

Ville-Petteri Savolainen

YMPÄRISTÖYSTÄVÄLLISET AKKUTEK- NOLOGIAT JA NIIDEN KAUPALLISTUMI- NEN ÄLYKKÄISSÄ TYÖKONEISSA

Kandidaatintyö
Informaatioteknologian ja viestinnän tiedekunta
Tarkastaja: Risto Mikkonen
Huhtikuu 2023

TIIVISTELMÄ

Ville-Petteri Savolainen: Ympäristöystävälliset akkuteknologiat ja niiden kaupallistuminen älykkäissä työkoneissa
(Environmentally friendly battery technologies and their commercialization in smart mobile machinery)
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Tieto- ja sähkötekniikan kandidaatin tutkinto-ohjelma, sähkötekniikka
Huhtikuu 2023

Älykkäitä liikkuvia työkoneita käytetään monissa ammatillisissa sovelluskohteissa. Päästövoitteet ja lainsäädäntö ovat pakottaneet valtioita panostamaan ympäristöystävällisten akkuteknologioiden kehittämiseen hiilijalanjäljen minimoimiseksi. Tässä työssä selvitetään potentiaalisimmat kehitteillä olevat ympäristöystävälliset akkuteknologiat ja arvioidaan niiden mahdollista kaupallistumista älykkäissä työkoneissa. Lisäksi vertaillaan selvitettyjen akkuteknologioiden teknisiä ominaisuuksia, haasteita ja liiketoiminta-aspekteja.

Akkujen tarve on viime vuosina lisääntynyt merkittävästi ja lisääntyy edelleen liikenteen sähköistymisen takia. Tällä hetkellä suosiossa olevat litiumioniakut alkavat kuitenkin saavuttaa teoreettisia rajojaan kehityksen suhteen. Litiumioniakuissa käytetään nikkeliä ja kobolttia, joiden saatavuus on tulevaisuudessa kyseenalaista. Nikkeli ja koboltti ovat myös ympäristölle haitallisia raskasmetalleja. Uusia ympäristöystävällisempiä akkuteknologioita kehitetään kohtaamaan tulevaisuuden haasteet kestävyuden, kustannusten ja materiaalien riittävyyden näkökulmasta.

Tässä työssä esitellään neljä ympäristöystävällistä akkuteknologiaa, joita voidaan mahdollisesti käyttää älykkäiden työkoneiden sähköistyksessä. Akkuteknologiat ovat kaksoishiiliakku, litium-ilma-akku, litium-rikkiakku ja natriumioniakku. Litium-rikkiakku ja natriumioniakku perustuvat pitkälti nykyisen litiumioniakun tekniikkaan. Kaikista esiteltävistä akkuteknologioista on saatu poistettua koboltti ja nikkeli.

Kaksoishiiliakku on uudelleenladattava akku, joka käyttää anodi- ja katodimateriaalinaan hiiltä. Sen etuja ovat edullisuus, kierrätettävyys ja suorituskyky. Kaksoishiiliakun haasteita ovat oikeanlaisen elektrolyytin kehittäminen ja itsepurkautuminen. Litium-ilma-akku koostuu litium anodista ja ilmakatodista. Sen kiinnostavia piirteitä ovat korkea energiatiheys ja edullisuus. Litium-ilma-akun haasteena ovat alhainen purkautumisnopeus ja turvallisuusongelmat. Litium-rikkiakussa käytetään katodimateriaalina rikkiä, joka mahdollistaa korkean energiatiheyden. Muita etuja ovat esimerkiksi turvallisuus ja laajempi käyttöalue lämpötilan näkökulmasta. Litium-rikkiakuissa ongelmana ovat rikin huono sähköjohtavuus ja akun huono syklinen kestävyys. Natriumioniakkujen kehitystä motivoivat natriumin edullisuus ja hyvä saatavuus. Haasteina niissä ovat elektrodien valinta ja energiatiheyden ja käyttöjännitteen kehittäminen.

Läpikäydyissä akkuteknologioissa on kussakin omat etunsa ja haasteensa. Selvää on, että kehitystyön täytyy jatkua vielä, jotta akkujen kaupallistuminen on mahdollista. Näissä akkuteknologioissa on kuitenkin potentiaalia nykyisten litiumioniakkujen korvaajaksi ympäristökysymysten noustessa yhä tärkeämmäksi aiheeksi.

Avainsanat: älykäs työkone, kaksoishiiliakku, litium-ilma-akku, litium-rikkiakku, natriumioniakku

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO.....	1
2. ÄLYKKÄÄT LIIKKUVAT TYÖKONEET	3
3. AKUN TEORIA	5
3.1 Perinteinen akku	5
3.2 Ympäristöystävällinen akku tässä työssä.....	8
4. YMPÄRISTÖYSTÄVÄLLISET AKKUTEKNOLOGIAT.....	10
4.1 Kaksoishiiliakku.....	10
4.2 Litium-ilma-akku	13
4.3 Litium-rikkiakku	16
4.4 Natriumioniakku	18
5. AKKUJEN TULEVAISUUDEN NÄKYMÄT JA KAUPALLISTUMINEN	21
5.1 Akkuteknologioiden teknisten ominaisuuksien vertailu	21
5.2 Akkuteknologioiden liiketoiminta-aspektien vertailu ja tulevaisuus	24
5.3 Akkuteknologioiden kehityshaasteet.....	26
6. JOHTOPÄÄTÖKSET	28
LÄHTEET	30

1. JOHDANTO

Kestävyys on ollut esillä megatrendinä teollisuudessa viime vuosina. Kestävyydellä tarkoitetaan luonnonvarojen loppumisen välttämistä, jotta ekologinen tasapaino voidaan säilyttää. Kestävyteen vahvasti liitännäinen kestävä kehitys tarkoittaa nykyhetken tarpeiden tyydyttämistä ilman, että vaarannetaan tulevan sukupolven kykyä tyydyttää omia tarpeitaan. [1] Akkukehityksen tulevaisuuden haasteena onkin kestävä akun kehittäminen, joka ei kuluta luonnonvaroja ja on edullinen pidemmällä aikavälillä. Tämä on osaltaan haastava tehtävä, koska täysin kestävä akun tuottamiseksi pitää kehitystä tapahtua kaikissa akun eliniän vaiheissa.

EU-taksonomian tarkoituksena on luokitella selkeästi, milloin yrityksen toiminta on kestävää tai ympäristöystävällistä. Kestävä kehitys mukaisesti toimivien yritysten pitäisi hyötyä suuremmista investoinneista. Lainsäädännöllä pyritään siis palkitsemaan kestävä kehitys mukaisesti toimivia yrityksiä ja edistämään EU:n vuoden 2050 hiilineutraalia tavoitetta. Tämä lainsäädäntö koskee kaikkia Euroopan unionin alueella toimivia yrityksiä ja luo näin paineita uusiutuviin teknologioihin siirtymisestä. [2] Suomi on myös sitoutunut edistämään EU:n hiilineutraalia tavoitetta ja tavoitteleekin olevansa hiilineutraali vuonna 2035. Tavoitteeseen on tarkoitus päästä lisäämällä hiilinieluja ja nopeuttamalla päästövähennystoimia. [3]

Logistiikkateollisuus aiheuttaa merkittävän osan maailman päästöistä. Suuri osa päästöistä syntyy myös teollisuudessa käytetystä sähköstä. Tästä johtuen uusiutuvaan energiaan siirtyminen ja sen varastointiratkaisut ovat tärkeä osa kohti hiilineutraalia maailmaa siirryttäessä. Teollisuudessa käytetään paljon erilaisia työkoneita, joiden sähköistäminen auttaa hiilineutraaliustavoitteeseen pääsemistä. Sähköistämiseen tarvitaan ympäristöystävällisiä akkuratkaisuja. Ympäristöystävälliset akkuteknologiat eivät ole vielä varsinaisesti kaupallistuneet, mutta niiden eteen tehtävä tutkimustyö on laajentunut viime vuosina merkittävästi.

Työn tavoitteena on tutkia tällä hetkellä kehitteillä olevia ympäristöystävällisiä akkuteknologioita ja arvioida niiden kaupallistumista älykkäissä työkoneissa. Luvussa 2 käydään läpi älykkäiden liikkuvien työkoneiden määrittelyä. Luvussa 3 perehdytään perinteisen akun teoriaan sekä tässä työssä tutkittavien ympäristöystävällisten akkujen määrittelyyn.

Luvussa 4 esitellään potentiaalisimmat ympäristöystävälliset akkuteknologiat ja käsitellään tarkemmin yksittäin näiden teknologioiden taustat. Luvussa 5 vertaillaan ympäristöystävällisten akkuteknologioiden ominaisuuksia, tulevaisuuden näkymiä ja kehityshaasteita. Luvussa 6 käydään läpi tärkeimmät havainnot ja tehdään johtopäätökset asiasta.

2. ÄLYKKÄÄT LIIKKUVAT TYÖKONEET

Liikkuva työkone määritellään koneeksi, laitteeksi tai ajoneuvoksi, joka ei ole tarkoitettu ihmisten tai tavaroiden kuljetukseen maantiellä. Usein liikkuvia työkoneita käytetään intensiivisessä, mahdollisesti ammattikäytössä, tietyssä työvaiheessa ja -ympäristössä. Niitä käytetään tyypillisesti useita tunteja päivässä ja pitkiä vuoroja yhtämittaa. Joissakin erikoisympäristöissä kuten kaivoksissa työvuoro voi olla jopa 24 tuntia vuorokaudessa. Maailmalla olevien liikkuvien työkoneiden suuresta määrästä ja intensiivisestä käytöstä johtuen työkoneilla on suuri vaikutus päästöihin. [4]

Liikkuvat työkoneet ovat usein pyörä- tai tela-alustaisia koneita, joilla on jokin erityinen työtehtävä. Työkoneet jaetaan siis erilaisiin luokkiin sovelluskohteensa mukaan. Tyypillisimpiin konetyyppeihin lukeutuvat muun muassa maansiirtokoneet ja rakennuskoneet. Liikkuvat työkoneet voidaan jaotella seuraavalla tavalla [4]:

- Rakennus tai maansiirtokoneet: kaivinkoneet, kuormaajat, puskutraktorit
- Tavaroiden tai materiaalinkäsittelylaitteet: trukit, nosturit, konttilukit
- Kiinteistöhuoltokoneet: puutarhanhoito- ja siivouskoneet
- Maatalouskoneet: metsäkoneet, puimurit, traktorit

Jaottelussa on tietenkin jonkin verran päällekkäisyyttä ja työkoneita voidaan käyttää rishtiin eri sovelluksissa. Kaikkien työkoneiden tarkoitus on kuitenkin maksimoida työprosessin suorituskyky ja prosessin tehokkuus. Aikaisemmin liikkuvien työkoneiden energiatehokkuutta ei ollut priorisoitu kovin korkealle. Nykyisin iso osa käytettävistä koneista perustuu vielä perinteiseen polttomoottoriteknologiaan. Energian hinnan nousu ja kiristyneet päästötavoitteet pakottavat painottamaan energiatehokkuuden merkitystä työkoneiden suunnittelussa. Voimansiirtojen sähköistäminen onkin yksi lupaavimmista keinoista vastata päästöjen vähentämiseen. [4] Robotiikka ja automaation hyödyntäminen on varsinkin viime vuosina lisääntynyt merkittävästi. Automaation avulla älykkäät liikkuvat työkoneet pystyvät käsittelemään raskaitakin työkuormia tarkasti turvallisuuden edellyttämällä tavalla. Kuljettajan työtä pystytään myös helpottamaan ja joissain sovelluksissa kuljettajaa ei enää tarvita ollenkaan.

Älykkäiden liikkuvien työkoneiden sähköistyminen muuttaa logistiikkaa, kaivosteollisuutta sekä maa- ja metsätaloutta merkittävästi. Monia asioita, kuten komponentit, työkoneet, työsyklit ja energianjakelu, täytyy ottaa kokonaisuudessa huomioon. Liikkuviissa

työkoneissa akkujärjestelmät voivat joutua toimimaan vaihtelevissa olosuhteissa. Koneiden tehontarve voi vaihdella nopeasti, ja keskimääräinen teho on alhainen verrattuna huipputehotarpeisiin. Tämä vaatii akulta suuren tehon lataus- ja purkukykyä. [4][5] Intensiivinen työkoneiden käyttö vaatii myös usein akkujen pikalatausmahdollisuutta, jotta työtoiminta ja tuottavuus eivät keskeydy pitkäksi aikaa.

Tässä työssä keskitytään raskaisiin älykkäisiin liikkuviin työkoneisiin. Näissä koneissa akkusuunnittelussa pitää ottaa erityisesti huomioon toimintaolosuhteet, energia- ja teho- tiheys, syklinen kestävyys ja mahdollinen pikalatausmahdollisuus. Turvallisuus ja kestävyys ovat olleet teollisuudessa merkittävästi esillä. Turvallisuutta parantamalla pyritään ehkäisemään kaikki tapahtuvat työtaturmat. Älykkäistä liikkuvista työkoneista tulee hiilidioksidipäästöjä koko elinkaaren ajan. Päästöjä voidaan vähentää moottorien energiatehokkuutta parantamalla, koneiden energiatehokkuutta parantamalla tai optimoimalla koneiden käyttöä. Päästölainsäädännön ja luonnonvarojen mahdollisen loppumisen takia tässä työssä koneiden sähköistämisen akkumahdollisuuksia pohditaan varsinkin ympäristöystävällisyyden näkökulmasta.

3. AKUN TEORIA

Nykypäivänä akkuja käytetään laajasti erilaisissa sovelluskohteissa sähköenergian varastointiin. Akku on käytössä niin kannettavassa pienessä elektroniikassa kuin myös sähköajoneuvoissa ja sähköenergiajärjestelmissä. Tämän takia akuille on erilaisia vaatimuksia sovelluskohteesta riippuen. Uskotaan, että ensimmäisen akun kehitti italialainen Alessandro Volta (1745–1827) vuonna 1800 [6]. Ensimmäisen oikeasti uudelleenladattavan akun teki lyijyhappokennosta Gaston Plante (1834–1889) vuonna 1859. Nämä ensimmäiset akut olivat märkäkennoisia akkuja, joissa happoliuoselektrolyyttiin laitettiin metallielektrodi. [7]

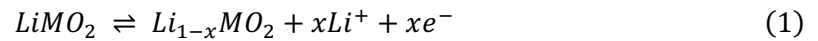
3.1 Perinteinen akku

Suurin osa kehitetyistä ja kehitteillä olevista akuista perustui samaan perusteoriaan. Kemiallisten yhdisteiden energia toimii tallennusvälineenä, ja akun purkamisen aikana tapahtuvan kemiallisen prosessin johdosta vapautuu energiaa. Tämä vapautuva energia voidaan ottaa käyttöön sähkövirran muodossa. [8] Akut jakautuvat kahteen luokkaan uudelleenlatauspotentiaalinsa perusteella: primääriakkuihin (primary batteries) ja ladattaviin akkuihin (secondary batteries). Primääriakkujen uudelleenlatauskyky on rajallinen, kun taas ladattavat akut on suunniteltu purkamaan ja varaamaan varausta yhä uudelleen [8]. Akku rakentuu joko sarjaan tai rinnan kytketyistä akkukennoista.

Käytännössä kaikissa perinteisissä akuissa kennoreaktio tapahtuu elektrolyyttiliuoksen ja kahden elektrodin välillä. Positiivinen elektrodi eli katodi ja negatiivinen elektrodi eli anodi reagoivat keskenään muodostaen hapettumis- ja pelkistymisreaktiot. Hapettumisreaktio tapahtuu anodin pinnalla anodin vapauttaessa elektroneja, jotka kulkeutuvat ulkoisen virtapiirin kautta katodille. Katodilla tapahtuu samalla pelkistymisreaktio, kun anodilta vapautuvat ionit siirtyvät elektrolyytin läpi katodin pinnalle. Reaktion tapahtuessa näin päin akun varaustaso laskee. Vastaavasti reaktion tapahtuessa päinvastoin akun varaustaso nousee. Akun latautuessa saman verran energiaa täytyy syöttää kennoon.

Tarkastellaan hapettumis- ja pelkistymisreaktiota tarkemmin litiumioniakussa. Tyypillisissä litiumioniakuissa käytetään katodimateriaalina kobolttioksidia ($LiCoO_2$) ja anodimateriaalina grafiittia. Kaavassa 1 $LiMO_2$ esittää positiivista katodimateriaalia ja kaavassa 2 C esittää negatiivista anodimateriaalia. Kirjain M kaavassa 1 voi olla mikä tahansa metalli, jota katodimateriaaleissa käytetään, esimerkiksi koboltti, nikkeli tai man-

gaani. Kirjain C kaavassa 2 voi olla esimerkiksi grafiittia tai muuta hiilipohjaista materiaalia. Kertoimet x ja y valitaan litiumin elektrodimateriaalien moolikapasiteettien perusteella. [9] Litiumionikennon reaktiot ovat positiivisella navalla:



(kokonaisreaktio)

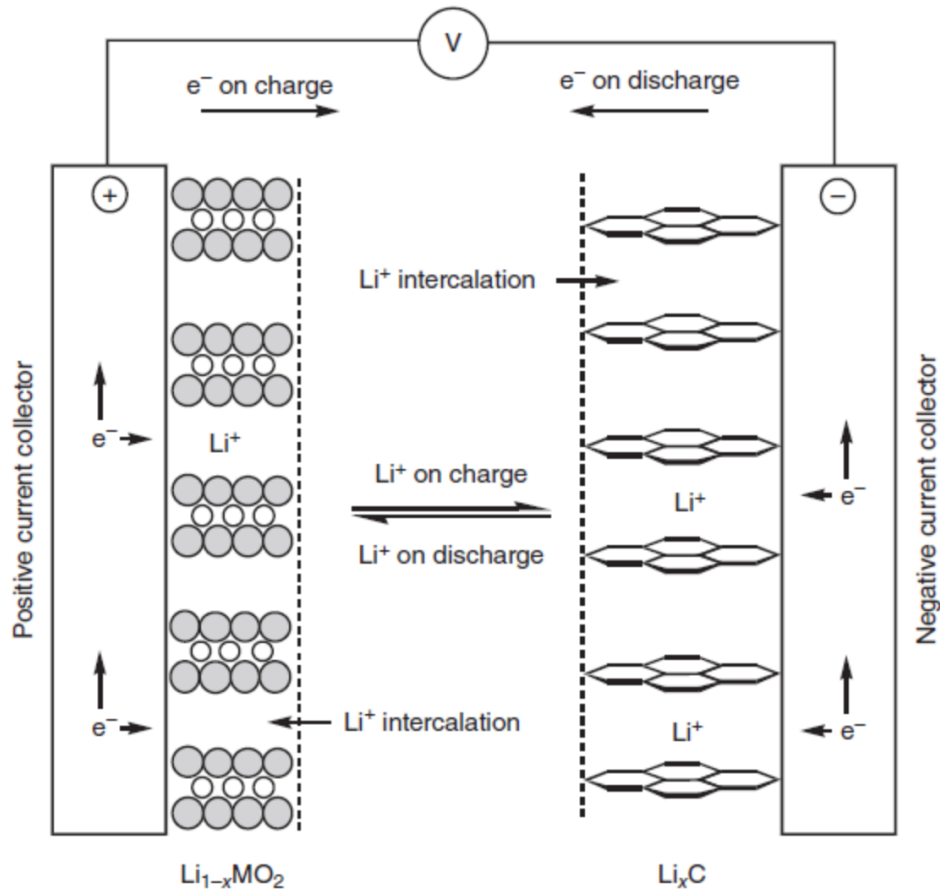
Kaavasta 1 nähdään, miten etenevä reaktio tapahtuu akun latautuessa ja palautuva reaktio akun purkautuessa. Latautuessa katodilla tapahtuu hapettumisreaktio ja purkautuessa pelkistymisreaktio. Negatiivisella navalla tapahtuvat reaktiot:



(kokonaisreaktio)

Kaavan 2 mukaan negatiivisella navalla tapahtuu etenevä reaktio akun latautuessa ja palautuva reaktio akun purkautuessa. Anodilla tapahtuu latautuessa siis pelkistymisreaktio ja purkautuessa hapettumisreaktio.

Kuvassa 1 on esitetty yksinkertaisesti perinteinen litiumkenno ja sen kennoreaktiot. Vasemmalla kuvassa on positiivinen elektrodi eli katodi ja oikealla negatiivinen elektrodi eli anodi.



Kuva 1: Litiumkennossa tapahtuvat elektrodireaktiot [8]

Kuvassa 1 nähdään lataus- ja purkautumisreaktiot negatiivisella ja positiivisella navalla perinteisessä akkukennossa. Litiumkennossa ei ole metallista litiumia ollenkaan, joten litiumioniakut ovat turvallisempia ja vähemmän reaktiivisia verrattuna litiumakkuihin, jotka käyttävät anodimateriaalina metallista litiumia [8].

Akun kennojännite saadaan määritettyä Nernstin yhtälön avulla. Termodynaamisilla parametreilla kuvataan akun perusarvoja, esimerkiksi tasapainojännitettä ja varastointikykyä. Termodynaamiset suureet kuten entalpia ΔH ja Gibbsin energian muutos ΔG , riippuvat reagoivien aineiden pitoisuuksista. Voidaan puhua reagoivien aineiden aktiivisuudesta, kunhan komponentit ovat lienneet elektrolyyttiin. Nernstin yhtälö ottaa huomioon mitatun kenno potentiaal arvon ja suhteuttaa sen reaktio-osamäärään. Tämä mahdollistaa tasapainovakioiden sekä liukoisuusvakioiden tarkan määrittämisen. Nernstin yhtälö saadaan johdettua Gibbsin vapaan energian yhtälön avulla. Gibbsin vapaan energian muutos kuvaa kemiallisen energian määrää, joka voidaan muuntaa sähköenergiaksi. [8] Yhtälö 3 kuvaa Gibbsin vapaan energian yhtälöä standardiolosuhteissa:

$$E^0 = E_{\text{pelkistyminen}}^0 - E_{\text{hapettuminen}}^0 \quad (3)$$

Lopulta yhtälöä 3 muokkaamalla päädytään Nernstin yhtälöön, joka pätee kaikissa lämpötiloissa. Yhtälö 4 esittää Nernstin yhtälön:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q, \quad (4)$$

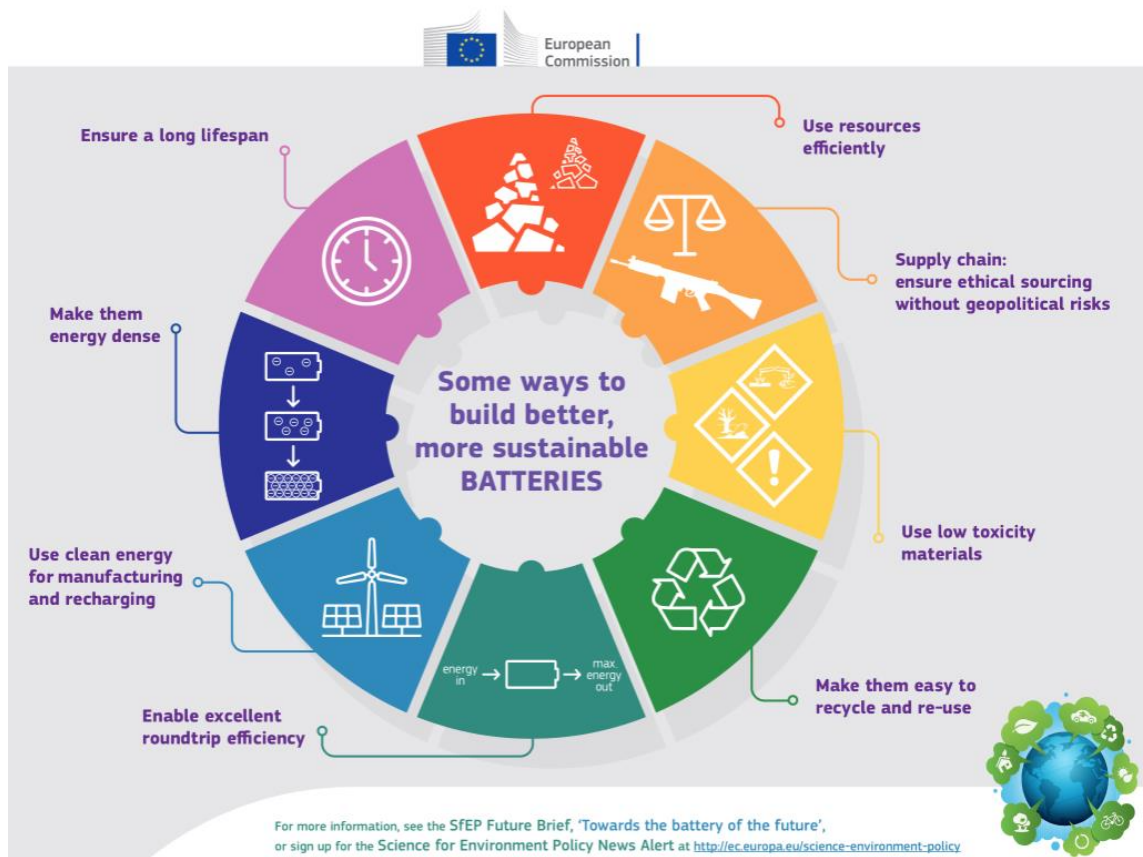
missä E on kennojännite, E^0 on hapettumispotentiaali, R on moolinen kaasuvakio, T on lämpötila (K), n on reaktiossa siirtyvien elektronien määrä, F on Faradayn vakio ja Q on reaktio-osamäärä. [8][10]

3.2 Ympäristöystävällinen akku tässä työssä

Monissa perinteisissä akuissa käytetään vaarallisia materiaaleja, jotka ovat haitaksi ympäristölle. Esimerkiksi nikkelikadmiumakut ovat todella haitallisia, koska nikkeli ja kadmium ovat pieninäkin määrinä ympäristölle myrkyllisiä. Haitalliset materiaalit ovat myös hankalia kierrätyksen kannalta akun tullessa elinkaarensa päähän. Osaan akuissa käytetyistä materiaaleista liittyy riskejä. Esimerkiksi kobolttia pidetään sähköajoneuvojen materiaalitoimitusketjun suurimpana riskinä. Sen saatavuus ei ole varmallalla pohjalla ja mahdollisesti loppuu pian koko maailmasta, jos kysyntä jatkaa kasvua edelleen samaan tahtiin. [11]

Ympäristöystävällisissä akuissa on yleensä korvattu jokin perinteisen akun komponentti ympäristön kannalta kestävämmällä komponentilla. Esimerkiksi anodi tai katodi on korvattu jollain uusiutuvalla materiaalilla kuten sellun sivutuotteena saatavalla ligniinillä tai ilmalla. Lähitulevaisuudessa voidaan myös nähdä geelielektrolyyttisiä ja kiinteäelektrolyyttisiä akkuja (solid-state batteries), jotka ovat toiminnaltaan nykyisiä jonkin verran turvallisempia ja pitkäikäisempiä.

Vielä kokonaan ympäristöystävällisiä ja uusiutuvia akkuja ei ole kehitetty. Todella ympäristöystävällisen akun tuottamiseen vaaditaan, että kehitystä tapahtuu akun koko elinkaaren aikana aina raakamateriaalien toimitusketjusta elinkaaren loppupään kierrätykseen asti. Euroopan komission vuonna 2018 julkaisema raportti antaa katsauksen liittyen akkujen suunnitteluun ja tuotantoon ja siihen, miten niitä kehittämällä voidaan pienentää akkujen ympäristöjalanjälkeä [12]. Kuvassa 2 on esitetty raportissa läpikäytyjä erilaisia tapoja rakentaa ympäristöystävällisempiä akkuja. Tällä hetkellä akkujen kehitystyö pyrkii toteuttamaan yhden tai useamman kuvan 2 toimenpiteistä, mutta kaikkia ei pystytä toteuttamaan vielä samaan aikaan. Tärkeimpinä toimenpiteinä voidaan mainita haitallisten materiaalien vähentäminen, kierrätettävyyden parantaminen sekä akun pitkä elinkaari. Tarkoituksena olisi löytää optimaalinen ratkaisu kestävyuden, tehokkuuden sekä kustannusten välillä.



Kuva 2: Akkujen ympäristöystävällisyyttä parantavia toimenpiteitä [13]

Tässä työssä keskitytään uudelleenladattaviin akkuihin ja etsitään tällä hetkellä kehitteillä olevat potentiaalisimmat ympäristöystävälliset akkuteknologiat, joita voidaan hyödyntää tulevaisuudessa älykkäiden liikkuvien työkoneiden sähköistyksessä. Lisäksi vertaillaan potentiaalisimpien teknologioiden tärkeimpiä ominaisuuksia, jotka voivat vaikuttaa ratkaisevasti tietyn teknologian valintaan. Kiinnostavia näkökulmia ovat muun muassa ympäristöystävällisyys, kierrätettävyys, materiaalien saatavuus ja materiaalien tuotannon eettisyys. Erilaiset käyttötarkoitukset luovat myös omat haasteensa akkuja kohtaan. Siksi akkutyyppejä onkin useita eikä yhdellä akkuteknologialla voida täyttää kaikkien käyttötarkoitusten vaatimuksia. Erilaiset akkuteknologiat eroavat toisistaan ominaisuuksiltaan energia- ja tehotehdydessä, varauskyvyssä sekä syklisessä eliniässä. Tässä työssä tutkittavat akut ovat yleisen tason kennorakenteeltaan kuvan 1 mukaisia ellei toisin mainita.

4. YMPÄRISTÖYSTÄVÄLLISET AKKUTEKNOLOGIAT

Tiukentuneet päästötavoitteet ja ympäristötietoisuus ovat olennaisessa osassa litiumin jälkeisten akkuteknologioiden kehitysprosessin aloittamisessa. Nämä uudet ympäristöystävälliset akkuteknologiat keskittyvätkin isolta osin kustannusten laskemiseen, kestävyteen ja materiaalien riittävyyteen [14]. Tässä luvussa käydään läpi neljä ympäristöystävällisempää akkuteknologiaa ja niiden ominaisuuksia sekä haasteita.

Käsiteltävät teknologiat on valittu niiden potentiaalisten ominaisuuksien perusteella sähköajoneuvoja silmällä pitäen. On arvioitu, että seuraavan sukupolven akkuteknologiat perustuvat ainakin aluksi vahvasti nykyisten litiumioniakkujen-kemiasta pohjautuviin innovaatioihin [15][16]. Litium-ilma-akku, litium-rikki-akku ja natriumioniakku kuuluvat edellä mainittuihin innovaatioihin. Uutta näkökulmaa akkuteknologioihin tuo kaksoishiiliakku. Käsiteltäviin teknologioihin on tehty kohtalaisen paljon tutkimusta jo tähän mennessä, joten tietoa niihin löytyy runsaasti ja useista eri lähteistä. Lähteitä vertailemalla voidaan varmistaa ominaisuuksien paikkansapitävyys ja saadaan karsittua yksittäiset poikkeavat tulokset pois.

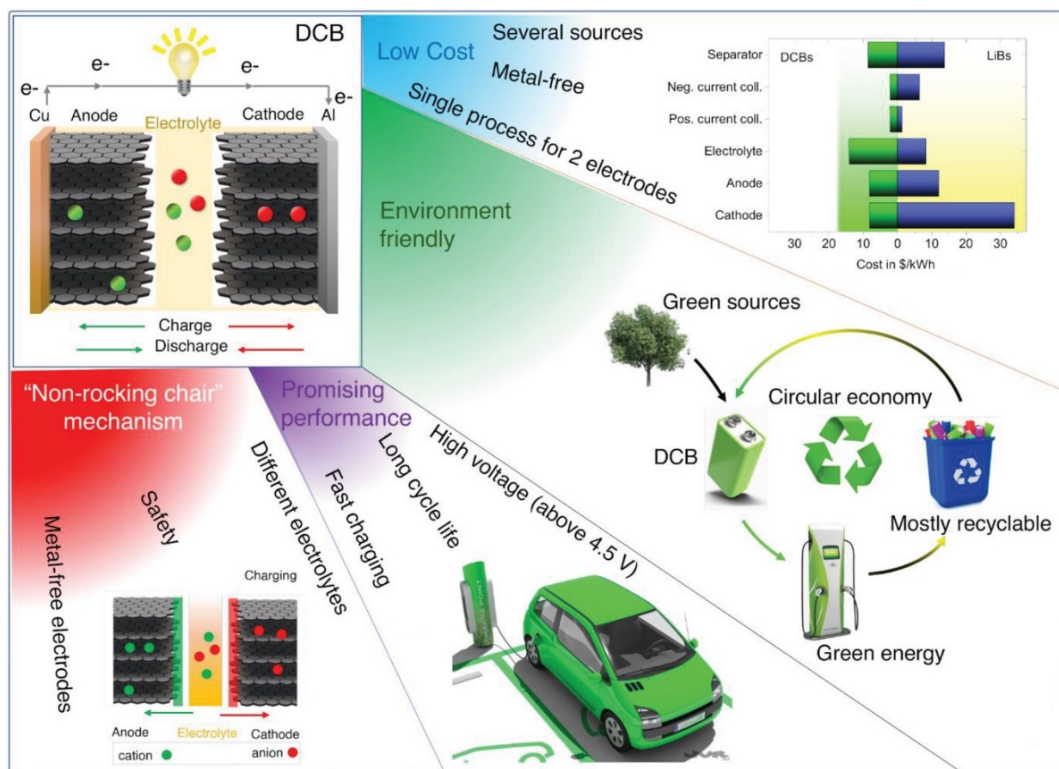
Tällä hetkellä tutkittavia akkuteknologioita on kokonaisuudessaan paljon. Monissa uusissa akkuteknologioissa on kuitenkin vielä enemmän haasteita kuin positiivisia puolia. Tulevaisuudessa voidaan nähdä uusina teknologioina esimerkiksi kiinteäelektrolyyttisiä akkuja (solid-state batteries), magnesium-rikki-akkuja, metalli-ilma-akkuja sekä biomasapohjaisia akkuja, jotka perustuvat ligniinin käyttöön. Kiinteäelektrolyyttisten akkujen (solid state batteries) tutkimusta on rahoitettu paljon viime vuosina. Kiinteäelektrolyyttiset akut eivät kuitenkaan ole merkittävästi nykyisiä akkuja ympäristöystävällisempiä, koska katodimateriaalina käytetään usein vielä litiumakuissakin käytettyä litiumkoolttioksidia [17]. Sen takia tässä työssä ei käsitellä kiinteäelektrolyyttisiä akkuja. Litiumrautafosfaattiakku on ollut lähiaikoina mielenkiintoinen vaihtoehto perinteiselle litiumioniakuille sen edullisuuden, turvallisuuden ja pitkän eliniän takia. Sitä käytetään jo busseissa ja alhaisen nopeuden sähköajoneuvoissa. [18]

4.1 Kaksoishiiliakku

Kaksoishiiliakut (Dual carbon batteries) ovat uudelleenladattavia akkuja, jotka käyttävät anodi- ja katodimateriaalinaan halpaa ja kestävää hiiltä. Runsaan hiilimateriaalin käytön

ansiosta ne voivat hyödyntää täysin hiilimateriaalien tunnettuja sähkökemiallisia ominaisuuksia. Kaksoishiiliakkuja on kehitetty varsin paljon viime vuosien aikana ja niissä onkin ainutlaatuisia etuja esimerkiksi litiumioniakkuun verrattuna. Näitä etuja ovat esimerkiksi arvokkaiden metallien kuten litiumin ja haitallisten metallien kuten nikkelin ja koboltin poistaminen kokonaan katodeista, korkea käyttöjännite ja pikalatausmahdollisuus. [14]

Kaksoishiiliakkujen edut johtuvat useammasta syystä. Kaksoishiiliakkujen katodi ja anodi on valmistettu hiilipohjaisista materiaaleista. Metallittomista elektrodeista johtuen akut eivät siis ole niin alttiita resurssi- ja toimitusriskeille verrattuna muihin metalli-ioniakkuihin [14]. Kaksoishiiliakut ovat edullisia, koska elektrodimateriaalien lähteet ovat käytännössä rajattomat. Hiiltä saadaan teollisuuden ja maatalouden jättemateriaaleista, käytetyistä metalli-ioniakuista, grafiitista, kovista ja pehmeistä hiilistä sekä aktiivihielestä. Hiilielektrodien takia, valmistus ei myöskään tarvitse laitteita ja tiloja erilaisen anodin ja katodin valmistukseen. Voidaan siis hyödyntää helposti nykyistä valmistusprosessia pienillä muutoksilla. Kaksoishiiliakuilla on myös laaja käyttöjännitealue (yli 4.5 V) ja ne voidaan pikaladata niiden interkalaatio-ionien varastointimekanismien ansiosta. Interkalaatio on kemiallinen reaktio, jossa ioni insertoituu yhdisteen tai alkuaineen kerrokseen muodostamatta kovalenttista sidosta. Kaksoishiiliakuilla on tämän lisäksi hyvä syklinen elinkaari (yli 3000 sykliä) [19]. Kuvassa 3 on esitelty yhteen koottuna kaksoishiiliakun hyvät ominaisuudet.



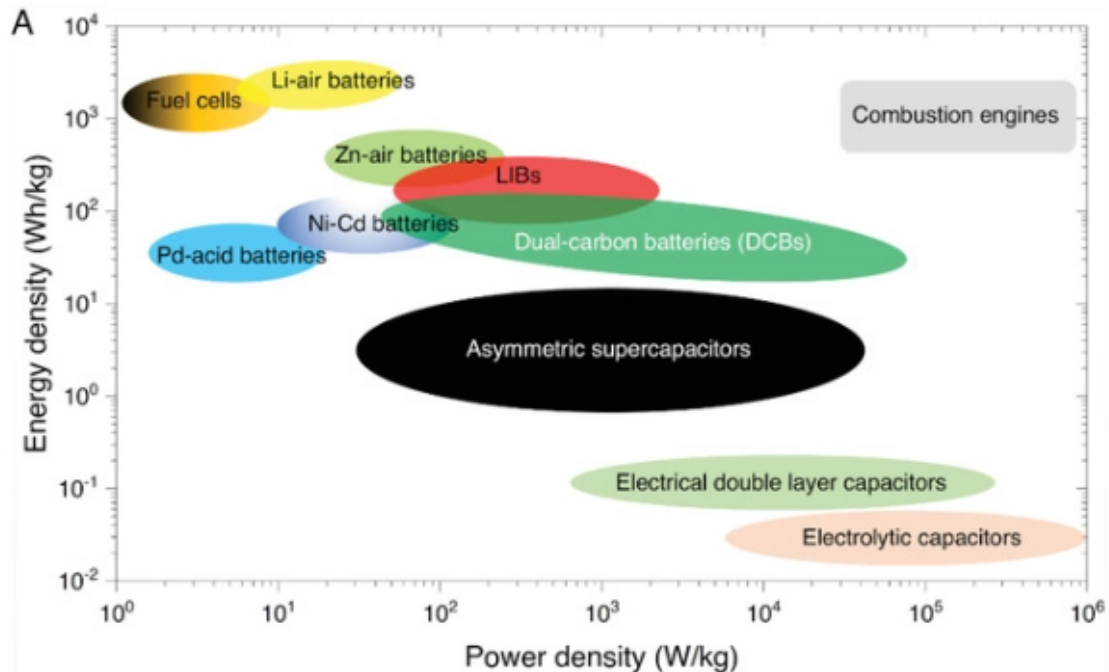
Kuva 3: Yleisnäkymä kaksoishiiliakun eduista [14]

Yhtenä merkittävänä etuna kaksoishiiliakuissa on niiden helppo kierrätettävyys elinkaaren päässä. Tämä on iso tekijä ajatellessa elinkaaren aikana tuotettuja hiilidioksidipäästöjä. Käytännössä kaikki kaksoishiiliakun komponentit, elektrolyyttiä lukuun ottamatta, ovat myös edullisempia verrattuna litiumioniakkuun, mikä palvelee varsin hyvin suuremman mittakaavan tuotantoa esimerkiksi sähköisiin ajoneuvoihin.

Kaksoishiiliakkuihin liittyy myös joitakin haasteita. Yksi näistä on oikeanlainen elektrolyytti. Elektrolyytti on todella tärkeässä osassa kaksoishiiliakuissa, koska se toimii aktiivisten varaustenkuljettajien säiliönä ja samalla vaikuttaa suoraan akun suorituskykyyn ja turvallisuuteen [14]. Aikaisemmat katsaukset [20][21][22] ovat käyneet läpi kaksoishiiliakuissa käytettävät eri elektrolyyttityypit, jotka ovat tavanomaiset elektrolyytit (perustuvat esimerkiksi ionisiin nesteisiin ja sulfoneihin), väkevöidyt elektrolyytit (kuten karbonaattipohjaiset) ja geelipolymeerielektrolyytit. Näistä katsauksista on saatu selville, että karbonaattipohjaiset elektrolyytit ovat suosittuja ja kestävät hyvin 100-1000 sykliä. Niiden coulombinen tehokkuus on myöskin hyvä n. 90%. Coulombinen tehokkuus tarkoittaa varustehokkuutta, jolla elektronit siirtyvät akuissa [23]. Puhtaat ionineste-elektrolyytit parantavat selvästi kaksoishiiliakkujen energiatiheyttä, koska eivät tarvitse lisäsuoloja. Niiden hapettumisstabiilisuus vaikuttaa myös olevan hyvällä tasolla. Kuitenkin osa ionineste-elektrolyyttien kationeista ei ole yhteensopivia hiilianodien kanssa, josta seuraa ionineste-elektrolyyttipohjaisten kaksoishiiliakkujen huono syklinen kestävyys. Väkevöidyt elektrolyytit sopivat hyvin yhteen virrankerääjien kanssa ja vähentävät itse elektrolyytin painoa. Tämän ansiosta voidaan käyttää massaltaan suurempia elektrodeja, mikä parantaa kaksoishiiliakkujen energiatiheyttä. Geelipolymeerielektrolyytit toimivat erityisen hyvin joustavuuden ja turvallisuuden näkökulmasta. Niiden johtavuus ja sähkökemiallinen suorituskyky ei ole kuitenkaan niin hyvällä tasolla kuin tavanomaisilla ja väkevöidyillä elektrolyyteillä. [14]

Toinen haaste kaksoishiiliakuissa on kapasiteetin heikkeneminen ja itsepurkautuminen. Kapasiteetin heikkeneminen tarkoittaa ilmiötä, jossa akun nimellisjännitteellä toimittavan latauksen määrä vähenee akun käyttöajan myötä [24]. Itsepurkautuminen tarkoittaa positiivisen ja/tai negatiivisen elektrodin sähkövarauksen asteittaista häviämistä silloin, kun akun elektrodien välillä ei ole ulkoista piiriä [8]. Kaksoishiiliakkujen kapasiteetin heikkenemistä voidaan torjua sopivilla elektrolyyteillä. Elektrolyyttien täytyy olla sellaisia, että ne eivät edistä katodilla hapetushajoamisreaktioita ja anodilla pelkistymishajoamisreaktioita. Itsepurkautumiseen vaikuttaa lähinnä elektrolyytin ominaisuudet kuten johtavuus, viskositeetti, lämpötila ja ionien tyyppi. Itsepurkautumiseen voidaan vaikuttaa myös ainoastaan sopivan elektrolyytin valinnalla. [14]

Kolmas haaste kaksoishiiliakuissa on hieman alhaisempi energia- ja tehotiheys litiumioniakkuihin verrattuna. Kuvassa 4 on esitetty Ragonen kuvaaja akkujen energia- ja tehotiheydelle.



Kuva 4: Ragonen kuvaaja energia- ja tehotiheydelle [14]. Kaksoishiiliakun arvoa lukuunottamatta kaikkien muiden akkutyypin arvot otettu lähteestä [25].

Akkujen suorituskykyä on kuitenkin saatu parannettua jatkuvasti ominaisenergian ollessa tällä hetkellä noin 230 Wh/kg ja tehotiheyden ollessa 8000 W/kg [14]. Kuvasta 4 nähdään, miten kaksoishiiliakkujen suorituskyky vertautuu muutamiin muihin mahdollisiin akkuteknologioihin. Jälleen kerran energiatiheyttä voidaan parantaa elektrolyytillä, jonka konsentraatio, tilavuus ja elektrolyytti-ionilaji on optimaalinen. Muita mahdollisia keinoja tiheyksien parantamiseen ovat hiilielektrodien järkevä valinta sekä rajapinnan stabilointi akun elektrolyytin ja elektrodien välillä [14].

4.2 Litium-ilma-akku

Metalli-ilma-akut ovat nostaneet kiinnostustaan viime vuosien aikana johtuen korkeista teoreettisista kapasiteeteistaan sekä energiatiheystään. Metallililma-akuissa happi toimii sähkövarausta varastoivana materiaalina, mistä johtuen akuilla pitäisi olla korkeampi energiatiheys ja halvempi hinta. Niiden pitäisi olla myös vähemmän myrkyllisiä ympäristöä ajatellen sekä helpompia kierrättää verrattuna perinteisiin litiumioniakkuihin. Metallil-

ilma-akuista litium-ilma-akuilla on teoriassa korkein ominaisenergia ja sitä on myös tutkittu eniten. [26] Tästä johtuen litium-ilma-akun ajatellaan olevan todella potentiaalinen seuraavan sukupolven akkuratkoisuus ajoneuvoihin. Litium-ilma-akun pääasiallinen etu muihin metalli-ilma-akkuihin verrattuna on sen korkeampi kennojännite [9].

Litium-ilma-kenno koostuu anodista, joka on yleensä litiumia, ilmakatodista sekä elektrolyytistä. Teoreettisesti ilman hapen toimiessa katodina litium-ilma-akun kapasiteettia rajoittaa vain litiumista tehty anodi [9]. Elektrolyytin ja katodin rajapinta on litium-ilma-kennon ydin. Elektrolyytin on muodostettava siirtotie litiumioneille anodilta katodille. Litium-ilma-akut voidaan jakaa neljään eri tyyppiin elektrolyyttien perusteella. Vedettömiä elektrolyyttejä on tutkittu eniten, mutta ne asettavat haasteita sähkökemiallisen stabiiliuden ja litiumsuolojen liuottamiskyvyn suhteen. [27]

Haasteita, joita litium-ilma-akkuihin liittyy, on riippuvuus ympäristöstä, akun kuivuminen, alhainen purkautumisnopeus ja turvallisuushuolet. Aikaisemmin akuissa käytettiin pelkästään vesipohjaisia elektrolyyttejä, jotka aiheuttivat litiummetallianodin korroosiota ja täten kennojen vioittumista. Turvallisuushuolia aiheuttaa myös litiummetallianodin käyttäminen ja litiumdendriittien muodostuminen latausprosessin aikana. Kennot, joissa käytetään vedetöntä elektrolyyttiä ja/tai suojattua litiumanodia eivät kärsi korroosioreaktiosta niin pahasti. Vedetön elektrolyytti on myös paljon parempi vaihtoehto turvallisuuden näkökulmasta. Viime aikoina tutkimus onkin keskittynyt oikeastaan täysin vedettömien elektrolyyttien kehitykseen litium-ilma-akuissa. [9][26]

Tällä hetkellä keskitytään katodilla tapahtuvaan hapen pelkistymis- ja hapettumisreaktioihin. Hapen pelkistyessä se voi muodostaa yhdessä litiumin kanssa lopputuotteena LiO_2 , Li_2O_2 ja Li_2O . LiO_2 on kuitenkin erittäin reaktiivinen lopputuote ja lisäksi sillä ei voi saavuttaa niin korkeaa ominaisenergiaa kuin Li_2O_2 avulla. Näin ollen suurin osa tutkimuksesta litium-ilma-akuissa keskittyy tuottamaan kennoreaktion lopputuotteena Li_2O_2 sen stabiiliuden takia. [27] Vedettömissä litium-ilma-akuissa litiumanodi reagoi hapen kanssa muodostaakseen sähköä. Akun purkautuessa reaktiot ovat [9]:



(litiumelektrodi, anodi)



(ilmaelektrodi, katodi)



(kenno)



(kenno)

Kaavan 7 kennoreaktion jännite on $E^0 = 2.91 \text{ V}$ ja kaavan 8 kennoreaktion jännite on $E^0 = 3.10 \text{ V}$. Teoreettisesti pelkistysreaktio, jossa muodostuu Li_2O voisi tuottaa jopa 10.5 kWh/l energiatihedyyden tilavuuden suhteen, joka enemmän kuin bensiinitoimisella polttomoottorilla [27]. Ladatessa reaktiot ovat vastaavasti [9]:



(litiumelektrodi, katodi)



(ilma elektrodi, anodi)



(kenno)



(kenno)

Kaavoista 9-12 nähdään, että järjestelmä voidaan ladata uudelleen syöttämällä kennoon sähköä. Tällöin litiumoksidi muuntuu takaisin litiummetalliksi ja happikaasuksi. [9]

Useimmissa metalli-ilma-akuissa rajoittavana tekijänä on ilmakatodi. Tämä kemiallisen reaktion hidas nopeus eli purkautumisnopeus johtuu hapen diffuusioista kennoon ilmakatodin kautta. Litium-ilma-akussa suorituskykyä rajoittava tekijä on myöskin ilmakatodi. Kaupallistuneet ilmakatodit ovat hiilipohjaisia ja niissä on kaksipuolinen elektrodi. Elektrodissa on kaksi hiilikerrosta, jotka on kerrostettu virrankerääjän ympärille. Hiilikerrokset sisältävät metallikatalyyttejä, jotka parantavat hapen pelkistyskinetiikkaa ja näin ollen katodin ominaiskapasiteettia. Hiilikerrokset on päällystetty polytetrafluorieteeni-kalvolla (PTFE). PTFE-kalvo toimii vesisulkuna estäen veden pääsyn akkuun ja näin lisäten akun turvallisuutta ja suorituskykyä. [9]

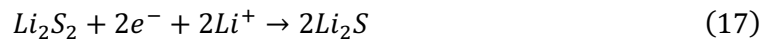
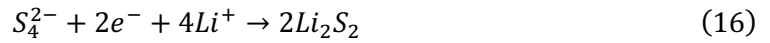
Tällä hetkellä oleellisin haaste on estää elektrolyytin ja elektrodin substraatin sivureaktiot. Sivureaktiot vähentävät Li_2O_2 saantoa ja hajottavat elektrolyytin ja elektrodin substraatin, jolloin syntyy paljon ei-toivottuja sivutuotteita. Sivutuotteet passivoivat elektrodin pintaa ja niitä on vaikea hajottaa. Sivutuotteet voisivat hajota myöhemmin latausprosessin aikana, mutta elektrolyyttien jatkuva kulutus johtaa niiden ehtymiseen ja myöhemmin kennon ennenaikaiseen kuolemaan. [27]

Kriittinen kysymys on myös, miten reaktiotuote Li_2O_2 muodostuu elektrolyytin ja elektrodin rajapintaan? Kyseisen reaktion kinetiikan, korkean kapasiteetin ja hyvän syklisen kestävyys eteen on tehty paljon työtä parantamalla reaktion pintakatalyyttien suunnittelua ja valmistusta. Ongelmana on, että Li_2O_2 on eristävä kiinteä reaktiotuote, joka voi helposti passivoida katalyyttien pinnan. Tuotteen muodostuessa katalyytin pinnalle aktiivinen kohta myrkytty helposti. Miten myrkytty katalyytti voi sen jälkeen katalysoida purkausreaktiota? [27] Tämä ja monet muut kysymykset kuten miksi purkausreaktiossa nähdään aina >200 mV ylijännite askarruttavat tutkijoita? Näihin kysymyksiin täytyy löytää vastaukset, jos halutaan saavuttaa nopea purkuprosessi suurella kapasiteetilla. Mekanismin ja reaktioiden syvällinen ymmärtäminen on siis olennaisessa osassa litiumilma-akun suorituskyvyn parantamiseen [27].

4.3 Litium-rikkiakku

Lähiainakoina on arvioitu, että nykyiset litiumioniteknologiat ovat pian saavuttamassa teoreettisia rajojaan ominaisenergian osalta (200-250 Wh/kg) [28]. Litium-rikkiakku voisi toimia paranneltuna seuraavan sukupolven teknologiana sähköajoneuvoja ajatellen. Litium-rikkiakun etuihin kuuluu korkeampi teoreettinen ominaisenergia (2572 Wh/kg) [29], parempi turvallisuus, laajempi käyttöalue lämpötilan näkökulmasta sekä alhaisempi hinta rikin hyvän saatavuuden johdosta. Toistaiseksi on arvioitu, että litium-rikkiakku voisi saavuttaa käytännössä 400-600 Wh/kg ominaisenergian, joka olisi noin kolme kertaa korkeampi kuin tämänhetkisillä litiumioniakuilla. [28][30] Lisäksi yksi litium-rikkiakun tärkeä etu on, että siitä on saatu karsittua kokonaan pois ympäristölle haitalliset raskasmetallit kuten nikkeli ja kadmium.

Litium-rikkiakku koostuu rikkikatodista, litiumanodista, orgaanisesta elektrolyytistä ja erottimesta. Hapettumis- ja pelkistymisprosessit ovat monivaiheisia. Purkautuessa litium ensin hapettuu anodilla. Anodilla muodostuvat litiumionit siirtyvät elektrolyytin kautta rikkikatodille, jossa ne pelkistyvät rikin kanssa muodostaen pitkäketjuisia polysulfideja. Sitten nämä muodostuneet polysulfidit pelkistyvät yhä uudelleen lyhyempiketjuisiksi ja lopuksi purkaustuotteeksi muodostuu litiumsulfidia Li_2S . Kaavoissa 13-17 on esitetty akun purkautuessa katodilla tapahtuvat reaktiot: [29]



Reaktioiden monivaiheisuus johtuu siitä, että katodilla oleva rikki on rengasrakenteellisen oktarikin S_8 muodossa. Tämä rikin allotrooppinen muoto on stabiilein rikin allotrooppisista muodoista nimenomaan ympäristön lämpötilassa. Rikin täytyy siis pelkistyä useampi kerta peräkkäin, jotta saadaan haluttu lopputuote. [29] Oktarikki rajoittaa kuitenkin selvästi aktiivisten materiaalien täydellistä hyödyntämistä [31].

Huolimatta litium-rikkiakkujen positiivisista eduista, niissä on myös käyttöä ja kaupallistumista hidastavia haasteita. Yksi haasteista on rikin suuret tilavuusmuutokset. Lähtöaineen eli rikin ja purkaustuotteen välinen tiheysero on niin suuri, että se aiheuttaa tilavuusmuutoksia syklien aikana. Akkua purkaessa tilavuus pienenee ja ladatessa suurenee. Rikkikatodi voi laajentua jopa 70% rikin muuttuessa purkaustuotteeksi Li_2S [31]. Tilavuuden muutokset vahingoittavat katodin mikrorakennetta ja aiheuttavat kapasiteetin heikkenemistä. Katodin irtoaminen virrankerääjästä on myös mahdollista. Kapasiteetin heikkenemisen johdosta litium-rikkiakun syklinen kestävyys kärsii. [32] Ratkaisuksi on ehdotettu esimerkiksi vahvoja sideaineita, jotka pystyvät sitomaan rikkiä johtavien lisäaineiden ja muiden materiaalien kanssa yhteen. Näin saadaan varmistettua hyvä yhteys virrankerääjään ja tarjottua johtava reitti pelkistymistä ja hapettumista ajatellen liittyen toistettavaan akkukäyttöön. [31]

Toinen ongelma litium-rikki-akuissa on polysulfidien liikkuminen anodin ja katodin välillä (polysulfide shuttle effect). Korkealuokkaiset polysulfidit pyrkivät liukenemaan orgaanisen elektrolyytin sisällä. Tuloksena tulevat tuotteet liikkuvat litiummetallianodia kohden pitoisuusgradientin vuoksi, jossa ne muodostavat edelleen matala-asteisia polysulfideja. Sitten nämä polysulfidit liikkuvat takaisin katodille muodostaen pidempiketjuisia polysulfideja. Tällä polysulfidien edestakaisella liikkumisella on haitallisia vaikutuksia kennon toiminnalle. Sähköinen kontakti katoaa liunneen polysulfidin ja katodielektrodin väliltä, joka johtaa aktiivisen materiaalin ja palautuvan kapasiteetin menetykseen. Polysulfidit reagoivat litiummetallianodin kanssa ja aiheuttavat korroosiota anodilla. Lisäksi sähköä eristävät purkaustuotteet kerrostuvat elektrodeille aiheuttaen sähkökemiallisen reaktion

pysähtymisen ja kennon vioittumisen. Polysulfidien liikkuminen voi myös aiheuttaa kennon itsepurkautumista. [29]

Litiumanodiin liittyy myös huomattavia turvallisuusongelmia. Akkukennon lataamisen ja purkamisen aikana toistuva litiumin liukeneminen ja kerääntyminen johtaa litiumdendriittien muodostumiseen, jotka voivat oikosulkea kennon. Samaan aikaan litiumin pinnalle muodostuu passivointikerros, kun litium reagoi elektrolyytin kosteuden kanssa. Tämä passivointikerros voisi myös rasiuksessa aiheuttaa kennon rikkoutumisen. Kumpikin edellä mainituista reaktioista vaikuttaa negatiivisesti akun coulombiseen hyötysuhteeseen, elinikään ja energiatiheuteen. [29]

Haasteensa litium-rikkiakun kehitykseen tuo rikin huonon sähkönjohtavuus. Vastaukseksi tähän ongelmaan on esitetty hiilimateriaaleja kuten grafeenia ja hiilinanoputkia (CNT). Hiilimateriaalien lisääminen rikkikatodiin parantaisi sen sähkönjohtavuutta ja mahdollisesti myös lisäisi pinta-alaa. Huokoiset hiilirakenteet voisivat estää polysulfidien liikkumista anodin ja katodin välillä, mikä vaikuttaisi positiivisesti akun syklisteen kestävyteen. [29][31]

4.4 Natriumioniakku

Natriumioniakut ovat potentiaalinen vaihtoehto korvaamaan litiumioniakkuja niiden yhteneväisten kemiallisten ominaisuuksien takia. Akkujen samankaltaisuudesta johtuen jo tehtyä tutkimusta ja kehitystyötä voidaan käyttää hyväksi natriumioniakkua kehitettäessä. Tällä hetkellä natriumioniakkujen tutkimusta motivoi natriumin hyvä saatavuus ja edullisuus litiumioniakkuihin verrattuna. Natriumin suuri määrä maankuoressa ja merissä tarkoittaa, että natriumioniakut eivät ole kovin alttiita resurssipulalle. [33] Toistaiseksi natriumioniakun suorituskyky käyttöjännitteen ja energiatihedysten osalta on litiumioniakkua heikompi. Tämä johtuu natriumionin alhaisemmasta ionisaatioenergiasta. Ionisaatioenergia on elektronin irrottamiseksi perustilassa olevasta atomista tarvittava energiamäärä. Natriumionien suuri koko litiumioneihin verrattuna rajoittaa myös diffuusiota ja hankaloittaa elektrodien valintaa. [34]

Anodimateriaalin valinta on yksi suurimmista haasteista natriumioniakkujen kehityksessä. Anodimateriaalin tulee kyetä varastoimaan suuri määrä natriumioneja, sen potentiaalinen tulee olla mahdollisimman lähellä natriummetallin potentiaalia, se ei saa reagoida tai liueta elektrolyytin liuotuksessa ja sen täytyy olla edullinen sekä ympäristöystävällinen. Tutkitut anodimateriaalit luokitellaan hiilipohjaisiksi materiaaleiksi, konversioiksi, seosaineyhdisteiksi ja orgaanisiksi yhdisteiksi. Hiilipohjaisia materiaaleja on tutkittu eniten, koska grafiitti on tällä hetkellä kaupallinen anodimateriaali litiumioniakuille.

Hiilipohjaisilla materiaaleilla on myös alhainen jännite natriumia vastaan, ja ne ovat kemiallisesti sekä termisesti stabiileja. [35]

Grafiitti ei interkaloi natriumioneja huomattavissa määrin, mikä saattaa johtua natriumionien ja grafiitin välisistä heikoista vuorovaikutuksista. Tämän takia suuri osa natriumioneista vain laskeutuu grafiittianodin pinnalle interkalaation sijaan. Puhtaan grafiitin käytöstä on siis luovuttu ja tutkimus keskittyykin kovien hiilien, pehmeiden hiilien ja amorfisien hiilimateriaalien käyttöön. Samalla kehitetään myös monia nanokomposiittimateriaaleja. Nanokomposiittimateriaaleista on eniten tutkittu hiilipohjaisia nanokomposiitteja, jotka voisivat tarjota vakaan rakenteen ja hyvän elektronijohtavuuden. Vakaan rakenteen ansiosta nanokomposiittimateriaalit estävät tilavuuden laajenemisen, mikä on ollut yksi ongelma natriumioniakuissa. Samalla akun lataus- ja purkausprosessit ovat stabiilimpia ja syklinen kestävyys paranee. [34][35][36]

Toinen paljon tutkittu haaste on erinomaisen katodimateriaalin löytäminen. Hankaluuden sopivan katodin löytämiseen aiheuttaa natriumionin suurempi ionisäde verrattuna litiumioniin. Katodi määrittää kennon energiatiheuden ja jännitteen. Katodi on myös akun kallein komponentti. Optimaalisella katodilla täytyisi olla [35]:

- Stabiili rakenne
- Rakenteessa helposti pelkistyvä/hapettava siirtymämetalli-ioni
- Suuri natriumionien varastointikyky siirtymämetallia kohden
- Korkea jännite n.4 V, joka johtaa suurempaan kapasiteettiin
- Hyvä reagointikyky natriumioneihin, jotta saadaan mahdollisimman suuri tehoteho
- Mieluiten metallinen hyvä elektronijohdin

Kerrostettuja natriumpohjaisia siirtymämetallioksideja, polyanionisia yhdisteitä ja orgaanisia yhdisteitä tutkitaan tällä hetkellä eniten katodivaihtoehdoiksi. Siirtymämetallioksidien kuten raudan, mangaanin kromin ja kuparin on huomattu tuovan korkeamman kapasiteetin ja paremman syklisen kestävyuden akkuihin. Polyanioniset yhdisteet tarjoavat vakaan rakenteen natriumionien interkalaatiolle. Polyanionisissa yhdisteissä on hyvä tila natriumionien varastointiin, mutta niiden ioni- ja elektronijohtavuus on alhainen. Orgaanisten katodimateriaalien kierrätettävyys ja ympäristöystävällisyys on houkuttelevaa vihreiden akkujen kehittämisen kannalta. Niiden haasteita on kuitenkin heikko lämpöstabiilisuus ja alhainen elektroni- ja ionijohtavuus. Lisäksi orgaaniset katodimateriaalit voivat liueta orgaanisiin nestemäisiin elektrolyytteihin. [35]

Kolmantena haasteena on tutkittu akun peruskomponenttia, elektrolyyttiä. Elektrolyyttiä on pidetty natriumioniakkujen heikoimpana osana lämmön muodostumisen ja diffuusion kestämisen suhteen. Perinteinen vedetön elektrolyytti on huono vaihtoehto syttyvyytensä ja korkean sähkökemiallisen pelkistymisaktiivisuutensa takia. Lupaavina vaihtoehtoina turvallisuuden näkökulmasta pidetään vesisuolaelektrolyyttejä, ionisia nesteitä, syttymättömiä orgaanisia elektrolyyttejä ja kiinteitä elektrolyyttejä. [35][37]

Vesisuolaelektrolyytti saadaan, kun vesipitoiseen elektrolyyttiin liuotetaan natriumsuolaa korkealla pitoisuudella [38]. Veden alhaisen hajoamisjännitteen (1,23 V) takia elektrolyyttiin lisättiin väkevöityjä suoloja. Suolojen lisäämisellä saatiin laajennettua vesipitoisen elektrolyytin sähkökemiallista toiminta-aluetta, jonka avulla saatiin nostettua natriumioniakkujen energiatiheyttä. Vesisuolaelektrolyytit ovat luonnostaan syttymättömiä, joka on etu turvallisuutta ja ympäristöystävällisyyttä ajatellen. Niiden kallis hinta ja muihin elektrolyytteihin verrattuna alhainen sähkökemiallinen toiminta-alue ovat kuitenkin vielä haasteita. [37][39]

Ioniset nesteet ovat vakaita, niillä on korkea ionijohtavuus, hyvä lämpöstabiilisuus, alhainen syttyvyys ja laaja sähkökemiallinen toimintaikkuna [40]. Haasteina niissä on korkea hinta ja epävakaus sopivien hiilianodimateriaalien kanssa. Ionisten nesteiden ionijohtavuus on myös alhainen. Orgaanisen liuottimen kanssa sekoitettu ioninen neste voisi olla suorituskyvyltään sopiva vaihtoehto elektrolyytiksi. [35][37]

Kiinteät elektrolyytit vaikuttavat lupaavilta ratkaisulta turvallisuuden, energiatiheyden ja syttymättömyyden kannalta. Kiinteä elektrolyytti voi toimia ionien erottimena sekä kuljetusvälineenä helpottaen akkukennojen valmistamista. Se toimii myös esteenä dendriittien kasvulle. Kiinteisiin elektrolyytteihin liittyy kuitenkin haasteita alhaiseen ionijohtavuuteen, elektrolyytin ja elektrodin rajapinnan stabiiliuteen ja fyysiseen kontaktiin liittyen. Haasteet täytyy ratkaista ennen kaupallistamista akuissa. [35][37]

5. AKKUJEN TULEVAISUUDEN NÄKYMÄT JA KAUPALLISTUMINEN

Akkuteknologioita on tärkeä vertailla ominaisuuksiensa perusteella, jotta voidaan valita haluttuun käyttökohteeseen paras mahdollinen ratkaisu. Aliluvussa 5.1 vertaillaan läpikäytyjen akkuteknologioiden teknisiä ominaisuuksia. Aliluvussa 5.2 vertaillaan akkuteknologioiden liiketoiminta-aspekteja ja pohditaan akkuteknologioiden tulevaisuuden näkymiä. Akkuteknologioiden kaupallistumista arvioidaan mahdollisuuksien mukaan. Aliluvussa 5.3 käydään läpi akun kehitysketjun haasteita, joita akkuteknologioiden nopea kehitys on aiheuttanut.

5.1 Akkuteknologioiden teknisten ominaisuuksien vertailu

Akkuteknologioita voidaan vertailla ja valita tiettyyn käyttökohteeseen painottaen erilaisia ominaisuuksia kuten ominaisenergiaa, tehotiheyttä, käyttöjännitettä, turvallisuutta ja hintaa. Joissain sovelluksissa voi olla tärkeämpää, että akussa on suuri ominaisenergia ja että se on kevyt eikä kustannuksilla ei ole niin väliä. Toisissa sovelluksissa voi olla tärkeää, että akku on mahdollisimman turvallinen ja edullinen, jolloin esimerkiksi ominaisenergiasta voidaan tinkiä. Viime aikoina ympäristötietoisuuden takia tärkeiksi ominaisuuksiksi ovat nousseet myös materiaalien saatavuus, kierrätettävyyys sekä hiilijalanjälki. [14]

Akkuteknologioita vertaillessa akun energiamäärä suhteutetaan usein massaan tai tilavuuteen. Akun energiamäärää suhteutettuna massaan kutsutaan ominaisenergiaksi, jolloin yksikkönä on yleensä [Wh/kg]. Välillä puhuttaessa ominaisenergiasta, sekoitetaan se energiatihyteen, jonka yksikkönä on [Wh/dm³]. Ominaisenergiasta voidaan päätellä akun massa energiamäärään nähden, ja energiatihydestä akun viemä tila vastaavaan energiamäärään verrattuna. [8]

Akun käyttöikä voidaan arvioida akun syklisen kestävyuden avulla. Akun vanheneminen voidaan huomata kapasiteetin pienemisen tai sisäisen vastuksen lisääntymisen perusteella. Syklit tapahtuvat, kun akkua puretaan ja ladataan yhä uudelleen ja uudelleen. Akun käyttöikä vaikuttaa syklien määrän lisäksi yleinen vanheneminen, jota voidaan kutsua myös kalenterivanhenemiseksi. Kalenterivanhenemisen pääsyyt ovat sivuvaikutusreaktiot elektrolyytin ja elektrodin välillä. [41] Sivuvaikutusreaktiot ovat ylimääräisiä ei-toivottuja reaktioita kennossa, jotka aiheuttavat latauksen tehottomuutta ja kapasiteetin,

käyttöiän tai suorituskyvyn menetystä [42]. Sivuvaikutusreaktiot voidaan jakaa anodireaktioihin, katodireaktioihin ja kytkeytyneisiin reaktioihin [41].

Akun vanheneminen aiheuttaa siis akun kapasiteetin laskemista. Akun syklinen ikä tarkoittaa syklien määrää, jotka akkukkenno voi suorittaa ennen kuin akun kapasiteetti on pudonnut 80 prosenttiin alkuperäisestä kapasiteetista [43]. Näin akkujen elinikää voidaan vertailla keskenään. Akun käyttöä voi hyvinkin jatkaa vielä, mutta akun kapasiteetista on tällöin kadonnut 20 prosenttia. Sykliseen ikään vaikuttavat akkuteknologia, akun purkusyvyys ja lataus- ja purkuvirrat. Muita vaikuttavia tekijöitä ovat kuormitus ja lämpötila. Akut kestävät yleensä paljon enemmän pienempiä syklejä kuin syväpurkusyklejä. [8][41] Latauskäyttämällä voidaan vaikuttaa osaltaan akun käyttöikään.

Taulukkoon 1 on kerätty tutkittujen akkuteknologioiden teknisen suorituskyvyn parametrejä. Lisäksi vertailua varten taulukkoon on otettu mukaan nykyään yleisessä käytössä oleva litiumnikkelimanganikobolttioksidi-akku (NMC). Taulukon 1 arvoista on huomioitava, että tutkituista akkuteknologioista vain NMC-akku on kaupallistunut virallisesti ja natriumioniakku pienessä mittakaavassa. Tutkimusta on siis tehty lähinnä laboratorioissa, ja suorituskykyparametrit vaihtelevat vielä suuresti käytettyjen materiaalien mukaan.

Taulukko 1: Akkuteknologioiden teknisen suorituskyvyn vertailutaulukko

Akkuteknologia	Ominaisenergia [Wh/kg]	Ominaiseteho [W/kg]	Jännite [V]	Syklinen kestävyys [sykliä]	Lähde
Kaksoishiiliakku	100-300*	5000-10000*	2,0-5,0*	500-5000*	[14] (koostuu kymmenistä lähteistä)
Litium-ilma-akku	330-800*	?	2,96 (nimellinen)	100-900*	[26][27] [44] [45][46]
Litium-rikkiakku	400-600*	500	1,8-2,4 (nimellinen)	100-300*	[28][30] [47]
Natriumioniakku	~150	1000	1,0-4,2* (nimellinen)	150-800*	[47][50] (koostuu kymmenistä lähteistä)
NMC	265-290*	1100	2,5-4,2 (nimellinen)	1500	[47]

*Riippuu käytetyistä komponenttien materiaaleista (anodi, katodi, elektrolyytti)

Taulukon 1 ominaisenergioita tarkastelemalla huomataan, että litium-ilma-akulla ja litium-rikkiakulla on korkeimmat ominaisenergia-arvot 330–800 Wh/kg ja 400–600 Wh/kg. NMC-akun 265–290 Wh/kg arvoon verrattuna litium-ilma-akun ja litium-rikkiakun arvot ovat jopa yli kaksi kertaa korkeammat. Tämä vaikuttaa lupaavalta tulevaisuutta ajatellen. Työkoneissa akun korkea ominaisenergia on tärkeää, jotta akusta ei tule liian painava. Lisäksi korkea ominaisenergia auttaa osaltaan siihen, että akku on mitoiltaan järkevän kokoinen. Kaksoishiiliakun ja natriumioniakun ominaisenergiat 100-300 Wh/kg ja 150 Wh/kg ovat toistaiseksi vielä hieman alhaisemmat kuin NMC-akulla. Tilanne kuitenkin todennäköisesti tulee tulevaisuudessa muuttumaan positiivisesti kehitystyön jatkuessa.

Akkuteknologioiden syklistä kestävyyttä taulukosta 1 tarkastelemalla nähdään, että tällä hetkellä kaksoishiiliakulla on selvästi korkein syklinen kestävyys, jopa 5000 sykliä. Nykyisen NMC-akun syklinen kestävyys on n. 1500 sykliä. Täytyy kuitenkin muistaa, että NMC-akkuja ja muita litiumioniakkuja on kehitetty yleisesti jo kymmeniä vuosia. Litium-ilmakkujen syklinen kestävyys on 100-900 sykliä, litium-rikkiakuilla 100-300 sykliä ja natriumioniakuilla 150-800 sykliä. Syklinen kestävyys riippuu paljon käytettyjen komponenttien materiaaleista. Tulevaisuudessa eroja saadaan todennäköisesti tasattua.

Taulukon 1 perusteella nähdään akkuteknologioiden jännitteiden vaihtelevan, joka johtuu erilaisista käytetyistä materiaaleista. Jännitealueet ovat suhteellisen suuria, esimerkiksi kaksoishiiliakun jännite voi vaihdella 2 V ja 5 V välillä. Natriumioniakun jännitealue vaihtelee myös 1,0 V ja 4,2 V välillä. Kaksoishiiliakulla havaitaan olevan korkein mahdollinen jännite akkuteknologioista. Kuten aikaisemmin luvussa 4.1 mainittiin, kaksoishiiliakua on myös mahdollista pikaladata. Se on kriittinen ominaisuus tuottavassa intensiivisessä työympäristössä, jossa työkoneet tekevät pitkiä vuoroja. Litium-ilmakun jännite 2,96 V on lähellä NMC-akun jännitettä. Litium-rikkiakun jännite on toistaiseksi hieman matalampi 1,8-2,4 V, mutta jännitealue on suhteellisen pieni.

Taulukon 1 ominaistehoja tarkastellessa nähdään, että kaksoishiiliakulla on selvästi korkein ominaisteho 5000-10000 W/kg. NMC-akun ominaisteho on toiseksi paras 1100 W/kg. Natriumioniakun ominaisteho 1000 W/kg on samaa suuruusluokkaa NMC-akun kanssa. Litium-rikkiakun ominaisteho on 500 W/kg. Litium-ilmakulle ominaistehon arvoa ei löydetty, mutta ominaistehon parantaminen on yksi litium-ilmakun kehityskohteista [26][27].

5.2 Akkuteknologioiden liiketoiminta-aspektien vertailu ja tulevaisuus

Taulukossa 2 on esitelty tutkittujen akkuteknologioiden liiketoiminta-aspekteja ja ominaisuuksia. Taulukossa on vertailtu kustannuksia kennotasolla, kierrätettävyyttä, turvallisuutta ja lisäksi teknologioille on pyritty pohtimaan lähteiden avulla kaupallistumisarvio. Arvosteluasteikkona taulukossa on käytetty asteikkoa: heikko, normaali, hyvä. Esimerkiksi kustannusarvioita ei löydetty kaikille akkuteknologioille, joten silloin arvioituja kustannuksia verrattiin NMC-akun kustannuksiin arvosteluasteikon termeillä. Kierrätettävyyttä ja turvallisuutta arvioidaan arvosteluasteikon termeillä, koska se vaikutti järkevimältä tavolta tähän tutkimukseen.

Taulukko 2: Akkuteknologioiden liiketoiminta-aspektien vertailutaulukko

Akkuteknologia	Kustannukset [\$/kWh]	Kierrätettävyys	Turvallisuus	Kaupallistumisarvio	Lähde
Kaksoishiiliakku	Hyvä	Hyvä	Hyvä	2024-2025→	[14][48] [49]
Litium-ilma-akku	<105 (normaali)	Normaali	Heikko	2025?→	[26][27] [46]
Litium-rikkiakku	~60 (hyvä)	Heikko	Normaali	2027→	[29][47] [52]
Natriumioniakku	Hyvä	Normaali- Hyvä	Hyvä	2021-2023→	[47][51] [53][54]
NMC	~114 (normaali)	Heikko	Heikko	~2015	[47][55]

Arvosteluasteikko: heikko, normaali, hyvä

Taulukon 2 kustannussaraketta tarkastelemalla nähdään, että halvimmat akkuteknologiat ovat litium-rikkiakku, kaksoishiiliakku ja natriumioniakku. NMC-akku ja litium-ilma-akku ovat tällä hetkellä lähes samanhintaisia. NMC-akun hinta ei kuitenkaan todennäköisesti tule tulevaisuudessa juurikaan laskemaan. Muiden akkuteknologioiden hinnat voivat kehityksen ja kaupallistumisen myötä tulevaisuudessa vielä laskea paljonkin.

Taulukon 2 mukaan kierrätettävyydessä kaksoishiiliakku ja natriumioniakku vaikuttavat parhailta vaihtoehdoilta. Litium-ilma-akun kierrätettävyys on muihin teknologioihin verrattuna normaalilla tasolla. Litium-rikkiakun ja NMC-akun kierrätettävyys on heikolla tasolla toistaiseksi muihin akkuteknologioihin verrattuna.

Taulukon 2 perusteella akkuteknologioiden turvallisuutta pohtiessa kaksoishiiliakku ja natriumioniakku ovat turvallisimmat vaihtoehdot. Kaksoishiiliakun hiilielektrodit eivät ole kovin reaktiivisia, mikä lisää turvallisuutta. Litium-rikkiakun turvallisuus on normaali verrattuna muihin teknologioihin. Heikoin turvallisuus on litium-ilma-akulla ja nykyisellä NMC-akulla. Litium-ilma-akkujen turvallisuutta heikentävät elektrolyytin ja elektrodin substraatin sivureaktiot. Sivureaktiot kuluttavat elektrolyyttiä ja se voi johtaa akkukennon toiminnan loppumiseen kesken käytön [27]. NMC-akun turvallisuutta heikentävät sen huono kestävyys lämpötilavaihteluille ja akkumateriaalien reaktiivisuus [47].

Akkuteknologioiden kaupallistumista on haastavaa arvioida. Mitä kaupallistuminen oikeastaan tarkoittaa? Riittääkö, että yhdellä yrityksellä on tuote valikoimassaan ja myynnissä? Taulukon 2 mukaan NMC-akku on kaupallistunut vuoden 2015 aikana. Natriumioniakkuja on saatavilla kaupallisesti jo intialaisen Rechargion-yhtiön mukaan [54]. Contemporary Amperex Technology Limited kertoo pyrkivänsä kaupallistamaan natriumioniakun vuoden 2023 aikana [53]. Litium-rikkiakun arvioidaan kaupallistuvan noin vuoden 2027 tienoilla. Litium-ilma-akun kaupallistumista on toistaiseksi hankala arvioida. Amerikkalainen PolyPlus kertoo nettisivuillaan kehittävänsä kyseistä akkuteknologiaa parhaillaan ja kaupallistuminen tapahtuu mahdollisimman pian [46]. Litium-ilma-akun kaupallistumiseksi arvioitiin vuosi 2025. Japanilainen PJP Eye kertoo yrittävänsä kaupallistaa kaksoishiiliakun vuoden 2024 aikana. Tällä hetkellä heidän tuotevalikoimastaan löytyy jo yksöishiiliakku. [49]

Volta Foundationin tekemän vuoden 2022 akkututkimuksen perusteella he suosittelevat litium-rikkiakkuja sopivaksi akkuteknologiaksi työkoneisiin. Työkoneisiin sopivuutta painotettiin ominaisuusjärjestyksessä: ominaisenergia, syklinen kestävyys, kustannukset. Tutkimuksessa oli mukana myös natriumioniakku, mutta sitä ei pidetty niin sopivana työkoneisiin. [47] Muita tässä työssä käsiteltyjä ympäristöystävällisiä akkuteknologioita ei Volta Foundationin tutkimuksessa tutkittu. Tämän työn kirjoittaja pitää työkoneisiin potentiaalisena vaihtoehtona kaksoishiiliakkuja ja litium-rikkiakkuja. Kaksoishiiliakussa on erinomainen syklinen kestävyys ja litium-rikkiakussa hyvä ominaisenergia verrattuna nykyiseen NMC-akkuun.

5.3 Akkuteknologioiden kehityshaasteet

Akkuteknologian kehitys on edistynyt nopealla tahdilla viime vuosina. Vauhdikas kehitys aiheuttaa lisääntyneitä vaatimuksia ja edelleen haasteita akun kehitysketjuun. Kehitystyötä yritetäänkin tehdä koko akun arvoketjussa: materiaaleissa, kennojen suunnittelussa, toiminnanohjauksessa, valmistusprosesseissa ja kierrätyksessä. Litiumioniakuteknologiaan liittyy perustavanlaatuisia rajoituksia esimerkiksi materiaalien saatavuuteen ja kierrätykseen liittyen. Sen takia uusia ympäristöystävällisempiä akkuteknologioita pyritään kehittämään. [56]

Akkujen valmistaminen suuressa mittakaavassa mahdollistaa alhaisemmat valmistuskustannukset ja kilpailuetujen saavuttamisen. Jotta suuren mittakaavan tuotantoon päästään, täytyy akkuteknologioiden isoimmat haasteet saada ratkottua jo laboratorioympäristössä. Suuren mittakaavan tuotanto aiheuttaa haasteita toiminta- ja laatustandardien ylläpitämiselle. Lisäksi suurten materiaalmäärien siirtäminen luotettavasti tuo-

tantopaikalle on hankalaa. On myös huomattu, että esimerkiksi litiumionikennon energiatiheys ja syklinen kestävyys ovat herkkiä valmistusprosessin vaihteluille. Akun valmistusketjun optimointi on vastaus lukuisten peräkkäisten prosessivaiheiden ja niiden vuorovaikutuksen vaihteluiden minimoimiseksi. Automaatiolla voisi olla iso merkitys tässä optimoinnissa. [56][57]

Valmistusprosessin virtuaaliset jäljennökset voisivat auttaa lyhentämään markkinoille tuloaikaa sekä parantaa kannattavuutta vähentämällä kennojen prototyyppien ja optimoinnin kustannuksia. Virtuaalinen kehitys voi myös vähentää uudelleensuunnittelun kustannuksia. Jossain vaiheessa virtuaaliset prototyytit voivat korvata fyysiset prototyytit kokonaan. Voidaan olettaa, että tulevaisuudessa tehtaat voivat optimoida tuotantonsa reaaliajassa. Tämä parantaa tuotteiden luotettavuutta ja laatua sekä tuotannon tuottavuutta. [56][58][59]

6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän työn tavoitteena oli selvittää kirjallisuuden avulla kehitteillä olevia potentiaalisia ympäristöystävällisempiä akkuteknologioita, joita voidaan niiden kaupallistuttua käyttää älykkäiden työkonoiden sähköistyksessä. Seuraavan sukupolven akkuteknologioiden on ainakin aluksi arvioitu pohjautuvan nykyiseen litiumioniakkuteknologiaan [15][16]. Neljä akkuteknologiaa valittiin tarkempaan käsittelyyn. Litium-ilma-akku, litium-rikkiakku ja natriumioniakku perustuvat suurelta osin nykyiseen litiumioniakkuteknologiaan ja sen tutkimuksen käyttöön. Kaksoishiiliakku perustuu kokonaan uuteen teknologiaan, jossa käytetään elektrodeina hiilielektrodeja. Akkuteknologioiden selvityksen lisäksi vertailtiin tarkasteltujen akkuteknologioiden teknisiä- ja liiketoiminnallisia ominaisuuksia ja arvioitiin niiden kaupallistumista.

Tiukentuneen päästölainsäädännön ja hiilineutraaliustavoitteiden takia yritykset joutuvat keksimään keinoja pienentääkseen päästöjään. Yksi vaihtoehto on sähköistää teollisuudessa käytettäviä työkonoiden, joiden polttomoottoriversiot aiheuttavat tällä hetkellä suuren määrän hiilidioksidipäästöjä. Täytyy kuitenkin muistaa, että polttomoottorit eivät ole vielä häviämässä pois ja esimerkiksi polttokennoissa on nähty potentiaalia. Akut tuottavat elinkaarensa aikana päästöjä, joten niiden valmistaminen ja niissä käytettyjen materiaalien pitäisi olla kestävä kehityksen mukaisia. Polttomoottorien korvaaminen akuilla ei siis yksinään riitä, vaan akkujen pitäisi olla myös itsessään ympäristöystävällisiä. Tärkeimpinä toimenpiteinä ympäristöystävällisten akkujen valmistamiseen voidaan mainita akun pitkä elinkaari, haitallisten materiaalien vähentäminen ja kierrätettävyyden parantaminen [12].

Kaksoishiiliakku on uudelleenladattava akku, joka käyttää anodi- ja katodimateriaalinaan hiiltä. Kaksoishiiliakussa on ainutlaatuisia etuja litiumioniakkuun verrattuna. Kaksoishiiliakussa ei ole haitallisia metalleja kuten nikkeliä ja kadmiumia, sillä on erinomainen syklinen kestävyys ja korkea käyttöjännite. Haasteena on oikeanlaisen elektrolyytin löytäminen, minkä avulla voitaisiin parantaa akun energiatiheyttä ja kapasiteetin heikkenemisongelmaa. [14] Kaksoishiiliakussa on pikalatausmahdollisuus, joka parantaa sen sopivuutta älykkäisiin työkonoihin.

Litium-ilma-akku koostuu usein litiumanodista ja ilmakatodista. Litium-ilma-akun etuja ovat sen helpompi kierrätettävyys perinteiseen litiumioniakkuun verrattuna ilmakatodin

ansiosta, ja kohtalaisen hyvä ominaisenergia. Tärkein haaste liittyy elektrolyytin ja elektrodin substraatin sivureaktioiden estämiseen. Sivureaktiot vähentävät reaktiotuotteen saantoa ja synnyttävät sivutuotteita, jotka passivoivat elektrodin pintaa. [26][27]

Litium-rikkiakku on litiumioniteknologiaan pohjautuva akku, joka koostuu rikkikatodista ja litiumanodista. Rikin ansiosta litium-rikkiakulla on erinomainen ominaisenergia ja rikin saatavuuden takia myös alhainen hinta. Tämänhetkiset haasteet liittyvät rikin huonoon sähkönjohtavuuteen, heikkoon sykliseen kestävyYTEEN ja polysulfidien liikkumiseen anodin ja katodin välillä. Haasteet voitaisiin selvittää käyttämällä vahvoja sidosaineita ja lisäämällä hiilimateriaaleja rikkikatodiin. [28][29][31]

Natriumioniakku on potentiaalinen vaihtoehto korvaamaan litiumioniakkuja niiden yhteneväisyyden takia. Natriumioniakuissa liikkuu litiumionien sijaan natriumioneja. Natriumioniakun tärkeimmät edut ovat sen loistava saatavuus ja saatavuudesta johtuva edullinen hinta. Sopivan anodi- ja katodimateriaalin löytäminen on haaste, joka täytyy selvittää ominaisenergian ja syklisen kestävyYDEN parantamiseksi. [33][35]

Tämän katsauksen avulla saatiin selville neljä ympäristöystävällisempää akkuteknologiaa, jotka ovat potentiaalisia korvaajia litiumioniteknologialle sen saavuttaessa teoreettisia rajojaan suorituskyvyn suhteen. On selvää, että tuotekehityksen täytyy jatkua vielä laboratoriotasolla teknisten haasteiden ratkaisemiseksi, jotta tutkittujen akkuteknologioiden kaupallistuminen isommassa mittakaavassa on mahdollista. Älykkäiden työkonoiden sähköistykseen saatiin arvokasta tietoa mahdollisista akkuteknologioista, joita voidaan tulevaisuudessa hyödyntää. Kaksoishiiliakku ja litium-rikkiakku vaikuttivat ominaisuuksiensa perusteella muita tutkittuja teknologioita paremmilta. Jatkotutkimusta voitaisiin tehdä muihin kehityksen kohteena oleviin akkuteknologioihin liittyen. Tässä työssä ei käsitelty esimerkiksi kiinteäelektrolyyttisiä akkuja, joita on kehitetty viime vuosina paljon.

LÄHTEET

- [1] Titirici M. Sustainable Batteries—Quo Vadis? *Advanced energy materials*. 2021;11(10):2003700–n/a.
- [2] EU Taxonomy Info: EU Taxonomy Overview, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 20.1.2023) <https://eu-taxonomy.info/info/eu-taxonomy-overview>
- [3] Valtioneuvosto: Hiilineutraali ja luonnon monimuotoisuuden turvaava Suomi, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 24.2.2023) <https://valtioneuvosto.fi/marinin-hallitus/hallitusohjelma/hiilineutraali-ja-luonnon-monimuotoisuuden-turvaava-suomi>
- [4] Lajunen A, Suomela J, Pippuri J, Tammi K, Lehmuspelto T, Sainio P. Electric and hybrid electric non-road mobile machinery - present situation and future trends. *World electric vehicle journal*. 2016;8(1):172–83.
- [5] VTT: Liikkuvien työkoneiden sähköistämisestä kilpailuetuja ja ilmastohyötyjä, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 24.2.2023) <https://www.vttresearch.com/fi/uutiset-ja-tarinat/liikkuvien-tyokoneiden-sahkoistamisesta-kilpailuetuja-ja-ilmastohyotyja>
- [6] Australian Academy of Science: How a battery works, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 19.1.2023): <https://www.science.org.au/curious/technology-future/batteries#:~:text=A%20battery%20is%20a%20device,be%20used%20to%20do%20work>.
- [7] LibreTexts Chemistry: Batteries: Electricity through chemical reactions, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 19.1.2023) [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Electrochemistry/Exemplars/Batteries%3A_Electricity_though_chemical_reactions](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Exemplars/Batteries%3A_Electricity_though_chemical_reactions)
- [8] Kiehne HA, Kiehne HA (Heinz A. Battery technology handbook. Second edition. New York: Marcel Dekker; 2003.
- [9] Beard KW. *Linden's Handbook of Batteries*. McGraw-Hill; 2019.
- [10] LibreTexts Chemistry: Nernst Equation, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 8.3.2023) [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Electrochemistry/Nernst_Equation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Nernst_Equation)
- [11] Office of Energy Efficiency and Renewable Energy: Reducing reliance on Cobalt for Lithium-Ion batteries, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 26.3.2023) <https://www.energy.gov/eere/vehicles/articles/reducing-reliance-cobalt-lithium-ion-batteries>
- [12] European Commission, Directorate-General for Environment, *Towards the battery of the future*. Publications Office; 2018. Saatavissa: doi/10.2779/674936
- [13] Recycling magazine: Greener future for batteries, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 1.2.2023) <https://www.recycling-magazine.com/2018/10/11/greener-future-for-batteries/>

- [14] Tebyetekerwa M, Duignan TT, Xu Z, Song Zhao X. Rechargeable Dual-Carbon Batteries: A Sustainable Battery Technology. *Advanced energy materials*. 2022;12(44):2202450–n/a.
- [15] Zubi G, Dufo-Lopez R, Carvalho M. Renewable & sustainable energy reviews. *Renewable & sustainable energy reviews*. 2018;89.
- [16] Kubota K, Dahbi M, Hosaka T, Kumakura S. *The chemical record*. The chemical record. 2018;18.
- [17] Kim KJ, Balaish M, Wadaguchi M, Kong L, Rupp JLM. Solid State Batteries: Solid-State Li–Metal Batteries: Challenges and Horizons of Oxide and Sulfide Solid Electrolytes and Their Interfaces (*Adv. Energy Mater.* 1/2021). *Advanced energy materials*. 2021;11(1):2170002–n/a.
- [18] Li J, Ma ZF. Past and Present of LiFePO₄: From Fundamental Research to Industrial Applications. *Chem*. 2019;5(1):3–6.
- [19] M. Arnaiz, V. Nair, S. Mitra, J. Ajuria, *Electrochim. Acta* 2019, 304, 437;
- [20] X. Y. Jiang, L. B. Luo, F. P. Zhong, X. M. Feng, W. H. Chen, X. P. Ai, H. X. Yang, Y. L. Cao, *ChemElectroChem* 2019, **6**, 2615.
- [21] M. Wang, Y. B. Tang, *Adv. Energy Mater.* 2018, **8**, 1703320.
- [22] F. Beguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, *Adv. Mater.* 2014, **26**, 2219.
- [23] Battery University: Coulombic and Energy Efficiency with the Battery, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 8.3.2023) <https://batteryuniversity.com/article/bu-808c-coulombic-and-energy-efficiency-with-the-battery>
- [24] L. C. Merrill, S. G. Rosenberg, K. L. Jungjohann, K. L. Harrison, *ACS Appl. Energy Mater.* 2021, **4**, 7589;
- [25] Y. Shao, M. F. El-Kady, J. Sun, Y. Li, Q. Zhang, M. Zhu, H. Wang, B. Dunn, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* 2018, **118**, 9233;
- [26] Liu T, Vivek JP, Zhao EW, Lei J, Garcia-Araez N, Grey CP. Current Challenges and Routes Forward for Nonaqueous Lithium–Air Batteries. *Chemical reviews*. 2020;120(14):6558–625.
- [27] Chen Y, Xu J, He P, Qiao Y, Guo S, Yang H, et al. Metal-air batteries: progress and perspective. *Science bulletin (Beijing)*. 2022;67(23):2449–86.
- [28] Fotouhi A, Auger DJ, Propp K, Longo S, Wild M. Renewable & sustainable energy reviews. *Renewable & sustainable energy reviews*. 2016;56.
- [29] Li T, Bai X, Gulzar U, Bai Y, Capiglia C, Deng W, et al. A Comprehensive Understanding of Lithium–Sulfur Battery Technology. *Advanced functional materials*. 2019;29(32):1901730–n/a.
- [30] Manthiram A, Fu Y, Su Y -S. *Accounts of chemical research*. Accounts of chemical research. 2013;46.

- [31] Hu Y, Chen W, Lei T, Jiao Y, Huang J, Hu A, et al. Strategies toward High-Loading Lithium–Sulfur Battery. *Advanced energy materials*. 2020;10(17):2000082–n/a.
- [32] Wang D -W., Zeng Q, Zhou G, Yin L, Li F, Cheng H -M., et al. Journal of materials chemistry. *Journal of materials chemistry*. 2013;1.
- [33] Nayak PK, Yang L, Brehm W, Adelhelm P. From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises. *Angewandte Chemie (International ed)*. International ed. in English. 2018;57(1):102–20.
- [34] Liang Y, Lai W, Miao Z, Chou S. Nanocomposite Materials for the Sodium–Ion Battery: A Review. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*. 2018;14(5):1702514–n/a.
- [35] Perveen T, Siddiq M, Shahzad N, Ihsan R, Ahmad A, Shahzad MI. Prospects in anode materials for sodium ion batteries - A review. *Renewable & sustainable energy reviews*. 2020;119:109549–.
- [36] Chen L, Fiore M, Wang JE, Ruffo R, Kim DK, Longoni G. Readiness Level of Sodium-Ion Battery Technology: A Materials Review. *Advanced Sustainable Systems*. 2018;2(3):1700153–.
- [37] Yang C, Xin S, Mai L, You Y. Materials Design for High-Safety Sodium-Ion Battery. *Advanced energy materials*. 2021;11(2):2000974–n/a.
- [38] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu, *Science* 2015, **350**, 938.
- [39] Lukatskaya MR, Feldblyum JI, Mackanic DG, Lissel F, Michels DL, Cui Y, et al. *Energy & environmental science*. *Energy & environmental science*. 2018;11.
- [40] Yang Q, Zhang Z, Sun X -G., Hu Y -S., Xing H, Dai S. *Chemical Society reviews*. *Chemical Society reviews*. 2018;47.
- [41] Krupp A, Beckmann R, Diekmann T, Ferg E, Schuldt F, Agert C. Calendar aging model for lithium-ion batteries considering the influence of cell characterization. *Journal of energy storage*. 2022;45:103506–.
- [42] Tapa-termipankki, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 17.3.2023) <https://termipankki.fi/tepa/fi/haku/parasitic%20reaction>
- [43] Cappelletti C, Battistini S, Malphrus B. Part Five: CubeSat ground segment and operations. In: *CubeSat Handbook*. United States: Elsevier Science & Technology; 2020.
- [44] Geng D, Ding N, Hor TSA, Chien SW, Liu Z, Wu D, et al. From Lithium-Oxygen to Lithium-Air Batteries: Challenges and Opportunities. *Advanced energy materials*. Geng D., Ding N., Hor T. S. A., Chien S. W., Liu Z., Wu D., Sun X., Zong Y. (2016). From Lithium-Oxygen to Lithium-Air Batteries: Challenges and Opportunities. *Adv. Energy Mater.*, 6: 1502164. doi: 10.1002/aenm.201502164. 2016;6(9):1502164–n/a.
- [45] Qiao Y, Deng H, He P, Zhou H. A 500 Wh/kg Lithium-Metal Cell Based on Anionic Redox. *Joule*. 2020;4(7):1445–58.

- [46] PolyPlus: Lithium Air, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 17.3.2023) <https://polyplus.com/product-pipeline/#product-4>
- [47] Volta Foundation: Battery report (2022), verkkosivu. Saatavissa (viitattu 16.3.2023) <https://www.volta.foundation/annual-battery-report>
- [48] Jiang X, Liu X, Zeng Z, Xiao L, Ai X, Yang H, et al. A Nonflammable Na⁺-Based Dual-Carbon Battery with Low-Cost, High Voltage, and Long Cycle Life. *Advanced energy materials*. 2018;8(36):1802176–n/a.
- [49] PJP Eye LTD, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 16.3.2023) <https://pjpeye.tokyo/en/>
- [50] Saurel D, Orayech B, Xiao B, Carriazo D, Li X, Rojo T. From Charge Storage Mechanism to Performance: A Roadmap toward High Specific Energy Sodium-Ion Batteries through Carbon Anode Optimization. *Advanced energy materials*. 2018;8(17):1703268–n/a.
- [51] Liu T, Zhang Y, Chen C, Lin Z, Zhang S, Lu J. Sustainability-inspired cell design for a fully recyclable sodium ion battery. *Nature communications*. 2019;10(1):1965–7.
- [52] Notebookcheck: Tesla supplier LG developing Li-S battery for twice the range instead of solid-state cells, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 21.3.2023) <https://www.notebookcheck.net/Tesla-supplier-LG-developing-Li-S-battery-for-twice-the-range-instead-of-solid-state-cells.682380.0.html>
- [53] CATL: CATL Unveils its latest breakthrough technology by releasing its first generation of sodium-ion batteries, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 21.3.2023) <https://www.catl.com/en/news/665.html>
- [54] Rechargion: Sodium-ion Batteries, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 21.3.2023) <https://www.rechargion.com/>
- [55] Zeng X, Li M, Abd El-Hady D, Alshitari W, Al-Bogami AS, Lu J, et al. Commercialization of Lithium Battery Technologies for Electric Vehicles. *Advanced energy materials*. 2019;9(27):1900161–n/a.
- [56] Ayerbe E, Berecibar M, Clark S, Franco AA, Ruhland J. Digitalization of Battery Manufacturing: Current Status, Challenges, and Opportunities. *Advanced energy materials*. 2022;12(17):2102696–n/a.
- [57] J. Wanner, J. Bahr, J. Full, M. Weeber, K. P. Birke, A. Sauer, *Proc. CIRP* 2021, **99**, 520.
- [58] D. Küpper, K. Kuhlmann, S. Wolf, C. Pieper, G. U. Xu, J. Ahmad, *The Future of Battery Production for Electric Vehicles* 2018.
- [59] A. C. Ngandjong, T. Lombardo, E. N. Primo, M. Chouchane, A. Shodiev, O. Arcelus, A. A. Franco, *J. Power Sources* 2021, **485**, 229320.

