

MODELLAZIONE COMPUTAZIONALE DI BATTERIE: PROCESSI PRODUTTIVI E FUNZIONAMENTO

Introduzione

La sfida industriale alla ricerca di sistemi sostenibili di produzione, trasmissione e stoccaggio di energia è in vista da molti anni, ma mai come nel presente l'immediatezza dei rischi del *business-as-usual* hanno portato ad una tale accelerazione alla ricerca industriale e accademica. Nell'ambito dello stoccaggio di energia, soprattutto grazie alla grande spinta del comparto automotive, la tecnologia chiaramente protagonista è quella delle batterie a ioni di litio, per densità di energia e prestazioni. Il veloce ciclo di innovazione imposto dalla necessità della transizione industriale (soprattutto nel contesto europeo) richiede continue interazioni nella progettazione di nuove batterie ed alti costi di sperimentazione: ancora più che in altri campi, quindi, l'aiuto della modellazione computazionale al computer può rivelarsi di aiuto.

In questo articolo vogliamo, discutendo tre esempi, dare una breve panoramica di come sia possibile creare repliche digitali dei processi di produzione delle batterie a ioni di litio e prevedere l'effetto che le scelte di produzione hanno sulle prestazioni durante il loro esercizio.

Tramite modelli computazionali basati sulla fluidodinamica computazionale, aiutati da tecniche di ottimizzazione basate sui più recenti algoritmi di machine learning, è possibile generare *digital-twin* del ciclo vita delle batterie, che siano da supporto ad una progettazione più efficace e con minori costi.

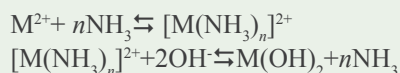
La produzione di materiali per batterie

Le batterie a ioni di litio sono ampiamente utilizzate in diversi campi applicativi. Di conseguenza, la ricerca scientifica si è sviluppata enormemente per ottimizzare alcune delle proprietà delle batterie come capacità, densità di energia e durata del ciclo di vita. Tali caratteristiche dipendono anche dalle proprietà fisiche e morfologiche dei materiali utilizzati per assemblare le celle. Ciò comporta la necessità di effettuare costose campagne sperimentali per trovare le giuste

condizioni, in modo da ottenere le proprietà desiderate. Per ridurre al minimo queste campagne sperimentali risulta utile affidarsi a modelli computazionali che possono restituire gli stessi risultati che si ottengono dalle prove sperimentali, risparmiando tempo e risorse. Il primo modello trattato in questo articolo, a titolo di esempio, simula il processo di precipitazione di materiali catodici.

Questo modello è in grado di descrivere il processo di precipitazione di precursori di materiali catodici, quali ad esempio l'idrossido di nichel, manganese e cobalto ($\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$) dal quale si ricava il corrispondente ossido, per la produzione dei catodi NMC. L'obiettivo è predire l'evoluzione della reazione di precipitazione, in un cristallizzatore continuo agitato, degli ioni metallici in fase acquosa, in presenza di idrossido di sodio (NaOH) e ammoniaca (NH_3), partendo da alcuni dati in ingresso, quali la concentrazione dei reagenti, le portate volumetriche dei flussi in ingresso, la temperatura e la densità della soluzione acquosa. Questo viene effettuato tramite l'impiego di simulazioni di fluidodinamica computazionale (CFD), dalle quali si ottengono i campi di moto del fluido nel cristallizzatore. Inoltre, tramite la risoluzione dell'equazione di bilancio di popolazione è possibile predire la distribuzione granulometrica delle particelle di idrossido precipitate [1].

In questo tipo di processo, si instaura un equilibrio chimico tra le varie specie reagenti, il quale viene descritto come segue ($M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) [2]:



Nel modello l'equilibrio chimico viene risolto per valutare sia il consumo di reagenti nel tempo sia la sovrasaturazione. Quest'ultima è una variabile fondamentale poiché ci permette di valutare tutti quei processi (nucleazione e crescita, ag-

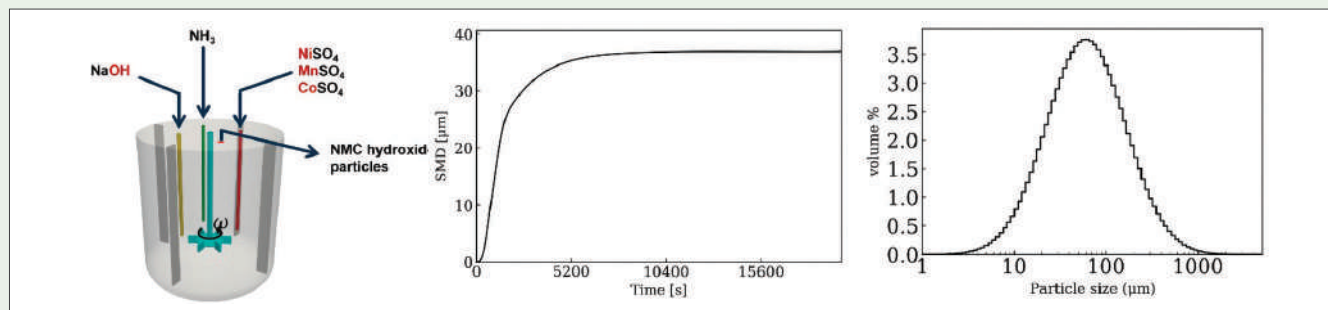


Fig. 1 - Esempio di risultati ottenibili da un modello computazionale di bilanci di popolazione e fluidodinamica computazionale. Da sinistra a destra: schema del cristallizzatore, evoluzione temporale del diametro medio delle particelle di materiale attivo (Sauter Mean Diameter, SMD) e distribuzione granulometrica

gregazione e rottura) che descrivono l'evoluzione nel tempo della distribuzione granulometrica delle particelle di idrossido generate.

Al termine delle simulazioni, diversi risultati possono essere estratti come, ad esempio, la dimensione delle particelle all'uscita del reattore (o il valore medio nel reattore), i profili di sovrasaturazione o delle concentrazioni dei metalli all'interno del reattore, oppure la concentrazione di reagenti all'uscita, per determinare la resa del processo. In Fig. 1 sono mostrati degli esempi. Considerando che le proprietà elettrochimiche di una cella dipendono fortemente dalle proprietà morfologiche dei precursori, i risultati appena citati risultano essere cruciali per raggiungere le condizioni di produzione ottimali che permettano di ottenere materiali attivi per batterie con caratteristiche desiderate.

Prestazioni durante l'uso delle batterie

Per chiudere il cerchio della progettazione di una batteria è necessario capire come i risultati ottenuti con questo primo modello ne influenzano la prestazione durante l'uso. Soprattutto in questo caso è di aiuto la modellazione, che permette l'analisi dei processi elettrochimici che portano alla diminuzione della vita della batteria stessa durante i cicli di carica e di scarica, difficilmente analizzabili tramite esperimenti [3]. Uno di questi fenomeni è, per esempio, la crescita del SEI (Solid-Electrolyte Interphase), ovvero il fenomeno elettrochimico che porta alla formazione di uno strato solido all'interfaccia elettrolita-elettrodo che ostacola il trasporto della carica e degli ioni litio, e che gioca un ruolo fondamentale nel determinare la prestazione e la vita di una batteria. Lo studio della composizione chimica del SEI non è facile

da affrontare sperimentalmente poiché questo sottile strato si ossida velocemente appena viene esposto all'aria. Per queste ragioni, sono allo studio diverse tecniche di simulazione orientate a determinarne proprietà e cinetiche di formazione, allo scopo di sviluppare batterie con prestazioni migliori e una vita più lunga.

Nel modello presentato in Fig. 2 è stata riprodotta una semicella di una batteria ioni litio. In questo caso, ci si è concentrati sullo studio dell'anodo di grafite e, più in particolare, sulla forma e sulla distribuzione granulometrica delle particelle che lo compongono. Da analisi sperimentali sono state ottenute le immagini SEM (Scanning Electron Microscope) e le distribuzioni granulometriche delle particelle di grafite. Il modello è stato costruito in modo da rappresentare fedelmente la grafite dell'elettrodo, sia come dimensioni che come morfologia. La simulazione rende possibile la scelta di un piccolo volume sul quale condurre l'analisi computazionale, che viene scelto in modo che sia rappresentativo del comportamento di tutto il volume della batteria, riducendo ulteriormente i costi computazionali. Ottenuta la geometria si include l'elettrolita e il litio metallico per il foglio di catodo. Sono poi state definite le equazioni per la risoluzione del modello, ovvero il trasporto di materia e di conservazione della carica nella fase solida e nell'elettrolita liquido e la condizione all'interfaccia solido-liquido trattata con l'equazione di Butler-Volmer.

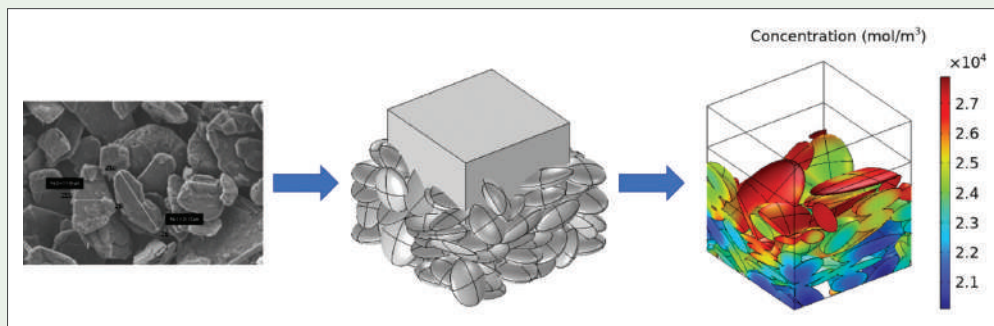


Fig. 2 - Realizzazione della semicella, da sinistra: immagine SEM delle particelle di grafite, costruzione della geometria, simulazione elettrochimica della semicella

Dalla modellazione è possibile ottenere diversi tipi di risultati, come per esempio la concentrazione di ioni litio o le curve di carica e scarica della cella. Il vantaggio maggiore resta il fatto che una volta ottenuto un setup corretto per il modello questo può essere utilizzato per analizzare come la variazione di uno o più parametri possa influenzare i risultati.

Ottimizzazione delle batterie: il ruolo dell'IA

La modellazione dell'interazione tra trasporto e cinetica elettrochimica nelle batterie agli ioni di litio è un campo di ricerca fondamentale al fine di garantire il loro utilizzo ottimale in termini di cicli di carica e scarica sicuri, oltre al loro utilizzo per il miglioramento continuo dei sistemi di gestione della batteria. Inoltre, accurati modelli multiscala possono essere di supporto all'attività sperimentale al fine di comprendere l'effetto delle condizioni di utilizzo della batteria sulle sue prestazioni, nonché l'impatto delle proprietà degli elettrodi sui fenomeni di degradazione. Negli ultimi decenni sono state proposte soluzioni di modellazione computazionale per fornire ai ricercatori simulazioni affidabili e previsioni di grandezze integrali di interesse. Tuttavia, i modelli a bassa dimensionalità, come i modelli P2D, non considerano la struttura porosa alla scala del poro degli elettrodi se non attraverso parametri integrali come la porosità e/o la tortuosità. Grazie al *high performance computing* è possibile risolvere le equazioni di trasporto alla scala del poro degli elettrodi, utilizzando l'interfaccia solido-elettrolita per l'imposizione delle condizioni al contorno. I risultati sulla scala dei pori forniscono una nuova visione sulle dinamiche locali del trasporto di ioni litio e di carica, oltre alle previsioni di quantità alla macroscale che possono essere sperimentalmente misurate per convalidare il modello.

Nonostante queste simulazioni possano essere svolte in tempi ragionevoli, nella pratica il tempo computazionale è ancora un limite per l'integrazione di questi modelli nei *workflow* di ottimizzazione o come supporto nei laboratori di produzione in qualità di *digital twins* del comportamento elettrochimico della batteria. Dei modelli surrogati possono essere costruiti al fine di ottenere delle predizioni istantanee per nuovi set di input; tuttavia, la costruzione di tali modelli prevede l'uso di un dataset di simulazioni *physics-based* per l'allenamento, detto *training*, dei modelli di machine learning. Tra i modelli di machine learning, le reti neurali sono state ampiamente utilizzate poiché possono apprendere correlazioni altamente non

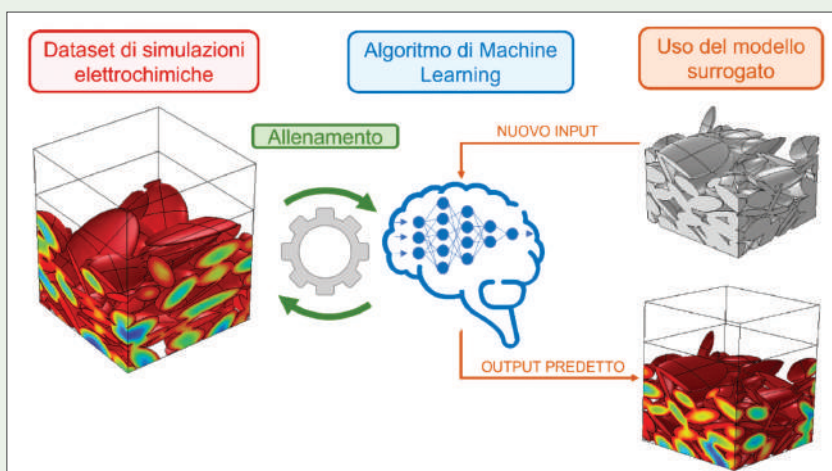


Fig. 3 - Funzionamento di un modello di machine learning basato su reti neurali. Il dataset di partenza è prodotto da simulazioni a principi primi (*physics-based*) e viene usato per allenare la rete neurale. La rete neurale allenata è quindi in grado di predire le prestazioni di un nuovo elettrodo in tempi computazionali estremamente ridotti

lineari tra dati di input e output. Le reti neurali convolutive (CNN) sono indicate come surrogato di modellazione alla scala del poro delle batterie poiché consentono di utilizzare delle immagini come input e output, il che è desiderabile quando la struttura porosa è difficilmente parametrizzabile [4]. Le CNN sono state addestrate in letteratura per compiti di segmentazione, per la stima dei parametri e per la previsione dei campi di proprietà [5]. La Fig. 3 schematizza l'allenamento delle reti neurali e il loro utilizzo.

Conclusioni

La modellazione computazionale gioca un ruolo fondamentale sia nell'ottimizzazione dei processi produttivi di materiali per batterie, che nell'ottimizzazione e nell'ingegnerizzazione delle batterie stesse. I modelli computazionali utilizzabili sono sia di tipo tradizionale, basati su principi primi, che innovativi, basati su machine learning. Questi permettono la creazione di una replica digitale delle batterie e dei relativi processi produttivi riducendo notevolmente il *time-to-market* e i costi di ricerca e sviluppo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Shiea *et al.*, *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, **177**, 461.
- [2] A. Van Bommel, J.R. Dahn, *Chemistry of Materials*, 2009, **21**(8), 1500.
- [3] X. Lu, *et al.*, *Nature communications*, 2020, **11**, 2079.
- [4] R.M. Weber, S. Korneev, I. Battiato, *Transport in Porous Media*, 2022, **145**(2), 527.
- [5] A. Marcato *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2023, **455**, 140367.