



Ricerca di Sistema elettrico

## “Redox Shuttle” per la protezione delle batterie al litio da sovraccarico

*Maria Montanino, Pier Paolo Prosini*

“REDOX SHUTTLE” PER LA PROTEZIONE DELLE BATTERIE AL LITIO DA SOVRACCARICO

Maria Montanino e Pier Paolo Prosini (ENEA)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Progettazione, realizzazione e caratterizzazione di celle al litio con materiali innovativi

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 SISTEMI PER LA PROTEZIONE DA SOVRACCARICO .....	6
3 PRINCIPI OPERATIVI .....	6
4 ESEMPI DI SHUTTLE DI OSSIDORIDUZIONE .....	7
5 PERFORMANCE .....	9
6 SVILUPPI FUTURI .....	10
7 CONCLUSIONI.....	11
8 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	11

## Sommario

In questo rapporto è presentata una panoramica sui sistemi attivi di protezione delle batterie al litio tramite composti chimici definiti "Redox Shuttle". Il rapporto inizia analizzando i sistemi di protezione da sovraccarico disponibili attualmente. In particolare la protezione è principalmente effettuata tramite tre meccanismi: i) un sistema di regolazione esterno della tensione di cella, ii) oppure tramite l'uso di additivi che funzionano da agenti di inattivazione o iii) tramite additivi che servano da shuttle di ossidoriduzione. Di questi tre meccanismi si passa poi ad esaminare i principi operativi alla base del funzionamento degli shuttle di ossidoriduzione. Quindi si forniscono numerosi esempi di additivi che funzionano come shuttle di ossidoriduzione. Si inizia facendo riferimento ai primi additivi quali i bromuri e gli ioduri, per giungere ai composti organici, per finire con i polimeri elettro-attivi. Di questi materiali si esamina poi la performance, cioè la massima corrente che lo shuttle di ossidoriduzione può trasportare e che dipende dai coefficienti di diffusione delle forme ossidata e ridotta, dalla concentrazione iniziale dell'additivo, dal numero di elettroni trasportati e dallo spessore del separatore. A loro volta i coefficiente di diffusione dipendono, oltre che dalla massa della specie diffondente, anche dalla sua area di sezione, dalla viscosità dell'elettrolita e dalla temperatura. Infine si conclude con quelle che sono le prospettive future. Attualmente, gli shuttle di ossidoriduzione trovano un impiego limitato in alcune batterie ricaricabili usate per alimentare dispositivi di elettronica di consumo, con lo scopo di eliminare piccole correnti che potrebbero verificarsi durante le fluttuazioni di carica, mantenendo così costante il potenziale durante la carica stessa. Tra i principali problemi legati alla diffusione su larga scala degli shuttle è da ricordare che questi producono calore e questo calore può danneggiare la cella che si trova nel suo stato di massima vulnerabilità, cioè quello di massima carica. Inoltre l'elevato grado di purezza richiesto e le sintesi spesso non facili rendono il costo degli shuttle proibitivo per sistemi di elevata potenza o energia. Pur rimanendo il sovraccarico delle batterie litio-ione un problema non ancora completamente risolto l'uso degli shuttle ossidoriduttivi risulta pertanto svantaggioso per il costo e per i rilevanti effetti termici sul sistema batteria. Dalla sua parte ha il vantaggio di essere un sistema interno e auto attivante, che non incrementa la complessità del sistema di gestione della batteria stessa né ne aumenta il peso od il volume.

## 1 Introduzione

Le batterie litio-ione sono state ampiamente studiate per alimentare dispositivi elettronici portatili ma si sono anche rivelate interessanti per applicazioni su larga scala come, ad esempio, veicoli elettrici ibridi e sistemi stazionari.

Una cella litio-ione è formata da un elettrodo positivo, il cui costituente di base è rappresentato da un ossido di uno o più metalli di transizione, un elettrodo negativo, in genere grafite e, tra i due elettrodi, un elettrolita non acquoso cioè una soluzione di un sale di litio in un solvente organico, generalmente un carbonato alchilico [1,2]. Gli elettroliti non acquosi utilizzati nelle batterie al litio-ione presentano una finestra di stabilità elettrochimica (intervallo di potenziale entro il quale l'elettrolita non subisce reazioni di ossidoriduzione) che supera i 4.0V. Ciò consente a queste batterie di accumulare. A parità di capacità, le quantità di energia sono superiori di due o tre volte rispetto a quella immagazzinata in altri sistemi di accumulo basati su elettroliti acquosi. Uno dei punti critici delle batterie litio-ione è rappresentato proprio dall'elettrolita che, in particolari condizioni, tende ad essere ossidato o ridotto, rendendo la cella litio-ione termodinamicamente instabile. La decomposizione dell'elettrolita, in particolare sulla grafite nel suo stato ridotto è un fenomeno comune durante il primo ciclo di carica delle celle litio-ione, fenomeno che diventa cinematicamente irrilevante dopo la formazione di un film di passivazione sulla superficie dell'elettrodo che impedisce all'elettrolita di venire a contatto direttamente con la grafite [1].

A differenza delle batterie piombo-acido o nichel-idruri metallici le batterie litio-ione non sono dotate di un meccanismo interno che le protegge dal sovraccarico e dai danni ad esso conseguenti. La sovraccarica di una batteria può avvenire in vari modi come, ad esempio, attraverso il passaggio di una carica superiore alla capacità della batteria o in seguito ad una carica veloce della batteria, senza che però si superi il limite di stabilità di uno dei componenti.

Le conseguenze del sovraccarico vanno dalla diminuzione della capacità di scarica e/o riduzione della vita della batteria al surriscaldamento, anche accompagnato da eventi catastrofici quali la possibilità di generazione di incendi e/o di esplosioni. Il potenziale di pericolosità aumenta all'aumentare delle dimensioni della batteria: in passato si sono verificati diversi incidenti con batterie per cellulari o per computer portatili che contenendo il solvente, il separatore e l'elettrodo negativo altamente infiammabili, hanno preso fuoco in seguito a malfunzionamenti dovuti in generale a sovraccariche. Queste batterie, che hanno un contenuto energetico relativamente piccolo, sono protette sia da sistemi elettronici, che limitano il potenziale applicato durante la carica, sia da sistemi fisici, che rendono permanentemente resistiva una cella sovraccarica ad esempio scollegando gli elettrodi in caso di aumento della pressione interna, causato dalla decomposizione dell'elettrolita o degli additivi aggiunti all'elettrolita in piccole concentrazioni. Se si considerano, ad esempio, le batterie litio-ione per il mercato del trasporto già sorge la necessità di utilizzare grandi celle o sistemi di celle interconnesse, impaccate nel minore volume possibile per motivi di ingombro. In questo modo non solo aumentano i rischi dovuti alle dimensioni della batteria (e di conseguenza all'energia totale contenuta dal sistema) ma si aggrava la situazione in quanto l'impacchettamento introducendo la possibilità che i danni del sovraccarico di una singola cella si propaghino a quelle vicine. Un'ulteriore complicazione è dovuta al fatto che i motori da trazione possono richiedere correnti con differenze di potenziale di 200 V ed oltre, ed nelle applicazioni nelle reti elettriche sollecitazioni anche maggiori. Per raggiungere questi potenziali è necessario connettere in serie molte celle; la connessione in serie implica che, affinché le celle non si scarichino l'una sull'altra, ciascuna cella mantenga la stessa capacità durante la vita utile del pacco batteria. Inoltre, in questo caso, non è possibile utilizzare meccanismi di protezione fisici che, scollegando una delle celle del circuito, renderebbe la batteria completamente inutilizzabile. L'unico meccanismo utile per gestire al meglio il pacco batteria è quello di monitorare il potenziale di ciascuna cella individualmente e, all'occorrenza, reindirizzare la corrente in modo da bypassare la cella sovraccarica, anche se questo sistema richiederebbe l'introduzione di cavi ed interruttori a relè con sostanziale incremento del peso, del volume e del costo della batteria [2].

## 2 Sistemi per la protezione da sovraccarico

Attualmente i sistemi di protezione da sovraccarico disponibili prevedono un sistema di regolazione esterno della tensione di cella oppure l'uso di additivi che funzionano da agenti di inattivazione o che servano da shuttle di ossidoriduzione [2,3].

La tecnologia dominante allo stato attuale per le batterie litio-ione è il controllo esterno della tensione di cella [4,5], con questo sistema la tensione di ogni singola cella è costantemente controllata: laddove la tensione di cella fissata venisse superata, il circuito esterno verrebbe attivato e la corrente di carica fluirebbe attraverso di esso senza attraversare la cella litio-ione. Il controllo della tensione può essere applicato come metodo di protezione ad un'ampia gamma di dispositivi di stoccaggio divenendo così universale. Inoltre, poiché in caso di sovraccarico la corrente viene fatta fluire attraverso il circuito esterno, anche il calore generato dalla conversione dell'energia elettrica in calore passa attraverso il circuito esterno e non attraverso la cella semplificando la sua gestione termica. Gli svantaggi di tale sistema di protezione sono l'aumento della complessità delle batterie legato al sistema di monitoraggio esterno e il conseguente incremento del peso e del volume e, quindi, del costo delle batterie.

Un meccanismo di protezione alternativo prevede l'uso di agenti disattivanti come il 3-tiofenilpropano [6], il bi-fenile [7] e il 3-clorotiofene e il furano [8]. Poiché solo una piccolissima quantità di agente disattivante è aggiunta all'elettrolita l'incremento del peso della batteria è trascurabile. La protezione della batteria si ottiene o attraverso la polimerizzazione dell'agente disattivante o tramite una reazione elettrochimica che trasforma l'agente disattivante in un gas. Nel primo caso il polimero formatosi andrà a ricoprire l'elettrodo bloccando il percorso degli ioni di litio, ed eventualmente aprendo il circuito della cella. Nel secondo caso il gas generato aumenta notevolmente la pressione interna della cella fino ad attivare lo sfiato ed aprire il circuito disattivando definitivamente la cella. Il principale svantaggio di tale sistema di protezione è che in entrambi i casi si ha la disattivazione permanente della cella in cui si è verificato il sovraccarico con conseguente inutilizzo di tutta la batteria.

Un altro modo per proteggere la batteria da sovraccarico prevede l'utilizzo di shuttle di ossidoriduzione. Lo shuttle di ossidoriduzione è un additivo dell'elettrolita che può essere reversibilmente ossidato e ridotto ad un potenziale caratteristico e tale da fornire una protezione interna delle batterie litio-ione senza incrementare la complessità e il peso del circuito di controllo o disattivare permanentemente la cella in caso di sovraccarico [1]. La molecola di shuttle (S), ad un determinato potenziale, può essere ossidata sull'elettrodo positivo a radicale cationico ( $S^+$ ), quindi, attraverso l'elettrolita, raggiunge l'elettrodo negativo dove viene ridotta alla forma originaria (S), a questo punto la molecola di shuttle diffonde nuovamente attraverso l'elettrolita per ritornare all'elettrodo positivo dove si ripete il ciclo di ossidoriduzione appena descritto. In caso di sovraccarico la tensione di cella aumenta attivando l'ossidazione dello shuttle grazie al quale la carica è trasportata al circuito esterno attraverso la cella litio-ione senza per questo forzare il processo di intercalazione/deintercalazione del litio negli elettrodi.

È facilmente intuibile che gli shuttle di ossidoriduzione risultino promettenti per applicazioni ad alta energia e alta potenza, in particolar modo per le applicazioni nel campo del trasporto e delle reti elettriche; la ricerca quindi si è concentrata su shuttle di ossidoriduzione per batterie litio-ione a 4.0V.

## 3 Principi operativi

L'effetto dello shuttle di ossidoriduzione è ampiamente noto in biochimica ed in elettrochimica analitica e gioca un ruolo importante in celle di stoccaggio, in elettrodeposizione ed in elettrosintesi. Lo shuttle è un additivo che viene opportunamente disciolto nell'elettrolita e resta solo uno spettatore del processo di ossidoriduzione fino a quando non viene superato il potenziale di sicurezza della cella, a quel punto viene ossidato in una specie ancora solubile nell'elettrolita (spesso un radicale cationico), e diffonde attraverso l'elettrolita raggiungendo l'elettrodo negativo dove viene ridotto nella sua forma originaria,

effettuando così il trasporto di elettroni attraverso la cella. Il vantaggio degli shuttle di ossidoriduzione risiede nel fatto che le loro molecole sono in continuo movimento tra gli elettrodi: in tal modo possono trasportare una grande quantità di carica attraverso la cella in un tempo breve. Questo meccanismo è stato dimostrato da Fan e Bard attraverso l'utilizzo di un microscopio a scansione elettronica [9]. Uno shuttle ideale dovrebbe essere sufficientemente stabile da garantire ore o anche centinaia di ore di protezione da sovraccarico, deve avere un potenziale redox di 0.3-0.4V maggiore rispetto a quello operativo dell'elettrodo positivo per minimizzare la perdita di corrente o auto-scarica descritta dall'equazione:

$$i=i_0 \exp (\varepsilon-E_0/RT)$$

dove  $i$  è la densità di corrente dello shuttle,  $i_0$  è la densità di corrente scambiata che è una costante cinetica caratteristica per una data specie elettro-attiva,  $\varepsilon$  è il potenziale dell'elettrodo positivo, e  $E_0$  il potenziale redox standard x la specie elettro-attiva [1].

La ricerca sugli shuttle di ossidoriduzione per la protezione da sovraccarico delle batterie litio-ione può essere fatta risalire al 1980, quando Behl e Chin riportarono che lo ione ioduro ( $I^-$ ) ha il suo primo potenziale di ossidazione a circa 3.25V vs.  $Li/Li^+$  e di conseguenza è adatto alla protezione da sovraccarico per le batterie al litio che lavorano a potenziale di circa 3.0V [10,11].

I requisiti per uno shuttle di ossidoriduzione efficace, oltre ovviamente alla facilità della reazione di trasferimento di elettroni che è alla base del suo funzionamento, sono la stabilità (non reattività) di entrambe le sue forme, ossidata e ridotta, nei confronti di tutti i componenti con cui può venire in contatto, la solubilità di entrambe le forme nell'elettrolita nell'intero intervallo di temperatura a cui la cella lavora e all'eventuale aumento locale di concentrazione rispetto alla concentrazione iniziale del bulk, e una buona mobilità all'interno dell'elettrolita. Per tali motivi uno shuttle ideale dovrebbe avere basso peso equivalente, bassa volatilità e tossicità. Inoltre, per un suo uso in grande scala, dovrebbe essere anche poco costoso. Inoltre occorre considerare che, se l'additivo è anionico, nella sua forma ridotta può contribuire a sostituire parzialmente o completamente il contro ione del litio nell'elettrolita, con conseguente variazioni delle proprietà di conduzione dello stesso.

## 4 Esempi di shuttle di ossidoriduzione

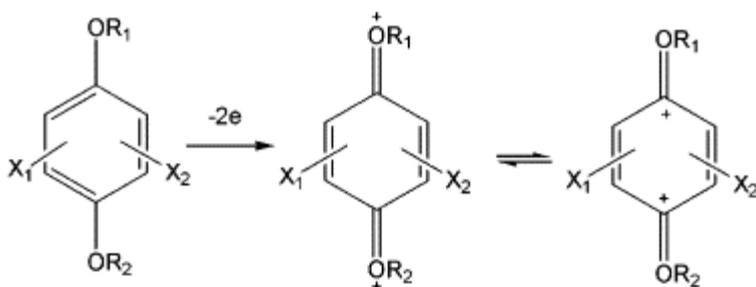
Le molecole utilizzabili come shuttle di ossidoriduzione sono suddivisibili in tre gruppi: composti aromatici, composti non aromatici e polimeri elettro-attivi. La ricerca di potenziali candidati utilizzabili come redox shuttle è stata condotta nella scorsa decade essenzialmente sul base empirica (trial and error) finché recentemente è stato sviluppato un software di meccanica quantistica che ne ha accelerato lo screening (Gaussian ver. 03) [12, 13].

I primi shuttle di ossidoriduzione che sono stati considerati per la protezione delle batterie a litio furono il bromuro e lo ioduro di litio che però hanno potenziali di ossidazione troppo bassi per essere utilizzati nelle celle moderne, il cui potenziale di lavoro è superiore ai 4.0V. Inoltre tali sali hanno scarse caratteristiche da shuttle e sono reattivi nei confronti sia dell'elettrolita che dei collettori di corrente [2,10].

Tra le molecole studiate come potenziali shuttle di ossidoriduzione per la protezione da sovraccarico delle batterie al litio ad alta tensione si annoverano i metalloceni [14], i tetraciano-etileni, la tetrametil-fenilen-diammina [15], derivati della di-idro-fenazina con il gruppo 2-idrossi-propile o etile su entrambi gli atomi di azoto [16], ed una serie di sali metallici di molecole aromatiche sostituite o di composti eterociclici [16]. Alcuni complessi di metalli di Fe, Ru, Ir o Ce con la 1,10-fenantrolina o con la 2.2-bipiridina hanno mostrato potenziali di ossidoriduzione reversibile a circa 4.0V rispetto alla coppia  $Li/Li^+$ . Purtroppo il loro uso come shuttle di ossidoriduzione è limitato a causa della loro bassa solubilità e mobilità [17] nei solventi usati nelle batterie litio-ione.

Molti studi si sono concentrati sui composti della famiglia dell' anisolo [17-19] a causa della loro alta solubilità e del loro relativamente alto potenziale di ossidoriduzione. Il loro potenziale di ossidazione è

fortemente connesso alle caratteristiche di donatore-accettore dei sostituenti dell'anello, nonché alle posizioni che detti sostituenti occupano sull'anello. Il meccanismo di funzionamento da shuttle di questi composti è [20]:



dove  $R_1$  e  $R_2$  sono gruppi alchilici indipendenti e  $X_1$  e  $X_2$  possono essere atomi di idrogeno, alogeni o gruppi alchilici. Il potenziale di ossidoriduzione di questi shuttle è influenzato dal tipo e dalla posizione di sostituenti presenti sull'anello aromatico e, nella maggior parte dei casi, sono compresi tra 3.8 e 4.0V con una finestra elettrochimica reversibile che può arrivare fino a 4.2V [17-19]. La natura dei gruppi R nonché la posizione ed il tipo dei sostituenti presenti sull'anello, influenzano la reversibilità della reazione di ossidoriduzione e, conseguentemente, l'efficienza di questi composti come shuttle ossidoriduttivi. Per esempio Adachi et al. Hanno studiato una serie di composti dell'anisolo e hanno trovato che quelli con due gruppi metossilici in 1,2-(orto) e 1,4-(para) mostrano ossidoriduzioni reversibili intorno a 4.0V mentre gli 1,3-(meta) derivati danno luogo ad una ossidazione irreversibile. Ciò è dovuto al fatto che le posizioni 1,2 e 1,4 sono più favorevoli alla delocalizzazione del catione radicale, il quale è responsabile della reversibilità del processo di ossidoriduzione. L'effetto della delocalizzazione è stato ulteriormente confermato sostituendo l'idrogeno nella posizione 4 con un atomo di bromo: la sostituzione determina un aumento significativo delle proprietà della molecola come shuttle ossidoriduttivo [17] in quanto le tre coppie elettroniche nell'orbitale "p" del bromo partecipano attivamente, con un meccanismo di tipo coniugativo elettrone-donatore, a stabilizzare la struttura di risonanza del radicale cationico intermedio che si forma per ossidazione dello shuttle.

Con lo stesso principio il 2,5-diterbutile-1,4-dimetossibenzene mostra un ottimo comportamento da shuttle di ossidoriduzione per potenziali intorno a 3.85-3.92V verso  $Li^+/Li$  a causa dei due gruppi diterbutilici in posizioni 1 e 4 che stabilizzano il radicale cationico per effetto induttivo elettrone-donatore [18-19]. Visti i potenziali di ossidoriduzione e di stabilità elettrochimica i composti dell'anisolo appaiono più adatti alle batterie litio ione utilizzanti come materiale catodico il litio ferro fosfato. Altri composti con caratteristiche analoghe sono i derivati del mono-metossi-benzene [21], esaetil-benzene [22], biperidil o bifenil carbonati [23], difluoro-anisoli [23] ed alcuni composti eterociclici aromatici contenenti zolfo (come per esempio il tiantrene e il 2,7-diacetil tiantrene [24]) o azoto (ad esempio i derivati fenotiazinici [25]).

Oltre ai composti aromatici v'è una serie di composti non aromatici studiati come shuttle di ossidoriduzione che presentano il vantaggio di poter trovarsi salificati come sali di litio e quindi presentare una solubilità nei solventi, comunemente impiegati nella tecnologia litio-ione per solubilizzare l'elettrolita, molto maggiore rispetto a quella dei composti aromatici.

Recentemente Dastin et al. [26] hanno introdotto un nuovo approccio nella ricerca di meccanismi reversibili di sovraccarica, nel quale si sfrutta lo stesso agente sia come elettrolita sia come shuttle di ossidoriduzione: è stato dimostrato che i cluster di sali di perfluoro-borano debolmente coordinati, per esempio litio fluoro-dodecaborano ( $Li_2B_{12}F_xH_{12-x}$ ), non solo funzionano come elettrolita ma servono anche come shuttle di ossidoriduzione. L'anione  $(B_{12}F_xH_{12-x})^{2-}$  può essere facilmente ossidato in maniera reversibile ad un potenziale di circa 4.5V a formare il corrispondente mono anione  $(B_{12}F_xH_{12-x})^-$ . Occorre notare che il potenziale di ossidoriduzione osservato è il più alto tra i potenziali necessari ad ossidare le molecole usate come shuttle senza che avvenga la loro decomposizione. E' inoltre anche più elevato del normale potenziale di lavoro di molti catodi utilizzati in batterie al litio ad elevata energia e, per tale motivo potrebbe essere adatto all'impiego con catodi basati sul  $LiCoO_2$ ,  $LiMn_2O$  e  $LiMn_2O_4$ . Molto interessante è

anche il fatto che i potenziali di ossidoriduzione possono essere modulati cambiando il grado di fluorurazione nell'anione fluoro-dodecaborano. È stato dimostrato che una cella grafite/ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  contenente questo sale mostra una protezione da sovraccarica a 1C per 100 ore senza visibili diminuzioni nella capacità di scarica [26].

La ricerca è attualmente concentrata su additivi stabili per applicazioni ad alti potenziali. Molecole come l'1,4-di-*t*-butyl-2,5-bis-2,2,2-trifluoroetossi benzene hanno mostrato caratteristiche simili a quelle esibite dal fluoro-dodecaborano lavorando da shuttle stabili con un potenziale di ossidoriduzione di 4.25V e fornendo una protezione da sovraccarico in celle litio-ione che lavorano ad alta densità di energia [27].

I polimeri elettro-attivi rappresentano una classe di polimeri in grado di svolgere il ruolo di shuttle di ossidoriduzione. La loro peculiarità consiste nel fatto che ciascuna unità monomerica è in grado di essere ossidata e ridotta in modo reversibile. Allo stato neutro un polimero elettro-attivo ha le caratteristiche di un isolante. Un polimero elettro-attivo di tipo p diventa conduttivo quando viene ossidato mentre un polimero di tipo n diventa conduttivo quando viene ridotto. Per la protezione da sovraccarico delle batterie litio-ione sono considerati come shuttle i polimeri elettro-attivi di tipo p con potenziale di ossidoriduzione leggermente superiore a quello dell'elettrodo positivo della cella. Quando la batteria è sovraccaricata il polimero elettro-attivo cede elettroni all'elettrodo positivo formando "buche", cariche positive, che possono propagarsi dall'elettrodo positivo a quello negativo, trasportando con questo meccanismo l'eccesso di carica attraverso la batteria senza causare sovraccariche [28-30]. Il vantaggio dei polimeri elettro-attivi è che possono essere preparati in forma porosa e sostituire il separatore ammortizzando in parte il loro costo. Il difetto maggiore è che sono anche esposti a materiali a bassi potenziali come, ad esempio la grafite litiata il cui potenziale può abbassarsi a circa 0.1V. A questo potenziale alcuni polimeri elettro-attivi di tipo p possono anche ridursi e trasformarsi in polimeri di tipo n con conseguente auto scarica veloce della batteria. Questo problema può essere superato usando due polimeri elettro-attivi. G. Chen e J. Richardson [31] hanno mostrato che è possibile ottenere una protezione da sovraccarico ad alta velocità di carica (3C) e bassa temperatura (-20°C) utilizzando uno schema di celle con una configurazione a due strati in cui un polimero elettro-attivo ad alto potenziale (poli-fluorene) è posto vicino al catodo ed uno a basso potenziale (poli-3-butyl tiofene) vicino all'anodo.

## 5 Performance

Poiché lo shuttle di ossidoriduzione deve diffondere attraverso il separatore due volte per ogni elettrone trasportato, la massima corrente dello shuttle (limite di trasporto) dipende dai coefficienti di diffusione delle forme ossidata e ridotta, dalla concentrazione iniziale dell'additivo, dal numero di elettroni trasportati e dallo spessore del separatore. I coefficienti di diffusione dipendono, oltre che dalla massa della specie diffondente, anche dalla sua area di sezione, dalla viscosità dell'elettrolita (che può variare di un fattore 20 e oltre a seconda del solvente utilizzato) e dalla temperatura. La mobilità di una specie carica può essere rallentata da sue interazioni con altri componenti dell'elettrolita attraverso accoppiamento ionico o solvatazione. La mobilità però può anche essere accelerata in una determinata direzione dal campo elettrico attraverso il separatore. Misure di coefficiente di diffusione della specie nella forma ridotta possono essere effettuate usando metodi elettrochimici e spettro elettrochimici. Il metodo più semplice è la voltammetria lineare con microelettrodo a disco. La determinazione diretta del coefficiente di diffusione della specie ossidata è invece molto più complicata a meno che non si prepari una soluzione a concentrazione accuratamente nota. Ciò è reso difficile da una serie di fattori che possono complicare anche il comportamento dell'additivo nell'applicazione come protezione dal sovraccarico. Infatti, l'interazione del catione radicalico inizialmente formato con altre specie è estremamente importante. Molto spesso, quando una molecola aromatica è ossidata a formare il corrispondente radicale cationico, questo tende a combinarsi con una molecola neutra per dar luogo a un dimerico mono positivo. Poiché la dimerizzazione contribuisce a delocalizzare la nube elettronica aromatica della molecola neutra, il potenziale di ossidazione del dimerico mono positivo è leggermente più alto di quello della molecola neutra. Si origina quindi un secondo processo in cui il dimerico mono positivo è ossidato a formare due cationi

monomeric. Il coefficiente di diffusione della molecola neutra può essere ricavato dal valore del plateau a più alto potenziale dove tutte le molecole sono ossidate a differenza del plateau a potenziale intermedio in cui, ovviamente, una parte delle molecole è ancora nella forma neutra e partecipa alla formazione dei suddetti dimeri. I dimeri, più pesanti ed ingombranti, diffondono più lentamente dei monomeri e consumano una parte importante di additivo con conseguente diminuzione della sua concentrazione e della sua efficienza nel trasporto di elettroni. È inoltre abbastanza comune che questi dimeri precipitino come sali reagendo con l'anione dell'elettrolita. Questo fenomeno comporta la precipitazione dell'additivo e il deposito formato, generalmente elettronicamente conduttivo, può danneggiare o addirittura cortocircuitare la cella. È quindi fortemente desiderabile trovare un additivo che non formi dimeri col proprio catione. L'aggiunta di sostituenti elettron-attrattori sull'anello aromatico, al fine di diminuire la possibilità di attacco del catione radicalico, può inibire la reazione di dimerizzazione; questo approccio, inoltre, stabilizza il radicale cationico rispetto al riarrangiamento interno o all'interazione con altre specie bloccando l'accesso all'anello aromatico centrale. Sebbene ci si aspetterebbe che una molecola più grande diffonda più lentamente, i coefficienti di diffusione riportati in letteratura per le molecole neutre non sono direttamente correlati alla massa o al volume della molecola stessa: probabilmente altri fattori, quali ad esempio l'associazione con ioni o con molecole di solvente hanno un'influenza maggiore sulla mobilità e possono essere ridotte attraverso l'introduzione di sostituenti che impediscono la coordinazione per effetto sterico.

Teoricamente additivi che mostrano due stadi di ossidazione, da neutro a monopositivo e da monopositivo a bipoositivo, sono in grado di trasportare il doppio della corrente. D'altra parte, dato che il secondo potenziale di ossidazione deve necessariamente essere più alto del primo, l'elevato valore del potenziale necessario ad ossidare lo shuttle potrebbe danneggiare l'elettrodo. Inoltre i cationi bipoositivi sono meno stabili dei monocationi, potrebbero pertanto reagire in maniera irreversibile con molecole neutre per formare monocationi. Infine la presenza di una carica doppia sulla stessa molecola potrebbe fare in modo che i cationi bipoositivi diffondano più lentamente per interazione con specie elettricamente cariche presenti nell'elettrolita. Per conto è anche possibile ipotizzare che i cationi bipoositivi giochino un ruolo benefico durante un cortocircuito, assorbendo velocemente e ridistribuendo la carica all'interno dell'elettrodo positivo.

## 6 Sviluppi futuri

Gli shuttle di ossidoriduzione sono attualmente presenti in alcune batterie ricaricabili usate per alimentare dispositivi di elettronica di consumo. Il loro scopo è quello di eliminare piccole correnti che potrebbero verificarsi durante le fluttuazioni di carica, mantenendo così costante il potenziale durante la carica stessa. Molti problemi importanti devono essere superati prima che gli shuttle siano in grado di trasportare correnti di sovraccarica significative. Inoltre gli shuttle comunemente noti hanno una velocità di diffusione troppo bassa e di conseguenza devono essere presenti in grandi concentrazioni ( $\geq 0.5 \text{ molL}^{-1}$ ), spostando parte dell'elettrolita, modificandone le proprietà fisiche ed elettrochimiche ed aumentando la possibilità di precipitazioni di sali del radicale cationico, specialmente alle basse temperature dove la protezione da sovraccarica è critica. La porosità dei separatori utilizzati nella tecnologia delle batterie litio-ione (generalmente costituiti da una membrana di poli-olefina) non è superiore al 40%. Ciò riduce la concentrazione di shuttle che è possibile introdurre nella batteria e introduce una tortuosità che rallenta il loro movimento; inoltre entrambi gli elettrodi presentano una porosità ed uno spessore notevolmente superiore a quelle del separatore. Il percorso di diffusione risulta quindi abbastanza lungo e tortuoso rispetto a quello calcolato solo in base allo spessore del separatore. L'assorbimento degli shuttle sul carbon black, un materiale ad elevata estensione superficiale ed usato come additivo conduttore negli elettrodi, riduce ulteriormente le performance degli shuttle. A causa di questi fenomeni, i percorsi di diffusione sono ristretti e contribuiscono all'accumularsi di shuttle nella forma ossidata che risultano rallentati o addirittura immobilizzati a causa della non omogenea distribuzione della corrente all'interno della cella.

La carica a basse temperatura è un argomento molto importante per le batterie utilizzate per il trasporto. Durante il processo di carica a bassa temperatura, a causa della scarsa diffusione dello ione litio nella grafite, può accadere che del litio metallico venga depositato sulla superficie dell'elettrodo, anche a potenziali normali di carica. Quando, sempre a causa della diminuzione della temperatura, l'elettrolita aumenta la sua viscosità, la diffusione degli shuttle rallenta e la loro solubilità crolla. A questo punto il litio depositato può reagire con il deposito, sottraendosi così all'impiego nella batteria con conseguente diminuzione della capacità della stessa. La diminuzione di capacità risulta essere il problema fondamentale dello squilibrio all'interno di un sistema di celle multiple, e induce sovraccarica nella cella carente di litio.

Un altro problema estremamente importante è che l'uso degli shuttle, genera calore. Qualunque sistema di protezione capace di mantenere la cella a potenziale costante consentendo alla corrente di attraversare la cella senza accumulo, genera un riscaldamento della stessa per effetto Joule causando un notevole innalzamento della temperatura. L'effetto è magnificato nelle celle più grandi con minore conducibilità termica e minore rapporto superficie/volume. La sovraccarica, quindi, al di là del problema del meccanismo di funzionamento degli shuttle, porta a rischi termici estremamente seri e la gestione del calore diventa una componente determinante nel design della batteria. Ciò nonostante la generazione del calore in una cella sovraccarica non è un motivo per escludere l'utilizzo di shuttle, questo metodo può infatti essere utilizzato in parallelo con altri metodi di protezione e affiancato da un design di cella ottimale per lo smaltimento del calore.

Il costo imputabile all'utilizzo degli shuttle in quantità sufficienti a fornire protezione ad una batteria caricata ad una velocità di 1C potrebbe invece rendere proibitivo questo metodo. Nessuno degli additivi attualmente considerato è infatti prodotto ad un costo accettabile per essere usato in grandi quantità. Le ragioni dell'elevato costo sono imputabili alla complessità della sintesi ed al fatto che devono essere prodotti con un alto grado di purezza per evitare deleterie reazioni collaterali.

## 7 Conclusioni

Il sovraccarico delle batterie litio-ione rimane un problema non ancora completamente risolto che, mentre per le batterie di piccola taglia può essere trascurato, in quelle di grossa taglia può portare a conseguenze catastrofiche. La protezione delle batterie al litio con gli shuttle ossido riduttivi ha il vantaggio di essere un sistema interno e auto attivante, che non incrementa la complessità del sistema di gestione della batteria stessa né ne aumenta il peso od il volume. L'utilizzo degli shuttle di ossidoriduzione, se da una parte si è mostrato un metodo efficace per aumentare la sicurezza delle batterie, dall'altra risulta svantaggioso per il costo e per i rilevanti effetti termici sul sistema batteria. In conclusione gli shuttle di ossidoriduzione avranno un ruolo nella protezione da sovraccarico a bassa velocità di carica, specialmente nelle batterie per elettronica di consumo, mentre la loro applicazione in batterie ad alta potenza per il trasporto sono ancora estremamente improbabili. Inoltre è necessario che, attraverso uno studio combinato teorico-pratico sulla degradazione degli shuttle si riesca a disegnare molecole più stabili. Più performanti ed ad un costo minore.

## 8 Riferimenti bibliografici

- [1]. Z. Chen, Y. Qin, K. Amine, Redox shuttles for safer lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta* 54 (2009), pp. 5605-5613.
- [2]. T. J. Richardson, L. Berkley, SECONDARY BATTERIES – LITHIUM RECHARGEABLE SYSTEMS – LITHIUM-ION | Overcharge Protection Shuttles, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier (2009), pp. 404-408.

- [3]. P. G. Balakrishnan, R. Ramesh T. P. Kumar, Safety mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 155 (2006), pp. 401-414.
- [4]. Y. Yamanaka, K. Miki, Overcharge protection circuit capable of preventing damage to a charge control switch on flowing an excessive current, U.S. Patent No 6,642,694.
- [5]. S. Nakamura, Circuit board of protective circuit for storage battery, protective circuit for storage battery, and storage battery pack, US Patent No 6,697,259.
- [6]. J. N. Reimers, B. M. Way, Additives for overcharge protection in non-aqueous rechargeable lithium batteries, US Patent No 6,074,777.
- [7]. H. Mao, U. V. Sacken, Aromatic monomer gassing agents for protecting non-aqueous lithium batteries against overcharge, US Patent No 6,033,797.
- [8]. H. Mao, Polymerizable aromatic additives for overcharge protection in non-aqueous rechargeable lithium batteries, US Patent No 5,879,834.
- [9]. F.R.F. Fan, A. J. Bard, Electrochemical detection of single molecules, *Science* 267 (1995), pp. 871-874.
- [10]. W. K. Behl, D. T. Chin, Electrochemical overcharge protection of rechargeable lithium batteries I, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988), pp. 16-21.
- [11]. W. K. Behl, D. T. Chin, Electrochemical overcharge protection of rechargeable lithium batteries II, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988), pp. 21-25.
- [12]. C. Buhrmester, J. Chen, L. Moshurchak, J. Jiang, R. L. Wang, J. R. Dahn, Studies of aromatic redox shuttle additives for LiFePO<sub>4</sub>-based Li-ion cells, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005), pp. A2390-A2399.
- [13]. R. L. Wang, C. Buhrmester, J. R. Dahn, Calculations of oxidation potentials of redox shuttle additives for Li-ion cells, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006), pp. A445-A449.
- [14]. S. R. Narayanan, S. Surampudi, A. I. Attia, C. P. Bankston, Analysis of Redox Additive-Based Overcharge Protection for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991), pp. 2224-2229.
- [15]. G. Halpert, S. Surampudi, D. Shen, C. K. Huang, S. Narayana, E. Vamos, D. Perrone, Status of the development of rechargeable lithium cells, *J. Power Sources* 47 (1994), pp. 287-294.
- [16]. F. Tran-Van, M. Provencher, Y. Choquette, D. Delabouglièse, Dihydrophenazine derivatives for overcharge protection of rechargeable lithium batteries, *Electrochim. Acta* 44 (1999), pp. 2789-2792.
- [17]. M. Adachi, K. Tanaka, K. Sekai, Aromatic compounds as redox shuttle additives for 4 V class secondary lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999), pp. 1256-1261.
- [18]. J. Chen, C. Buhrmester, J. R. Dhan, Chemical overcharge and overdischarge protection for lithium-ion batteries, *Electrochem. Solid State Lett.* 8 (2005), pp. A59-A62.
- [19]. L. M. Moshurchak, C. Buhrmester, J. R. Dhan, Spectroelectrochemical studies of redox shuttle overcharge additive for LiFePO<sub>4</sub>-based Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005), pp. A1279-A1282.
- [20]. S. S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 162 (2006), pp. 1379-1394.
- [21]. A. Omaru, A. Yamahuchi, M. Nagamine, Non-aqueous electrolyte secondary cell, U. S. Patent 6,146,790 (2000).
- [22]. M. J. Lain, R. J. Neat, Electrolyte for a rechargeable cell, U.S. Patent 6,387,571 (2002).
- [23]. J. B. Kerr, M. Tian, Electrochemical storage cell containing a substituted anisole or di-anisole redox shuttle additive for overcharge protection and suitable for use in liquid organic and solid polymer electrolytes, U.S. Patent 6,045,952 (2000).
- [24]. K. M. Abrham, J. F. Rohan, C. C. Foo, D. M. Pasquariello, Chemical overcharge protection of lithium and lithium-ion secondary batteries, U.S. Patent 5,858,573 (1999).
- [25]. C. Buhrmester, L. M. Moshurchak, R. L. Wang, J. R. Dahn, Phenothiazine Molecules: Possible redox shuttle additives for chemical overcharge and overdischarge protection for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006), pp. A228-A294.

- [26]. G. Dantsin, K. Jambunatan, S. V. Ivanov, W. J. Casteel, K. Amine, J. Liu, A. N. Jansen, Z. Chen, Advanced Electrolyte Salts with Inherent Overcharge Protection for Lithium Ion Batteries, 208<sup>th</sup> ECS Meeting, Los Angeles 2005 (Abs. No. 223)
- [27]. L. M. Moshurchak, W. M. Lamanna, M. Bulinski, R. I. Wang, R. R. Garsuch, J. Jiang, D. Magnuson, M. Triemert, J. R. Dahn, High-Potential Redox Shuttle for Use in Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem Soc.* 156 (2009), pp. A309-A312.
- [28]. G. Y. Chen, K. E. Thomas-Alyea, J. Newman, T. J. Richardson, Characterization of an electroactive polymer for overcharge protection in secondary lithium batteries, *Electrochim. Acta* 50 (2005), pp. 4666-4673.
- [29]. G. Y. Chen, T. J. Richardson, Overcharge protection for high voltage lithium cells using two electroactive polymers, *Electrochem Solid-State Lett.* 9 (2006), pp. A24-A26.
- [30]. G. Y. Chen, T. J. Richardson, Overcharge protection for rechargeable lithium batteries using electroactive polymers, *Electrochem Solid-State Lett.* 7 (2004), pp. A23-A26.
- [31]. G. Chen, J. Richardson, Overcharge Protection for 4 V Lithium Batteries at High Rates and Low Temperatures, *J. Electrochem Soc.* 157 (2010), pp. A735-A740.