Tampereen yliopisto

Pentti Kalliotiura

LITIUMIONIAKUT JA VAIHTOEHTOISET AKKUTEKNOLOGIAT

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Joulukuu 2021

TIIVISTELMÄ

Pentti Kalliotiura: Litiumioniakut ja vaihtoehtoiset akkuteknologiat
(Lithium-ion batteries and alternative battery technologies)
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikka
Joulukuu 2021

Litiumioniakut ovat yksi käytetyimmistä akkuteknologioista ja niitä käytetään laajalti erilaisissa käyttötarkoituksissa. Tässä työssä selvitetään nykyisten käytössä olevien litiumioniakkujen ongelmia ja rajoitteita, ja esitetään mahdollisena ratkaisuna vaihtoehtoisia akkuteknologioita.

Litiumioniakut ovat nousseet suosioon niiden hyvien ominaisuuksien, kuten energiatiheyden, eliniän ja matalan itsepurkautumisen takia. Teknologian kehittyessä akkujen tarve kuitenkin lisääntyy jatkuvasti, ja niiltä vaaditaan entistä parempia ominaisuuksia. Yleisimmät litiumioniakut käyttävät kobolttia ja nikkeliä, joiden riittävä saatavuus akkujen tarpeen lisääntyessä on tulevaisuudessa epävarmaa. Koboltin tuotantoon liittyy lisäksi ympäristö- ja ihmisoikeusongelmia.

Litiumioniakkujen turvallisuusongelmat ovat myös nousseet puheenaiheeksi. Litiumioniakuissa on paloherkkiä materiaaleja, ja ne ovat alttiita lämpökarkaamiselle. Tämä tarkoittaa sitä, että toimintahäiriö voi aiheuttaa ketjureaktion, jossa akku tuottaa lämpöä ja kaasuja aiheuttaen akun repeämisen ja mahdollisesti akun syttymisen tuleen.

Tässä työssä esitetään kolme vaihtoehtoista akkuteknologiaa, jotka vastaisivat litiumioniakkuihin liittyviin ongelmiin. Nämä ovat litium-rautafosfaattiakku, litiumrikkiakku ja natriumioniakku. Näille kolmelle vaihtoehtoiselle akkuteknologialle yhteistä on se, että ne eivät käytä kobolttia tai nikkeliä.

Litium-rautafosfaattiakku on litiumrautafosfaattia käyttävä litiumioniakku, ja niitä on jo kaupallisesti saatavissa. Sen hyviä puolia ovat turvallisuus, edullisuus ja pitkä syklinen kestävyys. Litium-rautafosfaattiakulla on kuitenkin pienempi ominaisenergia muihin litiumioniakkuihin verrattuna. Litiumrikkiakussa käytetään rikkiä, joka mahdollistaa todella korkean ominaisenergian. Litiumrikkiakuissa haasteena on kuitenkin huono syklinen kestävyys ja rikin huono sähkönjohtavuus. Natriumioniakun toimintaperiaate on samankaltainen kuin litiumioniakuilla, mutta litiumionien sijaan käytetään natriumioneja. Etuna natriumin käytössä olisi sen yleisyys verrattuna litiumiin. Litiumrikkiakku ja natriumioniakku ovat vielä kehitysvaiheessa, eikä niitä ole kaupallisesti saatavilla.

Litium-rautafosfaattiakku, litiumrikkiakku ja natriumioniakku ovat potentiaalisia vaihtoehtoja litiumioniakuille. Litium-rautafosfaattiakkuja on jo nyt kaupallisesti saatavissa, mutta pienemmän ominaisenergian vuoksi ne eivät sovi kaikkiin käyttötarkoituksiin. Litiumrikkiakussa ja natriumioniakussa on paljon potentiaalia, mutta ne vaativat vielä kehitystyötä, jotta kaupallistaminen olisi mahdollista.

Avainsanat: Litiumioniakku, litium-rautafosfaattiakku, litiumrikkiakku, natriumioniakku

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO 1
2. LITIUMIONIAKUN TOIMINTA 2
2.1 Rakenne 2
2.2 Jännite 4
2.3 Kapasiteetti 4
2.4 Energiatiheys 4
2.5 Elinikä 5
3. LITIUMIONIAKUT JA NIIDEN ONGELMAT 6
3.1 Yleisiä litiumioniakkuja 6
3.2 Materiaaliongelmat 7
3.3 Koboltin ympäristövaikutukset ja eettiset ongelmat 7
3.4 Turvallisuusongelmat 8
4. VAIHTOEHTOISET AKKUTEKNOLOGIAT 10
4.1 Litium-rautafosfaattiakku 10
4.2 Litiumrikkiakku 11
4.3 Natriumioniakku 13
5. YHTEENVETO 16
LÄHTEET 18

LYHENTEET JA MERKINNÄT

SEI	engl. solid electrolyte interphase, kiinteän elektrolyytin välivaihe
LCO	Litiumkobolttioksidi-akku
NCA	Litiumnikkelikobolttialumiinioksidi-akku
NMC	Litiumnikkelimangaanikobolttioksidi-akku
LMO	Litiummangaanioksidi-akku
LFP	Litium-rautafosfaattiakku

1. JOHDANTO

Teknologian kehittymisen myötä ladattavista akuista on tullut tärkeä osa modernia yhteiskuntaa. Kannettavan elektroniikan suosio 2000-luvulla on lisännyt akkujen tarvetta merkittävästi ja samalla ajanut jatkuvaa tarvetta kehittää uusia parempia akkuja. Nykyään akkuja käytetään laajasti moniin erilaisiin käyttötarkoituksiin aina älypuhelimista sähköautoihin.

Litiumioniakut ovat yksi käytetyimmistä akkuteknologioista. Niiden hyvät ominaisuudet, kuten energiatiheys, elinikä ja matala itsepurkautuminen ovat tehneet litiumioniakuista hyvän valinnan moniin käyttötarkoituksiin.

Kuitenkin viimevuosina sähköajoneuvojen yleistyminen ja kiinnostus sähköverkon varastointijärjestelmiin ovat lisänneet akkujen vaatimuksia ja tarvetta entisestään. Näin ollen kiinnostus vaihtoehtoisia akkuteknologioita kohtaan on kasvanut ja uusia akkuteknologioita tutkitaan jatkuvasti.

Työn tutkimuskysymyksiä ovat:

1. Miten litiumioniakut toimivat ja millaisia litiumioniakkuja on yleisesti käytössä?
2. Mitä ongelmia ja rajoitteita liittyy nykyisiin litiumioniakkuihin?
3. Mitä vaihtoehtoisia akkuteknologioita olisi nykyisille litiumioniakuille?

Työn tarkoituksena on koota tietoa nykyisistä yleisessä käytössä olevista litiumioniakuista, niihin liittyvistä ongelmista ja esittää vaihtoehtoisia akkuteknologioita, jotka vastaisivat näihin ongelmiin. Työssä esitettävät vaihtoehtoiset akkuteknologiat valittiin sen perusteella, että ne olisivat kehityksen puolesta mahdollisesti kaupallistettavissa jo lähivuosina.

Työssä käydään ensin läpi litiumioniakkujen teoriaa ja toimintaa, jonka jälkeen käsitellään yleisimpiä litiumioniakkuja, niiden rajoittavia tekijöitä ja ongelmia. Tämän jälkeen esitellään kolme potentiaalista vaihtoehtoista akkuteknologiaa ja käydään läpi niiden toimintaperiaatteet.

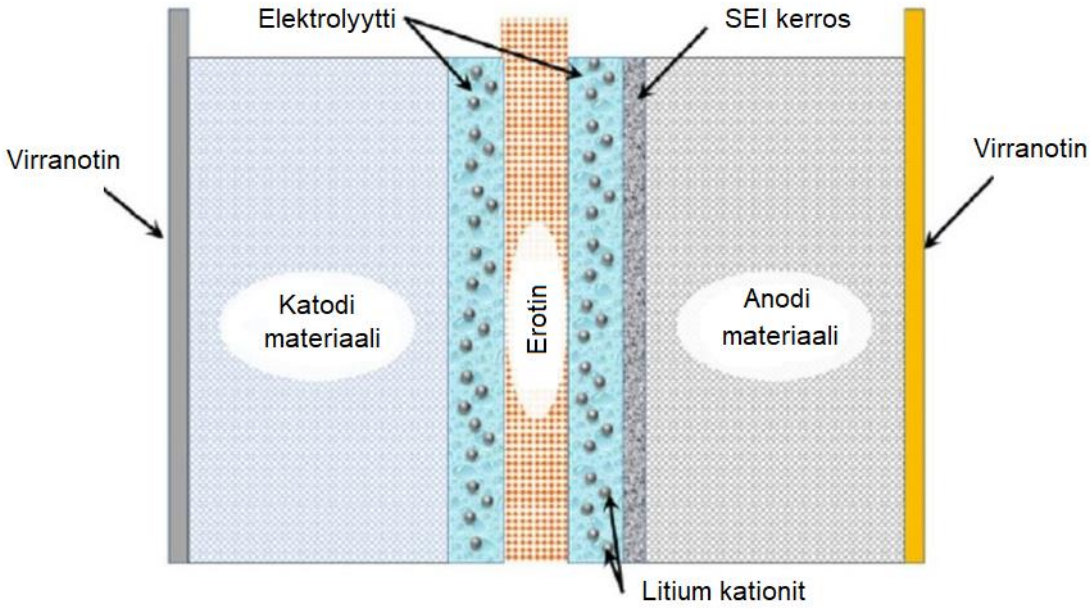
2. LITIUMIONIAKUN TOIMINTA

Litiumioniakun toiminta perustuu sähkökemiallisiin hapettumis- ja pelkistymisreaktioihin, jotka saavat litiumionit liikkumaan anodin ja katodin välillä. Akkua purkaessa negatiivisella elektrodilla eli anodilla tapahtuu hapettumisreaktio, jolloin vapautuu elektroneja. Elektronit kulkevat virranottimen kautta ulkoista piiriä pitkin positiiviselle elektrodille eli katodille, jolloin muodostuu sähkövirta. Samalla litiumionit liikkuvat elektrolyytin kautta anodilta katodille, missä saapuvat elektronit aiheuttavat pelkistymisreaktion, jossa ionit vastaanottavat elektroneja. Akkua ladattaessa prosessi tapahtuu käänteisesti, eli syöttämällä sähkövirtaa katodille elektronit palautuvat anodille. [1]

2.1 Rakenne

Litiumioniakku koostuu kahdesta elektrodista, anodista ja katodista, joiden välissä on väliaine eli elektrolyytti. Katodi on positiivinen elektrodi ja akun positiivinen puoli, kun taas anodi on negatiivinen elektrodi ja akun negatiivinen puoli. Huomioitavaa on, että kemiallisesta näkökulmasta anodilla tapahtuu hapettumisreaktio ja katodilla pelkistymisreaktio. Näin ollen anodin ja katodin rooli elektrodien välillä vaihtelevat riippuen siitä, puretaanko vai ladataanko akkua. Kuitenkin akkuteollisuudessa yleisesti katodi ja anodi määritetään akun purkamisessa tapahtuvien reaktioiden mukaan. [1]

Katodi ja anodi koostuvat virranottimista (current collector) ja aktiivisista materiaaleista. Kuvassa 1 on havainnollistettu litiumioniakun rakenne. Katodin virranotin on useimmiten ohut kerros alumiinifoliota, joka päällystetään aktiivisella materiaalilla. Katodilla tämä on jotakin metallioksidia. Yleisimpiä materiaaleja ovat litiumkobolttioksidi (LCO), litiummangaanioksidi (LMO), litiumnikkelikobolttialumiinioksidi (NCA) ja litiumnikkelimangaanikobolttioksidi (NMC). Anodin virranotin on useimmiten kuparia, joka päällystetään hiilipohjaisella materiaalilla, yleensä grafiitilla. [1, s. 46–47, 99]



Kuva 1. *Litiumioniakun rakenne [1, s.47]*

Elektrolyytin tehtävä on toimia väliaineena, joka mahdollistaa ionien liikkumisen katodin ja anodin välillä. Elektrolyytti on yleensä nestemäinen liuos, jossa on orgaanisia liuottimia, litium suoloja ja lisäaineita. Elektrolyytin lisäksi anodin ja katodin välissä on erotin (separator), joka on ohut huokoinen polymeerikalvo. Sen tehtävä on eristää anodi ja katodi toisistaan ja täten estää sisäinen oikosulku. Jotkin erottimet toimivat myös ”sulakkeena”, sillä jos kennon lämpötila nousee vaaralliselle tasolle, alkaa erotin sulamaan. Tällöin sen huokoset sulkeutuvat estäen litiumionien liikkumisen ja kennon toiminta pysähtyy. [1, s. 141, 155–156]

Kiinteän elektrolyytin välivaihe- eli SEI- kerros (solid electrolyte interphase) on anodin pintaan muodostuva ohut kerros. Se muodostuu elektrolyytin ja anodin välisten kemiallisten reaktioiden johdosta, jolloin materiaalia tarttuu anodin pintaan. SEI- kerros koostuu litiumioneista ja elektrolyytin sisältämistä liuottimista, suoloista ja epäpuhtauksista. SEI-kerros muodostuu akun ensimmäisen lataus-purku-syklin aikana, jolloin sen ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa lataus- ja purkunopeuksilla sekä latausmäärällä. Nämä vaihtelevat erilaisten akkujen ja valmistajien välillä, mutta yleisesti akku ladataan ja puretaan hitaasti. Yleisesti ottaen SEI- kerros myös jatkaa muodostumistaan ensimmäisen syklin jälkeen. [1]

2.2 Jännite

Akkukennon teoreettinen jännite muodostuu elektrodien materiaalien hapettumis- ja pelkistymispotentiaaleista. Jännite kuitenkin muuttuu akkukennon varaustason mukaan. Suurimmillaan jännite on, kun akku on täynnä, ja varaustason laskiessa myös jännite laskee. Jännitteeseen vaikuttaa myös otettavan sähkövirran määrä. Mitä enemmän sähkövirtaa akusta otetaan, sitä enemmän jännite laskee. Tämä johtuu akun sisäisestä impedanssista, joka kasvaa purkuvirran kasvaessa. Tällöin myös osa energiasta muuttuu lämmöksi, joka aiheuttaa kennon kuumenemisen. [2, luku 2.1–2.2] Kolmas jännitteeseen vaikuttava tekijä on lämpötila, koska se vaikuttaa suoraan reaktionopeuksiin ja ionien liikkuvuuteen. Matalammissa lämpötiloissa jännite on matalampi. [1, s. 92–93]

2.3 Kapasiteetti

Akun teoreettinen kapasiteetti riippuu aktiivisten materiaalien määrästä ja sähkökemiallisesta ekvivalentista, joka kuvaa kuinka paljon sähkövirtaa osallistuu sähkökemialliseen reaktioon massaan nähden. Sähkökemiallinen ekvivalentti määräytyy aineen molekyylimassan ja stoikiometriseen reaktioon osallistuvien elektronien määrän mukaan. Tästä käytetään yleisesti yksikköä mAh/g. [3, luku 1.4] Todellisuudessa koko teoreettista kapasiteettia ei voida käyttää, vaan yleisesti ottaen siitä voidaan käyttää noin 80 %. Tämä johtuu siitä, että litiumioniakkua ei saa ladata eikä purkaa liikaa. [1, s. 84–85] Kapasiteettiin vaikuttaa myös se, kuinka paljon sähkövirtaa akusta otetaan. Sähkövirran kasvaessa akun sisäinen impedanssi kasvaa, jolloin jännite putoaa ja energiaa hukkuu lämmöksi. Näin ollen akun kapasiteetti on suurimmillaan, kun sitä puretaan pienellä sähkövirralla. [2, luku 2.1]

2.4 Energiatiheys

Akun energiatiheyteen vaikuttaa sen sisältämä energia ja koko tai massa, riippuen puhutaanko energian määrästä tilavuus- vai massayksikköä kohden. Yleisesti energiatiheys (energy density, Wh/L) tarkoittaa energiaa tilavuusyksikköä kohden ja ominaisenergia (specific energy, Wh/kg) tarkoittaa energiaa massayksikköä kohden. Akun sisältämä energia riippuu sen jännitteestä ja kapasiteetistä. Energiatiheys ja ominaisenergia kuvaavat hyvin todellisen akun ominaisuuksia, koska ne ottavat huomioon akun koko painon ja koon. [1, s. 87–89]

2.5 Elinikä

Akut heikentyvät iän ja käytön myötä, jonka takia niiden pitkäikäisyyttä kuvataan syklisellä kestävyydellä ja säilyvyysajalla. Syklinen kestävyys kertoo, kuinka monta lataus-purku-sykliä akku kestää ennen kuin sen kapasiteetti laskee tietyn rajan alapuolella. Yleensä käytetään 80 %. Säilyvyysaika taas kertoo, kuinka kauan akku säilyy varastoituna. Akkujen heikentyminen johtuu kemiallisista ja fysikaalisista muutoksista aktiivisissa materiaaleissa, jotka vähentävät akun kapasiteettiä ja kasvattavat sisäistä impedanssia. [4, s.38–39; 1, s. 85–86]

Käyttöolosuhteet vaikuttavat merkittävästi akkujen elinikään. Käyttö korkeissa lämpötiloissa lisää kemiallisten reaktioiden määrää ja näin ollen myös akku heikkenee nopeammin. Myös akun varaustasolla sitä käytettäessä on merkitystä, koska akku heikkenee nopeammin, kun sitä käytetään matalilla tai korkeilla varaustasoilla. Olosuhteiden vaikutusten vuoksi on myös tärkeää huomioida testausolosuhteet, kun määritetään syklistä kestävyyttä. [1, s. 86–87]

3. LITIUMIONIAKUT JA NIIDEN ONGELMAT

Litiumioniakkuja käytetään moniin erilaisiin käyttökohteisiin ja riippuen käyttötarkoituksesta litiumioniakulta vaaditut ominaisuudet vaihtelevat. Myös litiumioniakkujen ominaisuudet vaihtelevat erilaisten akkukemioiden välillä, jolloin voidaan valita sopiva akku käyttötarkoituksen mukaan. Litiumioniakkuja onkin markkinoilla useita erilaisia, jotka eroavat toisistaan niin hyvien ominaisuuksien kuin huonojenkin ominaisuuksien perusteella.

3.1 Yleisiä litiumioniakkuja

Yleisimpiä litiumioniakkuja ovat litiumkobolttioksidi-akku (LCO), litiumnikkelikobolttialumiinioksidi-akku (NCA), litiumnikkelimangaanikobolttioksidi-akku (NMC) ja litiummangaanioksidi-akku (LMO). Kobolttia sisältävät litiumioniakut ovat tällä hetkellä suosittuja niiden kohtuullisten valmistuskustannuksien ja korkean energiatiheyden takia. [5, s.69–70; 6] Taulukossa 1 on esitetty litiumioniakkujen ominaisuuksia.

Taulukko 1. *Litiumioniakkujen ominaisuuksia [7, 8, 9]*

Akkutyyppi	Jännite [V]	Ominaisenergia [Wh/kg]	Syklinen kestävyys*
LCO	3.6	150–200	500–1000
NMC	3.6–3.7	150–220	500–2000
NCA	3.6–3.7	200–260	500–2000
LMO	3.7–3.75	100–150	300–700

*Käyttöolosuhteilla suuri vaikutus

LCO akut ovat niin sanotusti perinteisiä litiumioniakkuja ja niitä on ollut markkinoilla kauan. Niillä on korkea ominaisenergia ja ne ovat edullinen vaihtoehto yksinkertaisen valmistusprosessin takia. Muilta ominaisuuksiltaan LCO akut ovatkin nykymittapuulla keskinkertaisia. LCO akkuja käytetään kuitenkin laajasti kuluttajaelektroniikassa, kuten kannettavissa tietokoneissa. [5, s.69–70; 6]

NCA ja NMC akut ovat yleisesti korkeamman suorituskyvyn akkuja verrattuna LCO akkuihin. NCA akut ovat kuitenkin jääneet taka-alalle huonomman turvallisuuden ja korkeamman hinnan takia verrattuna NMC akkuihin, vaikka niillä onkin yleisesti korkeampi ominaisenergia. NMC akut ovatkin nykyään standardi korkean suorituskyvyn akuissa. Niillä on korkea ominaisenergia sekä kohtuullinen turvallisuus ja hintataso. NMC akuissa kehitys on siirtymässä koboltin vähentämiseen ja nikkelipitoisuuden lisäämiseen, jolla

voidaan parantaa ominaisenergiaa. Tämä tuo kennoon kuitenkin epävakautta ja nostaa kustannuksia. [5, s.69–70; 6]

LMO akuissa ei ole kobolttia, ja ne ovat suhteellisen edullinen ja turvallinen vaihtoehto. Niillä on kuitenkin pienempi ominaisenergia ja elinikä muihin akkukemioihin verrattuna. Sähköajoneuvoteollisuudessa on käytetty jonkin verran NMC ja LMO akkujen yhdistelmää, mutta tästä on siirrytty pelkkään NMC akkuun paremman ominaisenergian takia. [5, s.69–71; 6]

3.2 Materiaaliongelmat

Litiumioniakkujen kysynnän oletetaan kasvavan mittavasti lähitulevaisuudessa erityisesti jatkuvasti kehittyvien ja yleistyvien sähköajoneuvojen vuoksi. Litiumioniakkujen kysynnän kasvaessa myös materiaalien kysyntä kasvaa. Koska litiumioniakuissa käytetään paljon kobolttia ja nikkeliä, on näiden saatavuuden ja hinnan tulevaisuuden näkymät herättäneet huolta. Toinen huomioitava herättänyt asia on koboltin ympäristövaikutukset ja eettisyys. [6]

Materiaalien saatavuutta on vaikea ennustaa, koska muuttujia on paljon ja esimerkiksi poliittiset päätökset voivat vaikuttaa materiaalien tuotantoon ja saatavuuteen merkittävästi. On kuitenkin arvioitu, että koboltin ja nikkelin saatavuus tulisi rajoittamaan litiumioniakkujen saatavuutta 2030-luvulla. Litiumioniakkujen siirtyminen käyttämään enemmän nikkeliä ja vähemmän kobolttia tuo kuitenkin lisää mahdollisuuksia. Tämä tarkoittaisi mahdollista nikkelin tuotannon lisäämistä, joka voisi tarkoittaa myös koboltin tuotannon lisääntymistä, sillä kobolttia saadaan usein nikkelin tuotannon sivutuotteena. [6]

Nikkelin ja koboltin tuotannon yksi ongelma on kuitenkin niiden suuri maantieteellinen jakautuvuus. Molempia metalleja tuotetaan suuria määriä yksittäisissä valtioissa. Esimerkiksi nikkeliä tuotetaan eniten Indonesiassa ja Filippiineillä. Suuri maantieteellinen jakautuvuus tuo poliittisille päätöksille paljon valtaa, jolloin esimerkiksi erilaisilla vientikielloilla ja tulleilla olisi mahdollisesti suuri vaikutus materiaalien saatavuuteen ja hintaan. Tämän vuoksi olisi järkevää pyrkiä käyttämään akuissa yleisempiä materiaaleja, jolloin poliittisilla päätöksillä ja yksittäisillä valtioilla ei olisi niin paljon mahdollista vaikutusvaltaa. [6]

3.3 Koboltin ympäristövaikutukset ja eettiset ongelmat

Koboltin tuotantoon liittyy paljon eettisiä kysymyksiä ja ympäristövaikutuksia. Useimmat litiumioniakut sisältävät kobolttia, jonka selvästi suurin tuottajamaa on Kongon demokraattinen tasavalta. Kongon demokraattinen tasavalta on köyhä ja poliittisesti epävakaa

maa, jonka lähihistoriassa on ollut useita sotilaallisia konflikteja ja sisällissotia. Suuri osa Kongon tuottamasta koboltista on peräisin epävirallisista kaivoksista, jotka tukevat harmaata taloutta, korruptiota ja lapsityövoimaa. [10]

Kongon lainsäädäntö liittyen kaivostoimintaan, työntekijöiden oikeuksiin ja ympäristöön on käytännössä olematonta, ja kaivosyritykset saavat käytännössä tehdä mitä vain. Ympäristön ja jätteiden käsittelyn laiminlyönti on monilla alueilla saastuttanut luontoa ja esimerkiksi juomaveden laatu on vaarantunut. Ministeriö on myös myöntänyt lupia kaivostoiminnalle luonnonsuojelualueilla. Työntekijöiden oikeudet ja työturvallisuus ovat pahasti laiminlyöty, palkkataso on käytännössä olematon ja lapsityövoiman käyttö on yleistä. [10]

3.4 Turvallisuusongelmat

Litiumioniakut sisältävät paljon energiaa ja yleisesti myös herkästi palavia materiaaleja, jonka vuoksi mahdollinen toimintahäiriö voi sytyttää akun palamaan. Toimintahäiriö johtuu useimmiten akun ulkoisista tekijöistä, kuten lämpötilasta, mekaanisista rasitteista tai sähkövirran huonosta kontrolloinnista. Tähän kuuluu akun lataaminen liian täyteen, purkaminen liian tyhjäksi, lataaminen liian nopeasti ja purkaminen liian nopeasti. Toimintahäiriö voi johtua myös akun sisäisistä tekijöistä, kuten valmistusvirheestä. [11]

Suurin turvallisuusriski litiumioniakuilla on lämpökarkaaminen, missä lämpötilan nousu aiheuttaa edelleen hallitsemattoman lämpötilan nousun. Litiumioniakuilla tämä tarkoittaa ketjureaktiota, jossa akussa muodostaa ei-toivottujen kemiallisten reaktioiden johdosta kuumia ja herkästi palavia kaasuja, jotka aiheuttavat painetta akun sisälle. Paineen johdosta akku lopulta repeää ja kaasut reagoivat ympäristön hapen kanssa aiheuttaen akun syttymisen tuleen. Tämä reaktio voi olla jopa niin voimakas, että se voi aiheuttaa akun räjähtämisen. [11]

Mekaaniset rasitteet voivat vaurioittaa akkua ja johtaa lämpökarkaamiseen. Rasitteita voi olla esimerkiksi akkuun kohdistuva puristava tai vääntävä voima tai isompi vaurio kuten akun puhkaiseminen ulkoisella esineellä. Mekaaniset rasitteet aiheuttavat herkästi oikosulkuja akkuun niiden herkän ja pieni toleranssisen rakenteen takia. Pienikin oikosulku muodostaa helposti paljon lämpöä, joka leviää ja johtaa lämpökarkaamiseen. Mekaaniset vauriot ovat erityinen huolenaihe esimerkiksi sähköajoneuvoissa, joissa kolarit ja törmäykset voivat vaurioittaa akkuja. [11]

Korkea lämpötila voi aiheuttaa lämpökarkaamisen, joten akun ja sen ympäristön lämpötila ei saa nousta liikaa. Käytössä osa litiumioniakun energiasta muuttuu lämpöenergiaksi. Mitä nopeammin akkua puretaan tai ladataan, sitä enemmän lämpöä muodostuu.

Tämän takia käytöstä riippuen on varmistetta riittävä lämmön siirtyminen pois akusta tai rajoittaa sähkövirtaa lämpötilan mukaan. Myös ylilataaminen tai ylipurkaminen voi aiheuttaa ei-toivottuja kemiallisia reaktioita, jotka johtavat akun kuumentumiseen. [11]

4. VAIHTOEHTOISET AKKUTEKNOLOGIAT

Uusia akkuteknologioita tutkitaan ja kehitetään koko ajan. Tässä kappaleessa esitellään potentiaalisia vaihtoehtoja uusista akkuteknologioista.

4.1 Litium-rautafosfaattiakku

Litium-rautafosfaattiakku (LFP) on litiumioniakku, joka käyttää litiumrautafosfaattia katodin materiaalina. Sen hyviä puolia ovat edukkuus, syklinen kestävyys, turvallisuus ja ympäristöystävällisyys. Sen nimellisjännite (~3.25–3.3 V) on kuitenkin pienempi verrattuna moniin muihin akkuihin, jonka takia myös energiatiheys ja ominaisenergia ovat pienemmät. [1, s. 103; 5, s.69–70] LFP akkujen ominaisenergia vaihtelee välillä 90–160 Wh/kg. [7, 8, 9]

Yksi litium-rautafosfaattiakun vahvuuksista on sen syklinen kestävyys, joka voi olla moninkertainen muihin litiumioniakkuihin verrattuna. Tämä johtuu litiumrautafosfaatin erittäin vakaasta rakenteesta ja vähäisistä rakennemuutoksista. Litiumrautafosfaatin ja rautafosfaatin rakenteet ovat myös hyvin samankaltaiset, jolloin litiumin liikkuessa tilavuusmuutokset ovat pieniä. Tämä taas vähentää mekaanista rasitusta parantaen akun syklistä kestävyyttä. [12, s. 17; 1, s. 82]

Litiumrautafosfaatin käyttöä on kuitenkin hankaloittanut pitkään sen matala sähkönjohtavuus, mutta tähän on onnistuttu kehittämään ratkaisuja. Sähköistä ja ionista johtavuutta on pystytty parantamaan merkittävästi pienentämällä litiumrautafosfaatin partikkelikokoa ja lisäämällä siihen hiiltä. Tällä hetkellä yleisin metodi on päällystää litiumrautafosfaattipartikkelit hiilellä korkean lämpötilan lämpökäsittelyllä. Hyvän sähkönjohtavuuden kannalta on tärkeää käyttää korkea laatuista hiiltä ja saavuttaa mahdollisimman tasainen ja sopivan paksuinen hiilikerros partikkelien päälle. Myös grafeenin ja hiilinanoputkien käyttöä on tutkittu paljon. [12, s. 40; 13; 14]

Litiumrautafosfaatin vakaa rakenne tekee akusta myös turvallisen, koska fosfaatit pysyvät vakaina myös yli ladattaessa ja oikosulussa. Ne myös kestävät korkeita lämpötiloja hajoamatta. Litiumioniakkujen yleinen ongelma on katodimateriaalien hajoaminen, jolloin vapautuu happea. Happi reagoi elektrolyytin kanssa eksotermisesti aiheuttaen lämpökarkaamista. Mutta koska litiumrautafosfaatti ei hajoa helposti eikä täten vapauta happea, LFP akku ei ole herkkä lämpökarkaamiselle eikä syty helposti tuleen, toisin kuin monet muut litiumioniakut. [12, s. 92–97]

Litiumrautafosfaatti on myös ympäristöystävällisempi vaihtoehto ja sen saatavuus on parempi verrattuna muihin litiumioniakuissa käytettyihin katodimateriaaleihin. Litiumrautafosfaatin käytön johdosta LFP akku ei myöskään sisällä kobolttia tai nikkeliä, jotka ovat kalliita ja ongelmallisia materiaaleja, ja joiden saatavuus tulevaisuudessa on epävarmaa. Vertailtaessa esimerkiksi litiumkobolttioksidi-akun ja litiumrautafosfaatti-akun elinkaariarvioita huomataan, että LFP on parempi vaihtoehto. [15]

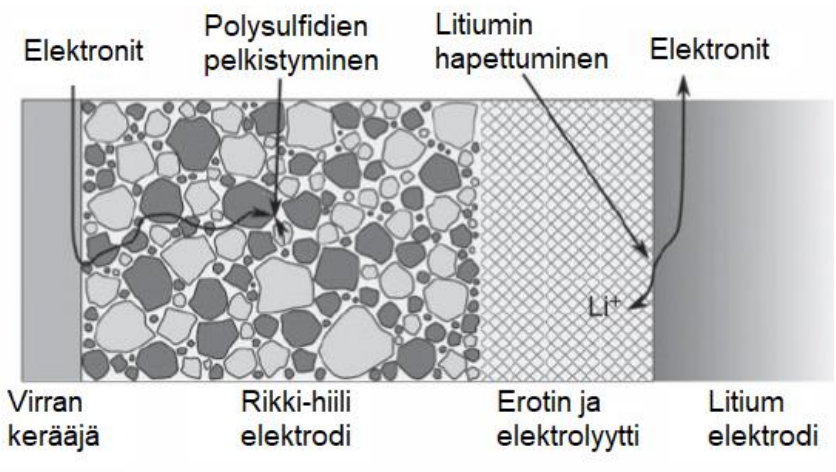
LFP akku on myös edullinen vaihtoehto verrattuna muihin litiumioniakkuihin, koska se ei tarvitse kalliita materiaaleja, kuten kobolttia. Vuonna 2020 LFP akkukennojen hinta oli alimmillaan noin 80 $/kWh. Pitää kuitenkin huomioida, että tämä oli Kiinassa myytävien sähköbusseihin tarkoitettujen kennojen hinta, jossa myyntimäärät ovat suuria. [16]

Tällä hetkellä LFP akkujaon kaupallisesti saatavilla ja niitä käytetään esimerkiksi veneissä, koska niissä turvallisuus on tärkeää. LFP akkuja käytetään myös 12V käyttötarkoituksissa, koska kennon jännitteen takia neljästä kennosta saadaan sopivasta noin 12V. Samankaltaisen jännitteen takia LFP akut ovat myös hyvä vaihtoehto lyijyakuille. [5, s.70] LFP akku on myös potentiaalinen vaihtoehto isomman mittaluokan käyttötarkoituksiin, kuten energiavarastoihin ja sähköautoihin. Esimerkiksi Tesla aloitti lokakuussa 2020 valmistaa sähköautoja LFP akuilla [17].

4.2 Litiumrikkiakku

Litiumrikkiakuissa käytetään litiumia anodimateriaalina ja rikkiä katodimateriaalina. Litiumrikkiakun etuja ovat sen korkea teoreettinen energiatiheys ja mahdollisesti edullinen hinta verrattuna litiumioniakkuihin. Litiumrikkiakkujen valmistamisessa on kuitenkin monia haasteita, kuten huono syklinen kestävyys ja rikin huono sähkönjohtavuus. [18]

Litiumrikkiakun rakenne ja toiminta ovat monella tapaa samankaltaisia kuin litiumioniakuissa, eli se koostuu anodista, katodista ja elektrolyytistä. Kuvassa 2 on esitetty litiumrikkiakun rakenne. Akussa anodi on litium metallia ja katodi rikki-hiili-komposiittia. Toisin kuin litiumioniakuissa, anodi ei tarvitse erillistä virran kerääjää, koska litium elektrodi toimii itsessään virran kerääjänä. [19, s. 3–4]



Kuva 2. *Litiumrikkiakun rakenne [19, s.4]*

Litiumrikkiakussa energia varastoituu rikki elektrodille. Akkua purettaessa litium hapettuu anodilla ja luovuttaa litiumioneja, jotka siirtyvät elektrolyytin kautta katodille ja pelkistyvät rikin kanssa litiumsulfidiksi Li_2S. Tämä prosessi on todellisuudessa monimutkaisempi, koska rikki on katodilla syklo-oktarikki molekyyleinä S_8. Näin ollen pelkistysreaktiossa muodostuu ensin pitkäketjuisia litium polysulfideja Li_2S_x ($6<x<8$), jonka jälkeen ne pelkistyvät edelleen lyhyempiketjuisiksi ja lopulta litiumsulfidiksi Li_2S. Akkua ladattaessa reaktio on päinvastainen, jolloin litiumsulfidi hapettuu ja litium pelkistyy takaisin anodille. [19, s. 3–5; 18]

Litiumrikkiakulla on korkea teoreettinen energiatiheys (2500 Wh/kg), joka on noin viisinkertainen litiumioniakkuun verrattuna, vaikka litiumrikkiakkujen jännite on vain 1.5–2.5 V. Tämä johtuu siitä, että litium ja rikki ovat kevyitä alkuaineita ja niillä on hyvät sähkökemialliset ekvivalentit. Kuitenkin toistaiseksi on pystytty valmistamaan prototyyppi akkuja, joiden energiatiheys on vain noin 500 Wh/kg. Mutta tämäkin on jo huomattava parannus litiumioniakkuihin verrattuna, joiden energiatiheys on noin 100–265 Wh/kg. [18]

Verrattuna litiumioniakkuihin, litiumrikkiakuissa rikki korvaa monet kalliit ja harvinaisemmat materiaalit, kuten koboltin ja nikkelin. Näin ollen rikin käyttö laskee myös akun hintaa, koska rikki on yleinen ja edullinen mineraali. Rikki ei myöskään ole myrkyllistä. [18]

Rikin käytöllä on myös haasteita, jotka hankaloittavat akkujen valmistusta ja ovat hidastaneet niiden kaupallistumista merkittävästi. Ensinnäkin rikillä on huono sähkönjohtavuus, joka mahdollistaa ionien ja elektronien diffuusion ainoastaan materiaalin pinnalla. Tämän takia rikkiin joudutaan lisäämään materiaaleja, joilla on parempi sähkönjohtavuus. Tällä hetkellä yleisin vaihtoehto on lisätä hiiltä ja muodostaa rikki-hiili-komposiitti

katodimateriaaliksi. Huokoinen hiili parantaa katodin sähkönjohtavuutta ja lisää rikin pinta-alaa merkittävästi. [18]

Toinen merkittävä haaste litiumrikkiakuissa on litium polysulfidien liikkuminen katodin ja anodin välillä (polysulfide shuttle). Pitkäketjuiset litium polysulfidit liukenevat elektrolyyttiin helposti, josta ne voivat diffundoitua anodille. Anodilla polysulfidit pelkistyvät lyhytketjuisiksi, jonka jälkeen ne diffundoituvat takaisin katodille. Tämä saa aikaan kierteen, jossa polysulfidit vievät elektroneita anodilta katodille kennon sisäisesti. Eniten tätä tapahtuu akkua ladattaessa. Latauksen loppuvaiheessa katodilla muodostuu suuria määriä pitkäketjuisia polysulfideja, joista osa pääsee diffundoitumaan kohti anodia ennen kuin rikki pelkistyy irti litiumioneista. [19, s. 29–30; 18]

Polysulfidien liikkuminen huonontaa litiumrikkiakkujen syklistä kestävyyttä ja on merkittävä tekijä akun itsepurkautumisessa. Jos polysulfidit pelkistyvät liikaa, ne voivat jäädä anodille, jolloin aktiivisen rikin määrä kennossa vähenee ja anodin toiminta heikkenee. Jatkuva polysulfidien liikkuminen myös silloin kun akkua ei käytetä aiheuttaa itsepurkautumista, koska elektronit liikkuvat kennon sisäisesti. [20, 21]

Kolmas ongelma litiumrikkiakuissa on rikin tilavuusmuutokset. Akkua ladattaessa rikkikatodin tilavuus suurenee ja akkua purkaessa pienenee. Tämä rasittaa katodia merkittävästi, joka aiheuttaa katodin hajoamista ja irtoamista virran kerääjästä. Tämä pienentää akun kapasiteettiä huomattavasti ja täten huonontaa sen syklistä kestävyyttä. [18] Rikin lisäksi myös litium anodi kärsii tilavuusmuutoksista syklien aikana. Tämä voi johtaa litiumin jauhentumiseen ja näin ollen sähkönjohtavuuden menettämiseen, joka edelleen huonontaa syklistä kestävyyttä merkittävästi. Marraskuussa 2019 julkaistun artikkelin mukaan litiumrikkiakkujen syklinen kestävyys on ollut maksimissaan 300 sykliä. Litium on myös erittäin aktiivinen materiaali, joka lisää lämpökarkaamisen riskiä. [22]

Huhtikuussa 2020 Brighsun New Energy kertoi patentoineensa litiumrikkiakun, joka testien mukaan säilyttää 91 % alkuperäisestä kapasiteetistään 1700 syklin jälkeen, kun sitä ladataan ja puretaan 2C nopeudella. Tämä tarkoittaa, että täyteen lataaminen tai kokonaan purkaminen veisi vain 30 minuuttia. [23]

4.3 Natriumioniakku

Natriumioniakun toiminta ja rakenne ovat hyvin lähellä litiumioniakkua, mutta litiumionien sijaan elektrodien välillä liikkuu natriumioneja. Natriumioniakun merkittävin etu on litiumin korvaaminen natriumilla, joka on huomattavasti edullisempi ja yleisempi materiaali litiumiin verrattuna. Natriumin pienempi kapasiteetti litiumiin verrattuna kuitenkin aiheuttaa

natriumioniakuille pienemmän energiatiheyden litiumioniakkuihin verrattuna. Myös natriumionin isompi koko verrattuna litiumioniin tekee sopivan anodimateriaalin valinnasta vaikeampaa. [24]

Natrium on potentiaalinen vaihtoehto litiumille, koska niiden kemialliset ominaisuudet ovat samankaltaiset. Tämä tarkoittaa, että litiumioniakut ja natriumioniakut ovat monelta osaa samantapaiset, joka taas teoriassa mahdollistaa litiumioniakuissa käytettyjen materiaalien ja kehityksen hyväksi käyttämistä myös natriumioniakuissa. Todellisuudessa natriumin käyttö litiumiin verrattuna kuitenkin monimutkaistaa akun kemiaa ja materiaalivalintoja. Akkujen jatkuvasti lisääntyvä tarve ja materiaalien saatavuus ajaa kuitenkin natriumioniakkujen kehitystä eteenpäin. [25]

Natriumioniakku koostuu litiumioniakkujen tapaan katodista, anodista ja elektrolyytistä. Tämänhetkiset potentiaaliset katodimateriaalit luokitellaan yleensä kahteen ryhmään, kerrostuneisiin siirtymämetallioksideihin ja polyanionisiin yhdisteisiin. Kerrostuneisiin siirtymämetallioksideihin kuuluu esimerkiksi mangaani, nikkeli, kromi, rauta, titaani ja kobolti. Näiden käyttöä natriumioniakuissa on tutkittu koska ne ovat osoittautuneet hyviksi vaihtoehdoiksi myös litiumioniakuissa. Polyanionisista yhdisteistä potentiaalisia katodimateriaaleja on sulfaatti, fosfaatti ja prylofosfaatti. [26, 24]

Anodimateriaaleista tutkimus on viime vuosina keskittynyt koviin hiiliin (Hard carbon), joista on saatu tutkimuksissa hyviä tuloksia, ja jotka ovat osoittautuneet tämän hetken potentiaalisimmaksi anodimateriaaliksi. Kovat hiilet ovat amorfisia ja grafeenia sisältäviä hiilipitoisia materiaaleja, mutta eivät sisällä grafiittia. Grafiittia, jota käytetään laajalti litiumioniakuissa, ei voida käyttää natriumioniakuissa. Tämä johtuu natriumionin koosta, joka aiheuttaa sen, että grafiitti ei pysty varastoimaan natriumioneja tarvittavissa määrin. Myös siirtymämetallioksideja, kuten titaanioksidi, on tutkittu anodimateriaaliksi. [26, 24]

Natriumioniakuissa yksi käytetyimmistä elektrolyyteistä on tällä hetkellä nestemäinen orgaaninen liuos, johon on liuotettu natriumsuoloja. Tämä on samanlainen ratkaisu kuin litiumioniakuissa ja niin sanotusti helppo ratkaisu. Orgaaniset liuokset ovat kuitenkin herkästi kaasuuntuvia ja syttyviä, mikä tekee niistä turvallisuusriskin. Myös vesipitoisia elektrolyyttejä on tutkittu, koska ne olisivat huomattavasti turvallisempi vaihtoehto. Vesipitoisien elektrolyyttien suurin ongelma on kuitenkin niiden kapea sähkökemiallisen vakauden ikkuna, joka johtaa huonoon energiatiheyteen akuissa. Tämän vuoksi tällä hetkellä kehitetään ja tutkitaan paljon kiinteitä ja puolikiinteitä elektrolyyttejä. Näillä saavutettaisiin turvallisempi ja pitkäikäisempi akku, jonka valmistus olisi yksinkertaisempaa. Kiinteiden ja puolikiinteiden elektrolyyttien kehityksen suurimpana hidasteena on kuitenkin niiden huono ioninen johtavuus. [26, 24]

Natriumioniakut ovat vielä kehitysvaiheessa, mutta toimivia prototyyppejä on tehty. Prototyypeillä ominaisenergiaksi on saatu 75–150 Wh/kg. Jotta natriumioniakkuja saataisiin kaupallisesti saataville, pitää niitä kuitenkin kehittää vielä paljon. [27]

5. YHTEENVETO

Teknologian kehittyessä litiumioniakkujen käyttö on lisääntynyt merkittävästi viimeisen kahdenkymmenen vuoden aikana ja tulevaisuudessa käytön odotetaan lisääntyvän entisestään. Esimerkiksi sähköajoneuvojen lisääntyminen ja kiinnostus energiavarastoihin tulee lisäämään akkujen tarvetta, sekä lisäämään niiden teknisiä vaatimuksia. [6]

Litiumioniakut ovat yksi käytetyimmistä akkuteknologioista niiden hyvien ominaisuuksien takia. Litiumioniakuilla on korkea ominaisenergia, pieni itsepurkautuvuus, hyvä syklinen kestävyys ja niiden valmistusmäärän nouseminen on myös laskenut niiden hintaa. Toistaiseksi litiumioniakut ovat pystyneet täyttämään halutut vaatimukset hyvin, mutta kysynnän ja vaatimusten kasvaessa näin ei välttämättä ole enää lähitulevaisuudessa. [1, 6]

Yleisimmät litiumioniakut käyttävät kalliita materiaaleja, kuten kobolttia ja nikkeliä. On myös arvioitu, että näiden materiaalien saatavuus ei riittäisi täyttämään haluttua kysyntää 2030-luvulla. Lisäksi koboltin tuotantoon liittyy ympäristö ja eettisiä ongelmia. Koboltin suurin tuottajamaa on Kongon demokraattinen tasavalta, joka on köyhä ja poliittisesti epävakaa maa. Korruption myötä Kongossa on paljon kaivoksia, jotka polkevat ihmisoikeuksia ja saastuttavat ympäristöä. [6, 10]

Litiumioniakkujen käytön lisääntyessä niiden turvallisuus on noussut huolenaiheeksi. Litiumioniakut sisältävät paljon energiaa ja herkästi palavia materiaaleja, jolloin vakava toimintahäiriö voi sytyttää akun palamaan. Litiumioniakut ovat myös herkkiä lämpökarkaamiselle, jossa akun lämpötilan nousu saa akun materiaaleja hajoamaan muodostaen kaasua ja lisää lämpöä akun sisälle. Tämä nostaa painetta ja lopulta akku repeää ja yleensä syttyy palamaan. Riippuen akun koosta tämä reaktio voi olla hyvinkin voimakas. [11]

Litiumioniakuille kehitetään potentiaalisia vaihtoehtoisia akkuteknologioita, jotka ratkaisisivat edellä mainittuja ongelmia. Tällä hetkellä potentiaalisia vaihtoehtoja on esimerkiksi litiumrautafosfaatti-akku, litiumrikki-akku ja natriumioni-akku. Taulukossa 2 on esitetty litium-rautafosfaattiakun, litiumrikkiakun ja natriumioniakun ominaisuuksia. Lisäksi vertailun vuoksi taulukossa on perinteisille litiumioniakuille tyypillisiä ominaisuuksia.

Taulukko 2. *Litiumioniakkujen ja vaihtoehtoisten akkuteknologioiden ominaisuuksia [7, 9, 18, 22, 23, 27]*

Akkutyyppi	Jännite [V]	Ominaisenergia [Wh/kg]	Syklinen kestävyys*
Litiumioniakut	3.6–3.7	150–260	500–2000
Litium-rautafosfaattiakku	3.25–3.3	90–160	2000+
Litiumrikkiakku**	1.5–2.5	500	300–1700
Natriumioniakku**	2.7–3.5	75–150	-

*Käyttöolosuhteilla suuri vaikutus, **Prototyyppi

Litium-rautafosfaattiakku (LFP) on litiumioniakku, jonka katodimateriaali on litiumrautafosfaattia. Litiumrautafosfaatilla on vakaa rakenne, joka ei hajoa helposti lämpötilankaan noustessa. Tämä tekee akusta turvallisen, koska se ei ole herkkä lämpökarkaamiselle. Vakaa rakenne tarkoittaa myös hyvin vähäisiä rakennemuutoksia akun toimiessa, joka parantaa syklistä kestävyyttä. Litiumrautafosfaatin käyttö tekee akusta myös edullisemman vaihtoehdon ja se ei sisällä kobolttia tai nikkeliä. Litium-rautafosfaattiakun huono puoli on sen pienempi jännite ja ominaisenergia verrattuna muihin litiumioniakkuihin. [12, s.17, 92–97; 13, 14]

Litiumrikkiakku käyttää rikki-hiili-komposiittia katodimateriaalina ja litiumia anodimateriaalina. Rikin käyttö mahdollistaa todella suuren ominaisenergian ja edullisemman hinnan litiumioniakkuihin verrattuna. Teoriassa ominaisenergia voi olla 2500 Wh/kg. Rikin käytön myötä akku ei myöskään tarvitse kobolttia tai nikkeliä. Suurimpina haasteina litiumrikkiakuissa on rikin huono sähkönjohtavuus ja huono syklinen kestävyys, mutta näitä on saatu kehitettyä paremmaksi. [18, 22]

Natriumioniakku on hyvin samankaltainen kuin litiumioniakku, mutta litiumionien sijaan se käyttää natriumioneja. Natriumioniakun etuna on natriumin yleisyys litiumiin verrattuna. Natriumioniakkujen haasteena on saada kehitettyä ominaisenergiaa ja syklistä kestävyyttä. Natriumioniakut ovat vielä kehitysvaiheessa, mutta toimivia prototyyppejä on valmistettu. [24, 26]

Litium-rautafosfaattiakku, litiumrikkiakku ja natriumioniakku ovat kaikki melko erilaisia. LFP akun vahvuus on se, että niitä on jo nyt kaupallisesti saatavilla. Litiumrikkiakku voisi tarjota korkean suorituskyvyn ja ominaisenergian akkuja, mutta se tarvitsee vielä kehitystyötä. Natriumioniakku taas on potentiaalinen vaihtoehto korvata litium akuissa pidemmällä aikatähtäimellä.

LÄHTEET

[1] J.T. Warner, Lithium-Ion Battery Chemistries: A Primer, San Diego: Elsevier, 2019.

[2] M. Salomon, Electrochemical principles and reactions. Teoksessa: T.B. Reddy, D. Linden (toim.) Linden's handbook of batteries, fourth edition, New York: McGraw-Hill Companies, 2011, luku 2.

[3] D. Linden, T.B. Reddy, Basic concepts. Teoksessa: T.B. Reddy, D. Linden (toim.) Linden's handbook of batteries, fourth edition, New York: McGraw-Hill Companies, 2011, luku 1.

[4] P. Weicker, A systems approach to lithium-ion battery management, Boston: Artech House, 2014.

[5] D. Andrea, Lithium-Ion Batteries and Applications: A Practical and Comprehensive Guide to Lithium-Ion Batteries and Arrays, from Toys to Towns, Volume 1, Batteries, Norwood: Artech House, 2020.

[6] R.T. Nguyen, R.G. Eggert, M.H. Severson, C.G. Anderson, Global Electrification of Vehicles and Intertwined Material Supply Chains of Cobalt, Copper and Nickel, Resources, conservation and recycling, Vol. 167, 2021, s.105–198.

[7] Comparison of lithium-ion batteries, Efore, 2020. Saatavissa (viitattu 19.11.2021): https://www.efore.com/content/uploads/2020/12/Comparison_of_lithium_batteries_20201209.pdf

[8] M. Cloud, What is the Energy Density of a Lithium-Ion Battery?, Fluxpower, 2020. Saatavissa: (viitattu 19.11.2021): https://www.fluxpower.com/blog/what-is-the-energy-density-of-a-lithium-ion-battery

[9] BU-205: Types of Lithium-ion, Batteryuniversity.com, 2021. Saatavissa (viitattu 19.11.2021): https://batteryuniversity.com/article/bu-205-types-of-lithium-ion

[10] F. Scheele, Cobalt blues Environmental pollution and human rights violations in Katanga's copper and cobalt mines, Amsterdam: SOMO in collaboration with Afrewatch, ACIDH and Premicongo, 2016.

[11] Y. Chen, Y. Kang, Y. Zhao, L. Wang, J. Liu, Y. Li, et al, A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards, Journal of energy chemistry, Vol. 59, 2021, s.82–99.

[12] G. Cheruvally, Lithium iron phosphate: a promising cathode-active material for lithium secondary batteries, Stafa-Zuerich; Enfield, New Hampshire: Trans tech Publications Limited, 2008.

[13] H. Huang, S.-C. Yin, L. Nazar, Approaching theoretical capacity of LiFePO4 at room temperature at high rates, Electrochemical and solid-state letters, Vol. 4, 2001, s. A170–A172.

[14] J. Wang, X. Sun, Olivine LiFePO4: the remaining challenges for future energy storage, Energy & environmental science, Vol. 8, 2015, s. 111–1138.

[15] L. Wang, H. Wu, Y. Hu, Y. Yu, K. Huang, Environmental sustainability assessment of typical cathode materials of lithium-ion battery based on three LCA approaches, Processes, Vol. 7, 2019, s. 83.

[16] V. Henze, Battery Pack Prices Cited Below $100/kWh for the First Time in 2020, While Market Average Sits at $137/kWh, BloombergNEF, 2020. Saatavissa (viitattu 19.11.2021): https://about.bnef.com/blog/battery-pack-prices-cited-below-100-kwh-for-the-first-time-in-2020-while-market-average-sits-at-137-kwh/

[17] F. Lambert, Elon Musk says Tesla is shifting more electric cars to LFP batteries over nickel supply concerns, Electrek, 2021. Saatavissa (viitattu 20.5.2021): https://electrek.co/2021/02/26/elon-musk-tesla-shifting-more-electric-cars-lfp-batteries-nickel-supply-concerns/

[18] L. Chen, L.L. Shaw, recent advances in lithium-sulfur batteries, Journal of power sources, Vol. 267, 2014, s. 770–783.

[19] G. Minton, Electrochemical theory and physics. Teoksessa: G. Offer, M. Wild, Lithium sulfur batteries, Hoboken, New Jersey: Wiley, 2019, s.3–32.

[20] A. Manthiram, Y. Fu, S. Chung, C. Zu, Y. Su, Rechargeable lithium-sulfur batteries, Chemical reviews, Vol. 114, Iss. 23, 2014, s. 11751–11787. Saatavissa: https://doi.org/10.1021/cr500062v

[21] M. Song, E. J. Cairns, Y. Zhang, Lithium/sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities, Nanoscale, Iss. 6, 2013, s.2186-2204. Saatavissa: https://doi.org/10.1039/C2NR33044J

[22] K. Zhu, C. Wang, Z. Chi, F. Ke, Y. Yang, A. Wang, et al, How Far Away Are Lithium-Sulfur Batteries From Commercialization? Frontiers in energy research, Vol. 7, 2019.

[23] Brighsun's Li-S Batteries to Enter Industrial Trials, Bloomberg, 2020. Saatavissa (viitattu 19.11.2021): https://www.bloomberg.com/press-releases/2020-04-21/brighsun-s-li-s-batteries-to-enter-industrial-trials

[24] M. Slater, D. Kim, E. Lee, C. Johnson, Sodium-Ion Batteries, Advanced Functional Materials, Vol. 23, 2013, s. 947–958.

[25] P. Nayak, L. Yang, W. Brehm, P. Adelhelm, From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises, Angewandte Chemie (International ed), Vol. 57, 2018, s. 102–120.

[26] M. Mirzaeian, Q. Abbas, M. Hunt, A. Galeyeva, R. Raza, Na-Ion Batteries, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier Inc; 2015.

[27] K. Abraham, How Comparable Are Sodium-Ion Batteries to Lithium-Ion Counterparts? ACS energy letters, Vol. 5, 2020, s. 3544–3547.