



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 01059

(22) Data de depozit: 08/12/2017

(41) Data publicării cererii:
28/06/2019 BOPI nr. 6/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU METALE
NEFEROASE ȘI RARE -IMNR,
BD. BIRUIȚEI NR. 102, PANTELIMON, IF,
RO

(72) Inventatori:
• SOARE MARIA LAURA,
STR.PLT.PETRE D.IONESCU, NR.13, BL.7
BIS, AP.47, ET.7, SECTOR 3, BUCUREȘTI,
B, RO;
• BURADA MARIAN, STR.STRAJA, NR.3,
BL.62 BIS, SC.2, AP.26, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;

• CONSTANTIN IONUȚ, BD.BASARABIA
NR.67, BL.A 16, SC.A, ET.3, AP.10,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• OLARU MIHAI TUDOR,
BD.THEODOR PALLADY, NR.4, BL.M2,
SC.F, AP.223, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• SOBEȚKII ARCADII, STR.MAGNOLIEI,
NR.101, AP.2, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• CAPOTĂ PETRE, STR.IACOB ANDREI,
NR.34, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• LUPU ANDREEA NICOLETA,
STR.REÎNVIERII, NR.4, SAT VALEA VIEI,
TURCENI, GJ, RO;
• DRĂGUȚ DUMITRU VALENTIN,
ȘOSEAUĂ MIHAI BRAVU, NR.120, BL.D28,
SC.A, ET.7, AP.21, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) FILME SUBȚIRI DIN ALIAJE Sn-Ni PENTRU ANOZI UTILIZAȚI ÎN BATERII LITIU-ION, ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

(57) Rezumat:

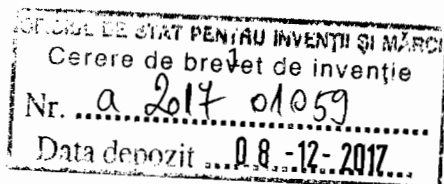
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor filme subțiri de aliaje din sistemul Sn - Ni, cu grosimea cuprinsă între 0,5...2 μm, prin depunerea din stare de vapori în vid pe un strat metalicconductor de Cu sau inox, acestea fiind folosite pentru aplicații în domeniul bateriilor Li - ion având protecție corozivă ridicată, sau mai pot fi folosite ca straturi decorative. Procedeu conform invenției are următoarele etape: se pregătește materia primă, respectiv Sn și Ni, sub formă de bucăți/granule, acestea sunt degreșate prin spălare cu alcool izopropilic și acetonă, apoi se usucă, după care sunt introduse în creuzetele speciale de topire și evaporare ale instalației de depunere, se pregătesc foliile substrat din Cu sau inox cu dimensiunea de 2 x 6 cm și grosimea cuprinsă între 0,2...0,5 mm, a căror față expusă pentru uniformizare este șlefuită pe hârtie abrazivă cu granulație crescătoare, sunt din nou

spalate, degreșate și uscate, apoi sunt fixate, cu ajutorul unor cleme, pe placa port-substrat a instalației de depunere, se videază incinta instalației la valori cuprinse între 10⁻⁸...10⁻³ Torr, se pornește instalația de încălzire a plăcii port-substrat și mecanismul de rotire al acesteia, încălzirea realizându-se la o temperatură cuprinsă între 20...200°C, se demarează procesul de topire și evaporare termică în flux de electroni a metalelor la intensități de 1...10 kW, se depun filme subțiri de aliaj din sistemul Sn - Ni cu compoziția exprimată în procente în greutate de 60...65% Sn și 30...35% Ni, intensitatea de topire-evaporare a Sn fiind de 1,5...2,5 kW, iar a Ni de 2...3 kW, la o temperatură a substratului cuprinsă între 150...200°C.

Revendicări: 2
Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





FILME SUBȚIRI DIN ALIAJE Sn-Ni PENTRU ANOZI UTILIZAȚI ÎN BATERII LITIU-ION ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere filme subțiri de aliaje din sistemul Sn-Ni, utilizând evaporarea termică cu fascicul de electroni a elementelor metalice componente, și depunerea din stare de vapori, în vid, pe un substrat metalic conductor (cupru, inox, etc.) menținut la o anumită temperatură, filme subțiri pentru aplicații în domeniul bateriilor Li-ion, protecție anticorozivă, straturi decorative.

Bateria litiu-ion reprezintă cel mai folosit tip de baterie, atunci când vorbim despre PC-uri portabile și echipamente de telecomunicații. În comparație cu bateriile clasice (Ni-Cd, NiMH, Ag-ion, etc), bateriile litiu-ion se încarcă mai repede, durează mai mult și au o densitate energetică superioară, cântăresc mai puțin și beneficiază de o durată de viață mai lungă (cicluri de încărcare-descărcare). O baterie Li-ion clasică este compusă din următoarele elemente: *anod* realizat dintr-o masă carbonică, un *electrolit organic* ce are rol de agent de transport al ionilor și de separator (electric) între electrozi, și un *catod* constituit dintr-un oxid al unui metal de tranziție (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2). În ultimii ani, pentru îmbunătățirea performanțelor au fost propuse noi materiale, astfel:

- pentru materialul anodic: carbon cu structura puternic distorsionată, aliaje de Sn, Al, Bi, Si, (depus pe un substrat metalic conductor, cum ar fi Cu, inox, ce joacă și rol de carcasă baterie) etc.

- pentru materialul catodic: acoperiri cu nanoparticule de oxid.

Anozii realizați din aliajele multifazice de compuși $M'_xM''_y$, în care numai un component formează aliaje cu Li, prezintă performanțe superioare celor dintr-o singură fază (de ex. metal pur). Aceasta este atribuită formării unei matrice "inactive" de metal M'' ce înconjoară metalul "activ" de aliere M' , și ajută la menținerea integrității microstructurii electrodului în timpul proceselor repetate de litiere - delitiere (care au loc în ciclul de încărcare-descărcare).

În Tabel 1 sunt prezentate capacitățile și schimbarea de volum a unor materiale anodice utilizate în bateriile Li-ion:



Tabel 1.

Material anodic	C	Al	Si	<i>Sn</i>	Bi
Compusul cu litiu format	LiC ₆	Li ₉ Al ₄	Li ₂₁ Si ₅	<i>Li₁₇Sn₄</i>	Li ₃ Bi
Capacitatea specifică teoretică [Ah/kg]	372	2235	4010	959	385
Capacitatea volumetrică teoretică [Ah/dm ³]	833	6035	9340	7000	3773
Schimbarea de volum [%]	12	238	297	257	115

Staniul este considerat un promițător material pentru realizarea de plăci anodice din următoarele considerente:

- formează cu Li o serie de compuși intermetalici: Li₂Sn₅, LiSn, Li₇Sn₃, Li₅Sn₂, Li₁₃Sn₅, Li₇Sn₂, Li₂₂Sn₅, etc.
- capacitate teoretică ridicată (tripla față de materialul uzual folosit, respectiv C)
- potențial de operare moderat (se evită măsurile de siguranță legate de depunerea Li și co-inserția solvenților în cazul anozilor de grafit)
- conductivitate electrică superioară Si, Ge, oxizilor metalelor de tranziție, etc.

Prezintă dezavantajul unei schimbări importante de volum în timpul ciclurilor de încărcare-descărcare. În vederea diminuării schimbării de volum au fost studiate o serie de aliaje ale Sn cu Fe, Ni, Co, Mn, unde elementul de aliere joacă rolul de matrice.

Procedeele cunoscute pentru obținerea de plăci anodice pentru baterii Li-ion din aliaje de Sn sunt electrodepunerea, metalurgia pulberilor, depunere chimică din stare de vapori, depunere fizică din stare de vapori.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor filme subțiri din sistemul Sn-Ni, cu compoziție prestabilă, corespunzătoare compusului intermetalic Ni₃Sn₄, prin evaporare termică cu flux de electroni a elementelor componente și depunerea din stare de vapori, în vid, pe un substrat metalic conductor. Se obțin filme subțiri cu o compoziție (%gr.) Sn=60...70, Ni=30...40, de grosime 0,5...2 μm și cu proprietăți electrice și termice, cum ar fi o valoare a rezistivității electrice de 20...40 μΩ·cm, o valoare a conductivității termice de 0.5...1.0 W/cm·K la 25°C.

Evaporarea termică cu flux de electroni și depunerea din stare de vapori în vid și-a găsit o largă utilizare în obținerea de straturi subțiri de metale, aliaje metalice, materiale ceramice, etc. Prin bombardarea suprafeței unui material (de ex. un metal) cu fascicul de electroni are



loc o creștere a temperaturii până la vaporizare, cu trecerea materialului în timp foarte scurt prin fazele topire – vaporizare. Procesul având loc în vid, vaporii de metal se depun pe piesa – suport care se află la catod și materialul de topit la anod. De obicei, deplasarea vaporilor de metal topit se face de jos în sus.

Din brevetul **US 6527881 B2** este cunoscută o metodă de obținere a filmelor cu scop decorativ de aliaj Sn-Ni, prin electrodepunerea pe un substrat de straturi secvențiale de Ni și de Sn, urmată de iradierea laser cu o intensitate 150 – 500 W/cm², timp de 5 – 60 secunde, cu topirea și difuzia Sn în stratul de Ni, ce are ca rezultat formarea de aliaje Sn-Ni. Analiza de difracție de raze X a evidențiat formarea compușilor: NiSn, Ni₃Sn, Ni₃Sn₄.

Conform brevetului **DE 1020155211685 A1** este cunoscută o metodă de obținere prin depunere electrochimică de filme Sn-Ni dintr-o baie de electroliză conținând clorură de staniu (II), clorură de nichel (II), săruri pentru îmbunătățirea conducției electrice și agenți de complexare, la un pH 0,1...1,5, la densități catodice de curent de 0,01...5 A/dm² și la o temperatură de 65...85°C. Prin metoda prezentată s-au obținut filme de grosime 0,1...50 microni, și de compoziție 65%gr. Sn și 35%gr. Ni.

De asemenea, din brevetul **EP 1289033B1** este cunoscută o metodă de obținere a anozilor pentru baterii Li-ion, cu depunerea de filme subțiri Sn-Ni prin sputtering utilizând două ținte metalice, de Sn și respectiv de Ni, sau o singură țintă, de pulbere de din compusul intermetalic Ni₃Sn₄, obținută prin alierea mecanică a Sn cu Ni.

Din lucrarea **"Electrodeposited Ni-Sn intermetallic electrodes for advanced lithium ion batteries"**, autori **J. Hassoun, S.Panero, B. Scrosati, Journal of Power Sources Nr. 160, 2006, Pag. 1336-1341**, este cunoscută o metodă de obținere prin depunere electrochimică de compuși intermetalici Ni_xSn_y la diferite regimuri de densitate de curent 0,5...15 mA/cm² și timp de depunere 2...60 min, pe substrat de cupru, din băi de depunere conținând clorură de Ni (II), clorură de staniu (II), pirofosfat de potasiu, glicină și hidroxid de amoniu.

Este cunoscută din articolul **„Nanostructured Ni₃Sn₂ thin film as anodes for thin film rechargeable lithium batteries"** autori **Y.-L. Kim, H.-Y. Lee, S.-W. et.al., Solid State Ionics, Vol. 160, Nr. 3–4, iunie 2003, Pag. 235-240**, o metodă de depunere a filmelor subțiri de Ni₃Sn₂, prin evaporare cu fascicul de electroni și condensarea pe substrat de cupru, la temperatura camerei. Filmele depuse au fost testate ca anodi în baterii Li-ion.



Procedeul propus pentru obținerea de aliaje din sistemul Sn-Ni, sub formă de strat subțire, printr-un proces de evaporare termică în vid, cu flux de electroni și condensarea vaporilor formați pe un substrat la temperatura camerei sau încălzit la o anumită temperatură

Drept materie primă se utilizează metale pure (>99,9%gr.) sub formă de bucăți/granule

Procedeul conform invenției are ca fundament procesele fizice de topire și evaporare.

În Tabel 2 sunt prezentate temperaturile de topire și de evaporare ale metalelor componente ale filmului subțire depus.

Tabel 2.

	Masa atomică	Temperatura de topire [°C]	Temperatura convențională de evaporare [°C]
Sn	118,7	232	873
Ni	58,7	1455	1510

Parametrii principali ai procesului de depunere prin evaporare termică cu flux de electronic și condensarea din stare de vapori pe un substrat sunt:

- Putere tun electroni (1...10 kW), mărime vid (10^{-8} ... 10^{-3} Torr), masa metal evaporat: (100...300 g), suprafața substrat (2...200 cm²), grosime substrat metalic (0,2...1 mm), distanța sursă evaporare – substrat depunere (80...100 cm), temperatura substratului (20...200°C), viteza de rotire suport substrat (0...100 rpm), timpul de depunere (240... 600 min.).

Pregătirea substratului pentru depunere se realizează în felul următor: se decupează din folie de tablă din materialul substrat ales (Cu, inox, etc.), și de grosimea dorită (0,1...1 mm), suprafețe dreptunghiulare de arie 2...200 cm². Fața expusă, pentru uniformizare, este șlefuită pe hârtie abrazivă cu granulație crescătoare. După șlefuire, foliile substrat spălate și degresate cu alcool izopropilic și acetonă și uscate. După uscare sunt fixate cu ajutorul unor cleme pe placa port-substrat a instalației de depunere.

Comparativ cu metodele cunoscute de obținere a filmelor subțiri din sistemul Sn-Ni pentru aplicații în baterii Li-ion, invenția prezintă următoarele avantaje:

- se obțin filme omogene, compacte, cu aderență ridicată la substratul metalic (Cu, inox, etc), și o grosime totală de 0,5...2 micrometri;
- procedeul permite obținerea de filme subțiri cu compoziție chimică variabilă, în funcție de parametrii procesului de depunere (intensitate fascicul de electroni, tensiune, durată



- filmele au o cristalinitate bună și o compoziție multifazică (funcție de temperatura substratului).

Instalația de depunere filme subțiri prin evaporare termică cu flux de electroni a metalelor componente și depunerea din stare de vapori pe un substrat constă dintr-o incintă, confecționată din tablă oțel, de capacitate 3 mc (1). Incinta este prevăzută cu o ușă de acces, ce poate fi închisă etanș. La partea inferioară a incintei sunt montate tunurile electronice (2), sistemele electromagnetice de baleiaj a fluxului de electroni (3) și creuzetele (4) realizate din grafit superdens, de capacitate 75 cmc, în care se introduc metalele sub formă de bucăți/granule. La partea superioară este montată placa port-suport pentru probele substrat (5), dispozitivul de încălzire (6) prin radiație a plăcii port-suport și dispozitivul de rotire (7) a plăcii port-suport. Incinta este prevăzută cu ștuturi (8) de legătură cu instalația de vid. Schița celulei de electroliză este prezentată în Figura 1.

Pentru obținerea unor filme subțiri de aliaj Sn-Ni, cu o grosime de 0,5...2 μm , conform invenției, se efectuează operațiile descrise în continuare:

Se pregătește materia primă, respectiv Sn și Ni sub formă de bucăți/granule. Acestea sunt degresate prin spălare cu alcool izopropilic și acetonă și uscate. După uscare sunt alimentate în creuzetele speciale de topire și evaporare ale instalației de depunere

Se pregătesc foliile substrat pentru depunere, de dimensiune 2×6 cm și grosime de 0,2...0,5 mm. Fața expusă, pentru uniformizare, este șlefuită pe hârtie abrazivă cu granulație crescătoare. După șlefuire, foliile substrat spălate și degresate cu alcool izopropilic și acetonă și uscate. După uscare sunt fixate cu ajutorul unor cleme pe placa port-substrat a instalației de depunere.

Se videază incinta instalației de depunere la valoarea cerută.

Se pornește instalația de încălzire a plăcii port-substrat și mecanismul de rotire a plăcii port-substrat.

Se demarează procesul de topire și evaporare a metalelor cu flux de electroni. În timpul procesului, fluxul de electroni baleiază constant toată suprafața metalului de evaporat.

Se verifică vitezele de evaporare a metalelor cu ajutorul senzorilor amplasați deasupra creuzetelor de topire. Viteza de evaporare va fi controlată cu ajutorul intensității fascicolului de electroni și funcție de compoziția dorită a filmului depus.

În final a fost obținut un film subțire de aliaj din sistemul Sn-Ni, de compoziție 60...65%gr. Sn și 30...35%gr. Ni, cu caracteristici structurale și electrice corespunzătoare pentru utilizarea ca material anodic în baterii Li-ion.



BIBLIOGRAFIE

- [1]. Kazunori Ozawa (Ed.), *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (Federal Republic of Germany), 2009
- [2]. G.-A. Nazri, G. Pistoia (Eds.), *Lithium batteries. Science and Technology*, Springer, 2009
- [3]. P.B.Balbuena, Y. Wang (Eds.), *Lithium-ion batteries. Solid-Electrolyte Interphase*, Imperial College Press, London, UK, 2004
- [4]. C.Julien, Z.Stoynov (Eds.), *Materials for Lithium-Ion Batteries*, Springer Science + Business Media, Dordrecht, Netherlands, 2000
- [5]. J.Warner, *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design Chemistry, Components, Types and Terminology*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2015
- [6]. U. Lacnjevac, et.al., *Electrodeposition of Ni, Sn and Ni-Sn Alloy Coatings from Pyrophosphate-Glycine Bath*, Journal of The Electrochemical Society, 159 (5) D310-D318 (2012)
- [7]. Hu RenZong, et.al., *Progress on Sn-based thin-film anode materials for lithium-ion batteries*, Chinese Science Bulletin, November 2012, Vol.57, No.32, 4119-4130
- [8]. S.Gao, et.al., *Formation of Sn-M (M=Fe, Al, Ni) alloy nanoparticles by DC arc-discharge and their electrochemical properties as anodes for Li-ion batteries*, Journal of Solid State Chemistry, Volume 242, Part 1, October 2016, 127-135
- [9]. C. Metzner, et.al. "Special aspects concerning the electron beam deposition of multi-component alloy" Surface and Coatings Technology 146-147, 2001, Elsevier
- [10]. www.vem-co.com , "Thin Film Evaporation Guide" (2008)
- [11]. S. Heitmüller, et.al., „An electrolyte for deposition of tin-nickel layers”, DE 102015211685 A1, 2016.
- [12]. Park, Young-sin, et.al., *Anode thin film for lithium secondary battery and preparation method thereof*, EP 1 289 033 B1, 2013
- [13]. Hideyuki Kanematsu, et.al., *Method for producing a tin-nickel alloy film*, US 6.527.881 B2, 2003
- [14]. J. Hassoun, et.al., *Electrodeposited Ni-Sn intermetallic electrodes for advanced lithium ion batteries*, Journal of Power Sources Nr. 160, 2006, Pag. 1336-1341
- [15]. Y.-L. Kim, et.al., *Nanostructured Ni₃Sn₂ thin film as anodes for thin film rechargeable lithium batteries*, Solid State Ionics, Vol. 160, Nr. 3-4, iunie 2003, Pag. 235-240



REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere a unor depuneri de filme subțiri de aliaje din sistemul Sn-Ni, cu compoziție variabilă, **caracterizat prin aceea că** filmele subțiri sunt obținute prin evaporarea termică în vid cu flux de electroni, la intensități de 1...10 kW a metalelor componente pure și co-depunerea din stare de vapori pe un substrat folie metalică, încălzit la o temperatură de 20...200°C
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, depunerea filmelor subțiri de Sn-Ni are loc prin evaporare termică cu flux de electroni la un vid de $10^{-8} \dots 10^{-3}$ Torr, la o intensitate de topire-evaporare a Sn de 1,5...2,5 kW , la o intensitate de topire-evaporare a Ni de 2...3 kW , la o temperatură de substratului de 150 ... 200°C



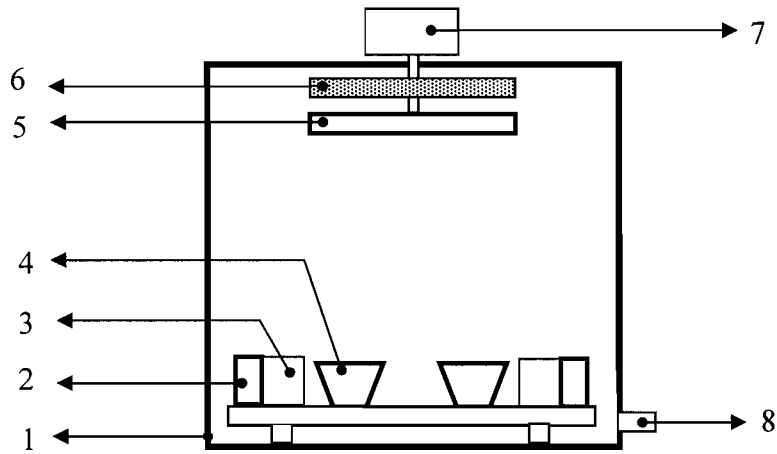


Figura 1. Schița instalației de depunere prin evaporare cu flux de electroni

