



DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102021000000704
Data Deposito	15/01/2021
Data Pubblicazione	15/07/2022

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	01	D	15	04
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	23	C	8	08
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	M	4	134
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	M	4	1395
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	M	4	36
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	M	4	38
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	M	4	62
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
H	01	M	10	052

Titolo

FLUORURAZIONE SUPERFICIALE CON FLUORO ELEMENTARE DI LITIO METALLICO USATO
COME ANODO IN BATTERIE A LITIO METALLICO

FLUORURAZIONE SUPERFICIALE CON FLUORO ELEMENTARE DI LITIO METALLICO USATO COME ANODO IN BATTERIE A LITIO METALLICO

CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione riguarda un processo di fluorurazione superficiale con fluoro
5 elementare di litio metallico da impiegarsi come anodo in batterie al litio metallico.

STATO DELLA TECNICA

Le batterie al litio metallico (LMB) possono essere classificate in batterie primarie o secondarie a seconda che siano o meno ricaricabili.

10 LMB primarie con alta densità energetica sono state concepite negli anni '70 e sono state impiegate in orologi, calcolatori e dispositivi medici portatili.

Generalmente la densità energetica delle batterie secondarie è più bassa di quelle primarie. Tuttavia, le batterie secondarie hanno più ampia applicazione poiché sono ricaricabili ripetutamente.

15 Le prime LMB progettate dal premio Nobel Stanley Wittingham alla Esso, utilizzavano Li metallico come elettrodo negativo e TiS_2 come elettrodo positivo. Questa ricerca subì una botta di arresto fino agli anni '80 a causa della pericolosità costituita dalla formazione di dendriti sulla superficie dell'anodo di litio. Verso la fine degli anni '70 sono state studiate le batterie agli ioni Li (LIB) anche chiamate batterie "sedie a dondolo" che prevedono una
20 serie di materiali stratificati ed intercalati sia per l'anodo che per il catodo. Basata sulla teoria di carica-scarica, gli ioni litio sono trasferiti dal catodo all'anodo senza essere ridotti in atomi di litio metallici durante la carica evitando così la formazione di dendriti.

Nel 1991 le LIB sono apparse per la prima volta sul mercato rivoluzionando e favorendo concomitantemente l'espansione del mercato dell'elettronica.

25 Le LIB che hanno dato le migliori performance sono quelle in cui l'anodo è in grafite. Tuttavia, la densità energetica di tali batterie ha raggiunto il limite e non può essere ulteriormente potenziata, quindi per ottenere batterie con densità energetiche più elevate la ricerca è ritornata a concentrarsi sulle LMB.

La chimica aggressiva del litio metallico ha dato luogo a parecchi problemi, tra cui uno dei problemi più pressanti, è la formazione di dendriti di litio, causa di rischi seri di sicurezza ed è dovuta alle proprietà inerenti dell'atomo di litio, ovvero all'alta barriera di diffusione dell'atomo di litio. Infatti, le dendriti tendono a formarsi sia sui buchi che si formano sul foglio metallico durante lo stripping iniziale, sia sulla superficie dell'anodo di Li nella fase di plating iniziale, quando si deposita litio metallico sull'anodo.

Le fasi ripetute di plating e stripping, in altre parole di deposito di litio metallico e di dissoluzione dello ione Li, danno luogo alla formazione di un grande numero di dendriti sulla superficie dell'anodo e bassa efficienza coulombica (CE).

10 La crescita continua di dendriti di Li può portare alla penetrazione e danneggiamento del separatore e causare corto circuito nella batteria, producendo una scarica di corrente elevata accompagnata da elevato sviluppo di calore e persino da esplosione.

Inoltre, la dissoluzione rapida ed irregolare di dendriti di litio vicino al sito attivo separa il litio dendritico dalla matrice metallica producendo il cosiddetto "Li morto" ovvero litio metallico elettricamente isolato che, durante i ripetuti cambi di volume dell'elettrolita, rimane avvolto in uno strato spesso di SEI (interfaccia solido-elettrolita), comprendente specie organiche e inorganiche a base di Li, che lo rendono inattivo. Il tutto si traduce in una perdita di litio attivo nell'elettrodo e quindi in una ridotta capacità della batteria.

È stato dimostrato che il litio fluoruro nello strato di SEI sia un componente chiave per prevenire la formazione e la crescita di dendriti nelle LMB, dal momento che lo ione Li^+ mostra una velocità di diffusione maggiore attraverso il LiF che attraverso il $\text{Li}_2(\text{CO}_3)_2$, poiché l'energia di barriera del primo è più bassa di 0,09V rispetto a quella del secondo.

Esistono molti metodi per ottenere questo strato di LiF sia mediante applicazione di uno strato già formato di LiF che di formazione in situ di litio fluoruro.

25 Tra quelli del primo tipo si cita ad esempio il metodo proposto da Peng et al. in cui si applicava sull'anodo uno strato arricchito in LiF, che comprendeva domini di LiF reticolato di dimensioni nanometriche, che previene le reazioni collaterali tra Li metallico e l'elettrolita dando luogo ad una ciclazione a lungo termine dell'anodo di Litio metallico.

Un altro metodo del primo tipo è stato proposto da Hou et al. che prevedeva l'applicazione di uno strato artificiale SEI arricchito in LiF e Li_3N sull'anodo di Li, in grado di stabilizzare

il litio metallico e gli elettroliti, potenziando così la compatibilità all'interfaccia sull'anodo di litio metallico.

Un metodo di ottenimento di LiF del secondo tipo è stato proposto da Lang et. al. mediante reazione in situ tra il litio metallico ed una soluzione di polivinilidene fluoruro (PVDF) in dimetilformammide (DMF), per fabbricare un anodo ricoperto con uno strato di LiF. Questo film di SEI è in grado di sopprimere la formazione di dendriti e di ridurre le reazioni collaterali tra il litio metallico e l'elettrolita a base di carbonati (vedi review di R. Wang et al. *Journal of Energy Chemistry* 48 (2020) 145-159; <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.12.024>).

E' previsto anche un metodo del primo tipo con il quale si applica uno strato di LiF per chemical vapour deposition (CVD) (J. Koh et al. *Thin Solid Films* 119-125; <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.01.48>).

La maggior parte dei metodi del secondo tipo mediante formazione di LiF sull'anodo per reazione chimica contempla una fluorurazione indiretta mediante decomposizione di un composto organico fluorurato come ad esempio quello di Lang et al., menzionato nella sopra citata review di Wang et al., consentendo la formazione di LiF, ma anche di ulteriori strati di composti carboniosi di vario tipo. In ogni caso questi processi sono difficilmente scalabili, perché richiedono anche temperature molto elevate e non sempre danno dei risultati riproducibili.

Ad esempio, S. Sun et al. descrivono uno strato protettivo SEI formato da un materiale composito a base di LiF /polimero defluorurato, uniformemente depositato su litio metallico mediante pressatura a rullo su Li di PTFE come strato sacrificale. Lo strato SEI formato con questo processo è quindi costituito da uno strato più interno a contatto con il litio metallico arricchito in litio, mentre lo strato più esterno dal lato dell'elettrolita consta di un materiale polimerico costituito da una miscela di un poliene ed un fluoropolimero insaturo (S. Sun et al. *J. Mater. Chem. A* 2020, 8, 17729-17237; DOI:10.1039/d0ta05372d).

D. Lin et al. hanno invece divulgato un processo di formazione di uno strato protettivo di LiF per trattamento con Freon gassoso R134A (1,1,2,2 tetrafluoroetano) e Li metallico a temperature non inferiori a 150°C. Dapprima si forma $(\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_2)^- \text{Li}^+$, successivamente per α o per β eliminazione si ottiene LiF. In ogni caso si formano ulteriori sottoprodotti e

piuttosto complessi. Per ridurre il quantitativo di questi sottoprodotti bisogna lavorare a 180°C. (D. Lin et al., Nano letters 2017, 17, 3731-3737; DOI: 10.121/acs.nanolett7b0120).

Zhao et al. hanno invece pensato di utilizzare, come fonte di fluoro per formare lo strato di LiF sull'anodo il polimero fluorurato CYTOP, il quale, degradando a T di 350°C rilascia il fluoro che, venendo a contatto con l'anodo di Li, forma su di esso un rivestimento di LiF (J. Zhao et al. J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 11550-11558. DOI:10.1021/Jacs.7b05251).

Un ulteriore metodo per formare il rivestimento di Li fluoruro sull'anodo descritto da He et al prevede come agente fluorurante al posto di un agente fluorurante organico, un agente fluorurante inorganico quale il trifluoruro di azoto NF₃. Anche in questo caso per ottenere uno strato uniforme di LiF bisogna operare a temperature elevate non meno di 180°C ed in ogni caso lo strato di LiF non è sufficientemente resistente perché in fase di plating è soggetto a tali e tanti cambiamenti morfologici, da non distinguersi più dal litio metallico e ciò si verifica già dopo essere stato sottoposto a 1,5 cicli. (M. He et al, PNAS/ January 7, 2020/ vol.117/ no.1/7 3-79. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1911017116)

15

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Il richiedente ha invece trovato un processo di fluorurazione superficiale di litio metallico sicuro, con il quale è possibile ottenere uno strato uniforme sull'anodo di litio, grazie al quale l'anodo di litio può essere sottoposto ad innumerevoli cicli.

Questo processo è inoltre facilmente scalabile, trasformabile ed operabile addirittura in continuo se si modulano opportunamente le condizioni operative. Inoltre, a differenza dei trattamenti sopra-citati ottenuti tramite produzione in-situ di fluoro gassoso, il processo proposto dalla presente invenzione non comporta l'emissione di sottoprodotti dati dalla decomposizione dei precursori, grazie all'impiego di fluoro gassoso. Inoltre, il fluoro gassoso è già ampiamente utilizzato industrialmente nel settore dei materiali fluorurati.

Il processo in particolare comprende la fluorurazione con fluoro gassoso sulla superficie di litio metallico a pressione compresa tra 0,01 mbar e 10 bar ed a temperature comprese tra -78 e 180 °C.

È possibile utilizzare un gas diluente inerte insieme al fluoro nelle condizioni di reazione con una pressione compresa tra 0,01 mbar e 10 bar. Gas inerti nelle condizioni di reazione

30

possono essere ad esempio: gas nobili, in particolare He o Ar, i perfluoroalcani, come ad esempio CF_4 o C_2F_6 , oppure gas inerti fluorurati come ad esempio l'esafluoruro di zolfo, SF_6 . Con questa metodologia è possibile flussare la miscela gassosa contenente il fluoro (puro o diluito) nel reattore di fluorurazione con un flusso compreso tra 0.05 e 100 NL/h.

5 L'esperto del ramo può comunque opportunamente scegliere il gas diluente in funzione delle condizioni operative in modo che non interferisca con il processo di fluorurazione superficiale.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è un anodo di Li metallico per batterie a litio metallico (LMB) rivestito superficialmente con uno strato a base di LiF, in cui detto strato è
10 essenzialmente costituito da LiF, ed è preferibilmente ottenuto con il processo secondo la presente invenzione.

Infine, ulteriore oggetto della presente invenzione è una batteria a Li metallico (LMB) comprendente l'anodo oggetto della presente invenzione.

15 DESCRIZIONE DELLE FIGURE

Fig. 1 descrive l'andamento di potenziale nel tempo dell'anodo ciclato di litio metallico rivestito superficialmente con LiF secondo le modalità descritte nell'esempio 1.

Fig. 2 riporta lo spettrogramma di impedenza elettrochimica di detto anodo rivestito con LiF secondo le condizioni operative dell'esempio 1 prima e dopo essere ciclato.

20 Fig. 3 riporta l'andamento di potenziale nel tempo dell'anodo ciclato di litio metallico rivestito superficialmente con LiF secondo le modalità descritte nell'esempio 2.

Fig. 4 riporta l'andamento di potenziale nel tempo dell'anodo ciclato di litio metallico rivestito superficialmente con LiF secondo le modalità descritte nell'esempio 3.

Fig. 5 riporta l'andamento di potenziale nel tempo dell'anodo ciclato di litio metallico
25 rivestito superficialmente con LiF secondo le modalità descritte nell'esempio 4.

Fig. 6 riporta l'andamento di potenziale nel tempo dell'anodo ciclato di litio metallico rivestito superficialmente con LiF secondo le modalità descritte nell'esempio 5.

Fig. 7 riporta l'andamento di potenziale nel tempo dell'anodo ciclato di litio metallico rivestito superficialmente con LiF secondo le modalità descritte nell'esempio 6.

Fig. 8 riporta l'andamento di potenziale nel tempo dell'anodo ciclato di litio metallico rivestito superficialmente con LiF secondo le modalità descritte nell'esempio 7.

Fig. 9 riporta l'andamento di potenziale nel tempo dell'anodo ciclato di litio metallico rivestito superficialmente con LiF secondo le modalità descritte nell'esempio 8.

5 Fig. 10 riporta l'andamento di potenziale nel tempo dell'anodo ciclato di litio metallico rivestito superficialmente con LiF secondo le modalità descritte nell'esempio 9.

Fig. 11 riporta l'andamento di potenziale nel tempo dell'anodo ciclato di litio metallico rivestito superficialmente con LiF secondo le modalità descritte nell'esempio 10.

10 Fig. 12 riporta l'andamento di potenziale nel tempo dell'anodo ciclato di litio metallico rivestito superficialmente con LiF secondo le modalità descritte nell'esempio 11.

Fig. 13 riporta l'andamento di potenziale nel tempo dell'anodo ciclato di litio metallico rivestito superficialmente con LiF secondo le modalità descritte nell'esempio 12.

15 Fig. 14 riporta l'andamento di potenziale nel tempo dell'anodo di litio metallico rivestito superficialmente con LiF secondo le modalità riportate nell'esempio 13 e ciclato in cella completa con catodo LFP.

Fig. 15 riporta la capacità specifica di carica e scarica ed efficienza coulombica nel tempo in funzione del tempo dell'anodo di litio metallico rivestito superficialmente con LiF secondo le modalità riportate nell'esempio 13 e ciclato in cella completa con catodo LFP.

20 DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Per gli scopi della presente invenzione con la definizione di "processo comprendente" non si esclude la presenza di ulteriori stadi oltre allo stadio espressamente citato dopo tale definizione.

25 Con la definizione di "processo costituito da" si intende che tale processo esclude la presenza di ulteriori stadi oltre a quello espressamente riportato dopo tale definizione.

Preferibilmente il processo dell'invenzione è costituito da detto trattamento superficiale con fluoro gassoso puro o diluito con gas inerte.

Con strato “essenzialmente costituito da LiF”, dell’anodo secondo la presente invenzione, si intende che detto strato contiene LiF in quantitativi superiori al 92% in peso, preferibilmente in quantitativi superiori al 95% ancor più preferibilmente in quantitativi superiori al 98% in peso.

- 5 L’anodo oggetto della presente invenzione viene preferibilmente ottenuto con il processo secondo la presente invenzione.

Il processo secondo la presente invenzione viene preferibilmente condotto a temperature comprese tra -30 e 130°C e più preferibilmente tra 0 e 90°C, ancor più preferibilmente tra 15 e 80°C.

- 10 Le pressioni sono preferibilmente comprese tra 0,01 e 1000 mbar, più preferibilmente tra 0,5 e 200 mbar.

Il quantitativo di fluoro da aggiungere nel processo dell’invenzione è preferibilmente compreso tra $2,5 \cdot 10^{-9}$ e 0,51 moli di fluoro/ cm² di litio metallico, più preferibilmente tra $5,08 \cdot 10^{-9}$ e 0,255 moli di fluoro/ cm² di litio metallico.

- 15 Con il processo dell’invenzione è possibile ottenere un anodo rivestito con LiF in tempi molto brevi che vanno da 1 secondo a 40 minuti e sono preferibilmente compresi tra 1 e 30 minuti.

L’anodo ottenuto con il processo dell’invenzione è molto stabile e resiste per moltissimi cicli, ad esempio oltre 2000 cicli di stripping e plating.

- 20 Proprio per questo le batterie ulteriore oggetto della presente invenzione, che contengono siffatti anodi possono essere vantaggiosamente impiegate nell’industria automotive, come in altre applicazioni di accumulo di energia dalla piccola alla grande scala.

- Nelle batterie ulteriore oggetto secondo la presente invenzione la scelta dell’elettrolita non è critica. Infatti, si possono impiegare solventi appartenenti, ma non limitati, alla famiglia
 25 dei carbonati ciclici e lineari (dimetil carbonato, etilene carbonato, propilene carbonato, dietil carbonato, ecc.), eteri (glime, diossolano (DOL), dimetil etere (DME), polietilene glicole, polietilene ossido, tetraidrofurano, ecc), solfossidi (ad esempio dimetilsolfossido (DMSO), ecc.), liquidi ionici, sali ionomerici (ad esempio Nafion®, Aquivion®, ecc.) gel polimerici, polimeri, ceramici conduttori (ad esempio Lithium super ionic conductor (come
 30 $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$, Lithium lanthanum zirconium oxide ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$, ecc.). Il

sale di litio è compreso, ma non limitato, tra LiClO_4 , LiNO_3 , LiPF_6 , LiFSI , LiTFSI , LiBF_4 , LiAsF_6 . Preferibilmente si impiega un elettrolita composto da 1M LiPF_6 in dietil carbonato:etilene carbonato (1:1 in volume) o da 1M LiTFSI in 1,3-diossolano:1,2-dimetossietano (1:1 in volume) con l'aggiunta di 1-3% in peso di LiNO_3 . Tuttavia, secondo
 5 forme realizzative preferite dell'invenzione come elettroliti si impiegano miscele di elettroliti ottenuti dalla miscelazione di 1M LiPF_6 in dietil carbonato: etilene carbonato (1:1 in volume) oppure da 1M LiTFSI in 1,3-diossolano:1,2-dimetossietano (1:1 in volume) con LiNO_3 , fluoroetilene carbonato, vinilene di carbonato e altri additivi stabilizzanti della SEI.

Anche la scelta del catodo non è critica per le batterie oggetto della presente invenzione,
 10 quindi si possono impiegare quelli di tipo convenzionali, scelta che comprende ma non si limita a catodi quali gli ossidi dei metalli di transizione (litio cobalto ossido, LiNiO_2 , litio nichel cobalto alluminio ossido, litio manganese ossido, nichel-manganese cobalto, litio-ossido di titanio, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , CuO , NiO , MnO_2 , SnO_2 , ecc.), gli ossidi dei semiconduttori (SiO_2 , Al_2O_3 , ecc.), i fluoruri dei metalli di transizione (FeF_2 , FeF_3 , CoF_3 ,
 15 CuF_2 , NiF_2 , BiF_3 , ecc.), i cloruri dei metalli di transizione (FeCl_3 , FeCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , AgCl_2 , AgCl , ecc.), i solfuri dei metalli di transizione (Ni_3S_2 , FeS_2 , CoS_2 , TiS_2 , TiS_3 , CuS , Cu_2S , VS_2 , ecc.), lo zolfo (S), ogni combinazione di carbonio-zolfo (CS), il carbonio fluorurato (C_xF_y), lo iodio (I), il fosforo e i fosfuri dei metalli di transizione (CoP , Ni_2P , WP , MoP , CoP , FeP , Cu_3P , NiP_2 , ecc.), i carboniosi (Graphene, Graphite, Nanoplatelets, Carbon
 20 Black, Acetylene Black, Ketjen Black, Multi Walled Carbon Nanotubes, Single Walled Carbon Nanotubes, Carbon Nanofibers, ecc.) i fosfati (LMP, LFP, LCP, LiFeSO_4F , LiVPO_4F , ecc.), i metalli di transizione (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn, ecc.), SOCl_2 , SO_2Cl_2 , SO_2 , Ag_2CrO_4 , ossidi di argento ossido vanadio (SVO), rame
 25 ossifosfato, PbCuS , piombo bismutato, selenio, aria. Preferibilmente si impiega un catodo prelitiato come ad esempio litio ferro fosfato (LFP), litio cobalto ossido (LCO), litio manganese ossido (LiMn_2O_4), litio cobalto ossido contenente nichel, manganese e alluminio (NMC, NCA). Alcuni esempi di brevetti in cui vengono impiegati i sopracitati catodi sono i seguenti EP2983230A1, US9755234B2, US7722848B2, US6103213A,
 30 WO2016106321A1, WO2007034243A1.

Si riportano i seguenti esempi anche negli esempi seguenti che riportiamo qui di seguito a scopo illustrativo, ma non limitativo.

Es.1: Fluorurazione a 100 mbar per 3 min a Ta (25 °C)

Un disco di litio di 1 mm di spessore e 15 mm di diametro è inserito nel reattore di fluorurazione. Il fluoro gassoso F₂ è stato iniettato nel reattore di fluorurazione ad una
5 pressione di 100 mbar, a temperatura ambiente per 3 min. L'anodo di litio fluorurato così ottenuto è stato ciclato (plating-stripping) a 2mA/cm² e 1mAh/cm², impiegando come elettrolita 1M LiTFSI in 1,3-diossolano:1,2-dimetossietano (1:1 in volume) con l'aggiunta di 1-3% in peso di LiNO₃. La figura 1 mostra l'andamento del potenziale nel tempo. La
10 figura 2 mostra lo spettrogramma di impedenza elettrochimica prima di ciclare e dopo 3 cicli.

Es.2: Fluorurazione a 29 mbar per 3 min a Ta (25 °C) con pre-cicli.

Un disco di litio di 1 mm di spessore e 15 mm di diametro viene posizionato nel reattore di fluorurazione, con volume ridotto. Il fluoro gassoso F₂ è stato iniettato nel reattore di
15 fluorurazione ad una pressione di 29 mbar, a temperatura ambiente per 3 min. Uno degli anodi di litio fluorurato così ottenuto è stato ciclato a 0,1 mA/cm² e 0,2 mAh/cm² per 1,5 cicli (plating-stripping-plating) e successivamente a 2 mA/cm² e 1mAh/cm², impiegando come elettrolita 1M LiTFSI in 1,3-diossolano:1,2-dimetossietano (1:1 in volume) con l'aggiunta di 1-3% in peso di LiNO₃. Il grafico relativo all'andamento del potenziale nel
20 tempo è riportato in Figura 3.

Es.3: Fluorurazione a 35 mbar per 3 min ad 80 °C con pre-cicli,

Un disco di litio di 1 mm di spessore e 15 mm di diametro è posizionato nel reattore di fluorurazione, con volume ridotto. Il fluoro gassoso F₂ è stato iniettato nel reattore di
25 fluorurazione ad una pressione di 35 mbar, ad una temperatura di 80 °C per 3 min. L'anodo di litio fluorurato così ottenuto è stato ciclato a 0,1 mA/cm² e 0,2 mAh/cm² per 1.5 cicli (plating-stripping-plating) e successivamente a 2 mA/cm² e 1mAh/cm² impiegando come elettrolita 1M LiTFSI in 1,3-diossolano:1,2-dimetossietano (1:1 in volume) con l'aggiunta di 1-3% in peso di LiNO₃. Il grafico relativo all'andamento del potenziale nel tempo è riportato in Figura 4.

30 *Es.4: Fluorurazione a 35 mbar per 3 min ad 80 °C con pre-cicli,*

Un disco di litio di 200 micron di spessore e 15 mm di diametro è posizionato nel reattore di fluorurazione, con volume ridotto. Il fluoro gassoso F₂ è stato iniettato nel reattore di fluorurazione ad una pressione di 35 mbar, ad una temperatura di 80 °C per 3 min. L' anodo di litio fluorurato così ottenuto è stato ciclato a 0,1 mA/cm² e 0,2 mAh/cm² per 1.5 cicli (plating-stripping-plating) e successivamente a 2 mA/cm² e 1mAh/cm² impiegando come elettrolita 1M LiTFSI in 1,3-diossolano:1,2-dimetossietano (1:1 in volume) con l'aggiunta di 1-3% in peso di LiNO₃. Il grafico relativo all'andamento del potenziale è riportato in Figura 5.

Es.5: Fluorurazione a 18 mbar per 30 min a Ta (25 °C) con pre-cicli

10 Un disco di litio di 1 mm di spessore e 15 mm di diametro è posizionato nel reattore di fluorurazione, con volume ridotto. Il fluoro gassoso F₂ è stato iniettato nel reattore di fluorurazione ad una pressione di 6 mbar, a temperatura ambiente per 30 min. L'anodo di litio fluorurato così ottenuto è stato ciclato a 0,1 mA/cm² e 0,2 mAh/cm² per 1.5 cicli (plating-stripping-plating) e successivamente a 2 mA/cm² e 1 mAh/cm² impiegando come elettrolita 1M LiTFSI in 1,3-diossolano:1,2-dimetossietano (1:1 in volume) con l'aggiunta di 1-3% in peso di LiNO₃. Il grafico relativo all'andamento del potenziale nel tempo è riportato in Figura 6.

Es.6: Fluorurazione a 32 mbar per 3 min a 50 °C con pre-cicli.

Un disco di litio di 1 mm di spessore e 15 mm di diametro è posizionato nel reattore di fluorurazione, con volume ridotto. Il fluoro gassoso F₂ è stato iniettato nel reattore di fluorurazione ad una pressione di 32 mbar, ad una temperatura di 50 °C per 3 min. L'anodo di litio fluorurato così ottenuto è stato ciclato a 0,1 mA/cm² e 0,2 mAh/cm² per 1,5 cicli (plating-stripping-plating) e successivamente a 2 mA/cm² e 1mAh/cm² impiegando come elettrolita 1M LiTFSI in 1,3-diossolano:1,2-dimetossietano (1:1 in volume) con l'aggiunta di 1-3% in peso di LiNO₃. Il grafico relativo all'andamento del potenziale nel tempo è riportato Figura 7.

Es.7: Fluorurazione a 6 mbar per 30 min a Ta (25 °C) con pre-cicli.

Un disco di litio di 200 micron di spessore e 15 mm di diametro è posizionato nel reattore di fluorurazione, con volume ridotto. Il fluoro gassoso F₂ è stato iniettato nel reattore di fluorurazione ad una pressione di 6 mbar, a temperatura ambiente per 30 min. L' anodo di litio fluorurato così ottenuto è stato ciclato a 0,1 mA/cm² e 0,2 mAh/cm² per 1,5 cicli

(plating-stripping-plating) e successivamente a 2 mA/cm^2 e 1 mAh/cm^2 impiegando come elettrolita 1 M LiTFSI in 1,3-diossolano:1,2-dimetossietano (1:1 in volume) con l'aggiunta di 1-3% in peso di LiNO_3 . Il grafico relativo all'andamento del potenziale nel tempo è riportato in Figura 8.

5 *Es.8: Fluorurazione a 100 mbar per 10 min a Ta (25 °C) senza pre-cicli.*

Un disco di litio di 1 mm di spessore e 15 mm di diametro è posizionato nel reattore di fluorurazione. Il fluoro gassoso F_2 è stato iniettato nel reattore di fluorurazione ad una pressione di 100 mbar, a temperatura ambiente per 10 min. L'anodo di litio fluorurato così ottenuto è stato ciclato a 1 mA/cm^2 e $0,5 \text{ mAh/cm}^2$ per 1,5 cicli (plating-stripping-plating) e
10 successivamente a 2 mA/cm^2 e 1 mAh/cm^2 impiegando come elettrolita 1 M LiTFSI in 1,3-diossolano:1,2-dimetossietano (1:1 in volume) con l'aggiunta di 1-3% in peso di LiNO_3 . Il grafico relativo all'andamento del potenziale nel tempo è riportato in Figura 9.

Es.9: Fluorurazione a 20 mbar per 10 min a Ta (25 °C) senza pre-cicli.

Un disco di litio di 1 mm di spessore e 15 mm di diametro è posizionato nel reattore di
15 fluorurazione. Il fluoro gassoso F_2 è stato iniettato nel reattore di fluorurazione ad una pressione di 20 mbar, a temperatura ambiente per 10 min. L'anodo di litio fluorurato così ottenuto è stato ciclato a 1 mA/cm^2 e $0,5 \text{ mAh/cm}^2$ per 1,5 cicli (plating-stripping-plating) e successivamente a 2 mA/cm^2 e 1 mAh/cm^2 impiegando come elettrolita 1 M LiTFSI in 1,3-diossolano:1,2-dimetossietano (1:1 in volume) con l'aggiunta di 1-3% in peso di LiNO_3 . Il
20 grafico relativo all'andamento del potenziale nel tempo è riportato in Figura 10.

Es.10 Fluorurazione a 6 mbar per 3 min a Ta (25 °C) con pre-cicli.

Un disco di litio di 1 mm di spessore e 15 mm di diametro è posizionato nel reattore di fluorurazione, con volume ridotto. Il fluoro gassoso F_2 è stato iniettato nel reattore di fluorurazione ad una pressione di 6 mbar, a temperatura ambiente per 3 min. L'anodo di di
25 litio fluorurato così ottenuto è stato ciclato a $0,1 \text{ mA/cm}^2$ e $0,2 \text{ mAh/cm}^2$ per 1,5 cicli (plating-stripping-plating) e successivamente a 2 mA/cm^2 e 1 mAh/cm^2 impiegando come elettrolita 1 M LiTFSI in 1,3-diossolano:1,2-dimetossietano (1:1 in volume) con l'aggiunta di 1-3% in peso di LiNO_3 . Il grafico relativo all'andamento del potenziale nel tempo è riportato in figura 11.

30 *Es.11: Fluorurazione a 0,6 mbar per 3 min a Ta (25 °C) con pre-cicli.*

Un disco di litio di 1 mm di spessore e 15 mm di diametro è posizionato nel reattore di fluorurazione, con volume ridotto. Il fluoro gassoso F_2 è stato iniettato nel reattore di fluorurazione ad una pressione di 0,6 mbar, a temperatura ambiente per 3 min. L' anodo di litio fluorurato così ottenuto è stato ciclato a $0,1 \text{ mA/cm}^2$ e $0,2 \text{ mAh/cm}^2$ per 1,5 cicli (plating-stripping-plating) e successivamente a 2 mA/cm^2 e 1 mAh/cm^2 , impiegando come elettrolita 1M LiTFSI in 1,3-diossolano:1,2-dimetossietano (1:1 in volume) con l'aggiunta di 1-3% in peso di $LiNO_3$. Il grafico relativo all'andamento del potenziale nel tempo è riportato in Figura 12.

Es.12: Fluorurazione a 6 mbar per 30 s a Ta (25 °C) con pre-cicli

10 Un disco di litio di 1 mm di spessore e 15 mm di diametro è posizionato nel reattore di fluorurazione, con volume ridotto. Il fluoro gassoso F_2 è stato iniettato nel reattore di fluorurazione ad una pressione di 6 mbar, a temperatura ambiente per 30 s. L' anodo di litio fluorurato così ottenuto è stato ciclato a $0,1 \text{ mA/cm}^2$ e $0,2 \text{ mAh/cm}^2$ per 1,5 cicli (plating-stripping-plating) e successivamente a 2 mA/cm^2 e 1 mAh/cm^2 impiegando come elettrolita
15 1M LiTFSI in 1,3-diossolano:1,2-dimetossietano (1:1 in volume) con l'aggiunta di 1-3% in peso di $LiNO_3$. Il grafico relativo all'andamento del potenziale nel tempo è riportato in Figura 13.

Es.13: Fluorurazione a 100 mbar per 3 min a Ta (25 °C), l'anodo ottenuto è stato utilizzato in cella completa con LFP

20 Un disco pulito di litio di 1 mm di spessore e 15 mm di diametro è posizionato nel reattore di fluorurazione, con volume ridotto. Il fluoro gassoso F_2 è stato iniettato nel reattore di fluorurazione ad una pressione di 100 mbar, a temperatura ambiente per 3 min. l'anodo di litio fluorurato così ottenuto è stato ciclato a $0,204 \text{ mA/cm}^2$ in cella completa con un catodo a base di Li Fe fosfato (LFP) impiegando come elettrolita 1M LiTFSI in 1,3-diossolano:1,2-
25 dimetossietano (1:1 in volume) con l'aggiunta di 1-3% in peso di $LiNO_3$. Il grafico relativo all'andamento del potenziale è riportato in Figura 14 mentre la capacità specifica di carica e scarica ed efficienza coulombica nel tempo sono riportati in Figura 15.

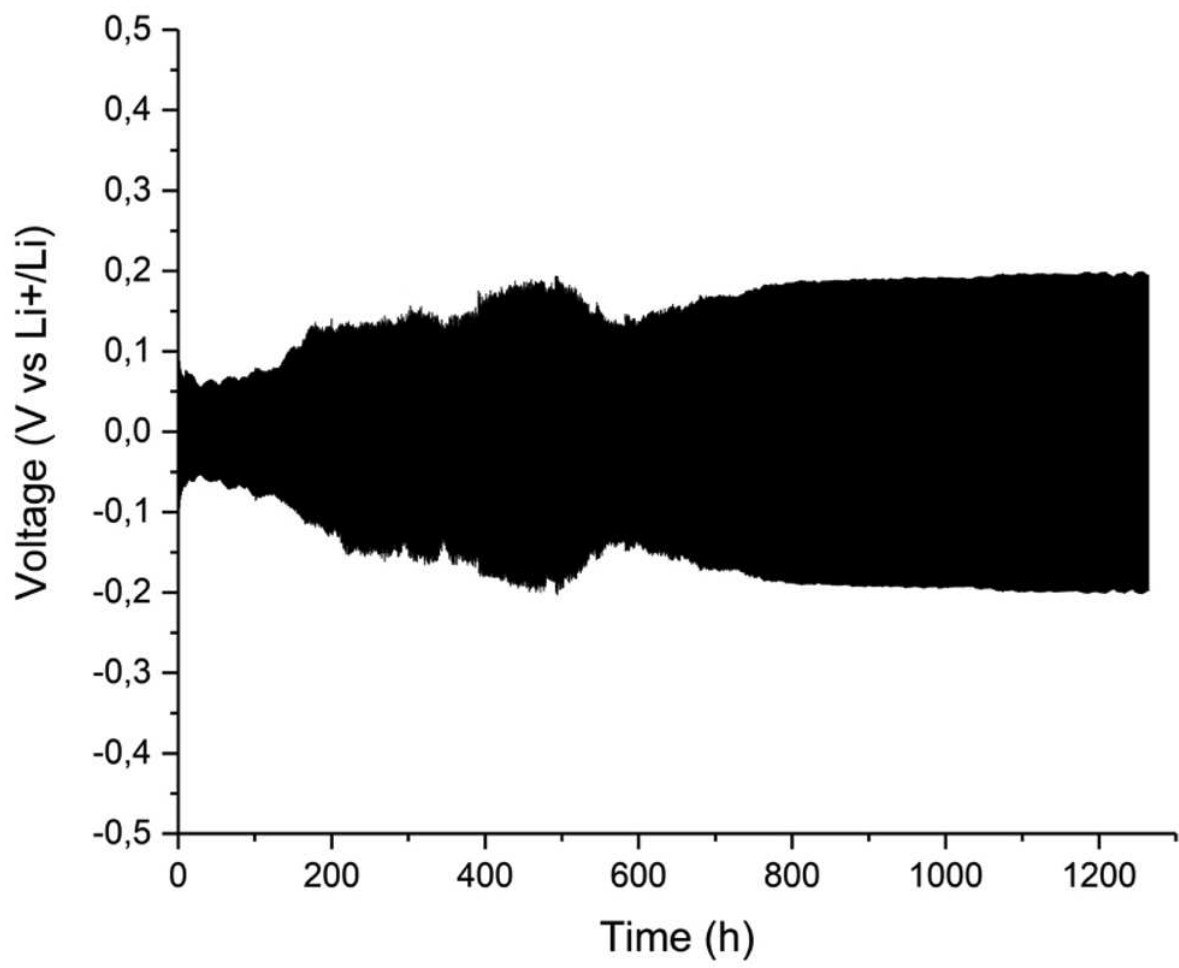
RIVENDICAZIONI

1. Processo di rivestimento superficiale di litio metallico con litio fluoruro, comprendente un trattamento della superficie di litio metallico con fluoro gassoso a pressione compresa tra 0,01 mbar e 10 bar ed a temperature comprese tra -78 e 180°C.
- 5 2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui il litio metallico è trattato con un quantitativo di fluoro gassoso è compreso tra $2,5 \cdot 10^{-9}$ e 0,51 moli di fluoro/ cm² di litio metallico,
3. Processo secondo la rivendicazione 2, in cui detto quantitativo di fluoro gassoso è compreso tra $5,08 \cdot 10^{-9}$ e 0,255 moli di fluoro/ cm² di litio metallico.
- 10 4. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-3, i cui il fluoro gassoso è miscelato con un gas inerte.
5. Processo secondo la rivendicazione 4, in cui detto gas inerte è scelto tra He, Ar, perfluoroalcani, SF₆.
6. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-5, in cui il fluoro gassoso o la
15 miscela di fluoro gassoso o gas inerte viene introdotto/a nell'ambiente di reazione con una portata compresa tra 0,05 e 100 NL/h.
7. Processo secondo la rivendicazione una qualsiasi delle rivendicazioni 1-6, in cui la temperatura è compresa tra -30 e 130°C.
8. Processo secondo la rivendicazione 7, in cui la temperatura è compresa tra 0 e 90°C.
- 20 9. Processo secondo la rivendicazione 8, in cui detta temperatura è compresa tra 15 e 80°C.
10. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-9, in cui le pressioni sono comprese tra 0,01 e 1000mbar.
11. Processo secondo la rivendicazione 10, in cui dette pressioni sono comprese tra 0,5 e 200 mbar.
- 25 12. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-11, in cui detto litio metallico è trattato con fluoro gassoso per un tempo compreso tra 1 secondo a 40 minuti.
13. Processo secondo la rivendicazione 12, in cui detto tempo è compreso tra 1 e 30 minuti.
14. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-13, costituito da detto trattamento superficiale con fluoro gassoso.
- 30 15. Anodo di litio metallico per batterie a litio metallico rivestito superficialmente con uno strato a base di LiF, in cui detto strato è essenzialmente costituito da LiF.
16. Anodo secondo la rivendicazione 15, in cui il contenuto di LiF in detto strato è superiore al 95%.

17. Anodo secondo la rivendicazione 16, in cui il contenuto di LiF è superiore al 98%.
 18. Anodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 14-16, ottenuto con il processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-13
 19. Batteria al litio metallico contenente l'anodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 14-17.
- 5

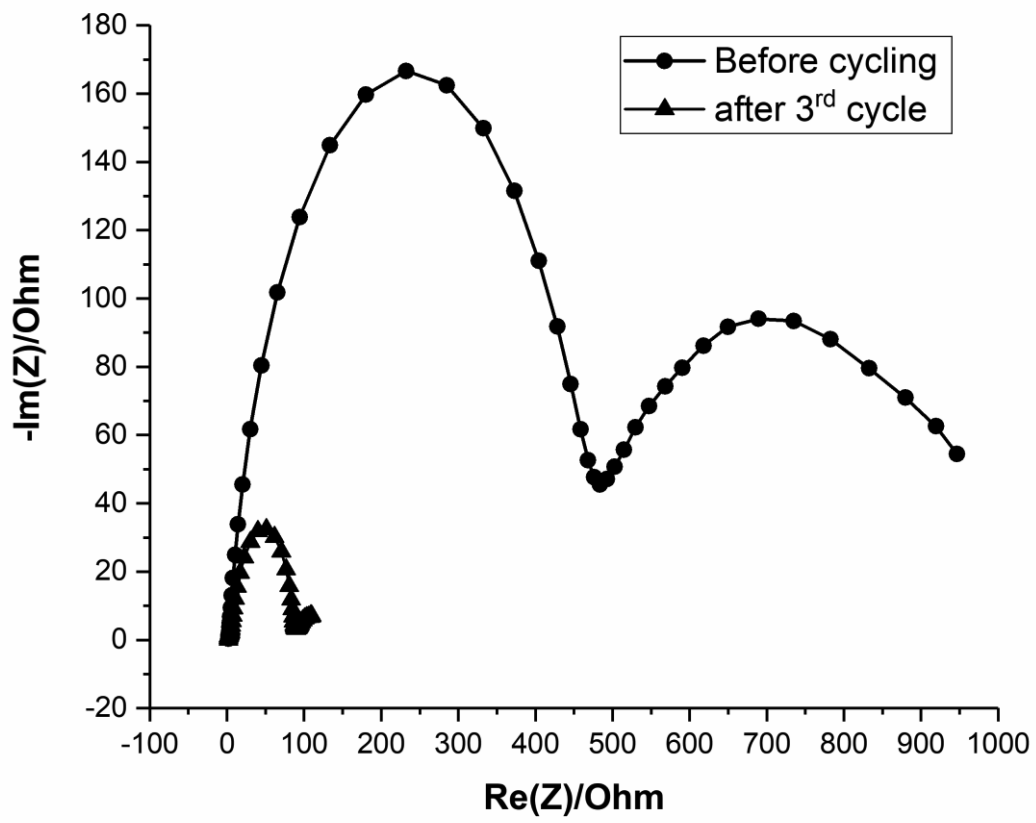
1/15

Fig.1



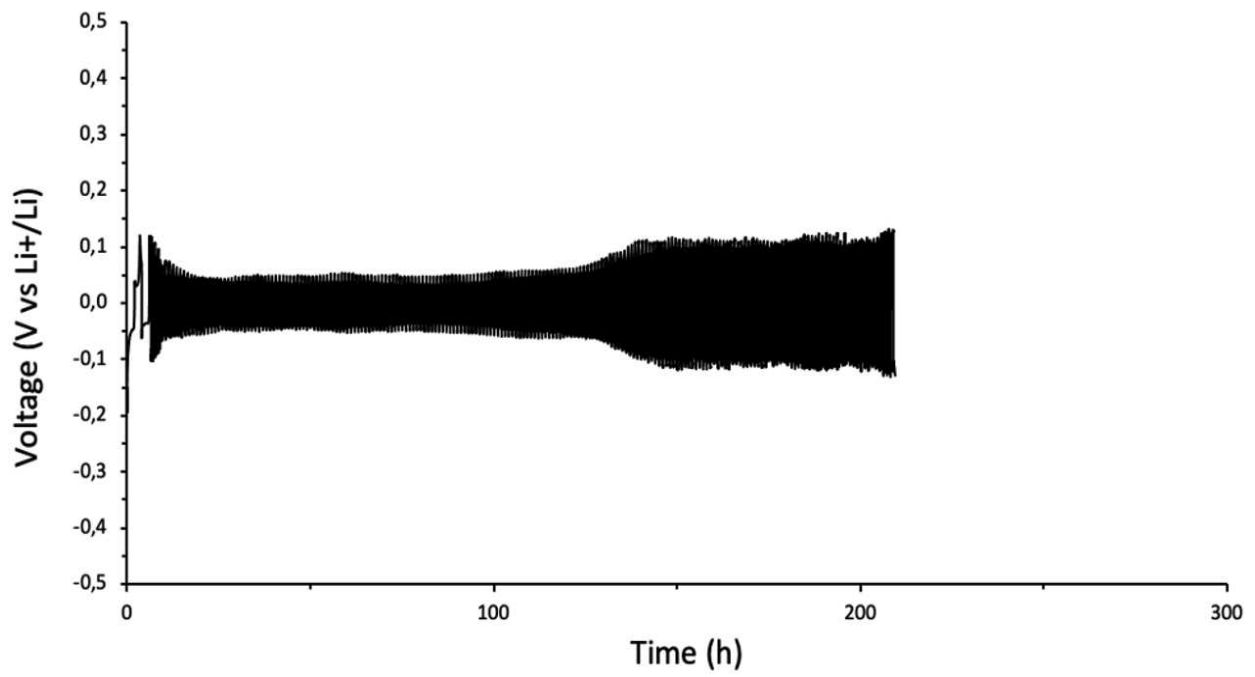
2/15

Fig.2



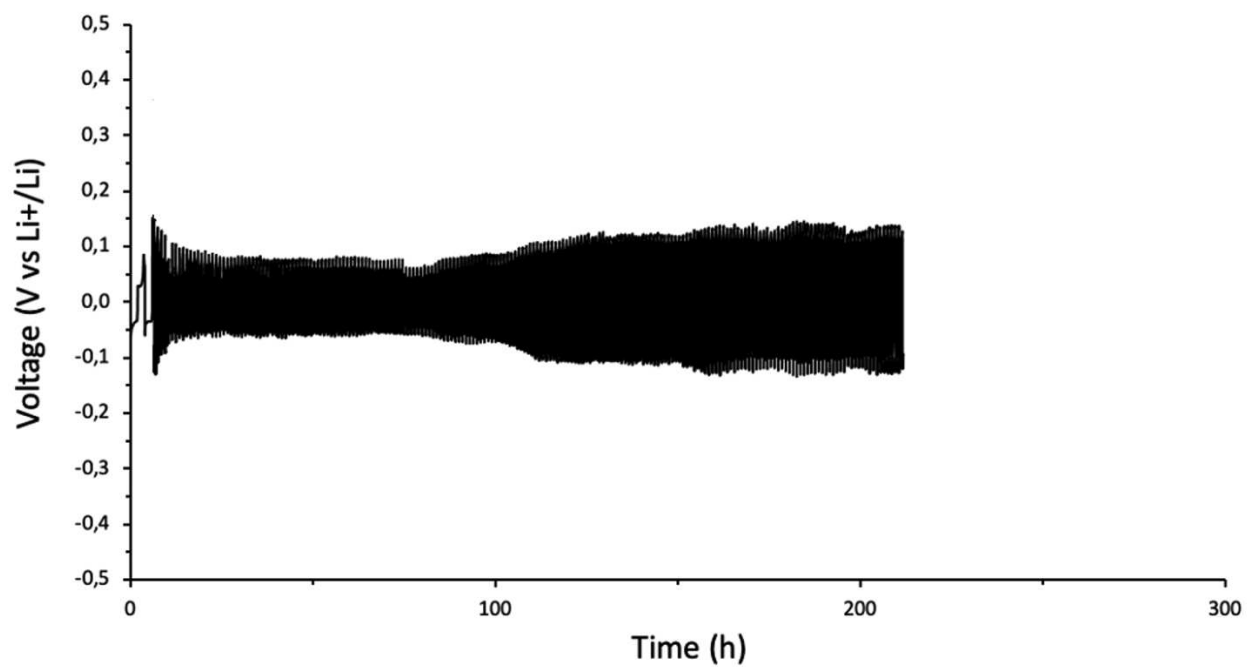
3/15

Fig.3



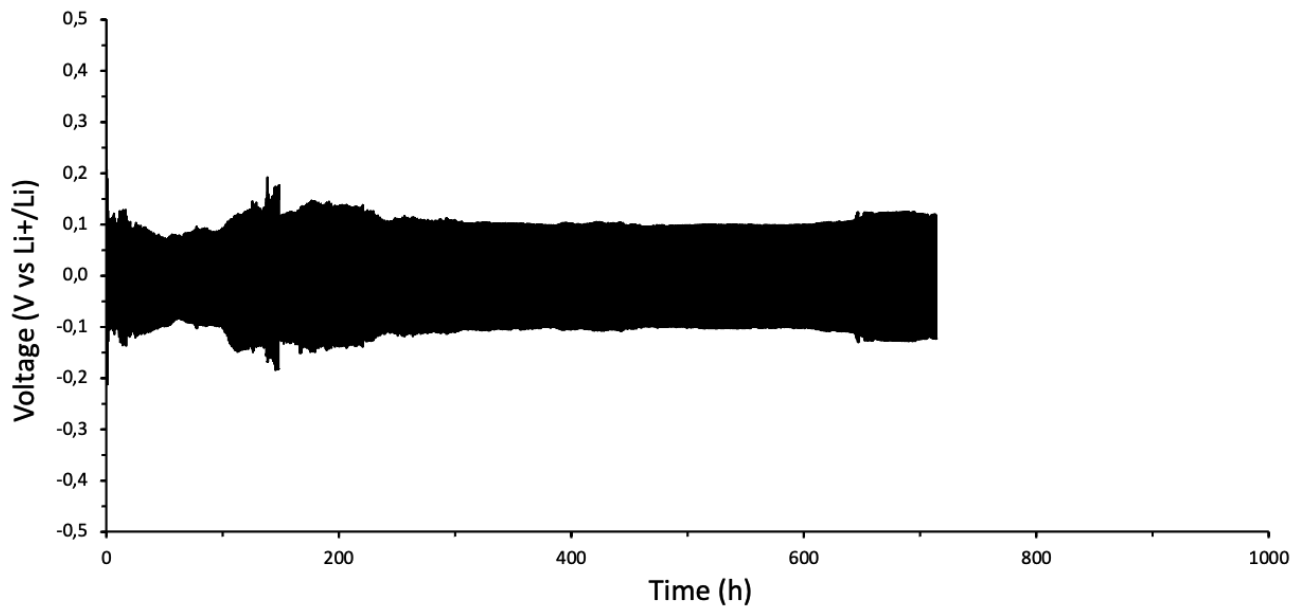
4/15

Fig.4



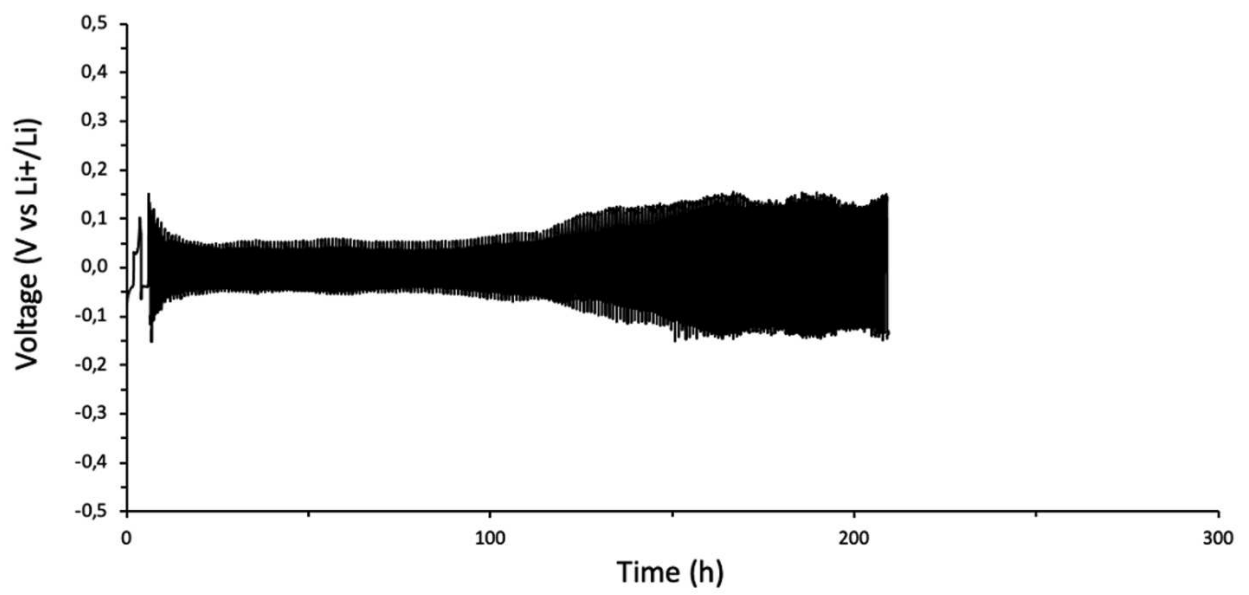
5/15

Fig.5



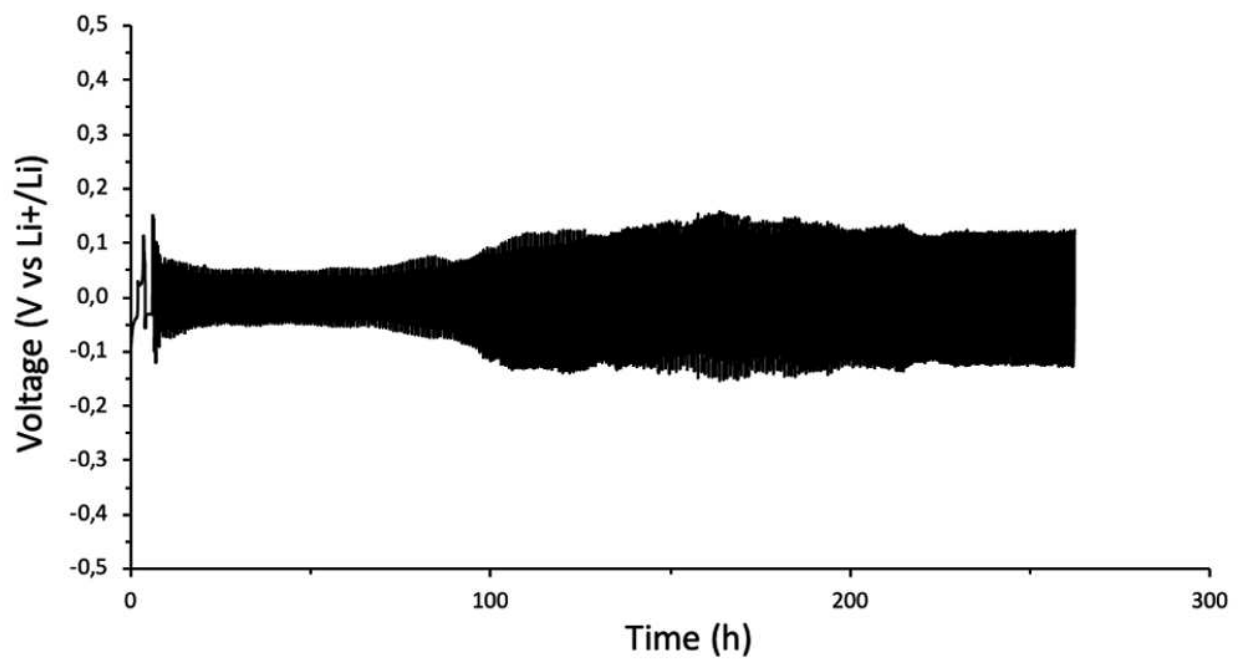
6/15

Fig.6



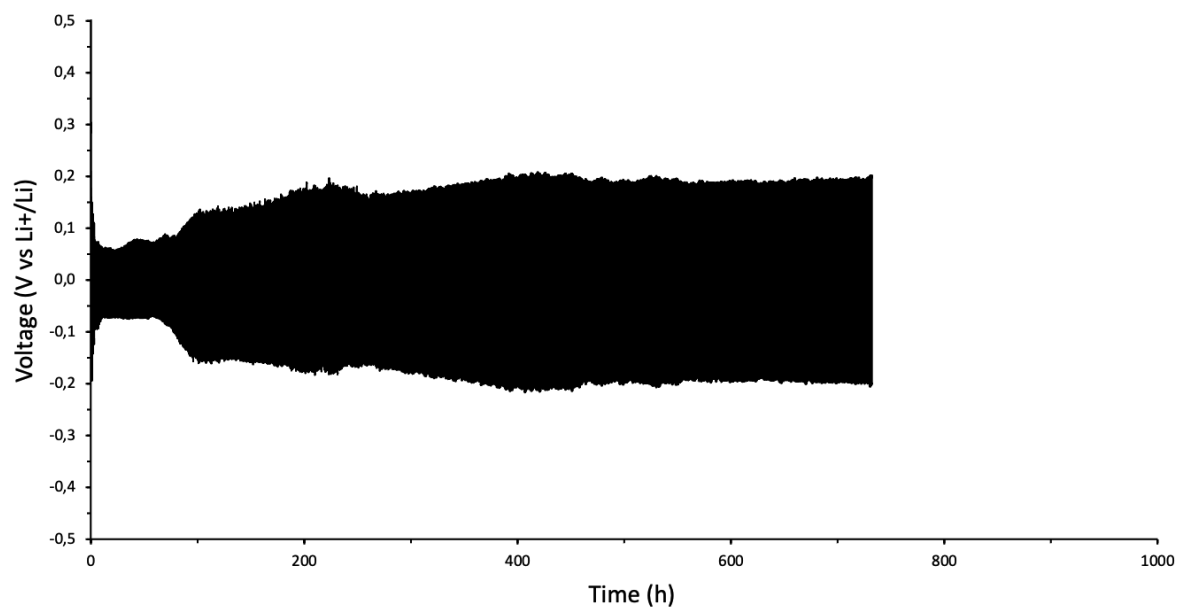
7/15

Fig.7



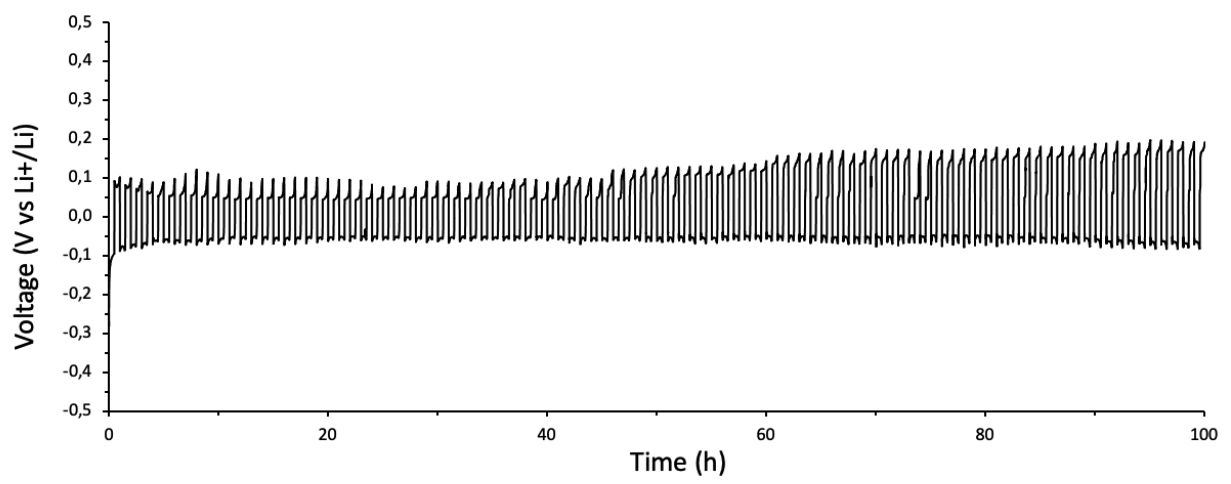
8/15

Fig.8



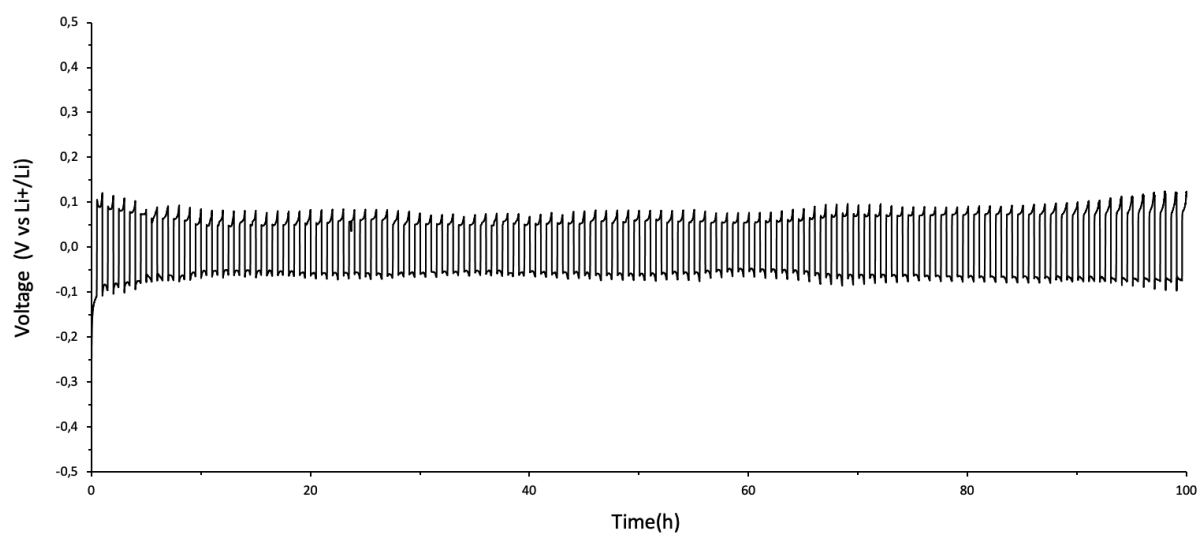
9/15

Fig.9



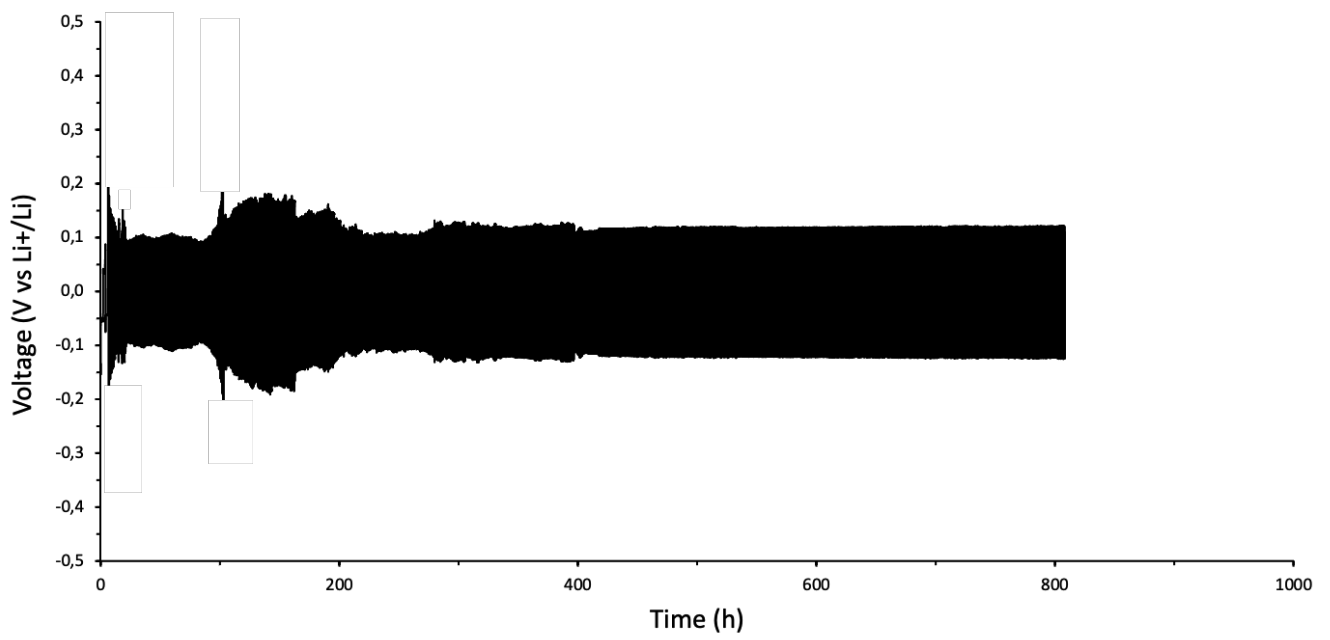
10/15

Fig. 10



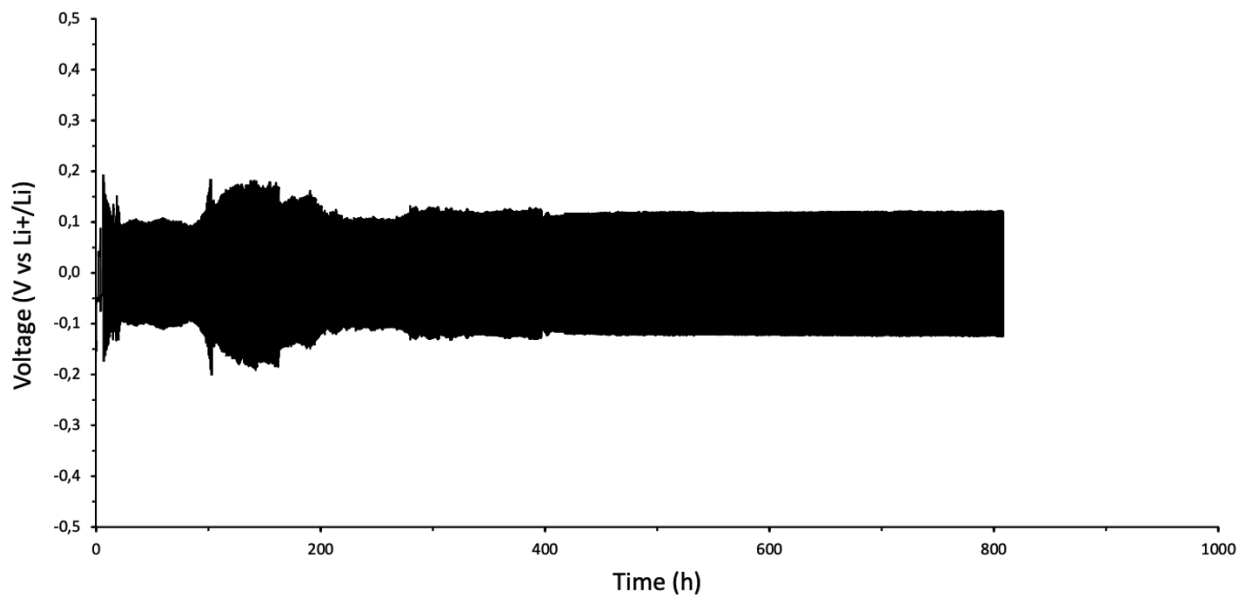
11/15

Fig.11



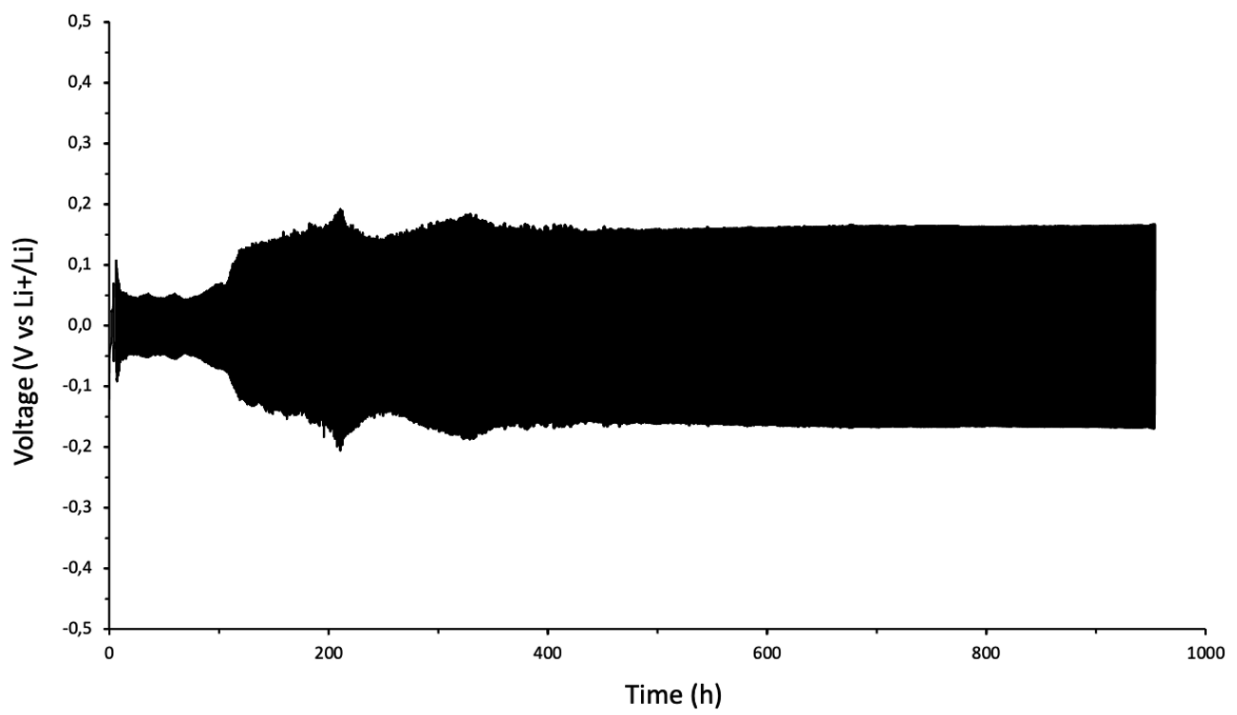
12/15

Fig.12



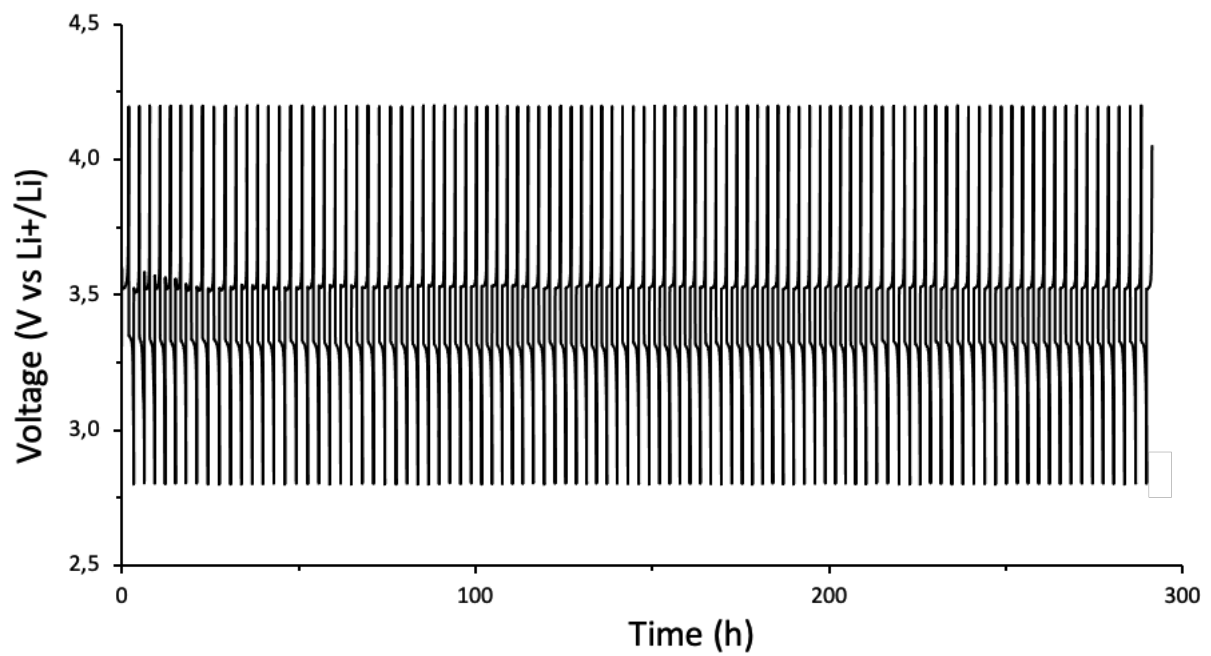
13/15

Fig.13



14/15

Fig.14



15/15

Fig.15

