



**Politecnico
di Torino**

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

**Studio Computazionale sull'effetto
dell'eterogeneità degli elettrodi nelle batterie
agli ioni di Litio**

Relatori

Prof. Daniele MARCHISIO

Prof. Gianluca BOCCARDO

Candidato

Gioacchino MUSICÒ

ANNO ACCADEMICO 2022-2023

Indice

Elenco delle figure	III
Elenco delle tabelle	VI
1 Introduzione	1
1.1 Ruolo delle batterie	1
1.2 Funzionamento di una batteria ioni di Litio	4
1.3 Invecchiamento	5
1.3.1 Formazione del SEI	8
1.4 Modellazione computazionale	9
1.4.1 Modellazione P2D	10
1.4.2 Modellazione della Microstruttura	11
2 Modelli Computazionali	15
2.1 Modellazione tri-dimensionale (3D)	16
2.1.1 Legge di Conservazione per gli elettrodi	16
2.1.2 Legge di conservazione per l'etrolita	17
2.1.3 Condizioni al contorno	17
2.2 Cinetica e Termodinamica Nell'interfaccia Elettrodo-Elettrolita	17
2.2.1 Definizione di potenziale di equilibrio o potenziale a ciclo aperto	17
2.2.2 Cinetica dei processi di intercalazione del Litio	18
2.2.3 Trasporto di materia in soluzioni concentrate	20
2.3 Modellazione del SEI	22
2.4 Metodo ai volumi finiti	23
2.4.1 Discretizzazione spaziale	24
2.4.2 Discretizzazione temporale	26
2.5 Generalità su Yade	27
2.6 Stato di Carica	27
3 Dettagli Computazionali e condizioni operative	29
3.1 Replica digitale degli elettrodi	29
3.2 Costruzione della griglia di Calcolo	33
3.3 Preparazione della simulazione	34

4	Discussione dei Risultati	39
4.1	Intepretazione del fenomeno di scarica e carica attraverso l'analisi delle concentrazioni di litio negli elettrodi	39
4.1.1	Simulazioni di scarica	39
4.1.2	Simulazioni di carica	41
4.2	Influenza del C-rate sulle concentrazioni di Litio degli elettrodi per la stessa microstruttura	44
4.2.1	Simulazioni di scarica per una monodispersa	45
4.2.2	Simulazioni di scarica per una bidispersa	49
4.3	Effetto della microstruttura sulla concentrazione di litio negli elettrodi per uno stesso C-rate	53
4.3.1	Simulazioni di Scarica	54
4.3.2	Simulazioni di Carica	57
5	Conclusioni	59
	Bibliografia	61

Elenco delle figure

1.1.1 Grafico di Ragone: Confronto tra le tecnologie di stoccaggio basato sull'energia specifica e la potenza specifica [2]	2
1.1.2 Confronto tra le tecnologie di stoccaggio basato sulla densità di energia e la densità di potenza [2]	3
1.2.3 Rappresentazione di una cella a ioni di Litio [7]	4
1.2.4 Potenziale in funzione del tempo per simulazioni di scarica a corrente costante . .	5
1.3.5 Reazioni Anodiche durante diversi processi di carica :(a) SOC iniziale (50%); (b) carica al 100 % SOC a velocità normale; (c) carica ad alte velocità; (d) sovraccarica [8]	6
1.3.6 Panoramica dei fenomeni fisici e chimici di invecchiamento di una batteria [8] . .	7
1.3.7 Rappresentazione schematica della struttura e di una possibile processo di formazione del SEI	8
1.3.8 (a) elettro-tunneling, (b) trasporto di cariche negative all'interfaccia SEI/elettrolita, (c) diffusione di elettrolita in direzione dell'interfaccia elettrodo/SEI	9
1.4.9 Tipi di modelli	10
1.4.10Variazione dello Stato di Litiazione per diverse velocità di scarica e carica [36] .	12
1.4.11Concentrazione di Litio nell'elettrodo lungo una scarica per un impacchettamento rettangolare e sfalsato [35]	13
2.0.1 Modello schematico di una cella agli ioni Litio [37]	15
2.4.2 Facce di un volume di controllo [40]	23
2.4.3 Suddivisione di un dominio monodimensionale con relative facce e celle [40] . .	24
2.4.4 Valutazione del centro della cella [37]	26
3.1.1 Da destra: Catodo Monodisperso, Anodo Monodisperso,, Anodo Bidisperso . . .	30
3.1.2 Da destra: Anodo Polidisperso, Catodo Monodisperso	30
3.1.3 Geometrie definitive della cella elettrochimica con catodo e anodo monodisperso	31
3.1.4 Geometrie definitive della cella elettrochimica con catodo monodisperso e anodo bidisperso	32
3.1.5 Geometrie definitive della cella elettrochimica con catodo monodisperso e anodo polidisperso (Equal Capacities, Cathode Limited)	32
3.2.6 Esempi di mesh non-ortogonali	33
3.2.7 Dettaglio della struttura di una mesh per una geometria con una distribuzione monodispersa di anodo e catodo	34

4.1.1	curva di scarica a C5 per una geometria monodispersa a catodo limitante	40
4.1.2	Contour plot della geometria monodispersa durante la scarica. Da destra: TS200,TS400, TS600	41
4.1.3	Contour plot di una sezione della geometria monodispersa durante la scarica. Da destra: TS200,TS400, TS600	41
4.1.4	curva di carica a C5 per una geometria monodispersa a catodo limitante	42
4.1.5	Contour plot della geometria monodispersa durante la carica. Da destra: TS200,TS400, TS600	43
4.1.6	Contour plot di una sezione della geometria monodispersa durante la carica. Da destra: TS200,TS400, TS600	43
4.2.7	Curve di Scarica per una geometria monodispersa	45
4.2.8	Contour plot della geometria monodispersa durante la scarica per diversi C-rate alla stesso TS di 400. Da destra: C,C5,C10	46
4.2.9	Contour plot di una sezione della geometria monodispersa durante la scarica per diversi C-rate alla stesso TS di 400. Da destra: C,C5,C10	46
4.2.10	Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C	47
4.2.11	Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C5	47
4.2.12	Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C10	48
4.2.13	Curve di distribuzione valutate alla stessa altezza dell'elettrodo per diverse velocità di scarica	48
4.2.14	Curve di Scarica per una geometria Bidispersa	49
4.2.15	Contour plot della geometria Bidispersa durante la scarica per diversi C-rate alla stesso TS di 400. Da destra: C,C5,C10	50
4.2.16	Contour plot di una sezione della geometria Bidispersa durante la scarica per diversi C-rate alla stesso TS di 400. Da destra: C,C5,C10	50
4.2.17	Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C	51
4.2.18	Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C5	51
4.2.19	Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C10	52
4.2.20	Curve di distribuzione valutate alla stessa altezza dell'elettrodo per diverse velocità di scarica	52
4.3.21	Scarica per una geometria Monodispersa Da destra: curva di scarica, contour plot della geometria TS400, sezione del countur plot della geometria TS400	54
4.3.22	Scarica per una geometria Bidispersa Da destra: curva di scarica, contour plot della geometria TS400, sezione del countur plot della geometria TS400	54
4.3.23	Scarica per una geometria Polidispersa Da destra: curva di scarica, contour plot della geometria TS400, sezione del countur plot della geometria TS400	55
4.3.24	Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C5 per una geometria monodispersa	55

4.3.25	Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C5 per una geometria bidispersa	56
4.3.26	Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C5 per una geometria polidispersa	56
4.3.27	Curve di distribuzione valutate alla stessa altezza dell'elettrodo per diverse geometrie	57
4.3.28	Carica per una geometria Monodispersa Da destra: curva di Carica, contour plot della geometria TS400, sezione del countur plot della geometria TS400	57
4.3.29	Carica per una geometria Bidispersa Da destra: curva di Carica, contour plot della geometria TS400, sezione del countur plot della geometria TS400	58
4.3.30	Carica per una geometria Polidispersa Da destra: curva di Carica, contour plot della geometria TS400, sezione del countur plot della geometria TS400	58

Elenco delle tabelle

3.1.1 Dimensioni delle celle e delle particelle per la realizzazione degli elettrodi	30
3.1.2 Informazioni Sulle geometria con Anodo Monodisperso	31
3.1.3 Informazioni Sulle geometria con Anodo Bidisperso	32
3.1.4 Informazioni delle geometria Polidisperse	33
3.3.5 Parametri del modello	35
3.3.6 Coefficienti di Redlich-Kister	36

Abstract

La modellazione applicata alla batteria agli ioni di Litio ha come scopo l'approfondimento delle conoscenze fenomenologiche dei processi elettrochimici che avvengono all'interno del dispositivo.

In particolare si vogliono indagare: le cinetiche di intercalazione e deintercalazione di Litio negli elettrodi durante i processi di scarica e carica, il trasferimento degli ioni di litio da un elettrodo all'altro attraverso l'elettrolita, la formazione di strati di passivazione nell'anodo che causano nel tempo perdite di capacità. Questa indagine avviene su delle geometrie opportunamente costruite in modo da simulare la microstruttura interna di un elettrodo, cercando di evidenziare l'impatto della porosità e della tortuosità sui fenomeni precedentemente descritti.

L'analisi è stata possibile grazie all'utilizzo di software di simulazione fluidodinamica computazionale (CFD), quali ANSYS Fluent e l'utilizzo di algoritmi Open-Source agli elementi discreti, quali Yade. Il primo ha permesso lo studio fluidodinamico mediante l'approccio numerico, il secondo è stato utile per la realizzazione delle geometrie.

Quindi è stato possibile creare una collezione di dati che ci permettesse di: visualizzare le distribuzioni di Litio negli elettrodi durante un processo di scarica e carica ed evidenziare l'effetto delle velocità di scarica, carica e della microstruttura sulla distribuzione di Litio negli elettrodi.

Lo scopo ultimo è studiare come la distribuzione di Litio influisce sulla formazione degli strati di passivazione.

Notazione

A_s = Area superficiale specifica dell'elettrodo [m^{-1}] che nel caso di particelle sferiche risulta pari a

$$A_s = \frac{3\varepsilon_{ed}}{R_s}$$

α_a, α_c = Coefficiente di trasferimento dell'anodo e del catodo.

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ = esponente della velocità di reazione

b = coefficiente di Bruggeman pari a 1.5

c = concentrazione di Litio nell'elettrodo e nella soluzione elettrolita come ioni di Litio [$Kmol/m^3$]

c_e = concentrazione di Litio nella soluzione elettrolita come ioni di Litio [$Kmol/m^3$]

c_s = concentrazione di Litio nell'elettrodo [$Kmol/m^3$]

\bar{C}_{Li^+} = Concentrazione media degli ioni di Litio [$Kmol/m^3$]

γ_i = attività molale della specie

D_{el}^{eff} = coefficiente effettivo di diffusione dell'elettrolita [m^2s^{-1}]

D_{el} = coefficiente di diffusione dell'elettrolita [m^2s^{-1}]

D_{ed}^{eff} = coefficiente effettivo di diffusione dell'elettrodo [m^2s^{-1}]

D = coefficiente di diffusione dell'elettrolita basato su una forza motrice termodinamica [m^2s^{-1}]

σ = conducibilità elettrica nell'elettrodo [Sm^{-1}]

σ^{eff} = conducibilità elettrica effettiva nell'elettrodo [Sm^{-1}]

ε_{el} = frazione volumica di elettrolita

ε_{ed} = frazione volumica dell'elettrodo

f_+ = attività molare media

F = costante di Faraday [$C/kmol$]

λ_i = attività assoluta della specie i-esima

$\lambda_i^0 = [kg/mol]$

m_i = molalità della specie i-esima [mol/kg]

N = flusso di massa [$kmol/m^2s$]

N_s = flusso di massa del Litio nell'elettrodo [$kmol/m^2s$]

N_e = flusso di massa del litio nell'elettrolita [$kmol/m^2s$]

J = flusso di corrente elettrica [A/m^2s]

J_e = flusso di corrente elettrica nell'elettrolita [A/m^2s]

J_s = flusso di corrente elettrica nell'elettrodo [A/m^2s]

ϕ_s = potenziale elettrico nell'elettrodo [V]

ϕ_{el} = potenziale elettrico nella soluzione elettrolita [V]

ϕ_{catodo} = potenziale elettrico nel catodo [V]

ϕ_{anodo} = potenziale elettrico nell'anodo [V]

η_s = Sovrapotenziale [V]

U = Potenziale di equilibrio o potenziale a ciclo aperto [V]

$\bar{\mu}_i^\alpha =$ Potenziale elettrochimico della specie i-esima nella fase α [$J/Kmol$]

$\mu_i^\alpha =$ Potenziale chimico della specie i-esima nella fase α [$J/Kmol$]

$R_s =$ Raggio della sfera [μm]

$R =$ Costante universale dei gas

$q =$ quantità di carica elettrica [C]

$t_+^0 =$ Coefficiente di trasferimento

$v_+; v_-$ = il numero di cationi e anioni in cui una molecola di elettrolita è dissociata

v = velocità media della specie a cui fa riferimento [m/s]

z_i = Numero di Carica della specie i -esima

Capitolo 1

Introduzione

Gli argomenti trattati in questo elaborato hanno come obiettivo lo studio dei fenomeni di invecchiamento delle batterie ioni di litio durante i loro processi di scarica e carica attraverso l'utilizzo della fluidodinamica computazionale (CFD). La CFD utilizza metodi numerici per risolvere problemi fluidodinamici mediante l'uso del calcolatore. I metodi numerici così come gli algoritmi sono implementati all'interno di software. Il software utilizzato per la simulazione è ANSYS Fluent.

Il focus del lavoro è stato quello di realizzare delle geometrie complesse che permettessero di descrivere la microstruttura degli elettrodi, così da evidenziare come la tortuosità e la porosità dell'elettrodo influiscono sulla distribuzione del Litio nello spessore dello stesso.

Per la simulazione è stato adottato un modello di fluidodinamica tridimensionale specifico per le simulazioni di batterie ioni di litio, già validato da precedenti studi.

La replica digitale degli elettrodi è stata realizzata con YADE, un algoritmo open-source utile per simulazione di sedimentazione e impacchettamento di elementi discreti, nello specifico sono stati creati degli impacchettamenti di sfere.

La possibilità di modificare la microstruttura dell'elettrodo ha permesso di realizzare più geometrie, dove sono stati fatti variare lo spessore dell'elettrodo, il diametro delle sfere, il grado di impacchettamenti.

In questo modo è stato possibile creare degli elettrodi monodispersi, bidispersi e polidispersi.

1.1 Ruolo delle batterie

Lo stoccaggio di energia assume un ruolo centrale per potere sfruttare grosse quantità di energie rinnovabili intermittenti, da poter integrare all'energia prodotta nelle centrali elettriche [1].

Alcune delle tecnologie (EES) 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)[2].

Dal confronto tra queste tecnologie si determina il campo di applicazione più adatto, utilizzando come parametro la potenza rispetto all'energia.

La potenza elettrica si misura in Watt (W), questo corrisponde ad un lavoro per l'unità di tempo (J/s). Per le tecnologie in esame è possibile calcolarla come il prodotto tra il potenziale elettrico, o voltaggio (V), e l'intensità della corrente erogata (A).

$$W = V * A$$

L'energia fornita da una batteria corrisponde al prodotto tra la potenza ed il tempo di esercizio. L'energia fornita è misurabile mediante il Wattora (Wh).

$$Wh = W * h$$

Spesso nella commercializzazione delle batteria si fa riferimento alla capacità, questa misurabile in Ampere-ora (Ah). L'energia a questo punto diventa il prodotto tra il voltaggio e la capacità.

Il grafico di Ragone, Figura 1.1.1, mostra le performance sulla base del peso di stoccaggio, ovvero nei termini di energia e potenza specifica. Tuttavia, è possibile che il paragone avvenga anche sulla base del volume di stoccaggio, allora si discute in termini di densità di energia e densità di potenza, Figura 1.1.2.

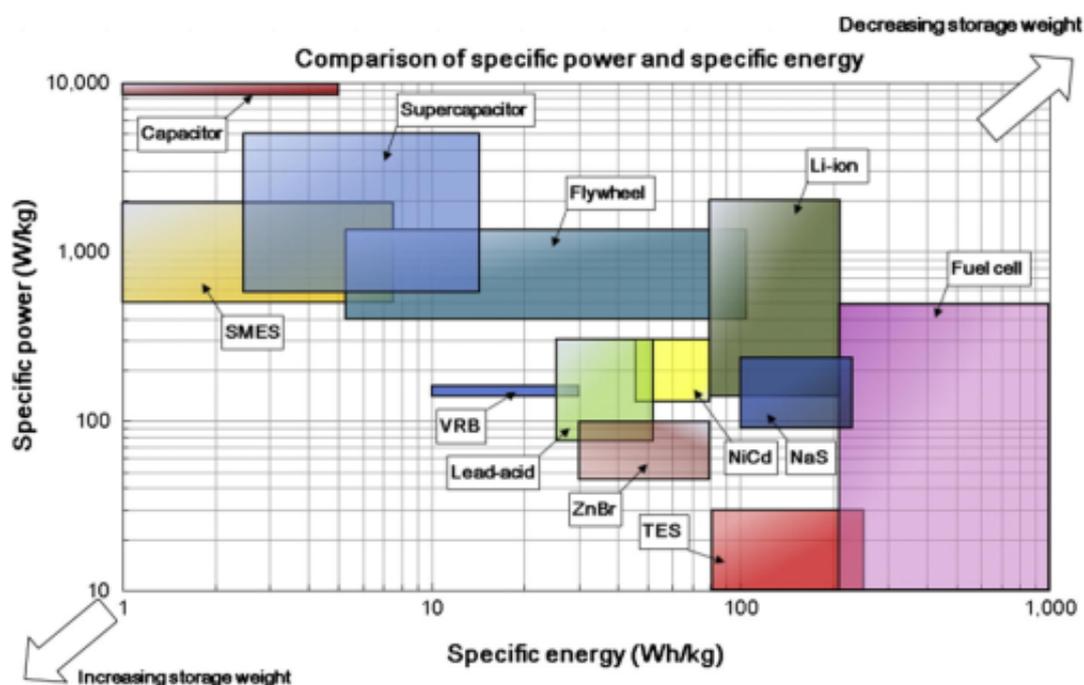


Figura 1.1.1. Grafico di Ragone: Confronto tra le tecnologie di stoccaggio basate sull'energia specifica e la potenza specifica [2]

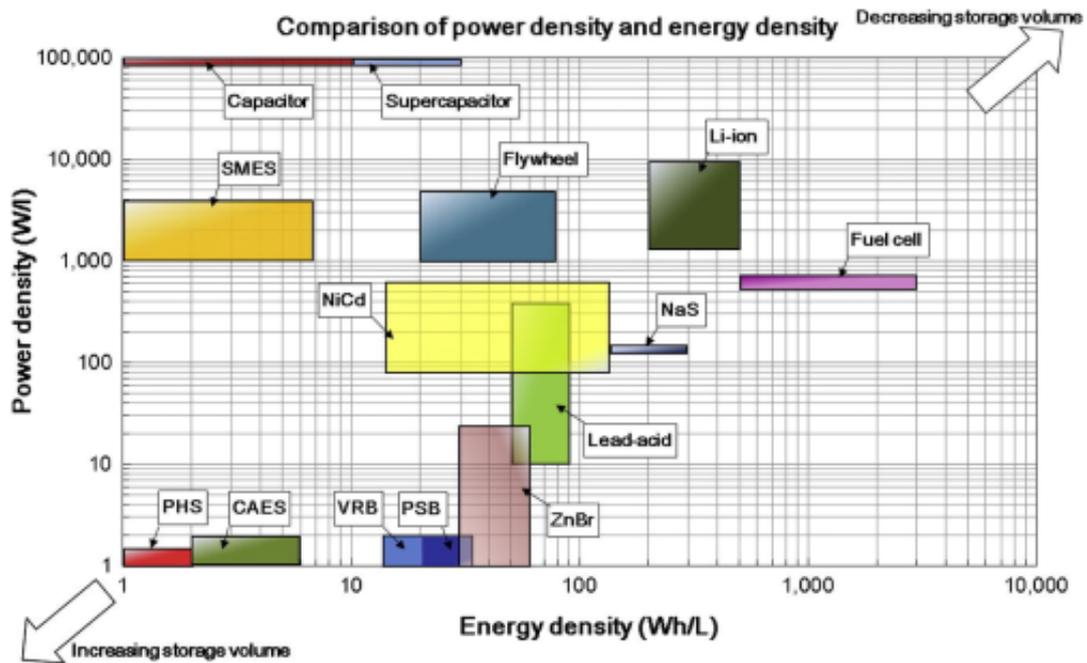


Figura 1.1.2. Confronto tra le tecnologie di stoccaggio basate sulla densità di energia e la densità di potenza [2]

Tra le tecnologie di stoccaggio, le batterie ioni-litio hanno caratteristiche tali da renderle idonei per impieghi dove sono richiesti grossi volumi di stoccaggio (vedi a titolo esemplificativo le batterie delle automobili ibride) [3, 4].

Il Litio si presta bene per la realizzazione di elettrodi anodici grazie ad una bassa densità (0.534 g cm^{-3}), un'elevata capacità specifica (3860 mAh g^{-1}) e un basso potenziale redox (-3.04 V vs. SHE). La stabilità del Litio in diverse soluzioni non acquose adoperati come elettroliti, grazie alla formazione di uno strato di passivazione, ha permesso una prima commercializzazione di una batteria a ioni di litio.

La prima commercializzazione avvenne nel 1991, da lì in poi vennero condotti diversi studi volti al miglioramento delle caratteristiche fisiche degli elettrodi e della soluzione elettrolitica [5].

Le batterie ioni-Litio possono essere adoperati in tutti quei dispositivi portatili, ovvero liberi dalla presenza di un cavo che li connetta alla rete elettrica, quest'ultime devono essere periodicamente caricate per far fronte alla scarica dovuta dall'utilizzo [6].

La lunga longevità e la bassa velocità di autscarica rendono suscettibile di interesse questi dispositivi, tuttavia il loro elevato rapporto qualità-prezzo non ne ha reso facile la diffusione sul mercato per lo stoccaggio.

1.2 Funzionamento di una batteria ioni di Litio

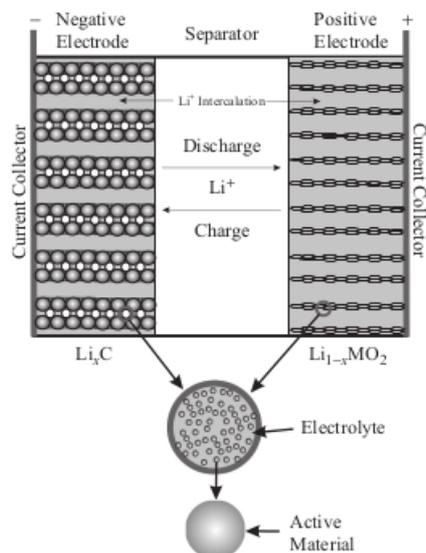


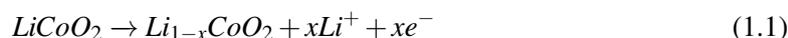
Figura 1.2.3. Rappresentazione di una cella a ioni di Litio [7]

Una batteria è genericamente costituita da un elettrodo positivo (catodo), un elettrodo negativo (anodo) ed una soluzione elettrolita, Figura 1.2.3.

Le batterie accumulano l'energia elettrochimicamente, come differenza di potenziale tra i due elettrodi.

Una cella ioni di Litio ha generalmente un catodo costituito da un ossido metallico di Litio ($LiMO_2$), comunemente si utilizza la Cobaltite di Litio $LiCoO_2$, ed Anodo di carbone litato (Li_xC). Tra i due elettrodi è inserito un liquido o gel-polimerico che permette la diffusione del litio tra l'elettrodo positivo e negativo [7].

Durante un processo di carica nel catodo il materiale attivo viene ossidato e il litio rimosso secondo la reazione:



Gli ioni liberi 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.

Sempre in un processo di carica all'anodo il materiale attivo viene ridotto e il Litio intercalato secondo la reazione:



Nei processi di scarica basta leggere le reazioni nel verso opposto.

Il catodo si riduce ed il Litio viene intercalato, mentre l'anodo viene ossidato ed il litio rimosso.

Macroscopicamente gli strumenti che ci permettono di valutare l'operato di una batteria sono le curve di carica e scarica, Figura 1.2.4.

La scarica di una batteria, almeno dei fenomeni di autoscarica, è dovuto all'applicazione di un carico, ovvero un apparecchio utilizzatore.

Ricordiamo che la batteria si comporta all'interno di un circuito elettrico come un generatore di corrente.

L'utilizzatore assorbe questa corrente e la impiega per svolgere la funzione per cui è stato progettato.

Anche se nelle applicazioni reali il carico è variabile, ovvero la richiesta di corrente può variare a seconda di come si sta adoperando il dispositivo, nell'analisi che seguiranno questa verrà considerata costante.

Durante un processo di scarica il voltaggio, o potenziale, della batteria diminuisce nel tempo sotto un carico costante, quindi è possibile disegnare una curva $v = v(t)$ che rappresenta una possibile rappresentazione di una curva di scarica. Allo stesso modo è possibile rappresentare la stessa curva in un diagramma in cui al posto del tempo consideriamo la capacità espressa in $A * h$, in questo caso una corrente espressa in Ampere.

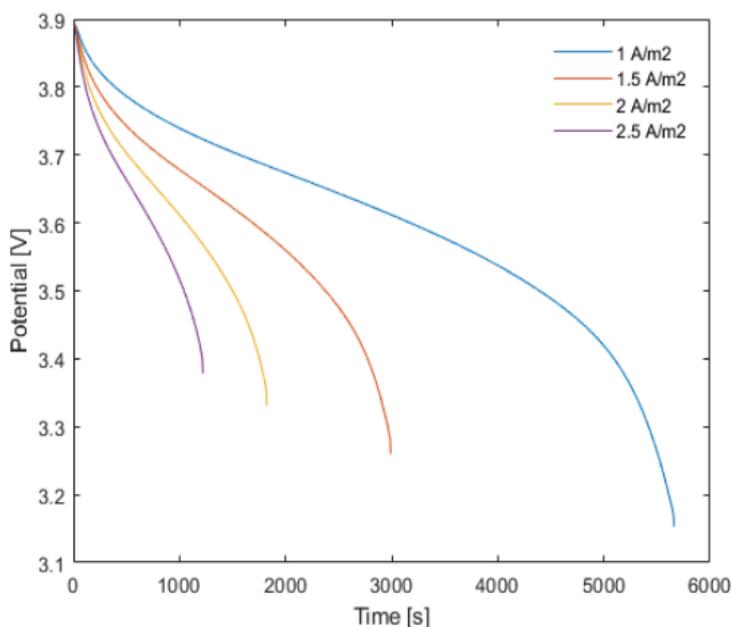


Figura 1.2.4. Potenziale in funzione del tempo per simulazioni di scarica a corrente costante

1.3 Invecchiamento

L'invecchiamento di una batteria è una sintesi di processi chimici e fisici negativi che prendono parte durante il funzionamento della suddetta[8].

Questi sono causa di perdita di capacità, aumento di resistenza al trasporto degli ioni in soluzione e molto raramente di casi pericolosi per la sicurezza, Figura 1.3.6. I fenomeni di invecchiamento coinvolgono tutti i componenti di una batteria, ma hanno un'importanza maggiore all'anodo.

Infatti è all'anodo che i fenomeni di intercalazione e deintercalazione di Litio hanno un effetto maggiore sulla stabilità fisica e chimica dell'elettrodo in questione.

I processi che più sono degni di nota sono quelli di formazione del SEI, ovvero uno strato di passivazione, che consuma gradualmente materiale attivo anodico e ioni di Litio. Si stima che solamente questo processo pesa sul 10 % degli ioni di litio persi durante il processo.

Oltre a questi fenomeni bisogna considerare anche processi di deposizione di Litio metallico all'anodo, che si presentano sotto condizioni di lavoro estreme come velocità di carica troppo elevate o fenomeni di sovraccarica. La struttura di questi depositi di litio può in alcuni casi creare dei mini-circuiti all'interno della batteria che diventano rilevanti ai fini della sicurezza dell'apparecchio, Figura 1.3.5.

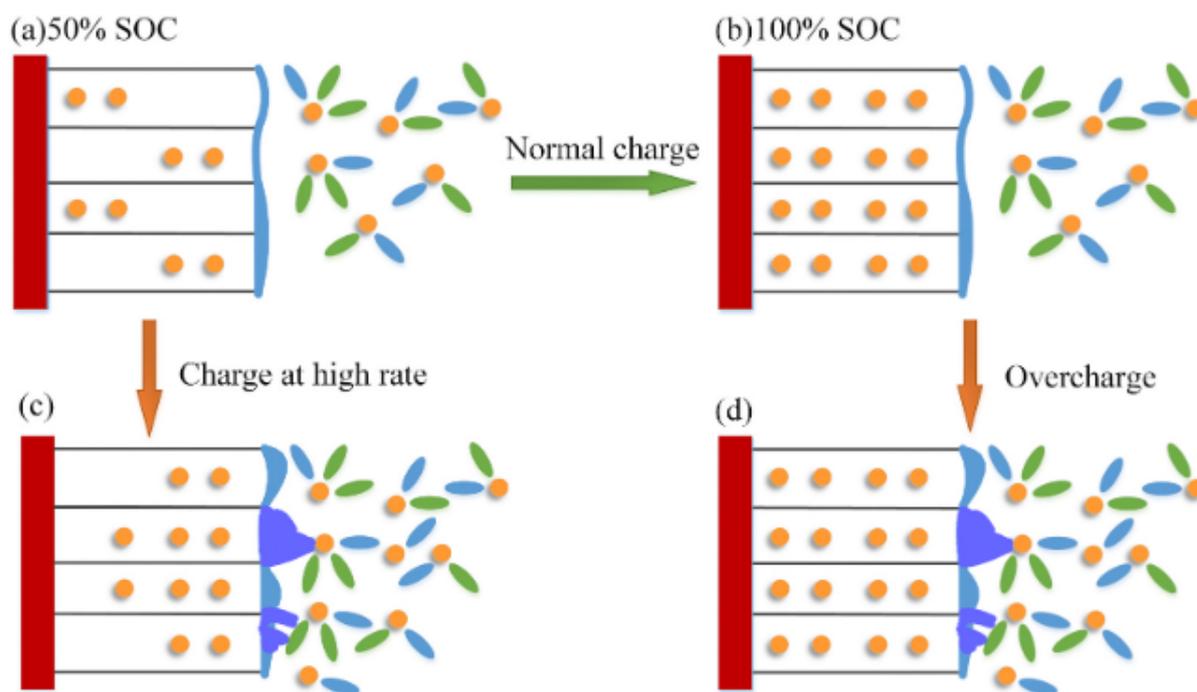


Figura 1.3.5. Reazioni Anodiche durante diversi processi di carica :(a) SOC iniziale (50%); (b) carica al 100 % SOC a velocità normale; (c) carica ad alte velocità; (d) sovraccarica [8]

Sono importanti anche i problemi strutturali dell'anodo sottoposto a processi di intercalazione e deintercalazione continui, nonché tutti i processi che portano ad una modifica della struttura cristallina della grafite.

Ovviamente si considerano come fenomeni di invecchiamento anche tutti quei processi che in misura minore di quelli sopracitati prendono parte sia al catodo che nei materiali usati per separare gli elettrodi, che ovviamente influiscono sulle resistenze in gioco e la perdita di capacità.

Nel catodo i principali problemi sono la dissoluzione di materiale catodico, la distruzione dell'elettrodo e i fenomeni di transizione di fase. E' possibile anche la formazione di strati di passivazione nel catodo che prendono il nome CEI.

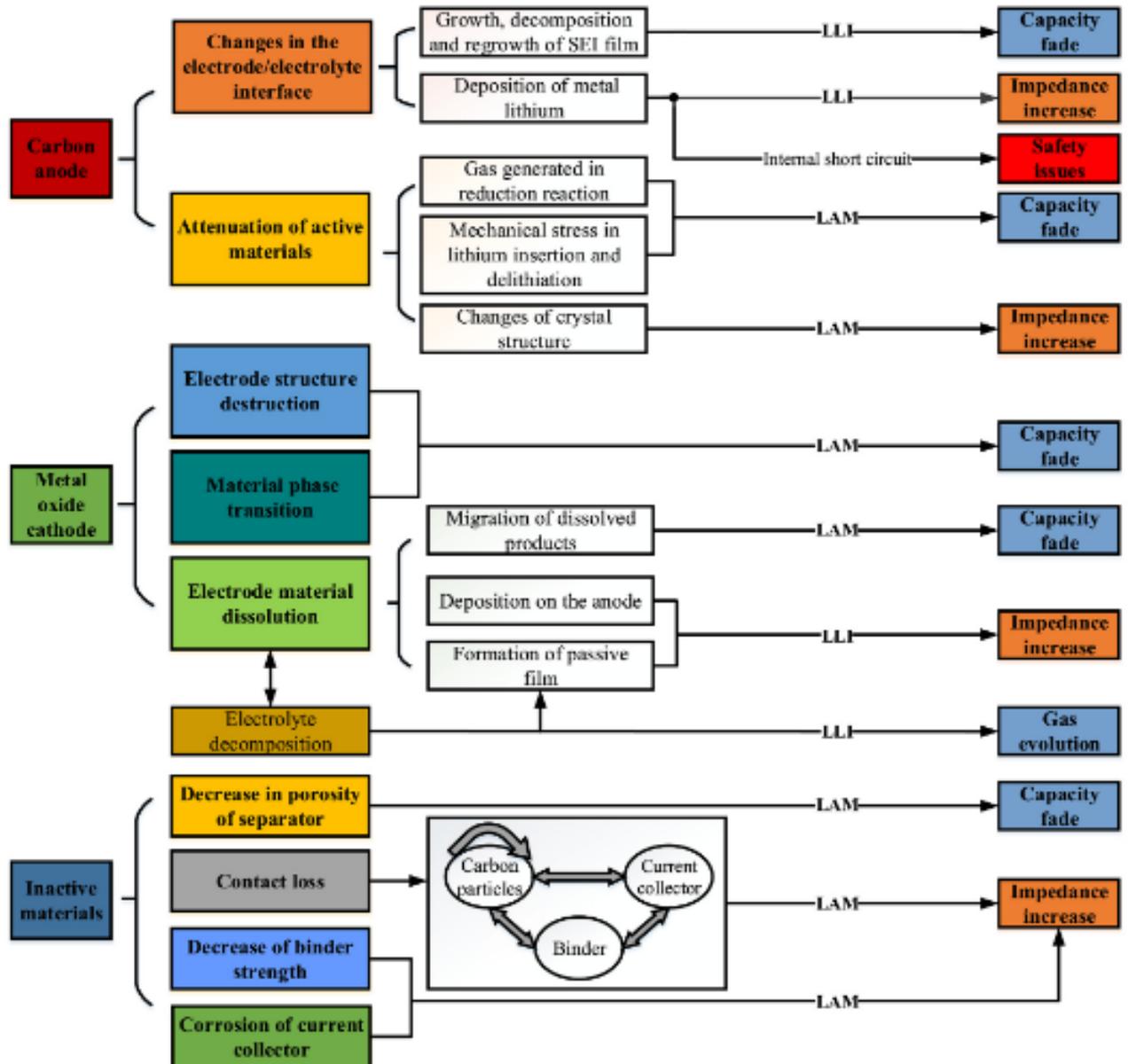


Figura 1.3.6. Panoramica dei fenomeni fisici e chimici di invecchiamento di una batteria [8]

Soltanto i fenomeni di elettro-tunneling [28, 29] forniscono una dipendenza logaritmica dal tempo per l'accrescimento del SEI, quindi, della caduta di potenziale. Tuttavia, questa modellazione, così come tutte le teorie atomistiche, sono sufficienti per la descrizione di fenomeni di formazione del SEI (Figura 1.3.8 a), in quanto, sono limitati nelle simulazioni spazio e tempo. I principali fenomeni che regolano l'accrescimento del SEI, descritti dai modelli continui prima citati, sono il trasporto di cariche negative all'interfaccia SEI/elettrolita (Figura 1.3.8 b) e la diffusione di elettrolita in direzione dell'interfaccia elettrodo/SEI (Figura 1.3.8 c).

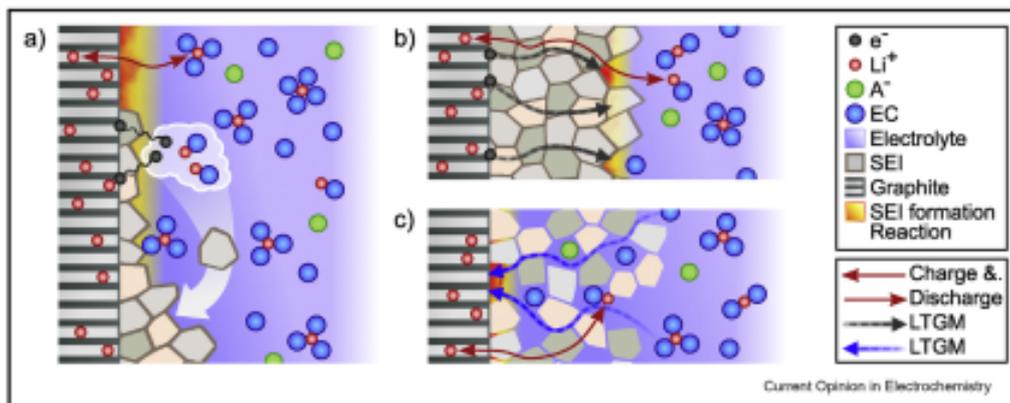


Figura 1.3.8. (a) elettro-tunneling, (b) trasporto di cariche negative all'interfaccia SEI/elettrolita, (c) diffusione di elettrolita in direzione dell'interfaccia elettrodo/SEI

1.4 Modellazione computazionale

La modellazione computazionale di un sistema ci permette di conoscere il comportamento di questo sotto diverse condizioni operative, scegliendo quelle più adatte per un messa in opera ottimale e sicura.

La modellazione di batterie ioni di Litio diventa importante al fine di accrescere la conoscenza sui fenomeni di invecchiamento elettrochimico che prendono parte durante le fasi operative, in particolare si vuole indagare come questi influenzano la performance nel tempo di questi dispositivi.

Ci sono state diverse tipologie di approccio alla modellazione di batterie, che si differenziano per accuratezza e costo computazionale, Figura 1.4.9.

Modelli a basso costo computazione generalmente hanno un bassa accuratezza, questo perchè i valori sperimentali ed i parametri che governano il sistema vengono combinati mediante funzioni lineari, polinomiali o esponenziali [30, 31].

Sinteticamente si parla di modelli empirici, quindi ottenuti dalla sperimentazione.

Aumentare la complessità della modellazione significa conoscere più nel dettaglio i valori che definiscono il problema. Il costo computazionale aumenta, ma ne consegue una maggiore accuratezza nei risultati.

Un primo approccio per aumentare la complessità della modellazione è quella di introdurre i fenomeni di trasporto e la cinetica del processo. Su questa logica allora sono stati sviluppati modelli SPM [32, 33](single-particle-model) e modelli P2D[34] (pseudo-2-dimensional).

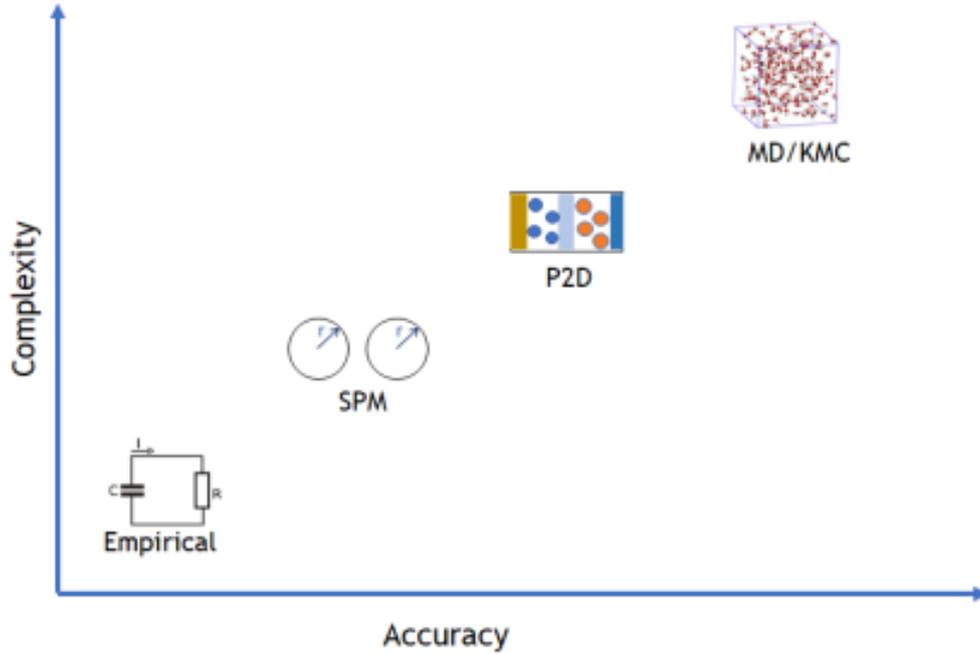


Figura 1.4.9. Tipi di modelli

1.4.1 Modellazione P2D

Il modello Doyle-Fuller-Newmann [35] 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. Gli elettrodi vengono considerati con una struttura omogenea e caratterizzati da una frazione volumica della fase solida e da una dimensione media delle particelle.

Le equazioni di bilancio del sistema sono ottenuti in funzione della concentrazione media di Litio ed il potenziale medio dell'elettrolita

$$\frac{\partial(\epsilon_{el} \tilde{C}_{Li^+})}{\partial t} = \nabla(D_{el}^{eff} \nabla \tilde{C}_{Li^+}) + (1 - t_{Li^+}) \frac{A_s i}{F} \quad (1.3)$$

$$\nabla(\kappa^{eff} \nabla \tilde{\phi}_{el}) + \nabla(\kappa_D^{eff} \nabla \ln(\tilde{C}_{Li^+})) + A_s i \quad (1.4)$$

La corrente in questo caso è un termine sorgente e non una condizione all'interfaccia come si vedrà successivamente essere per la modellazione tridimensionale.

I termini effettivi di diffusione e conducibilità che appaiono nell'equazioni di bilancio tengono conto della tortuosità e porosità dell'elettrodo mediante una relazione in cui compare l'esponente di Bruggeman ($b=1.5$).

$$D_{el}^{eff} = D_{el}\epsilon_{el}^b \quad (1.5)$$

$$\kappa_{el}^{eff} = \kappa_{el}\epsilon_{el}^b \quad (1.6)$$

$$\kappa_D^{eff} = \frac{2RT}{F}\kappa_{el}^{eff}(1-t^+)(1 + \frac{\partial(\ln(f_+))}{\partial(\ln(c))}) \quad (1.7)$$

L'equazioni di bilancio della concentrazione media di litio e del potenziale medio sono risolte nel dominio lineare dell'elettrolita. A questo set di equazioni, si considerano in particolare due equazioni per il potenziale anodico e catodico, che vengono risolti nei rispettivi domini computazionali.

$$\nabla(\sigma^{eff}\nabla\phi_{catodo}^{\sim}) = A_s i \quad (1.8)$$

$$\nabla(\sigma^{eff}\nabla\phi_{anodo}^{\sim}) = A_s i \quad (1.9)$$

I fenomeni di intercalazione all'anodo e al catodo sono risolti mediante un'equazione in funzione della coordinata radiale delle sfere che definiscono la struttura dell'elettrodo.

$$\frac{\partial(\epsilon C_{Li^+}^{\sim})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{ed}^{eff} \frac{\partial C_{Li^+}^{\sim}}{\partial r} \right) \quad (1.10)$$

1.4.2 Modellazione della Microstruttura

Nel capitolo 2 si tratteranno approfonditamente l'equazioni che descrivono i fenomeni elettrochimici delle batterie.

Una trattazione completa priva di ipotesi sulla geometria del sistema che si sta analizzando, differenzialmente a quanto accaduto per il modello P2D.

Si cerca di descrivere la cella elettrochimica con un approccio tridimensionale che ci permette di tener conto della dinamica del litio all'interno della cella, ed in particolare della struttura cristallina dell'elettrodo.

Questa tipologia di trattazione sposta l'attenzione sulla realizzazione di geometrie che permettano di descrivere la microstruttura dell'elettrodo.

Studi condotti con Tecniche di sovrapposizione a doppia scansione (DSS) a raggi X hanno permesso una Tomografia computerizzata della nano struttura dell'elettrodo [36]. In particolare è stato possibile osservare, per diverse velocità di scarica e carica della batteria, come la tortuosità e la porosità dell'elettrodo influiscono sulla distribuzione del Litio nello spessore del suddetto elettrodo, Figura 1.4.10.

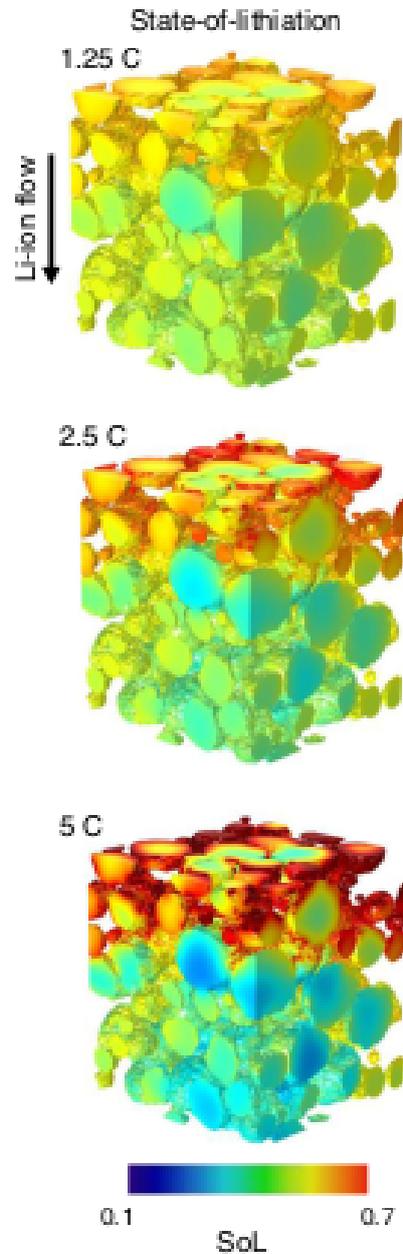


Figura 1.4.10. Variazione dello Stato di Litiatura per diverse velocità di scarica e carica [36]

Maggiore è la velocità di scarica meno uniforme è lo stato di litiatura, in quanto prevalgono i fenomeni cinetici di intercalazione rispetto ai fenomeni diffusivi.

Sulla base di queste osservazione Goldin et al. [35] hanno messo appunto un modello 3D, che è lo stesso adoperato in questa trattazione, ma applicato da questi ad una geometria molto semplice.

Il modello 3D utilizzato, combinato alla geometria da loro costruita, ha permesso di studiare il fenomeno di intercalazione di litio nel tempo, in funzione della porosità e dell'impacchettamento.

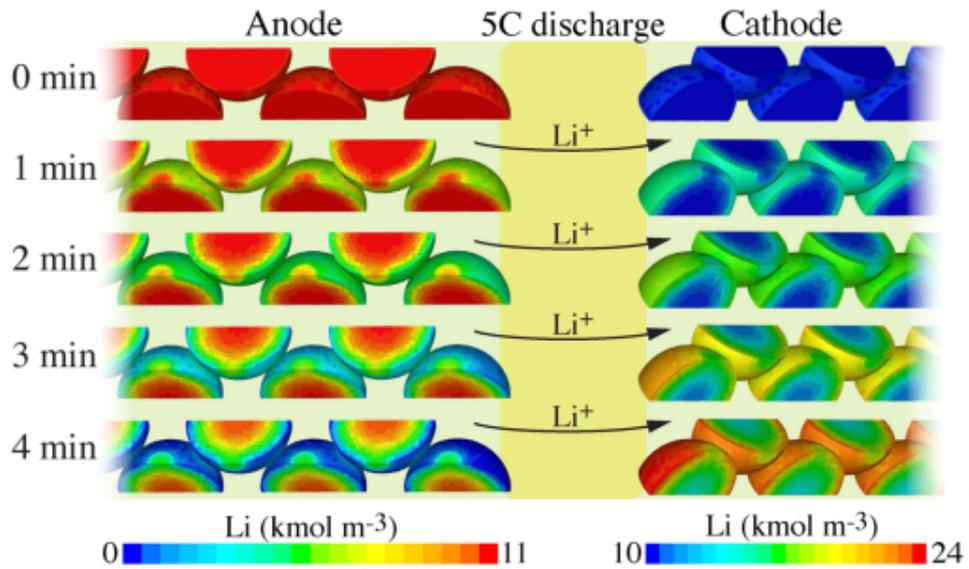


Figura 1.4.11. Concentrazione di Litio nell'elettrodo lungo una scarica per un impacchettamento rettangolare e sfalsato [35]

Si osserva dalla Figura 1.4.11 una disomogenità nella concentrazione di litio lungo l'elettrodo.

Capitolo 2

Modelli Computazionali

In questa parte si vuole fare una breve descrizione di quali sono gli strumenti matematici e computazionali, sulla base dei quali è stato possibile realizzare il set-up di simulazione. Il punto di partenza rimane il set di equazioni implementato su ANSYS Fluent come "*Lithium-ion Battery Model*" [37].

Questo modello permette di creare una struttura stratificata costituita da tanti elettrodi contigui.

Ogni elettrodo è costituito da un collettore anodico, un anodo, una soluzione elettrolita, un catodo ed un collettore catodico, Figura 2.0.1.

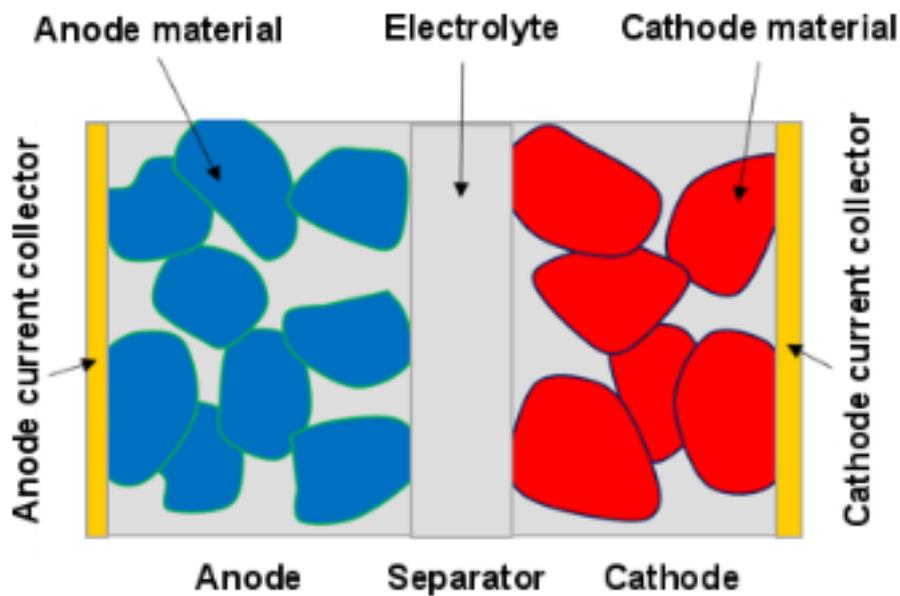


Figura 2.0.1. Modello schematico di una cella agli ioni Litio [37]

Il funzionamento di una batteria è caratterizzato da fenomeni di scarica e carica.

Durante il fenomeno di scarica gli ioni di litio, intercalati nell'anodo, si muovono verso il catodo passando per la soluzione elettrolita, mentre nel processo di carica gli ioni di litio si muovono nel verso opposto.



I modelli che descrivono questi due fenomeni derivano dalla teoria delle soluzioni concentrate. Le equazioni generali sono di bilancio di materia e di carica.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \vec{N} \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{j} = 0 \quad (2.3)$$

2.1 Modellazione tri-dimensionale (3D)

2.1.1 Legge di Conservazione per gli elettrodi

L'equazioni di flusso di carica e di massa vengono calcolati nell'elettrodo come:

$$\vec{j}_s = -\sigma \nabla \phi_s \quad (2.4)$$

$$\vec{N}_s = -D \nabla c_s \quad (2.5)$$

ANSYS Fluent accoppia l'equazioni di bilancio e quelle di flusso, che poi risolve insieme alle condizioni del SEI per ottenere il campo elettrico, quindi il potenziale e la concentrazione della specie negli elettrodi.

Nel SEI sebbene la concentrazione di litio e il potenziale non siano più funzioni continue devono continuare a rispettare le seguenti condizioni.

$$\vec{j}_s \cdot \vec{n} = \vec{j}_e \cdot \vec{n} = i_{SEI} \quad (2.6)$$

$$\vec{N}_s \cdot \vec{n} = \vec{N}_e \cdot \vec{n} = \frac{i_{SEI}}{F} \quad (2.7)$$

Ne consegue che:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \nabla (D \nabla c_s) \quad (2.8)$$

$$\nabla (\sigma \nabla \phi_s) = 0 \quad (2.9)$$

2.1.2 Legge di conservazione per l'elettrolita

L'equazioni di flusso di carica e di massa vengono computati nella soluzione elettrolita come:

$$\vec{j}_e = -\kappa \nabla \phi_e + \kappa_D \nabla \ln c_e \quad (2.10)$$

$$\vec{N}_e = -D_e \nabla c_e + \frac{\vec{j}_e t^+}{F} \quad (2.11)$$

Analogamente a quanto fatto per l'elettrodo, segue che:

$$\frac{\partial c_e}{\partial t} = \nabla (D_e \nabla c_e) - \nabla \left(\frac{\vec{j}_e t^+}{F} \right) \quad (2.12)$$

$$\nabla (\kappa \nabla \phi_e) - \nabla (\kappa_D \nabla \ln c_e) = 0 \quad (2.13)$$

2.1.3 Condizioni al contorno

Per risolvere l'equazioni di bilancio e di trasporto sono necessarie delle condizioni al contorno all'interfaccia tra gli elettrodi e il collettore di corrente. Dato che il litio intercalato non può diffondere all'interno del collettore allora:

$$\nabla C_{Li} = 0 \quad (2.14)$$

Analogamente anche gli ioni di litio non possono diffondere nel collettore

$$\nabla C_{Li^+} = 0 \quad (2.15)$$

il potenziale elettrico all'anodo viene impostato come

$$\phi_{ed} = 0 \quad (2.16)$$

La densità di corrente al catodo viene calcolata nella relazione 3.3 e diventa il nostro parametro per variare tra più casi di scarica e carica.

2.2 Cinetica e Termodinamica Nell'interfaccia Elettrodo-Elettrolita

2.2.1 Definizione di potenziale di equilibrio o potenziale a ciclo aperto

Le proprietà termodinamiche per un sistema elettrochimico sono i potenziali elettrochimici [38]. Il potenziale elettrochimico deriva dalla somma algebrica del potenziale chimico ed un contributo di natura elettrica, dove compaiono la valenza (z_i), la carica elementare (e) ed il potenziale elettrostatico (ϕ).

Sia il potenziale chimico, che il potenziale elettrostatico, sono relativi alla fase α in cui si trova la specie chimica. Il potenziale elettrochimico sarà dunque relativo anche alla fase α in cui si trova la specie, essendo questo il risultato della somma.

Il potenziale chimico dipende dall'attività assoluta della specie, questa può essere scritta, per una specie in soluzione, come il prodotto tra la molalità (m_i), l'attività molale della specie

(γ_i) ed una costante proporzionale, indipendente dalla composizione, e lo stato elettrico, ma che è caratteristica per ogni specie ed ogni solvente ed è dipendente dalla temperatura e dalla pressione; tuttavia per le fasi condensate questa è trascurabile.

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha \quad (2.17)$$

$$\mu_i^\alpha = RT \ln \lambda_i \quad (2.18)$$

$$\lambda_i = m_i \gamma_i \lambda_i^0 \quad (2.19)$$

La differenza di energia di Gibbs è definita come la differenza dei potenziali elettrochimici nei due elettrodi che vanno a costituire la nostra cella elementare.

Per una maggiore comprensione sul processo elettrochimico analizzato, si evita la definizione di anodo e catodo, descrivendo i due elettrodi come destro e sinistro.

Se la differenza di potenziale è negativa avremo uno spontaneo movimento degli elettroni dall'elettrodo di sinistra a quello di destra.

$$\Delta G = \left(\sum_i s_i \mu_i \right)_{destra} - \left(\sum_i s_i \mu_i \right)_{sinistra} \quad (2.20)$$

Il potenziale a circuito aperto o di equilibrio è quel potenziale che riusciamo a misurare attraverso un potenziometro con un'alta impedenza, quando questo è stato regolato in maniera tale che non scorre corrente nel circuito che collega i due elettrodi. Questo potenziale di equilibrio è legato all'energia di Gibbs mediante una relazione. Questo potenziale di equilibrio è una caratteristica tipica delle specie, così come dipende dalla concentrazione ed in misura minore dalla temperatura.

$$\Delta G = -nFU \quad (2.21)$$

Combinando la Eq 2.17, la Eq 2.18, Eq 2.19 e Eq 2.20 ed imponendo le condizioni di equilibrio, ovvero l'annullamento della differenza di energia libera di Gibbs, si ottiene l'equazione di Nerst, Eq 2.22.

In alternativa si può pensare di considerare soltanto la Eq 2.18, la Eq 2.17, la Eq 2.20 e la Eq 2.21 per ottenere lo stesso risultato. In questo caso, si evita la definizione di potenziale elettrostatico, ma si considera già la conseguenza della condizione di equilibrio.

$$U = U^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_i m_i^{s_i} \right)_{destra} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_i m_i^{s_i} \right)_{sinistra} \quad (2.22)$$

2.2.2 Cinetica dei processi di intercalazione del Litio

La cinetica di una reazione all'elettrodo, che avviene in condizioni stazionarie, è legata alla densità di corrente (i_n).

Nella definizione elementare compaiono la quantità di carica (q) e il tempo (t) di durata del processo. È possibile considerare la quantità di carica associata ad una mole di elettroni attraverso la costante di Faraday (F), mentre la variabile tempo se portata a primo membro si trova al denominatore. L'inverso del tempo costituisce la velocità di reazione (r).

$$q = it \quad (2.23)$$

$$i_n = rnF \quad (2.24)$$

La cinetica di una reazione all'elettrodo dipende dalla natura dei materiali usati e dai trattamenti della superficie dell'elettrodo, ed in minor misura dalla composizione della soluzione elettrolita appena fuori dal doppio strato. La composizione della soluzione elettrolita in prossimità del doppio strato è diversa dalla composizione di bulk, ciò dipende dal limitato trasferimento di massa del sistema; la cinetica dipende anche dal potenziale dell'elettrodo.

Questo potenziale è espresso sotto forma di sovrapotenziale(η_s).

il sovrapotenziale, Eq 2.25, si definisce come la differenza tra il potenziale dell'elettrodo relativo alla soluzione e il potenziale all'equilibrio o potenziale a ciclo aperto.

$$\eta_s = \phi_{elettrodo} - \phi_{soluzione} - U \quad (2.25)$$

Per analizzare il comportamento di un sistema elettrochimico si cercano delle relazioni macroscopiche tra la densità di corrente, il sovrapotenziale e la composizione dell'elettrolita adiacente alla superficie.

Per semplicità si considera una generica reazione di ossidoriduzione, Eq 2.26, che avviene in una cella elettrochimica, dove con Ox si considera la specie ossidata e con Re la specie ridotta. La reazione avviene sia in direzione diretta, che nella direzione inversa, quindi, la velocità di reazione totale è vista come la differenza tra la velocità diretta meno la velocità della reazione inversa, Eq 2.27.

La velocità della reazione diretta è quella di ossidazione, mentre la velocità della reazione inversa è quella di riduzione.

Si assume un processo di scarica dove ho l'ossidazione all'anodo e la riduzione al catodo.

Per entrambe le reazioni si considera una cinetica del primo ordine, Eq 2.28, dove le concentrazioni sono rispettivamente quelle delle specie ossidate e ridotte in corrispondenza delle superfici degli elettrodi.

Per le costanti di velocità di reazione si considera una relazione di tipo Arrhenius Eq 2.29. Nella costante di velocità della reazione compaiono la dipendenza della cinetica dalla temperatura e dall'energia di attivazione che è funzione del potenziale all'elettrodo.



$$r = r_{ossidazione} - r_{riduzione} \quad (2.27)$$

$$r = k_{Ox}C_{Re} - k_{Re}C_{Ox} \quad (2.28)$$

$$k_{Ox} = A \exp\left[\frac{-\Delta G_{Ox}(\eta_s)}{RT}\right] \quad k_{Re} = A \exp\left[\frac{-\Delta G_{Re}(\eta_s)}{RT}\right] \quad (2.29)$$

L'energia di attivazione per una reazione elettrochimica va visto come la somma di due contributi, Eq 2.30 e Eq 2.31, dove il primo è l'energia di attivazione nell'eventualità in cui la reazione avvenisse in un sistema chimico, mentre il secondo tiene conto della quantità di energia in più richiesta per vincere la resistenza del doppio strato e consentire allo ione di raggiungere la superficie del catodo.

$$\Delta G_{Ox}(\eta_s) = \Delta G_{Ox}(U) - \beta nF(\phi_{elettrodo} - \phi_{soluzione} - U) \quad (2.30)$$

$$\Delta G_{Re}(\eta_s) = \Delta G_{Re}(U) - \beta nF(\phi_{elettrodo} - \phi_{soluzione} - U) \quad (2.31)$$

I β , indicati nella formula, sono i coefficienti di simmetria di barriera e rappresentano la frazione del potenziale E che promuove la reazioni catodica e anodica. Questi valori sono compresi tra 0 e 1. La somma di questi due valori fa sempre 1 e più il loro valore è vicino a 0,5 più l'energia associata al processo elettrochimico è simmetrico. Essendo i due β uno il reciproco dell'altro, è possibile, per semplicità, scrivere uno dei due in funzione dell'altro. Sostituendo la Eq 2.30 e la Eq 2.31 nelle rispettive Eq 2.29 ed ancora quest'ultime nella Eq 2.28 e successivamente nella Eq 2.24, si ottiene un'espressione Eq 2.32 che, una volta introdotta la definizione di sovrapotenziale, Eq 2.25, ci restituirà la Butler-Volmer Eq 2.33

$$i = k_0 C_{Re} nF \exp\left[\frac{\beta nF(\phi_e - \phi_s - U)}{RT}\right] - k_0 C_{Ox} nF \exp\left[\frac{(1 - \beta)nF(\phi_e - \phi_s - U)}{RT}\right] \quad (2.32)$$

$$i = i_0 \left(\exp\left[\frac{\beta nF \eta_s}{RT}\right] - \exp\left[\frac{(1 - \beta)nF \eta_s}{RT}\right] \right) \quad (2.33)$$

Dove i_0 è nota come densità di corrente di scambio, Eq 2.34, e va a raccogliere una serie di termini provenienti dalla Eq 2.32 una volta che introduciamo la definizione di sovrapotenziale.

$$i_0 = k_0 C_{Re}^{(1-\beta)} C_{Ox}^{(\beta)} \quad (2.34)$$

Le reazioni elettrochimiche che portano alla formazione del SEI possono essere descritti dall'equazione di Butler-Volmer. Quest'ultima descrive la cinetica del trasferimento degli ioni Litio tra la fase solida e l'elettrolita.

$$i_{SEI} = i_0 F c_e^{\alpha_1} (c_{s,max} - c_s)^{\alpha_2} c_s^{\alpha_3} \left[\exp\left(\left(\frac{\alpha_a F}{RT}\right)(\phi_s - \phi_e - U)\right) - \exp\left(\left(-\frac{\alpha_c F}{RT}\right)(\phi_s - \phi_e - U)\right) \right] \quad (2.35)$$

può essere usata anche nella sua forma linearizzata.

$$i_{SEI} = i_0 F c_e^{\alpha_1} (c_{s,max} - c_s)^{\alpha_2} c_s^{\alpha_3} \left[\left(\frac{(\alpha_a \alpha_c) F}{RT}\right)(\phi_s - \phi_e - U) \right] \quad (2.36)$$

2.2.3 Trasporto di materia in soluzioni concentrate

Il trasferimento di massa in una soluzione elettrolitica, espresso mediante la definizione di flusso, può essere scritta con la seguente relazione[38]:

$$N_i = -z_i \mu_i F c_i \nabla \phi - D_i \nabla c_i + c_i v_i \quad (2.37)$$

Dove sono presenti: un termine relativo alla migrazione delle specie ioniche per effetto del campo elettrico $-\nabla\Phi$; un termine relativo alla diffusione per effetto del gradiente della concentrazione della specie i -esima, $-\nabla c_i$; un termine convettivo che dipende dalla velocità relativa tra le specie presenti in soluzione.

la corrente in una soluzione elettrolita deriva dal moto delle particelle cariche ed è quantificabile come:

$$i = F \sum_i z_i N_i \quad (2.38)$$

Il trasporto di una specie all'interno della soluzione elettrolita, ovvero il termine diffusivo, è descritto usando la teoria delle soluzioni concentrate. La forza motrice per il trasferimento di materia di una specie i -esima è il gradiente di potenziale elettrochimico, questa è legata al flusso di ogni altra specie secondo la seguente relazione:

$$c_i \nabla \mu_i = \sum_j K_{ij} (v_j - v_i) = RT \sum_j \frac{c_1 c_j}{c_T D_{ij}} (v_j - v_i) \quad (2.39)$$

Si considera una soluzione binaria allora è possibile scrivere il termine diffusivo come due equazioni indipendenti:

$$c_+ \nabla \mu_+ = K_{0+} (v_0 - v_+) + K_{+-} (v_- - v_+) \quad (2.40)$$

$$c_+ \nabla \mu_+ = K_{0-} (v_0 - v_-) + K_{+-} (v_+ - v_-) \quad (2.41)$$

Introducendo la definizione di flusso di materia per una soluzione binaria, sotto l'ipotesi di soluzione concentrata, nella definizione di corrente si ottengono due equazioni per il flusso:

$$N_+ = c_+ v_+ = -\frac{v_+ D}{vRT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \mu_e + \frac{it_+^0}{z_+ F} + c_+ v_0 \quad (2.42)$$

$$N_+ = c_- v_- = -\frac{v_- D}{vRT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \mu_e + \frac{it_-^0}{z_- F} + c_- v_0 \quad (2.43)$$

t_+^0 è il coefficiente di trasferimento.

$$t_+^0 = 1 - t_-^0 = \frac{z_+ D_{0+}}{z_+ D_{0+} - z_- D_{0-}} \quad (2.44)$$

La scrittura del termine diffusivo e del termine di migrazione è possibile se si ritiene valida l'ipotesi di elettroneutralità della soluzione.

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (2.45)$$

Il termine diffusivo è possibile riscriverlo introducendo la definizione di coefficiente di diffusione.

$$D = D \frac{c_T}{c_0} \left(1 + \frac{d \ln(\gamma_{+-})}{d \ln(m)} \right) \quad (2.46)$$

Ne consegue:

$$\frac{v_+ D}{v RT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \mu_e = D \left(1 - \frac{d \ln c_0}{d \ln c} \right) \nabla c$$

Una generica equazione di bilancio di materia è possibile scriverlo come:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla N_i + R_i \quad (2.47)$$

Introducendo la definizione di flusso, precedentemente descritta, l'equazione di bilancio assume la seguente forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla(c v_0) = \nabla \left[D \left(1 - \frac{d \ln(c_0)}{d c} \right) \nabla c \right] - \frac{i^* \nabla t_{+/-}^0}{z_{+/-} v_{+/-} F} \quad (2.48)$$

2.3 Modellazione del SEI

L'utilizzo di cinetiche del tipo Butler-Volmer per la crescita del SEI, come quelle adottate di default da ANSYS, non permettono di catturare l'impatto della porosità dell'elettrodo. Questo si verifica, in quanto, i modelli che sfruttano cinetiche di crescita del tipo Butler-Volmer si basano su approcci bidimensionali, trascurando la naturale tridimensionalità dell'elettrodo.

La realizzazione di un modello [39] che sfrutti un approccio 3D ci permette di valutare meglio la crescita del SEI, e come questo influenza le prestazioni dell'elettrodo.

La formazione del SEI è causata dal movimento di Litio neutrale dal SEI alla interfaccia SEI-elettrolita dove reagisce e si deposita come SEI. Il litio neutrale si forma a seguito dei fenomeni di riduzione che avvengono nell'interfaccia elettrodo-SEI.



L'equazione per quantificare la corrente durante la crescita del SEI è la seguente:

$$i_{SEI} = k_{SEI} \sqrt{C_e} \left(e^{\frac{F \eta_{SEI}}{2RT}} - e^{-\frac{F \eta_{SEI}}{2RT}} \right) \quad (2.51)$$

Conseguentemente si osserva che il SEI cresce più velocemente dove la concentrazione di ioni Li^+ è maggiore e dove il sovrappotenziale è più basso. Usando questo modello avremo una prima rapida crescita del SEI durante il primo ciclo di carica, a cui seguiranno delle crescite quasi trascurabili in cui il lito intercalante non viene consumato.

2.4 Metodo ai volumi finiti

ANSYS Fluent utilizza il metodo ai volumi finiti [40] per la risoluzione dell'equazioni di trasporto che caratterizzano il sistema. Questo consiste nella suddivisione del dominio in tanti volumi di controllo, chiamati celle; l'insieme di celle va a costituire la griglia di calcolo o mesh. nella quale, l'equazioni di trasporto vengono convertite in equazioni algebriche e risolte mediante metodi numerici iterativi. il suddetto metodo è un metodo conservativo, in quanto il valore del flusso di una determinata proprietà tra due celle adiacenti è lo stesso.

L'utilizzo di un metodo numerico per la risoluzione di un equazione algebrica, introduce un errore numerico. L'errore numerico può essere causa di un'inaccuratezza nella soluzione, ovvero uno scarto tra il valore reale e quello approssimato (restituito dal metodo numerico). L'errore nel metodo ai volumi finiti può essere tenuto sotto controllo variando la dimensione delle celle della mesh. diminuendo la dimensione delle celle diminuisce anche l'errore numerico. Tuttavia cresce il costo computazionale della simulazione, che si traduce con dei tempi di calcolo maggiori.

Consideriamo L'equazione generica di trasporto scritta in forma indiciale.

$$\rho \frac{\partial \phi}{\partial t} + \rho \frac{\partial (v_j \phi)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) + S_\phi \quad (2.52)$$

Questa si presenta come un'equazione alle derivate parziali. Dove, compaiono un termine di accumulo, il termine convettivo, il termine diffusivo ed un termine sorgente. Questi termini sono tutti riferiti ad una generica proprietà che viene trasportata, indicata con ϕ .

L'equazione viene riscritta per ogni cella in modo da ottenere un sistema di equazioni, che verrà risolto mediante dei metodi numerici.

Si Consideri un volume di controllo Ω , dove indichiamo con U,V e W le velocità nelle tre direzioni cartesiane x,y,z e con n,s,e,t,b i nomi delle facce, Figura 2.4.2. Successivamente alla discretizzazione del dominio è possibile scrivere l'equazione indiciale alle derivate parziali in forma integrale, applicando il bilancio integrale ad ogni volume di controllo.

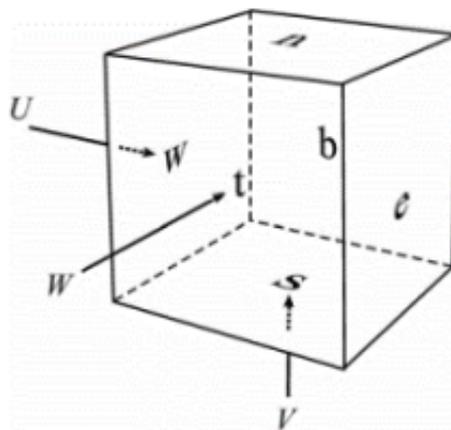


Figura 2.4.2. Facce di un volume di controllo [40]

$$\int_{\Omega} \rho \frac{\partial \phi}{\partial t} dV + \int_{\Omega} \rho \frac{\partial (v_j \phi)}{\partial x_j} dV = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) dV + \int_{\Omega} S_{\phi} dV \quad (2.53)$$

La risoluzione approssimata allo stato stazionario di questa equazione porta ad ottenere il valore della proprietà ϕ al centro di ogni cella.

Per conoscere il valore di questa al centro di ogni faccia e come questa evolve nel tempo, per problemi non allo stazionario, bisogna utilizzare rispettivamente dei metodi di discretizzazione spaziale e temporale.

2.4.1 Discretizzazione spaziale

Come anticipato un metodo di discretizzazione spaziale permette di interpolare dal valore di approssimato di ϕ al centro della cella, il valore della proprietà di riferimento al centro della faccia. Esistono in letteratura diversi metodi di discretizzazione spaziale. Ad esempio, si definisce lo schema alle differenze centrate per un caso monodimensionale allo stato stazionario.

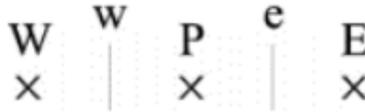


Figura 2.4.3. Suddivisione di un dominio monodimensionale con relative facce e celle [40]

L'equazione di bilancio privata dei termini di accumulo e di generazione si può scrivere nel seguente modo:

$$\int_w^e \rho \frac{d(U\phi)}{dx} dx = \int_w^e \frac{d}{dx} \left(\Gamma \frac{d\phi}{dx} \right) dx \quad (2.54)$$

Una volta trasformato l'integrale di volume in un integrale di superficie attraverso il teorema di Gauss, è possibile approssimare il valore al centro delle celle come combinazione lineare della proprietà ϕ calcolata su ogni faccia.

$$[(\rho U \phi)_e - (\rho U \phi_w)] = \left[\left(\Gamma \frac{d\phi}{dx} \right)_e - \left(\Gamma \frac{d\phi}{dx} \right)_w \right] \quad (2.55)$$

il valore al centro della cella si ottiene mediante interpolazione lineare per il termine convettivo e mediante espansione di Taylor arrestata al primo ordine per quello diffusivo.

$$\phi_w = \frac{\phi_W + \phi_P}{2} \quad (2.56)$$

$$\phi_e = \frac{\phi_P + \phi_E}{2} \quad (2.57)$$

$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)_w = \frac{\phi_P - \phi_W}{x_P - x_W} \quad (2.58)$$

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_e = \frac{\phi_E - \phi_P}{x_E - x_P} \quad (2.59)$$

Mediante la sostituzione e raccoglimento a fattor comune è possibile ottenere l'espressione dove compaiono i termini A, B e C; la relazione è scritta in forma indiciale in quanto generalizza per tutto il dominio computazionale, ovvero l'insieme di celle, quindi non rappresenta un'unica equazione ma l'insieme di equazioni. L'insieme di equazione rappresenta il sistema da risolvere mediante metodo numerico previa discretizzazione di quest'ultimo.

$$A = \left(-\frac{\rho U}{2} - \frac{\Gamma}{x_P - x_W}\right) \quad (2.60)$$

$$B = \left(\frac{\Gamma}{x_E - x_P} + \frac{\Gamma}{x_P - x_W}\right) \quad (2.61)$$

$$C = \left(\frac{\rho U}{2} - \frac{\Gamma}{x_E - x_P}\right) \quad (2.62)$$

$$A\phi_W + B\phi_P + C\phi_E = 0 \quad (2.63)$$

Se il dominio computazionale è costituito da più celle contigue, allora è possibile scrivere la relazione in forma indiciale

$$A\phi_{i-1} + B\phi_i + C\phi_{i+1} = 0 \quad (2.64)$$

ANSYS utilizza come schema di discretizzazione spaziale Least Squares Cell-Based Gradient e come metodo di decomposizione del gradiente Gram-Schmidt. Se si considera una generica suddivisione del dominio, come in Figura 2.4.4, la variazione del valore da una cella c_0 a c_i , calcolando la soluzione nel centroide delle rispettive celle c_i e c_0 , lungo il vettore δr_i , è ottenibile dalla seguente espressione.

$$(\nabla\phi)_{c_0}\Delta r_i = (\phi_{c_i} - \phi_{c_0}) \quad (2.65)$$

Questo metodo assume dunque una variazione lineare della soluzione. Se ripetiamo questo procedimento per tutte le celle contigue a c_0 , allora otteniamo un sistema di equazione, dove nella formulazione compatta compaiono la matrice dei coefficiente (J) e il gradiente della soluzione $(\nabla\phi)$.

$$[J](\nabla\phi)_{c_0} = \Delta\phi \quad (2.66)$$

Il metodo di risoluzione del sistema in seguito alla decomposizione è quello di Gauss-Siedel implicito.

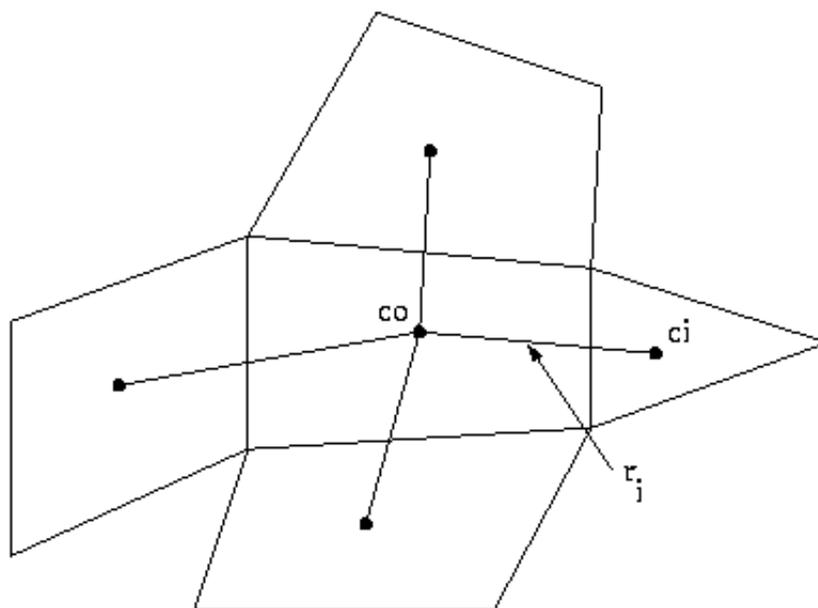


Figura 2.4.4. Valutazione del centro della cella [37]

2.4.2 Discretizzazione temporale

Nel caso in cui il fenomeno studiato non si trovi in una condizione di stazionarietà, dove la proprietà ϕ varia nel tempo oltre a variare nello spazio, allora, bisogna integrare l'equazione di bilancio integrale anche rispetto al tempo.

$$\int_{\Omega} \left(\int_t^{t+\Delta t} \rho \frac{\partial \phi}{\partial t} dt \right) dV + \int_t^{t+\Delta t} \left[\int_{\Omega} \rho \frac{\partial (v_j \phi)}{\partial x_j} dV \right] dt = \int_t^{t+\Delta t} \left[\int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) dV \right] dt + \int_t^{t+\Delta t} \left(\int_{\Omega} S_{\phi} dV \right) dt \quad (2.67)$$

Considerando il caso monodimensionale e trascurando il termine sorgente e il termine convettivo, l'equazione si riduce a:

$$\int_{\Omega} \left(\int_t^{t+\Delta t} \rho \frac{\partial \phi}{\partial t} dt \right) dV = \int_t^{t+\Delta t} \left[\int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) dV \right] dt \quad (2.68)$$

Approssimando il termine diffusivo utilizzando l'approssimazione dello schema a differenze centrate (CDS):

$$\int_{\Omega} \left(\int_t^{t+\Delta t} \rho \frac{\partial \phi}{\partial t} dt \right) dV = \int_t^{t+\Delta t} \left(\Gamma_e \frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x} - \Gamma_w \frac{\phi_P - \phi_W}{\Delta x} \right) dt \quad (2.69)$$

Diventa importante a questo punto introdurre uno schema di discretizzazione temporale. Per stimare la derivata al tempo "presente" si possono utilizzare sia tempi "passati" che ai tempi "futuri". Per questo motivo risulta importante definire un fattore di peso θ .

$$\int_t^{t+\Delta t} \phi dt = [\theta \phi(t + \Delta t) + (1 - \theta) \phi(t)] \Delta t \quad (2.70)$$

A seconda del valore di θ è possibile fare una differenza tra gli schemi di discretizzazione temporale. Uno schema si dice implicito se utilizza il valore della proprietà al tempo precedente per risolvere la derivata ($\theta = 0$). Uno schema si dice esplicito se utilizza il valore della proprietà al tempo futuro per determinare la derivata ($\theta = 1$). Questi due schemi sono entrambi del primo ordine e sono quelli utilizzati di Default da ANSYS fluent.

2.5 Generalità su Yade

Yade [41] è una open-source, un codice 3D per la risoluzione di problemi mediante il metodo agli elementi discreti (DEM), basato sulla formulazione di Cundall e Strack. Il metodo agli elementi discreti permette di alternare la seconda legge di Newton e la legge che lega forza e spostamento, per calcolare e modellare l'interazione e le piccole deformazioni tra due corpi, che nello specifico risultano essere delle sfere. La seconda legge di Newton è importante per la valutazione del moto dei corpi soggetti ad una forza, mentre la legge forza-spostamento permette di valutare la forza di contatto tra due corpi.

2.6 Stato di Carica

Lo stato di carica di una batteria può essere calcolato come il rapporto tra la capacità nominale e la capacità residua [7]. La capacità nominale è definita come il numero massimo di ampere-ore che possono essere erogati. Se si considera una batteria di 1 Ah, dove si eroga in maniera continua una corrente da 1 A, questa si scaricherà nell'arco temporale di un'ora. La capacità residua si definisce come il numero di ampere-ore che possono essere erogati al tempo generico t , compreso nell'arco temporale massimo di vita della batteria.

$$SOC = \frac{C_s(t)}{C} \quad 0 \leq t \leq t_{MAX} \quad (2.71)$$

la valutazione della capacità residua è un integrale nel tempo della corrente:

$$C_s(t) = C - \int_0^t i(t) dt \quad (2.72)$$

Quindi lo stato di carica è un valore percentuale che ci permette di valutare il livello di carica della batteria.

Al fine di svincolare la valutazione del SOC dalla corrente erogata nel tempo, è possibile considerare la fisica alla base dei processi di scarica di una batteria. La produzione di corrente all'interno di una batteria deriva da una trasformazione chimica della fase attiva in una fase inattiva, quindi lo stato di carica di una batteria altro non è che la quantità di fase attiva presente nella cella. La fase attiva può essere il litio che a seconda dei processi di scarica o carica deve essere ossidato o ridotto. Si può dunque ricavare una relazione che tenga conto della quantità di litio intercalata all'interno della fase solida attiva degli elettrodi.

$$SOC = \frac{\frac{1}{V_{e,s}} \int_{V_{e,s}} C_{Li} dV - C_{Li^{0\%}}}{C_{Li^{100\%}} - C_{Li^{0\%}}} \quad (2.73)$$

Dove $C_{Li^{0\%}}$ $C_{Li^{100\%}}$ sono dei valori ottenibili sperimentalmente.

Capitolo 3

Dettagli Computazionali e condizioni operative

Una volta chiariti gli aspetti matematici utili per la comprensione della tipologia di sistema che si sta studiando, è possibile entrare nel dettaglio del problema, andando a definire quali sono stati gli step di modellazione, ovvero, la costruzione di una geometria che permettesse di approssimare al meglio un caso reale di elettrodo. La realizzazione di un mesh che permettesse l'applicazione del metodo ai volumi finiti e ne garantisse la stabilità computazionale.

Infine, tutti quegli accorgimenti che ci permettessero di evidenziare o modificare il calcolo di alcune variabili in gioco, distaccandoci dal modello preimpostato da ANSYS Fluent. Quindi la creazione di User-defined function volti a definire il potenziale d'equilibrio agli elettrodi, la crescita del SEI e la conducibilità elettrica.

Realizzati tutti questi elementi, è stato possibile unirli insieme all'interno dell'ambiente di ANSYS Fluent

3.1 Replica digitale degli elettrodi

La geometria è una distribuzione randomica di sfere, ottenuta dall'algoritmo di YADE, basato sul modello degli elementi finiti (DEM). È stato possibile ricreare all'interno di un box di simulazione una distribuzione di 400 sfere, che andassero a simulare la microstruttura del catodo e dell'anodo.

il catodo è stato realizzato simulando una distribuzione monodispersa di sfere da $12 \mu m$ di diametro, all'interno di un box $40 \times 40 \times 50 \mu m$, Figura 3.1.1.

La geometria dell'anodo, essendo oggetto di studio, è stato realizzato diversificando le dimensioni del box e la tipologia di distribuzione. Il numero di sfere rimane uguale a 400. Il box di simulazione mantiene altezza e lunghezza identiche a quelle del catodo, rispettivamente $40 \mu m$ e $40 \mu m$. mentre lo spessore viene scelto di tre dimensioni diverse, 40-50-60 μm .

Si sono realizzate tre tipologie di distribuzioni: una Monodispersa, una Bidispersa ed una Polidispersa. Le dimensioni delle sfere per la distribuzione Monodispersa sono di $10 \mu m$. Nel caso Bidisperso le sfere hanno due dimensioni $10 \mu m$ e $6 \mu m$, Figura 3.1.1. Mentre per la distribuzione Polidispersa è stata utilizzata una distribuzione discreta di particelle con diametro variabile da 6 a 20 μm .

Anche le dimensioni del box sono state cambiate sia per l'anodo che per il catodo. L'altezza e la lunghezza pari a $80 \mu m$, mentre per lo spessore si sono scelte tre dimensioni $50-60-70 \mu m$, Figura 3.1.2. Si riporta anche una tabella delle dimensioni utilizzate per le dimensioni su YADE Tabella 3.1.1.

Le simulazione erano valide se l'impacchettamento delle sfere era tale da garantire una porosità compresa tra 0.4-0.5. Al fine di ottenere questo valore era possibile modificare lo stress factor presente all'interno del codice usato per la simulazione.

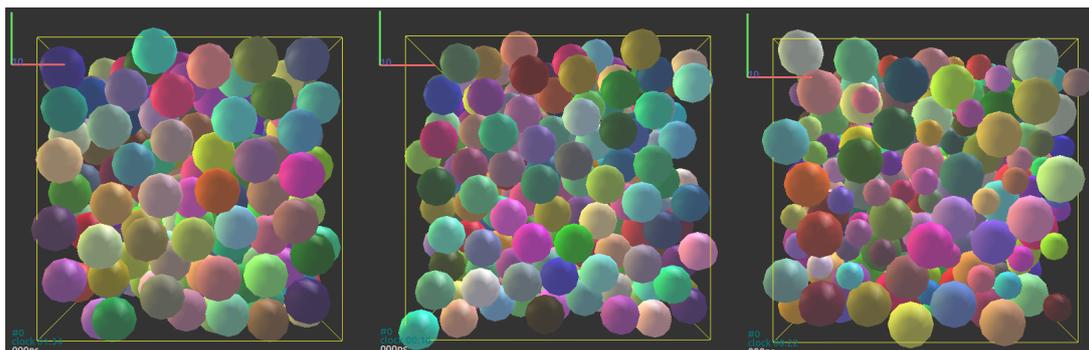


Figura 3.1.1. Da destra: Catodo Monodisperso, Anodo Monodisperso,, Anodo Bidisperso

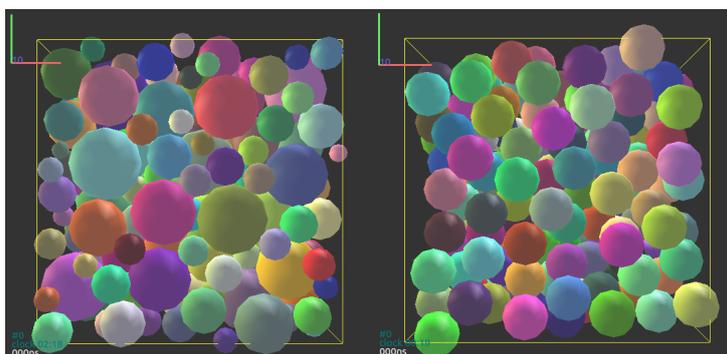


Figura 3.1.2. Da destra: Anodo Polidisperso, Catodo Monodisperso

	Monodispersa		Bidispersa		Polidispersa	
	Cella, μm	Raggio, μm	Cella, μm	Raggio, μm	Cella, μm	Raggio, μm
Catodo	40x40x50	12	40x40x50	12	80x80x60	12
	40x40x40	10	40x40x40	10;6	80x80x50	6-20
Anodo	40x40x50	10	40x40x50	10;6	80x80x60	6-20
	40x40x60	10	40x40x60	10;6	80x80x700	6-20

Tabella 3.1.1. Dimensioni delle celle e delle particelle per la realizzazione degli elettrodi

YADE ci restituisce dei file .vtk che contengono informazioni sulla posizione spaziale del centro delle particelle e la loro dimensione radiale. Questa tipologia di file sono leggibili all'interno del programma Designmodeler usato da ANSYS per la costruzione della geometria.

Gli elettrodi creati dalle simulazione di YADE sono stati opportunamente accoppiati e modificati in modo da ottenere la cella di simulazione. Le sfere che costituiscono l'elettrodo sono state fuse tra di loro e raccordate con un raggio pari al 10 % del valore di raggio minimo.

Gli elettrodi sono stati opportunamente tagliati, da un volume che andrà a rappresentare la soluzione elettrolita.

Infine vengono posti ad una distanza di 10 μm . Da questo processo si ottengono le geometrie ultimate e pronte per la simulazione.

Le caratteristiche e la rappresentazione di queste sono riportate nelle tabelle e nelle immagini che seguono.

	Anode Limited		Equal Capacities		Cathode Limited	
	Anodo	Catodo	Anodo	Catodo	Anodo	Catodo
Width [m]	3.90×10^{-5}	3.90×10^{-5}	3.80×10^{-5}	3.80×10^{-5}	3.73×10^{-5}	3.73×10^{-5}
Length [m]	3.90×10^{-5}	3.90×10^{-5}	3.90×10^{-5}	3.90×10^{-5}	3.90×10^{-5}	3.90×10^{-5}
Thickness [m]	3.79×10^{-5}	3.88×10^{-5}	4.41×10^{-5}	3.41×10^{-5}	5.17×10^{-5}	3.41×10^{-5}
Porosity	0.459	0.460	0.400	0.420	0.376	0.414
Capacity [A h]	7.41×10^{-9}	1.00×10^{-8}	9.34×10^{-9}	9.25×10^{-9}	1.08×10^{-8}	8.98×10^{-9}
Acc [m2]	\	7.98×10^{-10}	\	1.0168×10^{-9}	\	9.4415×10^{-10}

Tabella 3.1.2. Informazioni Sulle geometria con Anodo Monodisperso

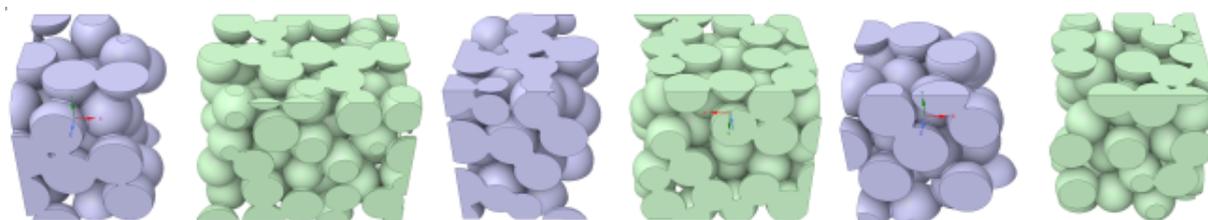


Figura 3.1.3. Geometrie definitive della cella elettrochimica con catodo e anodo monodisperso

	Anode Limited		Equal Capacities		Cathode Limited	
	Anodo	Catodo	Anodo	Catodo	Anodo	Catodo
Width [m]	3.90×10^{-5}	3.90×10^{-5}	3.92×10^{-5}	3.92×10^{-5}	3.90×10^{-5}	3.90×10^{-5}
Length [m]	3.85×10^{-5}	3.85×10^{-5}	3.84×10^{-5}	3.84×10^{-5}	3.85×10^{-5}	3.85×10^{-5}
Thickness [m]	3.30×10^{-5}	3.64×10^{-5}	3.87×10^{-5}	3.58×10^{-5}	$4,85 \times 10^{-5}$	3.40×10^{-5}
Porosity	0.457	0.4	0.428	0.426	0.403	0.402
Capacity [A h]	8.52×10^{-9}	1.02×10^{-8}	1.05×10^{-8}	9.80×10^{-9}	1.38×10^{-8}	9.66×10^{-9}
Acc [m2]	\	7.3506×10^{-10}	\	7.944×10^{-10}	\	1.01×10^{-9}

Tabella 3.1.3. Informazioni Sulle geometria con Anodo Bidisperso

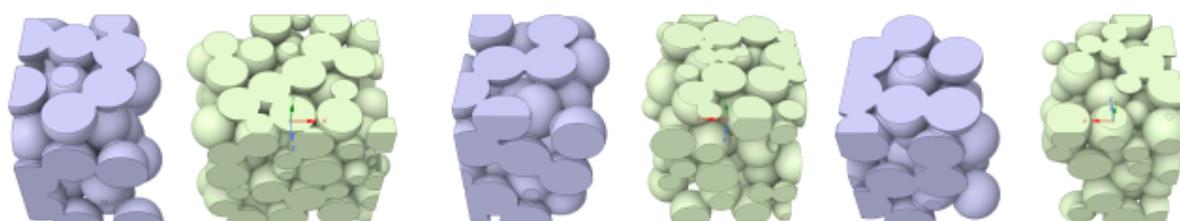


Figura 3.1.4. Geometrie definitive della cella elettrochimica con catodo monodisperso e anodo bidisperso

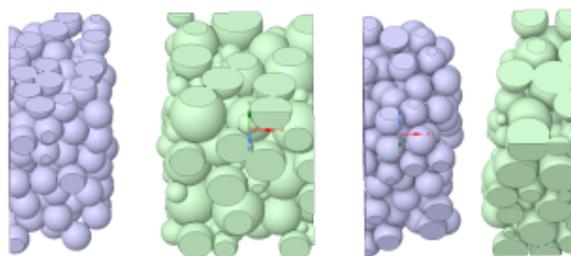


Figura 3.1.5. Geometrie definitive della cella elettrochimica con catodo monodisperso e anodo polidisperso (Equal Capacities, Cathode Limited)

	Anode Limited		Equal Capacities		Cathode Limited	
	Anodo	Catodo	Anodo	Catodo	Anodo	Catodo
Width [m]	7.80×10^{-5}	7.80×10^{-5}	7.80×10^{-5}	7.80×10^{-5}	7.80×10^{-5}	7.80×10^{-5}
Length [m]	7.80×10^{-5}	7.80×10^{-5}	7.80×10^{-5}	7.80×10^{-5}	7.80×10^{-5}	7.80×10^{-5}
Thickness [m]	4.32×10^{-5}	4.43×10^{-5}	5.23×10^{-5}	4.86×10^{-5}	6.89×10^{-5}	4.79×10^{-5}
Porosity	0.404	0.506	0.348	0.512	0.326	0.447
Capacity [A h]	3.72×10^{-8}	4.22×10^{-8}	4.92×10^{-8}	4.57×10^{-8}	6.70×10^{-8}	5.10×10^{-8}
Acc [m2]	\	2.6609×10^{-9}	\	2.4091×10^{-9}	\	3.4208×10^{-9}

Tabella 3.1.4. Informazioni delle geometria Polidisperse

3.2 Costruzione della griglia di Calcolo

Le geometrie, una volta ultimate, vengono importate nell'ambiente di Meshing di ANSYS Fluent. Qui, si definisce una dimensione locale della mesh di $8 * 10^{-5}$. Per migliorare la qualità minima delle celle si impone un valore di 0.2 sulla non-ortogonalità, onde evitare problemi di interruzione della simulazione.

L'ortogonalità della mesh è la deviazione angolare tra il segmento che connette i centri di due celle e la normale alla faccia condivisa, Figura 3.2.6. La non-ortogonalità di una cella è pertanto un indicatore che misura quanto l'angolo formato da due celle adiacenti si discosti dal suo valore ideale (per esempio 90° per facce quadrangolari oppure 60° per facce triangolari).

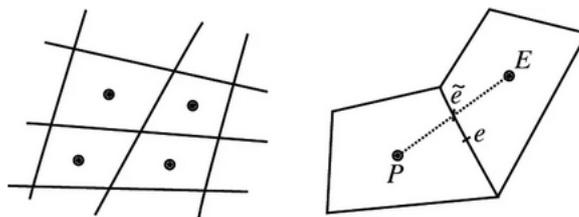


Figura 3.2.6. Esempi di mesh non-ortogonali

Un valore 0.2 di non-ortogonalità ottimale grazie al quale è possibile utilizzare schemi risolutivi del secondo ordine, ottenendo soluzioni molto precise ed attendibili. Il raggiungimento di un valore così ridotto di non-ortogonalità rischia, in alcuni casi, di pesare gravemente sul tempo, e dunque sul costo, computazionale.

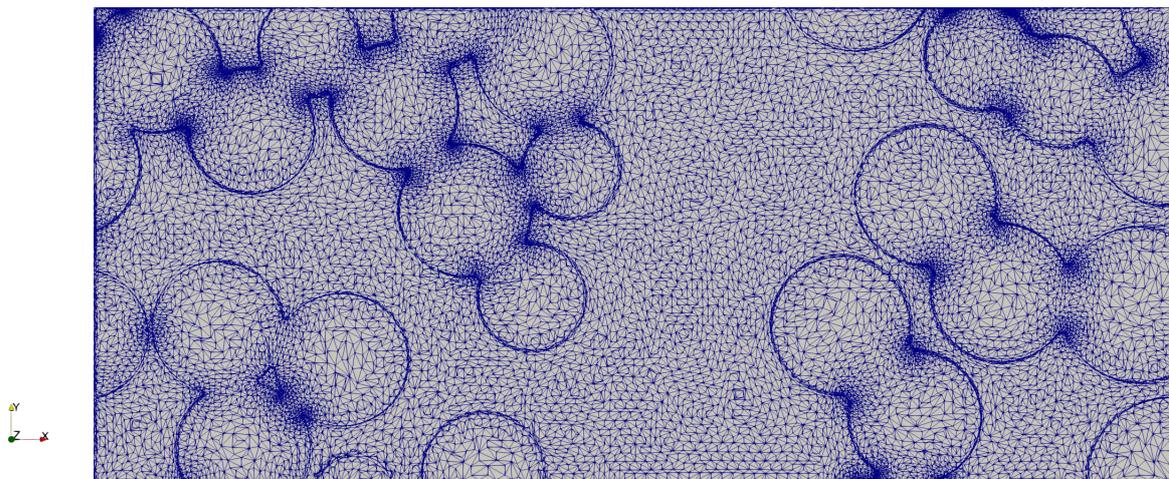


Figura 3.2.7. Dettaglio della struttura di una mesh per una geometria con una distribuzione monodispersa di anodo e catodo

3.3 Preparazione della simulazione

L'interfaccia di ANSYS fluent per il modello Lithium-ion Battery si presenta suddivisa nelle seguenti schede:

- Zone Selection
- Echem Rate
- Material property
- Report

In Zone Selection è possibile specificare tutte le zone caratteristiche del nostro sistema. Queste possono essere già definite durante la realizzazione della geometria. Nello specifico si sono definiti gli elementi caratteristici del sistema (anodo,catodo ed elettrolita), nonché tutte le interfacce relative. Importante durante questo passaggio è definire le zone di boundary, più nello specifico se si trattano di zone di simmetria o relative al collettore.

In Echem Rate è possibile selezionare tutti i parametri per l'equazione di Butler-Volmer al catodo ed all'anodo. Per il potenziale di equilibrio è stata definita una User defined function. I parametri del modello sono i seguenti:

Parametri	Anodo	Separator	Catodo
$D_{ed}(m^2s^{-1})$	2×10^{-16}		3.7×10^{-16}
$D_{el}(m^2s^{-1})$	2.6×10^{-10}	2.6×10^{-10}	2.6×10^{-10}
$D_{ed}(m^2s^{-1})$	100		10
$\sigma(Sm^{-1})$	2×10^{-16}		3.7×10^{-16}
$A(Sm^2kmol^{-1})$	1.58	1.58	1.58
$k(m^4.2kmol^{-1.4})$	0.85	0.85	0.85
d	1.4	1.4	1.4
$t^0_{Li^+}(e)t$	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
$C_{Li}^{100\%}(kmol * m^{-3})$	10.88		10.56
$C_{Li^+}^{initial}(kmolm^{-3})$	1.2	1.2	1.2
$\Delta G_{ed}(Jkmol^{-1})$	11.652×10^6		395.4616×10^6
α^a	0.5		0.5
α^c	0.5		0.5
$k_r(m^{4.2}kmol^{-0.5}s^{-1})$	4.52×10^{-8}		2.07×10^{-8}
Bruggeman exponent, b	1.5		1.5

Tabella 3.3.5. Parametri del modello

Quando le variabili che definiscono il problema non sono dei valori costanti ma fanno riferimento ad una specifica relazione, allora è importante scrivere le UDF (User- defined function), ovvero degli script che possono essere associato al programma di simulazione.

Si sono implementate le UDF per la conducibilità termica dell'elettrolita, per il potenziale di equilibrio degli elettrodi e per la crescita di film del SEI.

la conducibilità termica è valutata come:

$$\kappa = AC_{Li^+} \exp(kC_{Li^+d}) \quad (3.1)$$

il potenziale di equilibrio si calcola attraverso l'espansione semi empirica di Redlich-Kister

$$E_{ed}^{eq} = \frac{\Delta G_{ed}}{F} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1 - X_{ed}}{X_{ed}}\right) + \frac{1}{F} \sum_{m=0}^N A_m \left[(2X_{ed} - 1)^{m+1} - \frac{2mX_{ed}(1 - X_{ed})}{(2X_{ed} - 1)^{1-m}} \right] \quad (3.2)$$

i parametri relativi alla conducibilità sono riportati nella tabella 3.3.5, mentre i Coefficienti della Redlich-Kister nella tabella 3.3.6.

Coefficiente (J kmol ⁻¹)	Anodo Grafítico	Catodo NCAO
A ₀	-3.268 × 10 ⁶	-7.676 × 10 ⁷
A ₁	3.955 × 10 ⁶	3.799 × 10 ⁷
A ₂	-4.573 × 10 ⁶	-2.873 × 10 ⁷
A ₃	6.147 × 10 ⁶	1.169 × 10 ⁷
A ₄	-3.339 × 10 ⁶	1.451 × 10 ⁷
A ₅	1.117 × 10 ⁷	-8.938 × 10 ⁷
A ₆	2.997 × 10 ⁵	1.671 × 10 ⁸
A ₇	-4.866 × 10 ⁷	-7.236 × 10 ⁷
A ₈	1.362 × 10 ⁵	-1.746 × 10 ⁸
A ₉	1.362 × 10 ⁵	-4.067 × 10 ⁸
A ₁₀	-2.129 × 10 ⁷	9.534 × 10 ⁸
A ₁₁	-1.722 × 10 ⁸	5.897 × 10 ⁸
A ₁₂	3.956 × 10 ⁷	-7.455 × 10 ⁸
A ₁₃	9.302 × 10 ⁷	-1.102 × 10 ⁹
A ₁₄	-3.280 × 10 ⁷	-2.927 × 10 ⁸
A ₁₅	0	7.214 × 10 ⁸
A ₁₆	0	9.029 × 10 ⁸
A ₁₇	0	-1.599 × 10 ⁸
A ₁₈	0	6.658 × 10 ⁸
A ₁₉	0	-1.084 × 10 ⁹

Tabella 3.3.6. Coefficienti di Redlich-Kister

In Material property è possibile inserire le proprietà chimico-fisiche per i materiali degli elettrodi e dell'elettrolita già espressi nella tabella 3.3.5, per poi assegnarli alle relative Cell Zone Conditions. Su Boundary condition si specificano le condizioni al contorno relative al potenziale e alla corrente. In entrambi i casi selezioniamo un valore specifico (Specified Value and Specified Flux), nullo per il potenziale e un valore variabile per la corrente.

Le variabili fisiche che hanno permesso di differenziare il problema in più casi di studio sono state: la densità di corrente faradica e le concentrazioni di litio iniziale nei due elettrodi. Il valore della prima variabile in modulo ha permesso di studiare la scarica e la carica di una batteria per diversi valori di C-rate. Il C-rate è una misura dell'intensità alla quale una batteria si scarica. Una batteria con un C-rate di 1C si scarica/carica in 1 ora. Mentre una batteria con un C-rate C-5 si scarica/carica in 5 ore.

$$i = \frac{C[\text{min}] * \text{C-rate}}{A} \quad (3.3)$$

Le seconde unite al verso della corrente faradica hanno permesso di differenziare un processo di scarica da uno di carica. Le concentrazioni di Litio al 100 % e 0 % di SOC sono riportate nella tabella 3.3.5

I criteri di convergenza sono stati 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 0.05 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 passo temporale. La dimensione del passo temporale è stata calcolata, in funzione della velocità di scarica/carica della batteria. La relazione utilizzata è la seguente:

$$\text{Time step [s]} = \frac{3600 * \text{C-rate}}{600} \quad (3.4)$$

I risultati sono stati analizzati successivamente utilizzando il software Paraview.

Capitolo 4

Discussione dei Risultati

4.1 Interpretazione del fenomeno di scarica e carica attraverso l'analisi delle concentrazioni di litio negli elettrodi

Le curve di scarica sono lo strumento che ci permette di valutare la capacità di una batteria, ovvero il tempo di durata sotto carico costante o variabile. Si è introdotto una relazione che ci permette di tenere conto dello stato di carico della batteria. Inoltre è stato possibile modellare lo stato di carica in funzione della concentrazione di litio negli elettrodi rispetto ai valori di inizio e fine processo di scarica e carica.

Lo stato di Litiatura (SoL) è un valore normalizzato della concentrazione attuale rispetto al valore di saturazione nel catodo e nell'anodo.

Per interpretare le curve di scarica e carica si è utilizzata una geometria monodispersa con catodo a capacità limitante sotto un carico costante.

La velocità di scarica è di 5 ore e la densità di corrente faradica applicata vale in valore assoluto 1.90 Am^{-2} .

Sono stati selezionati tre countur plot a tre time step differenti , rispettivamente 200, 400 e 600. il passo temporale per un scarica C5 vale 60s, quindi i campionamenti sono stati fatti dopo 600s, circa 1h e 30m, dopo 12000s, circa 3h, e al termine del processo di scarica ovvero dopo 5h.

Il campo di variazione del potenziale di una batteria a ioni di litio è da 3.89 a 3.38. Non sempre le curve di scarica raggiungono il valore finale desiderato.

4.1.1 Simulazioni di scarica

Durante un processo di scarica gli ioni di Litio si muovono dall'anodo al catodo. Le reazioni di intercalazione e deintercalazione sono state già scritte.

Si osserva che durante la scarica lo SoL di litiatura nell'anodo va diminuendo nel tempo dapprima dalle zone più esterne e poi dalle zone più interne. Contrariamente al Catodo lo SoL va aumentando, Figure 4.1.2 e 4.1.3.

La velocità di scarica è molto bassa quindi non si apprezzano zone di resistenza al trasporto molto elevati, che si presentano come delle zone di flesso della curva di scarica molto pronunciati, Figura 4.1.1.

Anche gli stessi contour plot evidenziano che non ci sono elevati gradienti nel catodo, durante la scarica. In generale questo non si evidenzia anche a velocità di scarica più elevate, questo perché la mobilità del Litio è agevolata dalla porosità della struttura.

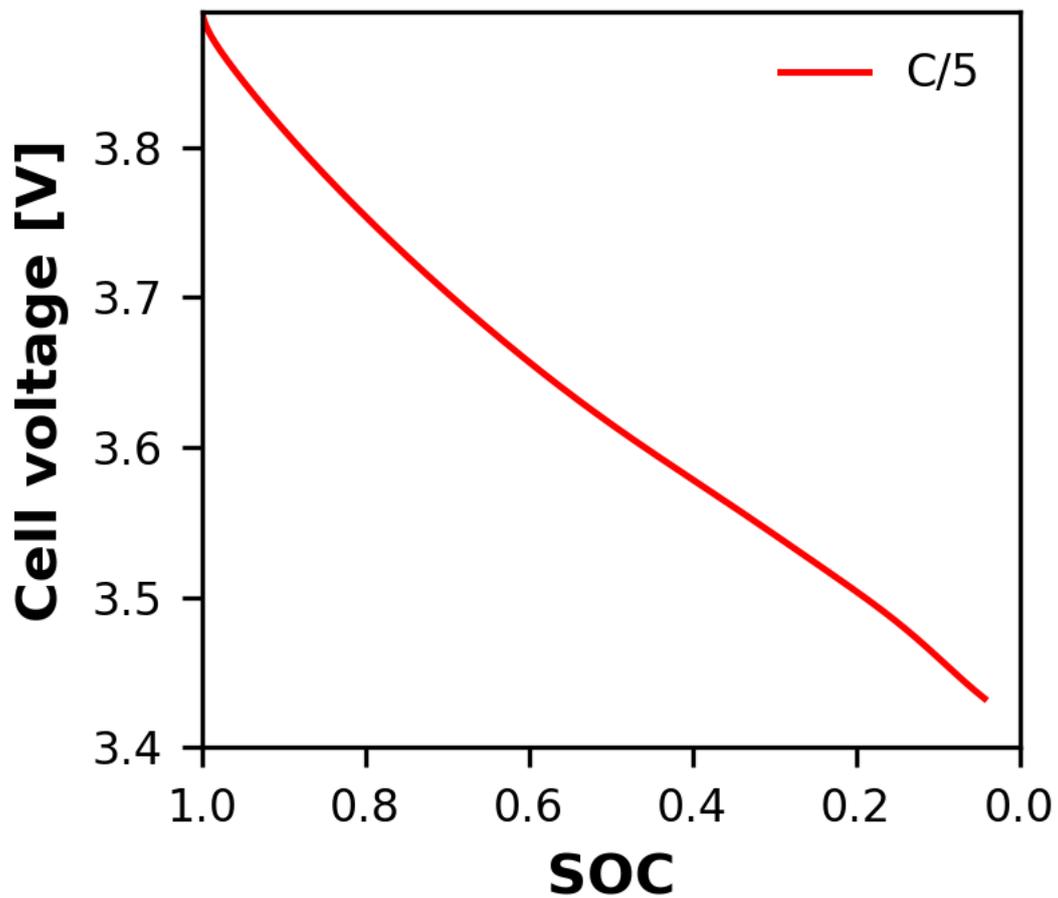


Figura 4.1.1. curva di scarica a C5 per una geometria monodispersa a catodo limitante

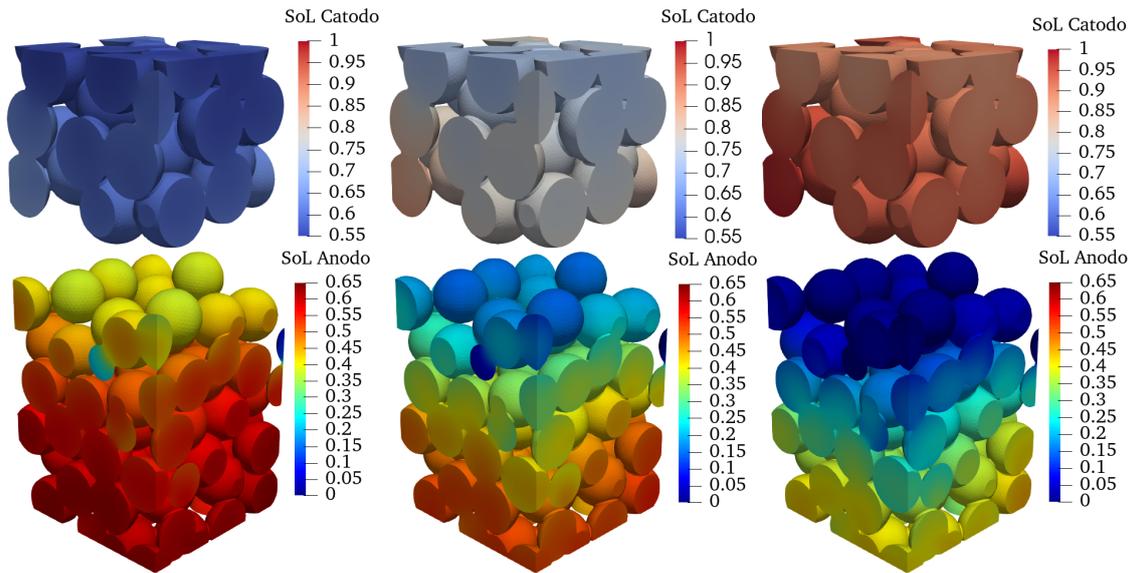


Figura 4.1.2. Contour plot della geometria monodispersa durante la scarica. Da destra: TS200,TS400, TS600

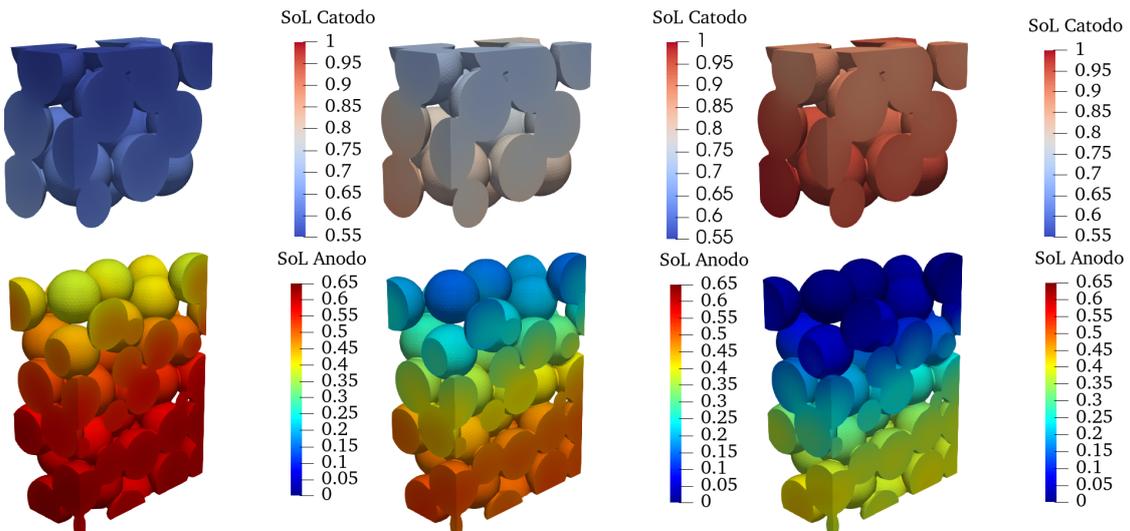


Figura 4.1.3. Contour plot di una sezione della geometria monodispersa durante la scarica. Da destra: TS200,TS400, TS600

4.1.2 Simulazioni di carica

Durante un processo di carica gli ioni di Litio si muovono dal catodo all'anodo. L'analisi sullo SoL è inversa a quella del processo di scarica. In questo caso dato lo spessore pronunciato dell'anodo e la mobilità ridotta rispetto al catodo, Figure 4.1.5 e 4.1.6, si creano delle zone di

resistenza alla diffusione del Litio che si mostrano come una flessione della curva di carica più marcata, Figura 4.1.4.

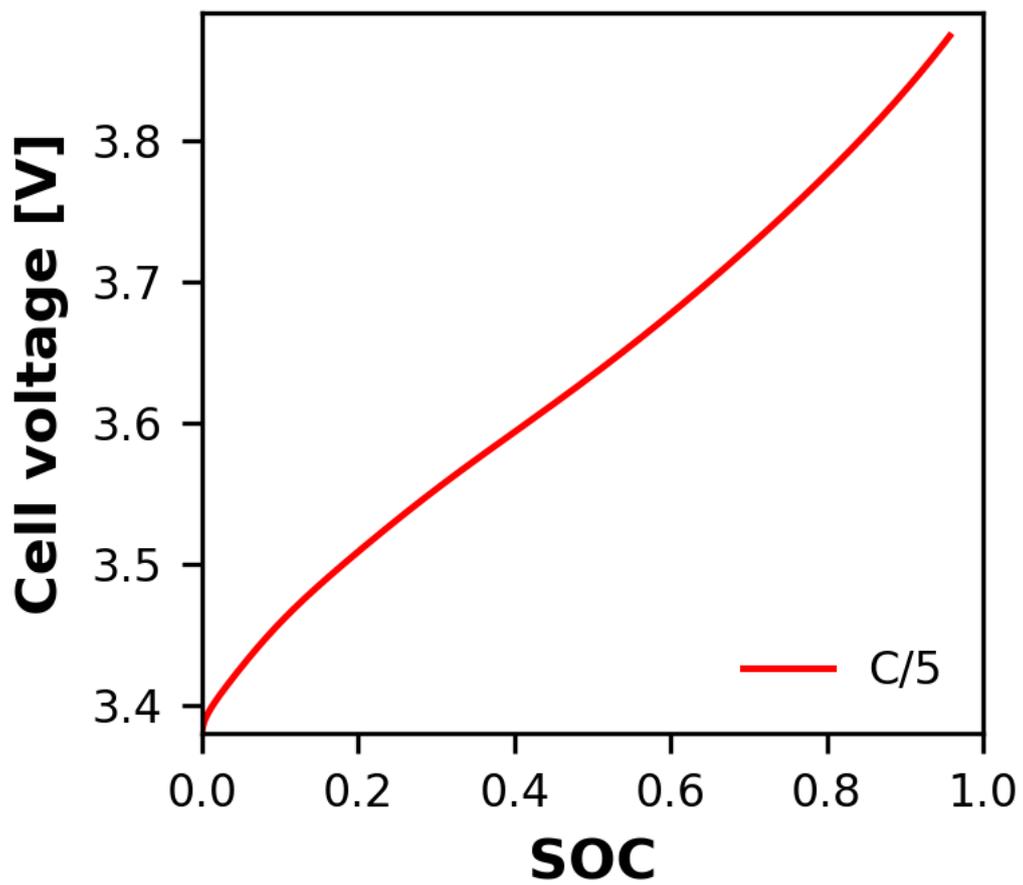


Figura 4.1.4. curva di carica a C5 per una geometria monodispersa a catodo limitante

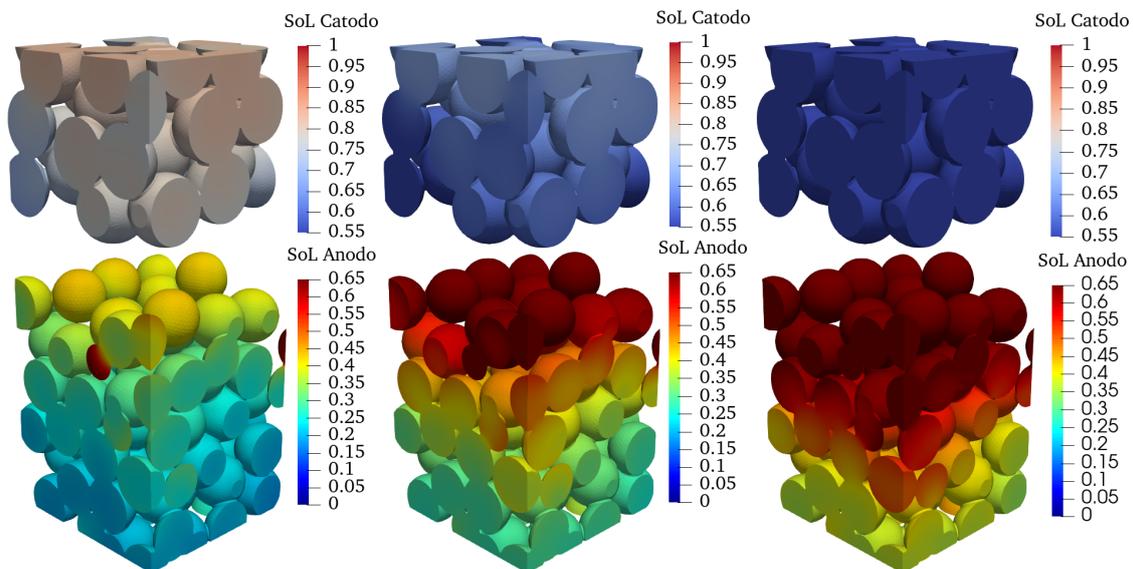


Figura 4.1.5. Contour plot della geometria monodispersa durante la carica. Da destra: TS200,TS400, TS600

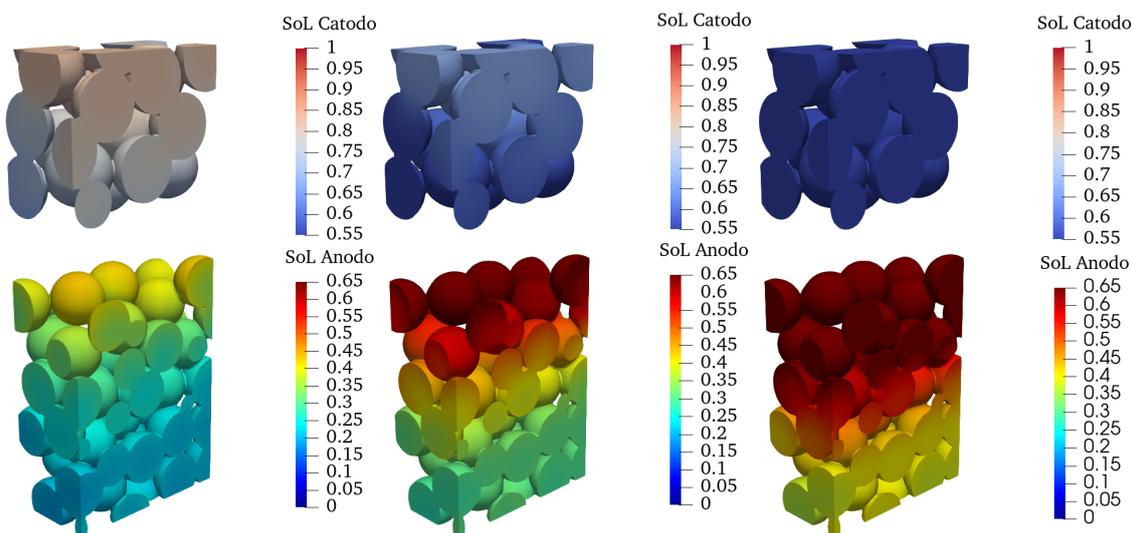


Figura 4.1.6. Contour plot di una sezione della geometria monodispersa durante la carica. Da destra: TS200,TS400, TS600

4.2 Influenza del C-rate sulle concentrazioni di Litio degli elettrodi per la stessa microstruttura

Nell'analisi dell'influenza della velocità di scarica sulle concentrazioni di Litio si sono utilizzate tre geometrie diverse: una Monodispersa ed una bidispersa

Tutte e tre le geometrie hanno sono state realizzate in modo da avere uno spessore circa uguale tra catodo e anodo, così da possedere una Capacità simile (Equal Capacities).

Ogni geometria è stata sottoposta a tre velocità di scarica differenti: C, C5 e C10.

I contour plot sono stati ottenuti dopo 400 time-step, quindi circa a metà dalla fine del processo.

Una velocità di scarica maggiore si può tradurre come una maggiore densità di corrente, quindi i fenomeni di deintercalazione/intercalazione di Litio così come il trasporto degli ioni di Litio per effetto del campo elettrico sono più significativi. Lo Stato di carica (SOC) finale non è influenzato dalla microstruttura come si potrebbe pensare osservando le curve di scarica, Figure 4.2.7 e 4.2.14, in quanto questo dipende unicamente dalla normalizzazione della concentrazione di Litio rispetto ai valori sperimentali. La concentrazione di Litio è dunque funzione dello spessore dell'elettrodo.

Lo SOC è funzione della velocità di scarica in quanto la quantità di Litio che riusciamo a spostare da un elettrodo all'altra aumenta, in quanto si raggiungono più lentamente le condizioni che permettono di considerare la batteria scarica (ovvero il potenziale di 3.38V), Figure 4.2.7 e 4.2.14. La velocità di scarica incide sulla distribuzione di Litio nell'elettrodo, questo è possibile osservarlo in tutte e tre le geometrie, Figure 4.2.8, 4.2.9, 4.2.15 e 4.2.16. La microstruttura rende meno marcato la presenza di zone a diversa concentrazione di Litio, Figure 4.2.15 e 4.2.16, anche se questo aspetto si approfondirà meglio nei capitoli seguenti.

Quello che si osserva è che indipendentemente dalla microstruttura il litio si distribuisce più uniformemente nello spessore dell'elettrodo man mano che si considerano velocità di scarica minori.

Questa differenza è più evidente quando si passa da alte velocità di scarica a basse velocità di scarica, ma l'effetto di omogenizzazione si riduce sempre più diminuendo la velocità di scarica. Infatti le curve di scarica per una C5 e una C10 che per tutte le geometrie considerate sono molto vicine, presentano uno stato di Litiatura molto simile. Questo perché la densità di corrente diminuisce, vengono meno le cinetiche di intercalazione e il trasporto per campo elettrico, quindi la scarica diventa unicamente governata dal gradiente di concentrazione.

Per quantificare questo effetto sono stati realizzati dei grafici dello SoL medio e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo, Figure 4.2.10, 4.2.11, 4.2.12, 4.2.17, 4.2.18 e 4.2.19. Il valore medio lungo lo spessore si mantiene circa costante per le tre velocità di scarica. La varianza che è il parametro più significativo per l'interpretazione dell'effetto di omogenizzazione, varia significativamente per le tre casistiche in esame.

Realizzando una curva di distribuzione, è possibile interpretare meglio l'impatto del valore medio e soprattutto della varianza sulla distribuzione del Litio nell'elettrodo. In particolare sono stati selezionati dei valori medi e di varianza per una singola altezza dell'elettrodo nelle tre casistiche, Figura 4.2.13 e 4.2.20.

Per questa analisi non sono state prese in considerazione le simulazioni di carica in quanto non apportano nessuna informazione aggiuntiva. Infatti, quello che osserveremmo è un processo inverso.

4.2.1 Simulazioni di scarica per una monodispersa

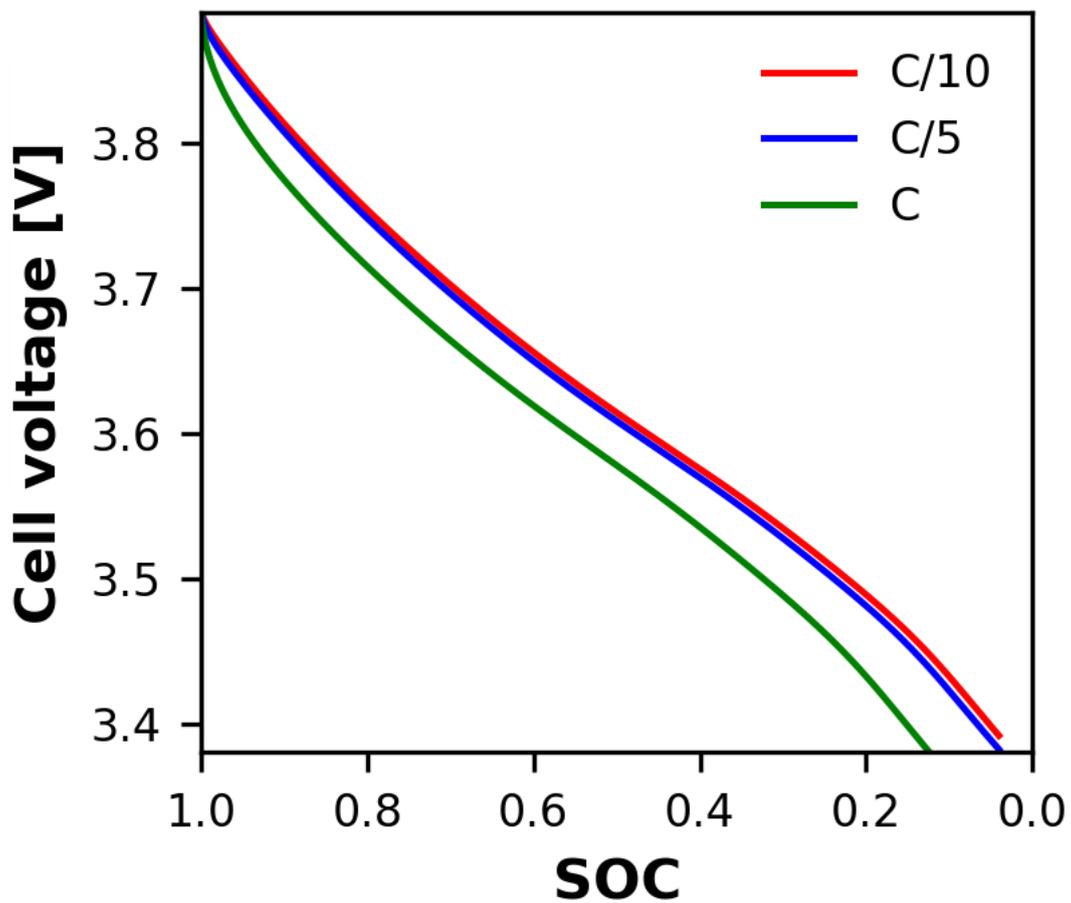


Figura 4.2.7. Curve di Scarica per una geometria monodispersa

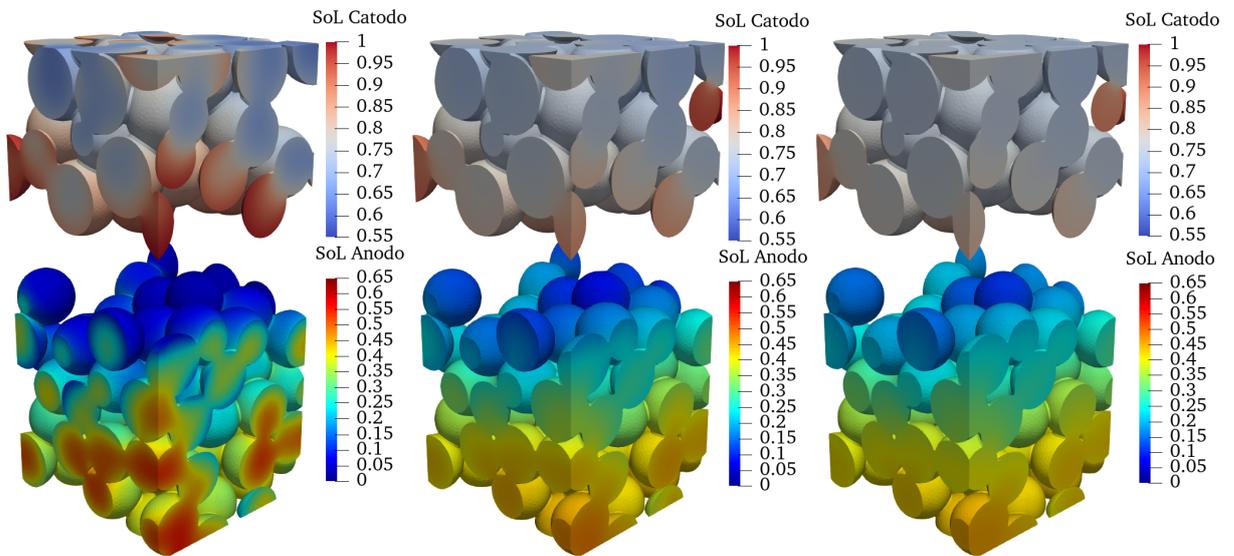


Figura 4.2.8. Contour plot della geometria monodispersa durante la scarica per diversi C-rate alla stesso TS di 400. Da destra: C,C5,C10

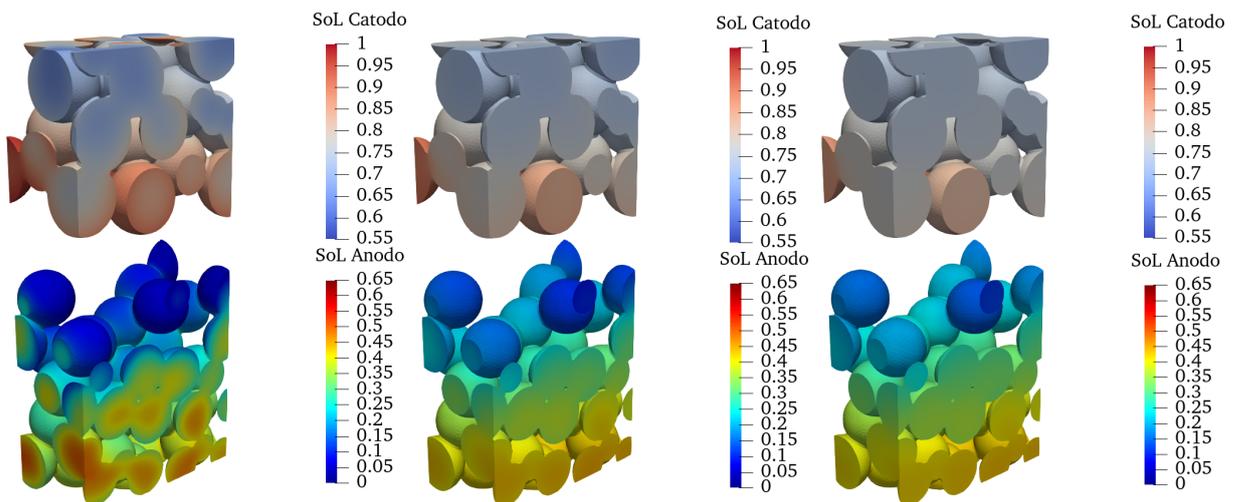


Figura 4.2.9. Contour plot di una sezione della geometria monodispersa durante la scarica per diversi C-rate alla stesso TS di 400. Da destra: C,C5,C10

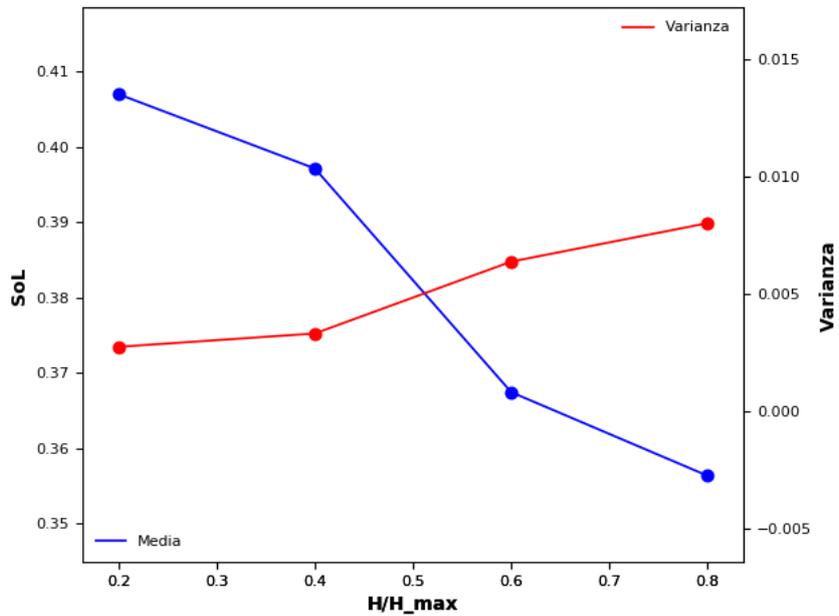


Figura 4.2.10. Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C

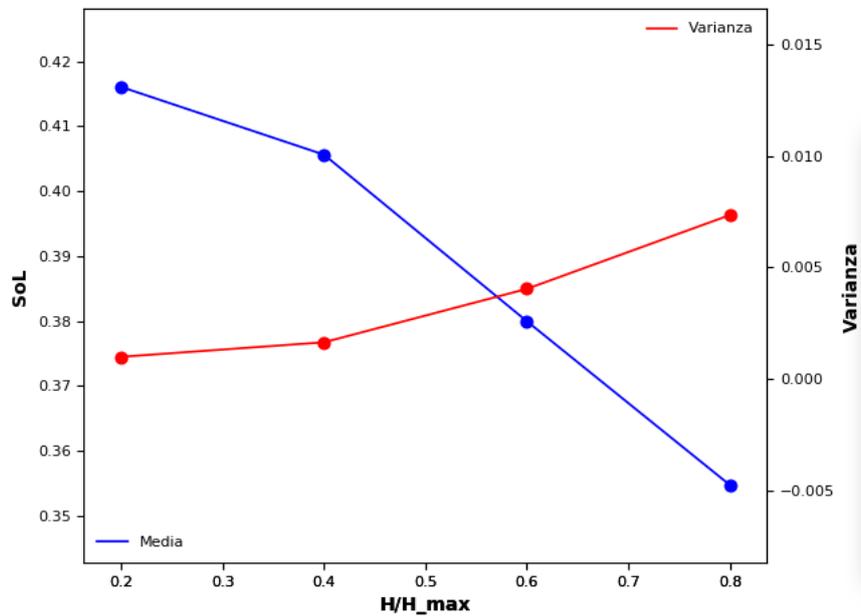


Figura 4.2.11. Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C5

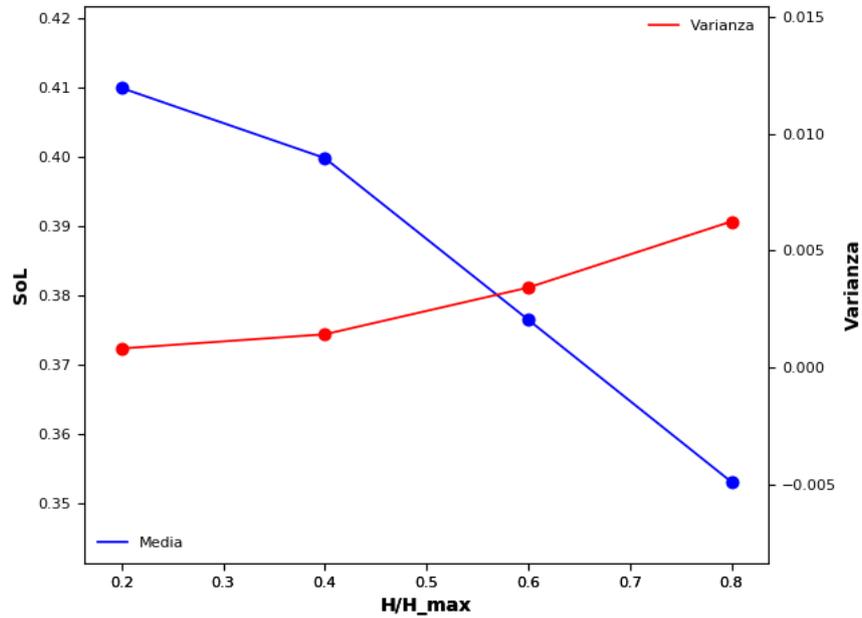


Figura 4.2.12. Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C10

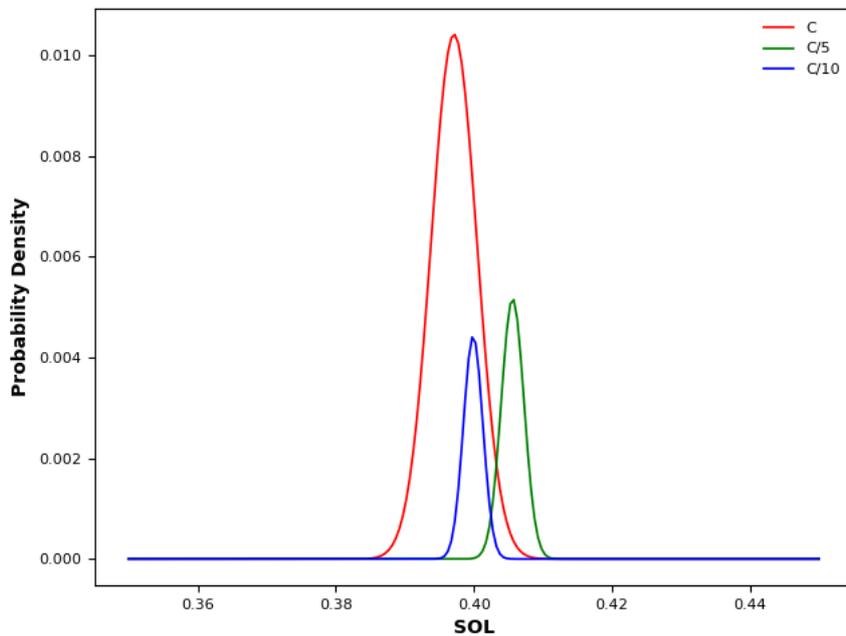


Figura 4.2.13. Curve di distribuzione valutate alla stessa altezza dell'elettrodo per diverse velocità di scarica

4.2.2 Simulazioni di scarica per una bidispersa

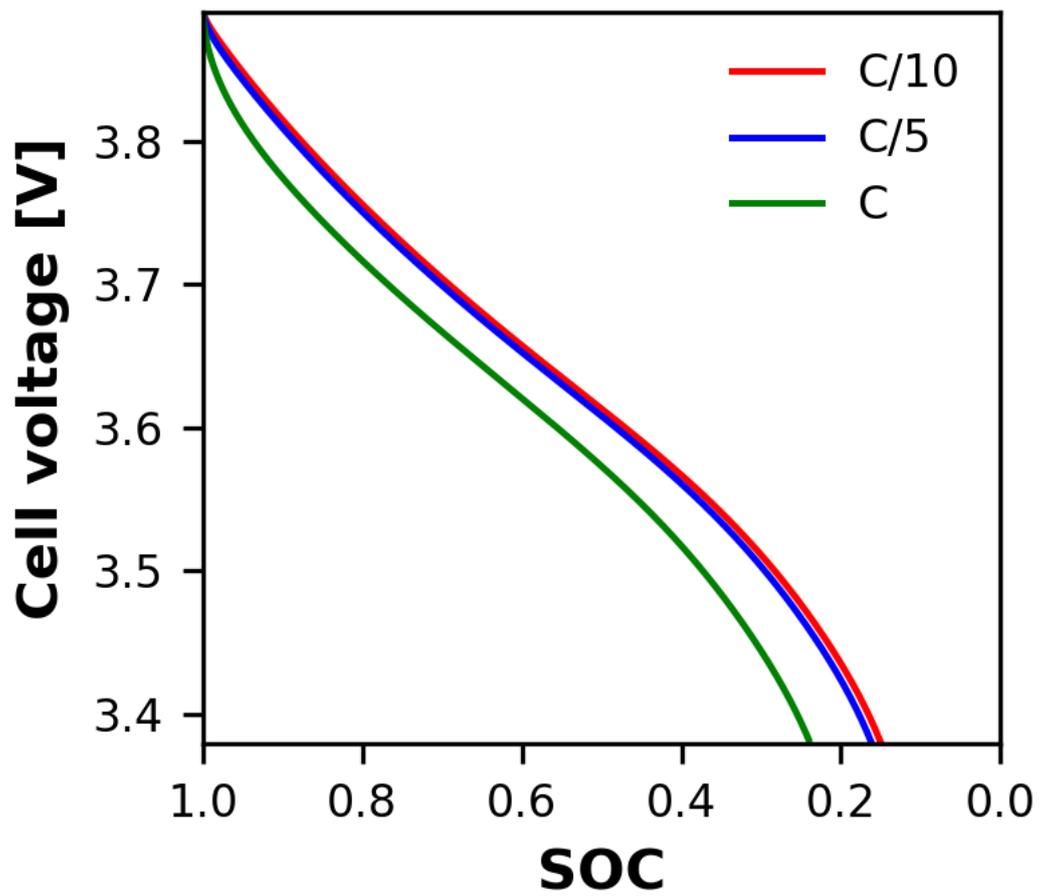


Figura 4.2.14. Curve di Scarica per una geometria Bidispersa

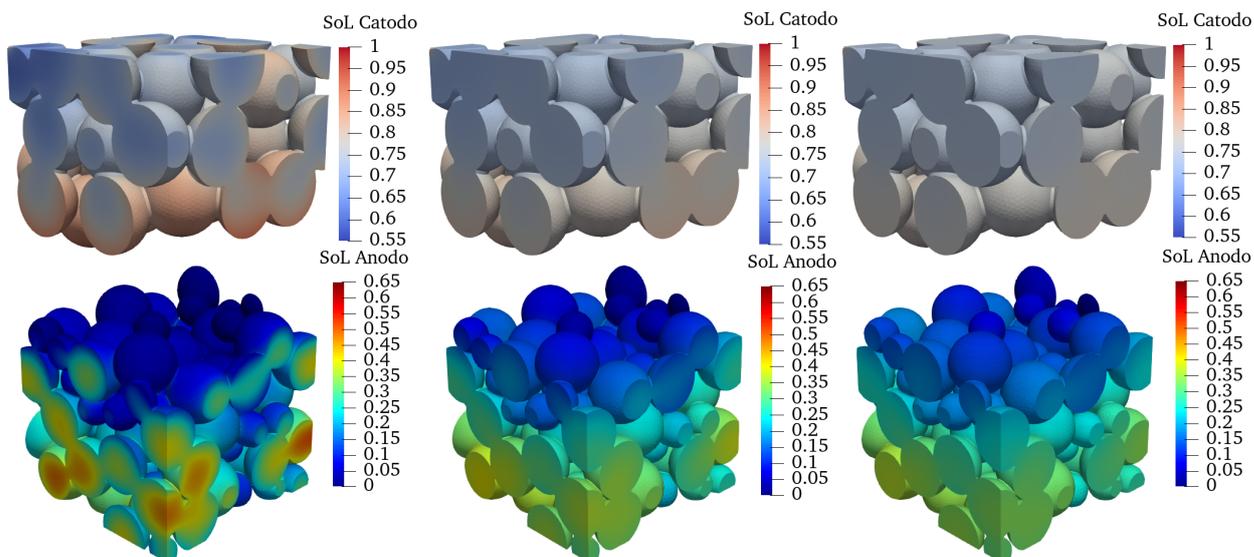


Figura 4.2.15. Contour plot della geometria Bidispersa durante la scarica per diversi C-rate alla stesso TS di 400. Da destra: C,C5,C10

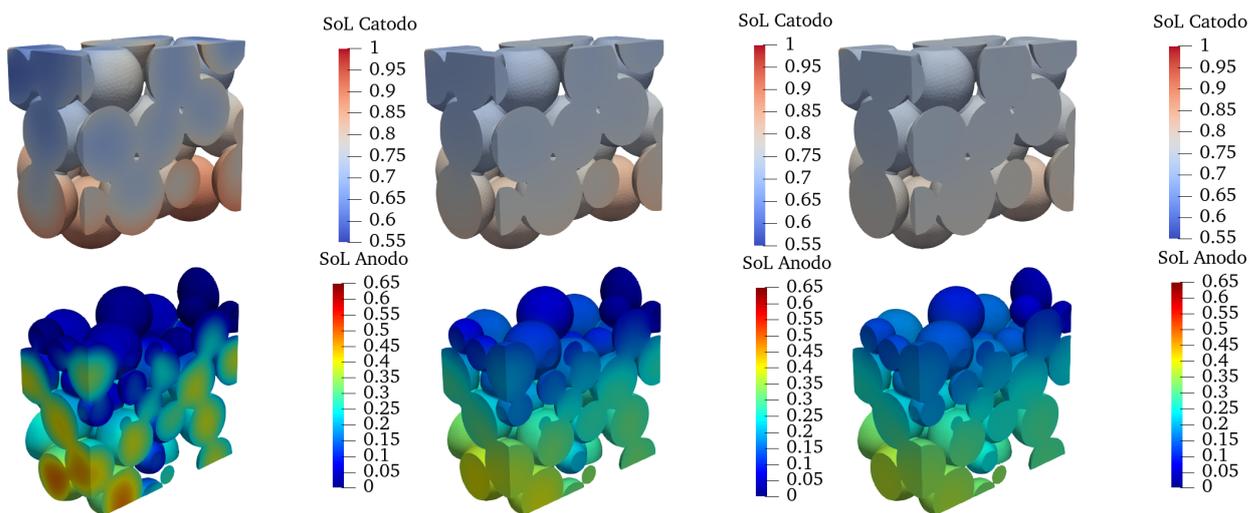


Figura 4.2.16. Contour plot di una sezione della geometria Bidispersa durante la scarica per diversi C-rate alla stesso TS di 400. Da destra: C,C5,C10

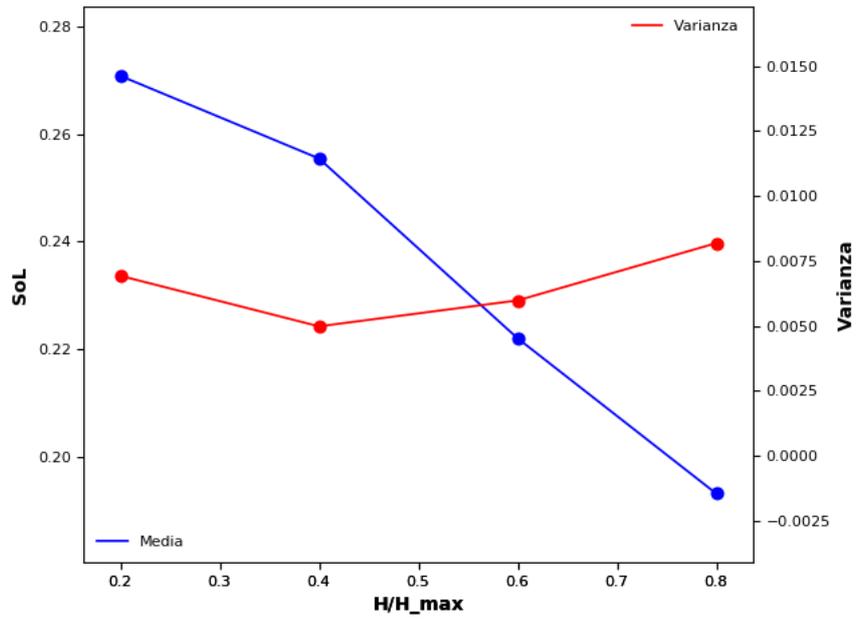


Figura 4.2.17. Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C

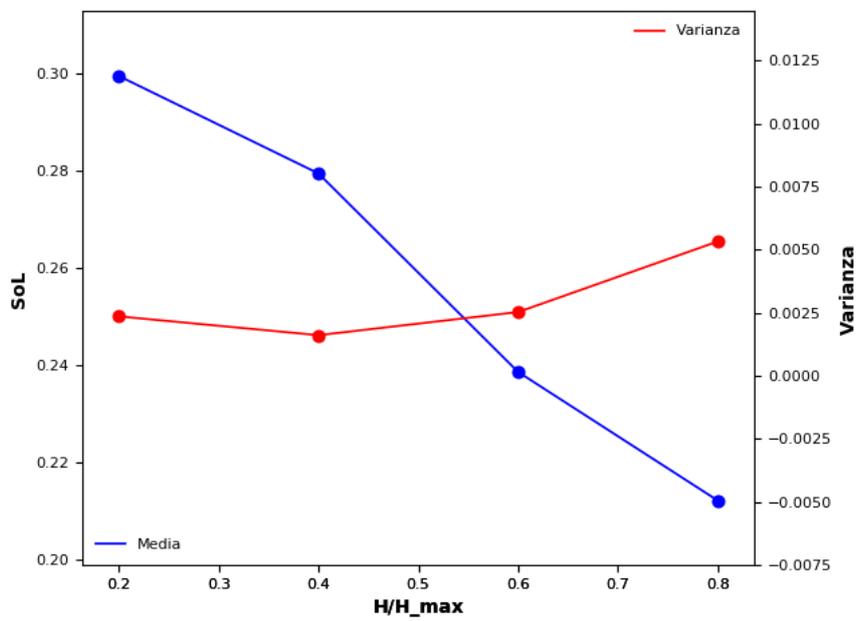


Figura 4.2.18. Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C5

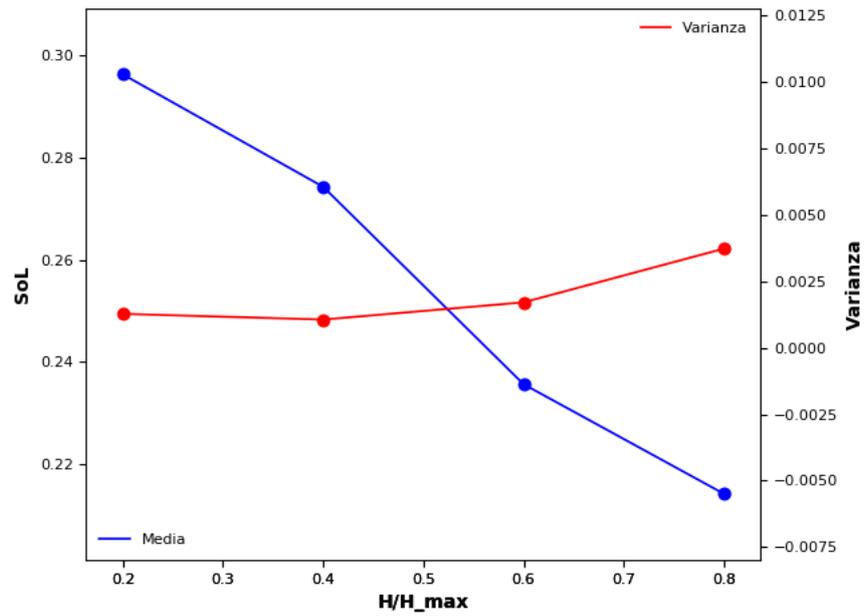


Figura 4.2.19. Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C10

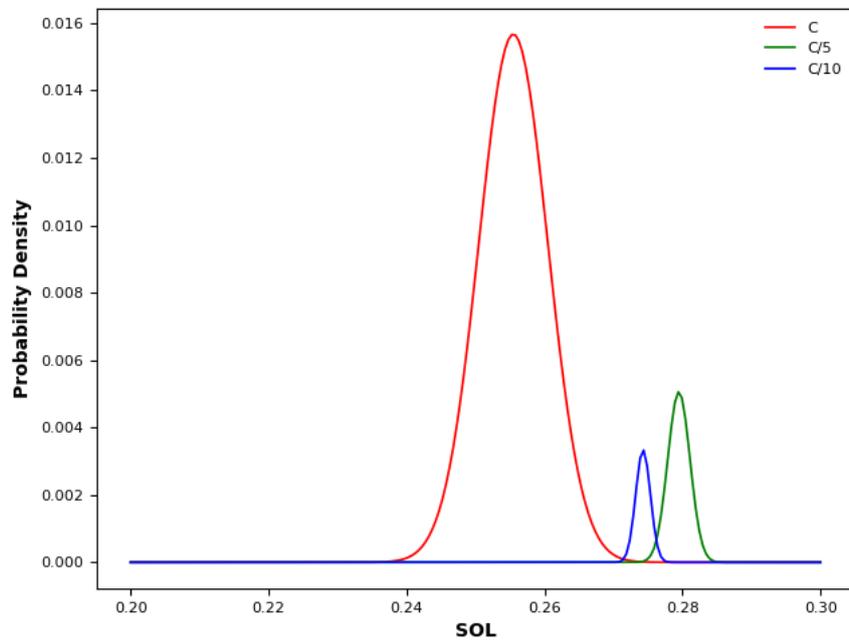


Figura 4.2.20. Curve di distribuzione valutate alla stessa altezza dell'elettrodo per diverse velocità di scarica

4.3 Effetto della microstruttura sulla concentrazione di litio negli elettrodi per uno stesso C-rate

La microstruttura influenza notevolmente la distribuzione del litio nell'elettrodo, avendo un effetto secondario sulle cinetiche ed i fenomeni di trasporto nell'elettrolita.

Nei modelli P2D si era già evidenziata l'effetto dei gradi di vuoto sui coefficienti diffusivi, così come la taglia delle particelle sulle cinetiche di deintercalazione e intercalazione del litio.

Per questa analisi si sono scelte delle geometrie con capacità del catodo limitato, nelle configurazioni: Monodispersa, Bidispersa e Polidispersa.

Si sono considerate sia delle simulazione si scarica che di carica, con una velocità di scarica/carica di C5. Per ogni geometria sono state ottenute le curve di scarica e carica ed i Contour plot al time step 400.

Questa analisi aiuta la previsione della distribuzione delle zone di passivazione che si generano durante i processi di carica, dove ho una maggiore concentrazione di Litio.

Le particelle con un diametro minore si caricano e si scaricano più velocemente in quanto il coefficiente di diffusione dipende dalla dimensione delle particelle.

Nelle geometria Monodispersa lo Stato di litiazione ha un gradiente lungo la direzione assiale molto marcata. questo perchè le particelle presentano tutte la stessa diffusione, quindi a parità di questo prevale la posizione. Le zone più esposte alla soluzione elettrolita si scaricano/caricano prima rispetto a quelle più in profondità, Figure 4.3.21 e 4.3.28.

Nelle geometria Bidispersa, ed in misura maggiore nella Polidispersa, ho un gradiente anche lungo la direzione longitudinale e trasversale, Figure 4.3.22, 4.3.23, 4.3.29 e 4.3.30.

Per valutare questo effetto si sono nuovamente diagrammati il valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore. La varianza nuovamente ci darà informazioni sulla dispersione dei valori, Figure 4.3.24, 4.3.25, 4.3.26 e 4.3.27.

Contrariamente a quanto avveniva per l'analisi sul C-rate in questo caso vediamo come la varianza aumenti con l'eterogeneità della microstruttura, soprattutto nella Polidispersa. Questo perchè il gradiente di concentrazione non è unicamente assiale.

Nella Bidispersa questo effetto non è particolarmente apprezzabile. Infatti, si vede che la varianza si mantiene circa costante. Le curve di distribuzione sono molto simili.

Queste curve sono state realizzate unicamente per le simulazione di scarica. In quanto le simulazione di carica non sono altro che un comportamento analogo ma inverso di quello di scarica. Quantificare lo SoL di litiazione e la varianza in questo caso non avrebbe apportato nessuna informazione aggiuntiva.

Le curve di scarica e carica hanno un andamento simile, nonchè uno SOC finale uguale per tutte e tre le configurazioni. Questo evidenzia come la microstruttura non influenza lo SOC finale, che dipende unicamente dallo spessore dell'elettrodo e dalla velocità di scarica, Figure 4.3.21, 4.3.22, 4.3.23, 4.3.28, 4.3.29 e 4.3.30.

4.3.1 Simulazioni di Scarica

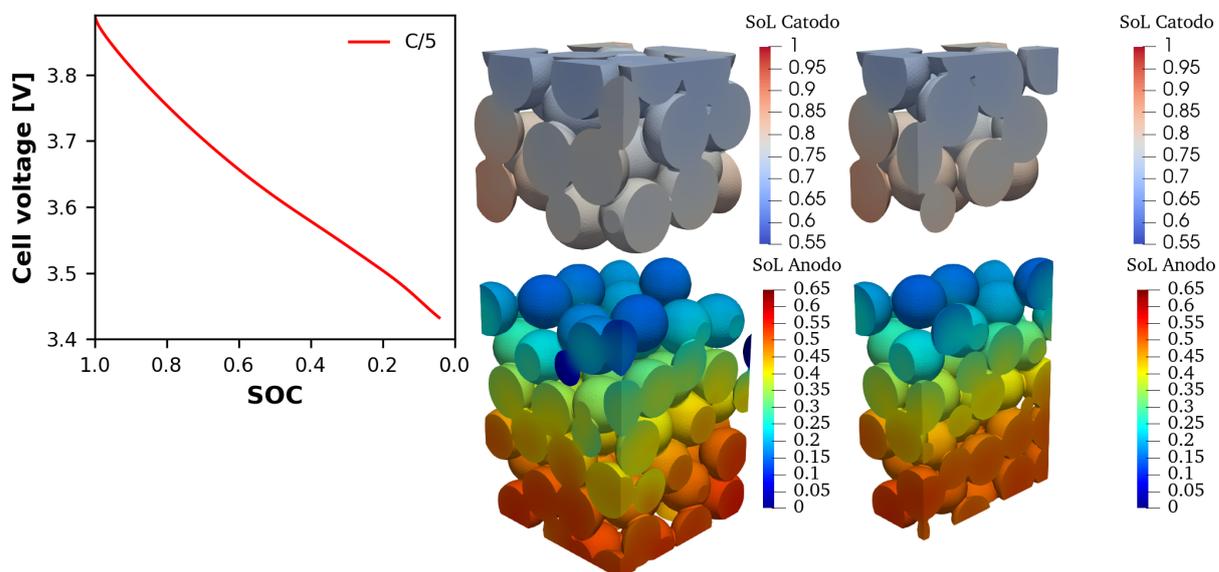


Figura 4.3.21. Scarica per una geometria Monodispersa Da destra: curva di scarica, contour plot della geometria TS400, sezione del countur plot della geometria TS400

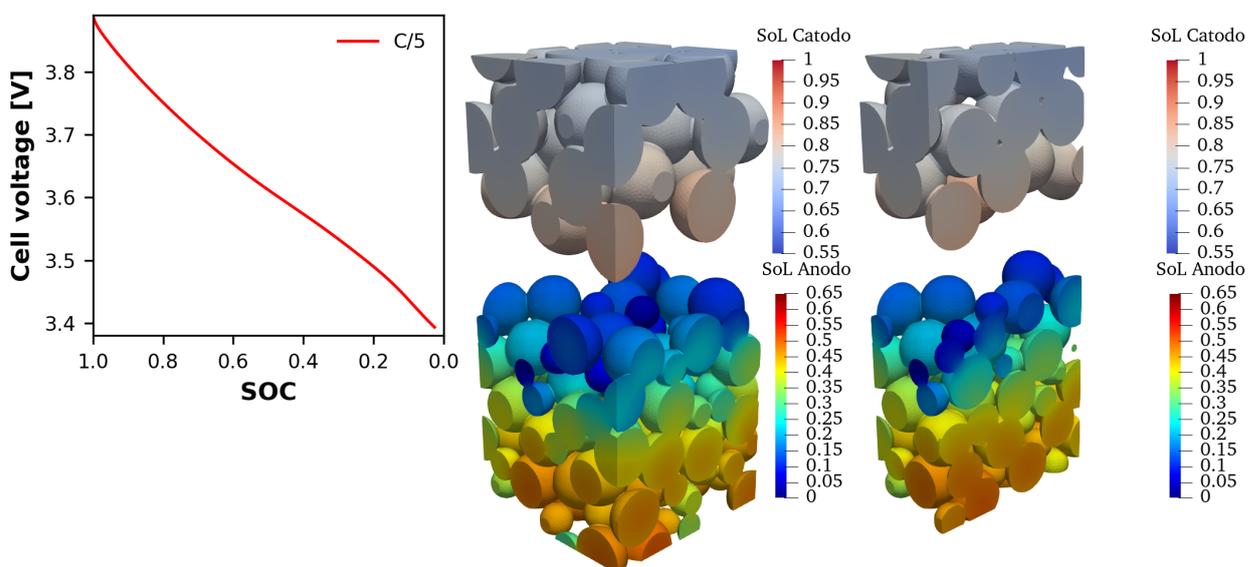


Figura 4.3.22. Scarica per una geometria Bidispersa Da destra: curva di scarica, contour plot della geometria TS400, sezione del countur plot della geometria TS400

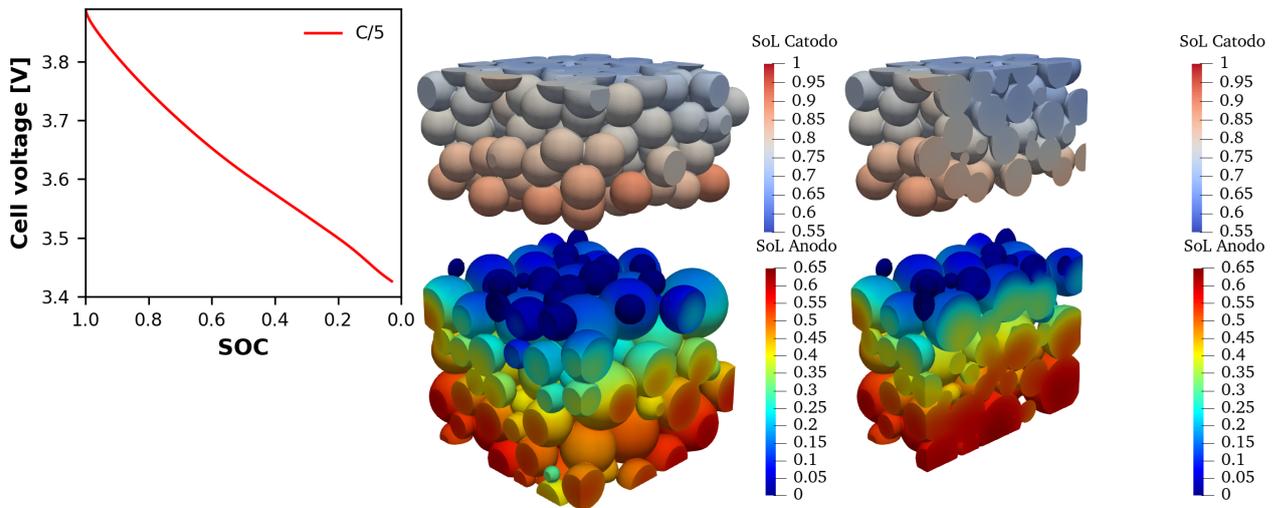


Figura 4.3.23. Scarica per una geometria Polidispersa Da destra: curva di scarica, contour plot della geometria TS400, sezione del countur plot della geometria TS400

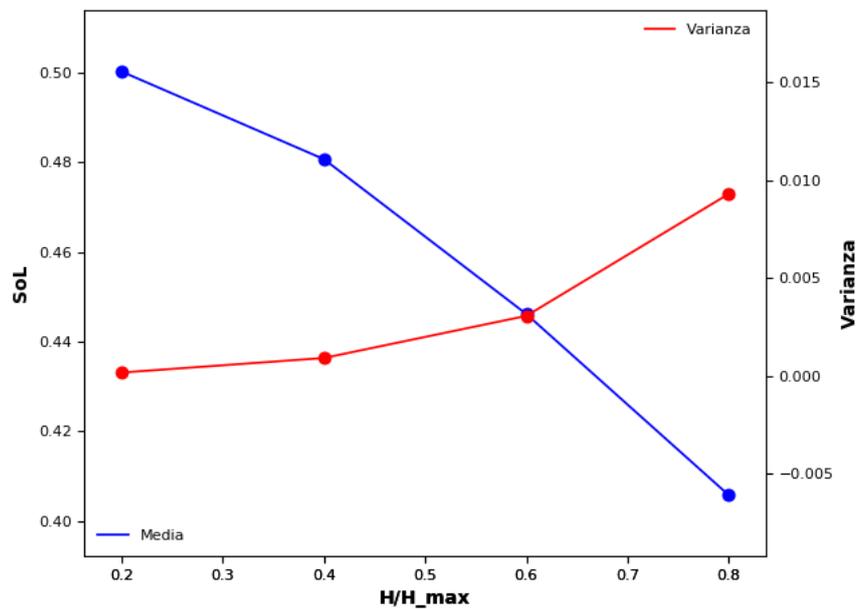


Figura 4.3.24. Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C5 per una geometria monodispersa

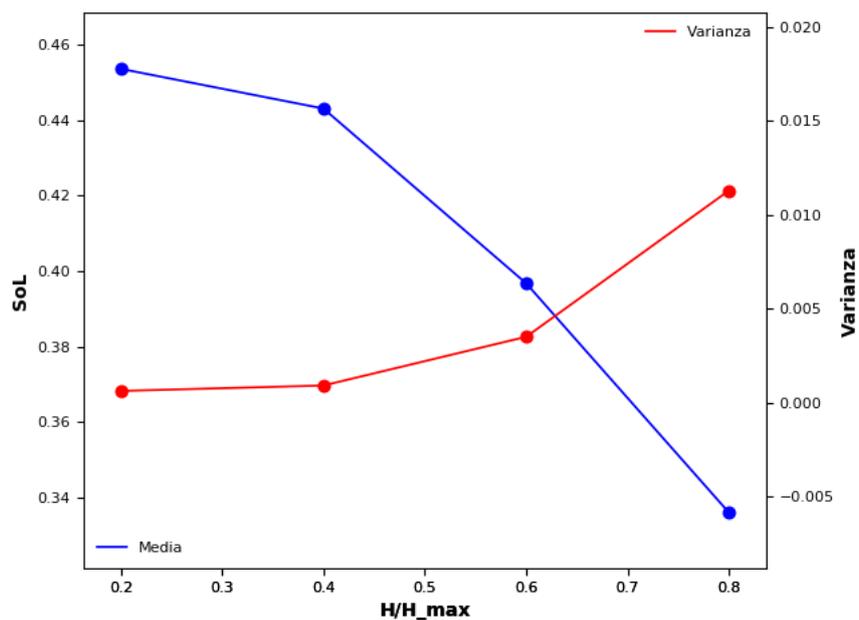


Figura 4.3.25. Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C5 per una geometria bidispersa

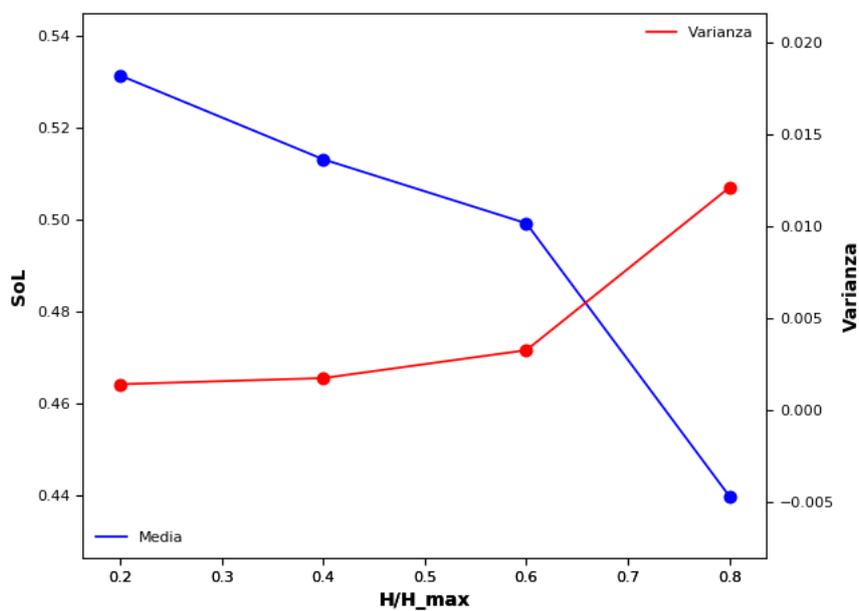


Figura 4.3.26. Curve del valore medio dello SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo per una scarica a C5 per una geometria polidispersa

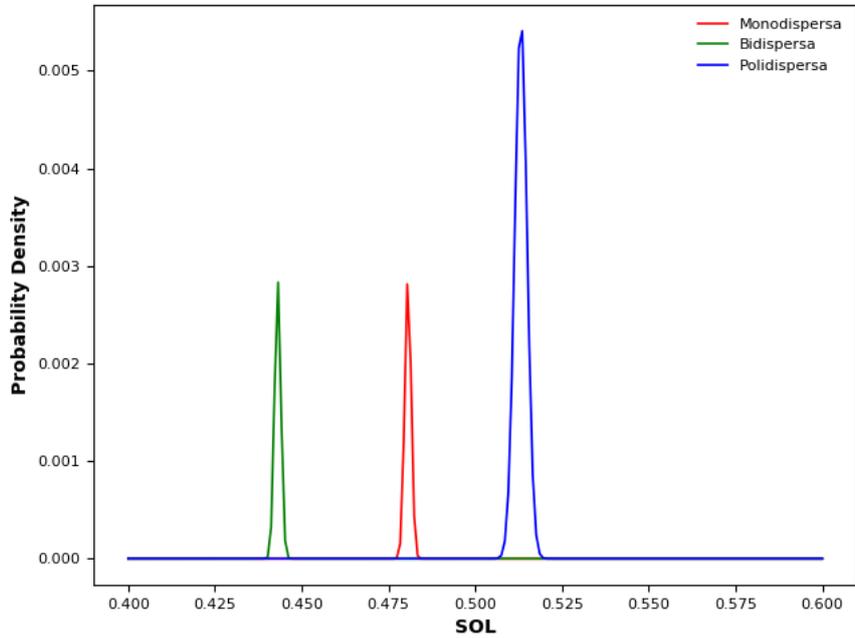


Figura 4.3.27. Curve di distribuzione valutate alla stessa altezza dell'elettrodo per diverse geometrie

4.3.2 Simulazioni di Carica

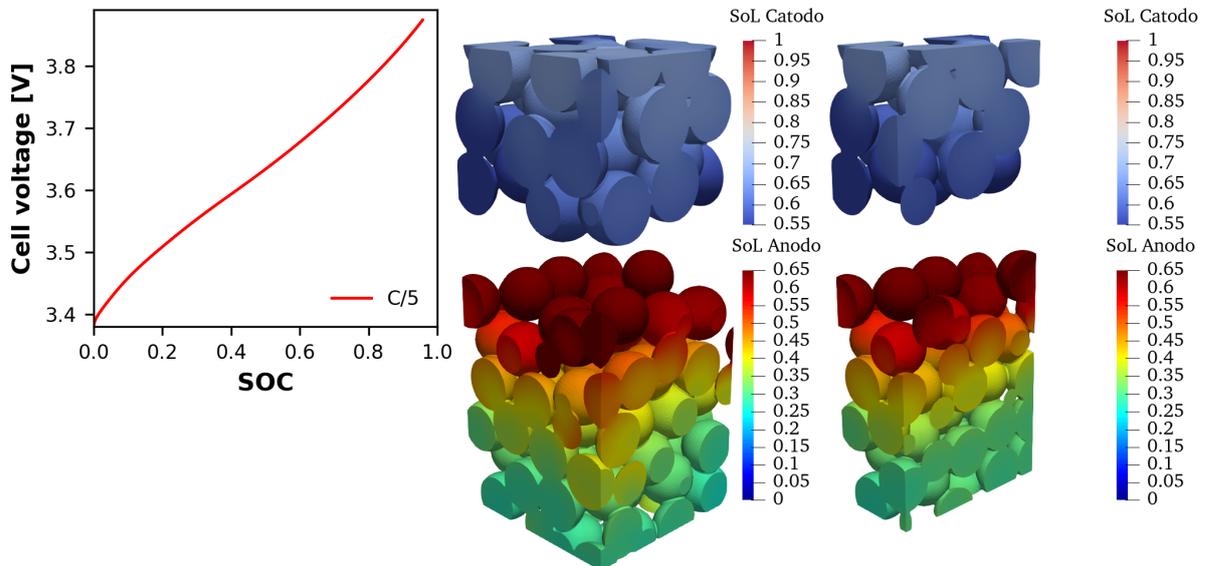


Figura 4.3.28. Carica per una geometria Monodispersa Da destra: curva di Carica, contour plot della geometria TS400, sezione del countur plot della geometria TS400

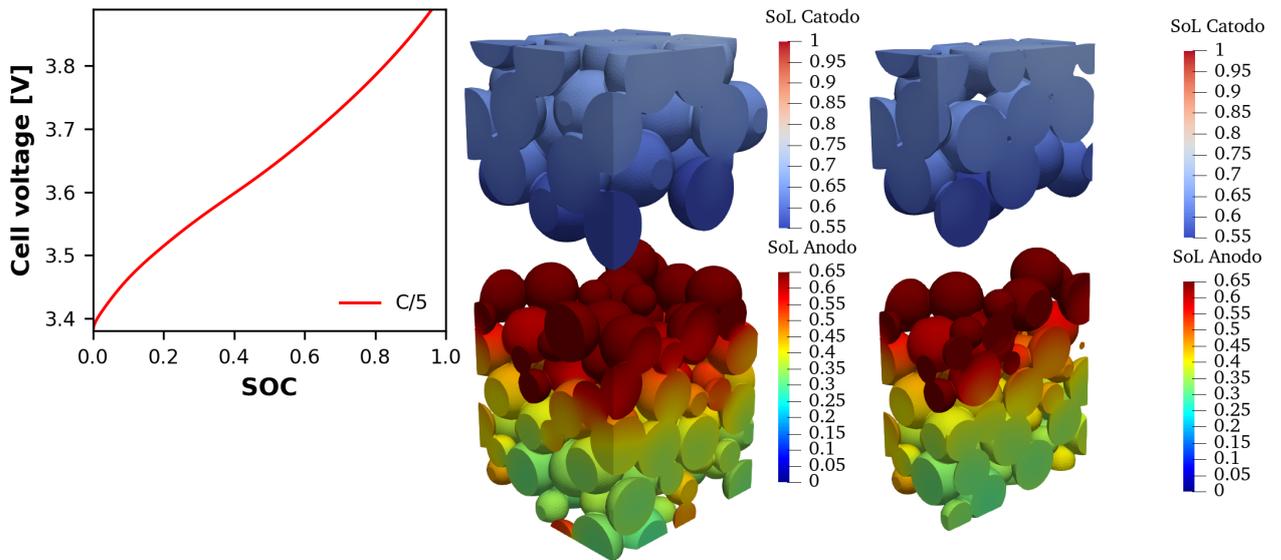


Figura 4.3.29. Carica per una geometria Bidispersa Da destra: curva di Carica, contour plot della geometria TS400, sezione del countur plot della geometria TS400

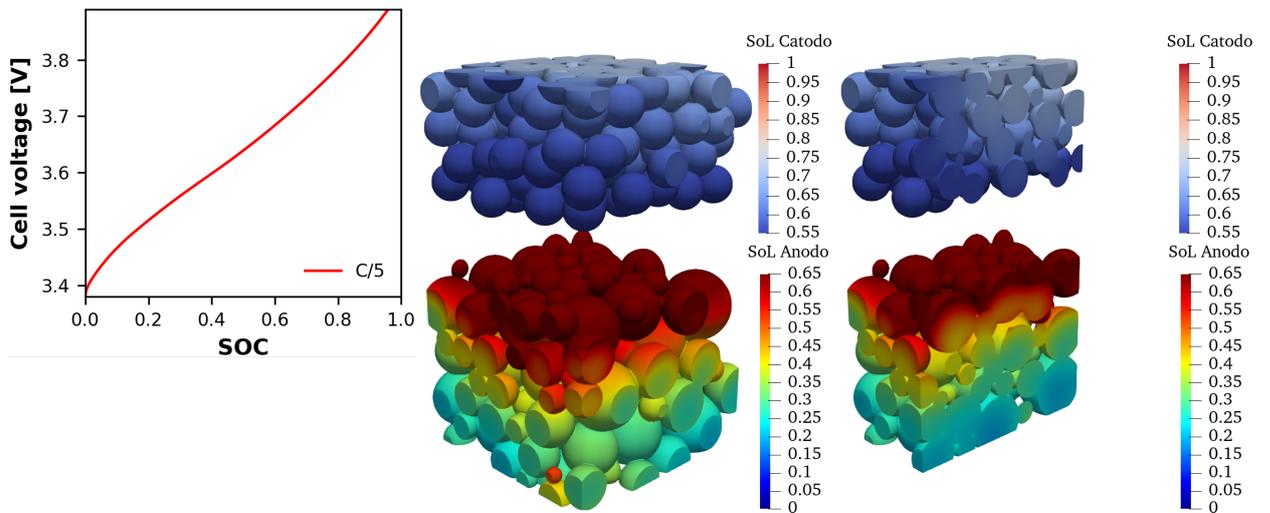


Figura 4.3.30. Carica per una geometria Polidispersa Da destra: curva di Carica, contour plot della geometria TS400, sezione del countur plot della geometria TS400

Capitolo 5

Conclusioni

Nel seguente lavoro di Tesi è stato possibile attraverso l'utilizzo della fluidodinamica computazionale (CFD) ottenere informazioni sulla potenza e la capacità di batterie ioni di Litio e la distribuzione interna del litio intercalato negli elettrodi, attraverso la realizzazione di Counter-plot e delle curve di che tenessero conto del valore medio di SoL e della varianza lungo lo spessore dell'elettrodo.

La creazione di diverse geometrie tridimensionale con microstruttura variabili ha permesso di comprendere meglio come si distribuisce il Litio nell'anodo durante i processi di scarica e carica di una batteria.

Le microstrutture realizzate per l'elettrodo: monodispersa, bidispersa e polidispersa; hanno evidenziato come la distribuzione di Litio muta da una distribuzione assiale ad una distribuzione multiassiale. A confermare ciò un valore crescente di varianza per le tre casistiche studiate.

Contemporaneamente si è studiata anche l'influenza della velocità di scarica e carica sulla distribuzione del Litio. In questo caso velocità di scarica più basse hanno permesso al litio di distribuirsi più uniformemente.

Infatti, la varianza diminuisce per velocità di scarica decrescenti.

Tutte queste analisi erano volte a predire la formazione del SEI sulla base della distribuzione di Litio negli elettrodi.

Purtroppo, la mancanza di tempo non ha permesso di poter simulare il sistema sotto queste condizioni. Questo perchè non era possibile indagare efficacemente l'effetto delle costanti cinetiche sulla taglia del SEI e sulla stabilità computazionale del sistema, emerse a seguito di alcune simulazioni di prova. Non si escludono dunque che possano sorgere altre problematiche relative a queste condizioni operative.

Quindi questo lavoro si pone come base per lavori successivi modellistici, volti a migliorare le microstrutture degli elettrodi, usando geometria non sferiche, ed a realizzare una buona raccolta di informazioni sulla formazione e l'accrescimento del SEI.

Valutando l'impatto che questo ha nella perdita di capacità della batterie nei cicli continui di carica e scarica

Bibliografia

- [1] bOCDE & IEA. Market Report Series: Renewables 2017, analysis and forecats to 2022. Tech. rep. 42. 2017, pp. 20142–20142.
- [2] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, and J. Clarke. “Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation”. In: *Applied Energy* 137 (2015), pp. 511–536
- [3] T. Diaz de la Rubia, F. Klein, B. Shaffer, N. Kim, and G. Lovric. “Energy storage: Tracking the technologies that will transform the power sector”. In: *Deloitte* (2015), pp. 1–21
- [4] Electricity Storage Gaining Momentum. Tech. rep. A.T. Kearney Energy Transition Institute, 2018
- [5] Reddy MV, Mauger A, Julien CM, Paoletta A, Zaghbi K. Brief History of Early Lithium-Battery Development. *Materials* (Basel). 2020 Apr 17;13(8):1884. doi: 10.3390/ma13081884. PMID: 32316390; PMCID: PMC7215417.
- [6] O. Schmidt, A. Hawkes, A. Gambhir, and I. Staffell. “The future cost of electrical energy storage based on experience rates”. In: *Nature Energy* 6.July (2017), p. 17110.
- [7] Rahn, Christopher D., and Chao-Yang Wang. *Battery Systems Engineering*, John Wiley & Sons, Incorporated, 2013. ProQuest Ebook Central, <http://ebookcentral.proquest.com/lib/politebooks/detail.action?docID=1118513>.
- [8] Rui Xiong, Yue Pan, Weixiang Shen, Hailong Li, Fengchun Sun, Lithium-ion battery aging mechanisms and diagnosis method for automotive applications: Recent advances and perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 131, 2020, 110048, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110048>.
- [9] Peled E: The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in non-aqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model. *J Electrochem Soc* 1979, 126: 2047–2051, <https://doi.org/10.1149/1.2128859>.
- [10] Aurbach D: Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. *J Power Sources* 2000, 89:206–218, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00431-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00431-6).
- [11] Horstmann B, Single F, Hein S, Schmitt T, Latz A: Modeling graphite surfaces: lithium plating & solid electrolyte interphase. In *E2Flight symposium*; 2016:7–8. <http://elib.dlr.de/109271/1/Flugsymposium.pdf>; 2016.
- [12] Kushima A, So KP, Su C, Bai P, Kuriyama N, Maebashi T, Fujiwara Y, Bazant MZ, Li J: Liquid cell transmission electron microscopy observation of lithium

- metal growth and dissolution: root growth, dead lithium and lithium flotsams. *Nano Energy* 2017, 32:271–279, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.12.001>.
- [13] Keil P, Schuster SF, Wilhelm J, Travi J, Hauser A, Karl RC, Jossen A: Calendar aging of lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc* 2016, 163:A1872–A1880, <https://doi.org/10.1149/2.0411609jes>.
- [14] Keil P, Jossen A: Calendar aging of NCA lithium-ion batteries investigated by differential voltage analysis and coulomb tracking. *J Electrochem Soc* 2017, 164:A6066–A6074, <https://doi.org/10.1149/2.0091701jes>.
- [15] Gauthier M, Carney TJ, Grimaud A, Giordano L, Pour N, Chang HH, Fenning DP, Lux SF, Paschos O, Bauer C, Maglia F, Lupart S, Lamp P, Shao-Horn Y: Electrode-electrolyte interface in Li-ion batteries: current understanding and new insights. *J Phys Chem Lett* 2015, 6:4653–4672, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01727>.
- [16] Attia Peter M, Das Supratim, Harris Stephen J, Bazant Martin Z, Chueh William C: Electrochemical Kinetics of SEI Growth on Carbon Black: Part I. Experiments. *J Electrochem Soc* 2019, 166(4):E97–E106.
- [17] Steinhauer M, Stich M, Kurniawan M, Seidlhofer B-K, Trapp M, Bund A, Wagner N, Friedrich KA: In situ studies of solid electrolyte interphase (SEI) formation on crystalline carbon surfaces by neutron reflectometry and atomic force microscopy. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017, 9:35794–35801, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09181>.
- [18] Kumar R, Lu P, Xiao X, Huang Z, Sheldon BW: Strain-induced lithium losses in the solid electrolyte interphase on silicon electrodes. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017, 9:28406–28417, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06647>.
- [19] Michan AL, Leskes M, Grey CP: Voltage dependent solid electrolyte interphase formation in silicon electrodes: monitoring the formation of organic decomposition products. *Chem Mater* 2016, 28:385–398, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04408>.
- [20] Tang M, Miyazaki K, Abe T, Newman J: Effect of graphite orientation and lithium salt on electronic passivation of highly oriented pyrolytic graphite. *J Electrochem Soc* 2012, 159:A634–A641, <https://doi.org/10.1149/2.073205jes>.
- [21] Kranz T, Kranz S, Miß V, Schepp J, Roling B: Interrelation between redox molecule transport and Li⁺ ion transport across a model solid electrolyte interphase grown on a glassy carbon electrode. *J Electrochem Soc* 2017, 164:A3777–A3784, <https://doi.org/10.1149/2.1171714jes>.
- [22] Chapman N, Borodin O, Yoon T, Nguyen CC, Lucht BL: Spectroscopic and density functional theory characterization of common lithium salt solvates in carbonate electrolytes for lithium batteries. *J Phys Chem C* 2017, 121:2135–2148, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12234>.
- [23] Maibach J, Lindgren F, Eriksson H, Edström K, Hahlin M: Electric potential gradient at the buried interface between lithium-ion battery electrodes and the SEI observed using photoelectron spectroscopy. *J Phys Chem Lett* 2016, 7:1775–1780, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00391>.

- [24] Lu P, Li C, Schneider E, Harris S: Chemistry, impedance, and morphology evolution in solid electrolyte interphase films during formation in lithium ion batteries. *J Phys Chem C* 2014, 118:896–903, <https://doi.org/10.1021/jp4111019>.
- [25] Single F, Latz A, Horstmann B: Identifying the mechanism of continued growth of the solid-electrolyte interphase. *Chem- SusChem* 2018, 11:1950–1955, <https://doi.org/10.1002/cssc.201800077>.
- [26] Das Supratim, Attia Peter M, Chueh William C, Bazant Martin Z: Electrochemical Kinetics of SEI Growth on Carbon Black: Part II. Modeling. *J Electrochem Soc* 2019, 166(4):E107–E118.
- [27] Broussely M, Herreyre S, Biensan P, Kasztejna P, Nechev K, Staniewicz R: Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions. *J Power Sources* 2001, 97–98:13–21, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00722-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00722-4).
- [28] Tang M, Lu S, Newman J: Experimental and theoretical investigation of solid-electrolyte-interphase formation mechanisms on glassy carbon. *J Electrochem Soc* 2012, 159: A1775–A1785, <https://doi.org/10.1149/2.025211jes>.
- [29] Li D, Danilov D, Zhang Z, Chen H, Yang Y, Notten PHL: Modeling the SEI-formation on graphite electrodes in LiFePO₄ batteries. *J Electrochem Soc* 2015, 162:A858–A869, <https://doi.org/10.1149/2.0161506jes>.
- [30] A. A. H. Hussein and I. Batarseh. “An overview of generic battery models”. In: *IEEE Power and Energy Society General Meeting 4* (2011), pp. 4–9
- [31] A. Farmann, W. Waag, and D. U. Sauer. “Adaptive approach for on-board impedance parameters and voltage estimation of lithium-ion batteries in electric vehicles”. In: *Journal of Power Sources* 299 (2015), pp. 176–188.
- [32] P. W. C. Northrop, B. Suthar, V. Ramadesigan, S. Santhanagopalan, R. D. Braatz, and V. R. Subramanian. “Efficient Simulation and Reformulation of Lithium-Ion Battery Models for Enabling Electric Transportation”. In: *Journal of the Electrochemical Society* 161.8 (2014), E3149–E3157.
- [33] B. Rajabloo, A. Jokar, M. Désilets, and M. Lacroix. “An Inverse Method for Estimating the Electrochemical Parameters of Lithium-Ion Batteries”. In: *Journal of The Electrochemical Society* 164.2 (2017), A99–A105.
- [34] 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.
- [35] Graham M. Goldin et al. "Three-dimensional particle-resolved models of Lithium 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.
- [36] Lu, X., Bertei, A., Finegan, D.P. et al. 3D microstructure design of lithium-ion battery electrodes assisted by X-ray nano-computed tomography and modelling. *Nat Commun* 11, 2079 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15811-x>
- [37] Fluent Software Package Version 0.13.0 , Ansys Inc. See also www.ansys.com.
- [38] John Newman. *Electrochemical systems*. Hoboken, N.J: J. Wiley, 2004. isbn: 0471477567.

- [39] Chouchane, Mehdi, Oier Arcelus, and Alejandro A. Franco. "Heterogeneous solid-electrolyte interphase in graphite electrodes assessed by 4D-resolved computational simulations." *Batteries & Supercaps* 4.9 (2021): 1457-1463.
- [40] Bengt Andersson et al. *Computational fluid dynamics for engineers*. Cambridge university press, 2011.
- [41] YADE 2023-02-04.git-9ce9332. URL:<https://yade-dem.org>