trascorso al Politecnico "quasi" come se fossi a casa.

Ringrazio anche il mio collega Andrea, con il quale trascorrevamo intense giornate ai laib tra una videolezione e una pausa caffè e Fabio, che ha cambiato percorso lasciandoci da soli. Mi mancherà il caffè delle macchinette preso con voi.

Ringrazio anche il mio socio Alessio con il quale scaricavo la tensione accumulata in palestra o la sera con qualche videogiochi.

Infine ringrazio colei che mi è stata accanto ogni singolo giorno, il mio supporto morale quando ne avevo bisogno, la designer del mio cuore, la mia dolce metà. Grazie amore mio, grazie Arianna.