



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01059**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/10/2022** BOPI nr. **10/2022**

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU METALE
NEFEROASE ȘI RARE -IMNR,
BD. BIRUIŢEI NR. 102, PANTELIMON, IF,
RO**

(72) Inventatori:
• **SOARE MARIA LAURA, STR.PL.T.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,
ȘOSEAUA MIHAI BRAVU, NR.120, BL.D28,
SC.A, ET.7, AP.21, SECTOR 2, BUCUREȘTI,
B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**Y. L. KIM, H. Y. LEE ET.AL.,
"NANOSTRUCTURED Ni3Sn2 THIN FILM
AS ANODES FOR THIN FILM
RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES",
SOLID STATE IONICS, VOL.160,
PP.235-240, ISSUE 3-4, 2003; D. P. POLAT,
J. LU ET.AL., "NANOCOLUMNAR
STRUCTURED POROUS Cu-Sn THIN FILM
AS ANODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION
BATTERIES", ACS APPL. MATER.
INTERFACES, PP.10877-10885, 2014**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI FILM SUBȚIRE
DIN ALIAJ Sn-Ni, CU GRADIENT COMPOZIȚIONAL**



RO 133426 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de obținere a unui film subțire din aliaj Sn-Ni, cu
2 gradient compozițional, utilizând evaporarea termică a elementelor metalice componente,
3 și depunerea din stare de vapori, în vid, pe un substrat metalic conductor (cupru, inox, etc.),
4 astfel de filme subțiri fiind utilizabile pentru aplicații în domeniul bateriilor Li-ion, protecție
5 anticorozivă, straturi decorative.

6 Bateria litiu-ion reprezintă cel mai folosit tip de baterie, pentru PC-uri portabile și
7 echipamente de telecomunicații. În comparație cu bateriile clasice (Ni-Cd, NiMH, Ag-ion, etc),
8 bateriile litiu-ion se încarcă mai repede, durează mai mult și au o densitate energetică supe-
9 rioară, cântăresc mai puțin și beneficiază de o durată de viață mai lungă (cicluri de
10 încărcare-descărcare). O baterie Li-ion clasică este compusă din următoarele elemente:
11 anod realizat dintr-o masă carbonică, un electrolit organic ce are rol de agent de transport
12 al ionilor și de separator (electric) între electrozi, și un catod constituit dintr-un oxid al unui
13 metal de tranziție (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2).

14 În ultimii ani, pentru îmbunătățirea performanțelor au fost propuse noi materiale, astfel:

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

18 - pentru materialul catodic: acoperiri cu nanoparticule de oxid.

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

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

Tabelul 1

Material anodic	C	Al	Si	Sn	Bi
Compusul cu litiu format	LiC_6	Li_9Al_4	$\text{Li}_{21}\text{Si}_5$	$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	Li_3Bi
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

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

37 - formează cu Li o serie de compuși intermetalici: Li_2Sn_5 , LiSn , Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$,
38 Li_7Sn_2 , $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, etc.;

39 - capacitate teoretică ridicată (triplă față de materialul uzual folosit, respectiv C);

40 - potențial de operare moderat (se evită măsurile de siguranță legate de depunerea
41 Li și co-insertia solvenților în cazul anozilor de grafit);

42 - conductivitate electrică superioară Si, Ge, oxidilor metalelor de tranziție, etc.

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

RO 133426 B1

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 prestabilită, corespunzătoare compusului intermetalic Ni_3Sn_4 , 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 $\mu\Omega\cdot cm$, 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 exemplu 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, materialul de topit fiind 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-lui 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 documentului **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 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 anozii în baterii Li-ion.

RO 133426 B1

De asemenea, lucrarea: “**Nanocolumnar Structured Porous Cu-Sn Thin Film as Anode Material for Lithium-Ion Batteries**”, de Deniz P. Polat, Jun Lu et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014, 6, 14, p. 10877-10885**, prezintă un procedeu de obținere a unui strat subțire nanocolumnar din aliaj Cu-Sn depus pe substrat de Cu prin co-evaporare cu fascicol de electroni la o temperatură de circa 30°C, în condițiile creării unui vid de circa 10^{-7} ÷ 10^{-10} Torr și la o putere de circa 1,2 kW.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea unor parametri de procedeu de obținere a unor straturi subțiri din aliaj Sn-Ni prin co-evaporare cu fascicol de electroni care să asigure o co-depunere omogenă pe substratul metalic utilizat și o bună aderență la acesta.

Procedeu conform invenției, de obținere a unui film subțire din aliaj Sn-Ni cu gradient compozițional, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că este realizat prin etapele de evaporare termică în vid cu flux de electroni a metalelor de formare a aliajului și co-depunerea acestora din stare de vapori pe substrat metalic tip folie de cupru de 2...200 cm² și temperatura de minim 20°C, pentru obținerea unei depuneri fiabile din aliaj cu compoziția, în procente de greutate: 60-65% Sn și 30-35% Ni, procedeu utilizând următorii parametri tehnici: vid de 10^{-8} ... 10^{-3} Torr în interiorul incintei de codepunere, puterea tunului electronic de topire-evaporare a Sn-lui și a Ni-lui de 1...10 kW, temperatura substratului poziționat la 80...100 cm de sursă și rotit cu 0...100 rpm., de 20...200°C, timp de co-depunere: 240...600 minute.

Comparativ cu procedeele 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;

- procedeu permite obținerea de filme subțiri cu compoziție chimică variabilă, în funcție de parametrii procesului de depunere (intensitate fascicul de electroni, tensiune, durată proces);

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

Invenția este prezentată pe larg în continuare în legătură și cu figura, care reprezintă schița instalației de depunere prin evaporare cu flux de electroni.

Procedeu propus, de obținere a unui film subțire din aliaj Sn-Ni, cu gradient compozițional, 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.

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

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

Tabelul 2

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

RO 133426 B1

Parametrii principali ai procesului de depunere prin evaporare termică cu flux de electronic și condensarea din stare de vapori pe un substrat sunt:	1
-putere tun electroni (1...10 kW), -mărime vid (10^{-8} ... 10^{-3} Torr), -masa de metal evaporat: (100...300 g), suprafața substrat (2...200 cm ²), grosime substrat metalic (0,2...1 mm), distanța: sursă de evaporare - substrat de depunere (80...100 cm), temperatura substratului (20...200°C), viteza de rotire suport substrat (0...100 rpm), timpul de depunere (240... 600 min).	3 5 7
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 cm ² . Fața expusă, pentru uniformizare, este șlefuită pe hârtie abrazivă cu granulație crescătoare.	9 11
După șlefuire, foliile substrat spălate și degresate cu alcool izopropilic și acetonă și uscate;	
- după uscare foliile sunt fixate cu ajutorul unor cleme pe placa port-substrat a instalației de depunere.	13
Instalația de depunere de 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 m ³ 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 cm ³ , 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 ștuțuri 8 de legătură cu instalația de vid. Schița celulei de electroliză este prezentată în fig. 1.	15 17 19 21 23
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:	25
- 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;	27 29
- se pregătesc foliile substrat pentru depunere, de dimensiune 2x6 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 sunt 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;	31 33
- se videază incinta instalației de depunere la valoarea cerută;	35
- se pornește instalația de încălzire a plăcii port-substrat și mecanismul de rotire a plăcii port-substrat;	37
- 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;	39 41
- 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.	43 45

RO 133426 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a unui film subțire din aliaj Sn-Ni, cu gradient compozițional, realizat prin etapele de evaporare termică în vid cu flux de electroni a metalelor de formare a aliajului și co-depunerea acestora din stare de vapori pe substrat metalic tip folie de cupru de 2...200 cm² și temperatura de minim 20°C, **caracterizat prin aceea că**, pentru obținerea unei depuneri fiabile din aliaj cu compoziția, în procente de greutate, 60÷65% Sn și 30÷35% Ni, se utilizează următorii parametri tehnici: vid de 10⁻⁸...10⁻³ Torr în interiorul incintei de codepunere, puterea tunului electronic de topire-evaporare a staniului și a nichelului de 1...10 kW, temperatura substratului poziționat la 80...100 cm de sursă și rotit cu 0...100 rpm., de 20...200°C, timp de co-depunere: 240...600 minute.

5

7

9

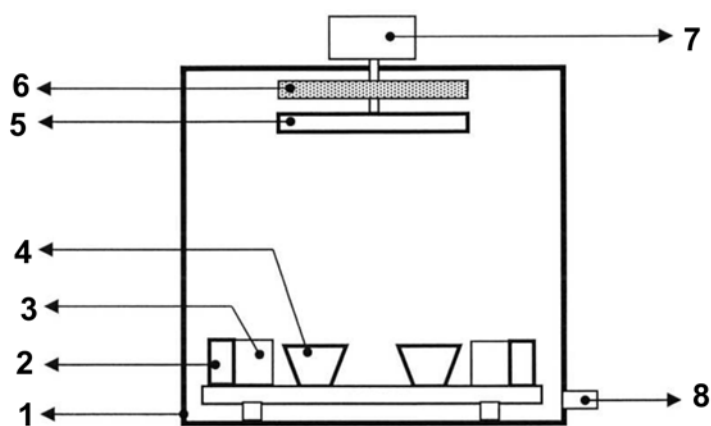
11

(51) Int.Cl.

C23C 14/30 ^(2006.01);

C22C 13/00 ^(2006.01);

C22C 19/00 ^(2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 473/2022