



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00726

(22) Data de depozit: 26/09/2017

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

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• PRODANA MARIANA, ALEEA CICEU
NR.5, BL.5B, SC.1, AP.1, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• IONIȚĂ MIOARA DANIELA, STR. JIULUI
NR. 6, BL. 6, SC. B, AP. 2, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;

• PIRVU VALERIU CRISTIAN,
STR. CĂRĂBUȘULUI NR. 28, BL. 145,
SC. C, AP. 107, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• GOLGOVICI FLORENTINA,
ȘOS.ALEXANDRIEI NR.22, BL.PC6, SC.A,
AP.31, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• ANICĂI LIANA JEANINA,
STR.BRAȘOVENI NR.3, BL.7, SC.2, AP.59,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• PETICĂ AURORA, STR.VALEA BUZĂULUI
NR.5, BL.G 12, SC.D, AP.38, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ENĂCHESCU MARIAN, STR. URANUS
NR. 98, BL. U8, SC. D, ET. 4, AP. 79,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU ELECTROCHIMIC DE OBȚINERE A ALIAJELOR
SnNi DIN LICHIDE IONICE PE BAZĂ DE CLORURĂ
DE COLINĂ UTILIZABILE CA ANOZI POROȘI
NANOSTRUCTURAȚI PENTRU BATERIILE
CU INTERCALARE IONICĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu electrochimic de obținere a anozilor poroși nanostructurați de aliaj SnNi, realizați din lichide ionice pe bază de clorură de colină, anozii fiind utilizați fabricarea bateriilor de tip Li/Mg - ion cu impact minim asupra mediului. Procedeu conform invenției constă în aplicarea unui curent constant, la densități de curent în domeniul 5...20 mA/cm², cu o temperatură cuprinsă între 60...80°C și o durată a procesului de 30...60 min, într-un mediu electrolitic cu impact minim asupra mediului, pe bază de amestecuri eutectice clorură de colină - etilenglicol în raport molar 1: 2, la care se adaugă 0,25...1 M NiCl₂·6H₂O și 0,25...2 M SnCl₂·2H₂O, obținându-se la catod un depo-

zit de aliaj SnNi cu un randament catodic de 95...97%, care, prin aplicarea unui atac anodic controlat în 0,1 M HCl, la o densitate a curentului de 10±5 mA/cm², timp de 2...5 min, formează o nanostructură poroasă, anozii poroși crescând în grosime odată cu creșterea densității de curent și cu durata procesului, iar compoziția acestora este cuprinsă între 60...68% Sn și 32...40% Ni procente în greutate cu un diametru al porilor cuprins între 200...250 nm, care asigură inserția/dezinsertia ionilor de Mg, cu păstrarea integrității depozitului.

Revendicări: 2
Figuri: 6



**PROCEDEU ELECTROCHIMIC DE OBTINERE A ANOZILOR POROSI
NANOSTRUCTURATI DE ALIAJ SnNi DIN LICHIDE IONICE PE BAZA DE CLORURA
DE COLINA, PENTRU BATERIILE CU INTERCALARE IONICA**

Inventia se refera la un procedeu electrochimic de obtinere a unor aliaje nanostructurate poroase de aliaje Sn-Ni, avand morfologii care permit insertia de ioni de Li sau Mg pentru utilizare ca anodi in bateriile de tip Li / Mg- ion, utilizand drept electrolit lichide ionice pe baza de clorura de colina, cu impact minim asupra mediului.

Este cunoscut faptul ca materialele metalice pe baza de Sn reprezinta in ultimii ani alternative atractive pentru fabricarea anozilor in cazul bateriilor fie de tip litiu-ion, fie de tip magneziu-ion, furnizand ulterior capacitati de stocare superioare materialelor clasice utilizand electroliti conventionali. De asemenea, utilizarea materialelor pentru anod constituite dintr-un singur element conduc la extindere volumica in timpul incarcarii sau a incorporarii de cation, ceea ce are drept consecinta o stabilitate scazuta in timpul ciclarii.

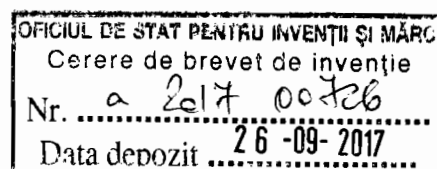
Pentru eliminarea acestui dezavantaj este recomandabila construirea anozilor metalici utilizand aliaje binare ale staniului, de exemplu Sn-Ni, al doilea element fiind un element inert care formeaza o retea stabila stabilizand structura electrodului si imbunatatind capacitatea de retentie.

Structura si morfologia aliajelor de staniu reprezinta alti factori cu influenta asupra performantei electrochimice a electrodului, fiind de obicei recomandabile aliaje nanostructurate cu suprafata specifica/porozitate ridicata, realizabila prin structuri compuse din nanoparticule sferice, filiforme sau conice [M. Lu, Y. Tian, Y. Li, W. Li, X. Zheng and B. Huang, Synthesis and Characterization of Spherical - Like Tin - Nickel Alloy as Anode for Lithium Ion Batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 760; D. Jiang, X. Ma and Y. Fu, High-performance Sn-Ni alloy nanorod electrodes prepared by electrodeposition for lithium ion rechargeable batteries, *J. Appl. Electrochem.*, 42 (2012) 555; Z. Du, S. Zhang, Y. Xing and X. Wu, Nanocone-arrays supported tin-based anode materials for lithium-ion battery, *J. Power Sources*, 196 (2011) 9780].

Procedeele cunoscute pentru obtinerea aliajelor de tip Sn-Ni nanostructurate au la baza metode chimice si electrochimice de formare, respectiv:

- brevetul de inventie japonez JP3388408 utilizeaza o metoda de fabricare a unui film de aliaj de staniu-nichel care include precipitarea unui strat de staniu si urmata de precipitarea unui strat de nichel, pentru a forma un film multistrat urmata de incalzirea multistratificata la temperatura predeterminata. Dezavantajul acestui procedeu consta in necesitatea utilizarii mai multor etape pe parcursul sintezei.

- brevetul SUA 20020069943 realizeaza depuneri electrochimice succesive de nichel si staniu utilizand electroliti aposi tip clorura respective fluoborat, iar ulterior se aplica o etpa de iradiere laser pentru a forma faza stabila Ni_3Sn prin difuzia staniului in stratul de nichel. Dezavantajul consta in



aplicarea mai multor etape de depunere electrochimica si a unei etape de iradiere necesitand o sursa de laser CO₂, ca si utilizarea unor electroliti in a caror componenta exista compusi care necesita precautii pentru manipulare.

- brevetul SUA 5,993,994 utilizeaza depuneri electrochimice succesive de nichel si staniu utilizand electroliti aposi tip clorura respective fluoborat iar ulterior se aplica o etpa de tratament termic in domeniul 300-600°C pentru o durata de 6 ore, pentru a forma faze stabile Ni₃Sn si/sau Ni₃Sn₂. Dezavantajul consta in aplicarea mai multor etape de depunere electrochimica si a unei etape de tratament termic cu o durata de timp considerabila, asociata cu prezenta in compozitia electrolitilor a unor compusi necesitand precautii pentru manipulare.

Un nou sistem electrolitic este cel avand la baza lichidele ionice cu o buna stabilitate sub actiunea apei si a aerului, formate din amestecuri eutectice dintre o sare cuaternara de amoniu, respectiv clorura de 2-hidroxietyl-trimetil-amoniu, cunoscuta si drept clorura de colina si un compus capabil de a conduce la formarea unor legaturi de hidrogen, din clasa amidelor (ureea), a alcoolilor (etilenglicol), a acizilor carboxilici sau a sarurilor metalice hidratate, raportat in [Brevet US 2004/0097755 A1]. Aceste sisteme au un impact minim asupra mediului si preturi accesibile, fiind in special utilizate pentru electrodepunerea metalelor cu structura nanocristalina.

Problema pe care o rezolva inventia este stabilirea conditiilor optime de electrodepunere a aliajelor nanostructurate poroase de SnNi dintr-un electrolit pe baza de lichide ionice care are la baza amestecul eutectic de tip clorura de colina - etilenglicol (1:2 raport molar, notat ILEG).

Procedeeul, conform inventiei, elimina dezavantajele procedeelor cunoscute de electrodepunere din electroliti aposi pe baza de cloruri/ fluoruri sau fluoborati, in care procesul de electrodepunere este limitat de fereastra electrochimica ingusta si de degajarea hidrogenului, prin aceea ca se utilizeaza lichidele ionice pe baza de amestecuri eutectice de saruri cuaternare de amoniu si specii donoare de legaturi de hidrogen, care sunt reciclabile, biodegradabile, nu afecteaza sanatatea umana si mediul, avand o fereastra larga de potential, stabilitate termica ridicata si presiune de vapori neglijabila si consta in aplicarea unui curent continuu constant

intr-o celula cu doi electrozi, in care electrolitul este constituit din ILEG la care se adauga sarurile metalice hidratate de staniu si nichel cu concentratii in domeniul 0.25 - 1 M NiCl₂.6H₂O si 0.25-2 M SnCl₂.2H₂O, catodul este reprezentat de o folie de Cu avand o grosime de minim 0.1 mm iar anodul este din titan platinat (Pt/Ti), la densitati de curent in domeniul 5-20 mA/cm², o temperatura de 60...80°C si o durata a procesului de 30-60 de minute, obtinandu-se depozite de aliaj cu minim 60% Sn si maxim 40% Ni (procente de masa), cu un randament catodic de 90-97%, urmata de un atac anodic controlat utilizand o solutie apoasa de 0.1M HCl si aplicand o densitate de curent de 10±5 mA/cm², timp de 2-5 minute, la temperatura camerei.

Procedeeul conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- este usor de aplicat, in conditii tehnologice accesibile, cu echipamente simple, fara necesitatea supravegherii permanente a procesului;
- este un procedeu cu impact minim asupra mediului, ce utilizeaza reactivi chimici care nu necesita masuri speciale de manipulare; clorura de colina este un reactiv care apartine "chimiei verzi", fiind cunoscuta si drept vitamina B4, utilizata ca adaos in hrana pasarilor;
- permite operarea in conditii atmosferice, deoarece aceste sisteme de lichide ionice nu sunt inflamabile, au o presiune de vapori foarte scazuta, sunt stabile sub actiunea apei si a oxigenului atmosferic, au vascozitati comparabile cu cea apei si conductibilitati ionice de pana la $0.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, nu induc pericole asupra sanatatii umane;
- permite obtinerea unor aliaje nanostructurate poroase de SnNi cu un randament catodic de depunere de 90- 97%, datorita minimizarii reactiei de degajare a hidrogenului;
- permite obtinerea unor aliaje nanostructurate de SnNi cu morfologie poroasa a caror compozitie este relativ constanta, independent de valoarea densitatii de curent aplicate ;
- permite obtinerea unor aliaje nanostructurate poroase de SnNi, avand morfologii care permit insertia de ioni de Li sau Mg pentru utilizare ca anodi in bateriile de tip Li / Mg- ion;

Depunerile de aliaje nanostructurate poroase de SnNi astfel obtinute au fost caracterizate din punct de vedere al structurii prin difractie de raze X, al morfologiei si compozitiei prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) asociata cu analiza elementala EDX si al insertiei/dezinsertiei ionilor de Mg prin voltametrie ciclica, inregistrand voltamogramele intr-un electrolit pe baza de amestecuri eutectice de clorura de colina :uree cu un continut de 0.5 M $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la temperatura camerei in conditii stationare, fata de un contraelectrod de Mg si un electrod de referinta din Mg.

Se prezinta in continuare doua exemple nelimitative de realizare a procedeuului conform inventiei, in legatura cu Figurile 1 – 6 care reprezinta:

Figura 1 - Difractograma de raze X a aliajului de SnNi depus electrochimic dintr-un electrolit de tip ILEG continand concentratii echimolare ale speciilor metalice, respectiv 0.5M SnCl_2 si 0.5M NiCl_2 , la 70°C, timp de 30 min. la 10 mA/cm²;

Figura 2 - Micrografii SEM pentru aliajele de SnNi electrodepuse din electroliti de tip ILEG avand un continut de saruri metalice de: (a) 0.5M $\text{NiCl}_2 + 0.5\text{M SnCl}_2$ si (b) 0.67M $\text{SnCl}_2 + 0.33\text{M NiCl}_2$, la o temperatura de 70°C, timp de 30 min. aplicand o densitate de curent de 10 mA/cm².

Figura 3 - Spectre EDX evidentiind analiza elementala a depozitelor de aliaj SnNi electrodepuse din electroliti de tip ILEG avand un continut de saruri metalice de: (a) 0.5M $\text{NiCl}_2 + 0.5\text{M SnCl}_2$ si (b) 0.67M $\text{SnCl}_2 + 0.33\text{M NiCl}_2$, la o temperatura de 70°C, timp de 30 min. aplicand o densitate de curent de 10 mA/cm².

Figura 4 – (a) Micrografii SEM pentru aliajele de SnNi electrodepuse din electroliti de tip ILEG continand concentratii echimolare ale speciilor metalice de Ni si Sn, dupa aplicarea unui atac

anodic controlat cu o densitate de curent de 10 ± 5 mA/cm², într-o soluție apoasă de 0.1M HCl timp de 2-5 minute, la temperatura camerei; (b) analiza EDX a depozitului obținut.

Figura 5 – Voltamograme ciclice în electrolit pe baza de eutectic clorura de colina:uree în raport molar 1:2 cu un conținut de 0.5M MgCl₂·6H₂O pentru depozitul de aliaj SnNi: (a) supus etapei de atac anodic controlat conform Exemplului 2 și (b) voltamograme comparative între depozitul de aliaj SnNi conform Exemplului 1 și Exemplului 2 (Suprafața electrodului: 0.38 cm²).

Figura 6 – Micrografie SEM și spectru EDX evidențiind morfologia și analiza elementală a depozitului de aliaj SnNi după ciclare în electrolit pe baza de amestecuri eutectice de clorura de colina:uree cu un conținut de 0.5 M MgCl₂·6H₂O, evidențiind prezența incorporării ionilor de Mg

Exemplul 1

Intr-o celulă electrolitică de sticlă cu o capacitate de 250 cm³ se introduc 200 ml de lichid ionic format din eutecticul clorura de colina-etilenglicol (1:2 raport molar, notat ILEG), la care se adaugă sărurile metalice hidratate, respectiv NiCl₂·6H₂O și SnCl₂·2H₂O având concentrațiile conform Tabelului 1. În celulă cu amestecul astfel obținut, se introduce un catod sub formă rectangulară din folie de cupru având o grosime de 0.1 mm și dimensiuni 70x30 mm, astfel încât în electrolit este imersată o suprafață de 18 cm², care a fost pregătit anterior prin degresare în acetona, spălare cu apă deionizată, decapare în soluție apoasă HNO₃ 10%, spălare cu apă deionizată și uscare. Drept contraelectrod (anod) se introduce un electrod din titan platinat poziționat paralel cu electrodul de cupru, iar raportul suprafețelor anod:catod este de minim 1:1. Se aplică diferite valori ale densității de curent în domeniul 5-20 mA/cm² pentru durate de depunere între 30-60 minute, așa cum este detaliat în Tabelul 1.

După terminarea procesului electrochimic, electrodul de cupru cu depunerea de aliaj SnNi este supus operațiilor de spălare cu apă caldă și etanol, după care se aplică o uscare cu aer cald. Grosimea de strat a aliajului SnNi electrodepus se determină prin metoda gravimetrică, cântărind electrodul de cupru înainte și după terminarea procesului electrochimic.

Din Tabelul 1 se observă că:

- la o concentrație totală a sărurilor metalice de 1M și un raport molar al speciilor metalice Sn:Ni de 1:1 s-au obținut depuneri metalice, lucioase, aderente și uniforme, la densități de curent cuprinse între 5-20mA/cm². Grosimea straturilor de aliaj este direct proporțională cu densitatea de curent aplicată și cu durata procesului.

- pentru o concentrație totală a sărurilor metalice de 1M și un raport molar al speciilor metalice Sn:Ni de 2:1 s-au obținut depuneri metalice, lucioase, aderente, pentru tot domeniul de densități de curent aplicat. Grosimea straturilor de aliaj este direct proporțională cu densitatea de curent aplicată și cu durata procesului iar creșterea concentrației de Sn nu influențează semnificativ compoziția aliajului electrodepus.

Rezultatele sunt reproductibile pentru probe realizate in conditii similare.

Tabelul 1 Compozitia electrolitilor, parametrii de depunere si caracteristicile finale ale aliajelor SnNi depuse electrochimic din lichide ionice tip ILEG

Denumire proba	Compozitie electrolit [moli]		Temp . [°C]	Densitate de curent [mA/cm ²]	Timp electroliza [min.]	Grosime de strat [µm]	Compozitie aliaj [% masa]	
	SnCl ₂ x 2H ₂ O	NiCl ₂ x 6H ₂ O					Sn	Ni
SnNi 13	0.5	0.5	70±2	9.3	30	10.1	67.78	32.22
SnNi 15	0.5	0.5	70±2	5.1	30	5.7	66.68	33.32
2SnNi 4	0.67	0.33	70±2	10.2	60	19.8	66.97	33.03
2SnNi 5	0.67	0.33	70±2	5.85	60	13.5	66.5	33.5
2SnNi 9	0.67	0.33	70±2	17.3	60	34.5	69.01	30.99

Analiza prin difractie de raze X a depunerii electrochimice de aliaj SnNi rezultate (Figura 1) evidentiaza obtinerea unui depozit cu un inalt grad de cristalinitate in care a fost identificata prezenta fazei Ni₃Sn₂. Aplicand formula lui Scherer ($d = 0,9\lambda/(\beta\cos\theta)$, unde λ este lungimea de unda a radiatiei X, θ este unghiul de difractie si β este latimea integrala a peakului) s-a determinat o dimensiune a particulelor de 11–14.5 nm, confirmand formarea unui material metalic nanocristalin. Analiza prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) a evidentiat prezenta unor particule circulare relativ ordonate avand 300-500 nm diametru care acopera integral suprafata substratului metalic de cupru, la care se pot usor identifica limitele de graunti, ca si a unor pori avand un diametru de circa 70 nm (Figura 2). A fost determinata compozitia depozitului de aliaj SnNi utilizand analiza EDX (Figura 3), evidentiindu-se un continut de 66-69 % Sn (procente de masa).

Exemplul 2

Intr-o celula electrolitica de sticla cu o capacitate de 250 cm³ se introduc 200 ml de lichid ionic format din eutecticul clorura de colina-etilenglicol (1:2 raport molar, notat ILEG), la care se adauga sarurile metalice hidratate, respectiv NiCl₂.6H₂O si SnCl₂.2H₂O in concentratii echimolare de 0.5M. In celula cu amestecul astfel obtinut, se introduce un catod sub forma rectangulara din folie de cupru avand o grosime de 0.1 mm si dimensiuni 70x30 mm, astfel incat in electrolit este imersata o suprafata de 18 cm², care a fost pregatit anterior asa cum a fost precizat in Exemplul 1. Drept contraelectrod (anod) se introduce un electrod din titan platinat pozitionat paralel cu electrodul de

cupru, iar raportul suprafetelor anod:catod este de minim 1:1. Se aplica o densitate de curent de 10 mA/cm² timp de 30 minute.

Dupa terminarea procesului electrochimic, electrodul de cupru cu depunerea de aliaj SnNi se spala cu apa calda si etanol, se aplica o uscare cu aer cald, dupa care electrodul astfel pregatit se supune unei etape suplimentare de atac anodic controlat intr-o solutie de HCl 0.1M, timp de 2-5 min. la temperatura camerei, in conditii stationare. Depozitul de aliaj SnNi astfel obtinut evidentiaza in micrografia SEM prezenta unor pori mai largi, cu un diametru de circa 200-250 nm (Figura 4) si un continut de Sn mai mic cu 1-2% (procente de masa), ceea ce se materializeaza printr-o porozitate suplimentara. Electrodul de aliaj SnNi astfel obtinut se utilizeaza pentru determinarea procesului electrochimic de insertie/dezinsertie a ionilor de Mg prin voltametrie ciclica, inregistrand voltamogramele intr-un electrolit pe baza de amestecuri eutectice de clorura de colina :uree cu un continut de 0.5 M MgCl₂.6H₂O, la temperatura camerei in conditii stationare, fata de un contraelectrod de Mg si un electrod de referinta din Mg (Figura 5). Pentru comparatie, a fost inregistrata si voltamograma ciclica in cazul unui electrod de aliaj SnNi pregatit in conditii similare, inasa fara aplicarea etapei de atac anodic. Electrodul de cupru cu depunerea poroasa de aliaj SnNi obtinuta prin atac anodic prezinta valori ale curentului catodic atribuit procesului de insertie al ionului de Mg, de 190-250 μA/cm², mai mari fata de electrodul de cupru cu depunere de aliaj SnNi realizata conform Exemplului 1, pentru care valorile sunt in domeniul 38-55 μA/cm². Cresterea numarului de cicluri determina o crestere a curentului catodic datorat insertiei de ioni Mg. Electrodul de aliaj SnNi preparat conform Exemplului 2 se supune la 5 cicluri de incarcare-descarcare la 0.5mA, 30 min. intr-un electrolit pe baza de eutectic clorura de colina:uree cu un continut de 0.5 M MgCl₂.6H₂O, dupa care se verifica integritatea si capacitatea de intercalare a ionului de Mg prin microscopie SEM si analiza EDX (Figura 6). Din determinarile EDX se constata insertia ionilor de Mg in structura electrodului intr-o proportie de 0.51....0.98% Mg (procente de masa).

BIBLIOGRAFIE

1. M. Lu, Y. Tian, Y. Li, W. Li, X. Zheng and B. Huang, Synthesis and Characterization of Spherical - Like Tin - Nickel Alloy as Anode for Lithium Ion Batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 760;
2. D. Jiang, X. Ma and Y. Fu, High-performance Sn–Ni alloy nanorod electrodes prepared by electrodeposition for lithium ion rechargeable batteries, *J. Appl. Electrochem.*, 42 (2012) 555;
3. Z. Du, S. Zhang, Y. Xing and X. Wu, Nanocone-arrays supported tin-based anode materials for lithium-ion battery, *J. Power Sources*, 196 (2011) 9780
4. Brevet Japonia, JP3388408, K. Hideyuki, K. Tatsumasa, O. Takeo, *Method for manufacturing film of tin-nickel alloy*, January 2003.
5. Brevet SUA 20020069943, *Method for producing a tin-nickel alloy film*, K. Hideyuki, M. Yoshihiko, O. Takeo, June 2002.
6. Brevet SUA 5993994, *Surface treated steel sheet for battery containers, a battery container, and a battery produced thereof*, O. Hitoshi, M. Hirokazu, T. Tatsuo, I. Satoshi, November 1999.
7. Brevet US 2004/0097755 A1, A.Abbott, D.L.Davies, G.Capper, R.K.Rasheed, V.Tambyrajah, *Ionic liquids and their use as solvents*, May 20, 2004

REVENDICARE

1. Procedeu electrochimic de obtinere a anozilor porosi nanostructurati de aliaj SnNi aplicabili pentru bateriile cu intercalare ionica, **caracterizat prin aceea ca** prin aplicarea unui curent constant, la densitati de curent in domeniul 5-20 mA/cm², o temperatura de 60...80°C si o durata a procesului de 30-60 de minute, intr-un mediu electrolitic cu impact minim asupra mediului, pe baza de amestecuri eutectice clorura de colina- etilenglicol (1:2 raport molar, notat ILEG) la care se adauga 0.25 - 1 M NiCl₂.6H₂O si 0.25-2 M SnCl₂.2H₂O, se obtine la catod un depozit de aliaj SnNi cu un randament catodic de 95... 97%, care prin aplicarea unui atac anodic controlat in 0.1 M HCl, la 10±5 mA/ cm², timp de 2...5 minute formeaza o nanostructura poroasa.
2. Anozii porosi nanostructurati de aliaj SnNi, obtinuti conform procedurii de la revendicarea 1, **caracterizati prin aceea ca** se prezinta sub forma de depuneri metalice aderente si uniforme, a caror grosime creste odata cu cresterea densitatii de curent si a duratei procesului si a caror compozitie este cuprinsa intre 60...68% Sn si 32...40% Ni in procente de masa, avand pori cu diametrul de 200...250 nm, care asigura insertia/dezinsertia ionilor de Mg, cu pastrarea integritatii depozitului.

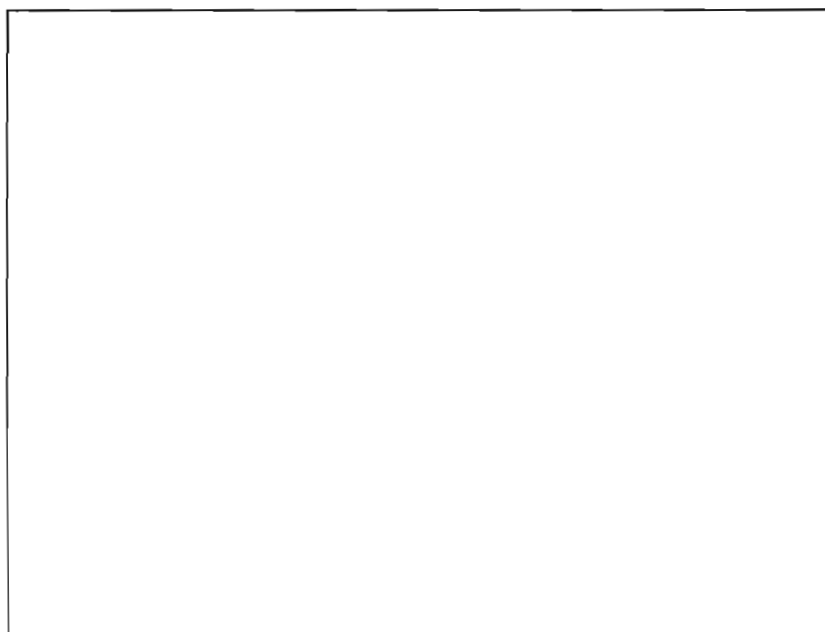
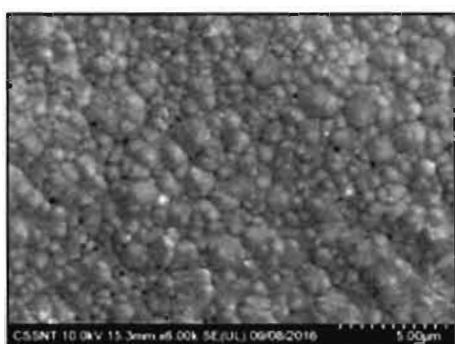
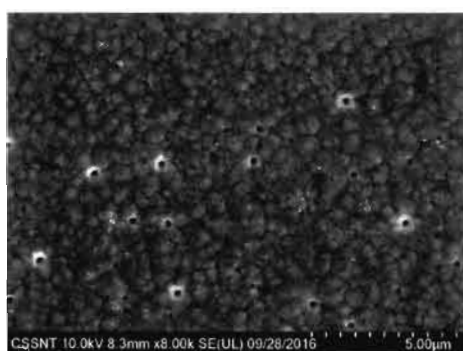
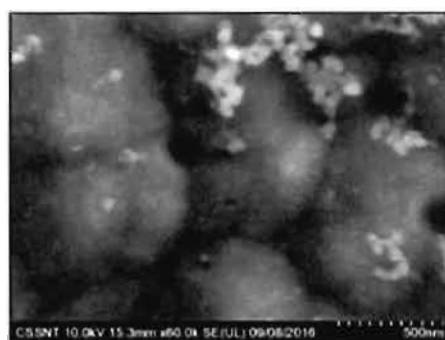


Figura 1 – Difractograma de raze X a aliajului de SnNi edepus electrochimic dintr-un electrolit de tip ILEG avand concentratii echimolare ale speciilor metalice ($0.5M NiCl_2 + 0.5M SnCl_2$), la $70^\circ C$, timp de 30 min., $10 mA/cm^2$



(a)



(b)

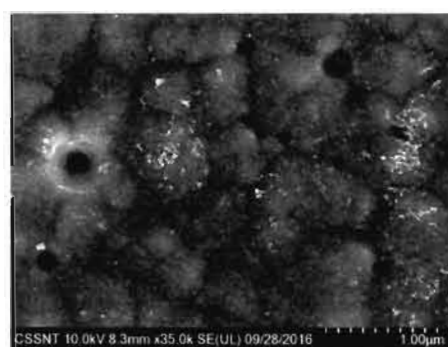
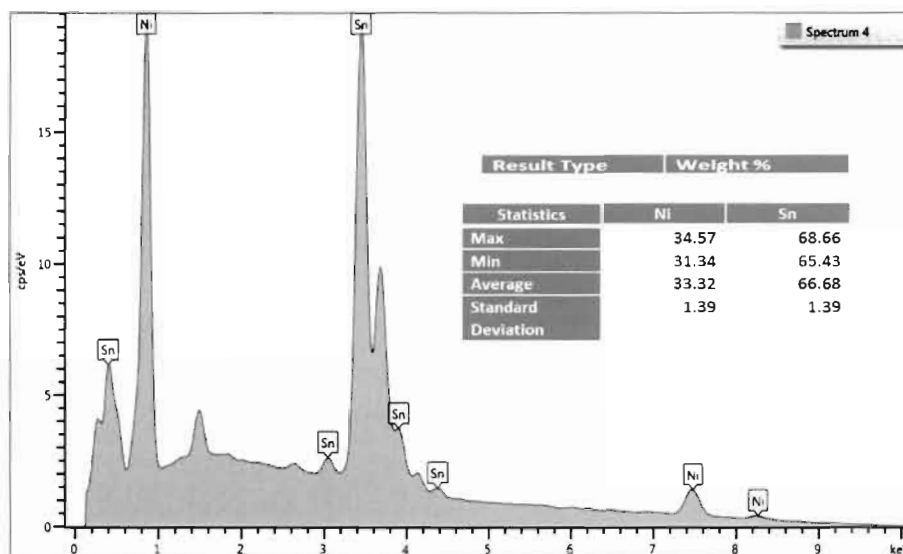


Figura 2 - Micrografii SEM pentru aliajele de SnNi electrodepuse din electroliti de tip ILEG avand un continut de saruri metalice de : (a) $0.5M NiCl_2 + 0.5M SnCl_2$ si (b) $0.67M SnCl_2 + 0.33M NiCl_2$, la o temperatura de $70^\circ C$, timp de 30 min. aplicand o densitate de curent de $10 mA/cm^2$



(a)

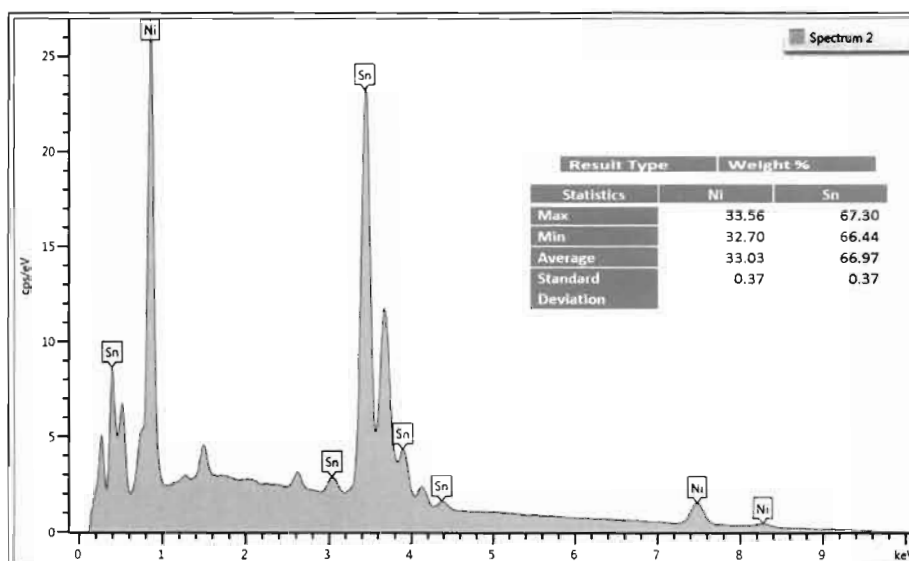
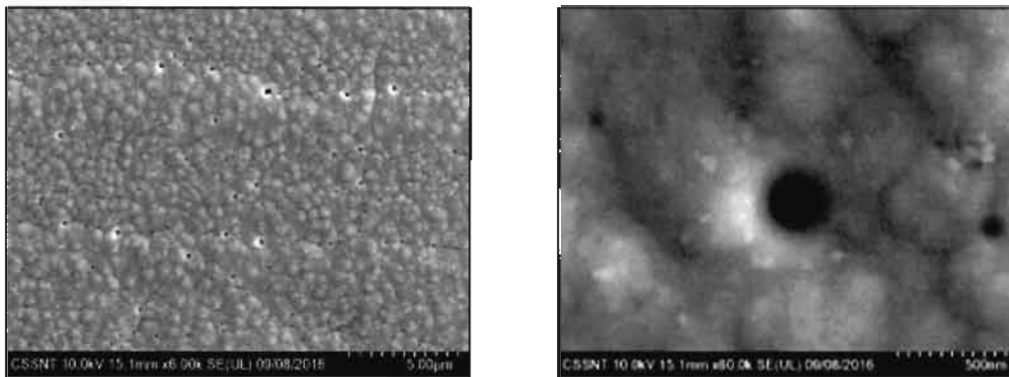
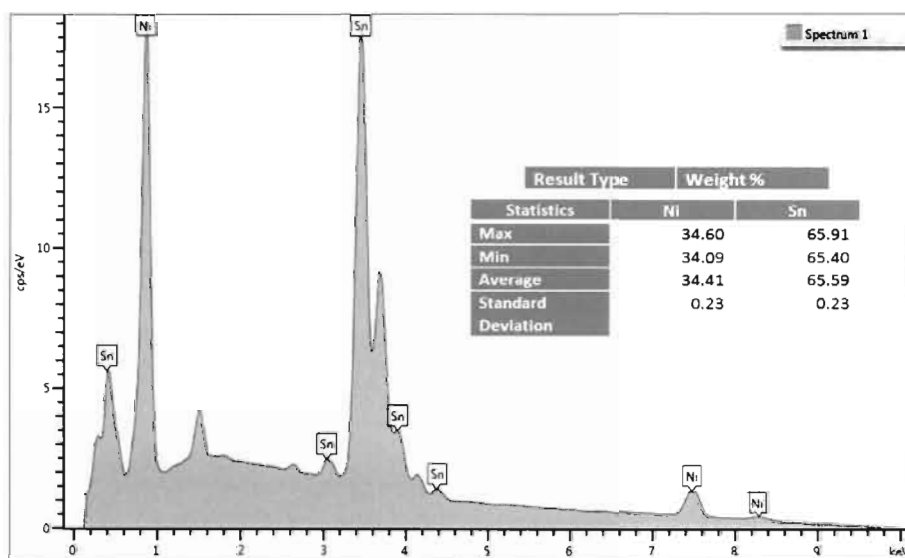


Figura 3 – Spectre EDX evidențiind analiza elementală a depozitelor de aliaj SnNi electrodepușe din electroliți de tip ILEG având un conținut de săruri metalice de: (a) 0.5M NiCl₂+0.5M SnCl₂ și (b) 0.67M SnCl₂+0.33M NiCl₂, la o temperatură de 70°C, timp de 30 min. aplicând o densitate de curent de 10 mA/cm²

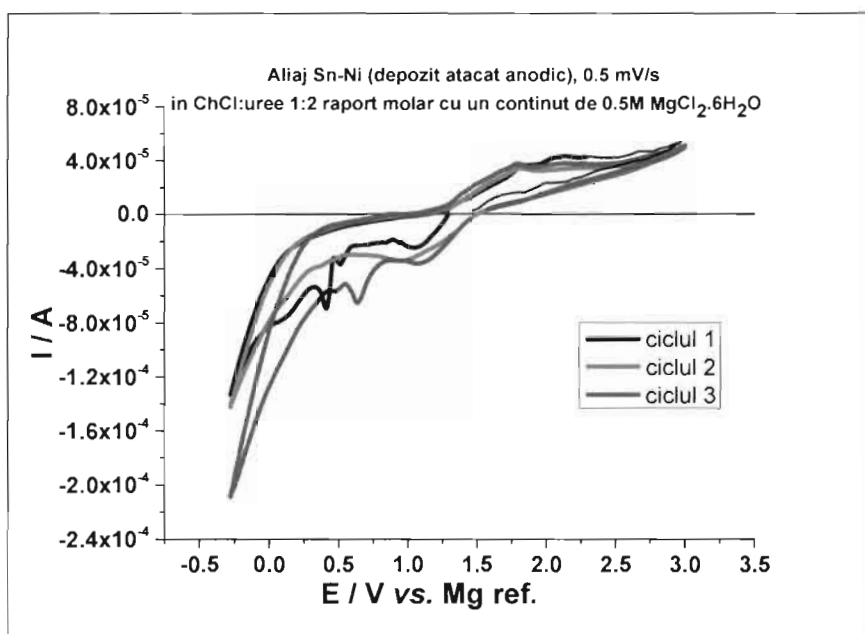


(a)

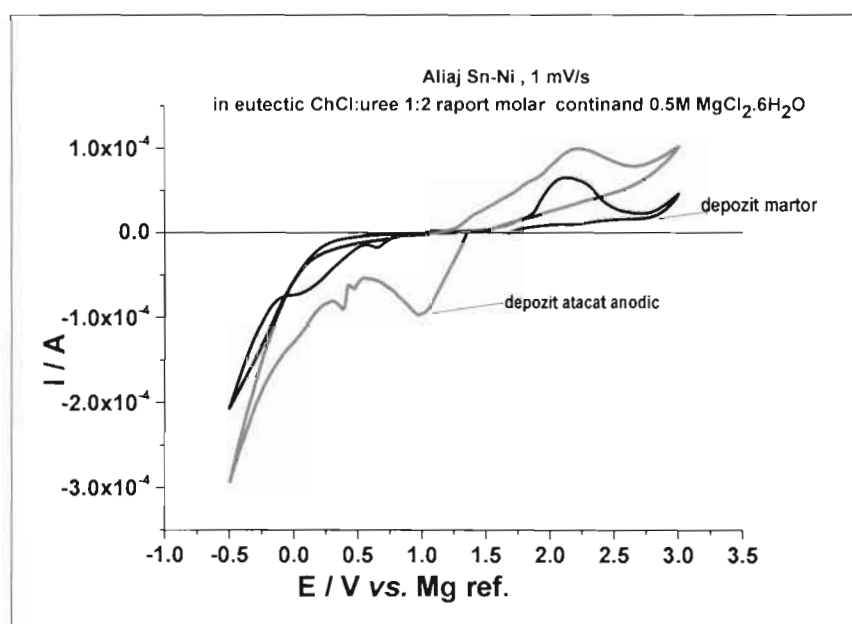


(b)

Figura 4 – (a) Micrografii SEM pentru aliajele de SnNi electrodepușe din electroliți de tip ILEG conținând concentrații echimolare ale speciilor metalice de Ni și Sn, după aplicarea unui atac anodic controlat cu o densitate de curent de $10 \pm 5 \text{ mA/cm}^2$, într-o soluție apoasă de 0.1M HCl timp de 2-5 minute, la temperatura camerei; (b) analiza EDX a depozitului obținut



(a)



(b)

Figura 5 – Voltamograme ciclice in electrolit pe baza de eutectic clorura de colina:uree in raport molar 1:2 cu un continut de 0.5M $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ pentru depozitul de aliaj SnNi: (a) supus etapei de atac anodic controlat conform Exemplului 2 si (b) voltamograme comparative intre depozitul de aliaj SnNi conform Exemplului 1 si Exemplului 2 (Suprafata electrodului: 0.38 cm^2)

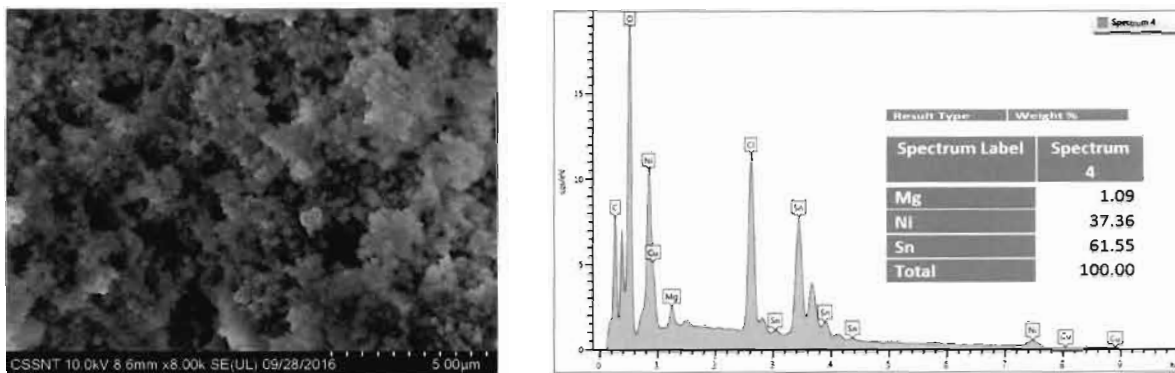


Figura 6 – Micrografie SEM si spectru EDX evidentiind morfologia si analiza elementala a depozitului de aliaj SnNi dupa ciclare in electrolit pe baza de amestecuri eutectice de clorura de colina :uree cu un continut de 0.5 M $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, evidentiind prezenta incorporarii ionilor de Mg