

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 20217036 A1**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 20217036

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

H01M 10/0562 (2010.01)

C23C 14/28 (2006.01)

C23C 14/56 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/1395 (2010.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 23.02.2021

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 23.02.2021

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 24.08.2022

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 14.10.2022

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

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

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

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

Menetelmä litiummetallianodin ja ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen sisältävän sähkökemiallisen komponentin valmistukseen

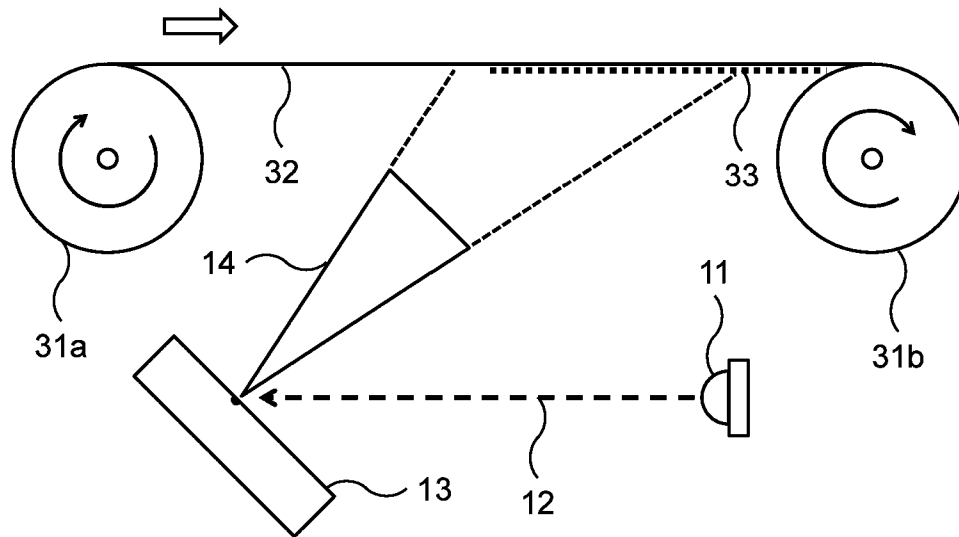
Förfarande för framställning av en elektrokemisk komponent som innehåller en litiummetallanod och ett jonledande oorganiskt materialskikt

Method for manufacturing an electrochemical component comprising a lithium metal anode and an ion-conductive inorganic material layer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag - Abstract

Esillä olevassa keksinnössä esitellään menetelmä litiumia hyödyntävän sähkökemiallisen energian varastointilaitteen osan valmistukseen siten, että litiummetallianodin ainakin yhdellä pinnalla olevan ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen valmistuksessa on hyödynnetty pulssilaserablaatioon perustuvaa pinnoitusmenetelmää ja lisäksi ainakin yhteen materiaalikerrokseen kohdistetaan pulssilaserpinnoituksen jälkeen terminen, mekaaninen tai termomekaaninen käsittely tai niiden yhdistelmä. Menetelmässä voidaan käyttää ns. rullalta rullalle -menetelmää, jossa päällystettävä alustamateriaali (15, 32, 75, 85) ohjataan yhdeltä rullalta (31a) toiselle rullalle (31b), ja päällystys tapahtuu rullien (31a—b) välisellä alueella. Lisäksi voidaan käyttää liikkuvia ja/tai kääntyviä peilejä (21) laserpulssien (12, 71 a—d, 81 a—d) suuntaamiseksi pulssirintamaksi (23) kohtiomateriaalin (13, 72a—d, 82a—d, 82A—D) pinnalle. Kuvio 3

I den aktuella uppfinningen presenteras ett förfarande för framställning av en komponent för en elektrokemisk energilagringsapparat som utnyttjar litium så, att i framställning av ett oorganiskt materialskikt på åtminstone en yta av den litiummetallanoden beläggningsmetod baserad på pulslaserablation utnyttjas, och därtill utförs en termisk, mekanisk eller termomekanisk bearbetning eller en kombination av dessa på åtminstone ett materialskikt efter pulslaseravsättningen. I förfarandet kan man använda ett s.k. rulle till rulle-förfarande, där substrat (15, 32, 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 rörliga och/eller vändbara speglar (21) för att rikta laserstråle (12, 71a—d, 81a—d) som en strålefront (23) mot strålmålets (13, 72a—d, 82a—d, 82A—D) yta.



Menetelmä litiummetallianodin ja ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen sisältävän sähkökemiallisen komponentin valmistukseen

Keksinnön ala

5 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 ionijohtavaa kiinteää
10 elektrolyyttimateriaalia sisältävän osan valmistusmenetelmään, jossa hyödynnetään laserpulsseja ja niinkutsuttua PLD-menetelmää (engl. "Pulsed Laser Deposition") sekä termistä, mekaanista tai termomekaanista käsittelyä tai niiden yhdistelmää. Edelleen keksintö liittyy PLD-menetelmää ja hyödyntäen valmistetun ionijohtavaa kiinteää elektrolyyttiä sisältävän materiaalin käyttöön akuissa,
15 kondensaattoreissa ja muissa sähkökemiallisissa laitteissa.

Keksinnön tausta

20 Mobiililaitteiden ja sähkökäyttöisten autojen lisääntyessä ja energian varastoinnin tarpeen kasvaminen vaativat energian varastointiin käytettävien teknologioiden kehittymistä paremmiksi ja turvallisemmiksi. 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).

25 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 tulevaisuudessa ollaan siirtymässä kiinteän olomuodon elektrolyyttien
30 käyttöön. Erityisesti nestemäisen elektrolyytin tapauksessa anodin ja katodin välissä käytetään eristeenä mikrohuokoista polymeeriseparaattoria, joka estää anodin ja katodin kontaktin, mutta päästää ionit kulkemaan läpi.

35 Akkuteknologioiden kehityksen yksi seuraavista askelista tulee olemaan kiinteän olomuodon elektrolyyttien käyttö. Nestemäisen elektrolyytin korvaaminen kokonaan kiinteällä materiaalilla parantaisi akkujen turvallisuutta merkittävästi, kun akut eivät

sisältäisi paloherkkää orgaanista liuotinta. Kiinteät elektrolyytit mahdollistavat litiummetallianodin käytön, mikä kasvattaisi akkujen varastointikapasiteettia. Toisaalta Li-metallianodin pinnoittaminen kiinteällä elektrolyyttimateriaalilla mahdollistaa sen käytön myös akuissa, joissa on käytössä nestemäistä elektrolyyttiä.

Li-ioniakkujen energiatiheys määrittyy elektrodimateriaalien kyvystä palautuvasti varastoida litiumia ja toisaalta akussa ionivaihtoon käytettävissä olevan litiumin määrästä. Eräs parhaista tavoista nostaa Li-ioniakkujen energiatheyttä on käyttää negatiivisen elektrodin (anodi) materiaalina Li-metallia grafiitin, piin tai piitä sisältävien komposiittimateriaalimateriaalien sijaan. Litiummetallianodin käyttöön liittyy kuitenkin useita teknisiä haasteita, joista eräs keskeisin on litium-dendriittien muodostumisen riski. Litium-dendriitit voivat läpäistä nestemäisen elektrolyytin ja separaattorikalvon ja kasvaa katodille asti aiheuttaen esimerkiksi oikosulun ja siitä johtuvan tulipalo- ja räjähdysriskin.

Kiinteiden elektrolyyttien käytöllä on mahdollista estää tai vähentää riskiä dendriittien kasvulle, kyvyllä läpäistä erotinmateriaali anodin ja kontakin välillä ja estää kontaktin syntyminen anodi- ja katodikerrosten välille. Jotta kiinteä elektrolyyttikerros pystyy estämään dendriittien kasvun elektrolyyttikerrosten läpi on sen mekaanisten ominaisuuksien, paksuuden, eheyden ja rakenteen oltava oikeanlaisia. Eräs keskeinen mekaaninen ominaisuus on leikkauslujuus, joka vaihtelee merkittävästi jopa epäorgaanisten kiinteiden elektrolyyttien välillä. Yleisesti ottaen useilla oksidimateriaaleilla on korkeampi leikkauslujuus kuin esimerkiksi sulfaattimateriaaleilla ja niiden kyky vastustaa dendriittien kasvua on parempi.

Kiinteiden elektrolyyttikerrosten materiaalivikojen, kuten halkeamien ja huokosten, erityisesti kerrosten läpi menevien vikojen rooli on keskeinen. Kiinteän elektrolyyttikerroksen valmistusteknologian tulisi taata vikojen määrän ja koon minimointi. Lisäksi kiinteiden elektrolyyttikerrosten tulisi säilyttää pieni vikatiheys mm. käytön aikaisen muodonmuutosten ja kemiallisten reaktioiden aikana. Monet epäorgaaniset kiinteät elektrolyytit ovat hauraita ja riski vikojen, jopa kiinteäelektrolyyttikerroksen läpäisevien halkeamien syntymiseen on suuri erityisesti jos materiaalissa on jo valmistuksen jälkeen alkuvikoja.

Valmistettaessa kiinteä elektrolyytti esimerkiksi pulverimaisista materiaaleista tulee materiaalit kompaktoida ja saada liitettyä litiumanodiin lämpötilan ja paineen avulla.

Koska litiumin sulamispiste on matala ja materiaali on suhteellisen pehmeä, voi kiinteäelektrolyyttipinnoitteen liittäminen ja kompaktointi luotettavasti ja hyvällä kontaktilla litiumanodiin olla haasteellista. Tämän vuoksi kiinteään elektrolyyttikerrokseen jää valmistuksen jälkeen helposti vikoja ja rakenteellista heikkoutta vähentäen sen kykyä estää litiumdendriittien läpäisyä. Jos taas kiinteä elektrolyyttikerros valmistetaan itsenäisesti ja kompaktoidaan termisesti ja/tai mekaanisesti mahdollisimman tiiviiksi, on se tämän vaiheen jälkeen kyttävä liittämään riittävän tiivistä anodimateriaaliin, jotta vältetään mm. rajapinnan sisäisen vastuksen nouseminen liian korkeaksi tai rajapinnan irtoaminen käytön aikaisten muodon- ja tilavuusmuutosten vuoksi.

Kiinteällä elektrolyyttikerroksella tulee olla riittävä ionijohtavuus, jotta se ei hidastaisi Li-ionien diffuusiota elektrolyytin läpi. Jos kiinteän elektrolyyttikerroksen paksuutta on lisättävä joko valmistusteknisten rajoitteiden (esimerkiksi valmistus pulvereista sintraamalla) tai jotta voitaisiin paksuuden lisäyksellä kompensoida pinnoitteessa olevat viat, saattaa erityisesti heikomman ionijohtavuuden kiinteiden elektrolyyttien tapauksessa akun toiminta heikentyä. Olisi siis edullista valmistaa kiinteä elektrolyyttikerros optimaalisen paksuisena hyvin ionijohtavista materiaaleista menetelmillä, joilla alkuvikojen määrä olisi pieni ja liitos litiummetallianodiin olisi hyvä.

Kiinteän elektrolyyttikerroksen hyvä adheesio litiummetallianodiin on keskeinen akun toimintaan liittyvä tekijä. Huono kiinnipysyvyys tai tartunnan osittainen heikkeneminen käytön aikana hidastaa ionien liikkuvuutta, nostaa sisäistä vastusta ja heikentää akun toimintaa. Tämä on eräs heikkous valmistettaessa kiinteä elektrolyytti mm. epäorgaanisista pulverimaisista materiaaleista.

Kiinteiden elektrolyyttien mekaaniset ominaisuudet vaikuttavat merkittävästi käytön aikaisten, akun latausten ja purkujen aikaansaamien mittamuutosten tuottamiin jännityksiin. Syntyvät jännityksen saattavat aikaansaada mikro- ja makrotason murtumia ja heikentää ratkaisevasti akun johtavuutta. Erityisesti sellaisten kiinteiden elektrolyyttien tapauksessa joiden kimmokerroin on korkea, kuten oksidien (mm. LLMO, missä $M = \text{Zr, Nb, Ta}$), voivat syntyvät jännityksen olla korkeita. Kiinteillä elektrolyyteillä kuten $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ ja muilla LPS-järjestelmän (tarkoittaen eri yhdisteit $x\text{Li}_2\text{S} \cdot (100-x)\text{P}_2\text{S}_5$) kiinteillä elektrolyyteillä sekä thio-LISICON -rakenteita omaavilla materiaaleilla (esim. $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{15}$, LGPS) on matala kimmokerroin ja niiden tapauksessa rajapintoihin ja materiaalikerrokseen syntyvät jännitykset ovat

pienempiä. Toisaalta niiden kyky estää Li-dendriittien kasvu kiinteiden elektrolyyttikerrosten läpi on myös heikompi.

5 Toisaalta hyvin ionijohtavien kiinteiden elektrolyyttien kuten LPS-järjestelmän tai thio-LISICON -rakenteita omaavien materiaalien ominaisuuksiin vaikuttavat merkittävästi niiden kemiallinen koostumus, tiiveys, partikkelien adheesio toisiinsa sekä kiteisyys. Jos pinnoitusprosessissa ei saada aikaan täysin tiivistä materiaalia tai materiaalin eri osien kontakti toisiinsa ei ole hyvä on sekä ionijohtavuus että mekaaninen kestävyys heikompi. Lisäksi tämä heikentää
10 kiinteäelektrolyyttikerroksen kykyä estää dendriittien kasvua kiinteäelektrolyyttikerroksen läpi, mikä voi aiheuttaa sähköisen kontaktin ja oikosulun elektrodien välille, mitkä akkukäytössä voivat pahimmassa tapauksessa johtaa tulipaloon tai räjähdyskseen.

15 Edellä mainittujen kiinteiden elektrolyyttien tapauksessa rakenteen kiteisen faasin osuudella on vaikutusta ionijohtavuuteen, ja kyseisillä kiinteillä elektrolyyteillä kiteisen faasin osuuden kasvaessa myös ionijohtavuus paranee. Toisaalta on tunnettua että täysin amorfisella rakenteella saattaa olla parempi kyky estää dendriittien kasvua kiinteän elektrolyyttikerroksen läpi, koska amorfisessa
20 rakenteessa ei ole raerajoja, jotka saattaisivat muodostaa väylän dendriittien kasvuille. On siis kyettävä optimoimaan rakenteen kiteisyyttä dendriittien kasvun estämisen ja ionijohtavuuden osalta.

Litium on reaktiivinen materiaali ja reagoi mm. ilmassa hapen ja typen sekä ilman
25 kosteuden kanssa. Lisäksi reaktiot ilmassa olevan hiilidioksidin kanssa saattavat aiheuttaa sen pinnan passivoitumisen ja estää toiminnan elektrodimateriaalina. Litiumin käyttöä ohuena metallinauhana vaikeuttaa erittäin vaativa valmistus muokkaamalla ohueksi nauhaksi alle 50 mikrometriin ja ohuiden litiumnauhojen saatavuus on rajoitettua ja hinnat korkeita. Lisäksi litiumin muokkauksessa
30 käytettävät voiteluaineet kontaminoivat sen pintaa heikentäen sen sähkökemiallisia ominaisuuksia. Jos litiumanodi asennetaan kennoon ohuena levynä, on sen tartunta muihin toiminnallisiin kerroksiin keskeistä.

35 Parhaiden ionijohtavien kiinteiden elektrolyyttien, kuten esimerkiksi LPS-järjestelmän tai thio-LISICON -rakenteita omaavien materiaalien tapauksessa on myös huomioitava rajapintojen stabiilisuus kyseisten materiaalien ollessa kennon rakenteessa sähkökemiallisessa kontaktissa litiummetallin kanssa. Monissa tapauksissa stabiilisuuden varmistamiseksi on käytettävä jotain muuta, riittävän

hyvin ioneja johtavaa materiaalikerrosta mainittujen kiinteiden elektrolyyttien ja litiummetallin välissä. Litiummetallin kanssa kontaktissa olevien kyseisten kiinteiden elektrolyyttien pintaa voidaan vaihtoehtoisesti muokata stabiilimmaksi esimerkiksi niiden kiderakennetta tai koostumusta muuttamalla.

5

Keksinnön yhteenveto

Esillä olevassa keksinnössä esitellään menetelmä litiumakuissa, Li-ioniakuissa ja Li-ionikondensaattoreissa käytettävien litiumimetallianodin ja ainakin yhden ionijohtavan kiinteän elektrolyyttikerroksen sisältävän akun valmistukseen, siten että ainakin yksi kiinteä elektrolyyttikerros valmistetaan pulssilaserteknologialla. Keksinnön mukaisella menetelmällä pyritään estämään keskeisten toiminnallisten materiaalien kuten litiumin ja kiinteiden elektrolyyttien kontaminaatiot ja reaktiot ympäristön kanssa, parantamaan eri materiaalikerrosten tarttuvuutta toisiinsa sekä estämään litiumdendriittien kasvu anodilta katodille erotinkerrosten läpi. Menetelmässä on olennaista eri materiaalikerrosten paksuuden optimointi vapaasti akun toiminnan ja luotettavuuden parantamisen kannalta. Lisäksi menetelmässä säädetään kiinteiden elektrolyyttien mikrorakennetta ja koostumusta siten, että voidaan optimoida ionijohtavuus, ionijohtavuuden tasaisuus koko materiaalikerroksessa ja rajapinnoilla sekä kiinteäelektrolyyttikerroksen kyky estää dendriittien kasvua aiheuttaen esimerkiksi oikosulku.

Menetelmän keskeisenä piirteenä on valmistaa kiinteä elektrolyyttikerros pulssilaserteknologialla ja yhdistää eri vaihtoehtona tähän pinnoitukseen pulssilaserablaation käyttö johonkin seuraavista vaihtoehdoista

- Li-metallianodinauhan pinnan käsittely laserablaatiolla sen puhdistamiseksi ja pinnanmuotojen muokkaamiseksi ennen kiinteäelektrolyyttikerroksen pinnoitusta
- Li-anodikerroksen pinnoitus pulssilaserablaatiolla, minkä jälkeen suoritetaan seuraavassa vaiheessa kiinteäelektrolyyttikerroksen pinnoitus samalla menetelmällä
- Kiinteäelektrolyyttikerroksen pinnoitus erotinkalvolle (selluloosa, muovi tai lasikuitu), minkä jälkeen kiinteäelektrolyyttikerroksen päälle pinnoitetaan seuraavassa vaiheessa Li-anodikerros
- Jokin edellämainituista, siten että kiinteäelektrolyyttikerroksia on vähintään kaksi ja ne on valmistettu eri materiaaleista tai siten, että niiden kiteisyysaste on erilainen

- Jokin edellämainituista siten, että kiinteäelektrolyyttikerroksien väliin ja/tai Li-anodikerroksen ja elektrolyyttikerroksen väliin tulee perusominaisuuksiltaan muu kuin ionijohtava materiaali, esimerkiksi perusominaisuuksiltaan eristävä oksidi.
- 5 • Valmistukseen lisätään ainakin yhden materiaalikerroksen käsittely laserilla tai jollain muulla termisellä menetelmällä materiaalikerroksen rakenteen optimoimiseksi
- Valmistukseen lisätään ainakin yhden materiaalikerroksen käsittely mekaanisesti, esimerkiksi valssausmenetelmällä seuraavassa vaiheessa
- 10 materiaalikerroksen valmistuksen jälkeen
- Valmistukseen lisätään ainakin yhden materiaalikerroksen käsittely termomekaanisesti ts. yhtäaikaista korotetun lämpötilan ja mekaanisen käsittelyn käytöllä.
- Valmistukseen lisätään ainakin yhden materiaalikerroksen terminen käsittely
- 15 mikrorakenteen säätämiseksi esimerkiksi kiteisyyden suhteen halutuksi
- Valmistukseen voidaan lisätä myös useita eri täydentäviä vaihtoehtoja kuten esimerkiksi yhden materiaalikerroksen käsittely termomekaanisesti ja seuraavan kerroksen käsittely vain termisesti.
- 20 Keksintö liittyy käytettävän valmistusmenetelmän (pulssilaserablaatiopinnoitus, PLD) ja valmistettavan tuotteen (Li-ioniakun osa) osalta aiempiin hakemuksiin ja patentteihin, jotka kuvaavat tunnetun tekniikan tasoa:
- Patenttihakemus FI20175056 käsittelee anodimateriaalien ja hakemus
- 25 FI20175057 katodimateriaalien valmistusta pulssilaserablaatiotekniikalla. Hakemukset esittelevät laserablaatiopinnoituksen käytön kerros- ja komposiittirakenteiden valmistamisessa sekä esiteltujen menetelmien myötä saavutettavan mahdollisuuden toteuttaa akun suorituskykyä parantava yhdistelmä sähkökemiallisia, kemiallisia ja mekaanisia ominaisuuksia Li-ioniakun elektrodeissa. Lisäksi kyseiset hakemukset esittelevät
- 30 elektrodimateriaalin seostamisen jollain toisella materiaalilla käyttäen valmiiksi seostettua kohtiomateriaalia, erillisiä kohtioita tai peräkkäisiä pinnoitusvaiheita.
- Patenttihakemus FI20175058 käsittelee kiinteiden elektrolyyttimateriaalien valmistusta pulssilaserablaatiotekniikalla.
- 35 • Patenttihakemus US20050276931A1 esittelee ohutkalvoon (paksuudeltaan esim. $<10\ \mu\text{m}$) ja monikerrosrakenteisiin perustuvan sähkökemiallisen laitteen valmistusta pulssilaserablaatiopinnoituksella.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä kohdistetaan kohtiomateriaaliin laserpulsseja, joilla irrotetaan kohtiomateriaalista materiaalia atomeina, ioneina, partikkeleina tai niiden yhdistelmänä. Kohtiosta irrotettu materiaali kohdistetaan
 5 pinnoitettavan kappaleen pintaan, jolloin muodostuu laadultaan ja paksuudeltaan halutunlainen pinnoite.

Kohtiosta irrotettavien materiaalien laatua, rakennetta, määrää, kokojakaumaa ja energieettisyyttä kontrolloidaan laserablaatiossa käytettävillä parametreilla, kuten
 10 mm. laserpulssienergialla, laserpulssien pituudella, laservalon aallonpituudella, laserpulssien toistotaajuudella ja päällekkäisyydellä, pinnoituslämpötilalla ja taustakaasun paineella. Lisäksi käytettävien kohtiomateriaalien mikrorakennetta ja koostumusta voidaan säätää halutun prosessin, materiaali jakauman ja pinnoitteen aikaansaamiseksi yhdessä valittujen laserpulssien parametrien kanssa.

15 Pulssilaser teknologian eräs merkittävä etu on se, että sitä voidaan hyödyntää hyvin monelle materiaalille, jolloin erilaisten materiaaliyhdistelmien ja erilaisten mikrorakenneyhdistelmien tuottaminen on mahdollista. Menetelmän mukainen pinnoitus voidaan lisäksi tehdä laajalle joukolle erilaisia alustamateriaaleja, joihin
 20 lukeutuvat myös vaurioherkät materiaalit. Näiden etujen ansiosta menetelmä 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
 25 halutun mikrorakenteen ja morfologian saavuttamiseksi. Erityisesti monikerrosrakenteissa, kuten Li-akkujen komponenteissa on edullista valmistaa toiminnalliset kerrokset yhdellä ja samalla menetelmällä ilman eri kerrosten altistusta ympäristölle. Tällä voidaan minimoida kerrosten kontaminaatiot ja reaktiot ympäristön kanssa sekä saada aikaan mahdollisimman hyvä adheesio kerrosten
 30 välillä.

Pulssilaserablaatiotekniikalla 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
 35 ja Li-ionikondensaattorin kannalta keskeisiä merkityksiä. Litium-metallianodin ja kiinteän elektrolyytin tapauksessa tavoitteena on valmistaa mahdollisimman tiiviitä materiaaleja ilman vikoja. Tämä tulee huomioida prosessiparametreissa sekä ionijohtaville epäorgaanisille kiinteille elektrolyyteille että litiummetallianodeille.

- Materiaalin hyvä tiiveys voidaan tuottaa useilla eri tavoilla, ja prosessiparametrien säätely mahdollisimman hyvän tiiveyden tuottamiseksi on tehtävä materiaalikohtaisesti huomioiden myös riittävän adheesion ja tuottavuuden saavuttaminen. Erityisesti epäorgaanisilla keraamisilla materiaaleilla tyypillisesti paras tiiveys ja virheettömyys saavutetaan tuottamalla mahdollisimman hyvä kohtiomateriaalin atomisoituminen ja ionisaatio lyhytkestoisten laserpulssien avulla ilman partikkelien muodostumista. Lisäksi on varmistettava erityisesti pinnoituskammion kaasunpaineen minimoimisella, että atomisoitunut ja/tai ionisoitunut materiaalivirta ei kondensoidu partikkeleiksi lennon aikana kohtiomateriaalista alustamateriaalin pinnalle. Myös sulapartikkelien syntyminen saattaa olla haitallista virheettömän pinnoituksen kannalta erityisesti, jos kyseessä on sulapartikkeli, joka ehtii jähmettyä ennen osumistaan alustamateriaalin pintaan, jolloin se ei deformoidu. Erityisen haitallisia partikkeleita hyvän tiiveyden saavuttamisen kannalta ovat ilman sulamista, atomisoitumista tai ionisoitumista kohtiosta irti lohjenneet partikkelit. Lohkeamista edesauttaa, jos kohtiomateriaali on haurasta ja/tai sen rakenne on epähomogeeninen, jolloin siinä voi tapahtua eri materiaalialueiden ablaatiota eri aikaan.
- 20 Metallisilla materiaaleilla tai suhteellisen pehmeillä epäorgaanisilla materiaaleilla voidaan saavuttaa tiivis rakenne myös siinä tapauksessa, että materiaalivirta kohtiolta alustamateriaalille koostuu sulapisaroista, kondensoituneista partikkeleista tai jopa lohjenneista partikkeleista. Tämän mahdollistaa partikkelien kineettinen energia ja prosessin tuottama lämpö, jotka edesauttavat alustalle törmäävien partikkelien tiivistymistä ja atomitason uudelleenjärjestymistä.
- 30 Eräs tärkeä materiaaliparametri kiinteissä elektrolyyteissä on kiteisyys, joka riippuen materiaalista vaikuttaa erityisesti ionijohtavuuteen ja mahdollisesti kykyyn vastustaa dendriittien kasvua. Jos dendriitit kasvavat edullisesti pitkin raerajoja, voi materiaalin amorfinen, lasimainen mikrorakenne vähentää kasvunopeutta. Lisäksi raerajat saattavat olla mikrorakenteellisia alueita, joihin syntyy valmistuksen tai käytön aikana helpommin vikoja kuten säröjä, jotka edesauttavat dendriittien kasvua. Lisäksi materiaalin koostumus raerajojen pinnoilla ja läheisyydessä saattaa poiketa merkittävästi materiaalin peruskoostumuksesta, millä on vaikutusta rajapinnan sähkökemialliseen käyttäytymiseen ja metallisen litiumin muodostamien haitallisten rakenteiden syntyyn.

Laserablaatiolla valmistettavan materiaalin kiteisyyttä voidaan säädellä esimerkiksi pinnoituslämpötilaa muuttamalla. Suoritettaessa laserablaatio lyhyillä pulseilla voidaan edistää amorfisen rakenteen syntymistä. Toisaalta amorfinen rakenne voidaan muuttaa ainakin osin kiteiseksi paitsi prosessiparametreja muuttamalla niin

5 myös pinnoitusprosessin jälkeen tapahtuvalla laserpintakäsittelyllä tai jollain muulla lämpökäsittelyllä. Laserkäsittely mahdollistaa myös ohuen pintakerroksen käsittelyn johtuen mahdollisuudesta hyvin tarkkaan energiatuontiin, mikä on eduksi tilanteissa, joissa lämpökäsiteltävä pinnoitekerros on lämpöherkän materiaalin pinnalla.

10 Käytettäessä termomekaanista käsittelyä on mahdollista samanaikaisesti sekä tiivistää kiinteitä elektrolyyttikerroksia että muokata niiden mikrorakennetta. Jos kyseinen kiinteä elektrolyyttimateriaali koostuu osin pulssilaserpinnoituksessa muodostuneista partikkeleista, termomekaaninen käsittely kuten kuumavalssaus edesauttaa myös partikkelien adheesiota toisiinsa ja siten ionijohtavuutta ja

15 mekaanista kestävyyttä kuten taivutettavuutta. Jos termomekaaninen käsittelyn aika on liian lyhyt esimerkiksi aikaansaamaan haluttu määrä kiteitymistä kiinteissä elektrolyyteissä, voidaan termomekaanisen käsittelyn jälkeen jatkaa termisellä käsittelyllä riittävän pitkä aika halutun kiteisyyden tason saavuttamiseksi.

20 Pulssilaserablaatiota voidaan hyödyntää monien edellä kuvattujen etujen tuottamiseen yhden prosessiteknologian pohjalta, jopa tietyin edellytyksin yhdessä pinnoitusprosessivaiheessa. Laserablaatioprosessi voidaan toteuttaa myös vaihtoehtoisesti useassa vaiheessa esimerkiksi käyttämällä pinnoituslinjastoa, jossa suoritetaan ensimmäisessä vaiheessa esimerkiksi

25 elektrodimateriaalikerroksen valmistus ja seuraavassa vaiheessa valmistetaan esimerkiksi ionijohtava suojakerros tai kiinteäelektrolyttikerros. Näitä vaiheita voidaan toteuttaa peräkkäin, kunnes on tuotettu haluttu pinnoituspaksuus.

Eräs merkittävä etu käytettäessä pulssilaserteknologiaa on mahdollisuus säätää tarkasti esimerkiksi kiinteäelektrolyttikerroksen tai litiummetallianodin paksuutta.

30 Valmistettaessa kiinteä elektrolyttikerros esimerkiksi LPS-järjestelmän tai thio-LISICON -rakenteita omaavista materiaaleista hyödyntäen pulveriteknologiaa on hyvin vaikea valmistaa ohuita alle 10 mikrometrin kerroksia. Pulssilaserteknologialla voidaan valmistaa tarkasti jopa alle 1 mikrometrin paksuisia kerroksia.

35 Haluttaessa pulssilaserablaatiotekniikalla voidaan valmistaa komposiitti- tai yhdistemateriaali esimerkiksi elektrodimateriaalia ja kiinteää elektrolyyttiä sisältävä pinnoite, siten että pinnoite koostuu elektrodimateriaalipartikkeleista kiinteän

elektrolyytin muodostamassa matriisissa. Tällä tavalla on mahdollista muodostaa gradienttirakenne, jolla voidaan minimoida diffuusioetäisyyksiä ja akun käytön aikana materiaaleihin muodostuvia jännityksiä sekä muodostaa esteettömiä kulkeutumisväyliä ioneille. Gradienttirakenteessa elektrodimateriaalin ja elektrolyytin sekä lisäksi mahdollisen elektronijohtavan materiaalin suhteelliset osuudet kokonaiskoostumuksessa muuttuvat etäisyyden funktiona siirryttäessä anodilta kohti katodia.

Periaatteessa on mahdollista yhdistää jokin tai jotkin edellä mainituista menetelmistä jonkin toisen pinnoitusmenetelmän kanssa esimerkiksi peräkkäisinä prosessivaiheina siten, että käytetään pulssilaserteknologiaa siihen parhaiten soveltuvaan pinnoitusprosessivaiheeseen ja toista pinnoitusteknologiaa täydentämään pulssilaserablaatiota. Tämä voidaan suorittaa joko välittömästi peräkkäisinä prosessivaiheina tai erillisinä prosesseina.

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

Suurivolyymisten tuotteiden tuottavuuden kannalta on keskeistä suorittaa pinnoitus hyödyntäen leveää laserpulssirintamaa, joka saadaan aikaan esimerkiksi liikkuvien tai kääntyvien peilien avulla sekä käyttämällä useita laserlähteitä. Laserpulssirintama irrottaa kohtiomateriaalista materiaalin halutulla tavalla koko halutulta pinnoitusleveydeltä, ja näin muodostuva materiaalivirta ohjataan kohtiosta pinnoitettavan kappaleen pintaan halutulle alueelle.

Keksinnön mukainen keksinnöllinen ajatus käsittää myös menetelmällä valmistetun lopputuotteen eli litiumakun, Li-ioniakun tai Li-ionikondensaattorin eri materiaalikerroksineen, jossa ainakin yksi ioniohtavaa kiinteää elektrolyyttiä sisältävä kerros on valmistettu laserpulsseja hyödyntävällä pulssilaserablaatiopinnoituksella.

Piirustusten lyhyt kuvaus

Seuraavassa keksintöä selostetaan yksityiskohtaisesti viittaamalla oheisiin piirustuksiin, joissa

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

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

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

5 Kuvio 4 esittää poikkileikkauskuvana litiumakun erään sovellusesimerkin toiminnalliset kerrokset siinä tapauksessa, että pinnoitus suoritetaan nauhana valmistetun litiumanodin päälle,

Kuvio 5 esittää poikkileikkauskuvana litiumakun erään sovellusesimerkin toiminnalliset kerrokset siinä tapauksessa, että pinnoitus suoritetaan
10 kuparivirrankeräimen päälle,

Kuvio 6 esittää poikkileikkauskuvana litiumakun erään sovellusesimerkin toiminnalliset kerrokset siinä tapauksessa, että pinnoitus suoritetaan separaattorikalvon päälle,

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

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

Kuvio 8a esittää peräkkäisten pinnoitusasemien käyttöä tuottavuuden parantamiseksi,

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

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

25 **Keksinnön yksityiskohtainen selostus**

Keksinnön mukaisessa menetelmässä valmistetaan litiummetallianodin sisältävän litiumakun, Li-ioniakun tai Li-ionikondensaattorin toiminnalliset rakenteet, siten että litiummetallianodin pinnalla on ionijohtava epäorgaaninen pinnoite, joka on
30 valmistettu pulssilasertechnologialla (Pulsed Laser Deposition = PLD).

Pulssilaserablaatiossa kiinteää materiaalia irrotetaan lyhyillä laserpulsseilla, joiden pituus voi vaihdella millisekunneista femtosekunteihin. Laserablaatioon perustuvassa pulssilaser(ablaatio)pinnoituksessa (Pulsed Laser Deposition = PLD)
35 käytetään tyypillisesti laserpulsseja, joiden pituus on korkeintaan 100 000 ps (ts. korkeintaan 100 ns). Eräässä sovelluksessa voidaan käyttää myös ns. ultralyhyiden pulssien laserpinnoitusmenetelmää (ns. US PLD = "ultrashort PLD"), jossa laserpulssien pituus on korkeintaan 1000 ps. Litiumakussa, Li-ioniakussa tai -

kondensaattorissa käytettävän materiaalikerroksen eri materiaaleille käytetään tarvittaessa erilaisia laser- ja prosessiparametreja.

Materiaalien irrottaminen ja materiaalivirran tuottaminen kohtiosta tai kohtioista
 5 pinnoitettavan kappaleen pintaan tapahtuu laserpulssien avulla. Materiaalin
 irrottamiseksi kohtiomateriaalista on laserpulssien energiatihyden (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
 10 sekä laserpulssien pituudesta. Tyypillisesti käytettävillä ja saatavissa olevilla
 laserpulssienergioilla riittävän suuren energiatihyden saavuttamiseksi laserpulssit
 on muokattava optisin keinoin pienentäen niiden pinta-alaa kohtion pinnalla.
 Yksinkertaisimmillaan tämä tapahtuu asettamalla fokusoiva linssi lasersäteen reitille
 sopivalle etäisyydelle kohtiosta. On kuitenkin huomioitava, että laserpulssin
 15 intensiteetillä on tietynlainen laserista ja optiikasta riippuva spatiaalinen ja ajallinen
 jakauma. Käytännössä intensiteetti eikä siten myöskään energiatiheys jakaudu
 täysin tasaisesti laserpulssin osuma-alueella kohtion pinnalla, vaikka keinoja
 jakauman tasoittamiseksi käytettäisiin. Tämä voi johtaa siihen, että ablaatiokynnys
 ylittyy vain osittain laserpulssin osuma-alueella, ja ablaatiokynnyksen ylittävän
 20 alueen koko ja osuus riippuvat käytettävästä pulssienergiasta.

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
 25 käyttäytyminen, kuten esimerkiksi tiivistymistaipumus kohtiosta irtoamisen jälkeen,
 riippuu mm. siitä, miten paljon laserpulssien energiatiheys ylittää
 ablaatiokynnyksen. Riippuen materiaalista ja sen rakenteelle ja pinnoitteen
 morfologialle asetetuista vaatimuksista laserablaation parametreja voidaan
 muuttaa. Kullekin materiaalille voidaan määritellä sille erityisesti sopivat parametrit
 30 halutunlaisen pinnoitteen aikaansaamiseksi. Toisaalta myös kohtion ominaisuudet,
 kuten mikrorakenne ja tiiveys vaikuttavat laservalon absorptioon ja
 ablaatiotapahtumaan sekä syntyvän materiaalivirran laatuun ja partikkeliin
 muodostumiseen.

35 Vakiodun 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 μJ :n laserpulsseja 1 MHz:n toistotaajuudella tai käyttämällä

laserpulssipurskeita, joissa on 10 kappaletta 10 μJ :n pulsseja 60 MHz:n toistotaajuudella ja näitä purskeita toistetaan 1 MHz:n taajuudella. On myös mahdollista hallita purskeen muodostavien yksittäisten laserpulssien energiaa.

- 5 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
10 sen mahdollisesti sisältämien partikkelien määrän vähentämisen tai koon pienentämisen, kun osa laserpulsseista vaikuttaa suoraan irtoavaan materiaalipilveen kiinteän kohtiopinnan asemesta.

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

- 20 Materiaalivirtaan voidaan myös kohdistaa lisäenergiaa esimerkiksi laserpulsseilla, mikä voidaan toteuttaa myös yhdellä laserlähteellä edellä mainitun laserpulssipurskeen tai korkean toistotaajuuden keinoin. Laserpulsseilla voidaan pilkkoa materiaalivirrassa mahdollisesti esiintyviä partikkeleita pienemmiksi ja toisaalta lisätä kokonaisenergiaa ja ionisaatiota.

25

- Materiaalin koostumusta voidaan muuttaa käyttämällä reaktiivista taustakaasua (esim. happikaasussa oksidit ja typpikaasussa nitridit) tai saattamalla yhteen materiaalivirtoja useammasta eri lähteestä. Toteuttamalla laserablaatioprosessi yhtäaikaaisesti useammassa kohtiossa ja kohdistamalla materiaalivirrat samaan
30 tilavuuteen voidaan muodostaa yhdistepinnoitteita ja joustavasti säätää niiden koostumusta ainekohtaisesti. Tätä järjestelyä on esitelty kuviossa 7b. Yksi erikoistapaus tällaisesta toteutuksesta on komposiittikohtio, joka on valmistettu esimerkiksi kahta eri pulveria sekoittamalla ja kompaktoidulla niistä kiinteä kappale. Kun kahdesta materiaalista muodostuvaan komposiittikohtioon kohdistetaan
35 riittävän energian omaavia laserpulsseja, ablaatio tapahtuu molemmille materiaaleille ja kohtion muodostavien partikkelien voidaan nähdä toimivan erillisinä materiaalilähteinä, joista muodostuvat materiaalivirrat pääsevät vuorovaikuttamaan ja reagoimaan keskenään muodostaen uuden yhdisteen, joka tiivistyy pinnoiteeksi

osuessaan alustamateriaaliin. Pulssilaserablaatiopinnoitusta voidaan käyttää edellä kuvatussa materiaalien yhdistämistarkoituksessa myös muiden pinnoitusmenetelmien kanssa, jolloin materiaaliveitojen lähteinä voivat olla esimerkiksi terminen höyrystäminen, ioneilla tapahtuva sputterointi tai materiaalin irrottaminen elektronisuihkulla.

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, valopulsseja tai laserpulsseja. Joidenkin materiaalien tapauksessa pinnoituksella muodostetun kerroksen muokkaus voidaan toteuttaa mekaanisesti tuomalla rakenteeseen painetta esimerkiksi telojen avulla.

Tämän keksinnön mukaisessa ratkaisussa on olennaista valmistaa ainakin osin pulssilaserteknologia hyödyntäen yhdistelmä toiminnallisia materiaaleja, joiden avulla voidaan nostaa merkittävästi litiumioniakun energiatiheyttä heikentämättä sen käyttöikää. Keskeisinä piirteinä keksinnössä on litiummetallianodi valmistettuna sopivalla menetelmällä, pulssilaserteknologialla valmistettu ainakin yksi ionijohtava epäorgaaninen materiaalikerrok tai kiinteä elektrolyyttikerros litiummetallianodin pinnalla sekä ionijohtava joko kiinteä tai nestemäinen elektrolyytti kuvattujen materiaalikerrosten ja katodimateriaalin välissä. Nestemäisen elektrolyytin tapauksessa saattaa olla tarpeen käyttää huokoista separaattorikalvoa (mahdollisia materiaaleja mm. polymeeri, selluloosa, keraami tai lasikuitu), joka toimii suojakerroksena dendriittien kasvua vastaa sekä luo katodimateriaalikerroksen ja anodimateriaalikerroksen väliin tilan nestemäiselle elektrolyyttille. Toisaalta myös kiinteän elektrolyytin tapauksessa voi huokoinen separaattorikalvo (polymeeri-, selluloosa-, keraami- tai lasikuitualusta) toimia alustamateriaalina ja/tai tukirakenteena, johon tuotetaan pinnoittamalla kiinteä elektrolyytti, joka muodostaa huokoisen alustamateriaalin läpi ionijohtavia väyliä. Joissain tapauksissa voi olla edullista pinnoittaa huokoinen alustamateriaali ennen ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen pinnoitusta esimerkiksi keraamipartikkeleita sisältävällä materiaalilla. Näin voidaan parantaa huokoisen alustamateriaalin mekaanisia ominaisuuksia ja soveltuvuutta pinnoitusprosessiin sekä mahdollistaa pinnoituksen jälkeen tapahtuvat mahdolliset korkeassa lämpötilassa suoritettavat jälkikäsittelyt.

Katodi voi olla mitä tahansa Li-ioniakkujen katodimateriaaliksi soveltuvaa materiaalia kuten litiumia sisältävät transitiometallioksidit kuten LiCoO_2 , LiMnO_2 ,

LiMn₂O₄, LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMn_{2-x}M_xO₂ (M=Co, Ni, Fe, Cr, Zn, Ta, 0.01<x<0.1), LiNiO₂, LiNi_{1-x}M_xO₂ (M=Co, Ni, Fe, Mg, B, Ga, 0.01<x<0.3), LiNi_xMn_{2-x}O₄ (0.01<x<0.6), LiNiMnCoO₂, LiNiCoAlO₂, Li₂CuO₂; LiV₃O₈, LiV₃O₄, V₂O₅, Cu₂V₂O₇, Li₂Mn₃MO₈ (M=Fe, Co, Ni, Cu, Zn), erilaiset litium-ioneja rakenteeseen varastoimaan pystyvät materiaalit (engl. "intercalation cathode materials") kuten TiS₃ ja NbSe₃ ja LiTiS₂ tai jokin polyanioniyhdiste kuten LiFePO₄. Katodimateriaaleja ovat lisäksi rikki, rikki-komposiitti- ja rikkipohjaiset materiaalit: Li₂S, siirtymämetallisulfidit MS₂ tai MS (M=Fe, Mo, Co, Ti, ...). Myös muita tarkoitukseen soveltuvia materiaaleja tai niistä muodostettuja komposiitteja tai kerrosrakenteita voidaan käyttää.

Yksiatomisessa materiaalissa ei stökiometrian suhteen yleensä ole ongelmia, ellei materiaali reagoi pinnoituskammion atmosfääriin kanssa. Moniatomisissa yhdisteissä stökiometrian hallinta on huomioitava, koska koostumuksen muutos saattaa aiheuttaa lisäksi muutoksia materiaalin rakenteessa ja toiminnallisuudessa. Erityisesti kiinteiden elektrolyyttimateriaalien tapauksessa, jotka materiaalit muodostuvat usein jopa neljästä tai viidestä eri alkuaineesta, on stökiometrian hallinta keskeistä niiden ominaisuuksien hallinnan kannalta. Jos PLD-prosessissa tapahtuu koostumuksen muutoksia kohtiosta pinnoitteeksi, on mahdollistaa huomioida se esimerkiksi yliseostamalla kohtiomateriaalia kompensoimaan tietyn yhden tai useamman aineen hävikkiä. Myös pinnoitusatmosfääriin säätämällä eli taustakaasujen osapainetta hallitsemalla voidaan seostaa esimerkiksi happea tai typpeä, jos niiden osalta tiedetään muutoksia syntyvän pinnoituksen aikana. 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 sekä vähentää valmistus- ja käsittelyvirheiden määrää.

Menetelmä soveltuu erityisesti rullalta rullalle -valmistukseen, jossa alustamateriaali, esimerkiksi huokoinen polymeerinen tai selluloosaseparaattori-, keraami- tai lasikuitu- tai kuparinen anodipuolen virrankeräin- tai Li-metallianodin nauha ohjataan rullalta pinnoitusasemille jatkuvana nauhana, minkä jälkeen pinnoitusasemalla, 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 esimerkkinsä kuvioissa 8a-c.

- 5 Peräkkäisten pinnoitusasemien sijasta voidaan vaihtoehtoisesti pinnoite 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 pinnoitusasemalla vaihdetaan kohtiomateriaali automaattisesti ja suoritetaan jonkin
- 10 toisen materiaalin, esimerkiksi lisääineen (eli seostusmateriaalin), komposiittimateriaalin toisen osapuolen tai kerrosmateriaaleissa toisen kerrosmateriaalin pinnoitus ja tätä prosessia toistetaan niin kauan kunnes haluttu kokonaisrakenne on valmis.
- 15 Pinnoitusasemilla voidaan myös valmistaa erilaisia suojakerroksia akkumateriaalien pintaan eri kerroksiin tai esimerkiksi vain viimeisen kerroksen päälle esimerkiksi estämään keskeisten seosaineiden liukenemista tai haitallisia reaktioita elektrolyytin kanssa. Riittävän ohuena valmistettu suojakerros ei merkittävästi vaikuta ionijohtavuuteen, vaikka suojakerroksen materiaali ei perusominaisuuksiltaan
- 20 olisikaan ionijohtava. Tällaisilla kerroksilla voidaan parantaa kontaktia elektrodi- ja elektrolyyttikerrosten välillä.

- Välttämättä kaikkien materiaalikerrosten pinnoitukseen ei ole tarpeen käyttää pulssilaserablaatiopinnoistusta ja valmistusketjuun voidaan liittää muitakin
- 25 materiaalikerrosten pinnoitus- ja valmistusmenetelmiä, jos se kokonaisratkaisun kannalta on optimaalista. Tällaisia tukevia menetelmiä ovat mm. CVD-teknologia (CVD = Chemical Vapor Deposition), ALD-teknologia (ALD = Atomic Layer Deposition) ja PVD-teknologia (PVD = Physical Vapor Deposition) kuten sputterointi. Mahdollisesti jopa saman materiaalikerroksen eri alueissa saattaa olla
 - 30 tarpeen ja edullista valmistaa osa kerroksesta pulssilaserteknologialla ja osa jollain mainituista muista pinnoitusteknologioista.

- 35 Laserablaatiolla irrotetun materiaalin koostumuksen tulee säilyä pinnoitteen toimivuuden kannalta oikealla alueella. Periaatteessa pulssilaserteknologia on sopiva menetelmä minimoimaan epäedulliset koostumusmuutokset esimerkiksi seosaineiden erilaisen tai eriaikaisen höyrystymisen vuoksi. Erityisesti lyhytpulssilaserteknologian avulla voidaan minimoida materiaalin sulaminen ja laajojen sula-alueiden muodostuminen, 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 laserablaatiossa, jos lasersäteiden päällekkäisyys on vähäistä. Suurilla toistotaajuuksilla laserpulssien päällekkäisyys saattaa lyhyilläkin pulssinpituuksilla saada aikaan materiaalin sulamista. Stökiömetrian muutos saattaa aiheuttaa halutun rakenteen ja oikean toiminnallisuuden menetyksen. Lisäksi teollisessa tuotannossa prosessin pitää pysyä stabiilina jatkuvasti, minkä vuoksi myös pitkillä aikaväleillä tapahtuvat muutokset kohtion koostumuksessa ovat haitallisia. Stökiömetrian hallinta on keskeinen piirre valmistettaessa ionijohtavia kiinteäelektrolyyttimateriaaleja, jotka koostuvat usein jopa neljästä tai viidestä eri alkuaineesta.

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 laserlähdettä 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 jakauma 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.

Menetelmän (pulssilaserablaatiopinnoitus, PLD) perusperiaate on kuvattu kuvion 1 periaatekuvassa, jossa pinnoitustapahtumassa mukana olevat rakenteelliset osat ja materiaalin kulkusuunnat näkyvät periaatteellisella tasolla. Kuvassa 1 ablaatioprosessin energianlähteenä toimii laservalolähde 11, jolta laservaloa ohjataan lyhyinä pulsseina 12 kohti kohtiota 13 (engl. "target"). Laserpulssit 12

aiheuttavat kohtiomateriaalin 13 pinnassa paikallista materiaalin irtoamista kohtiosta partikkeleina tai muina vastaavina osasina, jotka yllä on mainittu. Tällä tavoin syntyy materiaalivirtaa 14, joka suuntautuu kohti pinnoitettavaa kappaletta 15. Pinnoitettavasta kappaleesta 15 voidaan käyttää myös nimeä pinnoitusalue tai substraatti (engl. substrate). Oikea suuntaus voidaan toteuttaa asettamalla kohtiomateriaalipinnan 13 tason suunta sopivasti suhteessa pinnoitettavaan kappaleeseen 15 niin, että plasman muodossa vapautuvan 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 linsskejä 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 laserpulssien rintama. Tästä järjestelystä on erillinen kuvio 2.

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 yksi esimerkki kuviossa 3.

Yleisesti ottaen ablaation eräässä keksinnössä käytetyssä esimerkissä kohtion pinnan materiaalin irtoaminen ja materiaalin siirtyminen kohtiosta alustalle ja/tai aiemmin muodostetulle materiaalikerrokselle saadaan aikaan kohtioon kohdistetuilla laserpulssilla, jossa yksittäisen laserpulssin ajallinen kesto voi olla välillä 0,1 – 100000 ps. Edullisesti yksittäisen laserpulssin ajallinen kesto on välillä 0,1 – 1500 ps.

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

Laserablaatiolla irrotettu ja kohtiomateriaalista alustamateriaalille siirtyvän materiaalin muodostaman pinnoitteen on muodostettava luotettava sidos alustamateriaaliin tai aiemmin valmistettuun materiaalikerrokseen. Tämä voidaan aikaansaada riittävällä kineettisellä energialla, mikä mahdollistaa riittävän energian eri materiaalien välisen liitoksen syntymiseen. Lisäksi partikkelivaltaisen materiaalivirran tapauksessa 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

5 kaasunpaine saattaa 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-

10 alustan, pinnoitettavan kappaleen tai kohtion materiaalien kanssa. Joissain tapuksissa reaktioherkkiä pintoja voidaan suojata haitallisilta reaktioilta pinnoituskammion jäännöskaasujen kanssa käyttämällä prosessissa riittävällä osapaineella inerttiä kaasua, kuten esimerkiksi argon.

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

20 materiaali kulkee kohtion pinnan ablaatiopisteestä pinnoitettavan kappaleen pinnalle. Jos laserablaatio suoritetaan nk. termisellä ablaatiolla ja kohtiomateriaalin pinnan paikallisella sulamisella, voidaan huokoinen pinnoite ja alle $1\text{ }\mu\text{m}$:n partikkelikoko tuottaa myös matalassa taustakaasun paineessa, koska partikkelien muodostuminen tapahtuu sulapisaroiden kautta, eikä atomisoituneesta

25 materiaalista kondensoitumalla. Lisäksi partikkelipohjainen materiaalivirta voidaan aikaansaada myös edistämällä kohtiomateriaalissa partikkelien irtoamista selektiivisen energia-absorption tai kohtiomateriaalien osittaisen lohkeilun kautta.

Useiden litiumioniakuissa käytettävien materiaalien terminen, mekaaninen ja termomekaaninen käsittely on mahdollista ja eduksi rakenteen optimoimiseksi. Näillä jälkikäsittelymenetelmillä voidaan korjata esimerkiksi pulssilaserpinnoituksen puutteita ja näin varmistaa pinnoitteen tiiveys sekä säätää mikrorakennetta.

30

Pulssilaserpinnoitteessa olevan huokoisuuden poistamiseksi voidaan käyttää riittävää kylmä- tai kuumamuokkausta rakenteen tiivistämiseksi. Muokkausreduktio on määritettävä pinnoitteen jäännöshuokoisuuden mukaisesti ja lämpötilan käytöllä voidaan vähentää tarvittavaa muokkausvoimaa. Esimerkiksi kiinteiden elektrolyyttien LPS-järjestelmän tai thio-LISICON -rakenteita omaavien kiinteiden

35

elektrolyyttien tapauksessa jo noin 80 – 120 °C:n lämpötilalla voidaan vähentää muokkauksessa tarvittavaa voimaa. Muokkausvoiman tarvetta on syytä alentaa, erityisesti jos mainitut kiinteät elektrolyytit ovat pinnoitettuina mekaanisesti heikon materiaalin pinnalle. Kuumamuokkauksessa on keskeistä lämmittää muokattavia materiaaleja siten, että lämpöä ei siirry alustamateriaaliin, erityisesti jos alustamateriaali on lämpöherkkää. Muokattavan materiaalin lämmitys voidaan aikaansaada esimerkiksi kuumien lämpölevyjen, kuumakalanteroinnin, lasersäteilyn ja/tai lämpölamppujen avulla joko juuri ennen muokkausta ja/tai muokkauksen aikana, kuten esimerkiksi kuumakalanteroinnin tapauksessa kuumennettujen valssien avulla kalanteroinnin aikana.

Kiinteiden elektrolyyttien, kuten LPS-järjestelmän tai thio-LISICON -rakenteita omaavien materiaalien kiteisyyden hallintaan voidaan käyttää joko suoraan pulssilaserpinnoituksen tai edeltävän mekaanisen tai termomekaanisen käsittelyn jälkeen terminen käsittely esimerkiksi kiteisyyden hallintaan tai jäännösjännitysten pienentämiseen. Mainittujen kiinteiden elektrolyyttien kohdalla on usein tarpeen aikaansaada rakenteen hallittua kiteytymistä ionijohtavuuden tai dendriittien kasvun estokyvyn optimoimiseksi. Amorfinen rakenne saattaa olla edullisin estämään litiummetallidendriittien kasvua läpi kiinteäelektrolyyttikerroksen. Tämän johtuu raerajojen puuttumisesta raerajojen ollessa useiden tutkimusten mukaan edullinen reitti dendriittien kasvulle. Toisaalta amorfisen rakenteen ionijohtavuus ei välttämättä ole yhtä hyvä kuin ainakin osittain kiteisellä materiaalilla. Lämpökäsittelyllä voidaan tuottaa kiinteäelektrolyyttimateriaaliin kiteitä ja kiteiden määrää ja kokojakamaa voidaan säädellä lämpötilan ja ajan yhdistelmillä. Tässä tapauksessa amorfinen tai lasimainen materiaali voidaan määritellä esimerkiksi siten, että sen sisältämän kiteisen materiaalin osuus on pienempi kuin 5 paino-% tai 5 tilavuus-%.

LPS-järjestelmän kiinteille elektrolyyttimateriaaleille sopiva lämpötila-alue kiteisyyden hallintaan on välillä 150 – 300 °C tai korkeampi ja lisäksi thio-LISICON -rakenteita omaavien materiaalien tapauksessa sopivanlaista kiteisyyttä on mahdollista lisätä vielä yli 400 °C:n lämpötiloilla. On huomioitava, että lämpökäsittely on tehtävä ympäristössä, joka ei aiheuta näihin kiinteisiin elektrolyytteihin epäedullisia pintareaktioita. Keskeistä on lämpökäsittely-ympäristön matala kosteus- ja happipitoisuus. Esimerkiksi kosteuspitoisuuden tulisi olla edullisesti alle 5 ppm. Lämpötila-alueen osalta on monikerrosmateriaalien tapauksessa huomioitava lisäksi myös muut materiaalikerrokset, kuten esimerkiksi litiummetalli tai eri polymeerit, joiden suurin käsittelylämpötila voi olla huomattavasti alle 200 °C.

Optimoitaessa kiinteiden elektrolyyttien, kuten LPS-järjestelmän tai thio-LISICON -rakenteita omaavien materiaalien ominaisuuksia on myös mahdollista optimoida rakenteen kiteisyyttä kiinteäelektrolyyttikerroksen paksuussuunnassa. Yksi vaihtoehto on valmistaa aluksi koko kiinteäelektrolyyttikerros amorfisena käyttäen pulssilaserpinnoitusta, minkä jälkeen suoritetaan hallittu lämpökäsittely siten, että rakenne kiteytyy halutulta syvyydeltä. Jos amorfinen kerros on kontaktissa litiummetallin kanssa, on sen raerajoista vapaa rakenne hyvin kestävä dendriittien kasvua vastaan. Vaihtoehtoisesti voidaan valmistaa aluksi pulssilaserteknologialla kiinteäelektrolyyttikerros, joka lämpökäsitellään rakenteen kiteisyyden optimoimiseksi. Tämän jälkeen valmistetaan pulssilaserpinnoituksella ohut amorfinen kiinteäelektrolyyttikerros, joka toimii kontaktipintana litiummetallianodille.

Tasalaatuisuuden ja tuottavuuden parantamiseksi olisi edullista tuottaa mahdollisimman leveää materiaalivirtaus kohtiosta alustamateriaaliin. Tämä voidaan toteuttaa eräässä keksinnön esimerkissä jakamalla laserpulssit kääntyvillä peileillä samassa tasossa olevaksi laserpulssirintamaksi, jolloin niistä muodostuu kohtion pinnan tasossa viiva. Tämä järjestely on kuvattu kuviossa 2. Laserlähteen 11 laserpulssit 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. Laserpulssit 12 heijastuvat peileistä 21 viuhkamaiseksi laserpulssimuodostelmaksi (tai lasersädejakaumaksi) ja kyseiset heijastuneet pulssit ohjataan telesentriselle linssille 22. Laserpulssirintama saadaan telesentrisen linssin 22 avulla suunnattua olennaisesti samansuuntaiseksi laserpulssien rintamaksi 23, jolloin laserpulssit osuvat kohtiomateriaaliin 13 samassa kulmassa. Kyseinen kulma on tässä kuvion 2 esimerkin tarkastelutasossa 0° suuruinen kohtion pinnan normaalin suhteen. Materiaalin irtoaminen samalla tavalla jokaisesta laserpulssin osumakohdasta on mahdollista, jos laserpulssin energia-/intensiteettijakauma on sama jokaisessa osumakohdassa.

Laserpulssirintama voidaan toteuttaa myös muilla keinoin, mm. pyörivällä yksitahokaspeilillä, joka suuntaa laserpulssit esimerkiksi renkaanmuotoiselle kohtiomateriaalille, mistä muodostuu rengasmaisen materiaalirintama.

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 rullalle. Menetelmää voidaan
- 5 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. Laserpulssit 12 aikaansaavat materiaalin irtoamisen virtana 14 (toisin sanoen materiaalivuon muodossa) kohti pinnoitettavaa materiaalia 32, ja
- 10 tarttumisen seurauksena syntyy pinnoitettu osa 33. Pinnoitetun kalvon 33 annetaan kiertyä toisen rullan 31b ympärille kalvon liikesuunnan ollessa kuvion 4 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 haluttu osa
- 15 (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 suunnassa.
- 20 Kuvio 4 esittää litiumakun erään sovellusesimerkin rakennetta yksinkertaistettuna poikkileikkauskuvana siinä tapauksessa, että pinnoituksen alustamateriaalina on litiumnauha. Osista ensimmäinen ylhäältä lähtien on litiumnauha 41, joka voi toimia aktiivisen anodimateriaalin lisäksi sähkövirran ”keräimenä” (engl. current collector). Tämän jälkeen alaspäin edeten seuraavana osana on litiumnauhan pintaan
- 25 pinnoitettu suojakerros 42, joka voi olla esimerkiksi perusominaisuuksiltaan sähköisesti eristävä oksidi. Tällaisen suojakerroksen paksuus voi olla 1 – 1000 nm ja edullisimmin 1 – 100 nm. Seuraavaksi tulee ensimmäinen kiinteäelektrolyyttikerros 43, joka voi olla pinnoitettu suojakerroksella 44. Viidentenä kerroksena on toinen kiinteäelektrolyyttikerros 45, joka on eri materiaalia kuin ensimmäinen kiinteäelektrolyyttikerros 43. Alimpina kerroksina ovat aktiivinen
- 30 katodimateriaali 46 ja alumiinikerros 47, joka toimii sähkövirran keräimenä katodin puolella.
- 35 Kuvio 5 esittää litiumakun erään sovellusesimerkin rakennetta yksinkertaistettuna poikkileikkauskuvana siinä tapauksessa, että pinnoituksen alustamateriaalina on kuparivirrankeräin 51, joka on kerroksista ensimmäinen ylhäältä lähtien. Rakenne on muuten samanlainen kuin kuviossa 4, mutta kerroksia on kuvattu kahdeksan

kappaletta, joista ensimmäisenä on kuparivirrankeräin 51, ja litiumkerros 52 on muodostettu kuparin pinnalle pinnoittamalla.

5 Kuvio 6 esittää litiumakun anodin puolen erään sovellusesimerkin rakennetta yksinkertaistettuna poikkileikkauksena siinä tapauksessa, että pinnoituksen alustamateriaalina on separaattorikalvo 61, joka näkyy kuvassa ylimpänä. Se voi olla esimerkiksi polymeerista, selluloosasta, keraamimateriaalista tai lasikuidusta valmistettu ja voi olla pinnoitettu esimerkiksi keraamimateriaalikerroksella 62. Tämän jälkeen alaspäin edeten seuraavana osana on ionijohtava epäorgaaninen materiaalikerros 63. Seuraava kerros 64 on mahdollinen suojakerros, joka voi olla esimerkiksi ohut kerros perusominaisuuksiltaan sähköisesti eristävää oksidia tai vaihtoehtoisesti litiumin kanssa yhteensopivaa, stabiilia epäorgaanista ionijohtavaa materiaalia. Alimpana on pinnoitettu litiummetallikerros 65.

15 Kuvioissa 4–6 eri kerrokset ja niiden väliset rajapinnat on esitetty suorina, mutta todellisuudessa rakenteen ja akun toiminnan kannalta voi olla edullista, että eri kerrokset limittyvät ainakin osittain keskenään ja muodostavat kontaktin suurella pinta-alalla. Lisäksi kerrospaksuudet ovat erilaisia kullekin kerrokselle, pienimillään 0,5 nm suojakerroksien tapauksessa ja suurimmillaan 100 µm elektrodikerroksien tapauksessa. Erityisesti litiummetallianodikerroksen paksuus on edullisesti alle 50 µm, edullisemmin 1 – 40 µm ja edullisimmin 1 – 20 µm. Ionijohtavan epäorgaanisen materiaalin kerroksen tulisi olla mahdollisimman ohut, mutta riittävän paksu, jotta se estää kontaktin muodostumisen anodin ja katodin välille. Mielellään ionijohtavan epäorgaanisen materiaalin kerroksen paksuus on alle 50 µm, mieluummin alle 25 µm ja mieluiten alle 10 µm. Kemiallisena suojakerroksena toimiessaan ionijohtavan epäorgaanisen materiaalin kerros voi olla paksuudeltaan pienimmillään 0,5 – 10 nm, mutta myös jopa 100 nm.

30 Kuvio 7a esittää esimerkin kombinatorisesta pinnoitusmenetelmästä käyttäen kahta yhtäaikaista materiaalivirtaa komposiittipinnoitteen muodostamiseksi. Tässä järjestelyyn sisään tulee kaksi erillistä lasersädettä eli ensimmäinen pulssijono 71a ja toinen pulssijono 71b. Tässä lasersädepulssit on merkitty katkoviivoin, ja laserpulssit saapuvat kuva-alueelle alaoikealta. Pulssijonot 71a–b ohjataan osumaan kohtiomateriaalikappaleisiin, ts. ensimmäiseen kohtioon 72a ja toiseen kohtioon 72b. Ensimmäisen kohtion materiaali on eri materiaalia kuin toisen kohtion materiaali. Edullisesti pulssien kohtaaman kohtiopinnan suunta asetetaan kaltevaan suuntaan pulssien saapumissuuntaan nähden. Näistä interaktioista muodostuu laserablaation seurauksena materiaalivirrat 73a ja 73b, jotka näkyvät kuviossa

suoraviivaisesti etenevinä ja laajenevina materiaaalipilvinä. 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 kombinatoorisesta pinnoitusmenetelmästä käyttäen kahta yhtäaikaista materiaalivirtaa yhdistepinnoitteen muodostamiseksi. Tässä järjestelyyn sisään tulee kaksi erillistä lasersädettä eli ensimmäinen pulssijono 71c ja toinen pulssijono 71d, ja nämä pulssijonot 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 tai muuten liikuteltavaa alustaa, ja alustan liike on kuvan vasemmasta reunasta kohti oikeaa reunaa. Alustan 85 alapinta kohtaa ensiksi ensimmäisen materiaalivirran 83a, josta muodostuu ensimmäinen

pinnoituskerros 84a. Tämä ensimmäinen pinnoituskerros 84a kohtaa puolestaan alustan 85 liikkua kuvassa 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 kuviossa on esitetty.

Kuvio 8b esittää peräkkäisten pinnoitusasemien käyttöä tuottavuuden parantamiseksi komposiittirakenteita 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 vasemmalta lukien ensimmäinen ja kolmas kohtio ovat samaa ensimmäistä materiaalia "A", ja vastaavasti toinen ja neljäs kohtio ovat keskenään samaa toista materiaalia "B". Laserpulssijonoja 81a-d voidaan silti ohjata itsenäisesti ja suunnata kohtioille peilien P kautta. Tästä järjestelystä syntyy kahta erityyppistä materiaalivirtaa 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. Laserpulssijonoja 81a-d voidaan edelleen ohjata itsenäisesti ja suunnata kohtioille peilien P kautta. Tästä järjestelystä syntyy kahta erityyppistä 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.

Kuvioiden 7a–b ja 8a–c mukaisia kombinatorisia pinnoitusjärjestelyjä ja peräkkäisiä pinnoitusasemia voi olla yhdistelty niin, että esimerkiksi kuvion 8b jonkun tai joidenkin pinnoitusasemien paikalle on tarvittaessa otettu yksi muuntotyyppinen

pinnoitusjärjestely, kuten esimerkiksi kahden tai useamman kohtion käsittävä kombinatorinen pinnoitusasema kuvion 7a esimerkin periaatteen mukaisesti. Peräkkäisiä ja kombinatorisia pinnoitusjärjestelyjä voi yhdistää myös niin, että jonkun tai joidenkin materiaalilähteiden kohdalla käytetään pulssilaserablaatiopinnoitusmenetelmän asemesta jotain muuta yhteensopivaa pinnoitusmenetelmää, kuten esimerkiksi kemiallisella tyhjiöhöyrystystä, atomikerrospinnoitusta tai fysikaalisella tyhjiöhöyrystystä.

Seuraavaksi kootaan vielä yhteenvedon omaisesti keksinnön piirteet listamaiseen muotoon.

Keksintö koskee menetelmää litiumanodin ja ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen sisältävän sähkökemiallisen energian varastointilaitteen, kuten litiumakun, Li-ioniakun tai Li-ionikondensaattorin komponentin valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää vaiheet

– kohdistetaan laserpulsseja (12, 71a–d, 81a–d) ainakin yhteen kohtioon (13, 72a–d, 82a–d, 82A–D), joka sisältää epäorgaanisen ionijohtavan materiaalin muodostavat seosaineet

– irrotetaan ainakin yhtä materiaalia (14, 73a–d, 83a–d, 83A–D) ainakin yhdestä kohtiosta (13, 72a–d, 82a–d, 82A–D) laserablaatiolla,

– suunnataan irrotettua ainakin yhtä materiaalia (14, 73a–d, 83a–d, 83A–D) pinnoituksen alustamateriaaliin (15, 32, 75, 85) ainakin yhteen pintaan tai pinnan osaan.

Keksinnön tunnusmerkkinä on se, että menetelmä lisäksi käsittää vaiheen

– tuotetaan litiumanodin ja ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen sisältävän sähkökemiallisen energian varastointilaitteen, kuten litiumakun, Li-ioniakun tai Li-ionikondensaattorin osa siten, että ainakin yksi ionijohtava materiaalikerros valmistetaan pulssilaserablaatiopinnoitukseen perustuen.

Keksinnön eräässä sovelluksessa ionijohtava epäorgaaninen materiaalikerros pinnoitetaan huokoiselle polymeeri-, selluloosa-, keraami- tai lasikuitualustalle pulssilaserteknologialla, minkä jälkeen ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen pinnalle tuotetaan litiumanodikerros.

Keksinnön eräässä sovelluksessa huokoinen alusta on pinnoitettu ennen ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen pinnoitusta ainakin 80 tilavuus-%:ia keraamipartikkeleita sisältävällä materiaalilla.

- 5 Keksinnön eräässä sovelluksessa ionijohtava epäorgaaninen materiaalikerros sisältää litiumia, rikkiä ja fosforia yhteenlasketun määrän, joka on vähintään 70 paino-% ja edullisesti yli 80 paino-% kyseisen ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen kokonaismäärästä.
- 10 Keksinnön eräässä sovelluksessa tuotetun ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen toiselle pinnalle pinnoitetaan vähintään 0,5 nm paksu epäorgaaninen materiaalikerros kemiallisella tyhjiöhöyrystyksellä, atomikerrospinnoituksella, fysikaalisella tyhjiöhöyrystyksellä tai pulssilaserteknologialla.
- 15 Keksinnön eräässä sovelluksessa tuotetulle ionijohtavalle epäorgaaniselle materiaalikerrokselle suoritetaan ensin kuumamuokkaus ja sen jälkeen erillinen lämpökäsittely, joka nostaa materiaalikerroksen rakenteen ainakin 100 nm:n syvyydeltä vähintään 5 %:n tilavuusosuudelta kiteiseksi.
- 20 Keksinnön eräässä sovelluksessa tuotettu, litiumia, rikkiä ja fosforia yhteensä vähintään 70 paino-% sisältävä ionijohtava epäorgaaninen materiaalikerros on pinnoitettuna litiummetallikerroksen päälle siten, että enintään 100 nm:a paksu epäorgaaninen materiaalikerros on litiummetallin ja ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen välissä, ja tälle monikerrosrakenteelle suoritetaan muokkaus yli 25 80°C:n lämpötilassa.

Keksinnön mukaisella menetelmällä on seuraavat edut:

- 30 i. Voidaan valmistaa korkean energiatiheyden Li-ioniakkujen komponentteja monikerrosrakenteina ympäristössä, jossa herkästi reagoivat materiaalit kuten litium ja kiinteät elektrolyytit voidaan suojata kontaminaatioilla ja epäedullisilta pintareaktioilta
- 35 ii. Voidaan välttää sideaineiden ja muiden sähkökemiallisesti tarpeettomien materiaalien käyttöä, jotka materiaalit voivat pitkäaikaiskäytössä häiritä sähkökemiallisten reaktioiden toimintaa
- iii. Voidaan estää terveydelle haitallisten reaktiotuotteiden syntyminen akkukemikaalien reagoidessa ympäristön tai perinteisissä prosesseissa

- käytettävien nesteiden kanssa, kuten esimerkiksi kiinteään elektrolyytin LPS reagoi vedessä veden kanssa muodostuva H_2S
- iv. Litiumanodikerroksen paksuus voidaan säätää tarkasti
 - v. Voidaan valmistaa hyvin ohuita litiumanodikerroksia paksuudeltaan alle 20 μm , johon paksuuteen on hyvin vaikeaa päästä käytettäessä valssattuja tai pursotettuja ohutlevyjä tai folioita
 - vi. Voidaan valmistaa monikerrosrakenteita samassa hallitussa prosessiympäristössä ilman herkkien materiaalien käsittelyä esimerkiksi hapettumiselle, typettymiselle, hiilettymiselle tai kosteudelle altistavassa ympäristössä
 - vii. Voidaan aikaansaada erittäin hyvä adheesio eri materiaalikerrosten välillä välttämällä pintojen kontaminoituminen ja käyttämällä riittävä kineettistä energiaa pinnoituksessa
 - viii. Voidaan valmistaa dendriittien kasvun estäviä ionijohtavia kerroksia samalla menetelmällä (PLD) valmistetun litiummetallianodin pintaan yhdessä työvaiheessa
 - ix. Voidaan puhdistaa valssaamalla tai pursotuksella valmistetun litiummetallianodin pintaa pulssilasertekniikalla epäpuhtauksista ja esimerkiksi ilman kanssa reaktion tuloksena syntyneistä reaktiokerroksista
 - x. Voidaan valmistaa monikerrosrakenteisia ionijohtavia kerroksia eri materiaaleista eri menetelmillä valmistettujen litiumanodien pintaan ja päälle, millä voidaan maksimoida ionijohtavuus ja dendriittien kasvun ehkäisy sekä minimoida valmistuksessa ja käytössä syntyvät jännitykset ja haitalliset rajapintareaktiot
 - xi. Voidaan valmistaa materiaalikerroksia ilman vikoja kuten huokosia ja säröjä, mikä parantaa dendriittien kasvun vastustuskykyä
 - xii. Voidaan valmistaa amorfisia pinnoitteita ilman raerajoja, mikä parantaa dendriittien kasvun vastustuskykyä
 - xiii. Voidaan käyttää laserteknologiaa myös pinnoitteen jatkokäsittelyyn mm. kiteisyyden lisäämisen laserlämpökäsittelyllä
 - xiv. Voidaan käyttää myös muita menetelmiä kuin laserteknologiaa kuten kuumalamppuja, kuumalevyjä tai kuumavalssausta kiteisyyden lisäämiseen
 - xv. Voidaan käyttää kylmä- tai kuumamuokkausta rakenteen tiivistämiseen mm. LPS-järjestelmän tai thio-LISICON -rakenteita omaavien kiinteiden elektrolyyttien tai litiummetallin tapauksissa
 - xvi. Voidaan välttää perinteisiin menetelmiin kuuluvat kemikaalit, sideaineet, liima-aineet sekä veden ja liuottimien käyttö, koska menetelmä on kuiva ja sideaineita ei käytetä

- xvii. Voidaan välttää sideaineiden käyttöä, mikä vähentää akkukemian kontaminoitumista pitkäaikaiskäytössä
- xviii. Voidaan varmistaa pinnoitteiden oikea koostumus kohtiomateriaalin koostumuksen ja prosessiparametrien avulla
- 5 xix. Aktiivisen elektrodimateriaalin avointa pinta-alaa ja huokoisuutta, ja tätä kautta kontaktipinta-alaa elektrolyyttimateriaalin kanssa voidaan säätää laserpulssien parametreja, taustakaasua tai sen painetta ja kohtio-alustaeitäisyyttä muuttamalla
- xx. Voidaan vähentää tuotannollisten investointien määrää
- 10 xxi. Voidaan valmistaa huomattavasti perinteisiä materiaaliratkaisuja suuremman energiatiheyden akkuja

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.

15

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

20

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä litiumanodin ja ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen sisältävän sähkökemiallisen energian varastointilaitteen, kuten litiumakun, Li-ioniakun tai Li-ionikondensaattorin osan valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää
 - 5 vaiheet
 - kohdistetaan laserpulsseja (12, 71a–d, 81a–d) ainakin yhteen kohtioon (13, 72a–d, 82a–d, 82A–D), joka sisältää epäorgaanisen ionijohtavan materiaalin muodostavat seosaineet
 - irrotetaan ainakin yhtä materiaalia (14, 73a–d, 83a–d, 83A–D) ainakin yhdestä
 - 10 kohtiosta (13, 72a–d, 82a–d, 82A–D) laserablaatiolla,
 - suunnataan irrotettua ainakin yhtä materiaalia (14, 73a–d, 83a–d, 83A–D) pinnoituksen alustamateriaaliin (15, 32, 75, 85) ainakin yhteen pintaan tai pinnan osaan.
- tunnettu** siitä, että ainakin yhteen materiaalikerrokseen kohdistetaan
 - 15 pulssilaserpinnoituksen jälkeen terminen, mekaaninen tai termomekaaninen käsittely tai niiden yhdistelmä.
2. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmässä lisäksi kootaan litiumakku, Li-ioniakku tai Li-ionikondensaattori, jossa litiumanodin ainakin yhdellä pinnalla on ionijohtava epäorgaaninen materiaalikerros, joka on
 - 20 valmistettu käyttäen pulssilaserablaatiopinnoitusta.
3. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että litiumanodikerroksesta käsitellään sen pinta pulssilaserteknologialla ennen ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen pinnoitusta.
4. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että
 - 25 litiumanodikerros valmistetaan pulssilaserteknologialla.
5. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–2 tai 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ionijohtava epäorgaaninen materiaalikerros pinnoitetaan huokoiselle polymeeri-, selluloosa-, keraami- tai lasikuitualustalle pulssilaserteknologialla, minkä jälkeen ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen pinnalle tuotetaan
 - 30 litiumanodikerros.
6. Vaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että huokoinen alusta on pinnoitettu ennen ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen pinnoitusta ainakin 80 tilavuus-%:ia keraamipartikkeleita sisältävällä materiaalilla.

7. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että litiumanodikerros on paksuudeltaan 1–40 µm.
8. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ionijohtava epäorgaaninen materiaalikerros pinnoitetaan pulssilaserteknologialla
5 siten, että laserpulssien pituus on enintään 100 ns.
9. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen paksuus on enintään 25 µm.
10. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen paksuus on enintään 10 µm.
- 10 11. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ionijohtava epäorgaaninen materiaalikerros on oksidi tyyppiä Li-M-N-O, missä M ja N ovat eri metalleja.
12. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ionijohtava epäorgaaninen materiaalikerros sisältää litiumia, rikkiä ja fosforia
15 yhteenlasketun määrän, joka on vähintään 70 paino-% kyseisen ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen kokonaismäärästä.
13. Jonkin aiemman vaatimuksen 1–12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että litiummetallianodin ainakin yhdellä pinnalla ja päällä on kaksi eri materiaalikerrosta, joista ainakin toinen on ionijohtava epäorgaaninen materiaali.
- 20 14. Jonkin aiemman vaatimuksen 1-13 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuumamuokkaus suoritetaan ainakin yhdelle materiaalikerrokselle lämpötilassa, joka on yli 80 °C.
15. Vaatimuksen 14 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuumamuokkaus suoritetaan ionijohtavalle epäorgaaniselle materiaalikerrokselle, joka sisältää
25 litiumia, rikkiä ja fosforia yhteenlasketun määrän, joka on vähintään 70 paino-% kyseisen ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen kokonaismäärästä.
16. Jonkin aiemman vaatimuksen 14-15 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuumamuokatulle materiaalille suoritetaan kuumamuokkauksen jälkeen lämpökäsittely lämpötilassa, joka on yli 150 °C.

17. Vaatimuksen 16 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuumamuokkauksen jälkeinen lämpökäsittely suoritetaan ainakin osin lasersäteilyllä.

18. Jonkin aiemman vaatimuksen 16-17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuumamuokkauksen jälkeinen lämpökäsittely nostaa ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen rakenteen ainakin 100 nm:n syvyydeltä vähintään 5 %:n tilavuusosuudelta kiteiseksi.

19. Jonkin aiemman vaatimuksen 14-18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kuumamuokkaus suoritetaan siten, että kuumamuokattavassa materiaalissa on materiaalikerroksina ainakin ionijohtava epäorgaaninen materiaalikerros ja litiummetallikerros.

20. Jonkin aiemman vaatimuksen 1-19 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että litiumia, rikkiä ja fosforia yhteensä vähintään 70 paino-% sisältävän ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen toiselle pinnalle pinnoitetaan vähintään 0,5 nm paksu epäorgaaninen materiaalikerros kemiallisella tyhjiöhöyrystyksellä, atomikerrospinnoituksella, fysikaalisella tyhjiöhöyrystyksellä tai pulssilaserteknologialla.

21. Jonkin aiemman vaatimuksen 1-20 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että litiumia, rikkiä ja fosforia yhteensä vähintään 70 paino-% sisältävä ionijohtava epäorgaaninen materiaalikerros on amorfinen siten, että sen sisältämän kiteisen materiaalin osuus on enintään 5 paino-%.

22. Jonkin aiemman vaatimuksen 1-21 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että litiumia, rikkiä ja fosforia yhteensä vähintään 70 paino-% sisältävä ionijohtava epäorgaaninen materiaalikerros on pinnoitettuna litiummetallikerroksen päälle siten, että enintään 100 nm:a paksu epäorgaaninen materiaalikerros on litiummetallin ja ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen välissä, ja tälle monikerrosrakenteelle suoritetaan muokkaus yli 80 °C:n lämpötilassa.

23. Vaatimuksen 22 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rakenteelle suoritetaan kuumamuokkauksen jälkeen lämpökäsittely yli 150 °C:n lämpötilassa.

24. Litiumia hyödyntävä sähkökemiallinen energian varastointilaite, joka käsittää:

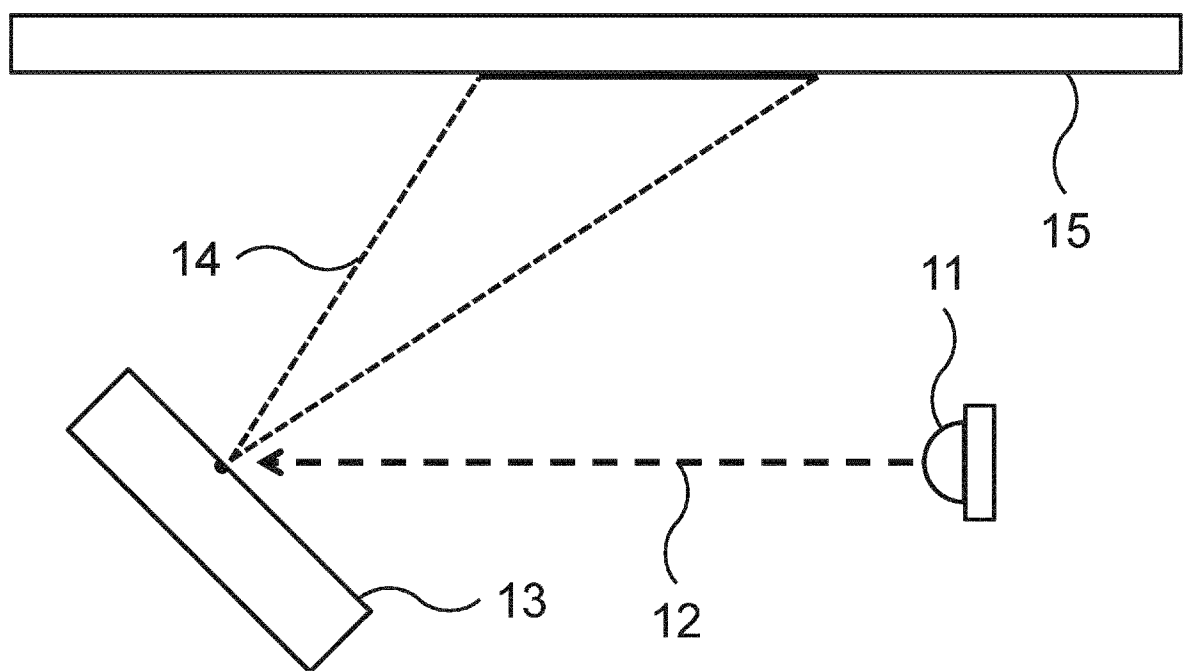
- a. katodimateriaalin, ja
- b. litiummetallianodin,

tunnettu siitä, että laite lisäksi käsittää

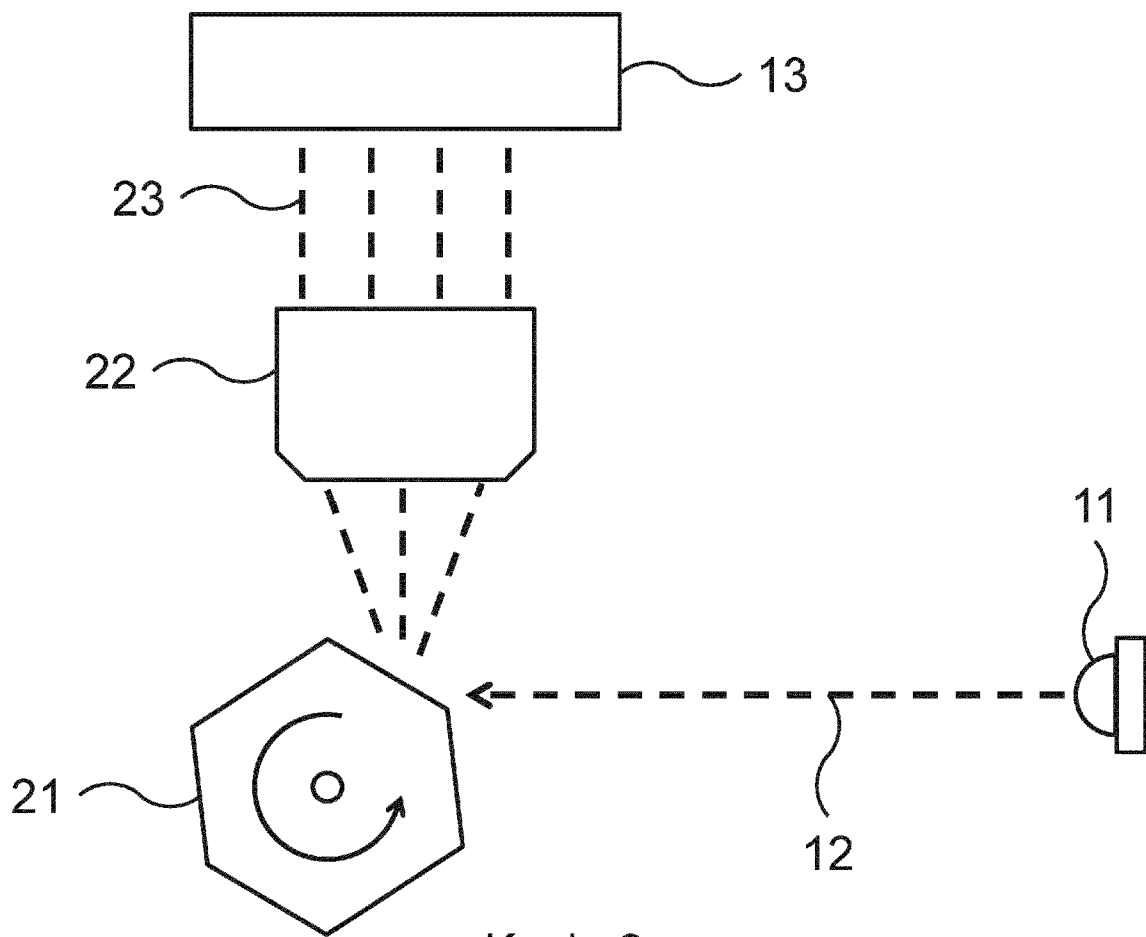
c. litiummetallianodin ainakin yhdellä pinnalla ionijohtavan epäorgaanisen materiaalikerroksen, jonka

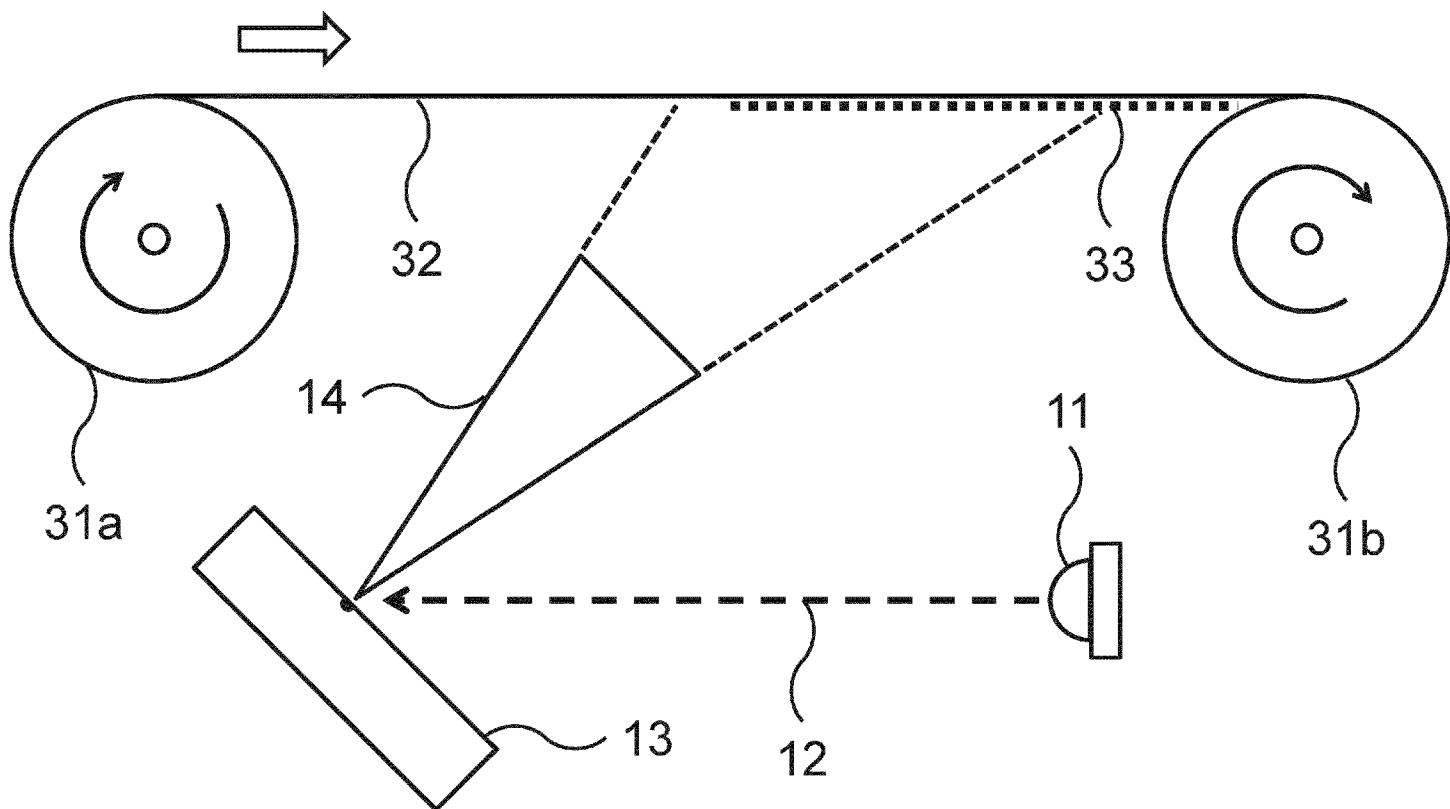
d. materiaalikerroksen valmistuksessa on hyödynnetty jonkin vaatimuksen 1–23

5 mukaista menetelmää.

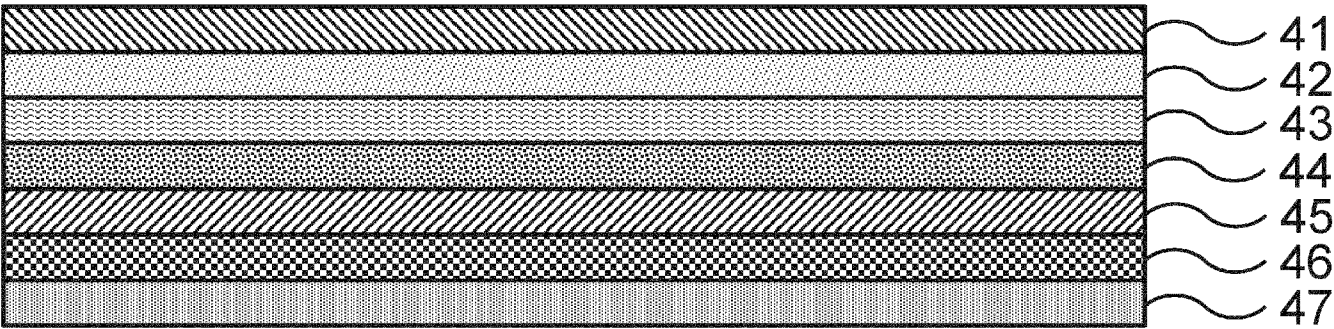


Kuvio 1

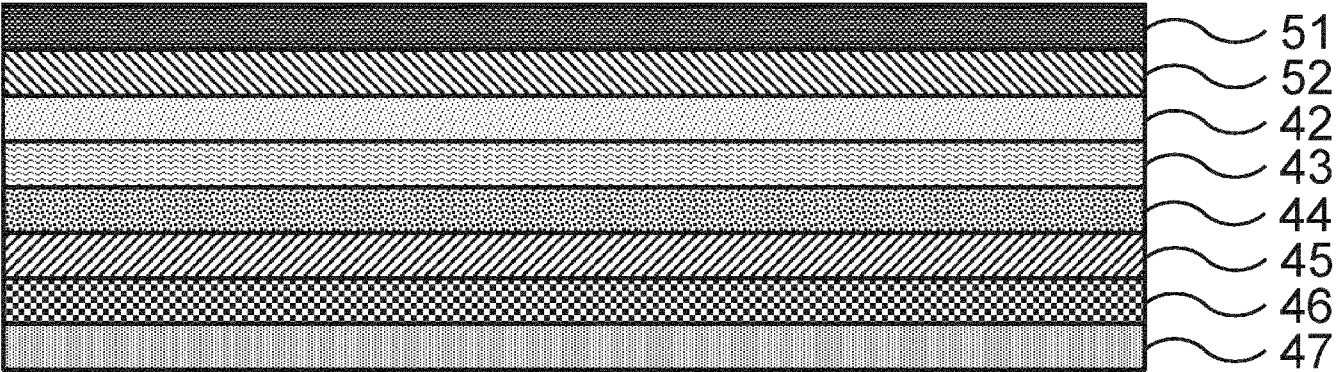




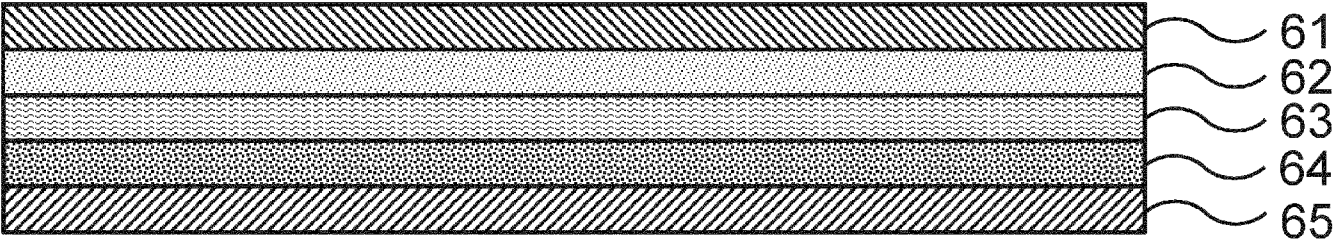
Kuvio 3



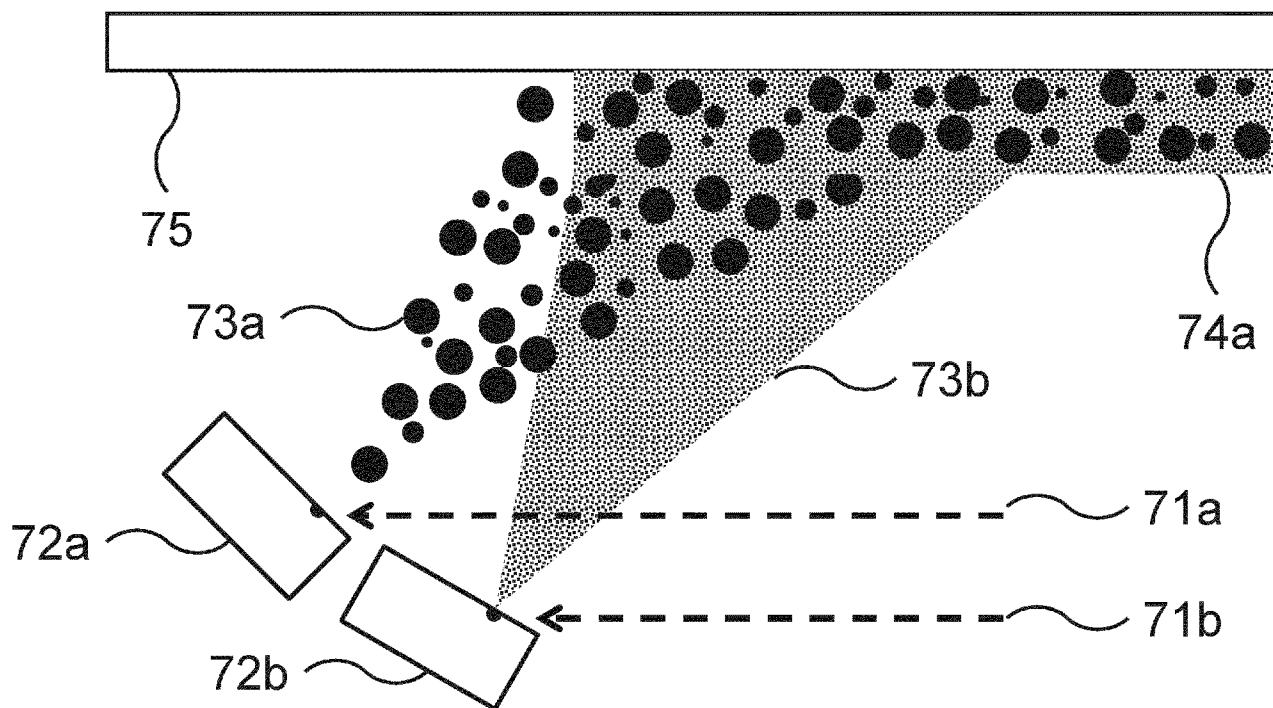
Kuvio 4



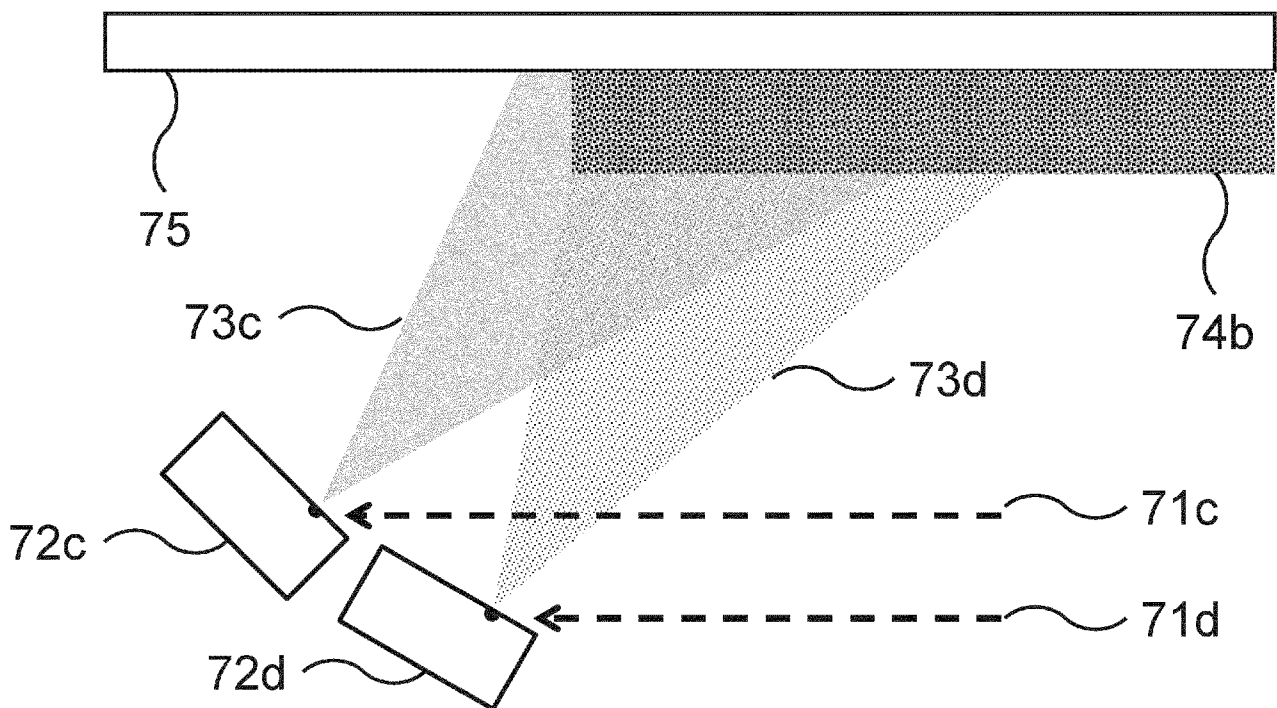
Kuvio 5



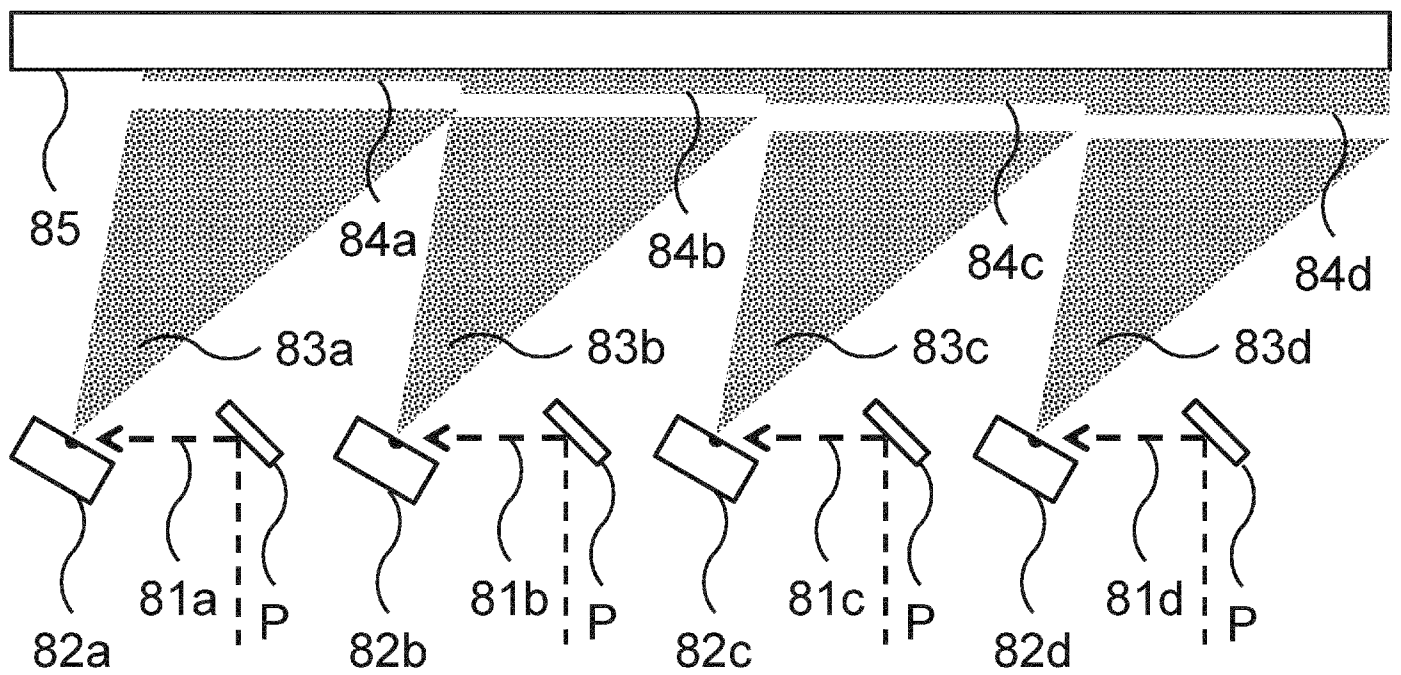
Kuvio 6



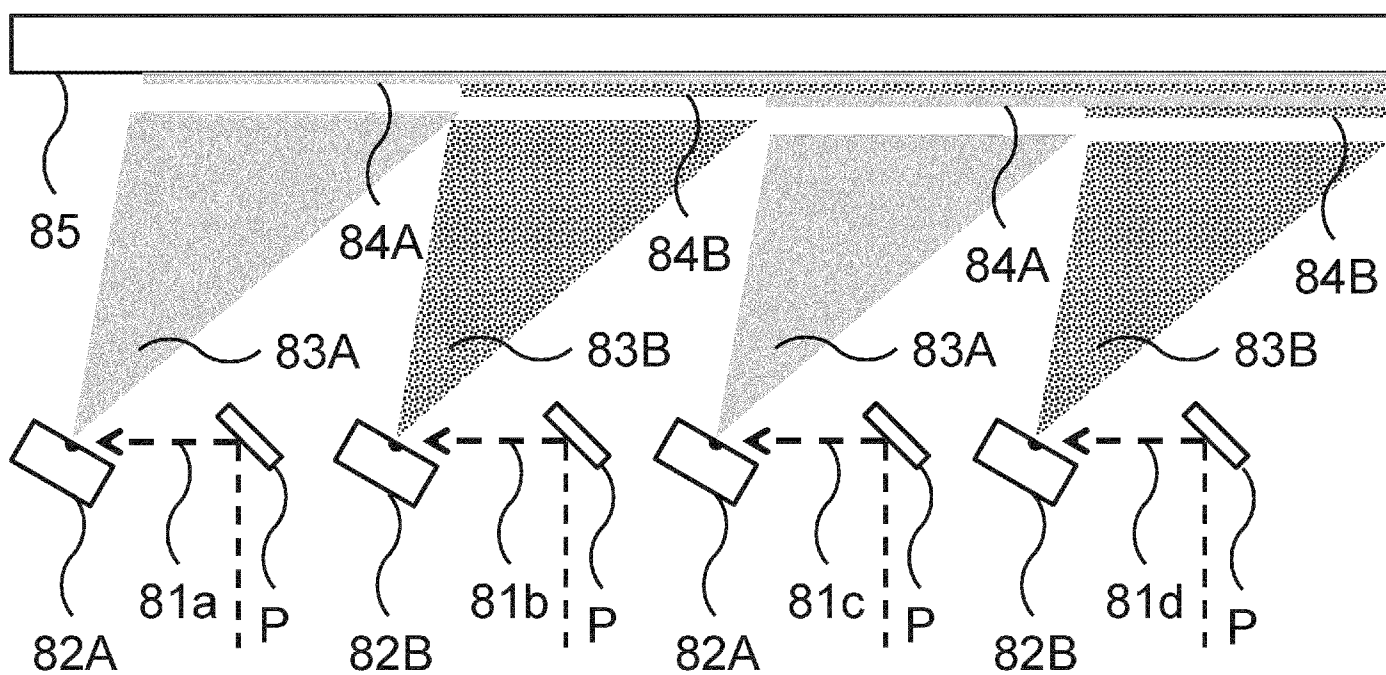
Kuvio 7a



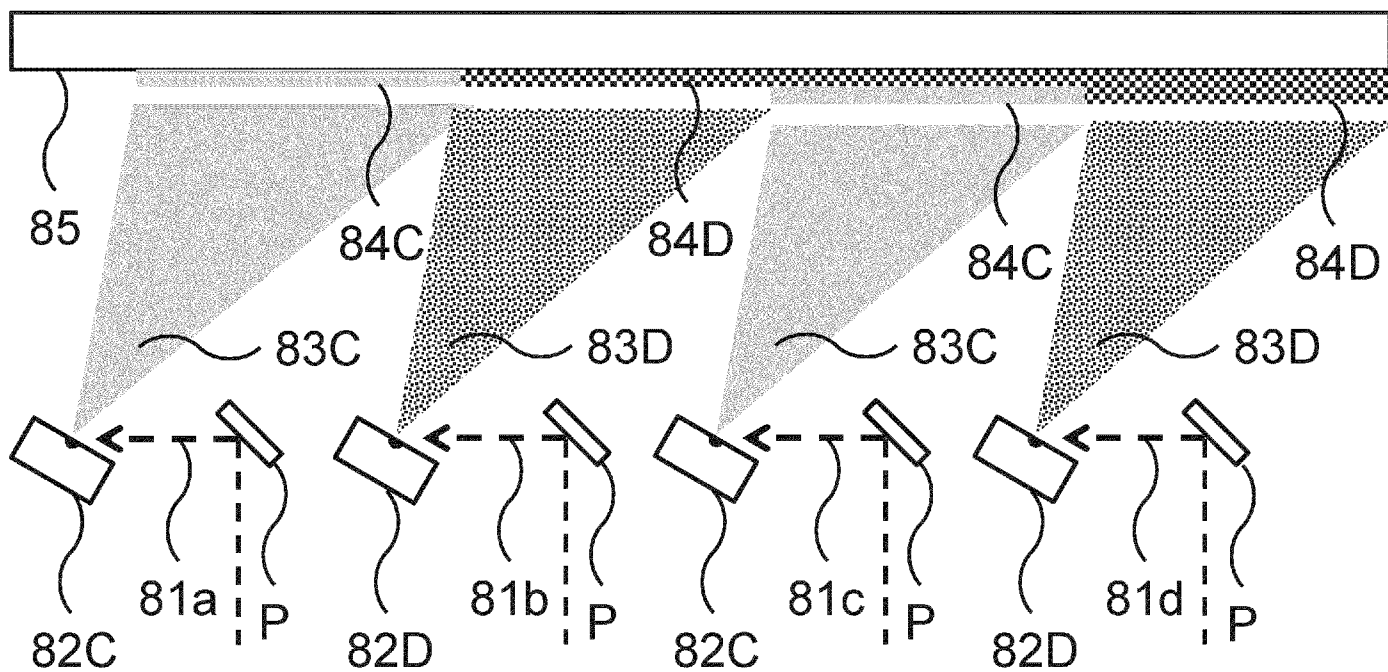
Kuvio 7b



Kuvio 8a



Kuvio 8b



Kuvio 8c

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

Patentti- ja rekisterihallitus
00091 PRH

TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIHAKEMUS NRO		LUOKITUS	
20217036		IPC H01M 10/0562 (2010.01) C23C 14/28 (2006.01) C23C 14/56 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/1395 (2010.01)	CPC H01M 10/0562 C23C 14/28 C23C 14/562 H01M 4/0423 H01M 4/382 H01M 10/052 H01M 4/134 H01M 4/1395 H01M 2300/0065 Y02E 60/10
TUTKITUT PATENTTILUOKAT (luokitusjärjestelmät ja luokkatiedot)			
IPC: H01M, C23C, Y02E			
TUTKIMUKSESSA KÄYTETYT TIETOKANNAT			
EPODOC, EPO-Internal full-text databases, Full-text translation databases from Asian languages, WPIAP, PRH-Internal, XP3GPP, XPIEE, XPESP, XPIOP, XPMISC, XPOAC, COMPDX			

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot ja olennaiset kohdat	Koskee vaatimuksia
X	EP 1739769 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES [JP]) 03. tammikuuta 2007 (03.01.2007) kappaleet [0010]-[0012]; [0025]	1-4, 7, 9, 10, 12-24
X	WO 2018134486 A1 (PICODEON LTD OY [FI]) 26. heinäkuuta 2018 (26.07.2018) sivu 2, rivit 17-19; sivu 3, rivit 1-5	1, 2, 8, 14 , 16
X	EP 2353203 B1 (TOYOTA CHUO KENKYUSHO KK [JP]) 02. lokakuuta 2013 (02.10.2013) kappaleet [0017], [0044]	1, 9-11, 14, 16

Jatkuu seuraavalla sivulla ☒

*) X Julkaisu, jonka perusteella keksintö ei ole uusi tai ei eroa olennaisesti ennestään tunnetusta tekniikasta.
Y Julkaisu, jonka perusteella keksintö ei eroa olennaisesti ennestään tunnetusta tekniikasta, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu yhdessä.
A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu.

O Tullut julkiseksi esitelmän välityksellä, hyväksikäyttämällä tai muutoin muun kuin kirjallisen esityksen avulla.
P Julkaistu ennen hakemuksen tekemispäivää mutta ei ennen aikaisinta etuoikeuspäivää.
T Julkaistu hakemuksen tekemispäivän tai etuoikeuspäivän jälkeen ja valaisee keksinnön periaatetta tai teoreettista taustaa.
E Aikaisempi suomalainen tai Suomea koskeva patentti- tai hyödyllisyysmallihakemus, joka on tullut julkiseksi hakemuksen tekemispäivänä (etuoikeuspäivänä) tai sen jälkeen.
D Julkaisu, joka on mainittu hakemuksessa.
L Julkaisu, joka kyseenalaistaa etuoikeuden, osoittaa toisen julkaisun julkaisupäivämäärän tai johon viitataan jostakin muusta syystä.

& Samaa patenttiperheeseen kuuluva julkaisu.

Tämä asiakirja on koneellisesti allekirjoitettu.

Lisätietoja liitteessä ☐

Päiväys

21.10.2021

Tutkijainsinööri

Kristina Uusi-Esko

Puhelin 029 509 5000

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

Patentti- ja rekisterihallitus

00091 PRH

TUTKIMUSRAPORTTI**PATENTTIHAKEMUS NRO**

20217036

VIITEJULKAISUT, JATKOA

Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot ja olennaiset kohdat	Koskee vaatimuksia
X	Ahn, J-K. et al., Electrochimica Acta, Vol. 50, sivut 371-374, (04.08.2004). tiivistelmä	1, 9-11, 14, 16
X A	WO 0139301 A2 (MOLTECH CORP [US]) 31. toukokuuta 2001 (31.05.2001) sivu 3, rivi 16 – sivu 4, rivi 27; sivu 24, rivi 30 – sivu 25, rivi 10; sivu 40, rivit 9-13	1, 2, 5, 14, 24 6
X	WO 2018087427 A1 (PICODEON LTD OY [FI]) 17. toukokuuta 2018 (17.05.2018)	1, 8-10
A	US 2012070746 A1 (MIKHAYLIK YURIY V [US] et al.) 22. maaliskuuta 2012 (22.03.2012)	1-24