

(19)



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 130187 B**
(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT
PATENT SPECIFICATION

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats - Patent granted **03.04.2023**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassificering - International patent classification
C23C 14/28 (2006 . 01)
C23C 14/54 (2006 . 01)
H01M 4/38 (2006 . 01)
H01M 4/04 (2006 . 01)
H01M 4/13 (2010 . 01)

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **20207034**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **24.02.2020**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **24.02.2020**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.08.2021**

(73) Haltija - Innehavare - Holder
1• Pulsedeon Oy , Ansiokatu 5, 33240 TAMPERE , (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor
1• Liimatainen , Jari , TAMPERE , (FI)
2• Kekkonen , Ville , TAMPERE , (FI)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Menetelmä litiumia sisältävän materiaalikerroksen tai monikerrosrakenteen valmistamiseksi laserablaatiopinnoitusta käyttäen
Förfarande för framställning av ett materialskikt eller en flerskiktsstruktur innefattande litium genom att utnyttja en beläggning baserad på laserablation
Method for producing of a material layer or of a multi-layer structure comprising lithium by utilizing laser ablation coating

(57) Tiivistelmä - Sammandrag - Abstract

Esillä olevassa keksinnössä esitellään menetelmä litiumia hyödyntävien sähkökemiallisten energian varastointilaitteiden materiaalien valmistukseen siten, että valmistuksessa hyödynnetään laserablaatioon perustuvaa pinnoitusmenetelmää ainakin yhden litiumia sisältävän materiaalikerroksen valmistuksessa. Menetelmälle on tunnusomaista, että sen hallintaan käytetään mittaustietoa, joka saadaan laserablaatiossa syntyvän sähkömagneettisen säteilyn spektristä. Pinnoituksessa voidaan käyttää ns. rullalta rullalle -menetelmää, jossa päällystettävä alustamateriaali (15, 32, 44, 64, 75, 85) ohjataan yhdeltä rullalta (31a) toiselle rullalle (31b), ja päällystys tapahtuu rullien (31a—b) välisellä alueella. Lisäksi voidaan käyttää liukuvia ja/tai kääntyviä peilejä (21) lasersäteen (12, 41, 71a—d, 81a—d) suuntaamiseksi säderintamaksi (23) kohtiomateriaalin (13, 42a-b, 72a—d, 82a—d, 82A—D) pinnalle.

I den aktuella uppfinningen presenteras ett förfarande för framställning av material för elektrokemiska energilagringsapparater som utnyttjar litium så, att man utnyttjar ett beläggningsmetod som baserar sig på laserablation i framställningen av åtminstone ett litium-innehållande materialskikt. Förfarandet är kännetecknat av att processen kontrolleras genom att använda mätninginformation, som man skaffar från spektrum av elektromagnetisk strålning genererad genom laserablation. I beläggningsprocessen kan man använda ett s.k. rulle till rulle -förfarande, där substrat (15, 32, 44, 64, 75, 85) som skall beläggas styrs från en rulle (31a) till en annan rulle (31b), och beläggningsen sker i området mellan rullarna (31a—b). Därtill kan man använda vändbara speglar (21) för att rikta laserstråle (12, 41, 71 a—d, 81 a—d) som en strålefront (23) mot strålmålets (13, 42a-b, 72a—d, 82a—d, 82A—D) yta.

Menetelmä litiumia sisältävän materiaalikerroksen tai monikerrosrakenteen valmistamiseksi laserablaatiopinnoitusta käyttäen

Keksinnön ala

Keksintö liittyy litiumia hyödyntäviin sähkökemiallisiin energian varastointilaitteisiin, kuten akkuihin ja kondensaattoreihin, niiden rakenteeseen ja niissä käytettävien materiaalien valmistamiseen. Erityisesti keksintö liittyy litiumakun, litiumioniakun tai litiumionikondensaattorin ainakin yhden litiumia sisältävän osan valmistusmenetelmään, jossa hyödynnetään laserablaatiota eli materiaalin irrottamista laservalon avulla. Edelleen keksintö liittyy laserablaatiopinnoitusta hyödyntäen valmistetun litiumia sisältävän materiaalin käyttöön akuissa, kondensaattoreissa ja muissa sähkökemiallisissa laitteissa.

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).

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 nestemäinen, mutta ratkaisuja kiinteään 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.

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 olla vaikutuksia materiaalien litiumin varastointikykyyn tai litiumin määrään. Osa kemiallisista reaktioista on peruuttamattomia ja sitovat litiumia, jolloin sitä on vä-

hemmän käytettävissä ionivaihtoon eli energian varastointiin ja luovuttamiseen. Yksi tällaisista reaktioista on negatiivisen elektrodin materiaalin pintaan syntyvä niin kutsuttu SEI-kerros (engl. "Solid Electrolyte Interphase"). SEI-kerroksen muodostuminen tapahtuu suureksi osaksi ensimmäisten lataus-purkusyklien aikana, mutta uutta SEI-kerrosta voi syntyä myös jatkuvasti. Nykyisin käytössä olevissa Li-ioniakkutekniikoissa litium tuodaan rakenteeseen lähes kokonaan positiivisen elektrodin materiaaliin varastoituneena. Kun litiumia kuluu SEI-kerroksen muodostumiseen ensimmäisten lataus-purkusyklien aikana, osa elektrodien materiaaleista jää hyödyntämättä ja lisäävät tarpeettomana akun tilavuutta ja massaa pienentäen akun energiatiheyttä. Tiedossa on myös litiumin taipumus jäädä loukkuun (engl. get trapped) materiaaliin, jonka kanssa se muodostaa yhdisteen. Näin voi tapahtua, kun aktiivisena elektrodimateriaalina käytetään Li-yhdisteen muodostavaa materiaalia, kuten Si, Sn tai Al. Toisaalta ilmiö on tunnettu myös yleisesti käytettyjen virrankeräinmateriaalien Cu, Ni ja Ti kanssa. Tämä huomioon ottaen ja Li-ioniakun suorituskyvyn optimoimiseksi voi olla edullista täyttää varastomateriaali litiumilla täyteen varastointikapasiteettiinsa ennen akun normaalia käyttöä.

Edellä mainittujen litiumhäviöiden korvaamiseksi akkurakenteisiin voidaan ennen akun kokoamista tuoda ylimääräistä litiumia, jotta akun ensimmäisen lataus-purkusyklin jälkeen käytettävissä olevan aktiivisen litiumin määrä olisi suurempi ja vastaisi paremmin elektrodimateriaalien kykyä varastoida litiumia. Litiumin määrän tulisi kuitenkin olla sellainen, että se ei akun käytön aikana ylitä elektrodimateriaalien litiumin varastointikykyä, eikä johtaisi metallisen litiumin muodostumiseen negatiivisen elektrodin pinnalle ja sen seurauksena vaarantaisi akun turvallista käyttöä.

Litiumin lisäämiseksi akkumateriaaleihin ja rakenteisiin on kehitetty monia menetelmiä. Tästä käytetään termiä esilithiointi (engl. "pre-lithiation"). Esilithiointi voidaan toteuttaa kemiallisesti, sähkökemiallisesti, käyttämällä Li-metallia tai lisäaineiden avulla. Useimpien ratkaisujen laajempaa ja kaupallista käyttöä rajoittavat teollisten ja kustannustehokkaiden menetelmien puuttuminen. Erityisesti monissa esitellyissä menetelmissä esilithiointi toteutetaan erillisenä prosessivaiheena ennen akun kokoamista, mikä monimutkaistaa ja hidastaa akun valmistusta. Toisaalta esilithioitu elektrodimateriaalipulveri, joka voidaan tuoda sellaisenaan olemassa oleviin Li-ioniakun valmistusratkaisuihin vaatii reaktiivisuutensa vuoksi erillistä stabilointia ja/tai suojakerrosta, jotka vähentävät aktiivisen materiaalin osuutta ja voivat haitata akun normaalia toimintaa. Menetelmiä ja tunnettua tekniikan tasoa on käsitelty

julkaisussa Florian Holtstiege et al.: "Pre-Lithiation Strategies for Rechargeable Energy Storage Technologies: Concepts, Promises and Challenges", Batteries, Vol 4, 2018.

Joissain tapauksissa esilitiointi voi mahdollistaa uusien materiaalien hyödyntämi-
 5 sen akuissa ja siten parantaa akkujen energiatiheyttä ja kestoikää. Esimerkiksi
 käyttämällä negatiivisena elektrodin aktiivisena materiaalina piitä voitaisiin saavut-
 taa merkittäviä etuja, koska piin teoreettinen energian varastointikapasiteetti on
 jopa 10-kertainen nykyisin yleisesti negatiivisessa elektrodissa käytettyyn grafiittiin
 verrattuna. Piin rajoitteena ovat käytön aikaisten latausten ja purkujen aiheuttamat
 10 tilavuusmuutokset ja niistä aiheutuvat vauriot rakenteessa, partikkelien välisessä
 kontaktissa sekä kontaktissa muuhun rakenteeseen. Lisäksi piin tilavuusmuutok-
 set aiheuttavat sen pintaan syntyvän SEI-kerroksen jatkuvaa säröytymistä, mikä
 johtaa uuden SEI-kerroksen muodostumiseen ja käytettävissä olevan litiumin ku-
 lumiseen jokaisella lataus-purku-syklillä. Tuomalla pii rakenteeseen valmiiksi li-
 15 tiumia sisältävänä voidaan vähentää suhteellisia tilavuusmuutoksia ja niistä ai-
 heutuvia SEI-kerroksen uusiutumisia ja elektrodirakenteen mekaanisia vaurioita.
 Lisäksi esilitiointi voi parantaa elektrodimateriaalin suorituskykyä, esim. mahdollis-
 tamalla suuremmat sähkövirrantiheydet pienemmän impedanssin ansiosta, ja
 akun toiminnan kannalta suotuisia mekaanisia ominaisuuksia, jotka vähentävät
 20 akun käytön aikana materiaalissa muodostuvia jännityksiä.

Litiumakusta puhuttaessa tarkoitetaan usein Li-metalliakkua, jossa anodina metal-
 linen litium. Li-anodin etuna on suuri energiatiheys, mutta käytön esteenä on hallit-
 sematon niin kutsuttujen Li-dendriittien eli piikkimäisten muodostelmien kasvu,
 mikä voi johtaa akkukennon oikosulkuun, koska dendriitit voivat läpäistä separaat-
 25 torikalvon 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 haitalli-
 silta vaikutuksilta. Esimerkiksi reaktiivisuus johtaa helposti paksun SEI-
 reaktiokerroksen muodostumiseen litiummetallin pinnalle. Lisäksi kun käytetään
 30 vapaata Li-metallia ilman tukirakennetta anodina, anodin tilavuusmuutos voi olla
 ääretön, koska akun latauksesta puretussa tilassa anodi ei sisällä litiumia.

Yksi Li-metallin käyttöä rajoittava tekijä on vaikeus muodostaa luotettavan kiinni-
 pysyminen toisiin materiaaleihin. Esimerkiksi Li-metallin kiinnittäminen virranke-

räimenä toimivaan metallikalvoon siten, että kontakti säilyy pitkäaikaiskäytössä luotettavasti on todettu haasteelliseksi.

Li-metallin käyttöä anodina on tutkittu paljon ja turvallisen käytön mahdollistavia ratkaisuja on kehitetty. Mahdollisia ratkaisuja ovat vahvemman SEI-kerroksen tuot-
 5 taminen Li-pinnalle sekä suoja-pinnoitteet, kiinteät elektrolyyttimateriaalit ja tukira-
 kenteet. Litiumia varastoivan tukirakenteen tulisi olla kemiallisesti ja mekaanisesti
 stabiili, tarjota paljon vapaata pinta-alaa litiumin varastoisemiseksi, olla hyvä johde
 ioneille ja elektroneille sekä olla kevyt.

Erilaisia suojaavia pinnoitteita voidaan tarvita minimoimaan haitallisia sähkökemi-
 10 allisia ja kemiallisia reaktioita eri materiaalien, erityisesti litiumia sisältävien, raja-
 pinnoilla sekä minimoimaan akuissa ja kondensaattoreissa käytettävien materiaa-
 lien vaurioitumista niiden käytön aikana. Myös suoja-pinnoitteet voivat tarvita litioin-
 tia, jotta ne toimisivat Li-ionien kuljettajina. Esimerkiksi katodin pinnalla voidaan
 käyttää epäorgaanisia materiaaleja, kuten ZnO, Al₂O₃, AlPO₄, AlF₃, jotka litiumia
 15 sisältävässä muodossa mahdollistavat Li-ionien kulun, mutta estävät reaktion ka-
 todin ja elektrolyytin välillä tai katodimateriaalin komponenttien liukenemisen. Kiin-
 teät elektrolyytit, kuten Li_{2.88}PO_{3.73}N_{0.14} (LIPON), Li₁₀GeP₂S₁₂ (LGPS),
 Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}, Li_{9.6}P₃S₁₂ (LPS), Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7} (LATP), LLTO, LLMO (M=Zr,
 Nb, Ta) voivat toimia suoja-pinnoitteina elektrodimateriaaleille. Näistä erityisesti
 20 viimeiseksi mainitut LLMO-tyyppiset ovat soveltuvia mekaanisesti kestäviksi suo-
 ja-pinnoitteiksi ja tukirakenteiksi.

Niin kutsutut superkondensaattorit ovat energian varastoisemiseen käytettyjä sähkö-
 kemiallisia laitteita. Ne voivat vastaanottaa ja tuottaa nykyakkuja suurempia virtoja
 ja lisäksi ne kestävät huomattavasti useampia lataus-purku-kertoja. Nämä ominai-
 25 suudet täydentävät akkuteknologiaa esimerkiksi sähköajoneuvoissa, joissa super-
 kondensaattoreita voidaan käyttää varastoimaan energiaa lyhytaikaisesti, otta-
 maan vastaan jarrutusenergiaa ja tuottamaan kiihdytyksissä tarvittavaa suurta vir-
 taa. Li-ionikondensaattori on erityinen hybridityyppinen superkondensaattori, jossa
 hyödynnetään osittain samoja ominaisuuksia ja toiminnallisuuksia kuin Li-
 30 ioniakkuteknologiassa. Litiumin määrän hallinnalla ja ylimääräisen litiumin lisäämi-
 sellä Li-ionikondensaattorin rakenteeseen voidaan parantaa kondensaattorin suo-
 rituskykyä, minkä vuoksi esilitiointia käytetäänkin jo kaupallisissa Li-
 ionikondensaattoreissa.

Li-metallin hyödyntämiseksi esimerkiksi energianvarastointisovelluksissa olisi kyettävä valmistamaan Li-metallikerroksia, joilla on erityisesti ainakin seuraavia ominaisuuksia:

- 5 • Ei sisällä epäpuhtauksia tai haitallisia reaktiotuotteita kerroksen sisällä tai rajapinnoilla
- pinta on tasainen
- kiinnipysyvyys alustamateriaaliin on hyvä
- Li-metallin määrää kerroksessa pystytään hallitsemaan tarkasti

Keksinnön yhteenveto

- 10 Esillä olevassa keksinnössä esitellään menetelmä litiumakuissa, Li-ioniakuissa ja Li-ionikondensaattoreissa käytettävien litiumia sisältävien materiaalien ja materiaa-
- 15 likerroksien valmistukseen hyödyntäen laserablaatiopinnoituksen etuja liittyen koostumuksen ja mikrorakenteen hallintaan, materiaalien seostukseen ja monikerrosvalmistukseen. Menetelmä soveltuu materiaalikerrosten ja pinnoitteiden teolliseen massavalmistukseen. Menetelmä mahdollistaa materiaalien määrällisesti ja laadullisesti tarkan käsittelyn hallituissa olosuhteissa, jolloin akuissa ja kondensaattoreissa käytettävät reaktioherkät materiaalit, kuten litium ja litiumia sisältävät yhdisteet voidaan tuottaa halutussa koostumuksessa ilman lopputuotteen toiminnan kannalta haitallisia reaktiotuotteita.
- 20 Keksintö liittyy käytettävän valmistusmenetelmän (laserablaatiopinnoitus, pulssilaserablaatiopinnoitus, PLD) ja valmistettavan tuotteen (Li-ioniakun osa) osalta aiempiin hakemuksiin ja patentteihin, jotka kuvaavat tunnetun tekniikan tasoa:
- 25 • Patenttihakemus FI20175056 käsittelee anodimateriaalien ja hakemus FI20175057 katodimateriaalien valmistusta pulssilaserablaatiotekniikalla. Hakemukset esittelevät laserablaatiopinnoituksen käytön kerros- ja komposiittirakenteiden valmistamisessa sekä esiteltyjen menetelmien myötä saavutettavan mahdollisuuden toteuttaa akun suorituskykyä parantava yhdistelmä sähkökemiallisia, kemiallisia ja mekaanisia ominaisuuksia Li-ioniakun elektrodeissa. Lisäksi kyseiset hakemukset esittelevät elektrodimateriaalin seostamisen jollain toisella materiaalilla käyttäen valmiiksi seostettua kohtiomateriaalia, erillisiä kohtioita tai peräkkäisiä pinnoitusvaiheita.
 - 30 • Patenttihakemus FI20175058 käsittelee kiinteiden elektrolyyttimateriaalien valmistusta pulssilaserablaatiotekniikalla.

- Patenttihakemus FI20145837 (WO2016046452A1) käsittelee Li-akuissa käytettävän huokoisen polymeeriseparaattorikalvon pinnoitusta huokoisella materiaalilla pulssilaserablaatiotekniikkaa hyödyntäen.
- 5 • Patentti FI126659 (hakemus WO2018087427) käsittelee ohuen kiinteän oksidipinnoitteen valmistusta pulssilaserablaatiopinnoituksella Li-akun huokoisen polymeeriseparaattorikalvon tai elektrodin pinnalle.
- Patentti FI126759B (hakemus WO2016087718A1) käsittelee huokoisen pinnoitteen valmistusta pulssilaserablaatiopinnoituksella käyttäen komposiittikohtiomateriaalia.
- 10 • Patenttihakemus US20050276931A1 esittelee ohutkalvoon (paksuudeltaan esim. <10 µm) ja monikerrosrakenteisiin perustuvan sähkökemiallisen laitteen valmistusta pulssilaserablaatiopinnoituksella.

Lisäksi keksinnön tavoitetta (litiumkerroksen valmistaminen tai litiumin lisääminen litiumia hyödyntävän sähkökemiallisen energian varastointilaitteen osaan/osiin eli esilithiointi) on käsitelty aiemmin seuraavissa patenteissa, patenttihakemuksissa ja julkaisuissa, jotka kuvaavat tunnetun tekniikan tasoa:

- Florian Holtstiege et al.: "Pre-Lithiation Strategies for Rechargeable Energy Storage Technologies: Concepts, Promises and Challenges", Batteries, Vol 4, 2018.
- 20 • Litiumin lisäämistä piipohjaiseen Li-ioniakun anodimateriaalin termisellä höyrystyksellä on käsitelty julkaisussa Takezawa et al.: "Electrochemical Properties of a SiO_x Film Anode Pre-lithiated by Evaporation of Metallic Li in Li-ion Batteries", Chem. Lett., 46, 1365–1367, 2017.
- Kolmiulotteisen tukirakenteen käyttöä litiumakun Li-metallikomposiitti-anodissa on esitelty julkaisussa Zheng Liang et al.: "Composite lithium metal anode by melt infusion of lithium into a 3D conducting scaffold with lithiophilic coating", PNAS, vol. 113, nr. 11, 2862–2867, 2016.
- 25 • US9966598B2 "High capacity prelithiation reagents and lithium-rich anode materials". Julkaisu esittää esilithiointireagenssiyhdisteen akkua varten.
- 30 • Julkaisu KR101771122B1 esittää menetelmän esilithioimiseksi, jossa käytetään pii- tai piioksidi – litiumakkua.
- Muita alaan liittyviä julkaisuja ovat US9705154B2, WO2015192051A1 ja US2017338480A1.
- 35 • Patentti KR101794625B1 esittelee litiumin pinnoittamisen sulaa Li-metallia käyttäen.

- Patenttihakemus US2010120179A1 esittelee litiumioniakun anodin, jossa käytettävään aktiiviseen anodimateriaaliin ensin liitetään litiumia, minkä jälkeen litiumia sisältävä aktiivinen anodimateriaali jauhetaan partikkeleiksi ennen anodikerroksen valmistusta. Erityisesti esitellään Si:n käyttö tällaisena anodimateriaalina. Yhtenä mahdollisena tapana tuoda litium anodimateriaaliin on esitetty laserablaatio.
- Patenttihakemus US2019386315A1 esittelee litiumelektroodin, jossa litium on pinnotettu alumiinioksidikerroksella, joka estää suoran reaktion elektrolyytin ja litiumin välillä, ja hiilikerroksella, joka muodostaa stabiilin rajapinnan elektrolyytin kanssa.
- Patenttihakemus WO2005013397 esittelee menetelmiä tuoda litiumia sähkökemialliseen systeemiin ja erityisesti tällaisissa systeemeissä käytettäviin elektrodeihin.
- Patenttihakemus WO2018025036A1 esittelee litiummetallipinnoitteen valmistamisen höyrystämällä sulatetusta Li-kohtiosta.
- Patentissa US10476065B2 litiummetallipinnoitteita valmistetaan separaattorikalvolle. Yhdeksi mahdolliseksi litiumkerroksen valmistusmenetelmäksi mainitaan muun muassa PVD (physical vapor deposition) –pinnoitus. Lisäksi patentin selostuksessa on mainittu rullalta-rullalle –valmistus sekä suojakerroksien ja virrankeräinkerrosten pinnoitus.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä kohdistetaan kohtiomateriaaliin lasersäde, jolla irrotetaan kohtiomateriaalista materiaalia atomeina, ioneina, partikkeleina tai pisaroina tai näiden edellä mainittujen laatuojen eri yhdistelminä. Kohtiosta irrotettu materiaali kohdistetaan pinnoitettavan kappaleen pintaan, jolloin muodostuu laadultaan ja paksuudeltaan halutunlainen pinnoite.

Kohtiosta irrotettavien materiaalien laatua, rakennetta, määrää, kokojakaumaa ja energiseettisyyttä kontrolloidaan laserablaatiossa käytettävillä parametreilla kuten mm. laservalon aallonpituudella, teholla ja intensiteetillä, kohtion lämpötilalla, mahdollisen taustakaasun paineella, sekä pulssilasereita käytettäessä laserpulsien energialla, laserpulsien pituudella, laserpulsien toistotaajuudella ja päällekkäisyydellä. Lisäksi käytettävien kohtiomateriaalien mikrorakennetta ja koostumusta voidaan säätää halutun prosessin, materiaali jakauman ja pinnoitteen aikaansaamiseksi yhdessä valittujen laserparametrien kanssa.

Laserablaatiopinnoituksen eräs merkittävä etu on se, että sitä voidaan hyödyntää hyvin monelle materiaalille, jolloin erilaisten materiaaliyhdistelmien ja erilaisten mikrorakenneyhdistelmien tuottaminen on mahdollista. Tämä antaa vapauksia toteuttaa materiaalivalinnat ja rakenteet enemmän ideaalisen lopputuotteen ominaisuuksien kuin valmistusmenetelmästä johtuvien rajoitusten ehdoilla. Riippuen käytettävästä materiaalista tai materiaalien yhdistelmästä sekä tavoiteltavista ominaisuuksista voidaan laserablaation prosessiparametreja säätää halutun mikrorakenteen ja morfologian saavuttamiseksi.

Laserablaatiota käyttäen voidaan valmistaa sekä tiiviitä että huokoisia pinnoitekerroksia ja toisaalta säätää niiden kerroksien huokoisuutta, partikkelien kokoa sekä materiaalien vapaata pinta-alaa, joilla kaikilla on litiumakun, Li-ioniakun ja Li-ionikondensaattorin kannalta keskeisiä merkityksiä. Esimerkiksi elektrodipinnoitteen huokoisuudella mahdollistetaan elektrolyytin jakautuminen koko elektrodimateriaaliin, suuri kontaktipinta-ala elektrolyytin ja elektrodimateriaalipartikkelien välillä sekä ionien ja elektronien lyhyet diffuusiomatkat. Partikkelikoon minimointi alle 1 μm :n on huokoisissa rakenteissa todettu hyväksi keinoksi parantaa litiumia varastoivien elektrodimateriaalien toiminnallisuutta. Suuri avoin pinta-ala lisää elektrolyytin kanssa kontaktissa olevaa pinta-alaa ja siten Li-atomivuon suuruutta elektrodipartikkeli-elektrolyyttipinnan läpi. Lisäksi elektrodimateriaalien partikkelikoon pienentäminen lyhentää litiumin diffuusiomatkaa ja elektronien siirtonopeutta. Joissain tapauksissa pieni partikkelikoko ja suuri ominaispinta-ala lisäävät kykyä varastoida Li-atomeja lisäämällä aktiivisten Li-atomien varastointipaikkoja, mikä lisää ominaiskapasiteettia. Edellä mainitut elektrodimateriaalien rakenteen hallinnan avulla saavutetut edut lisäävät akkujen kokonaissuorituskykyä.

Li-ioni akun latauksessa Li-ionit siirtyvät elektrolyytissä katodilta anodille ja litium varastoituu anodimateriaaliin, esim. grafiitin tapauksessa interkalaatiolla hilatasojen väliin tai piin tapauksessa muodostamalla yhdisteen. Latausta purettaessa litium siirtyy ioneina anodilta katodille ja varastoituu katodimateriaaliin, esim. Li-CoO₂:n tapauksessa interkalaatiolla hilatasojen väliin. Litiumin varastoituminen aiheuttaa elektrodimateriaaleissa rakenteen ja ominaisuuksien muutoksia. Erityisesti litiumyhdisteitä muodostavien elektrodimateriaalien tilavuus kasvaa merkittävästi litiumin sitoutuessa niihin, esim. pii jopa nelinkertaiseksi ja tina yli kaksinkertaiseksi.

Rakenteen aliyksiköiden partikkelien koon hallinta ja pienentäminen laserablaation avulla lisää materiaalien kestävyyttä lataus- ja purkusyklien aikaansaamien tilavuusmuutosten aiheuttamia murtumia ja liitosten repeämisiä vastaan. Pienemmät mikrorakenteellisten yksikköjen, kuten anodimateriaalipartikkelien koot voivat paremmin sovitaa tilavuusmuutoksiin liittyvät jännitykset, oli kyse sitten partikkeleista, kuitumaisista materiaaleista tai niiden yhdistelmistä. Esimerkiksi käytettäessä piitä anodimateriaalina sen partikkelikoon pienentäminen alle 150 nm:iin vähentää kiteisen piin tapauksessa sen halkeilutaipumusta ja riskejä akun toiminnan heikentemiseen. Laserablaatiotekniikalla voidaan piipartikkelit valmistaa amorfisina laserparametrien ja pinnoituslämpötilan hallinnalla, mikä vähentää halkeilutaipumusta Li-ioniakkujen lataus-purkusykleissä ja nostaa halkeiluvapaan partikkelikoon jopa lähes 1 µm:n kokoluokkaan.

Myös rakenteeseen valmistuksessa aikaansaatu tyhjä tila (huokoisuus) lisää mahdollisuuksia sopeutua rakenteen tilavuusmuutoksiin erityisesti käytön aikana. Huokoisuuden kokonaismäärän lisäksi on olennaista hallita huokoisuusjakaumaa. Eri-tyisesti edullista olisi huokoisuusjakauman tasaisuuden parantaminen. Esimerkiksi valmistamalla piiseosteinen anodimateriaali lietetekniikalla sideaineita käyttämällä, pinnoitteen huokosjakauma ei ole tasainen huokosten volyymin tai kokojakauman suhteen, mikä saattaa aiheuttaa korkeita paikallisia jännityksiä ja mikroskooppisia halkeiluja. Laserablaatiopinnoitus mahdollistaa tasaisen huokosjakauman, mikä kestää paremmin murtumatta lataus-purkusykleihin liittyvät tilavuusmuutokset ja niiden aiheuttamat jännitykset.

Anodimateriaalien pintaan syntyy erityisesti nestemäiseen elektrolyyttiin perustuvan Li-ioniakun käytössä reaktiokerros (engl. SEI = Solid Electrolyte Interphase). Tämä reaktiokerros murtuu helposti anodimateriaalin tilavuusmuutosten vaikutuksesta, mikä paljastaa tuoretta anodimateriaalipintaa reagoimaan elektrolyytin kanssa. Tämä johtaa jatkuvaan uuden reaktiokerroksen syntymiseen, sen paksuuntumiseen ja sitä kautta elektrolyytin kulumiseen. Lisäksi reaktiokerroksen paksuuntuminen vaikeuttaa Li-ionien diffuusiota heikentäen siten Li-ioniakun toimivuutta. Reaktiokerrokseen syntyvät halkeamat saattavat myös edesauttaa neulamaisten Li-dendriittien kasvua läpi separaattorikalvon ja aiheuttamaa oikosulun ja akun pysyvän vaurion. Partikkelikoon pienentäminen pienentää riskejä reaktiokerroksen halkeiluun ja epästabiiliin reaktiokerroksen syntyyn.

Tiettyjen lupaavien elektrodimateriaalien, kuten esimerkiksi anodimateriaali $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ käytön rajoitteena saattaa olla huono elektronijohtavuus, mitä voidaan parantaa paitsi pienentämällä $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:n partikkelikokoa, niin myös lisäämällä partikkeleihin ja rakenteeseen pinnoituksen aikana metallipartikkeleita kuten nikkeliä tai kuparia. Tämä on mahdollista laserablaatiotekniikassa joko lisäämällä kohtio-

5 materiaaliin haluttu määrä mainittuja seosaineita, suorittamalla nk. kombinatoorinen pinnoitus eli yhdistelmäpinnoitus esimerkiksi siten, että $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:n ablaation kanssa yhtäaikaaisesti pinnoitukseen kohdistetaan kuparin tai jonkun muun johtavuutta parantavan materiaalin ablaatioprosessilla tuotettu materiaali. On myös

10 mahdollista suorittaa pinnoitus kerroksittain siten, että esimerkiksi elektrodimateriaalikerroksen pinnoituksen jälkeen suoritetaan pinnoituskerros johtavuutta parantavalla materiaalilla, sen jälkeen taas elektrodimateriaalilla ja tätä sekvenssiä toistetaan riittävän pitkään halutun rakenteen ja kerrosvahvuuden valmistamiseksi.

Elektrodipinnoitteen partikkelikoon lisäksi on huomioitava se, että ominaiskapasiteetin osalta saattaa olla tarpeen optimoida partikkelikoko, eikä minimoida sitä.

15 Esimerkiksi $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:n kohdalla partikkelikoon ollessa <20 nm saattaa ominaiskapasiteetti pudota ja partikkelikoko olisi edullista kontrolloida alueelle 20-80 nm. Myös Li-atomien varastointipaikat saattavat olla hyvin pienien partikkeliin kohdalla vähäisemmät johtuen suuremmasta pinta-ala/ tilavuus-suhteesta, mikä korostaa

20 tarvetta rakenteen optimointiin. Perinteisissä $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$:n valmistusprosesseissa partikkelikoot ovat yli $1\text{ }\mu\text{m}$:n eli ei optimialueella.

Laserablaatiopinnoituksessa on laserparametrien ja taustakaasun paineen kontrolloinnilla mahdollista säätää partikkelikoko optimialueelle akun suorituskyvyn parantamiseksi, mikä on merkittävä etu verrattuna esimerkiksi lietepinnoitukseen tai muihin fysikaalisiin tai kemiallisiin pinnoitusmenetelmiin kuten sputterointiin, atomi-

25 kerrospinnoitukseen (engl. ALD = Atomic Layer Deposition) tai kemialliseen tyhjöhöyrystykseen (engl. CVD = Chemical Vapor Deposition).

Tarvittaessa voidaan nk. aktiivisen elektrodimateriaalikerroksen pinnoituksen jälkeen suorittaa viimeisenä pinnoitusvaiheena esimerkiksi termomekaaninen suoja-

30 kerros, reaktiokerroksen ominaisuuksiin vaikuttava pinnoite tai elektrodimateriaalikerroksen kemiallista kestävyyttä lisäävä pinnoite. Tämän pinnoitteen huokoisuutta tai paksuutta voidaan säädellä vaadittavan toiminnallisuuden mukaan.

Valmistamalla joko kerroksittain tai kombinatoorisella, kahden tai useamman yhtäaikaisten laserablaatiolla tuotettavan materiaalivirran avulla komposiittirakenne,

voidaan elektrodimateriaalipinnoitteen ominaisuuksia säädellä monella tavalla. Esimerkiksi piipartikkelien tai kuitujen kanssa yhtä aikaa tai kerroksittain ablatoitava toinen sopivat ominaisuudet omaava materiaali, kuten hiili, mahdollistaa rakenteen mekaanisen joustavuuden ja muodonmuutoskyvyn parantamisen vain piitä sisältävään materiaaliin verrattuna. Kun eri materiaaleja lisätään sopivassa suhteessa ja kokojakaumalla laserablaation keinoin, joko kombinatorisesti tai kerroksittain, voidaan saavuttaa oikea yhdistelmä sähkökemiallisia, kemiallisia ja mekaanisia ominaisuuksia.

10 Laserablaatiolla valmistettavan materiaalin kiteisyyttä voidaan säädellä esimerkiksi pinnoitus-alustan lämpötilaa muuttamalla. Suoritettaessa pulssilaserablaatio lyhyillä pulsseilla voidaan valmistaa amorfinen rakenne, millä on esimerkiksi piin tapauksessa litiumin diffuusion kannalta eroavaisuuksia kiteiseen piihin verrattuna. Esimerkiksi litiumin diffuusio piipartikkeleihin on lineaarisempaa, mikä vähentää partikkelien halkeamista.

15 Yleisesti voidaan sanoa, että laserablaatio antaa lopputuotteelle sellaisia rakenteellisia piirteitä, joita ei voi muilla keinoin saada. Erityisesti laserablaatiopinnoituksella tuotetun materiaalikerroksen kiinnipysyvyys alustamateriaalissa on erittäin hyvä materiaaleista riippumatta, mitä ei voida aina saavuttaa muilla pinnoitusmenetelmillä. Myös pinnoituksen puhtaus ja valitun ainejakauman tarkkuus ovat
20 omaa luokkaansa.

Laserablaatiota voidaan hyödyntää monien edellä kuvattujen etujen tuottamiseen yhden prosessiteknologian pohjalta, jopa tietyin edellytyksin yhdessä pinnoitusprosessivaiheessa. Laserablaatioprosessi voidaan toteuttaa vaihtoehtoisesti myös useassa vaiheessa käyttämällä pinnoituslinjastoa, jossa suoritetaan esimerkiksi
25 ensimmäisessä vaiheessa elektrodimateriaalipartikkeleista muodostuvan huokois-
sen kerroksen valmistus ja seuraavassa vaiheessa tuotetaan kerros litiumia. Näitä vaihteita voidaan toteuttaa peräkkäin, kunnes on tuotettu haluttu pinnoituspaksuus. Prosessiin voidaan myös lisätä vaihe, jossa tehdään seostus jollain toisella metallikerroksella tai –dispersiolla. Lisäksi eri materiaalien rajapinnoilla tapahtuvien haitallisten reaktioiden estämiseksi kerrosten väliin voidaan pinnoittaa suojakerroksia
30 erillisessä prosessivaiheessa. Koska pinnoitus tapahtuu erillisessä pinnoituskammiossa, jonka sisältämän kaasun painetta ja koostumusta voidaan hallita, voidaan vähentää haitallisia reaktioita. Tämä on oleellista käsiteltäessä akkumateriaaleja ja erityisesti reaktioherkkää litiumia.

- Haluttaessa valmistaa komposiitti- tai yhdistemateriaali esimerkiksi litiumin ja piin yhdistelmänä voidaan suunnata yhtäaikainen materiaalivirta kahdesta eri kohtiosta kohti pinnoitettavaa kappaletta ts. aiemmin kuvatun mukaisesti nk. kombinatorisella menetelmällä. Tarvittaessa voidaan eri kohtiomateriaaleihin kohdistettavien
- 5 lasersäteiden parametreja säädellä erikseen yksilöllisesti eri kohtiomateriaalien ablaatioprosessin optimoimiseksi, ja halutun rakenteen, koostumuksen ja materiaalijakauman aikaansaamiseksi. Tämän tyyppinen rakenne ja litiumin sitoutuminen voisi mahdollistaa mm. piin tai tinan käytön anodimateriaalina vähentäen tilavuusmuutosten aiheuttamaa halkeamista.
- 10 Elektrodimateriaalin partikkelikoon pienentämiseen ja siten edellä kuvattujen etujen aikaansaamiseen voidaan käyttää myös menetelmiä, joissa valmistetaan aluksi nanopartikkeleita esimerkiksi kemiallisesti. Tämän jälkeen nanopartikkelien kanssa lisätään esimerkiksi sideaineet, nanopartikkelien kanssa elektrodimateriaalin muodostavat muut seosaineet (esimerkiksi litium, hiili) ja käytetään kyseistä
- 15 materiaalia elektrodimateriaalin valmistukseen esimerkiksi lietetekniikoilla. Nanopartikkelien käsittely on kuitenkin erittäin vaikeaa ja tämä tapa hyödyntää nanopartikkeleita vaatii useita työvaiheita, mikä lisää läpimenoaikaa, kustannuksia ja laatuhäiriöiden mahdollisuutta. Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä nanopartikkelien valmistus ja pinnoitus ja muiden materiaalien lisääminen ja
- 20 seostaminen tapahtuvat laserablaatioprosessin yhdessä tai useammassa työvaiheessa, mikä lisää kustannustehokkuutta ja prosessin hallittavuutta. Lisäksi nanopartikkelien vaikeaa käsittelyä ei erikseen tarvita. Koska sideaineita ei tarvita toisin kuin esimerkiksi lietepinnoituksessa, ei sideaineen mahdollinen liukeneminen voi häiritä Li-ioniakun sähkökemiallista toimintaa.
- 25 Periaatteessa on mahdollista yhdistää jokin tai jotkin edellä mainituista menetelmistä jonkin toisen pinnoitusmenetelmän kanssa esimerkiksi peräkkäisinä prosessivaiheina siten, että käytetään laserablaatioon perustuvaa menetelmää parhaiten soveltuvaan pinnoitusprosessivaiheeseen ja jotain toista tai useampia muita pinnoitusmenetelmiä laserablaatiota täydentämään. Tämä voidaan suorittaa joko vä-
- 30 littömästi peräkkäisinä prosessivaiheina tai erillisinä prosesseina. Lisäksi on huomioitava, että erilaisia parametreja käyttäen voidaan toteuttaa ominaisuuksiltaan erilaisia laserablaatiopinnoitusprosesseja, joiden yhdistäminen samanaikaisiksi tapahtumiksi tai peräkkäisiksi vaiheiksi voi luoda sekä laadullisia että tuotannollisia erityispiirteitä tai etuja.

Pinnoitusprosessi voidaan toteuttaa ”rullalta rullalle” -menetelmänä tai esimerkiksi arkeille, joita syötetään pinnoituslinjaan peräkkäisinä arkkeina.

5 Suurivolyymisten tuotteiden tuottavuuden kannalta on keskeistä suorittaa pinnoitus hyödyntäen leveää lasersäderintamaa, joka saadaan aikaan esimerkiksi liikkuvien tai kääntyvien peilien avulla. Lasersäderintama irrottaa kohtiomateriaalista materiaalin halutulla tavalla koko halutulta pinnoitusleveydeltä ja materiaalivirta ohjataan kohtiosta pinnoitettavan kappaleen pintaan halutulle alueelle. Tuottavuutta voidaan lisätä myös käyttämällä useita laserlähteitä ja –säteitä irrottamaan materiaalia yhtaikaisesti joko yhdestä tai useammasta kohtiokappaleesta.

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

Piirustusten lyhyt kuvaus

15 Kuvio 1 esittää pinnoittamistapahtuman periaatetta eri fyysisine komponentteineen eräässä keksinnön esimerkissä,

Kuvio 2 esittää viuhkamaisen yhdensuuntaisen lasersädesirintaman muodostamisen periaatteen eräällä keksinnön laitteistojärjestelyllä,

20 Kuvio 3 esittää esimerkkiä ns. rullalta rullalle -periaatteesta pinnoittamisprosessiin liittyen,

Kuvio 4a esittää materiaalin pinnoitusta alustalle PLD-tekniikalla,

Kuvio 4b esittää järjestelyä huokoisen pinnoitteen tuottamiseksi,

Kuvio 4c esittää järjestelyä komposiittirakenteisen pinnoitteen tuottamiseksi komposiittirakenteista kohtiota käyttäen,

25 Kuvio 4d esittää järjestelyä yhdistemateriaalipinnoitteen tuottamiseksi komposiittirakenteista kohtiota käyttäen,

Kuvio 5 esittää litiumioniakun tyypillistä rakennetta poikkileikkauskuvana,

Kuvio 6 esittää peräkkäisten käsittelyasemien käyttöä rullalta rullalle - valmistuksessa keksinnön menetelmään liittyen,

Kuvio 7a esittää kombinatorisen pinnoitusmenetelmän komposiittipinnoitteelle (sis. myös seostettu pinnoite) käyttäen kahta yhtäaikaista materiaalivirtaa,

- 5 Kuvio 7b esittää kombinatorisen pinnoitusmenetelmän yhdistepinnoitteelle käyttäen kahta yhtäaikaista materiaalivirtaa,

Kuvio 8a esittää peräkkäisten pinnoitusasemien käyttöä tuottavuuden parantamiseksi,

- 10 Kuvio 8b esittää peräkkäisten pinnoitusasemien käyttöä tuottavuuden parantamiseksi komposiittirakenteita valmistettaessa,

Kuvio 8c esittää peräkkäisten pinnoitusasemien käyttöä tuottavuuden parantamiseksi seostettua materiaalia valmistettaessa.

Keksinnön yksityiskohtainen selostus

- 15 Keksinnön mukaisessa menetelmässä valmistetaan litiumakun, Li-ioniakun tai Li-ionikondensaattorin litiumia sisältävä materiaalikerros tai monikerrosrakenne hyödyntäen laserablaatiopinnoitusta sille soveltuvien tai siltä suhteellisia tuottavuus- tai laatuettuja saavien materiaalikerrosten valmistukseen.

- 20 Laserablaatiossa irrotetaan materiaalia kiinteästä tai nestemäisestä pinnasta kohdistamalla siihen lasersäde, jolla on riittävän suuri säteilytysvoimakkuus. Lasersäde voi olla pulssitettu tai jatkuva lasersäde. Laserablaatiolla irrotettu materiaali voidaan sopivissa ympäröivissä olosuhteissa kerätä alustakappaleen pinnalle ja siten muodostaa pinnoite. Tällaisesta menetelmästä käytetään nimitystä laserablaatiopinnoitus.

- 25 Pulssitettua lasersädettä hyödyntävässä pulssilaserablaatiossa materiaalia irrotetaan lyhyillä laserpulsseilla, joiden pituus voi vaihdella millisekunneista femtosekunneihin. Pulssilaser(ablaatio)pinnoituksessa (Pulsed Laser Deposition = PLD) käytetään tyypillisesti laserpulsseja, joiden pituus on korkeintaan 100 000 ps (ts. korkeintaan 100 ns). Eräässä sovelluksessa voidaan käyttää myös ns. ultralyhyiden pulssien laserablaatiopinnoitusmenetelmää (ns. US PLD = "ultrashort PLD"),
30 jossa laserpulssien pituus on korkeintaan 1000 ps. Litiumakussa, Li-ioniakussa tai

-kondensaattorissa käytettävien materiaalikerroksien valmistuksessa eri materiaaleille käytetään tarvittaessa erilaisia laser- ja prosessiparametreja.

5 Kun materiaalien irrottaminen ja materiaalivirran tuottaminen kohtiosta tai kohtioista pinnoitettavan kappaleen pintaan tapahtuu laserpulssien avulla, materiaalin irrottamiseksi kohtiomateriaalista on laserpulssien energiatheyden (J/cm^2) oltava riittävä kohtiomateriaalin pinnalla. Kynnysenergiatiheyttä, jolla materiaalin irtoaminen alkaa kohtiosta, kutsutaan ablaatiokynnykseksi ja se on materiaalikohtainen parametri, joka riippuu myös mm. laservalon aallonpituudesta sekä laserpulssien pituudesta.

10 Tyypillisesti käytettävillä ja saatavissa olevilla laserenergioilla riittävän suuren energiatheyden saavuttamiseksi lasersäde on muokattava optisin keinoin pienentäen sen osumakohdan pinta-alaa kohtion pinnalla. Yksinkertaisimmillaan tämä tapahtuu asettamalla fokusoiva linssi lasersäteen reitille sopivalle etäisyydelle kohtiosta. On kuitenkin huomioitava, että lasersäteen intensiteetillä on tietynlainen
15 laserista ja optiikasta riippuva spatiaalinen ja ajallinen jakauma. Käytännössä intensiteetti, eikä siten myöskään energiatheys jakaudu täysin tasaisesti lasersäteen osuma-alueella kohtion pinnalla, vaikka keinoja jakauman tasoittamiseksi käytettäisiin. Tämä voi johtaa siihen, että ablaatiokynnys ylittyy vain osittain lasersäteen osuma-alueella, ja ablaatiokynnyksen ylittävän alueen koko ja osuus riippuvat käytettävästä energiasta.
20

Materiaalin irtoaminen kohtiosta voi tapahtua atomeina, ioneina, sulapartikkeleina, lohkeilleina partikkeleina, atomeista ja ioneista kohtiosta irtoamisen jälkeen tiivistyneinä partikkeleina tai niiden yhdistelminä. Materiaalin irtoamistapa ja sen käyttäytyminen, kuten esimerkiksi tiivistymistäipumus kohtiosta irtoamisen jälkeen, riippuu mm. siitä, miten paljon lasersäteen energiatheys ylittää ablaatiokynnyksen.
25 Riippuen materiaalista ja sen rakenteelle ja pinnoitteen morfologialle asetetuista vaatimuksista laserablaation parametreja voidaan muuttaa. Kullekin materiaalille voidaan määritellä sille erityisesti sopivat parametrit halutunlaisen pinnoitteen aikaansaamiseksi.

30 Laserablaatiolle on tyypillistä, että ablaatiotapahtuma tuottaa sähkömagneettista säteilyä, jonka ominaisuudet riippuvat laserablaatiolla käsiteltävästä materiaalista sekä ablaatioossa käytettävistä laserparametreista ja joissain tapauksissa ablaatioympäristön ominaisuuksista. Tämän ablaatioissa syntyvän sähkömagneettisen säteilyn spektriä tutkimalla saadaan ablaatioprosessista oleellisia tietoja, joi-

den avulla prosessia voidaan hallita. Tämä mahdollistaa esimerkiksi ajallisesti pitkässä pinnoituksessa prosessin pitämisen vakaana siten, että pinnoituksen laatu ja ominaisuudet pysyvät halutunlaisina alusta loppuun, ja siten tuotteesta voidaan tehdä tasalaatuinen. Prosessia on kyettävä seuraamaan tällä tavoin tarkasti ja tarvittaessa säätämään, koska esimerkiksi kohtio kuluu ablaation seurauksena jatkuvasti ja lisäksi kohtioon osuvan lasersäteen ominaisuudet voivat muuttua. Laserablaatiossa syntyvän sähkömagneettisen säteilyn spektri on eräänlainen prosessin sormenjälki, jonka avulla on myös mahdollista toistaa prosessi uudestaan. Sen avulla voidaan tunnistaa myös kohtion materiaalit ja mahdolliset epäpuhtaudet.

Laserablaatiossa syntyvän säteilyn spektrin mittaamisen luotettavuuden kannalta on tärkeää, että mittaus toistuu luotettavasti. Tämän vuoksi sähkömagneettista säteilyä keräävän laitteisto järjestelyssä ablaatiopisteen ja mittalaitteen välillä säteilyn kulku on oltava esteetön ja muuttumaton. Koska ablaatiossa irtoavaa materiaalia pääsee kertymään kaikkialle, mistä on näköyhteys ablaatiopisteeseen, mittalaite tai siihen liittyvä sähkömagneettista säteilyä keräävä optiikka on suojattava. Suojauksena voidaan käyttää esimerkiksi liikuteltavaa ikkunaa tai muovikalvoa, joista voidaan siirtää jatkuvasti puhdas pinta säteilyn kulkureitille takaamaan säteilyn esteeteetön kulku ablaatiopisteestä keräävälle optiikalle. Vaihtoehtona tällaiselle uhrattavalle suojalle voidaan käyttää ikkunan tai kalvon jatkuvaa puhdistamista esimerkiksi ionipommituksella tai laserablaatiolla. Lisäksi mittauksen luotettavuutta voidaan parantaa käyttämällä referenssisäteilylähdettä, jolla mittaus voidaan kalibroida ja jonka tuottamaa spektriä voidaan verrata suoraan ablaation tuottaamaan spektriin.

Vakioidun laserpulssien toistotaajuuden lisäksi laserpulsseja voidaan tuoda kohtioon nk. purskeissa, jotka muodostuvat tietyistä määrästä laserpulsseja valitulla toistotaajuudella. Esimerkiksi 100 W:n laserteho voidaan muodostaa käyttämällä yksittäisiä 100 μ J:n laserpulsseja 1 MHz:n toistotaajuudella tai käyttämällä laserpulssipurskeita, joissa on 10 kappaletta 10 μ J:n pulsseja 60 MHz:n toistotaajuudella ja näitä purskeita toistetaan 1 MHz:n taajuudella. On myös mahdollista hallita purskeen muodostavien yksittäisten laserpulssien energiaa.

Purskeilla eli laserpulssipaketeilla ja niiden mahdollistamilla suurilla pulssien toistotaajuuksilla on merkitystä erityisesti lyhyiden laserpulssien tapauksessa. Niitä käyttämällä voidaan muuttaa laserin vuorovaikutusta materiaalin kanssa ja hallita

irtoavan materiaalin ominaisuuksia. Suuret toistotaajudet esimerkiksi mahdollistavat laserablaatiolla kohtiosta irtoavan materiaalin energian lisäämisen ja sen mahdollisesti sisältämien partikkelien määrän vähentämisen tai koon pienentämisen, kun osa laserpulsseista vaikuttaa suoraan irtoavaan materiaalipilveen kiinteän
5 kohtiopinnan asemesta.

On keskeistä huomata, että kohtiosta irtoamisen jälkeen materiaalivirrassa voi tapahtua materiaalin rakenteen ja kokojakauman sekä koostumuksen muuttumista ennen materiaalin kiinnittymistä alustamateriaalille. Tätä muutosprosessia voidaan hallita esimerkiksi pinnoituskammion atmosfääriin eli taustakaasun koostumuksen
10 ja paineen, sekä materiaalin lentomatkan (kohtiolta alustalle) säätelyllä.

Materiaalivirtaan voidaan myös kohdistaa lisäenergiaa esimerkiksi toisella lasersäteellä. Myös yhdellä jatkuvalla lasersäteellä tai edellä mainitun laserpulssipurskeen tai korkean toistotaajuuden keinoin on mahdollista saada osa lasersäteen energiasta absorboitumaan irronneeseen materiaaliin. Materiaalivirtaan kohdistuvalla
15 lasersäteellä voidaan pilkkoa materiaalivirrassa mahdollisesti esiintyviä partikkeleita pienemmiksi ja toisaalta lisätä kokonaisenergiaa ja ionisaatiota.

Laserablaatiossa voidaan käyttää yhtäaikaaisesti useampaa lasersädettä kohdistettuna samaan kohtioon. Erityisesti, kun erillisillä lasersäteillä on erilaiset ominaisuudet, niiden samanaikainen vaikutus samalla alueella kohtion pinnalla muuttaa
20 ablaatiotapahtumaa. Esimerkiksi jatkuvaa lasersädettä voidaan käyttää lämmittämään tai sulattamaan aluetta, jolloin samalle alueelle kohdistettu pulssitettu lasersäde absorboituu ja irrottaa materiaalia tehokkaammin. Lasersäteiden eri aallonpituuksien ja laserpulssien eri ajallisten kestojen yhdistäminen mahdollistaa prosessin tehostamisen lisäksi materiaalin laadun hallinnan, kuten partikkelien määrän vähentämisen ja pinnoiteen tiiveyden lisäämisen, kun säteiden osumakohdat ovat
25 vähintään osittain päällekkäin ja vaikuttavat samanaikaisesti kohtion pinnalla.

Materiaalin koostumusta voidaan muuttaa käyttämällä reaktiivista taustakaasua (esim. happikaasussa oksidit ja typpikaasussa nitridit) tai saattamalla yhteen materiaalivirtoja useammasta eri lähteestä. Toteuttamalla laserablaatioprosessi yhtäaikaaisesti useammassa kohtiosta ja kohdistamalla materiaalivirrat samaan tilavuuteen voidaan muodostaa yhdistepinnoitteita ja joustavasti säätää niiden koostumusta ainekohtaisesti. Yksi erikoistapaus tällaisesta toteutuksesta on komposiittikohtio, joka on valmistettu esimerkiksi kahta eri pulveria sekoittamalla ja kompaktoiden niistä kiinteä kappale. Kun kahdesta materiaalista muodostuvaan kompo-
30

- siittikohtioon kohdistetaan riittävän säteilytysvoimakkuuden omaava lasersäde, ablaatio tapahtuu molemmille materiaaleille ja kohtion muodostavien partikkelien voidaan nähdä toimivan erillisinä materiaalilähteinä, joista muodostuvat materiaali-
virrat pääsevät vuorovaikuttamaan ja reagoimaan keskenään muodostaen uuden
5 yhdisteen, joka tiivistyy pinnoiteeksi osuessaan alustamateriaaliin. Laserablaatiopinnoitusta voidaan käyttää edellä kuvatussa materiaalien yhdistämistarkoituksessa myös muiden pinnoitusmenetelmien kanssa, jolloin materiaali-
virtojen lähteinä voivat olla esimerkiksi terminen höyrystäminen, ioneilla tapahtuva sputterointi tai materiaalin irrottaminen elektronisuihkulla.
- 10 Pinnoitusprosessin yhteydessä tai sen jälkeen voidaan vaikuttaa syntyvän pinnoitteen kiderakenteeseen ja alustamateriaaliin kiinnittymiseen (pinnoitteen ja alustamateriaalin välinen adheesio) tuomalla alustamateriaaliin lämpöä tai kohdistamalla pinnoitteeseen ionipommitusta, lasersäde, valopulsseja tai laserpulsseja.
- Laserablaatiopinnoitusta hyödynnetään mikro- ja nanorakenteen hallitsemiseksi
15 litiumakun, Li-ioniakun tai Li-ionikondensaattorin toiminnallisten etujen saavuttamiseksi ja optimoimiseksi. Nanorakenteisilla elektrodeilla on suuri pinta-
alavuus –suhde, minkä ansiosta niillä voidaan saavuttaa suuria energia- ja tehotiheyksiä sähkökemiallisissa energiavarastointisovelluksissa. Pieni elektrodimateriaalien partikkelikoko nopeuttaa litiumin/litiumionien varastoitumista ja vapautumista
20 merkittävästi, koska se lyhentää matkaa, jonka litiumioni joutuu kulkemaan (diffuusio) partikkelin sisällä. Toisaalta, kun aktiivinen pinta-ala kasvaa suhteessa kokonaistilavuuteen, elektrodien pinnoilla elektrolyytin kanssa tapahtuvien reaktioiden määrä kasvaa, mikä johtaa esimerkiksi SEI-kerroksen kokonaismäärän kasvuun, minkä myötä aktiivisen litiumin määrä vähenee. Nanorakenteisten elektrodien tapauksessa litiumin lisäämisellä rakenteeseen on näin ollen suuri merkitys
25 nanorakenteen tuomien sivuvaikutuksien kompensoimiseksi. Pieni partikkelikoko ja sähköä johtavat pinnoitteet ja seosmateriaalit ovat keinoja elektrodimateriaalien sekä elektroni- että ionijohtavuuden lisäämiseksi.
- Tuotaessa akkumateriaalin rakenteeseen litiumia on erityisesti optimoitava aktiivisen litiumin kokonaismäärä suhteessa Li-ioniakun elektrodien varastointikapasiteettiin sekä samalla huomioitava irreveresiibileissä reaktioissa ensimmäisten lataus-purku-syklien aikana kuluva litium. Tällöin voidaan maksimoida akussa olevien aktiivisten elektrodimateriaalien hyödyntäminen ja näin kasvattaa akun energiatihyyttä. Lisäksi materiaali- ja rakennevalinnoilla voidaan optimoida ioni- ja
30

elektronijohtavuus sekä akun ominaisuuksien ja suorituskyvyn säilyminen pitkällä aikavälillä ja lataus-purkusyklien määrän kasvaessa. On myös huomioitava valmistuskustannukset, joihin vaikuttavat raaka-ainevalinnat, sekä akun käyttöturvallisuus.

- 5 Li-ioniakkujen anodimateriaaliksi soveltuvia materiaaleja ovat esimerkiksi hiili sen eri morfologioissa (hiilipartikkelit, hiilinanoputket, grafeeni, grafiitti), titaania sisältävät oksidit kuten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiO_2 , pii, litium-pii-yhdisteet, tina, germanium, piioksidit SiO_x , SnO_2 , rautaoksidit, kobolttioksidit, metallifosfidit ja metallisulfidit. Myös muita tarkoitukseen soveltuvia materiaaleja tai niistä muodostettuja yhdisteitä, komposiitteja tai kerrosrakenteita voidaan käyttää. Esimerkiksi mahdollisia käytettäviä piiyhdisteitä ovat Si-Sn, SiSnFe, SiSnAl, SiFeCo, SiB_4 , SiB_6 , Mg_2Si , Ni_2Si , TiSi_2 , MoSi_2 , CoSi_2 , NiSi_2 , CaSi_2 , CrSi_2 , Cu_5Si , FeSi_2 , MnSi_2 , NbSi_2 , TaSi, VSi_2 , WSi_2 , ZnSi_2 , SiC, Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiO_x , LiSi, LiSiO.

- 15 Litium-akuissa voidaan käyttää anodina Li-metallia. Li-metallielektrodin rakenteen voi olla akun toiminnan kannalta edullista sisältää kolmiulotteinen tukirakenne, joka estää elektrodin suuret tilavuusmuutokset ja vähentää Li-dendriittien kasvua. Rakenne voi sisältää elektroneja johtavaa materiaalia, kuten hiiltä tai inerttiä metallia, joka reagoi mahdollisimman vähän Li-metallin kanssa, ja/tai Li-ioneja johtavaa materiaalia, kuten kiinteä elektrolyyttimateriaali. Erityisesti LLMO (M=Zr, Nb, Ta) -tyyppiset kiinteät elektrolyyttimateriaalit soveltuvat tälaiseksi rakenteeksi.

- 25 Katodi voi olla mitä tahansa Li-ioniakkujen katodimateriaaliksi soveltuvaa materiaalia kuten litiumia sisältävät transitiometallioksidit kuten LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Co, Ni, Fe, Cr, Zn, Ta, $0.01 < x < 0.1$), LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Co, Ni, Fe, Mg, B, Ga, $0.01 < x < 0.3$), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.01 < x < 0.6$), LiNiMnCoO_2 , LiNiCoAlO_2 , Li_2CuO_2 ; LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (M=Fe, Co, Ni, Cu, Zn), erilaiset litium-ioneja rakenteeseen varastoi-
maan pystyvät materiaalit (engl. "intercalation cathode materials") kuten TiS_3 ja NbSe_3 ja LiTiS_2 tai jokin polyanioniyhdiste kuten LiFePO_4 . Katodimateriaaleja ovat lisäksi rikki, rikki-komposiitti- ja rikkipohjaiset materiaalit: Li_2S , siirtymämetallisulfidit
30 MS_2 tai MS (M=Fe, Mo, Co, Ti, ...). Myös muita tarkoitukseen soveltuvia materiaaleja tai niistä muodostettuja komposiitteja tai kerrosrakenteita voidaan käyttää.

Elektrodimateriaalien seostus pienillä määrillä sopivaa materiaalia (engl. doping) on mahdollista lisäämällä materiaalin pinnalle esimerkiksi dispersioina nikkeli-, hopea-, kupari- tai platinapartikkeleita. Yhdistelmä- eli komposiittimateriaalien tai

seostuksen tavoitteena on poistaa tiettyihin elektrodimateriaaleihin liittyviä heikkouksia kuten huonoa ioni- tai elektronijohtavuutta tai tilavuusmuutoksien aiheuttamia mikroskooppisia vaurioita. Tavoiteltavat edut sekä sen perusteella tavoiteltava mikrorakenteen optimointi vaihtelee materiaaleittain ja sovelluksittain, koska
 5 kaikilla materiaaliryhmillä on omien vahvuksiensa lisäksi heikkoutensa, joita halutaan minimoida laserablaatioon perustuvan pinnoitusteknologian avulla.

Kun tavoitteena on valmistaa huokoisia materiaaleja, voidaan niiden valmistus suorittaa perustuen hyvinkin erilaisiin ablaatioprosesseihin ja niiden yhdistelmiin. Ablatioprosessin valintaan vaikuttaa haluttu huokoisuus, partikkelikoko ja siten
 10 avoin pinta-ala, pinnoitteen paksuus (eri ablaatiomekanismien tuottamat partikkeli-koot vaihtelevat), pinnoitteen kiteisyyden määrä, tuottavuusvaatimus ja stökiömetrian hallintavaatimukset. Yksiatomisessa materiaalissa ei stökiömetrian suhteen yleensä ole ongelmia, ellei materiaali reagoi pinnoituskammion atmosfääriin kansa. Moniatomisissa yhdisteissä stökiömetrian hallinta on huomioitava, koska koos-
 15 tumuksen muutos saattaa aiheuttaa lisäksi muutoksia materiaalin rakenteessa ja toiminnallisuudessa. Huokoisen rakenteen lujuuden kannalta on tärkeitä tuottaa rakenne, jossa partikkelien lisäksi materiaalivirrassa on hienojakoista, atomisoitunutta tai ionisoitunutta materiaalia edesauttamaan partikkelien välistä sidosta ja siten koko rakenteen lujuutta. Lisäksi materiaalivirran riittävä kineettinen energia
 20 edesauttaa partikkelien sitoutumista toisiinsa ja alustamateriaaliin.

Laserablaatioon perustuva pinnoitusprosessi eroaa muista ohutkalvojen pinnoitusmenetelmistä siinä, että se mahdollistaa suhteellisen tarkasti huokoisen pinnoitteen tuottavien partikkelien koon hallinnan. Jos pyritään tuottamaan haluttu pinnoite muodostamalla aluksi olennaisesti atomisoitunut tai ionisoitunut materiaali, ma-
 25 teriaalin taipumus muodostaa ns. klustereita riippuu erityisesti ablaatiolla irrotetun materiaalivirran koostavien yksiköiden nopeus- ja kokojakaumasta sekä taustakaasun paineesta. Esimerkiksi tietyn laserablaatiolla kohtiosta tuotetun materiaali-
 30 virran kondensoitumista partikkeleiksi voidaan tehostaa nostamalla pinnoituskammion taustakaasun painetta hallitusti. Paineen kasvaminen lisää todennäköisyyttä törmäyksiin kaasuatomien/-molekyylien kanssa. Törmäyksissä materiaalivirran yksiköt menettävät energiaa ja muuttavat suuntaansa. Hidastuminen ja suunnanmuutokset puolestaan lisäävät todennäköisyyttä törmäyksiin muiden materiaalivirran yksiköiden kanssa ja siten klustereiden muodostumiseen.

Huokoisen materiaalin valmistamiseksi on myös mahdollista suorittaa ablaatioprosessi siten, että kohtiomateriaalista irrotetaan partikkeleita lohkaisemalla esimerkiksi pulverimateriaalista valmistetun kohtiomateriaalin pinnasta materiaalia. Materiaalin lohkeamista ja lohkeamisrajoja voidaan säätää esimerkiksi heikentämällä tiettyjä kohtiomateriaalin mikrorakenteellisia alueita ja rajapintoja, jolloin materiaalin irtoaminen tapahtuu helpommin ja tietyn kokoisina partikkeleina. Vaihtoehtoisesti laserablaatioprosessia voidaan ohjata siten, että kohtiomateriaalin pinta sulaa paikallisesti, jolloin kohtiomateriaalista irtoaa sulapartikkeleita, mitkä ohjataan alustamateriaalin pintaan. Tällöin prosessi voidaan määritellä termiseksi ablaatioksi. Edellä kuvattuja vaihtoehtoisia menetelmiä voidaan valita sen mukaan, minkä tyyppinen mikrorakenne tuotettavaan materiaaliin halutaan ja mikä laserablaatioprosessi sopii parhaiten kullekin materiaalille.

Laserablaatioprosessi mahdollistaa erilaisten materiaali- ja pinnoituskonseptien tuottamisen jopa yhdellä menetelmällä ja laitteistolla johtuen menetelmän joustavuudesta ja soveltuvuudesta sopivien parametrien valinnan avulla hyvin erilaisille materiaaleille. Tämä vähentää merkittävästi tarvittavien laiteinvestointien määrää erilaisissa akkumateriaalipinnoitusratkaisuissa, nopeuttaa valmistusta ja toimitusaikaa, ja vähentää valmistus- ja käsittelyvirheiden määrää.

Menetelmä soveltuu erityisesti rullalta rullalle -valmistukseen, jossa alustamateriaali (esimerkiksi kuparinauha) ohjataan rullalta pinnoitusasemille jatkuvana nauhana, minkä jälkeen pinnoitusasemilla (joita voi olla yksi tai useampia) nauhalle pinnoitetaan akkumateriaali. Pinnoitusasemia voidaan asettaa myös peräkkäin siten, että joko pinnoitetaan samaa materiaalia tai eri materiaaleja useammalla pinnoitusasemalla peräkkäin, jolloin pinnoitustehokkuus kasvaa tai voidaan eri asemilla pinnoittaa eri materiaaleja komposiitti- tai monikerrosrakenteiden valmistamiseksi tai seostamalla esimerkiksi johtavuutta sisältäviä materiaaleja akkumateriaalien pintaan. Näistä sovellusvaihtoehdoista on myöhemmin omat kuvioesimerkkinsä. Pinnoitusasemat voivat olla erillisiä yksiköitä, jolloin yksittäisen pinnoitusaseman ominaisuuksia ja olosuhteita esimerkiksi kaasujen, paineen ja lämpötilan suhteen voidaan hallita erikseen ja toteuttaa prosessin kannalta sopivimmat olosuhteet.

Peräkkäisten pinnoitusasemien sijasta voidaan pinnoite vaihtoehtoisesti valmistaa rullalta rullalle -menetelmässä siten, että pinnoitettava nauha liikkuu aluksi pinnoitusaseman läpi, jolloin sen pintaan tuotetaan halutusta materiaalista yksi kerros

materiaalia. Tämän jälkeen kyseisen rullan liikesuuntaa muutetaan ja pinnoitus-
 asemalla vaihdetaan kohtiomateriaali automaattisesti ja suoritetaan jonkin toisen
 materiaalin, esimerkiksi lisäaineen (eli seostusmateriaalin), komposiittimateriaalin
 toisen osapuolen tai kerrosmateriaaleissa toisen kerrosmateriaalin pinnoitus ja tätä
 5 prosessia toistetaan niin kauan, kunnes haluttu kokonaisrakenne on valmis. On
 myös mahdollista, että eri pinnoitus- ja käsittelyvaiheet toteutetaan erillisissä yksi-
 köissä, jolloin kokonainen rulla tehdään valmiiksi yhdessä prosessiyksikössä ja
 siirretään sopivissa olosuhteissa seuraavaan ja näin jatketaan, kunnes saavute-
 taan tuotteen haluttu valmiusaste.

- 10 Pinnoitusasemilla voidaan myös valmistaa erilaisia suojakerroksia akkumateriaa-
 lien pintaan eri kerroksiin tai esimerkiksi vain viimeisen kerroksen päälle esimer-
 kiksi estämään keskeisten seosaineiden liukenemista tai haitallisia reaktioita ym-
 päristön tai elektrolyytin kanssa.

- Välttämättä kaikkien materiaalikerrosten pinnoitukseen ei ole tarpeen käyttää lase-
 15 rablaatiota ja valmistusketjuun voidaan liittää muitakin materiaalikerrosten pinnoi-
 tus- ja valmistusmenetelmiä sekä erilaisia materiaalien käsittely- ja muokkausrat-
 kaisuja, jos se on optimaalista kokonaisratkaisun kannalta. Tällaisia tukevia pinnoi-
 tus- ja valmistusmenetelmiä ovat mm. CVD-teknologia (CVD = Chemical Vapor
 Deposition), ALD-teknologia (ALD = Atomic Layer Deposition) ja PVD-teknologia
 20 (PVD = Physical Vapor Deposition) kuten sputterointi. Materiaalien käsittely- ja
 muokkausratkaisuihin sisältyvät muiden muassa erilaiset lämpökäsittelyt (uunit,
 lamput, laser) sekä pinnanmuokkaukset ja kuvioinnit (ionipommitus, laserablaatio).
 Esimerkiksi laserablaatiopinnoitukselle ominaista pinnoitekerroksen hyvää kiinni-
 pysyvyyttä alustamateriaalissa voidaan hyödyntää siten, että tehdään ensin vain
 25 ohut kerros haluttua materiaalia alustamateriaalin pinnalle laserablaatiopinnoituk-
 sella, minkä jälkeen pinnoitusta jatketaan jollain muulla sopivalla menetelmällä.

- Laserablaatiolla irrotetun materiaalin koostumuksen tulee säilyä pinnoitteen toimi-
 vuuden kannalta oikealla alueella. Periaatteessa pulssilaserteknologia on sopiva
 menetelmä minimoimaan epäedulliset koostumusmuutokset esimerkiksi seosai-
 30 neiden erilaisen tai eriaikaisen höyrystymisen vuoksi. Erityisesti lyhytpulssilaser-
 teknologian avulla voidaan minimoida materiaalin sulaminen ja laajat sula-alueet,
 jotka lisäävät epätasaisia materiaalihäviöitä ja vaikeuttavat stökiömetrian hallintaa.
 Useiden kohtiomateriaalien kohdalla laserpulssien pituuden rajoittaminen alle 5-10
 ps:iin riittää minimoimaan kohtion sulamisen ja seosaineiden liiallisen hävikin lase-

rablaatiossa, jos lasersäteiden päällekkäisyys on vähäistä. Suurilla toistotaajuuksilla laserpulssien päällekkäisyys saattaa lyhyilläkin pulssinpituuksilla saada aikaan materiaalin sulamista. Stökiometrian muutos saattaa aiheuttaa halutun rakenteen ja oikean toiminnallisuuden menetyksen. Teollisessa tuotannossa prosessin pitää pysyä stabiilina jatkuvasti, minkä vuoksi myös pitkillä aikaväleillä tapahtuvat muutokset kohtion koostumuksessa tai muissa ominaisuuksissa ovat haitallisia.

Valmistettaessa komposiittimateriaaleja, kerrosrakenteita tai seostamalla pinnoitteen päämateriaalia jollain toisella materiaalilla, eivät eri materiaalien optimiprosessiparametrit ja -olosuhteet ole välttämättä samat. Tämä on huomioitava tuotantoprosessin eri vaiheiden suunnittelussa ja yhdistelyssä. Jos halutaan valmistaa komposiittimateriaali kombinatorisella ratkaisulla, voidaan laserparametrit räätälöidä eri materiaalien suhteen optimaalisesti käyttämällä eri laserlähdeä eri materiaaleille, mutta tällöin kaikkien materiaalien tulee olla riittävän hyvin ablatoitavissa samassa pinnoitusatmosfäärissä, koska pinnoitusatmosfäärin hallinta voi olla vaikea säädellä erikseen ablatoitaessa kombinatorisesti. Jos pinnoitusatmosfäärin säätely kaikille materiaaleille erikseen on välttämätöntä, on tämä helpoiten toteutettavissa peräkkäisissä pinnoitusvaiheissa, jolloin voidaan hallita erikseen eri materiaalien kannalta edullista pinnoitusatmosfääriä. Näitä pinnoitusvaiheita voidaan prosessiratkaisussa rakentaa useita riippuen siitä, minkä tyyppinen materiaali- ja kauma halutaan tuottaa.

Tietyissä tilanteissa on myös mahdollista tehdä haluttu seostus yksittäiseen kohtiomateriaalikappaleeseen, ja jos materiaalien ablaatiokynnykset suhteessa toisiinsa sekä kondensoitumistaipumus valitussa kaasuatmosfäärissä ovat sopivat, voidaan komposiittirakenteet valmistaa sekoittamalla halutut materiaalit kohtiomateriaaliin halutussa suhteessa. Tätä tilannetta kuvataan erikseen kuviossa 4c.

Menetelmän (laserablaatiopinnoitus) peruseriaate on kuvattu kuvion 1 periaatekuvassa, jossa pinnoitustapahtumassa mukana olevat rakenteelliset osat ja materiaalin kulkusuunnat näkyvät periaatteellisella tasolla. Kuviossa 1 ablaatioprosessin energianlähteenä toimii laservalolähde 11, jolta laservaloa ohjataan säteenä 12 kohti kohtiota 13 (engl. "target"). Lasersäde 12 aiheuttaa kohtiomateriaalin 13 pinnassa paikallista materiaalin irtoamista kohtiosta partikkeleina tai muina vastaavina osasina, jotka yllä on mainittu. Tällä tavoin syntyy materiaali virtaa 14, joka suuntautuu kohti pinnoitettavaa kappaletta 15. Pinnoitettavasta kappaleesta 15

voidaan käyttää myös nimeä pinnoitusalausta tai substraatti (engl. substrate). Oikea suuntaus voidaan toteuttaa asettamalla kohtiomateriaalipinnan 13 tason suunta sopivasti suhteessa pinnoitettavaan kappaleeseen 15 niin, että materiaalivirran 14 liike-energian suunta on kohti pinnoitettavaa kappaletta 15. Laserlähdettä 11 voidaan siirtää suhteessa kohtioon 13 tai kohtiota 13 suhteessa laserlähteeseen 11, ja lasersäteiden suuntakulmaa suhteessa kohtion 13 pintaan voidaan muunnella. Optisia komponentteja esim. peilejä ja linsejä on mahdollista sijoittaa laserlähteen 11 ja kohtion 13 väliin. Lisäksi laserlähteen 11 ja kohtion 13 välille voidaan asettaa erillinen optinen järjestely, jolla voidaan fokusoida ja yhdensuuntaistaa kohtioon 13 osuvien lasersäteiden rintama. Tästä järjestelystä on erillinen kuvio 3.

Laserablaatiossa syntyvää sähkömagneettinen säteilyä voidaan kerätä kuviossa 1 näkyvällä järjestelyllä, jossa säteilyä keräävä optiikka 16 on sijoitettu siten, että sillä on esteetön näkymä ablaatiossa vapautuvaan materiaaliin. Keräävän optiikan 16 ja vapautuvan materiaalin välille on tarpeen sijoittaa suojaava ja liikuteltava ikkuna siten, että materiaalia ei pääse kertymään keräävän optiikan 16 pintaan ja vaimentamaan mitattavaa säteilyä. Keräävältä optiikalta sähkömagneettinen säteily kuljetetaan optisella kuidulla 17 spektrometrille 18. Spektrometrin ja siihen kytketyn tietokoneen avulla saadaan mitattua laserablaatiossa syntyvän sähkömagneettisen säteilyn spektrin ja tulkittua siitä oleellinen tieto, jota käytetään laserablaatioprosessin parametrien säätämiseksi siten, että saadaan toteutettua halutunlainen pinnoite pinnoitettavan kappaleen 15 pintaan.

Kuvion 1 materiaalivirta 14 voi olla viuhkanmuotoinen, jolloin pinnoitettavan kappaleen 15 pinnan alueelle saadaan yhdellä kohtion suuntakulmalla laajempi alue pinnoitettua; olettaen, että pinnoitettavaa materiaalia ei siirretä sivusuunnassa (kuvioista katsottuna). Toisessa sovelluksessa pinnoitettava materiaali on liikuteltavissa, ja tästä sovelluksesta on erillinen kuvio 3.

Yleisesti ottaen ablaation eräässä keksinnössä käytetyssä esimerkissä kohtion pinnan materiaalin irtoaminen ja partikkelien muodostuminen ja materiaalin siirtyminen kohtiosta alustalle ja aiemmin muodostetulle materiaalikerrokselle saadaan aikaan kohtioon kohdistetuilla laserpulsseilla, jossa yksittäisen laserpulssin ajallinen kesto voi olla välillä 0,1 – 100000 ps.

Eräässä keksinnön esimerkissä laserpulsseja voidaan tuottaa toistotaajuudella, joka on välillä 50 kHz – 100 MHz.

Laserablaatiolla irrotettu ja partikkeleina kohtiomateriaalista alustamateriaalille siirtyvän materiaalin muodostaman pinnoitteen on muodostettava luotettava sidos alustamateriaaliin tai aiemmin valmistettuun materiaalikerrokseen. Tämä voidaan aikaansaada riittävällä partikkelien kineettisellä energialla, joka tuottaa riittävän energian eri materiaalien välisen liitoksen syntymiseen. Lisäksi partikkelivaltaisessa materiaalivirrassa olisi edullista olla riittävä määrä atomisoitunutta ja ionisoitunutta materiaalia tukemaan partikkelien välisten sidosten syntymistä.

Erittäin keskeinen prosessiparametri laserablaatiopinnoituksessa valmistettaessa huokoisia pinnoitteita on prosessikammiossa käytettävä kaasunpaine. Kaasunpaineen nosto edistää partikkelien muodostumista ja kasvua materiaalin lennon aikana kohtiosta pinnoitettavan materiaalin pinnalle. Optimaalinen kaasunpaine saatetaan vaihdella sen mukaan, mitä kaasua tai kaasujen seosta käytetään, mitä materiaalia pinnoitetaan ja mikä on haluttu partikkelikokojakauma, huokoisuus ja adheesio partikkelien välillä, ja partikkelien sidos muuhun materiaaliin. Kaasun valinnassa ja puhtaudessa on huomioitava mahdolliset reaktiot pinnoitus-alustan, pinnoitettavan kappaleen tai kohtion materiaalien kanssa.

Eräässä sovelluksessa laserablaatio ja pinnoittaminen tapahtuvat tyhjiökammiossa, eli joko tyhjiössä tai taustakaasussa, jonne voidaan asettaa hallittu paine. Eräänä vaihtoehtona on asettaa paine välille 10^{-8} – 1000 mbar. Tavoiteltaessa huokoisia pinnoitteita tai huokoisuuden lisäämistä käytetään tyypillisesti taustakaasun painetta 10^{-6} – 1 mbar. Taustakaasun suhteellinen merkitys vaihtelee riippuen materiaalivirran tiheydestä ja kokonaisenergiasta sekä välimatkasta, jonka materiaali kulkee kohtion pinnan ablaatiopisteestä pinnoitettavan kappaleen pinnalle. Jos laserablaatio suoritetaan nk. termisellä ablaatiolla ja kohtiomateriaalin pinnan paikallisella sulamisella, voidaan huokoinen pinnoite ja alle 1 μm :n partikkelikoko tuottaa myös matalassa taustakaasun paineessa, koska partikkelien muodostuminen tapahtuu sulapisaroiden kautta, eikä atomisoituneesta materiaalista kondensoitumalla. Lisäksi partikkelipohjainen materiaalivirta voidaan aikaansaada myös edistämällä kohtiomateriaalissa partikkelien irtoamista selektiivisen energia-absorption tai kohtiomateriaalien osittaisen lohkeilun kautta.

Pinnoituskammion sisältämän kaasun koostumuksen ja paineen hallinta on oleellista erityisesti reaktioherkkiä materiaaleja, kuten litiumia käsiteltäessä. Myös ennen ja jälkeen pinnoitusprosessin pinnoitettavien kappaleiden ja kohtioiden käsittely on tehtävä hallituissa olosuhteissa ja hallitussa kaasuatmosfäärissä mukaan

lukien kappaleiden ja kohtioiden tuominen kammion seinien rajaamaan tilavuuteen ja poistaminen kammion seinien rajaamasta tilavuudesta, jotta voidaan välttää haitalliset reaktiot ja materiaalien kontaminoituminen.

5 Tasalaatuisuuden ja tuottavuuden parantamiseksi olisi edullista tuottaa mahdollisimman leveä materiaalivirtaus kohtiosta alustamateriaaliin. Tämä voidaan toteuttaa eräässä keksinnön esimerkissä jakamalla lasersäde kääntyvillä peileillä samassa tasossa olevaksi lasersäderintamaksi, jolloin siitä muodostuu kohtion pinnan tasossa viiva. Yksi mahdollinen toteutustapa tällaiselle järjestelylle on kuvattu kuviossa 2. Laserlähteen 11 lasersäde 12 ohjataan kohtion sijasta ensin liikkuviin ja/tai kääntyviin peileihin 21, joka ratkaisu voi olla esimerkiksi kuvion kaltainen kuusikulmainen ja pyörivä monitahokas, jonka tahkot ovat peilipintoja. Lasersäde 12 heijastuu peileistä 21 viuhkamaiseksi lasersädejakaumaksi ja kyseiset heijastuneet säteet ohjataan telesentriselle linssille 22. Lasersäderintama saadaan telesentrisen linssin 22 avulla suunnattua olennaisesti samansuuntaiseksi lasersäteiden rintamaksi 23, jolloin lasersäteet osuvat kohtiomateriaaliin 13 samassa kulmassa. Kyseinen kulma on tässä kuvion 2 esimerkin tarkastelutasossa 0° suuruisen kohtion pinnan normaalin suhteen. Materiaalin irtoaminen samalla tavalla jokaisesta lasersäteen osumakohdasta on mahdollista, jos lasersäteen säteilytysvoimakkuusjakauma on sama jokaisessa osumakohdassa.

20 Lasersäderintama voidaan toteuttaa myös muilla keinoin, mm. pyörivällä yksitahokaspeilillä, joka suuntaa lasersäteet esimerkiksi renkaanmuotoiselle kohtiomateriaalille, mistä muodostuu rengasmaisen materiaalirintama.

25 Eräässä sovellusesimerkissä litiumakun, Li-ioniakun tai Li-ionikondensaattorin osa soveltuu hyvin pinnoitettavaksi siten, että rullalta puretaan materiaalia pinnoitettavaksi pinnoituskammiossa halutulle leveydelle. Tästä sovellusvaihtoehdosta on esitetty periaatekuva kuviossa 3. Halutulle pinnoitusleveydelle kohdistetaan yhdestä tai useammasta pinnoituslähteestä materiaalia pinnoitettavan materiaalin yhdelle tai useammalle pinnalle siten, että rullalta puretaan jatkuvasti materiaalia auki pinnoitukseen ja sen ohitettua pinnoitusvyöhykkeen kerätään materiaali uudelleen 30 rullalle. Menetelmää voidaan kutsua ”rullalta rullalle” -menetelmäksi, kuten edelläkin on jo todettu. Toisin sanoen pinnoitettava osa 32 on alun perin rullan 31a ympärillä. Ablaatiolaitteisto laserlähteineen 11 ja kohtiomateriaaleineen 13 on mukana samoin kuin edellä on kuvattu. Lasersäde 12 aikaansaa materiaalin irtoamisen virtana 14 (toisin sanoen materiaalivuon muodossa) kohti pinnoitettavaa materiaa-

lia 32, ja tarttumisen seurauksena syntyy pinnoitettu osa 33. Pinnoitetun kalvon 33 annetaan kiertyä toisen rullan 31b ympärille kalvon liikesuunnan ollessa kuvion 3 tilanteessa vasemmalta oikealle. Rullarakenteet 31a, 31b voivat olla moottorein ohjatut. Pinnoitettava osa voi olla syvyysuunnassa kuviosta katsottuna koko pinnan alue, tai vain osa pinnasta. Samoin kalvon liikesuunnassa voidaan valita ha-

5 luttu osa (pituus) kalvosta pinnoitettavaksi, tai vaihtoehtoisesti käydä koko rulla alusta loppuun asti läpi, jolloin kalvo koko rullan pituudelta tulee pinnoitetuksi. Kalvomaisen materiaalin tapauksessa voidaan pinnoittaa vain toinen puoli tai molemmat puolet kokonaan tai edellä kuvatulla tavalla osittain pituus ja/tai leveys

10 suunnassa.

Kuvio 4a esittää rakennekuvan järjestelystä, jossa materiaalia pinnoitetaan alustalle laserablaatiopinnoitustekniikalla. Tässä lasersäde 41 on merkitty alhaalla pak-

15 suuin katkoviivoin, ja lasersäde saapuu kuva-alueelle alaoikealta. Lasersäde suunnataan kohtiomateriaalikappaleen 42a pinnalle, ja edullisesti säteen kohtaama kohtion pinnan suunta asetetaan kaltevaan suuntaan säteen saapumissuuntaan nähden. Tästä vuorovaikutuksesta muodostuu materiaalivirta 43a, joka koostuu

20 partikkeleista, atomeista ja/tai ioneista. Tämä materiaalivirta näkyy suoraviivaisesti etenevänä ja laajenevana materiaalipilvenä kuviossa. Pinnoitettava alustamateriaali 44 on ylinnä, ja sen alapinnalle muodostuu varsinainen pinnoite 45a, joka näkyy tässä kuviossa suorakulmiona. Materiaalivirta toisin sanoen osuu alustan ala-

25 pinnalle, ja tarttuu siihen kiinni muodostaen tässä tapauksessa tiiviin pinnoitteen.

Kuvio 4b esittää rakennekuvan järjestelystä, jossa tuotetaan huokoinen pinnoite. Järjestely on muuten samanlainen kuin kuviossa 4a, mutta nyt materiaalivirta 43b

25 muodostuu enimmäkseen partikkeleista ja alustalle 44 muodostuva pinnoite 45b on huokoinen. Käytettävä kohtio 42a tässä esimerkissä muodostuu yhdestä materiaalista, ja käytettäviä kohtioita on yksi kappale.

Kuvio 4c esittää rakennekuvan järjestelystä, jossa tuotetaan komposiittirakenteinen pinnoite. Järjestely on muuten samanlainen kuin kuvioissa 4a-b, mutta nyt kohtio 42b on komposiittirakenteinen ja sisältää kahta eri materiaalia. Kohtio 42b

30 on voitu valmistaa esimerkiksi sekoittamalla kahta eri pulveria ja kompaktoida niistä kiinteä kappale. Tässä tilanteessa materiaalit säilyttävät koostumuksensa materiaalivirrassa 43c, ja alustan 44 alapintaan syntyy komposiittimateriaalipinnoite 45c, joka koostuu kahdesta eri materiaalista. Pinnoite 45c voi olla rakenteeltaan kiinteä tai huokoinen.

Kuvio 4d esittää kuvion 4c periaatteella tuotettavaa yhdistemateriaalipinnoitetta. Erona kuvion 4c tilanteeseen verrattuna on se, että komposiittirakenteisen kohtion 42b materiaalit reagoivat keskenään materiaalivirrassa 43d muodostaen yhdisteen. Alustan 44 alapinnalle syntyvä pinnoite 45d on kahdesta eri materiaalista muodostuva yhdiste. Pinnoitte 45d voi olla rakenteeltaan kiinteä tai huokoinen.

Kuvio 5 esittää litiumioniakun tyypillistä rakennetta poikkileikkauksena. Osista ensimmäinen ylhäältä lähtien on alumiinikalvo 51, joka toimii sähkövirran ”keräimenä” (engl. current collector). Tämän jälkeen alaspäin edeten seuraavana osana on katodimateriaali 52. Seuraavaksi tulee huokoinen polymeerikalvo 53, joka toimii separaattorikalvona akussa. Se voi olla esimerkiksi polyeteenistä valmistettu ja voi olla pinnoitettu esimerkiksi keraamimateriaalilla. Neljäntenä kalvona on anodimateriaali 54. Alimpana, viidentenä kalvona on kuparikalvo 55, joka toimii vastaavasti sähkövirran keräimenä kuten ylimpänä oleva alumiinikalvo 51.

Kuvio 6 esittää yksinkertaistetun kaaviokuvan muodossa esimerkkiä rullalta rullalle –valmistuksesta eräässä mahdollisessa keksinnön toteutuksessa. Kuvion 6 esimerkissä on kolme erillistä käsittelyasemaa (61, 62, 63), jotka on asetettu peräkkäin siten, että käsittelemätöntä alustamateriaalia (64) puretaan rullalta (65) ja ensimmäisellä asemalla (61) tapahtuvan materiaalin pinnoituksen jälkeen alustamateriaalista ja ensimmäisestä pinnoitetusta materiaalista koostuvalle tuotteelle (66) suoritetaan seuraavalla asemalla (62) muokkaus esimerkiksi lämmön ja/tai laser-
valon avulla ja/tai mekaanisesti. Muokattu tuote (67) kulkee kolmannelle asemalle (63), jossa tehdään seuraavan kerroksen pinnoitus, minkä jälkeen tuote (68) kerätään rullalle (69). Samaan linjaan, purkavan ja keräävän rullan väliin on mahdollista lisätä myös muita käsittelyasemia, joissa voitaisiin toteuttaa esimerkiksi alustamateriaalin esikäsittely tai puhdistus ennen pinnoitusta. Toisaalta tuote voidaan myös kunkin yksittäisen työvaiheen jälkeen kerätä rullalle ja siirtää seuraavaan käsittelyyn seuraavalle työasemalle. Tämä vaiheistus voidaan optimoida käytettyjen materiaalien mukaan.

Keksinnön eräässä sovelluksessa kuvion 6 kolme käsittelyasemaa ovat metallisen litiumin pinnoitus laserblaatiolla ensimmäisessä vaiheessa, metallisen litiumkerroksen käsittely laservalolla toisessa vaiheessa ja suojakerroksen valmistaminen metallisen litiumin pinnalle kolmannessa vaiheessa.

Kuvio 7a esittää esimerkin kombinatorisesta pinnoitusmenetelmästä käyttäen kahta yhtäaikaista materiaalivirtaa komposiittipinnoitteen muodostamiseksi. Tässä

järjestelyyn sisään tulee kaksi erillistä lasersädettä eli ensimmäinen lasersäde 71a ja toinen lasersäde 71b, ja nämä säteet ohjataan osumaan kohtiomateriaalikappaleisiin, ts. ensimmäiseen kohtioon 72a ja toiseen kohtioon 72b. Ensimmäisen kohtion materiaali on eri materiaalia kuin toisen kohtion materiaali. Näistä interaktioista muodostuu laserablaation seurauksena materiaalivirrat 73a ja 73b. Nämä molemmat materiaalivirrat käsittävät suurimmaksi osaksi ei-reaktiivisessa muodossa olevia partikkeleita, ja lisäksi atomeja ja/tai ioneja, mutta koskien siis eri materiaaleja. Materiaalivirrat etenevät samaan aikaan ja osittain samassa tilavuudessa ennen osumistaan alustan 75 alapinnalle, jolloin ne muodostavat komposiittipinnoitteen 74a, jossa on pääasiallisesti kaksi eri materiaalia tasaisesti jakautuneena. Komposiittipinnoitteen 74a eri aineiden osuuksia koostumuksessa voidaan muunnella esimerkiksi säätämällä itsenäisesti jompaakumpaa tai molempia laserlähteistä, jotka tuottavat lasersäteet 71a ja 71b. Komposiittipinnoite 74a, jollaiseksi myös seostetusta materiaalista koostuva pinnoite voidaan lukea, muodostuu siis materiaalivirroista 73a ja 73b alustan 75 alapinnalle periaatteessa yhdellä kertaa saman tien valmiiksi pinnoitteeksi.

Kuvio 7b esittää esimerkin kombinatorisesta pinnoitusmenetelmästä käyttäen kahta yhtäaikaista materiaalivirtaa yhdistepinnoitteen muodostamiseksi. Tässä järjestelyyn sisään tulee kaksi erillistä lasersädettä eli ensimmäinen lasersäde 71c ja toinen lasersäde 71d, ja nämä säteet ohjataan osumaan kohtiomateriaalikappaleisiin, ts. ensimmäiseen kohtioon 72c ja toiseen kohtioon 72d. Ensimmäisen kohtion materiaali on eri materiaalia kuin toisen kohtion materiaali. Näistä interaktioista muodostuu laserablaation seurauksena materiaalivirrat 73c ja 73d. Nämä molemmat materiaalivirrat käsittävät suurimmaksi osaksi reaktiivisia komponentteja, mutta koskien siis eri materiaaleja. Materiaalivirrat etenevät samaan aikaan ja osittain samassa tilavuudessa ennen osumistaan alustan 75 alapinnalle, jolloin niiden vuorovaikutuksesta muodostuu yhdistepinnoite 74b, jossa on pääasiallisesti kahden eri materiaalin muodostamaa yhdistettä. Yhdistepinnoitteen 74b eri aineiden osuuksia koostumuksessa voidaan muunnella esimerkiksi säätämällä itsenäisesti jompaakumpaa tai molempia laserlähteistä, jotka tuottavat lasersäteet 71c ja 71d. Yhdistepinnoite 74b muodostuu siis materiaalivirroista 73c ja 73d alustan 75 alapinnalle periaatteessa yhdellä kertaa saman tien valmiiksi pinnoitteeksi.

Kuvio 8a esittää peräkkäisten pinnoitusasemien käyttöä tuottavuuden parantamiseksi. Tässä esimerkissä pinnoitusasemia on esitetty neljä kappaletta, ja kukin sisään tuleva lasersäde (tai pulssijono) 81a-d ohjataan oikealle kohtiolle 82a-d

peilin (P, kullakin säteellä omansa) kautta. Tässä tilanteessa voidaan käyttää rullalta rullalle -menetelmää, ja alustan 85 alapinta kohtaa ensiksi ensimmäisen materiaalivirran 83a, josta muodostuu ensimmäinen pinnoituskerros 84a. Tämä ensimmäinen pinnoituskerros 84a kohtaa puolestaan alustan 85 liikkuessa kuvassa
 5 oikealle toisen materiaalivirran 83b, ja tällä tavoin ensimmäisen pinnoituskerroksen päälle 84a syntyy toinen pinnoituskerros 84b. Tämä prosessi jatkuu vielä kahden pinnoitusaseman toimesta, ja lopputuloksena on neljän materiaalivirran 83a-d kohdannut alustamateriaali 85, ja syntynyt pinnoite on rakenteeltaan kerrostyyppinen 84a, 84b, 84c, 84d. Kohtiot 82a-d voivat olla samaa materiaalia, kuten tässä
 10 kuviossa on esitetty.

Kuvio 8b esittää peräkkäisten pinnoitusasemien käyttöä tuottavuuden parantamiseksi komposiitti- ja kerrosrakenteita valmistettaessa. Tämä on muuten samanlainen kuin kuvion 8a tilanne, mutta nyt valitaan kahta erityyppistä materiaalia kohtiomateriaalikappaleiksi 82A, 82B, ja näitä sijoitellaan vuorotellen yksi kohtio yhteen pinnoitusasemaan, ja seuraava kohtio on toista materiaalia. Toisin sanoen
 15 vasemmalta lukien ensimmäinen ja kolmas kohtio ovat samaa ensimmäistä materiaalia "A", ja vastaavasti toinen ja neljäs kohtio ovat keskenään samaa toista materiaalia "B". Lasersäteitä 81a-d voidaan silti ohjata itsenäisesti ja suunnata kohtioille peilien P kautta. Tästä järjestelystä syntyy kahta erityyppistä materiaalivirtaa
 20 83A, 83B, jotka vuorottelevat. Kun materiaalivirrat osuvat liikkuvaan alustaan 85, uusi erilainen kerros muodostuu vanhojen kerrosten päälle, ja lopputuloksena on oikeassa reunassa näkyvä 4-kerroksinen komposiittirakenne 84A, 84B, 84A, 84B. Tässä pinnoitteessa materiaalikerrokset siis vuorottelevat toistensa kanssa.

Kuvio 8c esittää peräkkäisten pinnoitusasemien käyttöä tuottavuuden parantamiseksi seostettua materiaalia valmistettaessa. Tämä järjestely on muuten samanlainen kuin kuviossa 8b, mutta nyt ensimmäinen ja kolmas kohtio 82C ovat perusmateriaalista valmistettuja, ja vastaavasti toinen ja neljäs kohtio 82D ovat lisäainetta eli seostusmateriaalia. Lasersäteitä 81a-d voidaan edelleen ohjata itsenäisesti ja suunnata kohtioille peilien P kautta. Tästä järjestelystä syntyy kahta erityyppistä
 25 materiaalivirtaa 83C, 83D, jotka vuorottelevat. Vastaavalla periaatteella kuin edellä, pinnoitteeksi alustalle 85 muodostuu nyt seostettu perusmateriaali, ja seostetun materiaalin suhteellinen osuus koko pinnoitteesta voidaan valita laserparametrejä itsenäisesti säätämällä. Pinnoitekerroksissa 84C edustaa perusmateriaalikerrosta ja 84D lisäainekerrosta.

Kuten edeltäkin on tullut monessa yhteydessä esille, valmistusmenetelmän lisäksi keksinnön keksinnölliseen ajatukseen kuuluu valmistettu tuote eli foil- eli kalvo-tyyppinen elektrodi (anodi tai katodi), ja myös koko litiumakun, Li-ioniakun tai Li-ionikondensaattorin olennaiset komponentit, joista ainakin yksi litiumia sisältävä
5 osa on valmistettu laserablaatiota käyttäen.

Yhteenvedona keksinnössä tuotetaan litiumia hyödyntävän sähkökemiallisen energian varastointilaitteen osan materiaalinpinnoite siten, että ainakin yksi laserablaatiopinnoituksessa käytettävä kohtio sisältää litiumia metallina tai yhdisteessä ja ainakin yksi litiumia sisältävä materiaalikerroso valmistetaan laserablaatiopinnoitusmenetelmällä. Lopuksi kootaan laite, litiumakku, Li-ioniakku, Li-ionikondensaattori sisältäen osan, jossa on laserablaatiolla valmistettu yksi tai useampi materiaalikerrosta.
10

Kuvioiden 7 ja 8a mukaisia kombinatorisia pinnoitusjärjestelyjä ja peräkkäisiä pinnoitusasemia voi olla yhdistelty niin, että esimerkiksi kuvion 8a jonkun tai joidenkin pinnoitusasemien paikalle on tarvittaessa otettu yksi muuntyyppinen pinnoitusjärjestely, kuten esimerkiksi kahden tai useamman kohtion käsittävä kombinatorinen pinnoitusasema kuvion 7 esimerkin periaatteen mukaisesti. Peräkkäisiä ja kombinatorisia pinnoitusjärjestelyjä voi yhdistää myös niin, että jonkun tai joidenkin materiaallilähteiden kohdalla käytetään laserablaatiopinnoitusmenetelmän asemesta jotain muuta yhteensopivaa pinnoitusmenetelmää.
15
20

Seuraavaksi kootaan vielä yhteenvedon omaisesti keksinnön piirteet listamaiseen muotoon.

- Keksintö koskee menetelmää litiumia sisältävien materiaalien valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää vaiheet
- 25 – kohdistetaan lasersäde (12, 23, 41, 71a–d, 81a–d) ainakin yhteen kohtioon (13, 42a–b, 72a–d, 82a–d, 82A–D), joka sisältää litiumia ja/tai litiumyhdistettä
 - irrotetaan ainakin yhtä materiaalia (14, 43a–d, 73a–d, 83a–d, 83A–D) ainakin yhdestä kohtiosta (13, 42a–b, 72a–d, 82a–d, 82A–D) laserablaatiolla,
 - 30 – suunnataan irrotettua ainakin yhtä materiaalia (14, 43a–d, 73a–d, 83a–d, 83A–D) pinnoituksen alustamateriaaliin (15, 32, 44, 64, 75, 85) ainakin yhteen pintaan tai pinnan osaan,

– lasersäteen kohtioon tuomaa energiaa ja/tai lasersäteen osumakohdan pinta-alaa kohtion pinnalla säädetään materiaalin irrotuksen aikana perustuen laserablaatiossa syntyvän sähkömagneettisen säteilyn mittaukseen.

Keksinnön tunnusmerkkinä on se, että menetelmä lisäksi käsittää vaiheen

- 5 – tuotetaan litiumakun, Li-ioniakun tai Li-ionikondensaattorin osa siten, että ainakin yksi litiumia sisältävä materiaalikerros valmistetaan laserablaatiopinnoitukseen perustuen.

- 10 Keksinnön eräässä sovelluksessa menetelmässä lisäksi kootaan litumakku, Li-ioniakku tai Li-ionikondensaattori osista, jotka käsittävät anodin, katodin ja kiinteän tai nestemäisen elektrolyyttimateriaalin siten, että jossakin osista ainakin yksi litiumia sisältävä materiaalikerros on valmistettu käyttäen laserablaatiopinnoitusta.

- 15 Keksinnön eräässä sovelluksessa laserablaatiopinnoitusta käytettäessä materiaalin irrottaminen, partikkelien muodostuminen ja materiaalin siirtyminen kohtiosta (13, 42a-b, 72a-d, 82a-d, 82A-D) alustamateriaalille (15, 32, 44, 64, 75, 85) saadaan aikaan kohtioon (13, 42a-b, 72a-d, 82a-d, 82A-D) kohdistetuilla lasersäteillä (12, 23, 41, 71a-d, 81a-d), joka on pulssitettu ja jossa yksittäisen laserpulssin ajallinen kesto on välillä 0,5 – 100000 ps (0,5 ps – 100 ns).

Keksinnön eräässä sovelluksessa laserpulsseja tuotetaan toistotaajuudella, joka on valittavissa väliltä 50 kHz – 100 MHz.

- 20 Keksinnön eräässä sovelluksessa Li-metallikohtiota käyttäen laserablaatiopinnoituksella tuotetaan ainakin yksi litiumia metallisessa muodossa sisältävä kerros.

Keksinnön eräässä sovelluksessa Li-metallikohtiota käyttäen laserablaatiopinnoituksella tuotetaan litiumkerros, jonka paksuus on pienempi kuin 100 nm.

- 25 Keksinnön eräässä sovelluksessa materiaalikerroksen valmistus suoritetaan ainakin kahdessa peräkkäisessä pinnoitusasemassa siten, että ainakin yksi pinnoitusasemista toimii siten, että sen tuottama materiaalivirta ei kohtaa sitä edeltävässä tai sitä seuraavassa pinnoitusasemassa muodostetun materiaalivirran kanssa ennen kuin se muodostaa pinnoitteen alustamateriaalin pintaan.

- 30 Keksinnön eräässä sovelluksessa Li-metallikohtiota käyttäen laserablaatiopinnoituksella tuotetaan litiumkerros, jonka paksuus on pienempi kuin 100 nm, minkä jälkeen seuraavassa prosessivaiheessa tämän litiumkerroksen päälle tuotetaan lisää litiummetallia sopivalla menetelmällä.

Keksinnön eräässä sovelluksessa Li-metallikohtiota käyttäen ensin valmistetaan alustamateriaalin pinnalle laserablaatiopinnoituksella oleellisesti Li-metallinen kerros, jonka paksuus on enintään 5 µm, minkä jälkeen pinnoitusta jatketaan toisella menetelmällä valmistaen kokonaisuudessaan enintään 100 µm paksu oleellisesti Li-metallinen kerros.

- Keksinnön eräässä sovelluksessa kohtioon (13, 42a-b, 72a-d, 82a-d, 82A-D) kohdistetaan yhtäaikaaisesti kaksi erillistä lasersädettä, joiden ominaisuudet poikkeavat toisistaan.
- 10 Keksinnön eräässä sovelluksessa kohtioon (13, 42a-b, 72a-d, 82a-d, 82A-D) kohdistetuista erillisistä lasersäteistä ainakin kahden lasersäteen osumakohdat ovat vähintään osittain päällekkäin ja jotka lasersäteet vaikuttavat samanaikaisesti kohtion pinnalla.

- Keksinnön eräässä sovelluksessa kohtioon (13, 42a-b, 72a-d, 82a-d, 82A-D) kohdistetaan yhtäaikaaisesti kaksi erillistä lasersädettä, joista toinen on pulssitettu lasersäde ja toinen jatkuva lasersäde.

- Keksinnön eräässä sovelluksessa Li-metallikohtiota käyttäen laserablaatiopinnoituksella tuotetaan litiumkerros siten, että kohtion alueella, johon lasersäde osuu on litiumia nestemäisessä olomuodossa.

- 20 Keksinnön eräässä sovelluksessa materiaalikerroksen valmistuksen jälkeen materiaalikerrosta muokataan kohdistamalla siihen lasersäde.

Keksinnön eräässä sovelluksessa Li-metallia sisältävää komposiittikohtiota (42b) käyttäen laserablaatiopinnoituksella tuotetaan ainakin yksi litiumia pääasiallisesti metallisessa muodossa sisältävä kerros.

- 25 Keksinnön eräässä sovelluksessa Li-metallia sisältävää komposiittikohtiota (42b) käyttäen laserablaatiopinnoituksella tuotetaan ainakin yksi litiumia pääasiallisesti yhdisteessä sitoutuneena sisältävä kerros.

- Keksinnön eräässä sovelluksessa Li-metallia ja elektrodimateriaalia sisältävää komposiittikohtiota (42b) käyttäen laserablaatiopinnoituksella tuotetaan ainakin yksi litiumia pääasiallisesti yhdisteessä sitoutuneena sisältävä kerros.

Keksinnön eräässä sovelluksessa aktiivisen elektrodimateriaalin pinnoitus tapahtuu kohtiomateriaalista, joka käsittää elektrodimateriaalin ja/tai litiumin ja/tai litiumyhdisteen lisäksi joko metallisia materiaaleja ja/tai hiiltä, jossa metallisia materiaaleja käytettäessä metalliset materiaalit käsittävät vähintään 25 painoprosenttia

5 joko kuparia, hopeaa, iridiumia, kultaa, tinaa, nikkeliä, platinaa tai palladiumia, tai ainakin kahden näiden aineen seosta.

Keksinnön eräässä sovelluksessa mainittu elektrodimateriaali on yksi tai useampi seuraavasta joukosta: Hiili (hiilipartikkelit, hiilinanoputket, grafeeni, grafiitti), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiO_2 , Si, Li-Si-yhdisteet, LiSiO , Sn, Ge, piioksidit SiO_x , SnO_2 , rautaoksidit, kobolttioksidit, metallifosfidit ja metallisulfidit, Si-Sn, SiSnFe , SiSnAl , SiFeCo , SiB_4 , SiB_6 , Mg_2Si , Ni_2Si , TiSi_2 , MoSi_2 , CoSi_2 , NiSi_2 , CaSi_2 , CrSi_2 , Cu_5Si , FeSi_2 , MnSi_2 , NbSi_2 , TaSi , VSi_2 , WSi_2 , ZnSi_2 , SiC, Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiO_x .

10

Keksinnön eräässä sovelluksessa mainittu elektrodimateriaali on yksi tai useampi seuraavasta joukosta: LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}, \text{Ta}, 0.01 < x < 0.1$), LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}, \text{Ga}, 0.01 < x < 0.3$), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.01 < x < 0.6$), LiNiMnCoO_2 , LiNiCoAlO_2 , Li_2CuO_2 , LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), TiS_3 , NbSe_3 , LiTiS_2 , LiFePO_4 , Li_2S , MS_2 tai MS ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mo}, \text{Co}, \text{Ti}$)

15

Keksinnön eräässä sovelluksessa Li-metallikohtiota käyttäen laserablaatiopinnoituksella tuotetaan litiumia kolmiulotteisen elektroneja johtavan mikrorakenteen pinnoille.

20

Keksinnön eräässä sovelluksessa litiumia pinnoitetaan ohuen alle 100 nm:a paksun metalli- tai metalliseoskerroksen pinnalle, joka metallikerros ei ole litiumia tai joka metalliseoskerros ei sisällä litiumia.

25 Keksinnön eräässä sovelluksessa litiumia pinnoitetaan ohuen alle 100 nm:a paksun metalli- tai metalliseoskerroksen pinnalle, joka metalli- tai metalliseoskerros sisältää yhden tai useamman metallin seuraavasta joukosta: kupari, hopea, iridium, kultaa, tina, nikkeli, platina tai palladium.

30 Keksinnön eräässä sovelluksessa ainakin yhden elektrodimateriaalin pinnalle pinnoitetaan laserablaatiopinnoituksella litiumyhdiste tai litiummetallia.

Keksinnön eräässä sovelluksessa ainakin yhden laserablaatiopinnoituksella tuotetun litiumia tai litiumyhdistettä sisältävän kerroksen päälle tuotetaan peräkkäisten pinnoitusasemien avulla seuraavassa pinnoitusvaiheessa suojakerros.

- 5 Keksinnön eräässä sovelluksessa mainittu suojakerros on yksi tai useampi seuraavasta joukosta: LLMO (jossa $M=Zr, Nb, Ta$), LPS, LGPS, LiPON, oksidi, kuten Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 tai ZnO , nitridi, kuten TiN , Si_3N_4 tai BN , fluoridi, kuten AlF_3 , fosfaatti, kuten $AlPO_4$.

- 10 Keksinnön eräässä sovelluksessa litiumia sisältävässä pinnoitteessa on enintään 15 tilavuusprosenttia laserablaatiolla tuotettua metallia tai vähintään 20 painoprosenttia metalleja sisältäviä partikkeleita.

Keksinnön eräässä sovelluksessa litiumia ja toista metallia vähintään 25 painoprosenttia sisältävä materiaalikerros tuotetaan kombinatorisesti tai peräkkäisten pinnoitusasemien avulla.

- 15 Keksinnön eräässä sovelluksessa edellä mainittu metalli on yksi tai useampi seuraavasta joukosta: kupari, hopea, iridium, kulta, tina, nikkeli, platina tai palladium.

Keksinnön eräässä sovelluksessa metallia käsittävien partikkelien keskikoko on korkeintaan 500 nm.

- 20 Keksinnön eräässä sovelluksessa ainakin yhden pinnoituksessa käytetyn aktiivisen elektrodimateriaalin, jonka tilavuusosuus elektrodimateriaalipinnoitteessa on ainakin 10 tilavuusprosenttia, keskimääräinen partikkelikoko on alle 900 nm.

Keksinnön eräässä sovelluksessa elektrodimateriaalipinnoitteessa on ainakin 10 painoprosenttia litiumia.

Keksinnön eräässä sovelluksessa elektrodimateriaalipinnoitteessa on ainakin 30 painoprosenttia litiumia.

- 25 Keksinnön eräässä sovelluksessa elektrodimateriaalipinnoitteessa on ainakin 10 painoprosenttia hiiltä.

Keksinnön eräässä sovelluksessa elektrodimateriaalipinnoitteessa on ainakin 15 painoprosenttia hiiltä.

Keksinnön eräässä sovelluksessa ainakin kaksi laserlähdettä asetetaan toimimaan samanaikaisesti muodostaen yhdessä kombinatorisen jatkuvan materiaalivirran (73a, 73b) ainakin kahdesta eri kohtiosta (72a, 72b) alustamateriaalin (75) pintaan muodostaen ainakin kahdesta eri materiaalista muodostuvan komposiittipinnoitteen (74a).

Keksinnön eräässä sovelluksessa ainakin kaksi laserlähdettä asetetaan toimimaan samanaikaisesti muodostaen yhdessä kombinatorisen jatkuvan materiaalivirran (73c, 73d) ainakin kahdesta eri kohtiosta (72c, 72d) alustamateriaalin (75) pintaan muodostaen ainakin kahdesta eri materiaalista muodostuvan yhdistepinnoitteen (74b).

Keksinnön eräässä sovelluksessa litiumia sisältävän materiaalin kanssa pinnoitetaan ainakin yhdessä pinnoitusvaiheessa laserablaatiopinnoituksella kombinatorisesti hiilipohjainen materiaali.

Keksinnön eräässä sovelluksessa elektrodimateriaalipinnoitteen kokonaispaksuus on korkeintaan 100 µm.

Keksinnön eräässä sovelluksessa metallisten materiaalien määrä kohtiomateriaalissa on enintään 15 painoprosenttia.

Keksinnön eräässä sovelluksessa hiilen määrä kohtiomateriaalissa on enintään 90 painoprosenttia.

Keksinnön eräässä sovelluksessa elektrodimateriaalipinnoitteen huokoisuus on vähintään 5 tilavuusprosenttia.

Keksinnön eräässä sovelluksessa elektrodimateriaalipinnoitteen huokoisuus on vähintään 20 tilavuusprosenttia.

Keksinnöllinen ajatus käsittää lisäksi sähkökemiallisen laitteen (litiumakun, Li-ioniakun tai Li-ionikondensaattorin), joka käsittää katodimateriaalin ja anodimateriaalin. Tunnusmerkkeinä on, että laite lisäksi käsittää joko kiinteän tai nestemäisen elektrolyytin, ja jossa litiumia sisältävän kerroksen valmistuksessa on hyödynnetty edellä kuvatun menetelmän ainakin yhtä sovellusvaihtoehtoa.

Keksinnön eräässä sovelluksessa sähkökemiallisen laitteen materiaalikerrokset sisältävät kokoamisvaiheessa aktiivista (laitteen perustoiminnan edellyttämiin re-

aktioihin käytössä olevaa) litiumia määrän, joka ylittää laitteen sisältämän katodimateriaalin varastointikapasiteetin.

Keksinnön eräässä sovelluksessa sähkökemiallisen laitteen materiaalikerrokset sisältävät kokoamisvaiheessa aktiivista litiumia määrän, joka ylittää laitteen sisäl-

5 tämän katodimateriaalin varastointikapasiteetin siten, että ylimäärä varastoituu laitteen käytön aikana aktiiviseen anodimateriaaliin, jossa on lisäksi vapaata Li-ionien/litiumin varastointikapasiteettia vähintään katodin kapasiteetin verran.

Keksinnön eräässä sovelluksessa sähkökemiallisen laitteen materiaalikerrokset sisältävät kokoamisvaiheessa metallista litiumia, joka kuluu irreversiibeleihin reaktioihin ja/tai laitteen käytön yhteydessä ionivaihtoon osallistuttuaan varastoituu elektrodimateriaaleihin muodostamatta uudestaan metallista litiumia myöhem-

10 mässä vaiheessa.

Keksinnön eräässä sovelluksessa sähkökemiallisen laitteen materiaalikerrokset sisältävät kokoamisvaiheessa aktiivista litiumia määrän, joka ylittää laitteen sisäl-

15 tämän katodimateriaalin varastointikapasiteetin siten, että käyttövalmiiksi kootun laitteen ensimmäisen käyttökierroksen (Li-ionien siirtyminen elektrodilta toiselle ja takaisin) ja sitä edeltävien vaiheiden aikana katodin varastointikapasiteetin ylittävistä Li-määrästä kuluu irreversiibeleihin reaktioihin mielellään 50 – 100 %, mieluummin 70 – 100 %, vielä mieluummin 80 – 100 % ja mieluiten 90 – 100 %.

20 Keksinnön mukaisella menetelmällä on seuraavat edut:

- i. Voidaan yksinkertaisella järjestelyllä tuottaa litiumia tai litiumyhdistettä sisältäviä materiaalikerroksia rakenteisiin ilman materiaalien vaurioitumista tai kontaminaatioita
- ii. Voidaan tuottaa materiaalikerroksia matalassa lämpötilassa ja vaurioittamatta alustamateriaalia
- 25 iii. Saadaan aikaan hyvä ja luotettava kiinnipysyvyys eri materiaalikerrosten välille ilman erityisiä tartuntakerroksia tai sideaineita
- iv. Litiumin määrää pinnoitteessa voidaan hallita tarkasti
- v. Voidaan valmistaa ja ottaa käyttöön uusia elektrodimateriaaleja, joiden tarkoituksenmukainen ja täysipainoinen hyödyntäminen edellyttää lisä-litiumin
- 30 tuomista rakenteisiin
- vi. Litiumia yhdistemuodossa varastoivat elektrodimateriaalit voidaan siirtää elektrodikerroksiksi litiumia sisältävinä siten, että akun käytössä lataus-

- purku-syklien elektrodimateriaaleissa aikaansaamien tilavuusmuutosten aiheuttamat haitalliset vaikutukset voidaan minimoida
- vii. Voidaan valmistaa komposiittirakenteita eri materiaalien yhdistämiseksi optimaalisesti
- 5 viii. Voidaan tehdä seostusta pienien seosainemäärien lisäämiseksi esimerkiksi sähköjohtavuuden parantamiseksi
- ix. Voidaan valmistaa kerrosrakenteita ominaisuuksien optimoimiseksi
- x. Voidaan valmistaa yhdellä valmistusmenetelmällä ja osin jopa yhdessä valmistusvaiheessa useita eri toiminnallisuuden kannalta tärkeitä materiaallikerroksia
- 10 xi. Eri materiaalikerrosten tuottamisen aikana ei ole riskiä materiaalien vaurioitumiseen tai kontaminoitumiseen, jos kerrokset tuotetaan yhdellä laitteella
- xii. Voidaan suojata reaktioherkkiä pintoja ja materiaaleja (kuten litium) suojakerroksella tai useilla suojakerroksilla samassa prosessissa
- 15 xiii. Voidaan välttää sideaineiden käyttöä, mikä vähentää akkukemian kontaminoitumisen pitkäaikaiskäytössä
- xiv. Voidaan säilyttää pinnoitteiden oikea koostumus kohtiosta pinnoitteeksi
- xv. Aktiivisen elektrodimateriaalin avointa pinta-alaa ja huokoisuutta voidaan säätää laserin parametreja, taustakaasua tai sen painetta ja kohtio-alustatäisyyttä muuttamalla
- 20 xvi. Prosessia voidaan hallita tarkasti perustuen laserablaatioissa syntyvän sähkömagneettisen säteilyn keräämiseen ja mittaamiseen, mikä mahdollistaa prosessin toistettavuuden ja tasalaatuisuuden teollisessa valmistuksessa
- xvii. Voidaan vähentää tuotannollisten investointien määrää
- 25 xviii. Voidaan valmistaa erittäin pienen partikkelikoon ($<1 \mu\text{m}$) elektrodimateriaaleja, mikä
- a. Lisää aktiivisen pinnan määrää kontaktissa elektrolyyttiin
- b. Lyhentää ionien ja elektronien diffuusiomatkaa
- c. Vähentää elektrodimateriaalipartikkelien murtumisherkkyttä purku- ja latausvaiheen tilavuusmuutosten vuoksi
- 30 xix. Saadaan tuloksena hienojakoinen rakenne, missä optimoitu huokosjakauma kestää paremmin akun purku- ja latausvaiheessa tapahtuvia tilavuusmuutoksia ilman halkeilua
- xx. Voidaan valmistaa amorfisia materiaaleja, jotka kestävät tiettyjen materiaalien kohdalla (esimerkiksi pii) paremmin lataus-/purkusyklien aiheuttamia tilavuusmuutoksia ilman murtumista tai vaurioita
- 35

- xxi. Tasainen huokosjakauma vähentää rakenteen lataus/purkusyklarlien aiheutamien tilavuusmuutosten aikaansaamia jännityksiä
- xxii. Voidaan valmistaa huomattavasti perinteisiä materiaaliratkaisuja suuremman energiatihedyyden akkuja

5 Keksinnössä on mahdollista yhdistellä edellä ja epäitsenäisissä patenttivaatimuksissa mainittuja yksittäisiä keksinnön piirteitä uusiksi yhdistelmiksi, 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

10 piirissä.

Menetelmä litiumia sisältävän materiaalikerroksen tai monikerrosrakenteen valmistamiseksi laserablaatiopinnoitusta käyttäen

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä litiumia (Li) sisältävän materiaalikerroksen valmistamiseksi, jossa menetelmä toteutetaan laitteistolla, joka käsittää

- 5 – kammion, jonka sisältämän kaasun koostumusta ja painetta voidaan hallita ja jossa materiaalien käsittely voidaan tehdä hallituissa olosuhteissa ja hallitussa kaasuatmosfäärissä mukaan lukien materiaalien tuominen kammion seinien rajaamaan tilavuuteen ja poistaminen kammion seinien rajaamasta tilavuudesta
- 10 – ainakin yhden laserlähteen (11), joka tuottaa lasersäteen (12, 41, 71a–d, 81a–d)
- ainakin yhden optisen komponentin, jolla voidaan vaikuttaa lasersäteen ominaisuuksiin
- ainakin yhden optisen komponentin, jolla voidaan muuttaa lasersäteen suuntaa
- 15 – laitteen, jolla voidaan liikuttaa kammion sisällä olevaa kohtiota
- laitteen, jolla voidaan liikuttaa kammion sisällä olevaa alustamateriaalia (15, 32, 44, 64, 75, 85)
- mittalaitteen, jolla voidaan mitata laserablaation seurauksena syntyvää sähkömagneettista säteilyä
- 20 – laitteen, jolla voidaan toteuttaa muokkaus lämmöllä, laservalolla tai mekaanisesti

tunnettu siitä, että menetelmä käsittää seuraavat vaiheet

- järjestetään kammioon ainakin yksi litiumia sisältävä kohtio (13, 42a–b, 72a–d, 82a–d, 82A–D),
- 25 – sovitetaan haluttu pinta-ala kohtiosta (13, 42a–b, 72a–d, 82a–d, 82A–D) työstettäväksi lasersäteellä,
- kohdistetaan ainakin yksi lasersäde (12, 23, 41, 71a–d, 81a–d) osumaan litiumia sisältävän kohtion pintaan ja irrottamaan litiumia sisältävää materiaalia kohtiosta (13, 42a–b, 72a–d, 82a–d, 82A–D) siten, että
- 30 materiaalia irrotetaan halutulta pinta-alalta kohtion pinnalta kohtion liikkeen ja/tai lasersäteiden ohjauksen avulla,
- järjestetään kammioon alustamateriaalia (15, 32, 44, 64, 75, 85) pinnoitettavaksi,

- ohjataan alustamateriaalia (15, 32, 44, 64, 75, 85) siten, että halutulle pinta-alalle alustamateriaalin pintaan osuu kohtiosta laserablaatiolla irrotettua litiumia sisältävää materiaalia,
- muodostetaan valitun paksuinen, edullisesti paksuudeltaan alle 250 µm, litiumia sisältävä kerros sanottuun pinta-alaan alustamateriaalin (15, 32, 44, 64, 75, 85) pinnalle,
- muokataan muodostettua litiumia sisältävää kerrosta lämpökäsittelyllä, laservalolla tai mekaanisesti,

10 lisäksi **tunnettu** siitä, että menetelmässä lasersäteen (12, 23, 41, 71a–d, 81a–d) kohtioon (13, 42a–b, 72a–d, 82a–d, 82A–D) tuomaa energiaa ja/tai lasersäteen osumakohdan pinta-alaa kohtion pinnalla säädetään materiaalin irrotuksen aikana perustuen laserablaatiossa syntyvän sähkömagneettisen säteilyn mittaukseen.

2. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa alustamateriaali (15, 32, 44, 64, 75, 85) on virrankeräin, kiinteä elektrolyytti tai separaattori.
- 15 3. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmässä laserablaatiopinnoitusta käyttäen valmistettu litiumia sisältävä kerros on litiumia hyödyntävän sähkökemiallisen energian varastointilaitteen, litiumakun, Li-ioniakun tai Li-ionikondensaattorin osan materiaalipinnoite.
- 20 4. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että materiaalia tuotetaan pinnoituksen alustamateriaalille kerroksina siten, että ainakin yksi kerros on oleellisesti Li-metallia.
- 25 5. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että materiaalikerroksien valmistus suoritetaan ainakin kahdessa peräkkäisessä pinnoitusasemassa siten, että ainakin yksi pinnoitusasemista toimii siten, että sen tuottama materiaalivirta ei kohtaa sitä edeltävässä tai sitä seuraavassa pinnoitusasemassa muodostetun materiaalivirran kanssa ennen kuin se muodostaa pinnoitteen alustamateriaalin pintaan.
- 30 6. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensin valmistetaan alustamateriaalin pinnalle laserablaatiopinnoituksella oleellisesti Li-metallinen kerros, jonka paksuus on enintään 5 µm, minkä jälkeen pinnoitusta jatketaan toisella menetelmällä valmistaen kokonaisuudessaan enintään 100 µm paksu oleellisesti Li-metallinen kerros.

7. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että litiumia sisältävään kohtioon kohdistetaan yhtäaikaaisesti ainakin kaksi erillistä lasersädettä, joiden ominaisuudet poikkeavat toisistaan.

5 8. Vaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että litiumia sisältävään kohtioon kohdistetuista erillisistä lasersäteistä ainakin kahden säteen osumakohdat ovat vähintään osittain päällekkäin ja vaikuttavat samanaikaisesti kohtion pinnalla.

10 9. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ainakin kaksi laserlähdettä asetetaan toimimaan samanaikaisesti ja materiaalia tuotetaan pinnoituksen alustamateriaalille yhtäaikaaisesti ainakin kahdesta eri kohtiosta (72a-d) samassa ympäristössä siten, että materiaalivirrat (73a-d) kohtioilta alustamateriaalille kohtaavat ennen kuin ne muodostavat pinnoitteen alustamateriaalin (75) pintaan.

15 10. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ainakin yksi pinnoitukseen käytetty kohtio on rakenteeltaan komposiitti ja sisältää Li-metallia.

11. Vaatimuksen 10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että laserablaatioprosessin yhteydessä ja materiaalikerroksen muodostuessa Li-komposiitin komponentit muodostavat ainakin yhtä Li-yhdistettä.

20 12. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että Li-metallikohtiota käyttäen laserablaatiopinnoituksella tuotetaan litiumkerros siten, että kohtion alueella, johon lasersäde osuu on litiumia nestemäisessä olomuodossa.

25 13. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että litiumia pinnoitetaan ohuen alle 100 nm:a paksun metalli- tai metalliseoskerroksen pinnalle, joka metalli- tai metalliseoskerros sisältää yhden tai useamman metallin seuraavasta joukosta: kupari, hopea, iridium, kulta, tina, nikkeli, platina tai palladium.

30 14. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–13 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ainakin yhden litiumia sisältävän materiaalikerroksen päälle pinnoitetaan jossakin seuraavassa käsittelyvaiheessa suojakerros.

15. Litiumia hyödyntävä sähkökemiallinen energian varastointilaite, joka käsittää:

a. katodimateriaalin, ja

b. anodimateriaalin,

tunnettu siitä, että laite lisäksi käsittää

5 c. joko kiinteän tai nestemäisen elektrolyytin, ja jossa

d. ainakin yhden materiaalikerroksen valmistuksessa on hyödynnetty jonkin vaatimuksen 1–14 mukaista menetelmää.

Ett förfarande för framställning av litium-innehållande materialskikt eller flerskiktad struktur genom laseravsättning

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av litiuminnehållande materialskikt, vilket förfarande genomförs med en apparatur som innefattar

- 5 – en kammare, i vilken sammansättning och tryck av gas kan kontrolleras och i vilken behandling av material kan göras i kontrollerade miljöer och i kontrollerade gasatmosfär inklusive förflyttningen av material in i eller ut ur volymen definierad av kammarväggar
- åtminstone en laserkälla (11) som skapar åtminstone en laserstråle (12, 41, 71a–d, 81a–d)
- 10 – åtminstone en optisk komponent som kan användas för att förändra egenskaper av laserstrålen
- åtminstone en optisk komponent som kan användas för att förändra riktningen av laserstrålen
- en apparat som kan användas för att positionera strålmålet i kammaren
- 15 – en apparat som kan användas för att positionera substratet (15, 32, 44, 64, 75, 85) i kammaren
- ett mätinstrument som kan användas för att mäta elektromagnetisk strålning genererad genom laserablation
- en apparat som kan användas för att utföra bearbetning genom värme,
- 20 laserljus eller mekanisk kraft

kännetecknat av att förfarandet innefattar följande steg

- uppsättning av åtminstone ett litium-innehållande strålmål (13, 42a–b, 72a–d, 82a–d, 82A–D) in i kammaren,
- 25 – förberedning av en önskad area som skall bearbetas med laserstråle hos strålmålets (13, 42a–b, 72a–d, 82a–d, 82A–D) yta,
- riktning av åtminstone en laserstråle (12, 23, 41, 71a–d, 81a–d) att träffa ytan hos litium-innehållande strålmålet och att lösgöra litium-innehållande material från strålmålet (13, 42a–b, 72a–d, 82a–d, 82A–D) så, att material lösgörs från önskad area hos strålmålets yta med hjälp av strålmålets rörelse och/eller styrning av laserstrålen,
- 30 – uppsättning av substrat (15, 32, 44, 64, 75, 85) in i kammaren för att skall vara beläggas,
- styrning av substrat (15, 32, 44, 64, 75, 85) så, att litium-innehållande material lösgjort från strålmålet träffar önskad area hos substrats yta,

- beredning av ett litium-innehållande skikt i prefererad tjocklek, lämpligtvis med tjockleken mindre än 250 μm , på den önskade arean hos substrats (15, 32, 44, 64, 75, 85) yta,
- formning av det beredde litium-innehållande skikt genom värmebehandling, laserljus eller mekaniska sätt,

dessutom **kännetecknat** därav, att i förfarandet medan lösgörande av material kontrollerar man energiet som laserstrålen (12, 23, 41, 71a–d, 81a–d) överför till strålmålet (13, 42a–b, 72a–d, 82a–d, 82A–D) eller laserstrålens arean på laserfläck hos strålmålets yta baserad på mätning av elektromagnetisk strålning genererad genom laserablation.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, där substratet (15, 32, 44, 64, 75, 85) är en strömuppsamlare, en fast elektrolyt eller en separator.

3. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven 1–2, **kännetecknat** av att det i förfarandet genom laseravsättning framställda litium-innehållande skiktet är en materialbeläggning för en del av en elektrokemiska energilagringsapparat som utnyttjar litium, litiumbatteri, litiumjonbatteri eller litiumjonkondensator.

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven 1–3, **kännetecknat** av att material alstras på substrats yta skiktvis så, att åtminstone ett skikt är väsentligen Li-metall.

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven 1–4, **kännetecknat** av att framställningen av materialskikten genomförs i åtminstone två successiva beläggningsenheter så, att åtminstone en beläggningsenhet fungerar så, att flödet av material som den skapar inte träffar flödet av material som har skapats i den föregående beläggningsenheten eller ska skapas i den följande beläggningsenhet innan det ifrågavarande flödet bygger upp beläggningen på substrats yta.

6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven 1–5, **kännetecknat** av att först framställs på substrats yta ett skikt, som är väsentligen Li-metall och dess tjocklek är högst 5 μm , varefter beläggningsprocessen fortsätts med en annan metod så, att äntligen framställs ett skikt av väsentligen Li-metall med en sammanlagd tjocklek på högst 100 μm .

7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven 1–6, **kännetecknat** av att det riktas mot litium-innehållande strålmålet åtminstone två separata laserstrålar, som har olika egenskaper.

8. Förfarande enligt patentkrav 7, **kännetecknat** av att av de mot litium-innehållande strålmålet riktade separata laserstrålarna åtminstone två laserstrålar har deras laserfläckar åtminstone delvis överlappande och samtidigt påverkande på strålmålets yta.

5 9. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven 1–8, **kännetecknat** av att åtminstone två laserkällor förberedas att funka samtidigt och material avsätts på substrat samtidigt från åtminstone två olika strålmål (72a–d) i samma miljö så, att flöde (73a–d) av material från strålmålen till substratet träffar innan de bygger upp beläggningen på substrats yta.

10 10. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven 1–9, **kännetecknat** av att åtminstone ett för beläggningen använt strålmål är en komposit och innehåller Li-metall.

11. Förfarande enligt patentkrav 10, **kännetecknat** av att under laserablationsprocessen och berendningen av materialskiktet bildas åtminstone en Li-förening ur de
15 komponenterna av den Li-komposit.

12. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven 1–11, **kännetecknat** av att genom att använda Li-metallstrålmål och genom laseravsättning framställs ett litiumskikt så, att arean som träffas av laserstrålen hos strålmålets ytan innehåller litium i vätskeform.

20 13. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven 1–12, **kännetecknat** av att en litiumbeläggning skapas på ett metallskikt eller skikt av en metallejering med tjockleken mindre än 100 nm och som skikt innehåller en metall eller flera metaller ur följande grupp: koppar, silver, iridium, guld, tenn, nickel, platina eller palladium.

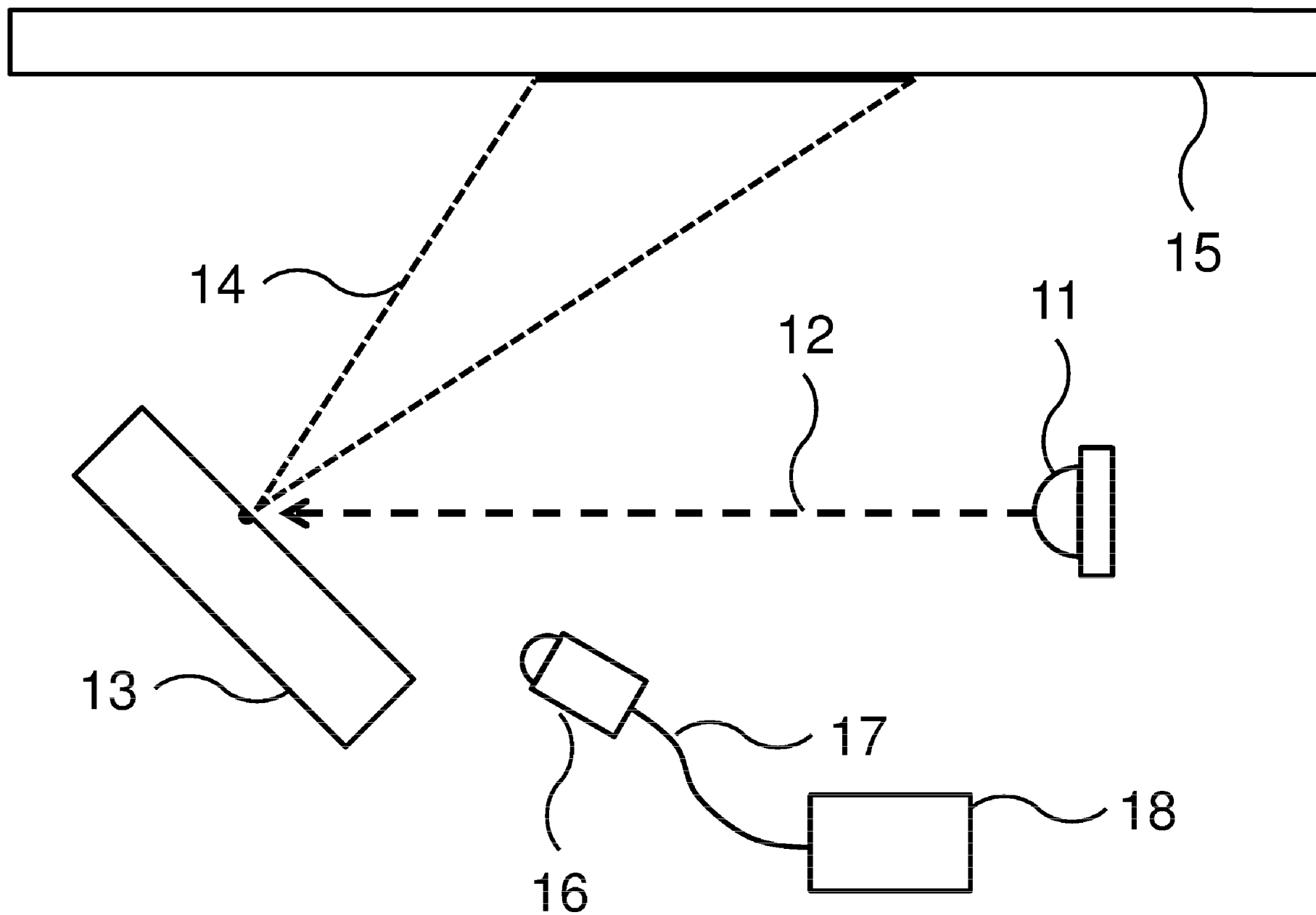
25 14. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven 1–13, **kännetecknat** av att på åtminstone ett litium-innehållande materialskikt beläggs ett skyddskikt i ett följande processsteg.

15. En elektrokemisk energilagringsapparat som utnyttjar litium och som innefattar:

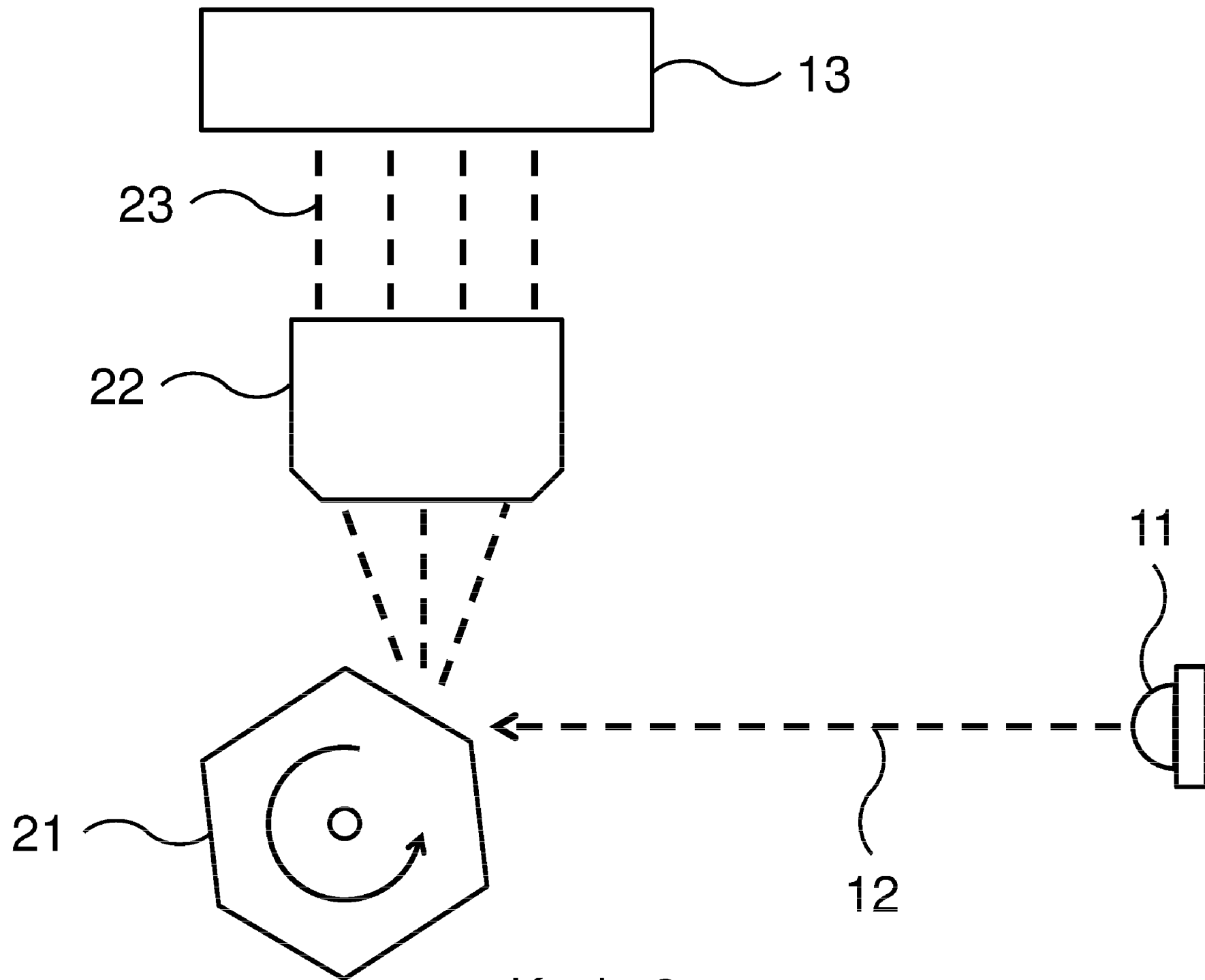
30 a. en katodmaterial, och
b. en anodmaterial,

kännetecknat av att apparaten dessutom innefattar

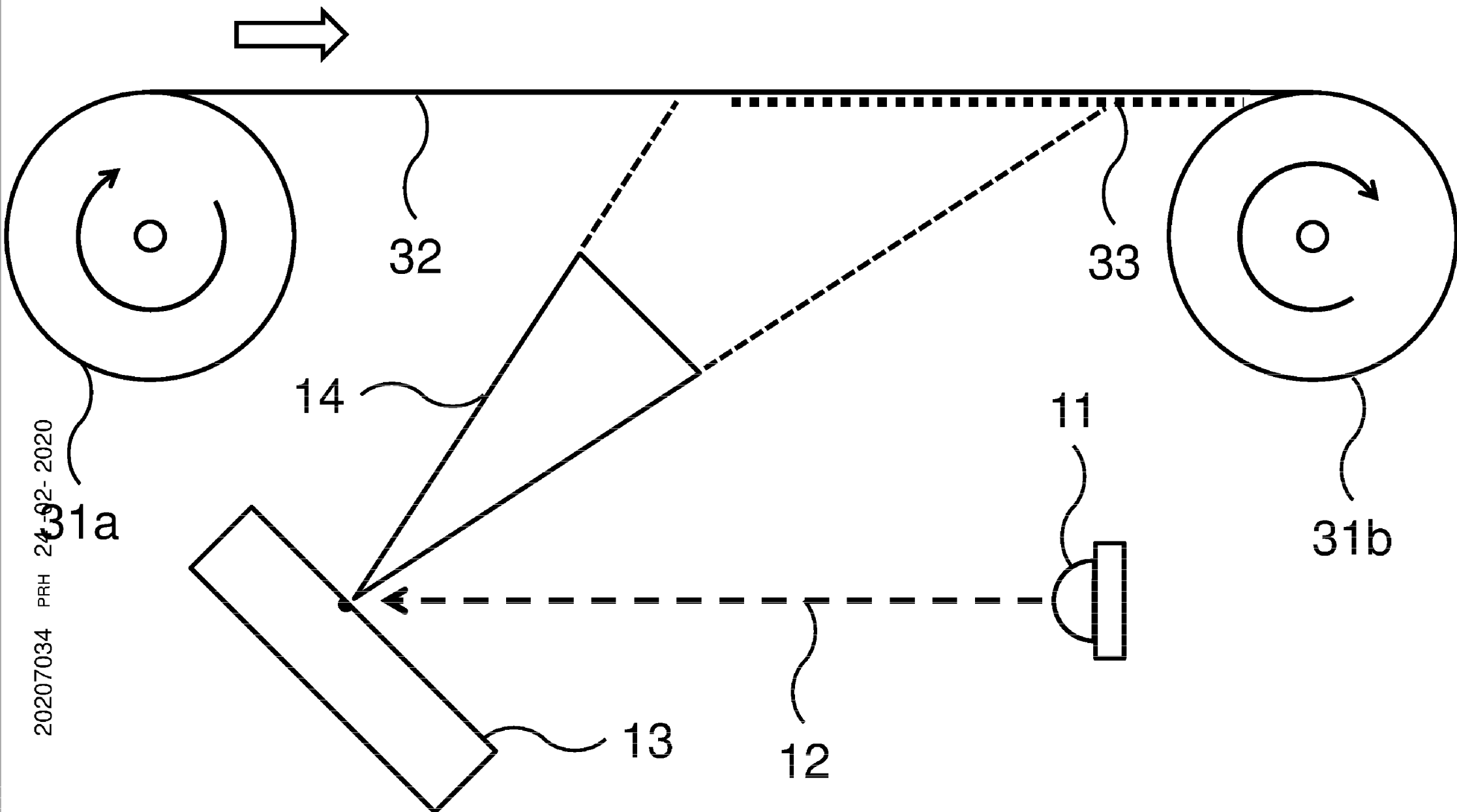
- c. antingen fast eller flytande elektrolyt, och där
- d. åtminstone ett materialskikt är beredd genom att utnyttja förfarande enligt något av de föregående kraven 1–14.



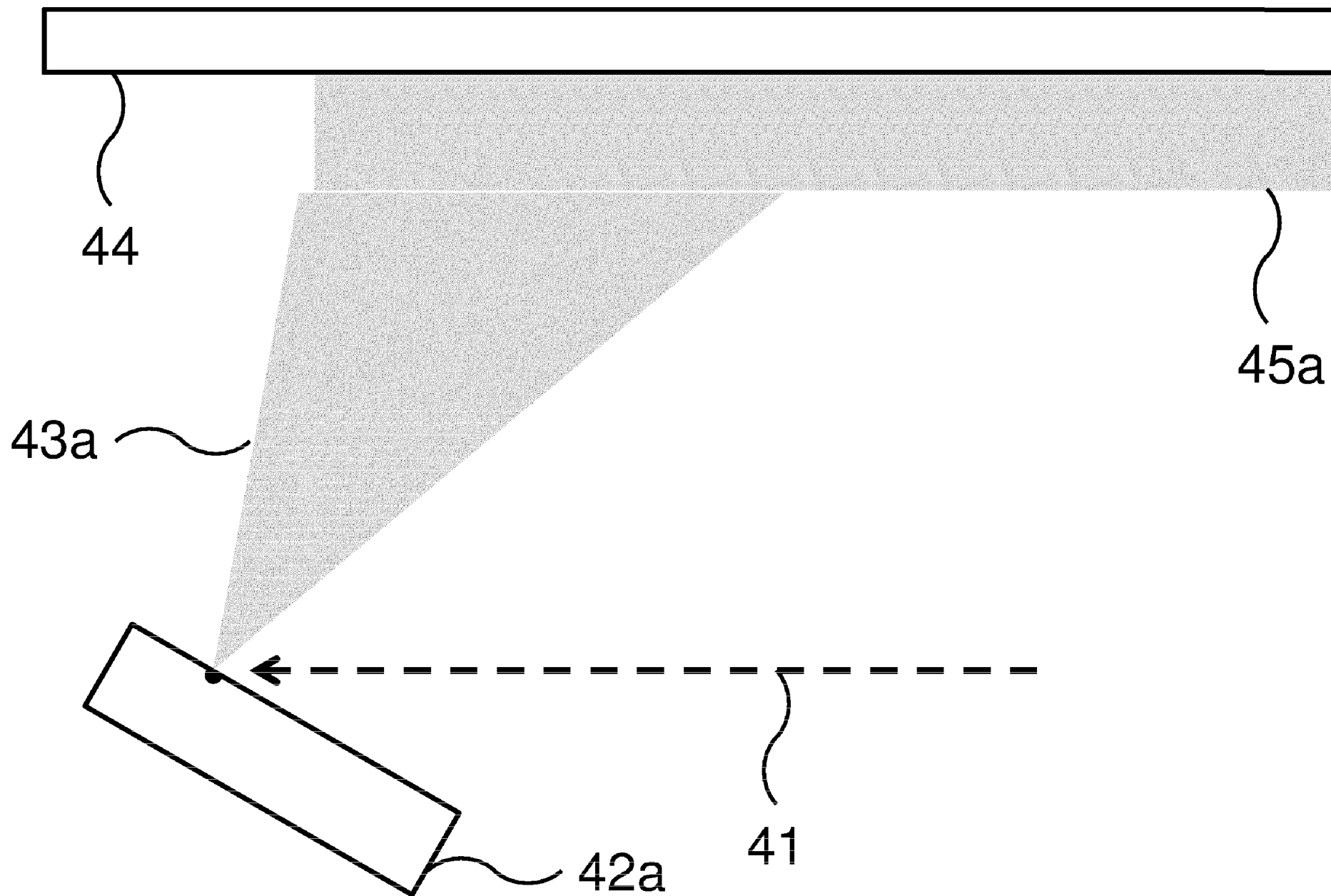
Kuvio 1



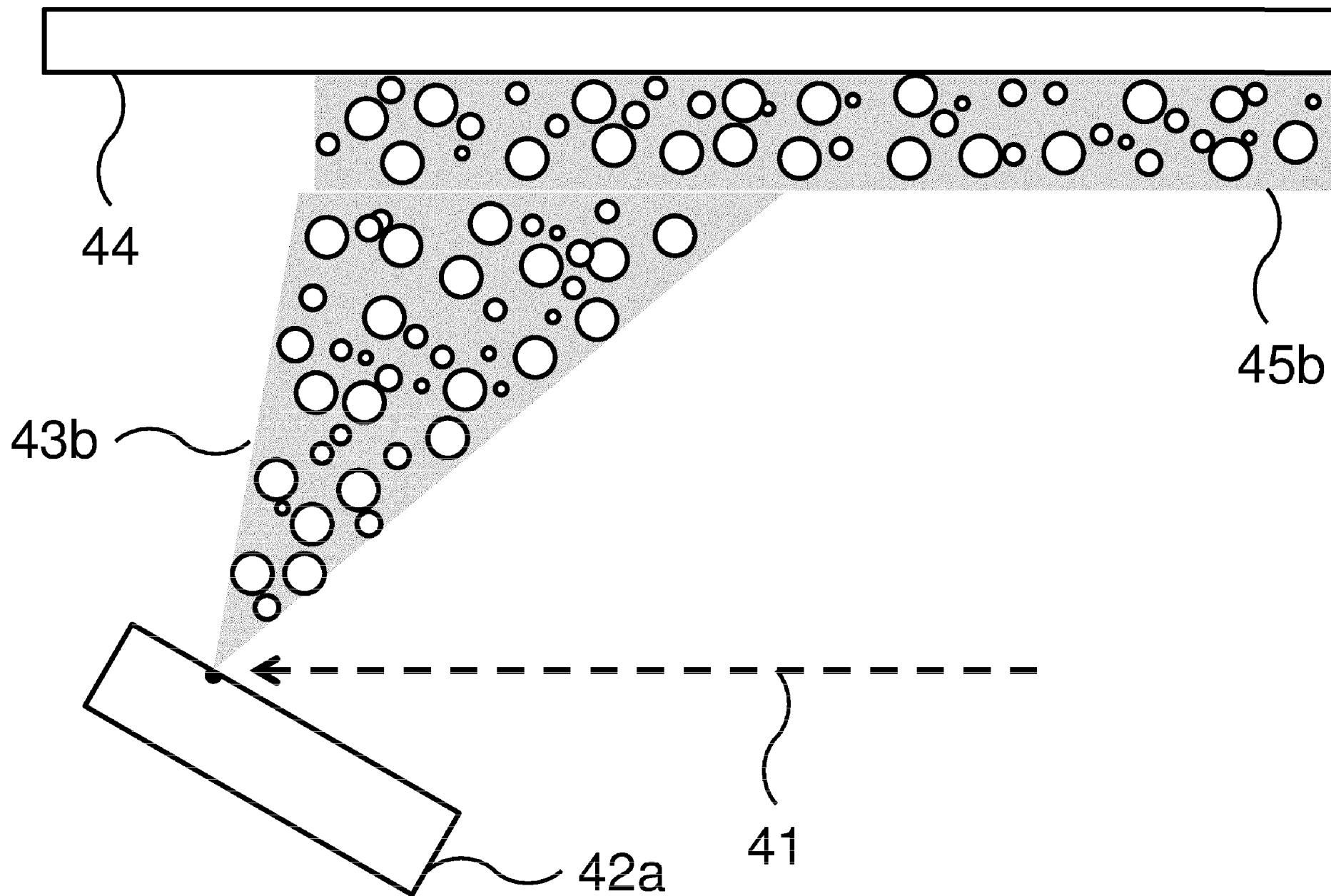
Kuvio 2



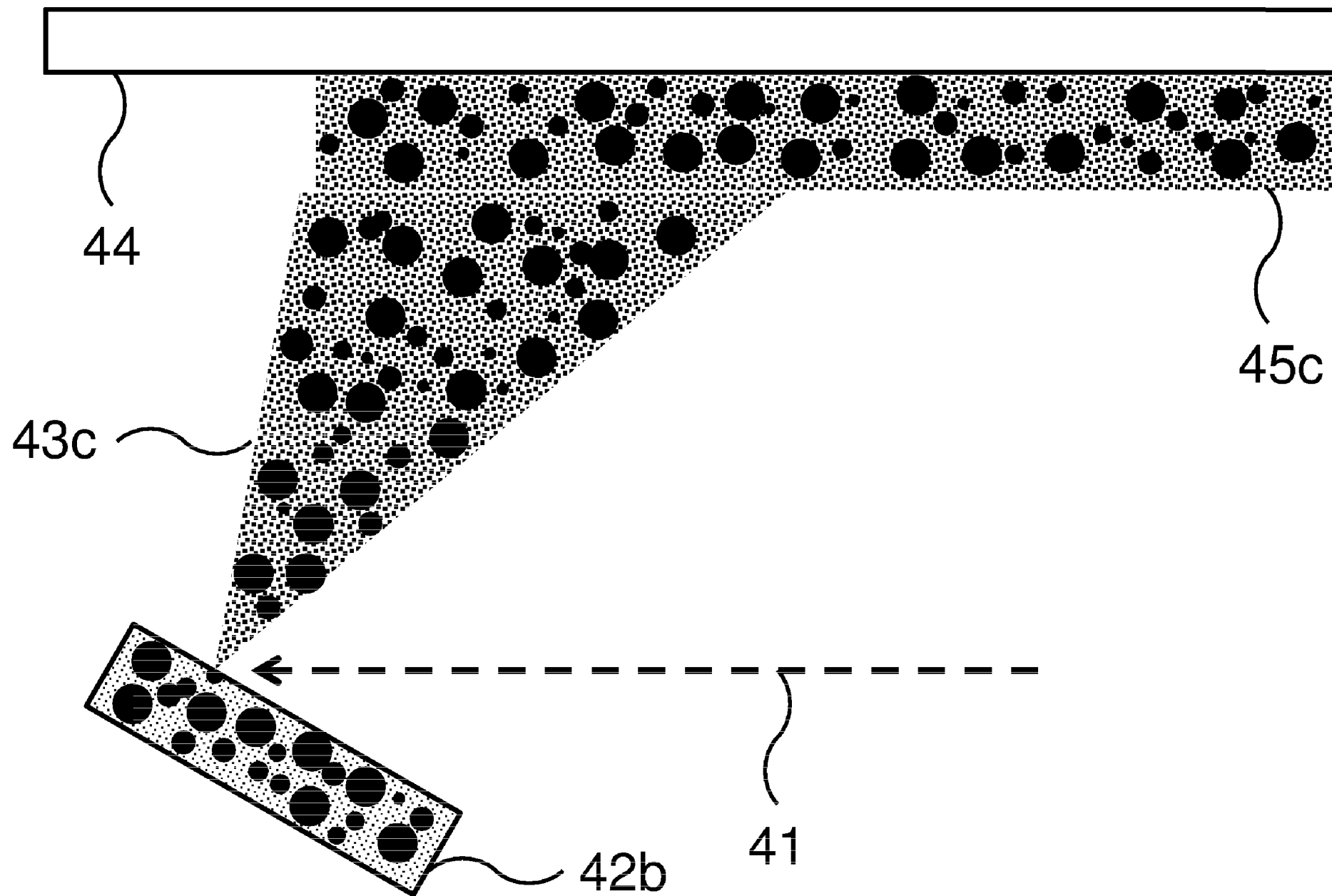
Kuvio 3



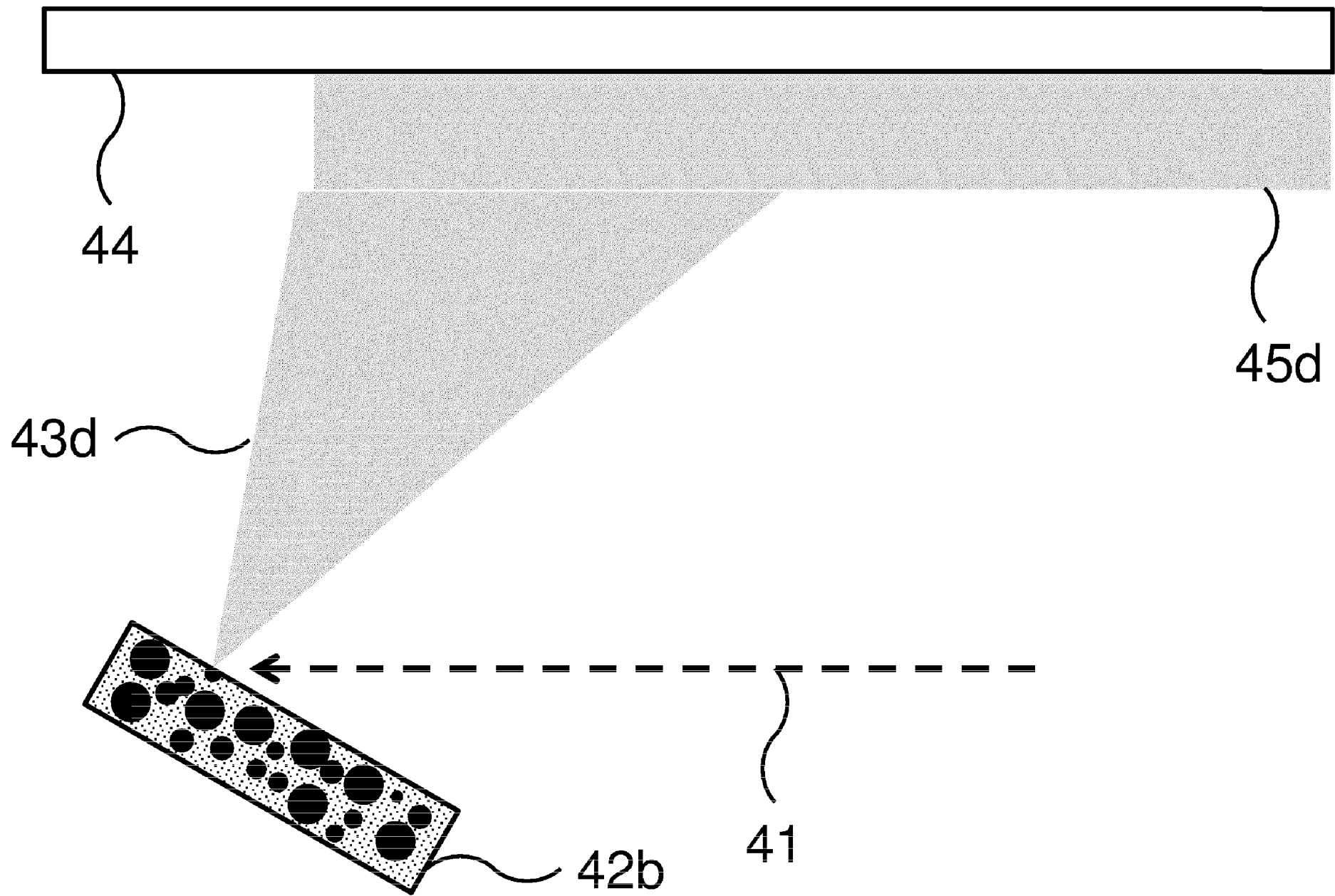
Kuvio 4a



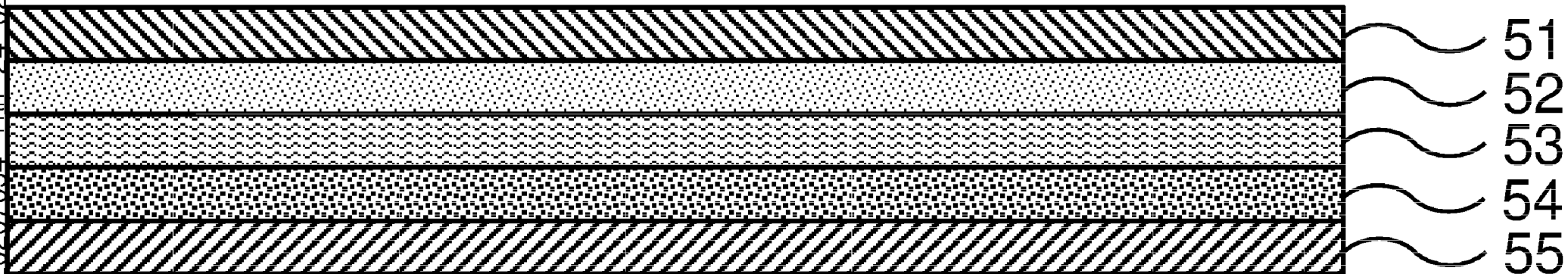
Kuvio 4b



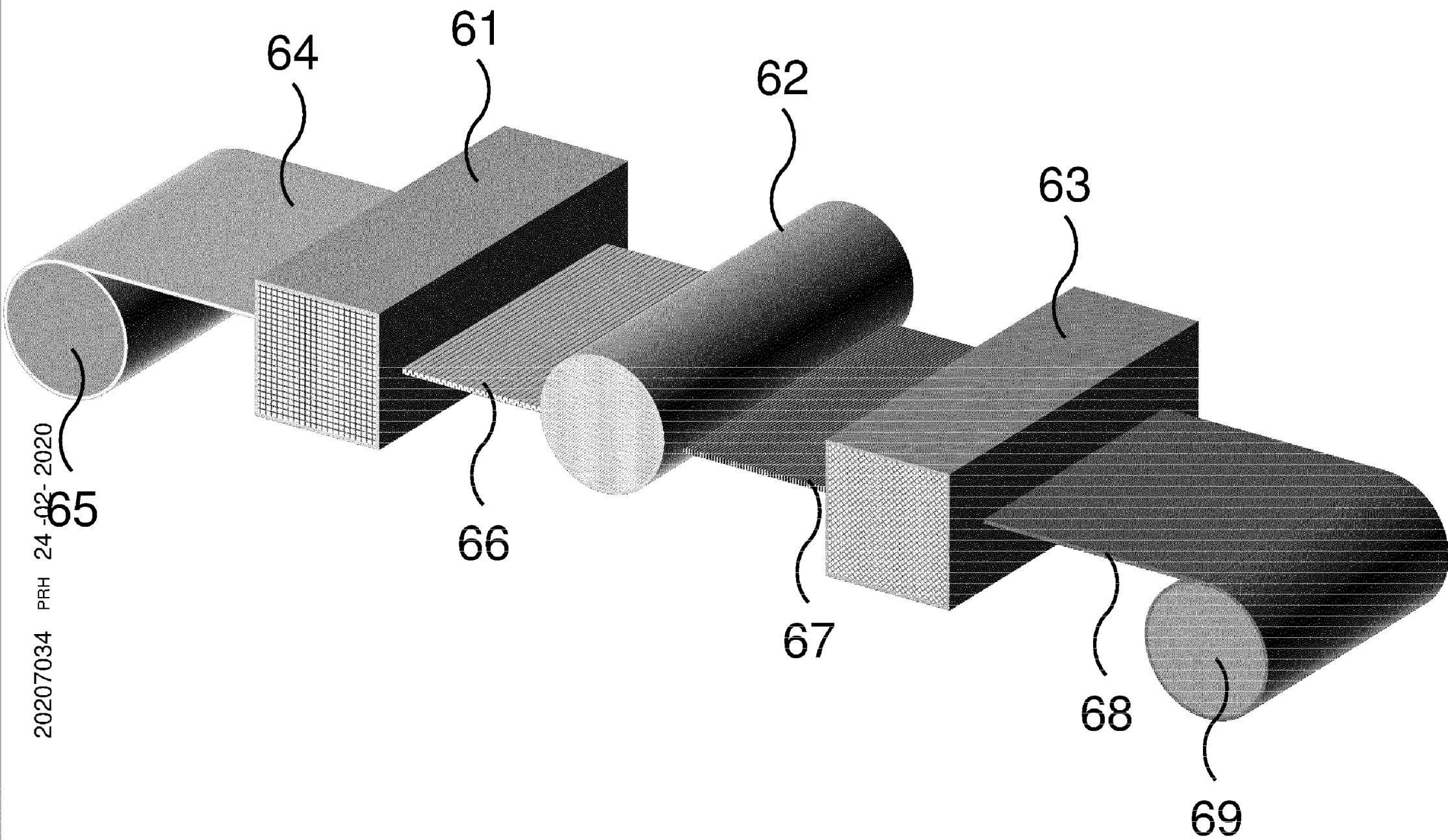
Kuvio 4c



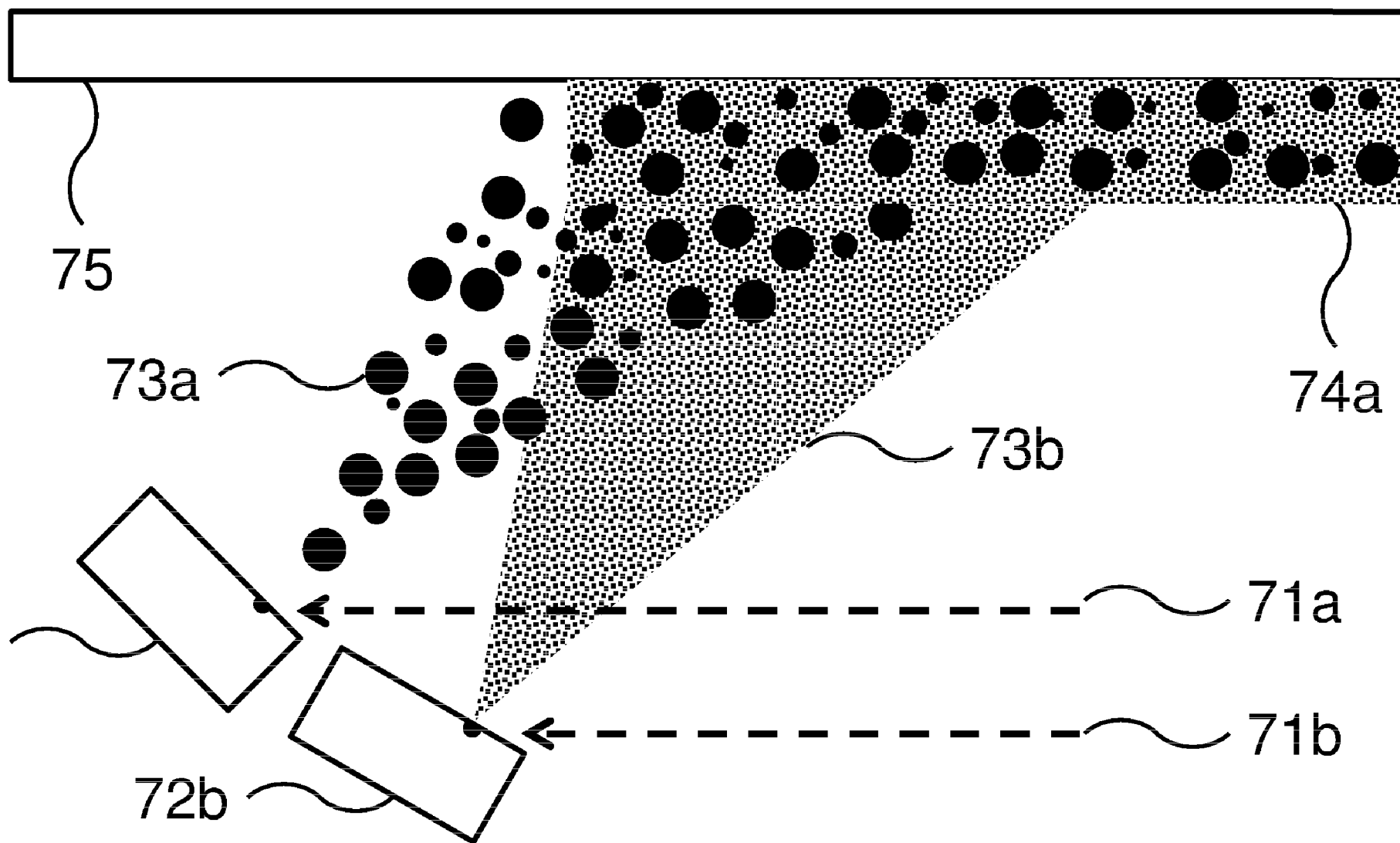
Kuvio 4d



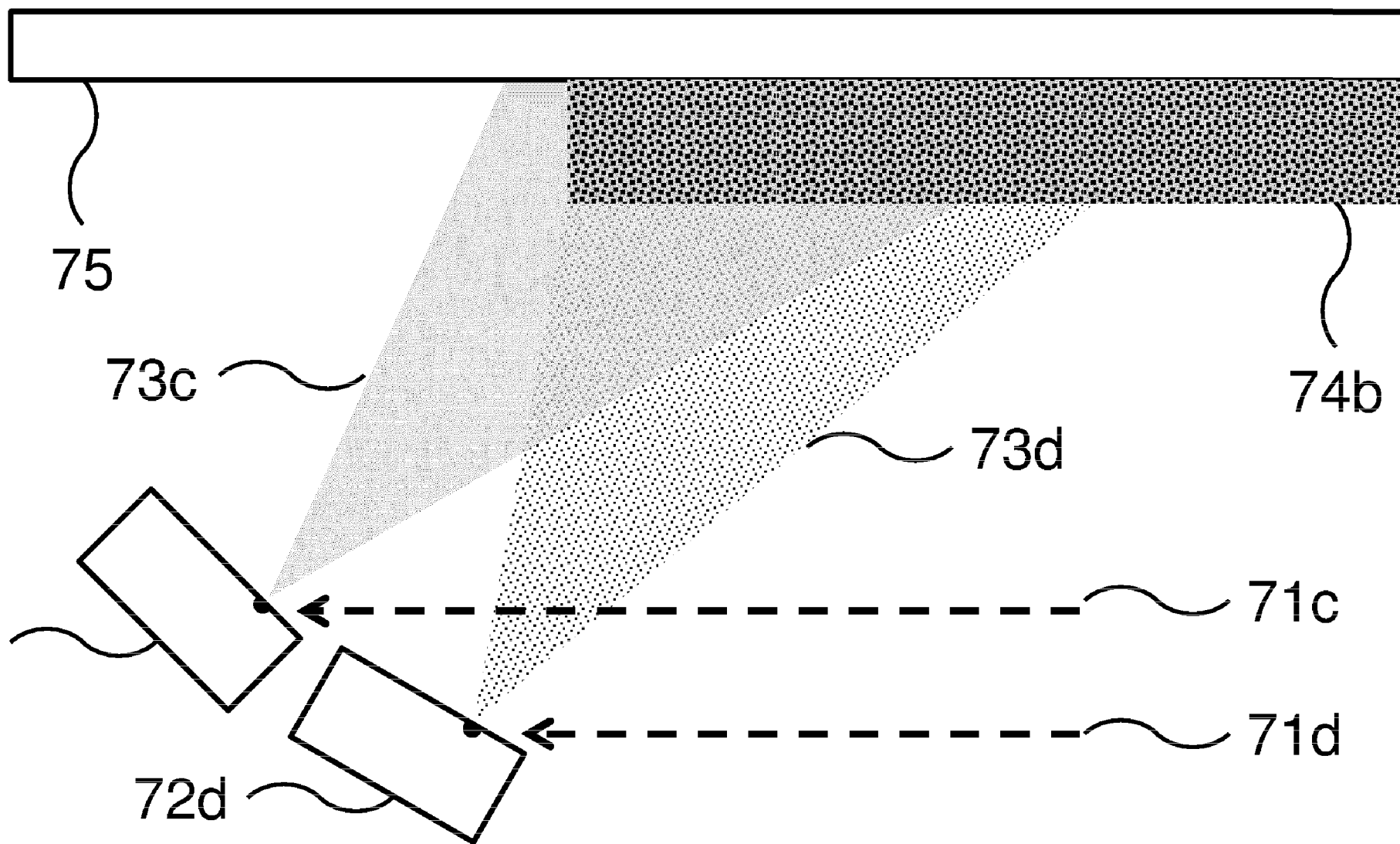
Kuvio 5



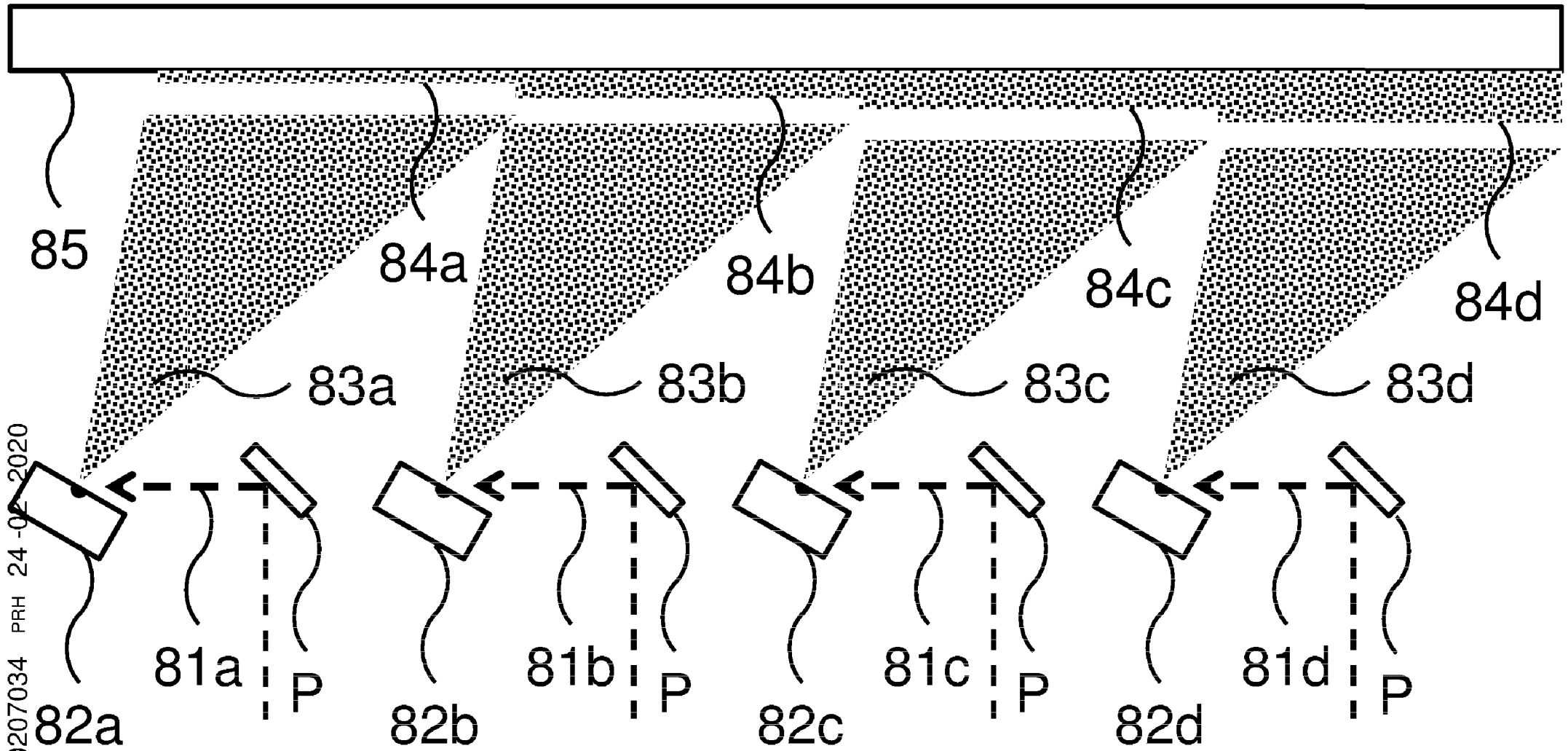
Kuvio 6



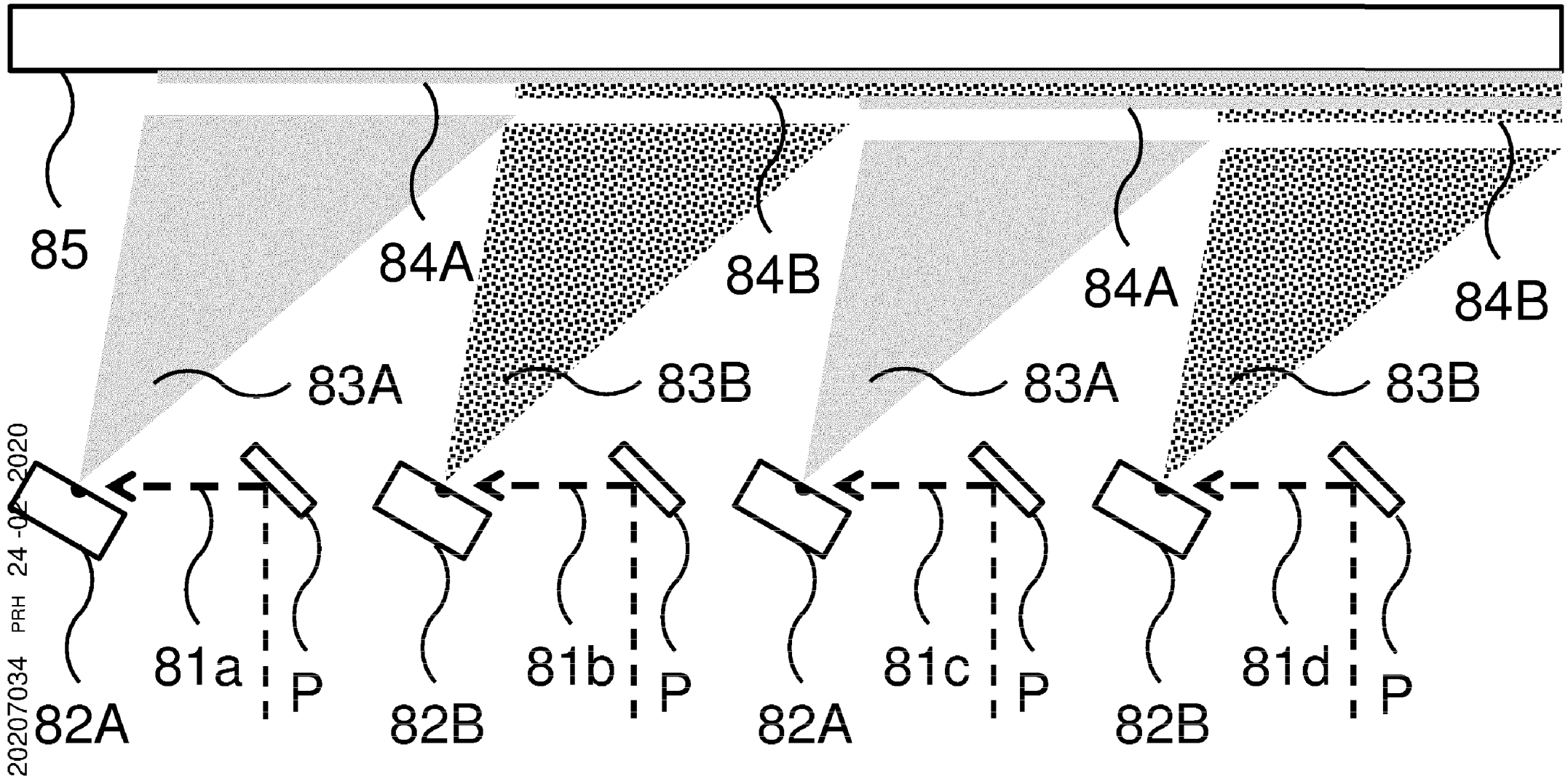
Kuvio 7a



Kuvio 7b



Kuvio 8a



Kuvio 8b

