

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 130047 B**

(12) **PATENTTIJULKAISU**

PATENTSKRIFT

PATENT SPECIFICATION

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats - Patent granted

30.12.2022

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

C23C 14/28 (2006.01)

C23C 14/54 (2006.01)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning - Patent
application

20207087

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date

17.05.2020

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date

17.05.2020

(43) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the
public

18.11.2021

(73) Haltija - Innehavare - Proprietor

1 •Pulsedeon Oy, Ansiokatu 5, 33240 TAMPERE, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Liimatainen, Jari, TAMPERE, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 •Kekkonen, Ville, TAMPERE, SUOMI - FINLAND, (FI)

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävää nauhaa ja litiumia hyödyntävän energian varastointilaitteen valmistukseen

Förfarande för framställning av en energilagringsapparat som utnyttjar litium och en remsa som innehåller oorganisk fast elektrolyt

Method for the manufacture of an energy storage device utilising lithium and a web comprising inorganic solid electrolyte

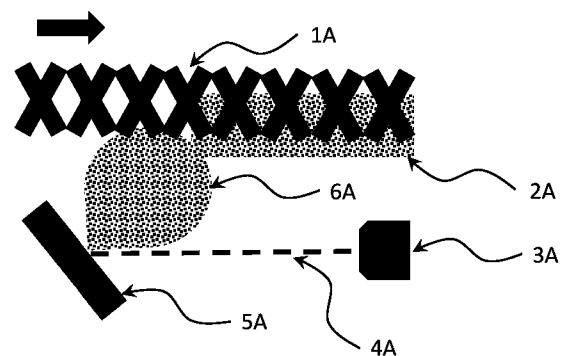
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer - References cited

US 2020014063 A1, US 2019027788 A1, JP 2019500739 A, WO 2016196688 A1, US 2016190636 A1

(57) Tiivistelmä - Sammandrag - Abstract

Esillä olevassa keksinnössä esitellään menetelmä litiumia hyödyntävien sähkökemiallisten energian varastointilaitteiden materiaalien valmistukseen siten, että valmistuksessa hyödynnetään materiaalikerrosten käsittelyä paineen ja/tai lämmön avulla, huokoista sähköä johtamatonta alustanauhaa (1A, 1B, 1C), johon on liitetty ja impregnoitu epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä (2A, 2B, 2C), litiummetallianodia (11) sekä katodikerrosta, jossa katodimateriaalipartikkelit ovat yhdessä polymeerisen kiinteän elektrolyytin ja/tai epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin ja/tai nestemäisen elektrolyytin sekä muiden tarvittavien seosaineiden kanssa.

I den aktuella uppfinningen presenteras ett förfarande för framställning av material för elektrokemiska energilagringsapparater som utnyttjar litium så, att i framställningen utnyttjar man bearbetningen av materialskikt med hjälp av trycket och/eller värmen, porös icke-ländande substratremsa (1A, 1B, 1C), som är blandad och impregnerad med oorganisk fast elektrolyt (2A, 2B, 2C), litiummetallanod (11) samt en katodskikt, var katodmaterialpartiklar ligger tillsammans med fast polymerelektrolyt och/eller oorganisk fast elektrolyt och/eller vätskeelektrolyt samt med andra nödvändiga konstituenterna.



Menetelmä epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävää nauhaa ja litiumia hyödyntävän energian varastointilaitteen valmistukseen

Keksinnön ala

5

Keksintö liittyy litiumia hyödyntäviin sähkökemiallisiin energian varastointilaitteisiin, kuten akkuihin, niiden rakenteeseen ja niissä käytettävien materiaalien valmistamiseen. Erityisesti keksintö liittyy litiumioniakun ainakin yhden litiumia sisältävän osan valmistusmenetelmään, jossa hyödynnetään eri

10 pinnoitusmenetelmiä sekä materiaalien kompaktointi- ja liittämismenetelmiä.

Keksinnön tausta

Mobiililaitteiden ja sähkökäyttöisten autojen lisääntyessä ja energian varastoinnin tarpeen kasvaessa tarve energian varastointiteknologioiden kehittymiselle on lisääntynyt. Li-ioniakut ovat menestyneet hyvin monissa sovelluksissa johtuen erityisesti hyvästä energiatiheudesta ja uudelleenlatausmahdollisuuksista verrattuna mm. perinteisiin Ni-Cd- (nikkeli-kadmium) ja Ni-Mn-akkuihin (nikkeli-mangaani).

20

Nykyisin yleisesti käytetty Li-ioniakkuteknikka perustuu transitiometallioksidista valmistettuun positiiviseen elektrodiin (katodiin) sekä hiilipohjaiseen negatiiviseen elektrodiin (anodiin). Li-ionien kulkeutumisväylänä positiivisen ja negatiivisen elektrodin välillä on elektrolyytti, joka on nykyratkaisuissa useimmiten

25 nestemäinen, mutta ratkaisuja kiinteän olomuodon elektrolyyttien käyttöön kehitetään aktiivisesti. Erityisesti nestemäisen elektrolyytin tapauksessa anodin ja katodin välissä käytetään eristeenä mikrohuokoista polymeeriseparaattoria, joka estää anodin ja katodin kontaktin, mutta päästää ionit kulkemaan läpi.

30 Li-ioniakkujen energiatiheys määrittyy elektrodimateriaalien kyvystä palautuvasti varastoida litiumia ja toisaalta akussa ionivaihtoon käytettävissä olevan litiumin määrästä. Kun akkua käytetään eli siitä otetaan tai siihen ladataan energiaa, litiumionit kulkevat positiivisen ja negatiivisen elektrodin välillä. Käytön yhteydessä elektrodimateriaaleissa tapahtuu kemiallisia ja rakenteellisia muutoksia, joilla voi

35 olla vaikutuksia materiaalien litiumin varastointikykyyn tai litiumin määrään.

Li-ioniakussa voidaan käyttää litiummetallianodia, jonka etuna on suuri energiatiheys, mutta käytön esteenä on hallitsematon niin kutsuttujen Li-dendriittien eli piikkimäisten muodostelmien kasvu, mikä voi johtaa akkukennon oikosulkuun, koska dendriitit voivat läpäistä separaattorikalvon ja muodostaa kontaktin anodin ja katodin välille. Tämä on merkittävä turvallisuusriski. Litium on myös reaktioherkkä, minkä vuoksi sen käsittelyssä ja käytössä vaaditaan erityisiä järjestelyjä, jotta välttyttäisiin reaktiotuotteiden haitallisilta vaikutuksilta.

Kuten edellä mainittu, Li-metallianodien käyttöä rajoittaa osin riski Li-dendriittien kasvusta anodilta katodille, mikä voi aiheuttaa oikosulun ja akun vaurioitumisen, tulipalon tai jopa räjähdysen. Yksi tapa estää dendriittien kasvu on käyttää kiinteään olomuodon elektrolyyttejä, jotka voivat olla joko epäorgaanisia materiaaleja tai polymeerejä. Epäorgaaniset mekaanisesti lujat ja virheettömät materiaalit estävät dendriittien kasvua anodilta katodille tehokkaammin kuin polymeerit. Lisäksi polymeerien ionijohtavuus huoneenlämpötilassa ei ole yhtä hyvä kuin parhailla epäorgaanisilla kiinteillä elektrolyyteillä, kuten LPS materiaaleilla (esim. $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$), ja polymeerien ionijohtavuuden parantamiseksi saattaa olla tarve akkujen lämmitykselle. Toisaalta polymeeristen kiinteiden elektrolyyttien etuna on niiden parempi joustavuus, mikä vähentää materiaaleihin ja rajapintoihin syntyviä jännityksiä akkujen lataukseen ja purkuun liittyvien tilavuudenmuutosten aikana.

Eräänä ongelmana epäorgaanisten kiinteiden elektrolyyttien käytölle on vaikeus valmistaa ohut, hyvin ioneja johtava materiaalikerros, joka pystyy estämään anodin ja katodin kontaktin sekä litiumdendriittien kasvun anodilta katodille. Perinteisissä nestemäisten elektrolyyttien käyttöön perustuvissa Li-ioniakkuratkaisuissa anodin ja katodin kontaktin estää huokoinen polymeerinen separaattorikalvo, joka on kyllästetty ioneja johtavalla nestemäisellä elektrolyytillä. Lisäksi polyymeeriseparaattorin pinnalla saatetaan käyttää epäorgaanista huokoista pinnoitetta lisäämään separaattorin termomekaanista kestävyyttä ja estämään litiummetallidendriittien kasvu separaattorin läpi.

Eräänä vaihtoehtona kiinteästä elektrolyytistä muodostuvan materiaalikerroksen valmistukseen on käyttää erilaisia ohutkalvopinnoitusmenetelmiä kuten kemiallista tyhjöhöyrystystä (CVD = Chemical Vapor Deposition), fysikaalista tyhjöhöyrystystä (PVD = Physical Vapor Deposition), pulssilaserpinnoitusta (PLD = Pulsed Laser Deposition) ja atomikerrospinnoitusta (ALD = Atomic Layer Deposition). Näillä menetelmillä voidaan valmistaa useista eri epäorgaanisista materiaaleista

ionijohtavia materiaalikerroksia, mutta näiden menetelmien eräänä ongelmana on heikko tuottavuus, mikä saattaa rajoittaa niiden käyttömahdollisuuksia ainakin paksujen materiaalikerrosten valmistuksessa. Lisäksi usean menetelmän kohdalla on rajalliset mahdollisuudet materiaalin kiteisyyden hallintaan, jolloin mahdollisimman hyvän ionijohtavuuden saavuttaminen esimerkiksi tiofosfaattien (LPS, LGPS) ja oksidien (esim. LLZO = Li-La-Zr-O) tapauksessa vaikeutuu. Monilla epäorgaanisilla kiinteillä elektrolyyteillä ionijohtavuus paranee kiteisyyden lisääntyessä, ja erityisesti tietyntyyppisten kiderakenteiden ionijohtavuus on hyvä. Monilla ohutkalvotekniikoilla on ongelmana myös pinnoituksen alustamateriaaliin kohdistuva korkea lämpökuorma, joka saattaa heikentää lämpöherkkien materiaalien ominaisuuksia ja liitosten laatua. Esimerkiksi litiummetallin sulamispiste on n. 180°C, eikä sen pinnoittaminen onnistu menetelmillä, joissa prosessointilämpötilat ovat korkea, kuten tietyissä CVD- ja ALD-menetelmissä sekä yleisesti käytetyssä PVD-menetelmässä sputteroinnissa.

Epäorgaanisia ionijohtavia kiinteitä elektrolyyttikerroksia voidaan valmistaa myös esimerkiksi sintraamalla esipuristetuista pulveriraaka-aineista valmistettuja materiaalikerroksia. Tällainen levymäinen rakenne voidaan asentaa osaksi akkukennon rakennetta anodin ja katodin väliin erotinkerrokseksi. Menetelmän ongelmana on se, että kiinteää elektrolyyttiä on tällä tavalla vaikea valmistaa ohuena levynä, mikä olisi tarpeellista, jotta Li-ioniakun energiatiheys ei heikkenisi, koska kiinteä elektrolyytti ei ole osa akun aktiivisia materiaaleja. Lisäksi ongelmana on se, että näin valmistettuun kiinteään elektrolyyttiin on vaikea saada liitettyä luotettavasti aktiiviset materiaalit anodilla ja katodilla. Sintraukseen voidaan myös yhdistää liittäminen, mutta useiden epäorgaanisten kiinteiden elektrolyyttien sintrauslämpötilat ovat korkeita, usein yli 1000°C, mikä estää liitokset esimerkiksi litiummetallin tai polymeeristen materiaalien kanssa. Sintratuissa rakenteissa on usein myös vikoja, kuten huokosia tai huonosti toisiinsa tarttuneita partikkeleita sintrauksen jälkeen, jotka viat yhdessä raerajojen ja partikkelirajojen kanssa muodostavat väylän litiummetallidendriittien kasvulle kiinteään elektrolyyttikerroksen läpi.

Erityisesti katodilla on myös ongelmana se, miten varmistetaan varsinkin paksuilla katodikerroksilla ionien johtavuus kiinteään elektrolyytin muodostamia rakenteita pitkin. Jos katodikerros on paksu, kiinteä elektrolyytti ei välttämättä muodosta yhtenäisiä johtavuuskäytäviä koko rakenteen läpi.

Epäorgaanisissa kiinteissä elektrolyyteissä on toisaalta myös suuria eroja niiden jäykkyydessä eli kimmokertoimissa. Esimerkiksi tiofosfaattien, kuten $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, kimmokerroin on selvästi pienempi kuin useiden oksidien, kuten LLZO:n. Matalampi kimmokerroin alentaa jännitysten muodostumista akkujen purku- ja latusvaiheissa eri komponenttien tilavuusmuutosten yhteydessä, mikä on keskeistä erityisesti suurissa ja paksuissa Li-ioniakkuratkaisuissa kuten sähköautojen akuissa.

Eräs tapa tuottaa epäorgaanisista kiinteistä elektrolyyteistä ohuita luotettavia rakenteita on valmistaa ne hyödyntäen valssausta tai muita muovausmenetelmiä, kuten yksiaksiaalista puristusta. Useat kiinteät elektrolyytit ovat kuitenkin muovattavuudeltaan huonoja, jolloin niistä ei ole mahdollista valmistaa jatkuvia ohuita nauhoja, joiden käsiteltävyys olisi hyvä. Esimerkiksi oksidimateriaalit, kuten LLZO, tai oksinitritit, kuten LiPON, eivät sovellu muovattaviksi ohuiksi nauhoiksi johtuen materiaalien hauraudesta ja huonosta muovattavuudesta.

Tietyt epäorgaaniset kiinteät elektrolyytit kuten tiofosfaatit (LPS and LGPS) ovat muovattavissa, mutta niidenkin tapauksessa ongelma on mekaaninen luotettavuus ja käsiteltävyys erityisesti ohuina nauhoina, mikä olisi Li-ioniakkujen käytön ja energiantiheiden sekä akkujen toiminnan kannalta edullista. Mitä paksumpi kiinteä elektrolyyttikerros on sitä pienempi on Li-ioniakkujen energiatiheys, koska kiinteä elektrolyytti ei ole osa aktiivisia litiumia varastoivia materiaalikerroksia. Lisäksi kiinteän elektrolyyttikerroksen paksuuden kasvaessa hyvän ionijohtavuuden tarve korostuu, koska kokonaisvastus halutaan pitää mahdollisimman pienenä.

Yhteenvedona voidaan todeta, että tällä hetkellä ei ole olemassa valmistusprosessia ja ratkaisua, joissa yhdistyisivät litiummetallianodien käyttö, litiummetallin luotettava adheesio virrankeräimiin, ohuen rakenteen valmistus kiinteästä elektrolyytistä osana Li-ioniakkujen valmistusta sekä luotettava litiummetallidendriittien kasvua anodilta katodille estävä materiaali- ja rakenneratkaisu.

Keksinnön yhteenveto

Esillä olevassa keksinnössä esitellään menetelmä valmistaa litiummetallianodiin perustuva energian varastointilaite, joka sisältää ohuen ja massavalmistukseen soveltuvan epäorgaanisesta kiinteästä elektrolyytistä valmistetun

elektrolyyttinauhan ja jossa voidaan hyödyntää katodikerroksella epäorgaanista tai polymeerista kiinteää elektrolyyttiä tai nestemäistä elektrolyyttiä.

- Keksinnön aihetta on käsitelty aiemmin seuraavissa patenttihakemuksissa, jotka
- 5 kuvaavat tunnetun tekniikan tasoa:
- US2018/0375148 A1 "Ionically-conductive reinforced glass ceramic separators/solid electrolytes". Patenttihakemus esittelee kuitumateriaalilla vahvistetun kiinteän elektrolyytin, joka soveltuu käytettäväksi kennossa, jossa on alkalimetallianodi.
 - 10 – WO2019/034563 A1 "Composite reinforced solid electrolyte to prevent protrusions". Patenttihakemus esittelee kuiduilla, partikkeleilla tai levyillä seostetun kiinteän elektrolyytin, jossa seosaineet vähentävät ja estävät materiaalikerroksen murtumia.
- 15 Keksinnön mukaisessa menetelmässä valmistetaan elektrolyyttinauha hyödyntäen huokoista olennaisesti sähköä johtamatonta alustamateriaalia, johon yhdistetään ioneja johtavaa epäorgaanista kiinteää elektrolyyttimateriaalia. Epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin on muodostettava väylät huokoisen alustanauhan läpi, jotta akun toiminnan kannalta välttämätön Li-ionien kulkeutuminen olisi mahdollista.
- 20 Rakenteen ei tarvitse olla täysin tiivis riittävän ionijohtavuuden varmistamiseksi, mutta esimerkiksi litiummetallidendriittien kasvun estämiseksi elektrolyyttinauhan läpi mahdollisimman hyvä nauhan tiiveys ja virheettömyys olisivat edullisia piirteitä.
- 25 Aluksi epäorgaaninen kiinteä elektrolyytti levitetään ja impregnoidaan sähköä johtamattomalle huokoiselle alustanauhalle. Epäorgaaninen kiinteä elektrolyytti pyritään saamaan huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan läpi mahdollisimman suoraviivaisella teknologialla huomioiden kuitenkin tuottavuusvaatimukset erityisesti tapauksissa, joissa elektrolyyttinauha on paksu
- 30 eli paksuudeltaan yli 25 mikrometriä. Kiinteä elektrolyytti voidaan tuottaa huokoisen sähköä johtamattoman nauhan sisään ja/tai pintaan yhdellä menetelmällä tai useamman menetelmän yhdistelmällä.
- Ohutkalvopinnoitusmenetelmät kuten ALD, PVD, CVD ja PLD soveltuvat erityisesti
- 35 tilanteisiin, joissa sähköä johtamaton alustanauha on riittävän huokoinen ja avoin siten, että pinnoitusmenetelmillä tuotettu materiaali muodostaa mahdollisimman yhtenäisen jatkuvan rakenteen alustanauhan läpi mahdollistaen ionijohtavuuden ja estäen dendriittien kasvun anodilta katodille. Mainitut menetelmät eivät välttämättä

ole tuottavuudeltaan riittäviä kaikkiin tilanteisiin, vaan niitä olisi suositeltavaa käyttää, kun elektrolyyttinauhan tavoiteltava paksuus ei ole suuri. Lisäksi kaikilla menetelmillä pinnoitemateriaali ei kykene tunkeutumaan huokoisen alustanauhan rakenteen kaikkiin alueisiin, jos menetelmät eivät ole riittävän konformaalisia vaan
5 niin kutsuttuja line-of-sight-menetelmiä eli pystyvät tunkeutumaan vain niihin alueisiin, joista on suora näköyhteys pinnoitemateriaalin lähtöpaikkaan. Yleisesti ottaen ALD- ja CVD menetelmät ovat konformaalisia eli pystyvät tuottamaan materiaalia huokoisen rakenteen sisälle. PVD- ja PLD-menetelmät ovat luonteeltaan line-of-sight-menetelmiä eli niissä tuotettu, pääasiassa
10 suoraviivaisesti etenevä materiaalivirta pääsee tunkeutumaan vain niihin alustamateriaalin alueisiin, joista on suora näköyhteys pinnoitemateriaalin lähtöpaikkaan. Näin ollen näillä menetelmillä ei välttämättä pystytä tuottamaan pinnoitetta huokoisen alustamateriaalin rakenteiden niille alueille, jotka jäävät pinnoitemateriaalin lähtöpisteestä katsottuna alustamateriaalin muiden
15 rakenteiden taakse.

Edelläkuvattujen ohutkalvopinnoitusmenetelmien etuna on se, että niitä voidaan periaatteessa käyttää useiden eri materiaalien tuottamiseen pinnoitteiksi. Toisaalta, niiden rajoitteena on taipumus tuottaa amorfisia rakenteita, joilla ei
20 kaikkien epäorgaanisten kiinteiden elektrolyyttien tapauksessa ole riittävän hyvää ionijohtavuutta. Materiaalikerroksille voidaan toisaalta tehdä esimerkiksi jälkilämpökäsittely amorfisen rakenteen muuttamiseksi osin kiteiseksi, mutta tässä tapauksessa on huomioitava, miten alustanauhan sähköä johtamaton huokoinen materiaali ja sen rakenteet kestävät jälkilämpökäsittelyssä käytettäviä lämpötiloja.

25 Epäorgaaninen kiinteä elektrolyytti voidaan toisaalta myös levittää jauheena tai nauhana huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan pintaan, ja tämän jälkeen paineen ja/tai lämpötilan avulla työntää epäorgaaninen kiinteä elektrolyytti huokoisen alustanauhan sisään ja läpi. Tätä on vaikea toteuttaa sellaisilla
30 epäorgaanisilla kiinteillä elektrolyyteillä, joiden kovuus on suuri ja muodonmuutoskyky ja muovattavuus heikkoja, kuten oksideilla. Toisaalta tiofosfaateilla, kuten LPS ja LGPS, on erityisesti korkeammissa lämpötiloissa parempi muodonmuutoskyky ja kokoonpuristettavuus. Näillä materiaaleilla huokoisia alustanauhoja impregnoitaessa alustanauhan toiselta tai molemmilta
35 puolilta on mahdollista saada aikaan haluttu rakenne ja epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin tunkeutuminen huokoiseen alustanauhaan.

Epäorgaaninen kiinteä elektrolyytti voidaan tuottaa huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan pinnalle ja osin sisään myös ruiskutuksella tai printtaamalla. Näissäkin menetelmissä on vaikeaa impregnoida epäorgaaninen kiinteä elektrolyytti huokoisen alustanauhan sisälle, ja mahdollisimman hyvän
5 tunkeutumisen mahdollistamiseksi on hyödynnettävä muokkausta ja/tai lämpöä.

Oli epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin valmistustapa huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan pinnalle ja sisään mikä tahansa voi lämpökäsittely olla tarpeen aiemmin mainitun mukaisesti myös rakenteen kiteisyyden
10 hallitsemiseksi ja ionijohtavuuden parantamiseksi. Tämä on mahdollista suorittaa omana prosessivaiheenaan tai esimerkiksi valssauksen tai puristuksen aikana.

Suoritettaessa epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin impregnointia on huomioitava käsittely-ympäristö. Erityisesti tiosfaattien kohdalla on prosessointi tehtävä
15 kontrolloidussa kaasuympäristössä, jossa mm. kosteuden olisi oltava mielellään alle 1-2 ppm.

Epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävän elektrolyyttinauhan pinnoille tulee valmistaa myös muut Li-ioniakun toiminnalliset materiaalit. Litiummetallin
20 pinnoitukseen tulee käyttää menetelmää, joka takaa hyvän kiinnipysyvyyden alustaan, mahdollistaa litiummetallikerroksen paksuuden säätelyn ja myös erittäin ohuiden kerrosten valmistuksen. Lisäksi pinnoitus tulee tehdä ympäristössä, jossa litium ei altistu kosteudelle, hapelle tai muille ympäristön kontaminaatioille. Esimerkiksi pulssilaserpinnoitusteknologia (PLD, Pulsed Laser Deposition) sopii
25 hyvin tähän tarkoitukseen. PLD:n lisäetuna on se, että menetelmän aiheuttaman lämpökuorma alustamateriaaliin on vähäinen, jolloin sitä voidaan käyttää tuottamaan pinnoitteita myös lämpöherkille materiaaleille. On myös mahdollista valmistaa aluksi vain ohut kerros litiumia PLD-menetelmällä, millä varmistetaan hyvä adheesio ja minimoidaan riskit alustamateriaalin vaurioihin, ja tämän jälkeen
30 suorittaa litiummetallin jatkopinnoitus PLD-teknologialla valmistetun litiumin pinnalle jollain suuremman tuottavuuden omaavalla menetelmällä, kuten termisellä höyrystyksellä.

Voi olla myös tarpeen valmistaa suojakerros litiummetallikerroksen ja
35 elektrolyyttinauhan väliin. Tämä on tarpeellista erityisesti siinä tapauksessa, että ilman suojakerroksen käyttöä materiaalit saattaisivat reagoida keskenään aiheuttaen akun toiminnan heikkenemisen. Esimerkiksi tiosfaatit ja litiumin rajapintaan voi muodostua reaktiokerros, joka heikentää tai estää ionien

- kulkeutumista ja siten myös akun toimintaa. Sopiva välikerros voi olla esimerkiksi epäorgaaninen riittävän hyvin ioneja johtava materiaali. Epäorgaanisen riittävän ionijohtavuuden omaavan materiaalikerroksen pinnoitus voidaan suorittaa usealla vaihtoehtoisella menetelmällä, kuten pulssilaserteknologialla (PLD), kemiallisella (CVD = Chemical Vapor Deposition) tai fysikaalisella (PVD = Physical Vapor Deposition) tyhjiöhöyrystyksellä tai atomikerrospinnoituksella (ALD = Atomic Layer Deposition). Kuten litiummetallin tapauksessa, menetelmä tulee valita siten, että se soveltuu käytettäville materiaaleille, eikä aiheuta alustamateriaaliin vaurioita esimerkiksi liiallisen lämpökuorman tai kineettisen energian vuoksi. Epäorgaanisen materiaalin tapauksessa tämä on erityisen tärkeää, koska tämän keksinnön mukaisessa ratkaisussa alustamateriaali voi olla matalan sulamispisteen litiummetalli tai huokoinen sähköä johtamaton materiaali, kuten esimerkiksi selluloosa tai muu luonnonmateriaali, polymeeri tai lasikuitu.
- 15 Katodimateriaali tulee valita Li-ionin akun kokonaissuunnittelun pohjalta ja siten, että varmistetaan sekä stabiilisuus että hyvä kiinnipysyvyys epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävään elektrolyyttinauhaan. Katodi voi perustua nestemäisen elektrolyytin, polymeerisen tai epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin käyttöön ja katodimateriaalikerroksen valmistus ja liittäminen epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävään elektrolyyttinauhan pinnalle on valittava vastaavasti.

- Keksinnön mukainen keksinnöllinen ajatus käsittää myös menetelmällä valmistetun lopputuotteen eli Li-ioniakun eri materiaalikerroksineen, jossa ainakin yksi litiumia metallina tai yhdisteenä sisältävä kerros on valmistettu laserablaatiopinnoituksella.

Piirustusten lyhyt kuvaus

- 30 Kuvio 1 esittää erästä mahdollista prosessia huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan pinnoitukseen ja ainakin osittaiseen impregnointiin epäorgaanisella kiinteällä elektrolyytillä PLD-menetelmää käyttäen.
- Kuvio 2 esittää erästä mahdollista prosessia huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan pinnoitukseen ja osittaiseen impregnointiin levittämällä epäorgaaninen kiinteä elektrolyytti mekaanisesti huokoisen alustanauhan pinnalle.
- 35 Kuvio 3 esittää kalanteroinnin käyttöä edistämään kiinteän elektrolyytin tunkeutumista ja tiivistymistä huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan sisään.

Kuvio 4 esittää seuraavien pinnoituskerrosten valmistusta paineen ja/tai lämmön avulla jälkikäsitellyn kiinteää elektrolyyttiä sisältävän elektrolyyttinauhan pinnalle vähintään yhtenä kerroksena esimerkinomaisesti Li-metallikerroksen valmistuksen tapauksessa PLD-menetelmää käyttäen.

5

Keksinnön yksityiskohtainen selostus

Keksinnön mukaisessa menetelmässä valmistetaan energianvarastointiin soveltuva komponentti, jonka rakenne sisältää ainakin elektrolyyttinauhan, joka muodostuu epäorgaanisesta kiinteästä elektrolyytistä ja huokoisesta sähköä johtamattomasta alustanauhasta, litiummetallikerroksen anodin puolella sekä mahdollisia akun luotettavuutta ja toimintaa parantavia suoja- ja välikerroksia. Lisäksi ratkaisun rakenne sisältää katodin, jossa katodimateriaalipartikkelit ovat yhdessä nestemäisen elektrolyytin, polymeerisen ja/tai epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin kanssa.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä on keskeistä käyttää elektrolyttinauhaa, joka sisältää epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sekä huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan. Huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan tarkoituksena on muodostaa elektrolyttinauhan runko, joka tukee epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä siten, että elektrolyttinauha ja sen sisältämä epäorgaaninen kiinteä elektrolyytti kestävät Li-ioniakun valmistuksen jatkovaiheet ja käytön aikaiset kuormitukset. Huokoisen alustanauhan on oltava sähköisesti eristävä, esimerkiksi jokin orgaaninen materiaali, kuten selluloosa tai sähköä johtamaton polymeeri. Alustanauhan paksuus ja sisäinen rakenne, kuten huokoisuus ja sen jakauma, on valittava siten, että se sopii valittuihin epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin valmistus- ja impregnointimenetelmiin. Keskeistä on mahdollistaa epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin tunkeuminen koko huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan läpi. Toisaalta huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan tulee olla riittävän luja mahdollistamaan epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin pinnoituksen ja impregnoinnin jälkeen nauhan käsittely ilman riskiä vaurioista. Huokoisen alustanauhan tulisi muodostaa vähintään 5 tilavuus-% valmiin elektrolyttinauhan tilavuudesta, jotta saataisiin aikaan rakenteen riittävä lujuus. Valmiissa elektrolyttinauhassa voisi näin ollen olla enintään 95 tilavuus-% epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä. Toisaalta huokoisen alustanauhan osuus epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin impregnoinnin jälkeen ei saa olla liian suuri, jotta varmistetaan riittävä ionijohtavuus. Käytännössä tämä tarkoittaa, että huokoisen alustanauhan osuus valmiissa elektrolyttinauhassa ei saa olla yli 60

tilavuus-%. Valmiin elektrolyyttinauhan tulisi olla mahdollisimman ohut, jotta akun energiatiheys voisi olla mahdollisimman suuri ja suorituskky mahdollisimman hyvä. Toisaalta paksuuden on oltava riittävä nauhan mekaanisten ominaisuuksien kannalta ja estämään litiumdendriittien kasvu anodilta katodille. Paksuuden on
 5 oltava alle 200 mikrometriä, edullisesti alle 100 mikrometriä ja edullisimmin alle 50 mikrometriä.

Kuviossa 1 on esitetty yksinkertaistettu kaaviokuva pinnoitustapahtumasta, jossa sähköä johtamattoman huokoisen alustanauhan 1A pintaan ja sisälle pinnoitetaan
 10 ja impregnoidaan epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä 2A. Tässä kuvion 1 esimerkissä käytetään pulssilaserpinnoitusta PLD, jossa laserlähteessä 3A muodostetut laserpulssit 4A kohdistetaan epäorgaanisesta kiinteästä elektrolyytistä (tai sellaisen ainesosista) valmistettuun kohtioon 5A muodostaen materiaalivirran 6A, joka huokoiseen alustanauhaan 1A osuessaan ja
 15 kiinnittyessään muodostaa pinnoitteen ja osittain alustanauhan 1A sisälle impregnoidun kerroksen epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä 2A. Alustanauha 1A liikkuu kuviossa vasemmalta oikealle nuolen osoittamaan suuntaan materiaalivirran 6A läpi, jolloin haluttu määrä epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä 2A voidaan muodostaa halutulle pinta-alalle.

20

Huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan lämmönkestävyyden tulisi olla riittävä siten, että se mahdollistaa sekä epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin pinnoituksen ja impregnoinnin että mahdollisen jälkilämpökäsittelyn. Esimerkiksi monien polymeerinauhojen kohdalla lämpötilan sallittu maksimi riippuen
 25 polymeerista on 130-200 °C, kun taas esimerkiksi orgaanisten kuitujen, kuten selluloosan, kohdalla niinkin korkeita lämpötiloja kuin 240-260 °C voidaan käyttää ainakin lyhytaikaisesti.

Huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan lämmönkestävyyden ja
 30 kemiallisen kestävyys lisäämiseksi se voidaan ennen epäorgaanisella kiinteällä elektrolyytillä pinnoitusta ja impregnointia pinnoittaa myös lämmönkestävyyttä ja kemiallista kestävyyttä parantavalla pinnoitteella, kuten esimerkiksi ohuella alumiinioksidipinnoitteella. Pinnoitteen paksuus riippuu tavoiteltavista ominaisuuksista ollen enintään 1 mikrometri ja edullisesti alle 100 nanometriä tai
 35 jopa alle 20 nanometriä. Pinnoitukseen voidaan käyttää esimerkiksi konformaalisia menetelmiä, kuten ALD- ja CVD-menetelmiä, huomioiden huokoisen sähköä johtamattoman materiaalin lämmönkesto suhteessa menetelmän vaatimaan prosessointilämpötilaan.

Huokoinen alustanauha voidaan parhaiten pinnoittaa ja osin impregnoida epäorgaanisella kiinteällä elektrolyytillä huokoisen materiaalin kaikkiin onkaloihin hyvin tunkeutuvilla konformaalisilla menetelmillä, kuten CVD- ja ALD-menetelmillä, jos kyseiset menetelmät soveltuvat käytetyille epäorgaanisille kiinteille elektrolyyttimateriaaleille ja jos huokoinen sähköä johtamaton alustanauha kestää käytettävien pinnoitusprosessien lämpötilat. Huonommin huokosiin materiaaleihin tunkeutuvat niin kutsutut line-of-sight –menetelmät, kuten PVD- ja PLD-menetelmät, ovat vaihtoehtoisia tapoja niille soveltuvien materiaalien osalta, mutta ne vaativat tyypillisesti jälkikäsittelyn paineen ja/tai lämpötilan avulla, jotta saadaan aikaan riittävä tunkeuma huokoiseen sähköä johtamattomaan alustanauhaan. PLD-menetelmän etuna on pinnoitusprosessin pieni lämpökuorma. Muissa PVD-menetelmissä, kuten sputteroinnissa, lämpökuorma on tyypillisesti suurempi, mikä saattaa estää menetelmien käytön huonon lämmönkeston omaavien materiaalien tapauksessa.

Kuviossa 2 on esitetty vaihtoehtoinen tapa levittää epäorgaaninen kiinteä elektrolyytti 2B sopivan kokoisina partikkeleina huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan 1B pinnalle ja osittain sisään hyödyntäen sopivaa levitystyökalua 7. Epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin 2B partikkelikoko on edullista valita siten, että se mahdollisuuksien mukaan tunkeutuu huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan 1B sisälle. Levityksen aikana saattaa olla edullista käyttää vastapuolella tukipintaa 8, joka estää partikkelien putoamisen pois alustanauhan 1B läpi. Alustanauha 1B liikkuu kuviossa vasemmalta oikealle nuolen osoittamaan suuntaan siten, että haluttu määrä epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä 2B voidaan annostella halutulle pinta-alalle. Tämä kuvion 2 mukainen menetelmä vaatii epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin 2B levityksen jälkeen mekaanisen ja/tai termisen käsittelyn edesauttamaan epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin 2B tunkeutumista ja tiivistymistä kuvion 3 esimerkin mukaisesti.

Kuviossa 3 on esitetty kaaviokuva ratkaisusta, jossa kiinteä elektrolyytti 2C autetaan tunkeutumaan ja tiivistetään kalanterivalssin 9 avulla huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan 1C sisään ja pinnalle esimerkiksi erityisellä työpöydällä 10. Kuviossa kalanterivalssi 9 pyörii vastapäivään kiertonuolen osoittamaan suuntaan ja alustanauha 1C ja siihen liitetty kiinteä elektrolyytti 2C liikkuvat kuviossa vasemmalta oikealle nuolen osoittamaan suuntaan. Myös muita muokkaus- ja paineenkohdistamistapoja voidaan käyttää, kuten esimerkiksi

puristusta levyjen avulla tai kahden vastakkaisen valssin käyttöä. Käsittely voidaan tehdä käyttäen apuna lämpöä esimerkiksi kuumia valsseja hyödyntäen.

5 Tiofosfaattien, kuten LPS ja LGPS, käytöllä huokoisiin sähköä johtamattomiin alustanauhoihin impregnoitavina epäorgaanisina kiinteinä elektrolyytteinä on etuna niiden suhteellisen hyvä ionijohtavuus jopa amorfisina rakenteina sekä mahdollisuus jälkikäsittelyyn suhteellisen matalissa lämpötiloissa. Jälkikäsittelyssä voidaan lämpötilassa 180-280°C edistää tiofosfaattien, kuten LPS tai LGPS, tunkeutumista huokoiseen sähköä johtamattomaan alustanauhaan paineen ja 10 lämpötilan yhteisvaikutuksella ja samanaikaisesti muuttaa tällaisten materiaalien rakenteita amorfisesta ainakin osin kiteisiksi ja siten paremmin ioneja johtaviksi.

Li-ioniakun anodipuolelle litiummetallipinnoitus tulee suorittaa menetelmällä, joka mahdollistaa hyvän kiinnipysyvyyden, kerrospaksuuden hallintamahdollisuuden 15 sekä minimoi termiset ja mekaaniset vauriot alustamateriaalina toimivaan epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävään elektrolyyttinauhaan. Lisäksi on kyettävä estämään pinnoituksen aikana ja sen jälkeen litiummetallin reagointi ympäristön epäpuhtauksien, kuten hapen, typen, hiilidioksidin ja kosteuden, kanssa. PLD-menetelmä soveltuu erityisen hyvin litiummetallikerroksen 20 valmistukseen ja se täyttää monet edelläkuvatut vaatimukset. Toisaalta jos tavoitteena on valmistaa paksu litiummetallikerros, eräs vaihtoehto on tehdä ensin ohut litiummetallikerros PLD-menetelmällä, minkä jälkeen loput litiummetallikerroksesta tehdään jollain toisella mutta tuottavuudeltaan paremmalla menetelmällä, kuten termisellä höyrystyksellä. Näin voidaan välttää esimerkiksi 25 termisen höyrystyksen rajoitteet riittävän adheesion saavuttamiseksi sekä liian korkean lämpökuorman aiheuttamat ongelmat. Li-ioniakun kennon kapasiteetin kannalta riittävä litiummetallikerroksen paksuus on tyypillisesti alle 50 mikrometriä. Litiumin määrä on sovittava katodin kapasiteettiin ja siten, että mahdollisiin palautumattomiin reaktioihin kuluva otetaan huomioon, jotta litiumin määrä ei 30 muodosta pullonkaulaa kennon kokonaiskapasiteetin kannalta.

Kuviossa 4 on esitetty menetelmä pinnoittaa litiummetallikerros 11 epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävän elektrolyyttinauhan 12 pintaan. Kuvion 4 esimerkissä käytetään pinnoitusmenetelmänä pulssilaserpinnoitusta PLD, jossa 35 laserlähteessä 3B muodostettuja laserpulsseja 4B kohdistetaan litiummetallikohtioon 5B irrottaen materiaalia ja muodostaen materiaalivirran 6B, joka elektrolyyttinauhan 12 pintaan osuessaan ja kiinnittyessään muodostaa pinnoittekerroksen 11, joka on oleellisesti litiummetallia. Kuviossa

elektrolyyttinauha 12 liikkuu kuviossa vasemmalta oikealle nuolen osoittamaan suuntaan siten, että halutun paksuinen litiummetallikerros 11 voidaan pinnoittaa halutulle pinta-alalle.

- 5 Litiummetallikerroksen liittäminen suoraan kaikkiin kiinteitä epäorgaanisia kiinteitä elektrolyyttejä sisältäviin materiaaleihin ei ole edullista johtuen rajapinnoilla tapahtuvista reaktioista valmistuksen ja/tai käytön aikana. Esimerkiksi litiummetallin ja epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin LPS rajapinta ei ole kaikissa olosuhteissa stabiili. Vahingollisten rajapintareaktioiden vähentämiseksi
- 10 litiummetallikerroksen ja epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin väliin voidaan valmistaa epäorgaaninen materiaalikerros, joka ei aiheuta haitallisia reaktioita kummankaan rajapinnan materiaalin eli litiummetallin tai LPS:n kanssa. Välikerrosmateriaalin pinnoittaminen epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin pinnalle voidaan suorittaa useilla eri ohutkalvopinnoitusmenetelmällä, kuten ALD, PLD,
- 15 CVD ja PVD, huomioiden samat rajoituksen kuin litiummetallin pinnoituksessakin eli on saatava aikaan riittävä adheesio ja tiiveys mutta samalla on pidettävä alustamateriaaliin kohdistuva lämpökuorma mahdollisimman pienenä. Kuten litiummetallinkin kohdalla, PLD-menetelmä sopii hyvin tämän välikerrosmateriaalin valmistukseen samoin kuin ALD-menetelmä. Epäorgaanisen välikerrosmateriaalin tulisi olla riittävän hyvin ioneja johtava, jotta se ei muodosta rajoitetta akun toiminnalle sen lataus- tai purkuvaiheissa. LPS-materiaalin ja litiummetallin tapauksessa niiden väliin sopii esimerkiksi LLZO-materiaali. Riittävä välikerroksen paksuus, jolla saadaan aikaan haluttu vaikutus voi tietyissä tapauksissa olla alle 10 nm. Riippuen pinnoitettavan alustamateriaalin pinnanlaadusta ja
- 20 välikerrosmateriaalin ominaisuuksista tarvittava kerrospaksuus voi olla myös suurempi mutta kuitenkin alle 10 mikrometriä ja edullisesti alle 5 mikrometriä.

- Epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävän elektrolyyttinauhan toiselle pinnalle on liitettävä katodi, jonka tuottaminen voidaan suorittaa erilaisilla menetelmillä.
- 30 Katodi koostuu aktiivisista katodimateriaalipartikkeleista sekä nestemäisistä elektrolyyteistä ja/tai kiinteistä polymeerisistä ja/tai epäorgaanisista kiinteistä elektrolyyteistä ja lisäksi muista mahdollisesti tarvittavista seosaineista, kuten elektronien johtumista parantavasta johtavuushiilestä. Jos elektrolyyttinä käytetään epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä voidaan katodimateriaalipartikkelien,
- 35 kiinteästä elektrolyyttimateriaalista koostuvien partikkelien ja muiden tarpeellisten seosaineiden sekoite valmistaa esimerkiksi mekaanisella seostuksella kuulamylyssä, minkä jälkeen sekoite levitetään esimerkiksi metalliselle virrankeräimelle. Tämän jälkeen voidaan suorittaa paineen ja/tai lämpötilan avulla

liittäminen epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävään elektrolyyttinauhaan. Tässä tapauksessa olisi edullista, että kiinteä elektrolyytti sekä katodikerroksessa että elektrolyyttinauhassa olisivat koostumukseltaan mahdollisimman lähellä toisiaan ja liitettävissä toisiinsa lämpötilan ja/tai paineen avulla. Katodisekoite
5 voidaan myös kompaktoida ja liittää metalliseen virrankeräimeen paineen ja/tai lämpötilan avulla ennen liittämistä epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävään elektrolyyttinauhaan.

Katodikerroksessa voidaan käyttää epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin sijasta tai
10 lisäksi polymeeristä tai nestemäistä elektrolyyttiä, joiden impregnointi katodimateriaalipartikkelien väliin on helpompaa kuin epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin. Toisaalta polymeeristen kiinteiden elektrolyyttien ionijohtavuus huoneenlämpötilassa on huonompi kuin parhaiden epäorgaanisten kiinteiden elektrolyyttien, kuten LPS:n tai LGPS:n. Nestemäisillä elektrolyyteillä on hyvä
15 ionijohtavuus, mutta niiden ongelmana on muun muassa suurempi riski syttyä palamaan tai räjähtää esimerkiksi oikosulun aiheuttamissa poikkeusolosuhteissa.

Myös katodin ja epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävän elektrolyyttinauhan väliin saattaa olla tarpeen valmistaa suojaava välikerros, jolla on riittävä
20 ionijohtavuus. Sopiva välikerros on ohut epäorgaaninen materiaalikerros, joka on paksuudeltaan enintään 5 mikrometriä, mutta välikerroksen tavoiteltava toiminnallisuus voidaan saavuttaa myös alle 100 nanometriä, alle 20 nanometriä tai jopa alle 10 nanometriä paksulla kerroksella. Samoin kuin anodipuolen välikerroksen tapauksessa sen valmistukseen liittyvät samat rajoitteet ja kriteerit,
25 joita ovat hyvä kiinnipysyvyys, kemiallinen stabiilisuus ja riittävän hyvä ionien johtokyky. Lisäksi pinnoitusmenetelmän ei tulisi aiheuttaa termisiä tai mekaanisia vaurioita alustamateriaalina toimivaan epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävään elektrolyyttinauhaan. Sopivia menetelmiä ovat muun muassa PLD- ja ALD-pinnoitus.

30 Seuraavaksi kootaan vielä yhteenvedonomaaisesti keksinnön piirteet listamaiseen muotoon.

Keksintö koskee menetelmää energian varastointiin soveltuvan komponentin valmistamiseksi. Komponentti koostuu epäorgaanisia kiinteitä elektrolyyttejä
35 sisältävästä elektrolyyttinauhasta, litiummetallianodista, katodista, jossa käytetään nestemäisiä, polymeerisiä ja/tai kiinteitä elektrolyyttejä sekä epäorgaanisia suojakerroksia. Menetelmä käsittää seuraavat vaiheet:

- Epäorgaanisia kiinteitä elektrolyyttejä sisältävän elektrolyyttinauhan tapauksessa:
 - Sähköä johtamattoman huokoisen alustanauhan sisään ja pintaan tuotetaan epäorgaanisesta kiinteästä elektrolyytistä mahdollisimman yhtenäinen ioneja johtava rakenne.
 - Epäorgaaninen kiinteä elektrolyytti tuotetaan joko pinnoitusmenetelmällä, kuten ALD, PLD, PVD tai CVD, ruiskutuksella, printtaamalla, levittämällä tai muulla menetelmällä sähköä johtamattoman huokoisen nauhan pinnalle ja sisään.
 - Tuotetulle rakenteelle suoritetaan tarvittaessa mekaaninen ja/tai termien käsittely kiinteän epäorgaanisen elektrolyytin impregnoinnin ja tiivistymisen varmistamiseksi mikrorakenteen kuten kiteisyyden hallitsemiseksi.
- Anodin tapauksessa:
 - Epäorgaanisia kiinteitä elektrolyyttejä sisältävän elektrolyyttinauhan pinnalle valmistetaan yhdellä tai useammalla menetelmällä litiummetallikerros, jonka paksuus voidaan sovittaa akun muiden osien sisältämän ionivaihtoon osallistuvan litiumin mukaisesti.
 - Litiummetallikerroksen tuottamiseen paras vaihtoehto johtuen kiinnipysyvyydestä ja matalasta lämpökuormasta on pulssilaserpinnoitusteknologia PLD, mutta sen lisäksi voidaan käyttää myös jotain toista menetelmää, kuten termistä höyrystystä.
 - Ennen litiummetallikerroksen valmistusta voidaan tarvittaessa tuottaa epäorgaaninen suojaava materiaalikerros epäorgaanisia kiinteitä elektrolyyttejä sisältävän elektrolyyttinauhan pinnalle estämään haitalliset rajapintareaktiot. Tämän suojaavan epäorgaanisen materiaalikerroksen valmistukseen voidaan käyttää sopivaa ohutkalvopinnoitusmenetelmää, kuten PLD, ALD, PVD tai CVD, huomioiden kuitenkin erityisesti ALD-, PVD- ja CVD-menetelmien kohdalla alustamateriaalin lämmönkesto.
- Katodin tapauksessa:
 - Valmistetaan sekoite katodimateriaalipartikkeleista ja polymeerisistä ja/tai epäorgaanisesta kiinteästä elektrolyytistä ja/tai nestemäisestä elektrolyyteistä sekä muista tarpeellisista materiaaleista.
 - Edellä kuvattu sekoite liitetään epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävään elektrolyyttinauhaan eri menetelmillä hyödyntäen painetta ja/tai lämpötilaa.

- Erityisesti epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä käytettäessä tulee liittämistä tehostaa paineen ja/tai lämpötilan avulla.
- Tarvittaessa katodimateriaalikerroksen ja kiinteää epäorgaanista elektrolyyttiä sisältävän elektrolyyttinauhan väliin on tehtävä suojakerros epäorgaanisesta riittävän hyvin ioneja johtavasta materiaalista sopivilla menetelmällä, kuten PLD, CVD, ALD tai CVD.

Keksinnön eräässä sovelluksessa menetelmässä lisäksi kootaan Li-ioniakku osista, jotka käsittävät elektrolyttinauhan, litiummetallikerroksen anodipuolella ja katodikerroksen katodipuolella. Elektrolyttinauhan runkona on selluloosasta valmistettu alustanauha ja se sisältää 85 tilavuus-% kiinteää elektrolyyttiä LPS. Elektrolyttinauhan paksuus on 40 mikrometriä ja sen pintaan on pulssilaserpinnoituksella PLD valmistettu 1 mikrometriä paksu LLZO-pinnoite ja edelleen LLZO:n pinnalle 5 mikrometriä paksu litiummetallikerros. Katodipuolelle on valmistettu katodipartikkelien NMC622 ja polymeerisen kiinteän elektrolyytin sekoite 80 mikrometriä paksuna kerroksena, joka on liitetty epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävään elektrolyttinauhaan valssaamalla lämpötilassa 180 °C.

Keksinnön eräässä sovelluksessa katodipuolella käytetään kiinteän elektrolyytin LPS ja katodipartikkelien NMC622 sekoitetta, joka liitetään kuumakalanteroimalla noin 50 mikrometriä paksuna kerroksena kiinteää elektrolyyttiä LPS sisältävään 30 mikrometriä paksuun elektrolyttinauhaan, jonka runkona on huokoinen selluloosanauha.

Keksinnön eräässä sovelluksessa epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä LGPS sisältävän 40 mikrometriä paksun elektrolyttinauhan runkona on huokoinen selluloosanauha. Elektrolyttinauhan pintaan pinnoitetaan ALD-tekniologialla 10 nm paksu LLZO-kerros, jonka päälle pinnoitetaan edelleen PLD-tekniologialle 5 mikrometriä paksu litiummetallikerros.

Keksinnön eräässä sovelluksessa katodimateriaali valmistetaan kiinteän elektrolyytin LPS ja katodipartikkelien NMC622 sekoitteena siten, että LPS:n osuus sekoitteessa on 20 tilavuus-%. Sekoituksen jälkeen materiaali levitetään kiinteää elektrolyyttiä LPS sisältävän elektrolyttinauhan pinnalle ja kuumakalanteroidaan lämpötilassa 240 °C, millä saadaan aikaan adheesio, tiivistyminen sekä katodikerroksessa olevan LPS-materiaalin osittainen kiteytyminen.

Keksinnön eräässä sovelluksessa katodimateriaalipartikkelit NMC622, joiden keskikoko on 5 mikrometriä, pinnoitetaan ALD-metelmällä n. 5 nanometriä paksulla Al_2O_3 -pinnoitteella ja nämä pinnoitetut katodipartikkelit impregoidaan ja yhdistetään polymeeriseen kiinteään elektrolyyttiin, joka yhdistetään 40 tilavuus-%
 5 kiinteää elektrolyyttiä LPS sisältävään elektrolyyttinauhaan, jonka anodipuolelle on valmistettu PLD-menetelmällä 1 mikrometriä paksu LiPON-kerros, 5 mikrometriä paksu litiummetallikerros ja lopuksi 5 mikrometriä paksu kuparivirrankeräin.

Keksinnön eräässä sovelluksessa huokoinen sähköä johtamaton alustanauha
 10 pinnoitetaan ALD-teknologialla noin 4 nm paksulla Al_2O_3 -pinnoitteella, minkä jälkeen suoritetaan ensin pulverimaisen kiinteän elektrolyytin LPS levitys pinnoitetun alustanauhan päälle ja sen jälkeen kuumakalanterointi LPS:n impregnoimiseksi nauhan sisään siten, että LPS:n osuus valmiissa elektrolyyttinauhassa on 85 tilavuus-%.

15 Keksinnön eräässä sovelluksessa valmistetaan huokoista selluloosanauhaa alustanauhana käyttäen kiinteää elektrolyyttiä LPS 80 tilavuus-% sisältävä elektrolyyttinauha, jonka anodipuolelle pinnoitetaan 2 mikrometriä paksu LLZO-kerros, edelleen 5 mikrometriä paksu litiummetallikerros ja lopuksi 2 mikrometriä
 20 paksu kuparikerros. Lisäksi valmistetaan katodikomponentti liittämällä alumiiniseen virrankeräimeen NMC622-katodipartikkelien ja polymeerisen kiinteän elektrolyytin sekoite, joka kovetetaan ja liitetään samalla epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävän elektrolyyttinauhan katodipuolen pinnalle.

25 Keksinnön mukaisella menetelmällä on seuraavat edut:

- i. Voidaan valmistaa epäorgaanisia hyvin ioneja johtavia elektrolyyttinauhoja, jotka ovat huokoisen alustanauhan tuoman rakenteellisen vahvistuksen ansiosta mekaanisesti lujia ja hyvin käsiteltävissä
- 30 ii. Voidaan valmistaa ohuita hallitun paksuisia anodi- ja katodikerrokset toisistaan erottavia epäorgaanisia kiinteitä elektrolyyttejä sisältäviä elektrolyyttinauhoja, joita voidaan käyttää alustoina ja tukirakenteina muiden Li-ioniakun materiaalikerrosten valmistuksessa
- 35 iii. Voidaan käyttää litiummetallianodeihin perustuvia Li-ioniakkuratkaisuja ilman riskiä litiummetallidendriittien kasvusta anodilta katodille johtuen hyvin dendriittien kasvua estävästä kiinteää epäorgaanista elektrolyyttiä sisältävän elektrolyyttinauhan käytöstä anodin ja katodin välissä

- iv. Voidaan estää haitallisten rajapintareaktioiden syntyminen toiminnallisten materiaalikerrosten rajapinnoilla hyödyntämällä eri ohutkalvopinnoitusteknologioilla valmistettuja suojakerroksia
- 5 v. Voidaan hyödyntää joustavasti erilaisia katodimateriaalipartikkeleita ja elektrolyyttiratkaisuja katodin valmistuksessa
- vi. Voidaan tarvittaessa välttää nestemäisen elektrolyytin käyttö ja siten vähentää vaurioitilanteissa akkujen tulipaloja tai räjähdyksiä
- vii. Voidaan aikaansaada merkittävästi suurempi Li-ioniakkujen energiatiheys ohuiden elektrolyyttinauhojen ja litiummetallianodien käytöllä
- 10 viii. Voidaan valmistaa huomattavasti perinteisiä materiaaliratkaisuja suuremman sekä gravimetrisen että volumetrisen energiatheyden akkuja
- ix. Voidaan valmistaa bipolaarisia akkuratkaisuja

Keksinnössä on mahdollista yhdistellä edellä ja epäitsenäisissä patenttivaatimuksissa mainittuja yksittäisiä keksinnön piirteitä uusiksi yhdistelmiksi, 15 jossa yksittäisiä piirteitä voi olla otettu mukaan samaan sovellukseen kaksi tai useampia.

Esillä oleva keksintö ei rajoitu ainoastaan esitettyihin esimerkkeihin, vaan monet muunnokset ovat mahdollisia oheisten patenttivaatimusten määrittelemän suojan 20 piirissä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä litiumia (Li) ja epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä (2A, 2B, 2C) sisältävän Li-ioniakun valmistamiseksi, joka käsittää

- menetelmän epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä (2A, 2B, 2C) 40-95 tilavuus-
5 % sisältävän elektrolyyttinauhan (12) valmistamiseksi
- menetelmän litiummetallikerroksen (11) valmistamiseksi
- menetelmän katodin valmistamiseksi siten, että katodimateriaalipartikkelit muodostavat nestemäisen ja/tai polymeerisen ja/tai epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin sekä mahdollisten lisäaineiden kanssa katodin toiminnallisen
10 kerroksen metallisen virrankeräimen pinnalle

tunnettu siitä, että menetelmä käsittää seuraavat vaiheet

- epäorgaaninen kiinteä elektrolyytti (2A, 2B, 2C) liitetään ja impregnoidaan huokoiseen sähköä johtamattomaan alustanauhan (1A, 1B, 1C) pinnalle ja sisään
- 15 – nauhaa käsitellään paineen ja lämpötilan avulla siten, että epäorgaaninen kiinteä elektrolyytti tunkeutuu alustanauhan huokosiin ja tiivistyy muodostaen ioneja johtavat väylät alustanauhan läpi
- elektrolyyttinauhaan (12) pinnoitetaan anodipuolelle litiummetallikerros (11) käyttäen ainakin osaksi pulssilaserpinnoitusteknologiaa PLD
- 20 – elektrolyyttinauhaan (12) liitetään katodipuolelle katodimateriaalipartikkeleista, joko nestemäisistä, polymeerisistä tai epäorgaanisista kiinteistä elektrolyyteistä sekä muista tarvittavissa seosaineista koostuva katodikerros
- suoritetaan mahdolliset lopulliset mekaaniset ja termiset käsittelyt sekä virrankeräimiin tarvittavat liittynät ja pinnoitukset.

25 2. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että elektrolyyttinauha (12) on enintään 100 mikrometriä paksu.

3. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että elektrolyyttinauha (12) on enintään 25 mikrometriä paksu.

30 4. Jonkin aiemman vaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että anodipuolelle valmistettu litiumkerros (11) on enintään 50 mikrometriä paksu.

5. Jonkin aiemman vaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että huokoinen sähköä johtamaton materiaali on selluloosa tai muu luonnonmateriaali, polymeeri tai lasikuitu.
- 5 6. Jonkin aiemman vaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ennen litiummetallikerroksen (11) pinnoitusta epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävän elektrolyyttinauhan (12) pinnalle pinnoitetaan enintään 10 mikrometriä paksu epäorgaaninen materiaalikerros.
- 10 7. Vaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että epäorgaaninen enintään 10 mikrometriä paksu pinnoite on ionijohtava kiinteä elektrolyytti, kuten LiPON tai LLZO.
8. Jonkin aiemman vaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan (1A, 1B, 1C) sisään ja pinnalle tuotettu epäorgaaninen kiinteä elektrolyytti (2A, 2B, 2C) on tiosfaatti, kuten LPS tai LGPS.
- 15 9. Vaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ennen epäorgaanisen kiinteän elektrolyytin (2A, 2B, 2C) liittämistä ja impregnointia huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan (1A, 1B, 1C) sisään, alustanauhan (1A, 1B, 1C) huokoisen rakenteen pinnoille pinnoitetaan ALD tai CVD menetelmällä enintään 20 nm paksu epäorgaaninen pinnoite.
- 20 10. Jonkin aiemman vaatimuksen 1-9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että katodikerroksessa käytetään epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä, joka on tiosfaatti, kuten LPS tai LGPS.
- 25 11. Vaatimuksen 10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että katodikerroksessa käytetään koostumukseltaan samaa epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä kuin elektrolyyttinauhassa.
12. Jonkin aiemman vaatimuksen 1-11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että katodikerros käsitellään pinnoituksen jälkeen paineen ja/tai lämpötilan avulla.
13. Jonkin aiemman vaatimuksen 1-12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että katodimateriaalipartikkelien pinnalle on pinnoitettu jollain pinnoitusmenetelmällä epäorgaaninen materiaalikerros, jonka paksuus on enintään 10 nm.
- 30 14. Jonkin aiemman vaatimuksen 1-13 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmässä lisäksi kootaan Li-ioniakku käyttäen materiaalikerroksia, jotka

käsittävät epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä (2A, 2B, 2C) sisältävän elektrolyyttinauhan (12), joka on käsitelty paineen ja lämpötilan avulla, anodin, katodin, sekä mahdolliset suojakerrokset ja että ainakin yksi litiumia sisältävä materiaalikerros on valmistettu ainakin osaksi käyttäen pulssilaserpinnoitusta PLD.

- 5 15. Litiumia hyödyntävä sähkökemiallinen energian varastointilaite, joka käsittää:
- a. Epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä sisältävän (2A, 2B, 2C) elektrolyyttinauhan (12), ja
 - b. anodimateriaalin,
 - c. katodimateriaalin

10 **tunnettu** siitä, että

- d. elektrolyyttinauhan (12) tilavuudesta 40-95 % on epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä (2A, 2B, 2C)
- e. elektrolyyttinauha on enintään 100 mikrometriä paksu ja muodostettu käsittelemällä epäorgaanista kiinteää elektrolyyttiä (2A, 2B, 2C) ja huokoisen sähköä johtamattoman alustanauhan (1A, 1B, 1C) sisältävää yhdistelmää
- 15 sähköä johtamattoman alustanauhan (1A, 1B, 1C) sisältävää yhdistelmää paineen ja lämpötilan avulla siten, että epäorgaaninen kiinteä elektrolyytti tunkeutuu alustanauhan huokosiin ja tiivistyy muodostaen ioneja johtavat väylät alustanauhan läpi
- f. litiummetallianodikerroksen (11) paksuus on enintään 50 mikrometriä ja
- 20 valmistettu käyttäen ainakin osaksi pulssilaserpinnoitusteknologiaa PLD.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av ett Li-jonbatteri som innehåller litium (Li) och en oorganisk fast elektrolyt (2A, 2B, 2C), vilket förfarande omfattar

5

- ett förfarande för framställning av en elektrolytremsa (12) som innehåller 40–95 volymprocent av elektrolyt (2A, 2B, 2C)
 - ett förfarande för framställning av ett litiummetallskikt (11)
 - ett förfarande för framställning av en katod på så sätt att
- katodmaterialpartiklar bildar en flytande och/eller polymer och/eller oorganisk fast elektrolyt samt med eventuella tillsättningsämnen ett funktionellt skikt av katoden på ytan av en strömavtagare av metall

10

kännetecknat av att förfarande omfattar följande faser:

15

- den oorganiska fasta elektrolyten (2A, 2B, 2C) ansluts till och impregneras på ytan av och inne i en porös icke-elledande substratremsa (1A, 1B, 1C)
- remsan behandlas med hjälp av tryck och värme på så sätt att den oorganiska fasta elektrolyten tränger sig i substratremsans porer och förtätas så att den bildar jonledande kanaler genom substratremsan
- litiummetallskiktet (11) beläggs på elektrolytremsan (12) på anodsidan genom att åtminstone delvis använda pulslaserbeläggningsteknologin PLD
- ett katodskikt som består av katodmaterialpartiklarna, antingen av flytande, polymera eller oorganiska fasta elektrolyter samt av andra behövliga blandkomponenter ansluts till elektrolytremsan (12) på katodsidan
- det utförs eventuella slutliga mekaniska och termiska behandlingar samt anslutningar och beläggningar som behövs för strömavtagare.

20

25

30

2. Förfarande enligt krav 1, **kännetecknat** av att elektrolytremsan (12) är högst 100 mikrometer tjock.
- 5 3. Förfarande enligt krav 1, **kännetecknat** av att elektrolytremsan (12) är högst 25 mikrometer tjock.
- 10 4. Förfarande enligt något av de föregående kraven 1–3, **kännetecknat** av att det på anodsidan framställda litiumskiktet (11) är högst 50 mikrometer tjock.
- 15 5. Förfarande enligt något av de föregående kraven 1–4, **kännetecknat** av att det porösa icke-elledande materialet utgörs av cellulosa eller ett annat naturmaterial, polymer eller glasfiber.
- 20 6. Förfarande enligt något av de föregående kraven 1–5, **kännetecknat** av att det före beläggningen av litiummetallskiktet (11) beläggs ett högst 10 mikrometer tjockt oorganiskt materialskikt på ytan av elektrolytremsan (12) som innehåller den oorganiska fasta elektrolyten.
- 25 7. Förfarande enligt krav 6, **kännetecknat** av att den oorganiska, högst 10 mikrometer tjocka beläggningen utgörs av en jonledande fast elektrolyt, såsom LiPON eller LLZO.
8. Förfarande enligt något av de föregående kraven 1–7, **kännetecknat** av att den oorganiska fasta elektrolyten (2A, 2B, 2C) som har producerats inne i och på ytan av den porösa icke-elledande substratremsan (1A, 1B, 1C) utgörs av tiofosfat, såsom LPS eller LGPS.
- 30 9. Förfarande enligt krav 8, **kännetecknat** av att det före anslutningen och impregneringen av den oorganiska fasta elektrolyten (2A, 2B, 2C) inne i den porösa icke-elledande substratremsan (1A, 1B, 1C) beläggs en högst 20

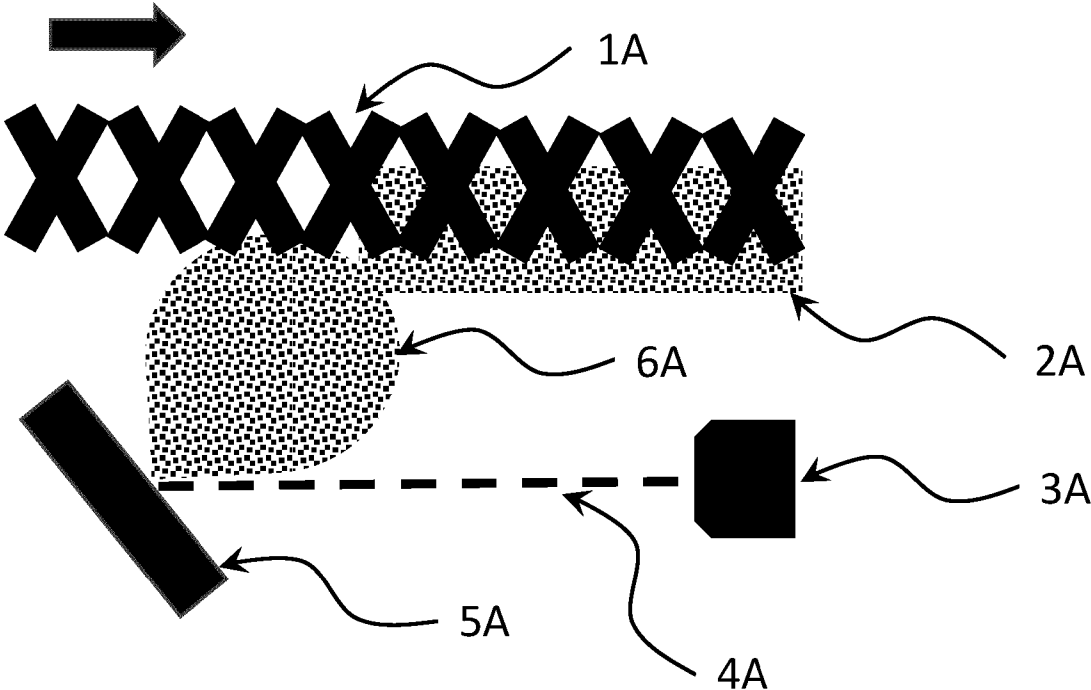
nm tjock oorganisk beläggning på substratremsans (1A, 1B, 1C) porösa strukturs ytor med ett ALD- eller CVD-förfarande.

- 5 10. Förfarande enligt något av de föregående kraven 1–9, **kännetecknat** av att det i katodskiktet används den oorganiska fasta elektrolyten som utgörs av tiofosfat, såsom LPS eller LGPS.
- 10 11. Förfarande enligt krav 10, **kännetecknat** av att det i katodskiktet används till sin sammansättning samma oorganiska fasta elektrolyt som i elektrolytremsan.
- 15 12. Förfarande enligt något av de föregående kraven 1–11, **kännetecknat** av att katodskiktet behandlas efter beläggningen med hjälp av trycket och/eller värmen.
- 20 13. Förfarande enligt något av de föregående kraven 1–12, **kännetecknat** av att ett oorganiskt materialskikt vars tjockhet är högst 10 nm har belagts på katodmaterialpartiklarnas yta med något belägningsförfarande.
- 25 14. Förfarande enligt något av de föregående kraven 1–13, **kännetecknat** av att det i förfarandet dessutom monteras ett Li-jonbatteri genom att använda materialskikten som omfattar elektrolytremsan (12) som innehåller den oorganiska fasta elektrolyten (2A, 2B, 2C) och som har behandlats med hjälp av trycket och värmen, anoden, katoden, samt eventuella skyddsskikt och att åtminstone ett litium-innehållande materialskikt åtminstone delvis har framställts genom att använda pulslaserbeläggningen PLD.
- 30 15. Elektrokemisk energilagringsapparat som utnyttjar litium och som omfattar
 - a. elektrolytremsan (12) som innehåller den oorganiska fasta elektrolyten (2A, 2B, 2C), och
 - b. ett anodmaterial,

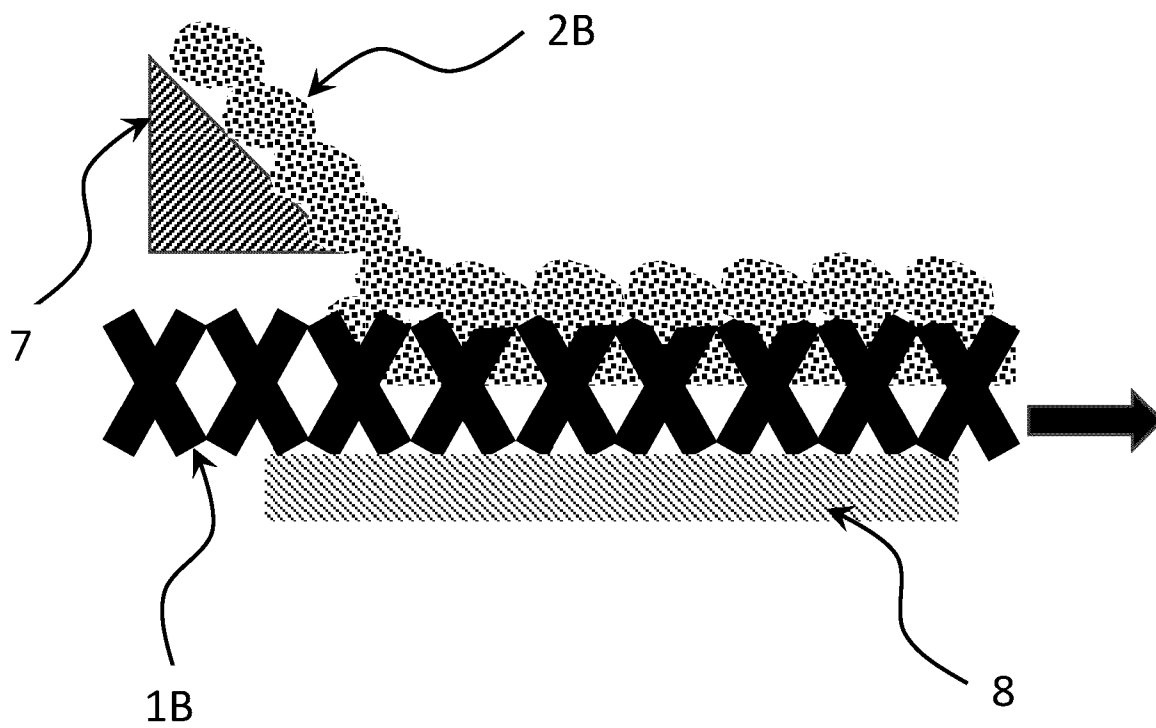
- c. ett katodmaterial

kännetecknad av att

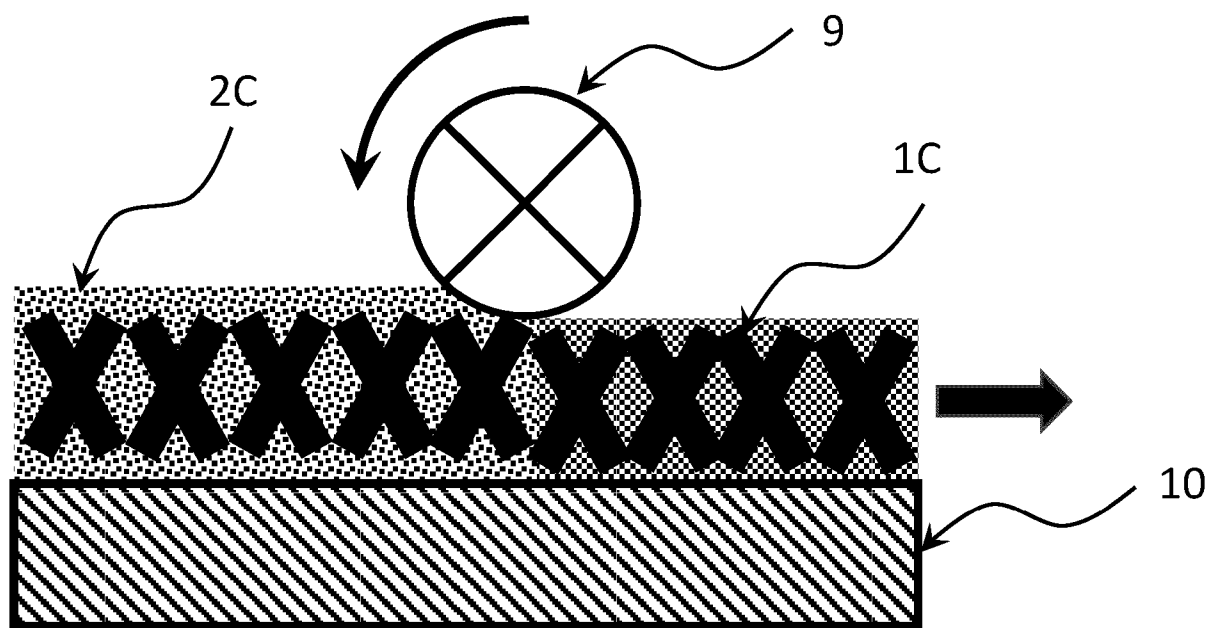
- 5 d. 40–95 % av elektrolytremsans (12) volym utgörs av den oorganiska fasta elektrolyten (2A, 2B, 2C)
- 10 e. elektrolytremsan är högst 100 mikrometer tjock och bildats genom att behandla den oorganiska fasta elektrolyten (2A, 2B, 2C) och en kombination som innehåller den porösa icke-elledande substratremsan (1A, 1B, 1C) med hjälp av trycket och värmen på så sätt att den oorganiska fasta elektrolyten tränger sig i substratremsans porer och förtätas så att den bildar de jonledande kanalerna genom substratremsan
- 15 f. litiummetallanodskiktets (11) tjockhet är högst 50 mikrometer och har framställts genom att åtminstone delvis använda pulslaserbeläggningsteknologin PLD.



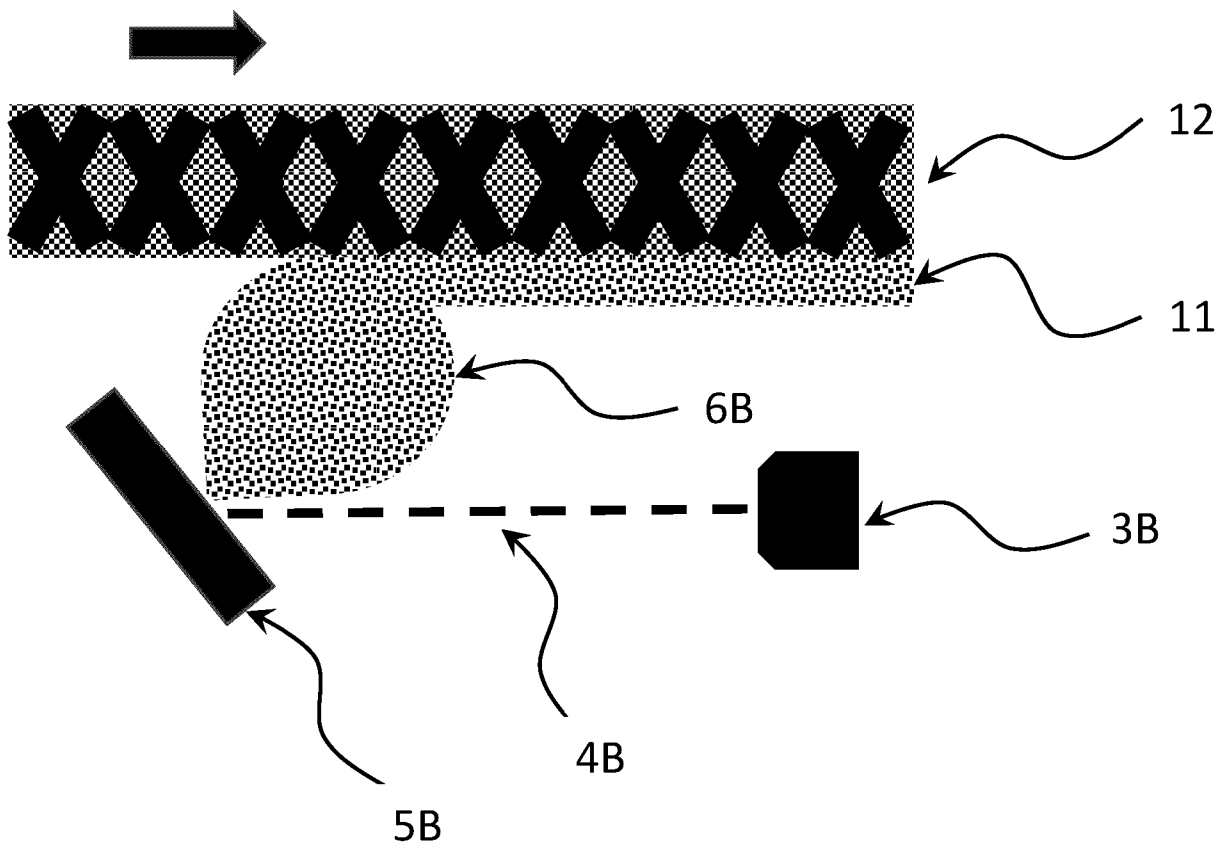
Kuvio 1



Kuvio 2



Kuvio 3



Kuvio 4