

# AKKUTEKNOLOGIAN KEHITYSNÄKYMÄ

Lakkala Olavi

Opinnäytetyö  
Sähkö- ja automaatiotekniikka  
Kaivosalan muuntokoulutus  
Insinööri (AMK)

2019

Tekniikan ja liikenteen ala  
Sähkö- ja automaatiotekniikka  
Kaivosalan muuntokoulutus  
Insinööri (AMK)

---

<b>Tekijä</b>	Olavi Lakkala	<b>Vuosi</b>	2019
<b>Ohjaajat</b>	FD Sanna Tyni ja DI Matti Paaso		
<b>Työn nimi</b>	Akkuteknologian kehitysnäkymiä		
<b>Sivu- ja liitesivumäärä</b>	78 + 3		

---

Opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää, kuinka akkuteknologia kehittyy ja mitä vaikutuksia ja mahdollisuuksia sillä voisi olla kaivostoimintaan. Kaivostoiminnassa liikkuvan kaluston muuttaminen akkukäyttöisiksi on iso muutos, jolla on vaikutuksia kaivoksen infrastruktuuriin, investointeihin ja kunnossapitoon. Laajamittainen akkujen käyttö tulee vaatimaan akkumateriaalien kierrätyksen järjestämisen ja se on kasvava liiketoiminta-ala kuten on myös akkujen valmistaminen

Työ tehtiin kirjallisuustarkasteluna, perehtymällä akkuteknologian sähkökemialliseen prosessiin ja sen toimintaan. Työssä käsiteltiin yleisesti käytössä olevia akkuteknologioita, jonka jälkeen tarkasteltiin litiumiin perustuviin akkuihin liittyviä kehitysnäkymiä. Erityisesti nanoselluloosan tarjoamia mahdollisuuksia selvitettiin alan aikakusijulkaisuista.

Uusilta akuilta vaaditaan pientä kokoa, keveyttä, suurta varauskapasiteettia, nopeaa ladattavuutta, suuria hetkittäisiä jännitteitä ja virtoja, pitkäikäisyyttä, turvallisuutta sekä pieniä kustannuksia koko elinkaarelta. Nanoselluloosa tarjoaa uusi-tuvan raaka-aineen, jonka käyttöä on tutkittu separaattorissa ja elektrodeissa. Työssä esiteltiin nanoselluloosaan liittyviä tutkimustuloksia ja samalla on kuvattu tekijöitä, jotka vaikuttavat akkujen kapasiteettiin ja vanhenemiseen. Täydellistä tietämystä varausten siirtymisestä elektrolyytin ja elektrodien rajapinnassa ei ole kuten ei myöskään ionien liikkeistä elektrolyytissä.

Akkuteknologia on laajalti tutkimuksen kohteena, koska autoliikenteen ja sähköntuotannon päästövaatimukset kiristyvät ilmastonmuutoksen seurauksena. Ener-giatehokas ja edullinen sähkövarastointitekniikka tulee muuttamaan pelisääntöjä kestävä, turvallisen ja puhtaan sähköenergian markkinoilla. Nanoselluloosan mahdollisuuksia parantaa akkujen kapasiteettia ja pidentää elinkaarta pitää tutkia lisää. Ensimmäisenä nanoselluloosaa tullaan käyttämään separaattoreiden raaka-aineena.

Avainsanat

akku, litium, kierrätys



## Sisälllys

1	JOHDANTO .....	7
2	AKKUJEN TOIMINTAPERIAATE .....	10
2.1	Akkujen rakenne .....	10
2.2	Elektrodien ominaisuuksia ja sähkönjohtavuus.....	12
2.3	Sähkömotorisenvoiman syntyminen .....	14
2.4	Sähkövarausten siirtyminen elektrolyyttiliuoksessa .....	17
2.5	Teoreettinen akkukennon jännite, kapasiteetti ja energia .....	19
2.6	Akkuihin liittyviä käsitteitä ja akun rakenne .....	26
3	AKKUTEKNOLOGIAT .....	33
3.1	Yleisesti akkuteknologioista .....	33
3.2	Lyijyakut.....	34
3.3	Lyijyakun lataaminen .....	37
3.4	Nikkeli-kadmiumakku .....	38
3.5	Nikkeli-metallihydridiakku.....	42
3.6	Nikkeli-metallihydridiakun lataaminen .....	46
3.7	Litiumioni- ja litiumionipolymeeriakku.....	48
3.8	Litiumakun lataaminen .....	54
4	LITIUMIONI AKKUTEKNOLOGIAN KEHITYSNÄKYMIÄ.....	58
4.1	Litiumioniakun anodin kapasiteetin lisääminen .....	58
4.2	Selluloosan ja nanoselluloosan käyttö litiumioniakussa separaattorina 62	
4.3	Nanoselluloosan soveltuvuus litiummetalliakkuihin.....	66
5	AKKUJEN KÄYTTÖ KAIVOSTOIMINNASSA .....	70
6	AKKUJEN KIERRÄTYS.....	74
7	POHDINTA .....	77
8	LÄHTEET .....	79
	LIITTEET .....	81

## ALKUSANAT

Kiitokset Lapin AMK:n tekniikan alan opettajille, oli kiinnostavaa oppia uutta tietoa tekniikasta laajasti.

10.12.2019

Olavi Lakkala

## KÄYTETYT MERKIT JA LYHENTEET

affiniteetti	aineiden taipumus yhdistyä kemiallisen reaktion avulla, sitoutua johonkin (kemiallinen), elektronien affiniteetti
atm	ilmakehän paine (atmospheric pressure)
BMS	suojaajiiri (Battery Management System)
CCP	hiiliselluloosapaperi
CNT	hiilinanoputkifilmi
$E^0$	Standardipotentialiaalia
eV	elektronivoltti
F	Faradayn vakio 96485 C/mol
$\Delta G^0$	Gibbsin standardienergia muutos
Horizon 2020	Euroopan unionin tutkimuksen ja innovoinnin puite-Ohjelma
Interkalaatio	kerrosten väliin sovittaminen
LFP	litiumrautafosfaatti
NCF	nanoselluloosa
ox	hapetusreaktio
Permittiivisyys ( $\epsilon$ )	F/m kuvaa sähkövuontiheyttä väliaineessa
R	kaasuvakio, kokeellisesti määritelty luonnonvakio 8,314 462 618 153 24 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
red	pelkistysreaktio
SEI	solid electrolyte interface (elektrolyytin hajoamista suojaava kerros)
SIMS	Sustainable Intelligent Mining Systems
$\Phi$	työfunktio, varaamattomasta metallista yhden elektronin poistamiseen tarvittava työ

## 1 JOHDANTO

Hiilidioksidipäästöjen minimoimiseksi tarvitaan akkuja varastoimaan energiaa kestäväen kehityksen lämpötilatavoitteisiin pääsemiseksi. Akkuja tarvitaan energian jakeluun, liikkuviin ja kannattaviin koneisiin ja laitteisiin. Uudelle akkuteknologialle on kysyntää ja isot globaalit markkinat.

Akkuteknologia on tutkimuskohteena herättänyt laajaa kiinnostusta, uusia tutkimustuloksia julkaistaan jatkuvasti. Kiinnostus tulee hyvistä markkinanäkymistä ja tarpeista, joita maailmassa on akuille. Akuilta vaaditaan halpaa hintaa, hyviä laadullisia ominaisuuksia, lataus ja tyhjennyskertojen kestävyyttä, kapasiteettia, vakaata toiminnallisuutta. Akkuja tarvitaan sähkönvarastointiin, mikä mahdollistaa hiilidioksidipäästöjen vähentämisen monilla eri elämän osa-alueilla. Akut pitää pystyä myös kierrättämään ja niiden sisältämät materiaalit eivät saisi olla myrkyllisiä. Tässä työssä keskitytään vain akkuihin, jotka ovat sekundäärinen virtalähteitä eli ne ovat uudelleen ladattavissa.

Kaivostoiminnassa käytetään monenlaisia akkuja eri tarkoituksiin. Perinteisiä lyijyakkuja on koneissa ja laitteissa, henkilökohtaisissa valoissa ja langattomissa viestintälaitteissa on käytössä litiumioniakkuja. Varavoimana käytetään UPS-laitteita tietoliikenneverkoissa. Pelastuskonteissa on eri teknologiolla tehtyjä akkuja. Malminrikastuksessa voidaan käyttää akkuja hetkellisenä sähköenergian tuottajana, mutta akut eivät sovellu varavoimaksi rikastukseen, koska investoinnit eivät olisi taloudellisesti perusteltuja. Rikastuksessa kriittisiä kohteita ovat pumput ja myllyt, joiden toiminta on sähkökatkoksissa turvattava, jotta lietteet eivät tukkisi putkia ja myllyjä.

Kaivoksissa työskentelyolosuhteet ovat vaativia niin ihmisille kuin koneille. Kaivoksissa dieselmoottorit tuottavat lämpöä ja epäpuhtauksia kaivosilmaan. Ne poistetaan ilmastoinnilla kaivosilmasta. Maanalaisissa kaivoksissa tuuletus ja sen ohjaus on suunniteltava hätätilanteet huomioiden ja täten niiltä vaaditaan käyttövarmuutta. Dieselkoneet aiheuttavat myös melua ja tärinää, jotka ovat epämiellyttäviä niiden käyttäjille.

SIMS-hanke kehittää kestäväen kehityksen älykästä kaivostoimintaa. SIMS on lyhenne, joka tulee sanoista Sustainable Intelligent Mining Systems. Hankkeen on

rahoittanut Euroopan Unionin Horizon 2020, joka on EU:n toistaiseksi suurin tutkimus- ja innovaatio-ohjelma. (Epiroc 2019.)

Epiroc on kehittänyt hankkeen puitteissa akkukäyttöisiä kaivoslaitteita: tunnelinporauslaitetta, lastauskoneita ja kiviautoa. Testiympäristöön sisältyy akkujen lataaminen ja vaihto; sähkönjakelu akkukäyttöisiin laitteisiin ja akkukäyttöisten laitteiden kokonaistaloudelliset ja ympäristöön liittyvät vaikutukset. Laitteita testataan Agnico Eaglen Kittilän kaivoksella. (Epiroc 2019.)

Sähköllä toimivia porakoneita, jotka saavat kaapeleilla sähköenergian, on ollut käytössä jo pitkään. Käyttökustannukset sähköllä ovat pienemmät kuin dieselmoottoreilla varustetuilla koneilla. Ylläpitohuolto on myös kaapeliliitännäisten sähkömoottoreilla varustetuille koneille halvempaa kuin dieselkoneille. Akkukäyttöisissä koneissa sähköenergian kulutuskustannukset ovat pienemmät kuin dieselkoneiden polttoainekustannukset. Kunnossapitokustannuksien on arvoitu pienentyvän, koska myös ilmastointia ja sen huoltoa voidaan vähentää. Myös investoinnit ilmastointiin pienenevät.

Edellä on esitetty näkökohtia aiheen ajankohtaisuudesta. Akkuteknologiakehitys on ajankohtaista hiilidioksidipäästöjen vähentämisessä globaalisti. Uusia akkuteknologioita ollaan kehittämässä eri puolilla maailmaa. Akkujen käyttö energia-varastoina ja sähköenergian lähteenä eri toiminnoissa tulee vaatimaan myös sähköverkkojen toimintoihin investointeja. Tässä työssä käsitellään akun sähkökemiallisen reaktion toiminta ja siihen vaikuttavat tekijät. Sähkökemiallinen reaktio esitetään niin kuin se kirjallisuudessa on esitetty. Täydellistä tuntemusta elektrolyytin ja elektrodin rajapinnan termodynaamisesta ja kineettisestä prosessista ei ole. Työssä selvitetään akkukennon toimintaperiaate sähkökemiallisessa energian varastoinnissa. Työssä esitetään myös sähkökemiallisen prosessin toimintaperiaate akkukennossa sekä selvitetään, miten akun jännite ja virta muodostuu. Käsitteet liittyen sähkökemialliseen prosessiin ja akkuihin käsitellään. Esitellään kolme tärkeintä akkuteknologiaa ja niiden latauksiin liittyvät asiat. Akkujen lataukseen liittyvät riskit ja vaaratekijät tuodaan esiin. Litiumioniakkujen osalta selvitetään akun lataukseen ja purkamiseen tarvittava ohjausmekanismi. Lyhyesti esitetään myös akkujen kehitykseen liittyviä näkökohtia anodin osalta

sekä litiummetalliakkuun tehtyä tutkimusta koskien nanoselluloosan soveltamista.

Kaivosteollisuuden akkukäyttö esitellään lyhyesti ja lopuksi akkujenkierrätyksen näkökohtia.

Opinnäytetyön aihe perustuu tekijän omaan mielenkiintoon aiheeseen. Työ on tehty kirjallisuuskatsauksena lähtien teoreettisesta näkökulmasta ja tarkastellen käytännön akkuteknologioita ja tulevia kehitystarpeita. Kokonaisuudessa on esitetty paljon sähkökemiallisesta prosessin perusteita, mutta ne piti opiskella, jotta pystyi omaksumaan akkuteknologian tutkimusten julkaisuja. Tulevaisuudessa akkuteknologia tunkeutuu jokaiselle elämänalueelle ja jokaisella pitäisi olla ymmärtämys akkuihin liittyvistä vaaratekijöistä ja niiden käyttöön liittyvistä tekijöistä.

Uusi akkuteknologia tulee muuttamaan liiketoimintamalleja ja luomaan uusia sähkömarkkinoita ja vaikutuksia tulee yhteiskunnan kaikille osa-alueille.

Lopussa pohditaan akkuteknologiassa tapahtuvaa ja toivottavaa kehitystä, miten akkuteknologiaa voidaan viedä eteenpäin ja mihin kaikkeen se tulee vaikuttamaan. Nanoselluloosan vaikutusta pohditaan myös.

## 2 AKKUJEN TOIMINTAPERIAATE

### 2.1 Akkujen rakenne

Ladattavat akut varastoivat energiaa kemiallisessa muodossa. Sähköenergia voidaan ladata akkuun kemialliseen energiamuotoon ja purkaa akusta kemiallisesta energiamuodosta sähköenergiaksi. Akku muodostuu astiasta, jossa on kaksi elektrodia elektrolyyttiliuoksessa, joka päästää ionit liikkumaan elektrodien välillä ja estää elektrodien koskemasta toisiinsa. Erikoistapauksia elektrolyyteistä ovat kiinteät elektrolyytit ja korkeaa lämpötilaa vaativat suolasulat. Sähkökemialliset reaktiot ovat heterogeenisiä, koska ne tapahtuvat kiinteän elektrodin ja toisen faasin välisellä rajapinnalla. Sähkökemiallisessa reaktiossa tapahtuu elektronin siirtyminen hiukkasesta toiseen. Sähkökemialliseksi kennoksi kutsutaan elektrolyytissä olevien elektrodien ja ulkoisen virtapiirin yhdistämää rakennelmaa. (Murtomäki, Kallio, Lahtinen & Kontturi 2010, 7, 45.)

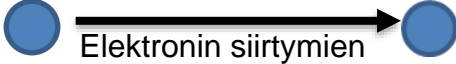
Sähkökemiallisessa kennossa on elektrolyytin ja metallisten elektrodien välisessä rajapinnassa potentiaaliero, joka johtaa kemialliseen reaktioon. Elektrolyyttiliuoksen ionit toimivat varausten kuljettajina. Elektrolyyttiliuoksen muodostavat esimerkiksi suolan vesiliuos, vahvan hapon tai emäksen vesiliuos, suolasulate tai muu ioneina liukenevan aineen liuos. Elektrodien pitää olla sähköä johtavia.

Elektrodien pinnalla tapahtuu hapettumis- ja pelkistymisreaktiot, kun elektronit siirtyvät hiukkasesta toiseen. Hapettuminen on elektronien luovuttamista ja pelkistyminen elektronien vastaanottamista. Hapettumis-pelkistymisreaktioissa tapahtuu hapetuslukujen muutoksia elektronien siirtyessä aineelta toiselle. Ionyhdisteiden muodostuessa elektropositiivisemmän alkuaineen elektroneja siirtyy elektronegatiivisemmän alkuaineen atomeille. Elektropositiivisempi alkuaine hapettuu, jolloin hapetusluku kasvaa ja elektronegatiivisempi alkuaine pelkistyy, jolloin hapetusluku pienenee. Ionyhdisteiden muodostuminen on hapettumis-pelkistymisreaktioita. (Antila, Karppinen, Leskelä, Mölsä & Pohjakallio 2010, 98.)

Alkuaineen sitoutumista yhdisteissä muihin alkuaineisiin kuvataan hapetusluvulla. Sähköisesti neutraaleilla yhdisteillä hapetuslukujen summa on nolla. Samalla alkuaineella voi olla eri yhdisteissä eri hapetusluku. Alkuaineiden jaksollisen järjestelmän pääryhmissä uloimman elektronikuoren elektronien lukumäärä

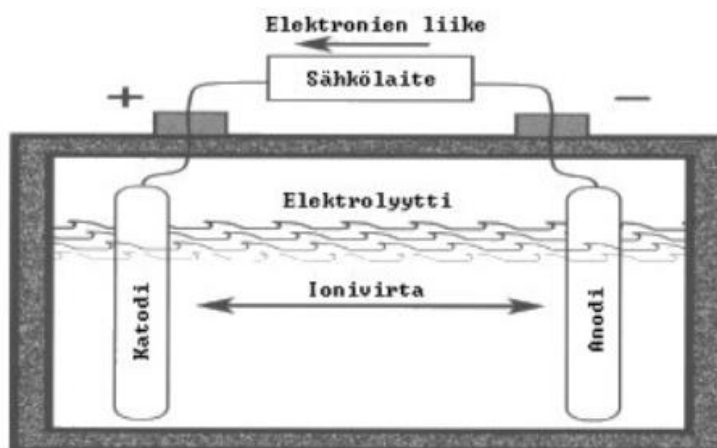
ilmaisee ryhmän alkuaineiden suurimman hapetusluvun. Pienin mahdollinen hapetusluku on uloimman elektronikuoren elektronien lukumäärä miinus kahdeksan. Taulukossa 1 on esitetty hapettuminen ja pelkistyminen. (Antila ym. 2010, 32.)

Taulukko 1. Hapettuminen ja pelkistyminen. (Antila ym. 2010, 98)

	
<p>menettää elektroneja hapettuu pelkistin hapetusluku kasvaa anodi</p>	<p>saa lisää elektroneja pelkistyy hapetin hapetusluku pienenee katodi</p>

Hapetus-pelkistys reaktioita kutsutaan myös redox-reaktioksi. Sähkökemiallisen reaktion nopeus riippuu lämpötilasta, paineesta, reaktiopinta-alasta, reagoivien aineiden pitoisuudesta, aineiden luonteesta ja potentiaalista. Nämä seikat vaikuttavat akkujen toiminnallisuuteen eli kuinka paljon yhdestä akkukennosta saadaan sähkövirtaa.

Sähkökemiallisissa reaktioissa käytetyt elektrodit on tehty hyvin sähköjohtavista kiinteistä materiaaleista. Elektrodi vaihtaa elektronin elektrolyytissä olevan hiukkasen kanssa ja ottaa vastaan tai luovuttaa elektronin ulkoiselle virtapiirille. Kuviossa 1 on esitetty akun toimintaperiaate.



Kuvio 1. Akun toimintaperiaate. (TKK 2019)

Akun purkautuessa toisella elektrodista, jota kutsutaan anodiksi, vapautuu hapettumisen yhteydessä elektroneja. Nämä vapautuneet elektronit kulkevat ulkoisen piirin kautta anodilta positiivisesti varautuneelle elektrodille eli katodille, aiheuttaen näin sähkövirran. Anodilta elektronit kulkevat ulkoisen virtapiirin kautta katodille, jotta elektrolyytissä säilyisi sähkövarausten tasapaino. Ulkoisen virtapiirin kautta kulkeva elektronivuo on lähes yhtä suuri kuin hapetus-pelkistysreaktion nopeus. Tämä tunnetaan myös Faradayn lakina kaavassa 1

$$i = nFr, \quad (1)$$

missä

$i$	on	sähkövirran tiheys ( $A\ cm^{-2}$ )
$n$	on	reaktiossa siirtyvien elektronien lukumäärä
$F$	on	Faradayn vakio ( $96485\ As\ mol^{-1}$ )
$r$	on	reaktionopeus ( $mol\ cm^{-2}s^{-1}$ ).

Sähkövirran suunta on sovittu vastakkaiseksi kuin elektronien kulkusuunta. Ulkoisen piirin jännite-eroa voidaan säätää ja näin myös reaktionopeutta voidaan säätää. (Murtomäki ym. 2010, 10.)

## 2.2 Elektrodien ominaisuuksia ja sähkönjohtavuus

Elektrodit ovat kiinteää ainetta, joka johtaa hyvin sähköä. Kiinteiden aineiden sähkönjohtavuus on kokemusperäinen havainto, ei luonnon laki. Metallisten elektrodien sähkönjohtavuus riippuu molekyyliorbitaaliteorian mukaan aineen kyvystä siirtää elektroneja molekyyllissä johtavuusvyölle, jolla ei atomin perustilassa ole elektroneja. Kun molekyyllissä voidaan siirtää pienellä termisellä energialla elektrodia johtavuusvyölle riittävän paljon, tulee aineesta sähköä johtava. Johtavuusvyön alapuolella on elektronien tila, jota kutsutaan valenssivyöksi. Valenssielektronit eivät ole sidottuja tiettyyn atomiin ja voivat täten siirtyä helposti johtavuusvyölle. Kun valenssivyön elektronien ja johtavuusvyön elektronien tila poikkeaa energialtaan toisistaan vain vähän, niin metallien terminen energia voi nostaa elektroneja johtavuusvyölle ja tehdä aineesta sähköjohtavan. Metallien valenssielektronit ovat delokalisoituneet, eli voivat liikkua metallifaasin koko tilavuus-

dessa, tästä johtuu metallien hyvä sähkönjohtavuus. Valenssivyö ja johtavuusvyön peittävät osittain toisiaan. Termistä energiaa voi siirtyä aineeseen lämpötilan noustessa, sähkökentän vaikutuksesta ja varauksellisten ionien tai fotonien aineen pintaan osuessa. (Murtomäki ym. 2010, 11.)

Kun elektronien valenssivyö ja johtavuusvyö eivät peitä toisiaan, niiden välissä on energiaero. Kun energia ero on suurempi kuin 5 eV, on kyseessä eriste, koska normaali terminen energia ( $kT = 0,025 \text{ eV}$  300 K:ssä) ei riitä nostamaan elektronia valenssivyöltä johtavuusvyölle. Puolijohteilla voidenväläinen energiaero on muutaman elektronivoltin luokkaa. Puolijohteiden johtavuus on heikompaa kuin metallien, mutta se kasvaa lämpötilan noustessa. Metallien sähkönjohtavuus alenee lämpötilan noustessa. (Murtomäki ym. 2010, 12.)

Elektronien siirtyminen sähköjohtavaan tilaan riippuu aineen pintarakenteesta atomitasolla, ja täytyy tästä syystä määrittää jokaiselle kiderakenteelle erikseen.

Elektronit ovat fermioneja ja kahdella elektronilla ei voi olla samaa energiatilaa samassa atomirakenteessa. Absoluuttisessa nolapisteessä (0 K) aineen elektronit asettuvat aina ensin matalaenergisimmille orbitaaleille ja sitten energiajärjestyksessä ylemmille orbitaaleille. Korkeinta miehitettyä molekyyliorbitaalia vastavaa energiaa kutsutaan Fermi-energiaksi. Fermi-tasoksi määritellään kiinteän aineen johtavuusvyön alin energia. (Murtomäki ym. 2010, 12.)

Metallien työfunktiksi ( $\Phi$ ) kutsutaan sitä työtä, joka tarvitaan yhden elektronin poistamiseen varaamattomasta metallista Fermi-tasolta. Työfunktion voidaan katsoa olevan metalleille lämpötilasta lähes riippumaton. Työfunktio on kuitenkin riippuvainen aineen pintarakenteesta atomitasolla, ja sen vuoksi määritellään jokaiselle kiderakenteelle erikseen. (Murtomäki ym. 2010, 13.)

Metallien elektronien affiniteetti vaihtelee eri metalleilla. Elektronit ovat sitoutuneet atomiytimiin eri metalleilla eri lailla. Elektroneilla on taipumus siirtyä pienemmän affiniteetin omaavasta metallista korkeamman affiniteetin metalliin, kun ne ovat yhteydessä toisiinsa. Elektronien siirtyessä korkeamman affiniteetin metallista tulee negatiivisesti varautunut ja alahaisemman affiniteetin metallista vastaavasti positiivisesti varautunut. Mitä suurempi on metallin elektronien affini-

teetti, vastaavasti sitä suurempi on metallin elektroneiden työfunktio. Täten elektronien siirtäminen metallista toiseen vaatii energian, joka vastaa eri metallien työfunktioiden energiamäärien erotusta. Elektronit siirtyvät metallista toisen siihen suuntaan, jossa energiaa vapautuu. Vapautuvaa energia määrää kuvataan kaavassa 2. (Crompton 2000, 1/8.)

$$\Delta E = (\Phi_1 - \Phi_2)F \quad (2)$$

missä

F on Faradayn vakio (96485 As mol<sup>-1</sup>)

$\Phi_1$  ja  $\Phi_2$  ovat metallien 1 ja 2 työfunktio

$\Delta E$  kuvaa vapautuvaa energiaa.

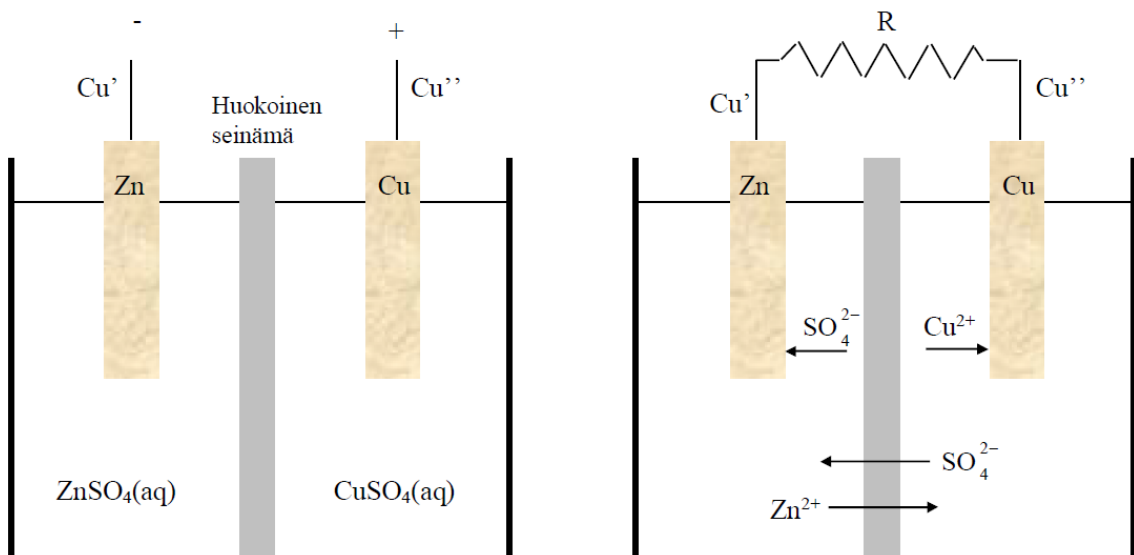
Kun elektronit siirtyvät aineesta toiseen muuttuu aineiden välinen varaus ja niiden välillä syntyy potentiaaliero. Elektronien siirrossa vapautuu myös pieni määrä lämpöä ja sen perusteella potentiaalieron muutosta kuvataan lähes oikein työfunktion muutoksena. (Crompton, 2007, 1/8.)

Kiinteän elektrodin potentiaali voidaan katsoa kuvaavan elektronien Fermi-tasoa materiaaleissa, kuten metalleille ja puolijohteille. Aineen potentiaaliin voidaan katsoa syntyvän sähkövarausten ylimäärästä tai epätasapainosta. Jos elektrodilla on negatiivisia varauksia, sillä on negatiivinen potentiaalia verrattuna sähkövarauksettomaan elektrodiin ja vastaavasti positiivinen elektrodipotentiaali. Jos kappaleella on sähköinen varaus, niin varaus on jakautunut kappaleen pinnoille. (Murtomäki, ym. 2010, 13-14.)

### 2.3 Sähkömotorisenvoiman syntyminen

Elektrolyyttiliuoksessa on sähköisesti varautuneita ioneja. Kun eri metalleista olevat elektrodit upotetaan elektrolyyttiliuokseen esimerkiksi sinkki- ja kuparisauvat upotetaan sinkkisulfidiliuokseen ( $ZnSO_4(aq)$ ) ja kuparisauva kuparisulfidiliuokseen ( $CuSO_4(aq)$ ), liuosten välissä on huokoinen seinämä, joka estää liuoksia sekoittumasta toisiinsa, mutta päästää ionit siitä lävitse. Kuvassa 2 vasemmalla puolen on esitetty avoin virtapiiri, jossa johtimet eivät ole kytkettynä (johtimien välillä ääretön sähkövastus). Sekä sinkkisulfidi että sinkkielektrodi sisältävät  $Zn^{2+}$

ioneja. Elektronit eivät kykene siirtymään liuokseen. Kun liuoksen  $\text{ZnSO}_4$ -pitoisuus on riittävän alhainen, suuntautuu  $\text{Zn}^{2+}$  ionien nettovirta metallista liuokseen. Tasapainotila saavutetaan, kun liuosfaasin ja metallifaasin muodostaman systeemin Gibbsin (G) vapaa energia saavuttaa minimiarvon. Tasapainotilassa sinkkielektrodi on negatiivisesti varautunut. Sinkin ja liuoksen välillä valitsee tällöin sähköinen potentiaaliero sinkkisulfidiliuoksen ja sinkkielektrodin välillä. Vastavasti asettuvat kuparielektrodin ja  $\text{CuSO}_4$ -liuoksen  $\text{Cu}^{2+}$  ionit keskenään tasapainoon saaden aikaan potentiaalieron kuparielektrodin ja kuparisulfidiliuoksen välillä. Kuparijohtimen ja sinkkielektrodin välillä siirtyy myös elektroneja aiheuttaen tasapainotilassa potentiaalieron. Koska kuparielektrodi ja kuparijohtin ovat samaa materiaalia, ei niiden välille aiheudu potentiaaliero. Myös liuosten  $\text{ZnSO}_4$  ja  $\text{CuSO}_4$  välille syntyy potentiaaliero, mutta se on hyvin vähäinen, eikä sitä tarkastella. Jännitettä U, joka vallitsee avoimien johtimien välillä, kutsutaan kennon teoreettiseksi tasapainojännitteeksi eli niin sanotuksi sähkömotoriseksi voimaksi. Kennon teoreettinen tasapainojännite on siis summa faasien Cu-CuSO<sub>4</sub> (aq), CuSO<sub>4</sub> (aq)-ZnSO<sub>4</sub> (aq), ZnSO<sub>4</sub> (aq)-Zn ja Zn-Cu välisistä potentiaalieroista. (Aalto yliopisto 2019, 137-138.)



Kuva 2. Kennon johtimet avoinna ja liitetty vastuksella R. (Aalto yliopisto. 2019. 138)

Kuvassa 2 oikealla puolen johtimet on liitetty toisiinsa vastuksen R välityksellä. Tästä seuraa:

1. Johtimien välisen sähköisen potentiaalieron takia alkavat elektronit virrata johtimesta Cu' vastuksen R läpi johtimeen Cu''. (Aalto yliopisto 2019, 139.)

2. Kun elektronit jättävät Cu' johtimen, sähkökemiallinen tasapaino faasirajalla Cu'- Zn häiriintyy. Seurauksena on elektronien virta Zn-elektrodista Cu'-johtimeen. (Aalto yliopisto 2019, 139.)

3. Tämä puolestaan saa rajapinnalla ZnSO<sub>4</sub> (aq)-Zn esiintyvän tasapainon Zn=Zn<sup>2+</sup>+2e<sup>-</sup> häiriintymään, jolloin Zn<sup>2+</sup>-ioneja siirtyy ZnSO<sub>4</sub> (aq)-liuokseen. (Aalto yliopisto 2019, 139.)

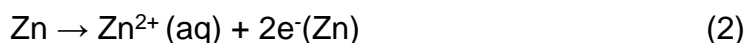
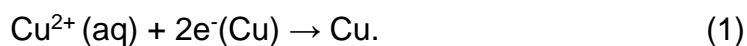
4. Kuparielektrodiin Cu virtaavat elektronit puolestaan vaikuttavat rajapinnan Cu-CuSO<sub>4</sub> (aq) tasapainoon saaden CuSO<sub>4</sub> (aq)-liuoksen Cu<sup>2+</sup>-ionien siirtymisen Cu elektrodiin. Cu<sup>2+</sup> ionit yhdistyvät Cu-elektrodissa elektroneiden kanssa muodostaen Cu-atomeja Cu<sup>2+</sup> (aq) + 2e<sup>-</sup>(Cu) → Cu. (Aalto yliopisto 2019, 139.)

5. Tämän johdosta Cu<sup>2+</sup>-ionien pitoisuus laskee CuSO<sub>4</sub> (aq)-liuoksessa Cu-elektrodin ympärillä, kun taas Zn<sup>2+</sup>-ionien pitoisuus Zn-elektrodin ympärillä on kasvanut yllä olevan kohdan 3 mukaisesti. (Aalto yliopisto 2019, 139.)

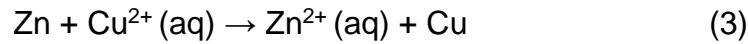
6. Tämän seurauksena ZnSO<sub>4</sub> (aq)-CuSO<sub>4</sub> (aq) pinnan välinen potentiaaliero kasvaa, jolloin positiivisesti varatut ionit kulkeutuvat liuosten läpi Zn-elektrodista huokoisen seinän läpi kohti Cu-elektrodia. Samaan aikaan negatiiviset ionit kulkeutuvat vastakkaiseen suuntaan. Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> sekä SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> -ionit toimivat siis sähkökuljettajina liuosfaasien yli. (Aalto yliopisto 2019, 139.)

7. Napojen välille muodostuva jännite U on alhaisempi kuin tasapainojännite. (Aalto yliopisto 2019, 139)

Kennon toiminnan aikana tapahtuvat sähkökemialliset elektrodireaktiot on esitetty kaavoissa 1 ja 2.



Näitä reaktioita kutsutaan kennon puolireaktioiksi, kaavat 1 ja 2. Kennossa tapahtuu myös elektroninsiirtoreaktio 2e<sup>-</sup>(Zn) → 2e<sup>-</sup>(Cu). Yhdistämällä elektroninsiirtoreaktio ja puolireaktiot saadaan galvaanisen kennon kokonaisreaktio, kaava 3. (Aalto yliopisto 2019,139 -140.)



Hapettumis- ja pelkistämiskekstioiden erottaminen toisistaan mahdollistaa kemiallisen energian muuntamisen sähköiseen muotoon. (Aalto yliopisto 2019, 140.)

Sama elektrodi voi toimia sekä hapettimena että pelkistimenä, riippuen sähkövirran suunnasta. Prosessi on mahdollinen, jos elektrolyytissä on samoja metallioneja kuin elektrodeissa. Esimerkiksi sinkkielektrodi sinkkisulfaattiliuoksessa tai kuparielektrodi kuparisulfaattiliuoksessa. Elektrodeja valmistetaan myös liukene mattomista halogeeneista, sulfaateista ja oksideista yhdistettynä esimerkiksi hopeaan. Inerttejä eli passiivisia yksiarvoisia metalleja, kuten kultaa ja platinaa käytetään sähköjohtamiseen elektrodeissa yhdessä reagoivien metallien kanssa. (Crompton 2007, 1/11-1/12.)

Nykyään akuissa käytetään komposiittielektrodeja, joissa on jauheena olevaa aktiivista materiaalia, kuten esimerkiksi grafiittia, johtavuushiiltä (CB) ja sideaineita. Johtavuushiili parantaa elektrodin johtavuutta ja sideaineet sitovat materiaalit toisiinsa ja virranjohtimena ja kerääjänä on yleensä kuparia tai alumiinia. (Tiihonen 2018, 9.)

Elektrodien kiderakenteet ja materiaalit ovat kriittisiä tekijöitä akun toiminnalle.

#### 2.4 Sähkövarausten siirtyminen elektrolyyttiliuoksessa

Elektrolyyttiliuoksessa elektronit siirtyvät ionilta toiselle ja edelleen elektrodilta toiselle ioneihin kiinnittyneenä ja siirtymiseen vaikuttavat positiiviset ja negatiiviset ionit ja vesimolekyylien liike. Liuoksen elektronien liikettä voidaan pääsääntöisesti tarkastella kahdella eri alueella: liuoksen sisäosissa ja elektrodien läheisyydessä esiintyvään muutaman mikrometrin polarisaatiokerroksessa. Elektrodireaktio aiheuttaa muutoksia polarisaatiokerroksen elektrolyyttiliuoksen konsentraatiossa. Liuoksen sisäosa on homogeeninen ja määrää johtokykynsä kautta kenon kokonaisvastuksen. (Murtomäki ym. 2010, 32.)

Katodin pinnalla tapahtuvassa pelkistymisessä elektronin luovutuksen seurauksena elektrodin pintakonsentraatio pienenee nolnaan ja elektrolyyttiliuoksen ionin pintakonsentraatio kasvaa.

Kun tarkastellaan elektrodireaktioita kaavassa 4



jossa  $\text{Cu}^{2+}$  pelkistyy  $\text{Cu}^{+}$ :ksi. Varausten siirtyminen tapahtuu elektrodin pinnalla ja pienenee  $\text{Cu}^{2+}$  pintakonsentraatio ( $x=0$ ) ja samanaikaisesti  $\text{Cu}^{+}$ :n pintakonsentraatio kasvaa. Näin syntyvä  $\text{Cu}^{2+}$  -vaje ja  $\text{Cu}^{+}$  -ylimäärä pyrkivät tasoittumaan kuljetuksella. Reaktionopeus elektrodilla on skalaarisuure ja kuljetusnopeus eli vuo on vektorisuure,  $J$  ( $\text{Mol cm}^2/\text{s}$ ). (Murtomäki ym. 2010, 32.)

Näiden kahden erilaisten suureiden kytkeytyminen toisiinsa tapahtuu Faradayn lain kautta. Jos hapettumis- ja pelkistymisreaktiot ovat hyvin nopeita, niin rajoittavana tekijänä on kuljetustapahtuma. (Murtomäki ym. 2010, 32.)

Tämä voidaan havaita yhtälöstä 3

$$r = -\frac{i}{F} = -J_{\text{Cu}^{2+}} \Big|_{x=0} = J_{\text{Cu}^{+}} \Big|_{x=0} \quad (3)$$

Missä

$r$	on	reaktionopeus
$i$	on	sähkövirta
$F$	on	Faradayn vakio ( $96485 \text{ As mol}^{-1}$ )
$J$	on	kuljetusnopeus eli vuo ( $\text{mol cm}^2\text{s}^{-1}$ ).

Yhtälöstä 3 havaitaan, jotta elektrodireaktio on sähkövirrantiheyden reunaehto. (Murtomäki, ym. 2010, 32)

Pintakonsentraatiot  $c_i^S$  asettuvat siten, että reaktionopeus, yhtälössä 4

$$r = k_{\text{red}}c_{\text{Cu}^{2+}}^S - k_{\text{ox}}c_{\text{Cu}^{+}}^S \quad (4)$$

missä

$r$	on	reaktionopeus
$k_{\text{red}}, k_{\text{ox}}$	ovat	pelkistys- ja hapetusreaktioiden nopeusvakiot
$c_i^S$	on	pintakonsentraatio.

Pintakonsentraatiot sidotaan toisiinsa Nerstin-yhtälön avulla. (Murtomäki ym. 2010, 32.)

Liuoksessa sähkövirta on kaikkien ionivirtojen summa. Liuoksen johtokyky riippuu ionien konsentraatiosta, ionien koosta sekä solvatoitumisesta ja liuottimen viskositeetistä. Viskositeettiin vaikuttavat lämpötila ja paine. Viskositeetti riippuu ionien välisistä coulombisista voimista ja niiden välisestä kitkasta. Ionisessa liikkeessä tapahtuu aina sähköisiä häviöitä, jotka poistuvat järjestelmästä lämpönä. Tässä ei tarkastella tarkemmin heikkoja tai vahvoja elektrolyyttejä ja niiden mooliarista johtokykyä. (Murtomäk, ym. 2010, 32 – 38.)

## 2.5 Teoreettinen akkukennon jännite, kapasiteetti ja energia

Akkukennossa hapetus- ja pelkistysreaktiot tapahtuvat elektrodien pinnoilla. Gibbsin vapaanenergian muutoksen ja kennopotentiaalin riippuvuutta kuvataan yhtälöllä 5.

$$\Delta G = -nFE \quad (5)$$

missä

$\Delta G$	on	Gibbsin vapaan energian muutos
$n$	on	reaktiossa siirtyvien elektronien määrä
$F$	on	Faradayn vakio
$E$	on	energia potentiaali.

$E^0$  on standardipotentiaali, joka on määritelty standardiolosuhteissa: 25 °C lämpötilassa ja (1 atm) normaalipaineessa. (Linden & Reddy 2002, 1.9.)

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (6)$$

missä

$\Delta G^0$	on	standardi Gibbsin vapaan energian muutos
$n$	on	reaktiossa siirtyvien elektronien määrä
$F$	on	Faradayn vakio
$E^0$	on	standardi energia potentiaali.

Akkukennon teoreettinen jännite riippuu elektrodien materiaaleista, joita akussa käytetään. Materiaalikohtainen standardipotentiaalienergia voidaan laskea vapaasta Gibbsin energian tiedoista tai mitata kokeellisesti. Standardiolosuhteissa standardipotentiaali elektrodien hapettumis- ja pelkistymispuolireaktioissa voidaan esittää kaavalla 7.

$$E^0 = E_{\text{pelkistys}}^0 + E_{\text{hapetus}}^0 \quad (7)$$

missä

$E^0$  on standardi energia potentiaali

$E_{\text{pelkistys}}^0$  on elektrodimateriaalin puolireaktion pelkistymispotentiaali

$E_{\text{hapetus}}^0$  on elektrodimateriaalin puolireaktion hapettumispotentiaali.

Reaktio tapahtuu spontaanisti, jos  $E^0$  on positiivinen. Hapettumispotentiaali saadaan vaihtamalla vastaavan elektrodimateriaalin pelkistymispotentiaalin etumerkki. (Tiihonen 2018, 10.)

Anodin (hapettumispotentiaali) + katodin (pelkistyspotentiaali) = standardiakku-kennopotentiaali. Reaktiot tapahtuvat heterogeenisesti omilla elektrodeillaan. Hapetuspotentiaali saadaan etumerkkiä muuttamalla. Taulukossa 2 on esitetty yleisimpien elektrodimateriaalien pelkistymispotentiaalit standardiolosuhteissa.

Taulukko 2. Elektrodimateriaalien pelkistymispotentiaalit standardiolosuhteissa. (Linden & Reddy 2002, liite B.1)

Puolireaktio	$E^0$ , V	Puolireaktio	$E^0$ , V
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.01	$\text{Tl}^+ + e \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.34
$\text{Rb}^+ + e \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2.98	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.27
$\text{Cs}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2.92	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.23
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.92	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.14
$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.92	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13
$\text{Li}^+ + 6\text{C} + e \rightleftharpoons \text{LiC}_6$	-2.9	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.08
$\text{Sr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2.89	$\text{D}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{D}_2$	-0.003
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.84	$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$	0.000
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0.10
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.67	$\text{CuCl} + e \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0.14
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.38	$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2.34	$\gamma\text{-MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + e \rightleftharpoons \alpha\text{-MnOOH} + \text{OH}^-$	0.30
$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.75	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.34
$\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.70	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0.35
$\text{Al}^3 + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66	$\gamma\text{-MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + e \rightleftharpoons \lambda\text{-MnOOH} + \text{OH}^-$	0.36
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1.25	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	0.40
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.05	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0.45
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.88	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.52
$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.54
$\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}$	-0.83	$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	0.57
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.81	$\text{LiCoO}_2 + 0.5e \rightleftharpoons \text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 + 0.5\text{Li}^+$	-0.70
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.80
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.72	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.80
$\text{Ga}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.52	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+(10^{-7}\text{ M}) + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	0.82
$\text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0.48	$\text{Pd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.83
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44	$\text{Ir}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ir}$	1.00
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.40	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.08
$\text{PbSO}_4 + 2e \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.36	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{In}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{In}$	-0.34	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
		$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.36
		$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.46
		$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.69
		$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2.87

Elektrolyytin konsentraation standardiolosuhteista poikkeavassa tilanteessa Gibbsin energiamuutos voidaan laskea Nerstin -yhtälöllä, joka on esitetty kaavassa 8.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (8)$$

missä

$\Delta G$	on	Gibbsin vapaan energian muutos
$\Delta G^0$	on	akkukennon lähdejännite perustilassa
R	on	yleinen kaasuvakio (8,314 J/Kmol)
T	on	lämpötila kelvineinä

Q on reaktiotuotteen ja reaktanssin (lähtöaineiden) ainemäärien suhde.

Sijoittamalla kaavat viisi ja kuusi kaavaan kahdeksan saadaan

$$-nFE = -nFE^0 + TR \ln Q \quad (9)$$

Yhtälö 9 voidaan jakaa  $-nF$ :llä, jolloin saadaan yhtälö 10

$$E = E^0 - \frac{TR}{2nF} \ln Q, \quad (10)$$

joka voidaan esittää ehkä selvemmin yhtälössä 11 muodossa

$$E = E^0 - \frac{TR}{2nF} \ln \frac{(\text{tuotteet})}{(\text{lähtöaineet})}, \quad (11)$$

missä

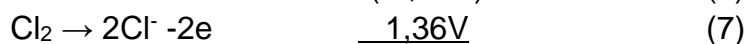
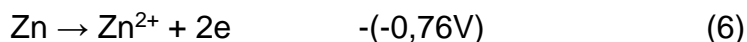
E	on	energian muutos
$E^0$	on	standardipotentiaali
T	on	lämpötila kelvineinä
R	on	yleinen kaasuvakio (8,314 J/Kmol)
n	on	reaktiossa siirtyvien elektronien määrä
F	on	Faradayn vakio

Kennon potentiaali laskee, kun reaktiotuotteiden määrä kasvaa ja reaktanssin (lähtöaineiden) määrä laskee, eli akkua puretaan.

Esimerkiksi akkukennon kokonaisreaktiosta on kaavassa 5



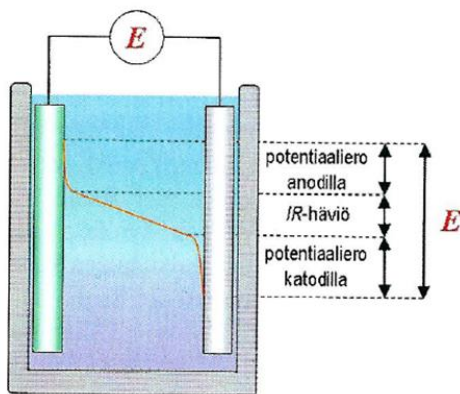
joka voidaan jakaa elektrodireaktioihin standardiolosuhteissa, jolloin akkukennon potentiaali on kaavojen 6 ja 7 mukaan



$$E^0 = \underline{2,12\text{V}} \quad (\text{Linden \& Reddy 2002,1.10.})$$

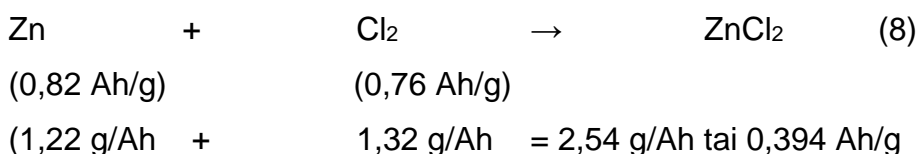
Käytännössä jännitteeseen vaikuttavat esim. lämpötila ja elektrolyytin konsentraatio, kiderakenteet ja elektrodien etäisyys (Linden & Reddy 2002,1.10). Osa energiasta poistuu lämpönä akkukennosta.

Kennojännite on esitetty erilaisten potentiaalierojen summana edellä. Käytännössä jännitteeseen vaikuttaa ohminen ns. IR -häviö, silloin kun kennossa kulkee virta. IR -häviö muodostuu ionisesta resistanssista elektrolyytissä, erottimen ja huokoisten elektrodirakenteiden resistanssista, aktiivisten aineiden sähköisestä resistanssista, virran kerääjien ja aktiivisten aineiden välisestä resistanssista, virran kerääjien ja liitäntöjen välisestä resistanssista (Reinikainen, 2011, 18). Elektrolyytin resistanssin vaikuttaa ionivahvuudet, liottimen suhteellinen permittiivisyys ja elektrodien välinen etäisyys toisistaan. Kuviossa 3 on esitetty kennojännite sähkökemiallisessa kennossa (Murtomäki ym. 2010, 46.).



Kuvio 3. Jänniteprofiili sähkökemiallisessa kennossa. (Murtomäki, ym., 2010, 46)

Teoreettinen kapasiteetti määräytyy akkukennossa olevan aktiivisen materiaalin määrän perusteella. Kapasiteetti määritellään coulombeina ja ampeeritunteina. Esim. standardiolosuhteissa teoreettinen kapasiteetti Zn/Cl<sub>2</sub> on 0,394 Ah/g, joka on esitetty kaavassa 8



Edellä olevassa kaavan kahdeksan laskelmassa ei ole huomioitu elektrolyytin tai muita akkukennon resistanssi vaikutuksia, se kuvaa täysin anodi- ja katodimateriaalien teoreettisia kapasiteetteja. (Linden & Reddy 2002,1.10.)

Teoreettinen energia wattitunteina (Wh) saadaan laskemalla teoreettisesta kapasiteetista ja jännitteestä. Teoreettinen laskelma on maksimienergiamäärä, joka voidaan saada akkukennosta, joka on esitetty kaavassa 12.

Wattituntia on (Wh) = jännite (V) x ampeerituntia (Ah) (12).

Esimerkiksi Zn/Cl<sub>2</sub> teoreettinen energia on 2,12 V x 0,394 Ah/g = 0,835 Wh/g, joka on 835 Wh/kg. (Linden & Reddy 2002, 1.14.)

Yleisesti akkukennon kapasiteetti voidaan esittää anodin ja katodin kapasiteettina seuraavassa muodossa kaavassa 13

$$\frac{mAh}{g} = \frac{1}{\frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_C} + \frac{1}{Q_M}}, \quad (13)$$

missä

Ah	on	ampeerituntia
g	on	grammaa
C <sub>A</sub>	on	anodimateriaalin teoreettinen kapasiteetti
C <sub>C</sub>	on	katodimateriaalin teoreettinen kapasiteetti
Q <sub>M</sub>	on	akkukennon muiden komponenttien massa.

Akkukennon muiden komponenttien massoja ovat elektrolyytin, eristeen, virran kerääjien ja kotelon massa. Q<sub>M</sub> vaikuttaa myös kennon geometria ja elektrodien etäisyys. (Kasavajjula, Wang & Appleby 2007, 1004.)

Akkukennon kapasiteetti on esitetty myös seuraavassa muodossa kaavassa 14

$$E_{sp}(Wh/kg) = \frac{nFV_{th}}{3,6 \sum M_i}, \quad (14)$$

missä

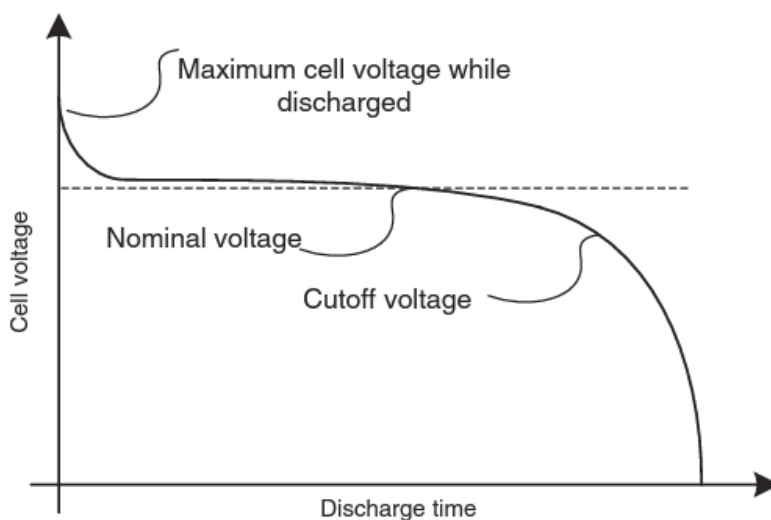
E <sub>sp</sub>	on	akkukennon energia (sp: specific power)
n	on	reaktiossa siirrettävien elektronien määrä
F	on	Faradayn vakio
V <sub>th</sub>	on	kennon elektrodien tuottama teoreettinen jännite
∑M <sub>i</sub>	on	reaktanttien molekyylipainojen kokonaissumma.

Kaava 14 kuvaa energia määrää suhteessa akkukennojen reaktanssien molekyylimassaan. (Diaz-Gonzalez, Sumper & Oriol 2016, 101-102.)

Edellä esitetystä huomaa, että energiatehokkuuden vaatimuksena on mahdollisimman suuri potentiaaliero elektrodien välillä ja mahdollisimman kevyet molekyylipainot reaktansseille.

Akun kapasiteetti kertoo uudesta täyteen ladatusta akusta saatavan ampeerituntimäärän, kun akku puretaan loppujännitteeseen tietyllä purkausvirralla standardiolosuhteissa. Esim. energiakapasiteetti ilmoitetaan saatavana energiamääränä, kun kennosta otetaan energiaa tietyllä ampeerimäärällä esim. 10 Ah 2 C standardiolosuhteissa. 2 C tarkoittaa, että purkausvirta on ampeereina  $2 \times$  kapasiteetti ja purkausaika on purkauskertoimen käänteisarvo tunteina ( $\frac{1}{2}$  tuntia) ja otettava virta on 20 A. Tässä ajassa akku saavuttaa katkaisujännitteen (cutoff). (Alhoranta 2017, 314 – 315.)

Akkukennon purkautumista kuvataan kuviossa 4. Akkukenno voi varautua yli nimellisjännitteen, joka purkautuu nopeasti purettaessa akkua käyttöön. Jännitteen lasku on seurausta akkukennon sisäisestä resistanssista. Katkaisujännitteen (cutoff) jälkeen akkukennon jännite laskee jyrkästi, eikä sen jälkeen akkukennosta voi saada nimellisjännitettä. Nimellisjännite on maksimijännitteen ja katkaisujännitteen keskiarvo.



Kuvio 4. Akkukennon purkausajan ja jännitteen kuvaaja. (Diaz-Gonzalez ym. 2016, 99)

Akkukennon sisäinen resistanssi vie osan lataus- ja purkausvirranenergiasta, joten akkukennoon on ladattava enemmän energiaa kuin elektrolyyttiin voidaan si-  
toa energiaa ja vastaavasti elektrolyytistä saadaan energiaa vähemmän kuin  
siinä teoreettisesti on.

## 2.6 Akkuihin liittyviä käsitteitä ja akun rakenne

Seuraavassa on esitetty yleisiä käsitteitä akkujen toiminnasta.

Akun nimellisjännite on keskimääräinen purkausjännite.

Täyteen ladatun akun energiamäärä annetaan wattitunteina (Wh) standardiolo-  
suhteissa. Esim. litiumakusta 3,6V / 2950 mAh saadaan energiaa 10,6 Wh. (Al-  
horanta 2017, 314.)

Lataus- ja purkausjaksojen määrällä tarkoitetaan täyteen varattujen ja loppujän-  
nitteeseen purettujen jaksojen lukumäärää tietyillä lataus-purkausarvoilla stan-  
dardiolosuhteissa (Alhoranta 2017, 315).

Itsepurkautuminen kertoo, kuinka nopeasti käyttämätön akku menettää kapasi-  
teettiaan standardiolosuhteissa. Esim. lyijyakku menettää puolessa vuodessa ka-  
pasiteetistaan noin 30% ja litiumakku 20%. (Alhoranta 2017, 315.)

Käyttöäksi määritellään aika, jolloin akun kapasiteetti on laskenut pysyvästi 80%  
alkuperäisestä kapasiteetista. Käyttöikään vaikuttaa se, miten akkua käytetään.  
(Alhoranta 2017, 315.)

Lyijy- ja nikkelimetallihydridiakkujen yhteydessä voi tapahtua ns. muisti-ilmiö.  
Akku menettää osan kapasiteetistaan, jos sitä puretaan ja ladataan vain osittain  
toistuvasti samansuuruisella sähkömäärällä. Tällöin osa akun aktiivisista materi-  
aaleista kiteytyy eikä enää sen jälkeen osallistu sähkökemiallisiin reaktioihin. Tä-  
män seurauksena akun kapasiteetti rajoittuu käytettyyn sähkömäärään. Litium  
akuilla ei ole muisti-ilmiötä. (Alhoranta 2017, 315.)

Elektrodien välille syntyvä jännite on suurimmillaan silloin, kun kenno on tasapai-  
notilassa, toisin sanoen sen lävitse ei kulje virtaa. Tätä maksimiarvoa sanotaan

lähdejännitteeksi eli sähkömotoriseksi voimaksi (SMV). Se kuvaa tilaa, jossa kennoreaktiota vastaava energian muutos muuttuu sähkötyöksi, eli se on tila, jossa kennon hyötysuhde on 100%. Virran kulkiessa kennon hyötysuhde jää aina alle 100%, eli jännite (napajännite) on aina lähdejännitettä pienempi. Lähdejännitettä ei voida kokonaisuudessaan hyödyntää, mutta se voidaan kokeellisesti mitata. Se kertoo kennon toimintakyvystä. (Antila ym. 2010, 187.)

Syväpurkauksella tarkoitetaan akun nimelliskapasiteetin täysimääräistä käyttöä (Alhoranta 2017, 315).

Lähde- tai napajännite kuvaa maksimijännitettä, joka akusta voidaan saada (Murtomäki ym. 2010, 48).

Akku muodostu akkukennoista, joista saadaan tasavirtaa. Tasavirran jännitettä voidaan nostaa, kun kennoja kytketään sarjaan. Virtaa voidaan nostaa kytke-  
mällä kennoja rinnan.

Yksittäisen akkukennon virta ( $I_C$ ) saadaan jakamalla kennojännite sisäisellä resistanssilla. Tämä on esitetty kaavassa 15

$$I_C = \frac{E_C}{R_C}, \quad (15)$$

missä

$I_C$	on	akkukennon virta
$E_C$	on	sähkömotorinen voima, kennojännite
$R_C$	on	sisäinen resistanssi. (Crompton 2000. 1/35.)

Akkukennon kapasiteetti ( $C_C$  ampeerituntia) on esitetty seuraavassa kaavassa 16

$$C_C = I_C h = \frac{hE_C}{R_C}, \quad (16)$$

missä

$C_C$	on	akkukennon kapasiteetti
$h$	on	akunpurkuaika
$I_C$	on	akkukennon virta.

Kaavoissa 17-20 on sarjaan kytkettyinä  $m$  kappaletta akkukennoja, kokonaisjännitettä on seuraavassa kaavassa

$$E_T = mE_C \quad (17)$$

missä

$E_T$	on	kokonaisjännite
$E_C$	on	sähkömotorinen voima, kennojännite
$m$	on	sarjaan kytkettyjen akkukennojen määrä.

Kokonaisresistanssi on kaavassa 18

$$R_T = mR_C, \quad (18)$$

missä

$R_T$	on	kokonaisresistanssi
$R_C$	on	akkukennoresistanssi.

Kokonaisvirta on kaavassa 19

$$I_T = \frac{mE_C}{mR_C} = \frac{E_C}{R_C}, \quad (19)$$

missä

$E_C$	on	sähkömotorinen voima, kennojännite
$R_C$	on	akkukennoresistanssi.

Kaavassa 20 on kuvattu sarjaan kytkettyjen akkukennojen kapasiteetti

$$C_T = mI_C = \frac{mE_C}{R_C} = mI_T h, \quad (20)$$

missä

$I_C$	on	akkukennon virta
$m$	on	akkukennojen lukumäärä sarjassa
$h$	on	purkausaika.

Akun käyttöaika on  $\frac{C_T}{mI_T} h$ . (Crompton 2000, 1/34 – 1/35.)

Akuissa on myös rinnan kytkettyjä akkukennoja. Tarkastellaan tilannetta kaavoissa 21-25, kun  $m$  kappaletta on kytketty sarjaan ja  $n$  kappaletta rinnan muodostaen akun. Merkitään akun kokonaissähkömotorista voimaa  $E_{TOT}$ , ja vastaavasti  $I_{TOT}$ ,  $R_{TOT}$ ,  $C_{TOT}$ .

$$E_{TOT} = mE_C, \quad (21)$$

missä

$E_C$  on sähkömotorinen voima, kennojännite  
 $m$  on akkukennojen määrä kytkettynä sarjaan. (Crompton 2000, 1/35.)

Kaavassa 22 ja 23 on johdettu kokonaisresistanssi rinnan ja sarjaan kytketyille akkukennoille

$$\frac{I}{R_{TOT}} = \frac{n \times I}{m R_C}, \quad (22)$$

missä

$n$  on rinnan kytkettyjen akkukennojen määrä  
 $R_C$  on akkukennoresistanssi.

$$R_{TOT} = \frac{m}{n} R_C, \quad (23)$$

missä

$R_{TOT}$  on kokonaisresistanssi.

Kaavassa 24 on esitetty kokonaisvirta

$$I_{TOT} = \frac{E_{TOT}}{R_{TOT}} = \frac{n E_C}{R_C} = \frac{m E_C}{R_{TOT}}, \quad (24)$$

missä

$I_{TOT}$  on kokonaisvirta  
 $E_{TOT}$  on kokonaiskapasiteetti  
 $R_{TOT}$  on kokonaisresistanssi. (Crompton 2000, 1/35.)

Kokonaiskapasiteetti on esitetty kaavassa 25

$$C_{TOT} = m \times I_{TOT} \times h = mn h \frac{E_C}{R_C} = \frac{m^2 h E_C}{R_{TOT}} = \frac{m h E_{TOT}}{R_{TOT}}, \quad (25)$$

missä

$C_{TOT}$	on	kokonaiskapasiteetti
$m$	on	sarjaan kytkettyjen akkukennojen määrä
$I_{TOT}$	on	kokonaisvirta
$h$	on	purkausaika
$n$	on	rinnankytkettyjen akkukennojen määrä
$E_C$	on	akkukennon kapasiteetti
$R_C$	on	akkukennon resistanssi. (Crompton 2000. 1/35.)

Akun käyttöaika saadaan tällöin esitettyä tunneissa seuraavasti yhtälössä 26:

$$h = \frac{C_{TOT} \times R_C}{m \times m \times E_C} = \frac{C_{TOT} \times R_{TOT}}{m^2 \times E_C} = \frac{C_{TOT} \times R_{TOT}}{m E_{TOT}} = \frac{C_{TOT}}{m I_{TOT}}. \quad (26)$$

Edellä esitetyillä tiedoilla voidaan laskea minkä tahansa rinnan ja sarjaan kytkennän kombinaation arvot:  $E_{TOT}$ ,  $R_{TOT}$ ,  $I_{TOT}$ ,  $C_{TOT}$ . (Crompton 2000. 1/35.)

Kun tiedetään akkuun kytketyn laitteen resistanssi, voidaan määrittellä optimikoko rinnan ja sarjaan kytkettyjen akkukennojen määrälle, jotta saataisiin maksimivirta akusta. Seuraavassa ulkoista resistanssia merkitään  $R_{ext}$  ja akkukennon sisäistä resistanssia  $R_C$ . Akkukennojen kokonaislukumäärä  $N = nm$  ja akun kokonaisenergia sähkömotorinen voima on kaavassa 27

$$E_{TOT} = m E_C \quad (27)$$

ja virta on kaavassa 28

$$I_{TOT} = \frac{m E_C}{R_{TOT} + R_{ext}} = \frac{m E_C}{m/n R_C + R_{ext}}, \quad (28)$$

missä

$I_{TOT}$	on	kokonaisvirta
$m$	on	sarjaan kytkettyjen akkukennojen määrä
$E_C$	on	akkukennon kapasiteetti
$R_{TOT}$	on	akun kokonaisresistanssi
$R_{ext}$	on	ulkoisen resistanssi

$R_C$	on	akkukennon resistanssi
$n$	on	rinnankytkettyjen akkukennojen määrä.

Eliminoimalla ( $m = N/n$ ) kaavasta 27 saadaan kaava 29

$$I_{TOT} = \frac{NnE_C}{NR_C + R_{ext}n^2}, \quad (29)$$

missä

$N$	on	akkukennojen kokonaismäärä
$I_{TOT}$	on	kokonaisvirta
$n$	on	rinnankytkettyjen akkukennojen määrä
$E_C$	on	akkukennon kapasiteetti
$R_C$	on	akkukennon resistanssi
$R_{ext}$	on	ulkoinen resistanssi.

Kun derivoidaan kaava 29  $n$ :n suhteen, saadaan derivoidusta yhtälöstä esitysmuoto

$$NR_C = R_{ext} n^2, \quad (30)$$

missä

$N$	on	akkukennojen kokonaismäärä
$R_C$	on	akkukennon resistanssi
$R_{ext}$	on	ulkoinen resistanssi
$n$	on	rinnankytkettyjen akkukennojen määrä.

Kaavaan 30 voidaan sijoittaa  $N = nm$  ja sieventää muotoon kaava 31

$$\frac{mR_C}{n} = R_{ext}. \quad (31)$$

Kun huomioidaan, että

$$\frac{mR_C}{n} = R_{TOT}, \quad (32)$$

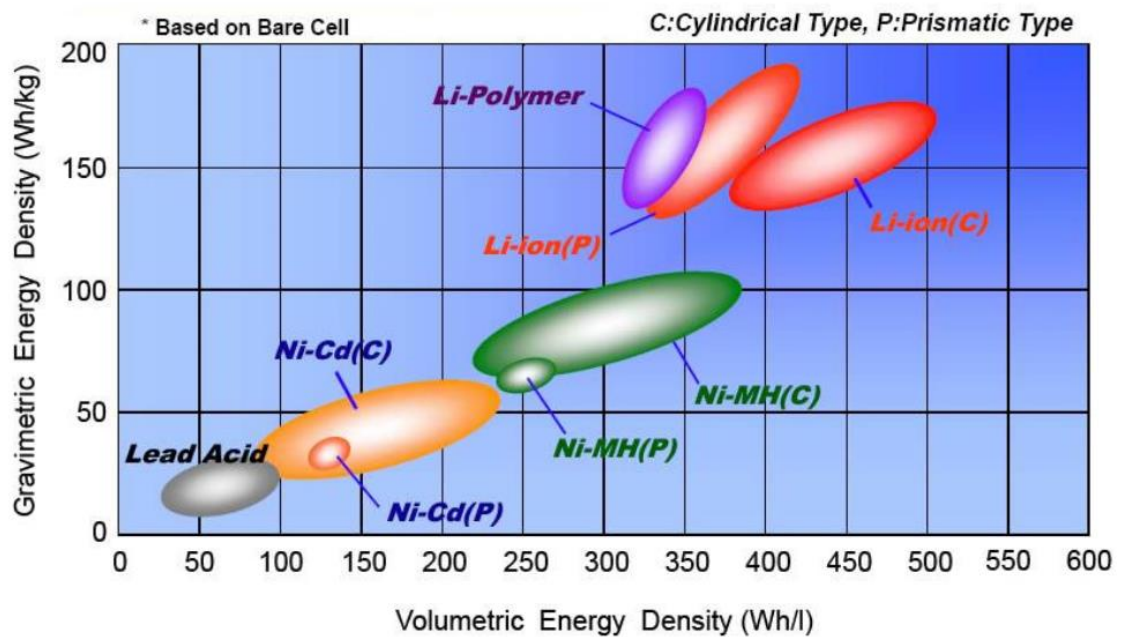
joten kaavasta 32 saadaan  $R_{TOT} = R_{ext}$ . Maksimivirta ( $I_{max}$ ) akusta saadaan akkukennojen  $m \times n$  kombinaatiolla, jonka sisäinen resistanssi on yhtä suuri kuin ulkoinen resistanssi ( $R_{TOT} = (m/n)R_C$ ). (Crompton 2000, 1/36 – 1/37.)

Edellä esitetystä havaitaan, jotta akun kennorakenne on optimoitava akun käyttötarkoituksen mukaan. Esimerkiksi kahden voltin akkukennoista voidaan tuottaa 96 A virta joko 8 V tai 12 V jännitteellä. 8 V jännite saadaan, kun neljä akkukennoa on sarjassa ja niitä on kytketty 12 rinnan tai vastaavasti 12 V jännite saada kuudesta sarjaan kytketystä akkukennosta, joita on rinnan kytkettynä 8. Mitä korkeampi on akun jännite, sitä suurempi on myös akun teho, samalla myös sisäinen resistanssi kasvaa kuten myös kokonaisresistanssi. Tällöin myös energiahäviöt kasvavat lämpötilan nousun seurauksena. Liitteissä 1 ja 2 on esitetty taulukoituna sähköisiä lukuarvoja akkukennojen eri konfiguraatioille.

### 3 AKKUTEKNOLOGIAT

#### 3.1 Yleisesti akkuteknologioista

Akkukennojen jännite olisi saatava mahdollisimman suureksi ja reagoivien aineiden moolimassat sekä kennoon käytetyt muut materiaalit mahdollisimman keveiksi. Kuviossa 5 on esitetty eri akkuteknologioiden energiatiheddet suhteessa tilavuuteen ja massaan.



Kuvio 5. Ladattavien akkuteknologioiden energiatiheddet. Kuvan akkuteknologiat ovat lyijy- (lead acid), nikkelikadmium- (Ni-Cd), nikkeli-metallihydridi- (Ni-MH), litiumioni- (Li-ion) ja litiumpolymeeriakku (Li-Polymer). (epec, 2019)

Kuvio 5 on otettu epecin (Engineered Technologies) verkkosivuilta ja kuvaa yleisellä tasolla energiatihedystä erilaisille akkuteknologioille. Kuvassa kuvataan akkukennon energiatihedystä painon ja tilavuuden suhteen erikseen sylinterin (C) ja suorakulmaisen särmiön suhteen (P) erilaisille elektrodimateriaaleille.

Seuraavaksi käsitellään tarkemmin kuvassa olevia akkuteknologioita.

### 3.2 Lyijyakut

Lyijyakut ovat vanhin ladattava akkuteknologia, akun kehitti ranskalainen fyysikko Gaston Plante 1859 ja se oli ensimmäinen ladattava akku kaupallisiin tarkoituksiin. Akkuteknologia on edelleen käytössä ja perustuu edulliseen hintaan suhteessa energiatiheuteen. Lyijyakut soveltuvat myös moniin eri käyttötarkoituksiin. Lyijy akun kennorakenne perustuu elektrodeihin, jotka ovat lyijylejeerinkejä. Yleisimmin lyijyn lisäaineena käytetään antimonia, tinaa, seleeniä tai kalsiumia. Näillä parannetaan elektrodien sähköisiä ominaisuuksia ja lujuutta. Antimonin määrää on vähennetty, koska se aiheuttaa kaasun muodostusta ja veden kuluusta. Hybridiakuissa käytetään positiivisissa elektrodeissa vähäantimonista seosta ja negatiivisissa elektrodeissa lyijy-kalsiumseoksia. Tällaiset akut kuluttavat vähemmän vettä ja itsepurkautuminen pienenee. (Exide 2019, 169.)

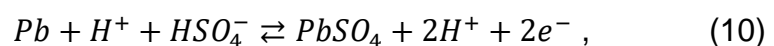
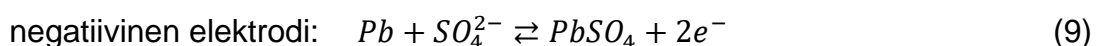
Elektrolyytinä käytetään rikkihappoa, joka toimii parhaiten 37 tilavuusprosentin liuksena eli 6-12 mol/dm<sup>3</sup>. Liian korkea rikkihappopitoisuus edistää korroosioita akkukennonosissa ja lyhentää käyttöikä ja lisää itsepurkautumista. (Murtomäki ym. 2010, 175-176.)

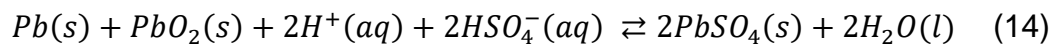
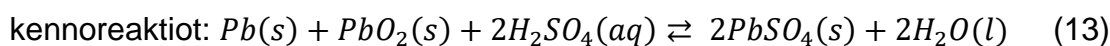
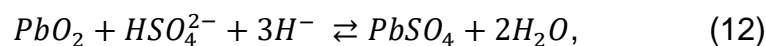
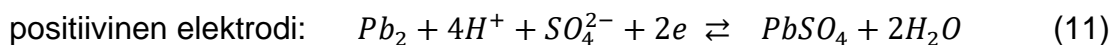
Lyijyakun nimellisjännite on 2,0 V ja täyteen ladatun akun virtapiiri on noin 2,15 V ja purkautuneen 1,98 V. Rikkihappoliuoksen pitoisuudet vastaavasti 40% täyteen ladatussa ja 16% painoprosenttia purkautuneessa elektrolyyttiliuoksessa. (Murtomäki ym. 2010, 176.)

Lyijyakkujen kapasiteetti laskee 80% noin 200-300 syväpurkauksen jälkeen. Kapasiteetin lasku on seurausta elektrodien pinnalle syntyvästä lyijysulfaatista, jota saostuu molempien elektrodien pinnalle vähentäen niiden tehollista pintaa. Ilmiö kiihtyy korkeissa lämpötiloissa ja käytettäessä suuria purkausvirtoja. (Battery University, 2019.)

Syväpurkaus tarkoittaa, että akun kapasiteettia käytetään yli 80% eli akussa on jäljellä alle 20% kapasiteetista.

Lyijyakun reaktiot ovat kaavoissa (9-14):





Lyijyakun negatiivisena elektrodina on huokoinen lyijylevy Pb, positiivisena elektrodina lyijyoksidilevy (PbO<sub>2</sub>) ja elektrolyytinä veden ja rikkihapon (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) liuos, joka tuottaa elektrodien välillä kulkevat ionit. Elektrodien välissä on erotinlevy, joka ei estä ionien kulkua. (Murtomäki ym. 2010, 176.)

Akkua purettaessa negatiivisen levyn lyijy (Pb) ja positiivisen levyn lyijyoksidi PbO<sub>2</sub> reagoivat rikkihapon kanssa ja syntyy lyijysulfaattia (PbSO<sub>4</sub>), vettä ja sähköenergiaa (Ahoranta 2017, 321).

Elektrodipotentiaalit sijoittuvat veden hajoamisalueelle ja purkausreaktiossa muodostuu vetyä negatiivisella elektrodilla ja happea positiivisella elektrodilla. Elektrodien materiaaleilla on vaikutusta vedyn ja hapen muodostumiseen (Murtomäki ym. 2010, 176).

Latauksessa reaktiot toimivat päinvastoin. Kun ulkopuolelta syötetään sähköenergiaa akkuun, muuttuu vesi ja lyijysulfaatti takaisin lyijyksi, lyijyoksidiksi ja rikkihapoksi. Jos lyijyakku on pitkiä aikoja käyttämättä, muuttuu lyijysulfaatin rakenne kiteiseksi, eikä se sen jälkeen ota osaa sähkökemialliseen reaktioon. Tästä seuraa akun kapasiteetin lasku ja virranantokyvyn laskeminen sekä latautumisen heikkeneminen. (Ahoranta 2017, 321.)

Kun lyijyakku puretaan tyhjäksi, on elektrolyytti muuttunut vedeksi ja sen vuoksi se voi jäätää helposti kylmässä. Täyteen varattu lyijyakku kestää hyvin pakkasta, kun elektrolyytin ominaispaino on 1,280 g/cm<sup>3</sup> tai 1,28 kg litrassa niin jäätymispiste elektrolyyttille on -68°C. Täyteen varattu akku antaa 100% kapasiteetistaan standardiolosuhteissa, 25°C ja normaalipaineessa (1 atm). Kun lämpötila on laskenut -18°C, niin akun kapasiteetista on jäljellä 50%. Akun jäätymispiste muuttuu voimakkaasti rikkihappokonsentraation mukaan. Alhainen rikkihappopitoisuus aiheuttaa akun jäätymisen korkeammissa lämpötiloissa. (Exide 2019, 174.)

Kapasiteetin lasku on seurausta sisäisen vastuksen kasvamisesta, koska kemiallinen prosessi hidastuu. Molekyylien liike liuoksessa hidastuu, koska kitka kasvaa, mutta ionien coulombiset voimat eivät muutu lämpötilan muutoksessa.

Lyijyakuissa tapahtuu itsepurkautumista, joka johtuu termodynamiikan periaatteista, koska energia pyrkii kohti tasapainotilaa. Itsepurkautuminen on noin 40% vuodessa täyteen varatusta akusta. Lyijy ja lyijyoksidi ovat epätasapainotilassa rikkihappoliuoksessa. Positiivisella elektrodilla syntyy happea ja negatiivisella elektrodilla vetyä. Itsepurkautuminen nopeutuu lämpötilan noustessa ja rikkihappoliuoksen konsentraation kasvaessa. Rikkihapon määrä liuoksessa vähenee ja akun varaus vähenee. Itsepurkautuminen nopeutuu, jos akkukkenno on saastunut katalyyttisillä metalli-ioneilla. Kalsium-lyijy-seoksilla ja kalsium-lyijy-tina-seoksilla voidaan pienentää itsepurkautumisprosessia. (Linden & Reddy 2002, 23.12 – 23.13.)

Lyijyakkuja käytetään eri tarkoituksiin: hetkellisesti suurta virtaa tarvitseviin laitteisiin ja syväpurkausakkuihin. Syväpurkausakut on tarkoitettu luovuttamaan pitempään energiaa kuin suurta hetkellistä virtaa tuottavat akut. Syväpurkausakkuja käytetään esim. aurinkopaneelien, matkailuautojen yhteydessä ja varasähköjärjestelmissä. Auton käynnistysakku tuottaa suuren virran hetken ajan. Käynnistysakkujen lyijylevyt ovat ohkaisempia kuin syväpurkausakuissa ja niissä on käytetty erilaisia lejeerinkejä. Syväpurkausakuissa on paksummat elektrodilevyt kuin käynnistysakuissa, ne kestävät latauspurkaussyklejä ja alahaisia varaustiloja paremmin kuin käynnistysakut. (Vesterinen 2015, 8.)

Lyijyakkuja on kehitetty huoltovapaaksi ja uusilla materiaaliratkaisuilla, paranneltulla elektrodirakenteilla ja kehittyneellä valmistustekniikalla on saatu parempi korroosion sietokyky ja syklinen kestävyys.

AGM-akuissa (Absorbent Glass Mat) elektrolyytti on imeytetty lasikuitumattoihin. Akku on ilmatiivis, ja sisäisen kaasunkierron vuoksi vedyn määrä sekä veden haihtuminen on minimoitu. AGM-akuilla on jopa nelinkertainen syklinkestävyys verrattuna standardiakkuihin ja suurempi varauksen vastaanottokyky. Kennot ovat tiukasti pakattuja, jolloin aktiivisen materiaalin irtoaminen on saatu minimoitua ja tärinänkesto on parempi. AGM-akut ovat tarkoitettu autoihin, joissa on

start-stop -järjestelmien lisäksi jarrutusenergian talteenotto tai muita polttoaineensäästöön tähtäviä ratkaisuja. (Vesterinen 2015, 6 – 8.)

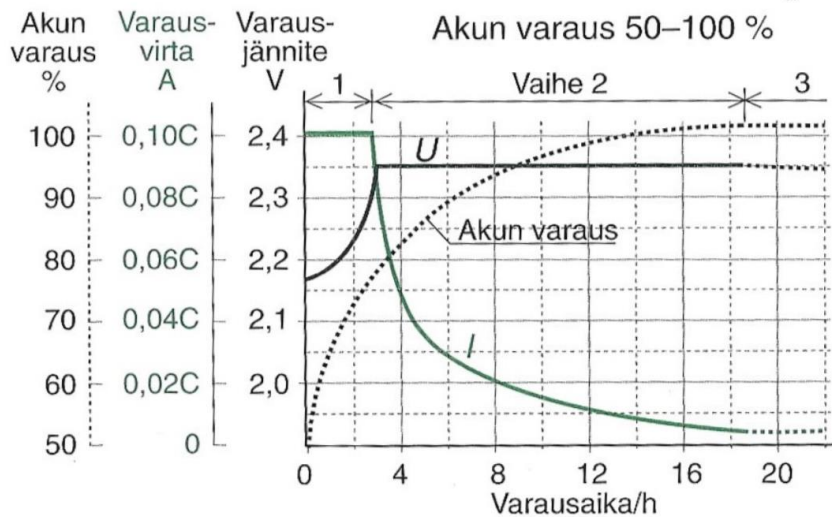
Geeliakussa elektrolyytti on liikkumaton geeli, se kestää hyvin syväpurkauksia. Heikkoutena on akkujen suorituskyvyn lasku lämpötilan laskiessa. Niitä käytetään varavirtalähteinä.

Lyijyakut ovat myrkyllisiä, mutta niitä kierrätetään ja uusiokäytetään.

### 3.3 Lyijyakun lataaminen

Varaamattoman lyijyakun lataaminen voidaan aloittaa millä tahansa jännitteellä, joka on alempi kuin 2,4V. Tätä korkeammilla jännitteillä tapahtuu kaasuntumista ja veden vähenemistä lyijyakusta. Akkua voidaan ladata vakiovirralla, jolloin latauksen alussa jännite on alhaisempi ja nousee sen jälkeen sitä mukaa kuin rikkihappo lisääntyy elektrolyytissä. Siinä vaiheessa, kun saavutetaan 2,4 V jännite akun navoissa virran ampeerimäärää olisi laskettava, jottei kaasuntumista alkaisi tapahtua. Nykyisillä älykkäillä latauslaitteilla on mahdollista säätää automaattisesti latausvirtaa pienemmäksi, jotta akku saadaan varattua täyteen. Elektrolyytin lämpötilalla on vaikutusta kaasuntumisilmiöön. Kylmissä olosuhteissa voidaan ladata suuremmalla virralla ja esim.  $-20^{\circ}\text{C}$  kaasuntumisjännite on 2,97 V. (Linden & Reddy 2002, 23.70 – 23.75.)

Ladattaessa akkukennojen elektrolyytin tilavuus kasvaa ja nestepinta nousee akkukennoissa. Sen vuoksi tislattun veden lisääminen olisi hyvä tehdä täyteen varattuihin akkuihin. Kun lataaminen aloitetaan, kannattaa puhdistaa ensin akun pinnalla oleva lika pois ja tarkistaa elektrolyytin pinnantaso, sen pitäisi peittää elektrodilevyt. Jos elektrolyytin pinta on elektrodilevyjen alapuolella, on nestettä lisättävä levyjen ylärajaan saakka ennen latauksen aloittamista. Kuviossa 6 on esitetty lyijyakun lataaminen älykkäällä laturilla.



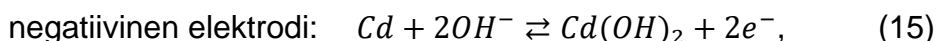
Kuvio 6. Lyijyakun lataaminen (Ahoranta 2017, 321).33

### 3.4 Nikkeli-kadmiumakku

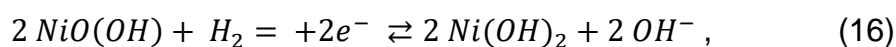
Nikkeli-kadmiumakku (NiCd) keksittiin jo 1899, mutta vasta 1947 kehitettiin nykyisin käytössä oleva nikkeli-kadmiumakku, joka kykeni absorboimaan kaasuja latauksen aikana. Nikkeli-kadmium akkujen kennojännite on alhainen: 1,20 V. Nikkeli-kadmiumakun anodi on kadmiumista ja katodi nikkelihydroksidista. Elektrolyytinä on kaliumhydroksidiliuos. Kadmium on myrkyllistä ja siksi sen käyttöä on rajoitettu eräisiin erikoissovelluksiin, eikä nikkelikadmiumakkua saa käyttää kuluttajatuotteissa EU direktiivien mukaan. Kielto tuli voimaa syksyllä 2009. (Battery University, 2019.)

Tässä käsitellään taskulevytyyppistä nikkeli-kadmiumakkua ja myöhemmin käydään lävitse sintraamalla valmistettuja elektrodien nikkeli-kadmiumakkuja.

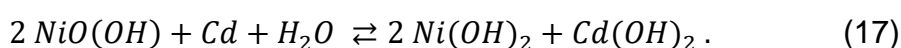
Nikkeli-kadmiumakun reaktiot ovat kaavoissa 15-17:



positiivinen elektrodi:



kokonaisreaktio:



(Linden & Reddy 2002, 1.8 – 1.9.)

Nikkeli-kadmiumakun ominaisuuksia ovat:

- hyvä latauspurkauskertojen kestävyys
- voidaan käyttää nopeaa pikalatausta
- pieni sisäinen resistanssi, joten voi antaa paljon virtaa kerralla
- kestää syväpurkausta
- toimii hyvin laajalla lämpötila-alueella:  $-50 - 45^{\circ}\text{C}$  riippuen elektrolyytin konsentraatiosta vahvuudesta
- säilyy viisi vuotta käyttämättä
- kestää liikuttamista ja tärinää. (Linden & Reddy 2002, 26.1 – 26.14.)

Normaalioloissa nikkeli-kadmiumakku kestää jopa 2000 lataus-purkauskertaa ja käyttöikä voi olla 8 – 25 vuotta. Kestävyys perustuu korroosioprosessin puuttumiseen elektrolyytin ja elektrodien väliltä ja vahvaan rakenteeseen. (Linden & Reddy 2002, 26.1 – 26.14.)

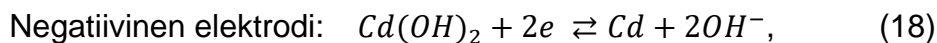
Heikkoutena nikkeli-kadmiumakulle ovat:

- suhteellisen matala akkukennopotentiaali
- matala energiatiheys verrattuna kehittyneempään akkuteknologiaa
- nopea itsepurkautuminen: noin 10% vuorokaudessa täyteen latauksen jälkeen ja hidastuu sen jälkeen tasoon 10% kuukaudessa standardiolosuhteissa. (Linden & Reddy 2002, 26.1 – 26.14.)

Alle  $-20^{\circ}\text{C}$  lämpötiloissa akussa ei tapahdu enää itsepurkausta. Lämpötilan noustessa yli  $32^{\circ}\text{C}$  itsepurkaus alkaa nopeutua. Muisti-ilmiö, jos akkua ladataan vain osittain, vaatii akun purkamista tyhjäksi ja täyteen lataamista kapasiteetin palauttamiseksi. (Linden & Reddy 2002, 26.1 – 26.14.)

Nikkeli-kadmiumakkuja on kehitetty eri tarkoituksiin levypaksumuksia muuttamalla ja sintraamalla elektrodilevyt huokoiseksi, näin on saatu nostettua akkujen kapasiteettia ja lämpötilamuutoksia paremmin kestäväksi. Polymeerimateriaaleilla ja pinnoitusmenetelmiä käyttäen on kehitetty myös uuden tyyppisiä nikkeli-kadmiumakkuja. Sintrauksessa elektrodien reagoiva pinta-ala kasvaa, jolloin akku toimii paremmin matalissa lämpötiloissa ja mahdollistaa suuremman purkuvirran sekä parantaa varauksen säilyvyyttä. Akun purkukäyrä on tasaisempi ja vaihtelut kuormituksessa ja lämpötilassa vaikuttavat vähemmän akun suorituskykyyn. Valmistuskustannukset ovat suuremmat kuin taskulevytyyppisillä kadmium-nikkeliakuilla. Positiivinen elektrodi on nikkelihydroksidista, johon on sekoitettu 3 % - 10 % kobolttihydroksidia ja negatiivinen elektrodi kadmiumhydroksidia, jotka on erotettu erotinlevyllä, joka on myös kaasueste. Elektrolyyttinä käytetään 31 % kaliumhydroksidiliuosta, jolla peitetään kokonaan elektrodilevyt ja erottimet. (Linden & Reddy 2002, 27.1 – 27.2.)

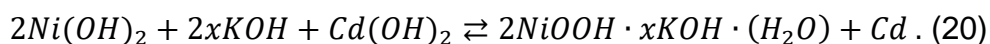
Sintraatun nikkeli-kadmiumakun elektrodireaktiot esitetään x:ää käyttäen, koska reaktio vaihtelee elektrodien valmistusprosessin mukaan. Seuraavissa kaavoissa 18-20 on esitetty kemialliset reaktiot.



positiivinen elektrodi:



kokonaisreaktio:



(Linden, Reddy., 2002, 27.2.)

Sintraamalla valmistettu akku on kalliimpi kuin levyistä valmistettu akku, se soveltuu hyvin vaativiin olosuhteisiin. Sillä on laaja lämpötila-alue ja kestävä rakenne, koska siinä ei muodostu korroosiota. Ylläpito on kontrolloitava, jotta akku kestää pitkään. Etuina ovat myös akun varastointikestävyys, suurempi energiatiheys kuin levyistä tehdyllä nikkeli-kadmiumakulla sekä kapasiteetin palautuskyky. (Linden & Reddy 2002, 27.1.)

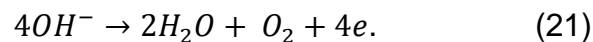
Akkuja käytetään tuottamaan korkea virtamäärä hetkellisesti kuten esim. lentokoneiden suihkuturbiini moottoreissa ja dieselmootoreissa. Erityisesti se soveltuu mataliin lämpötiloihin. (Linden & Reddy 2002, 27.2.)

Nikkeli-kadmiumakut ovat ongelmajätettä ja ne on kierrätettävä ongelmajätelaitoksen kautta.

### 3.5 Nikkeli-kadmiumakun lataaminen

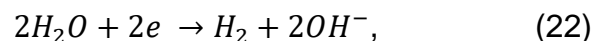
Nikkeli-kadmiumakku kestää hyvin pikalatausta ja voidaan ladata myös vakiovirralla. Ylilataamista pitäisi välttää, koska se aiheuttaa kaasuuntumista ja veden hajoamista vedyksi ja hapeksi. Alhaisissa lämpötiloissa pikalataus ei ole suositeltavaa, koska negatiivisen elektrodin reaktiotehokkuus heikkenee. Perus taskulevyrakenteisen nikkelikadmiumakun lataaminen tapahtuu 1,5 – 1,65 V jännitteellä. Latauksen tehokkuus on 72 % - 85 % ampeeritunneissa (Ah) ja 60 % - 73 % wattitunneissa. (Linden & Reddy 2002, 26.14.)

Sintrattujen nikkeli-kadmiumakkujen lataaminen on suoritettava riittävän suurella jännitteellä. Jos akkua varataan liian hitaasti, alkaa akussa muodostumaan kaasua seuraavan reaktion, kaava 21 mukaisesti:



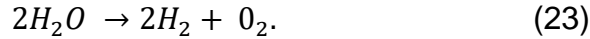
Kun jännitettä nostetaan riittävästi, saadaan aikaan toivottu reaktio nikkelihiydroksidista nikkelihiappihydroksidiksi, eikä tapahdu kaasuuntumista hapeksi. Kun 80% reaktiosta nikkelihiappihydroksidiksi on tapahtunut alkaa tapahtua myös kaasuuntumista hapeksi. (Linden & Reddy 2002, 27.2-27.3.)

Negatiivinen elektrodi hyväksyy varausta 100% varausasteeseen saakka, jonka jälkeen alkaa muodostua vetykaasua seuraavan reaktiokaavan 22 mukaan

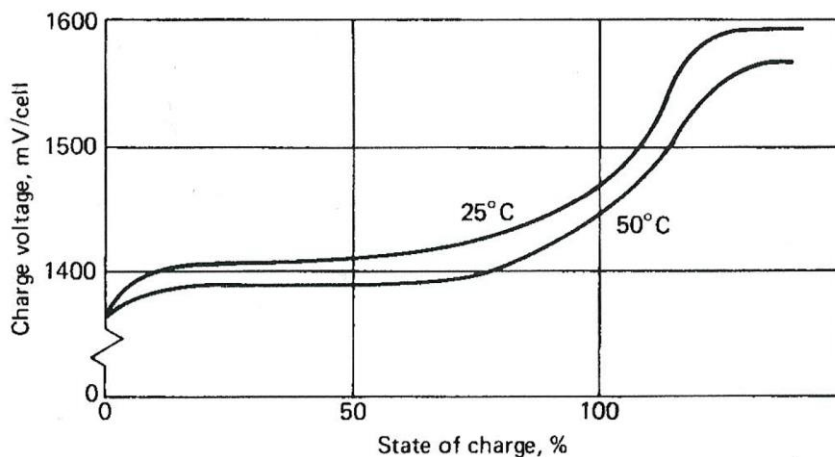


jos latausta jatketaan. Vedyn kaasuuntuminen tapahtuu lähellä 1600 mV, joka näkyy kuvassa 7. Latausjännite nousee jyrkästi negatiivisella elektrodilla, kun akku latautuu täyteen, kuviossa 7. (Linden & Reddy 2002, 27.1 – 27.2.)

Jos latausta jatketaan, sen jälkeen, kun akku on täyteen latautunut, menee kaikki lataukseen käytetty virta veden hajottamiseen vedyksi ja hapeksi seuraavan kaavan 23 mukaan:



Ylilataus kuluttaa vettä ja vähentää näin elektrolyyttiliuoksen määrää akussa. (Linden & Reddy 2002, 27.2 – 27.3.)



Kuvio 7. Sintraturun nikkeli-kadmiumakun latauksen kennojännite, kun lataus nopeus on C/10. (Linden & Reddy 2002, 27.3)

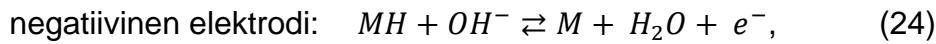
### 3.5 Nikkeli-metallihydridiakku

Nikkeli-metallihydridiakkujen (NiMH) kehitys alkoi 1960-luvun lopulla, kun tutkijat huomasivat, että jotkin metalliseokset voivat varastoida vetyatomeja, kuten litiumnikkeli ( $LiNi_5$ ) ja zirkoniumnikkeli ( $ZrNi_2$ ). Kadmium on korvattu metallihydridillä.

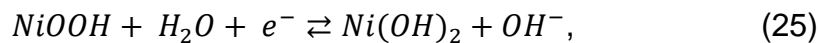
Nikkeli-metallihydridiakkujen kehitys vei kuitenkin aikaa ja vasta 1990-luvulla ne tulivat markkinoille, kun löydettiin riittävän stabiileja metallihydridejä. Ne soveltuvat hyvin kannettaviin ja liikkuviin laitteisiin virtalähteiksi, kuten kameroihin, taskulamppuihin, hybridiautoihin. (Murtomäki ym. 2010, 176.)

Aktiivisena materiaalina toimii negatiivisella elektrodilla metallilejeerinkiin varastoitunut vety. Lejeeringit voivat toistuvasti absorboida ja desorboida vetyä yli satokertaisesti oman tilavuutensa verran. Ne koostuvat kahdesta eri metallista ja ovat muotoa  $AB_2$  tai  $AB_5$ , kuten esim.  $ZrNi_2$  ja  $LaNi_5$ . Positiivinen elektrodi on nikkelistä ja on laaja pinta-alainen. Elektrolyyttinä on väkevä kaliumliuos (KOH),

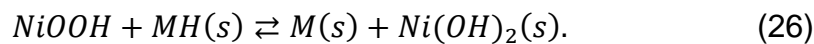
joka ei osallistu varsinaisiin kennoreaktioihin. Akkukennon nimellisjännite on 1,20 V, mutta vaihtelee positiivisen elektrodin metallilejeeringin mukaan avoimelle pöydille 1,25 - 1,35 V välillä. Tyypillinen katkaisujännite akkukennolle on 1,0 V. Nikkeli-metallihydridiakun elektrodireaktiot ovat seuraavat kaavat 24-27:



positiivinen elektrodi:

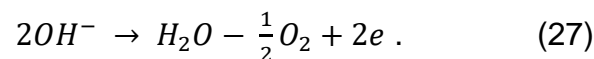


kokonaisreaktio



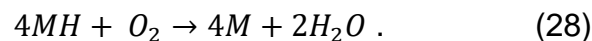
(Murtomäki ym. 2010, 176-177.)

Negatiivisen elektrodin kapasiteetti on suurempi kuin positiivisen elektrodin. Tämän seurauksen ladattaessa positiivinen elektrodi saavuttaa täyteen latauksen ennen kuin negatiivinen elektrodi. Tämän seurauksena alkaa positiivinen elektrodi kehittämään happea latauksen loppuvaiheessa ja ylilatauksessa, seuraavan reaktion muodossa, kaava 27:



(Linden & Reddy 2002, 29.2.)

Ylipaineen kehittyminen akun sisään näiden reaktioiden seurauksena estyy ns. happisyklin avulla, jossa syntynyt happi diffundoituu negatiiviselle elektrodille ja reagoi vedyn kanssa muodostaen vettä seuraavan reaktion tapaan, kaava 28



(Murtomäki ym. 2010, 177.)

Vedyn kulumisen ei ole ongelma, koska negatiivisen elektrodin kapasiteetti on suurempi kuin positiivisen elektrodin. Happea ei saa kuitenkaan kehittyä nopeammin kuin se ehtii reagoita vedyn kanssa. Tämä vaatii akun latauksen hallintaa

etenkin latauksen loppuvaiheessa. Nikkeli-metallihydridiakkuihin (NiMH) on asennettu varoventtiilit väärinkäytön varalta. (Murtomäki ym. 2010, 177.)

Nikkeli-metalliakussa oleellinen komponentti on negatiivinen elektrodi, vetyä varastoiva metallilejeerinki. Sen on pysyttävä vakaana mahdollisimman monta lataus-purkauskierrosta. Metallilejeeringiltä vaadittavia ominaisuuksia ovat: hyvä vedyn varastoitavuus; termodynaamiset ominaisuudet sovitettava vedyn absorptioon ja desorptioon; alahainen vedyn tasapainopaine; korkea sähkökemiallinen reagoivuus; sopivat kineettiset ominaisuudet korkeaan suoritustasoon (kemialliset); korkea hapettumisen resistanssi ja stabiilisuus toistuvilla lataus-purkauskierroksilla alkalisessa elektrolyytissä. (Linden & Reddy 2002, 29.3.)

Negatiivinen elektrodi valmistetaan kahdesta erilaisesta metallilejeerinkirakenteesta, edellä mainitut  $AB_2$  ja  $AB_5$ .  $AB_5$  rakenteessa käytetään vedyn varastointiin maametalleja: lantaani (La), cerium (Ce), neodyymi (Nd), praseodyymi (Pr), gadolinium (Gd) ja yttrium (Y). Nikkeli ja koboltti (Co) ovat pääainesosia elektrodissa ja ne estävät korroosion syntymistä. Alumiini (Al), titaani (Ti), zirkonium (Zr) ja pii (Si) ovat pienempiä ainesosia lejeeringissä, ne vähentävät korroosion vaikutusta ja takaavat akulle pidemmän käyttöiän.  $AB_2$  rakenteessa käytetään vedyn varastointiin vanadiinia (V), titaania (Ti) ja zirkonium (Zr). Nikkeli ja kromi (Cr) ovat pääainesosia elektrodissa ja toimivat myös korroosion estämiseksi sekä alumiinia (Al), titaania (Ti), zirkoniumia (Zr) ja piitä (Si) käytetään korroosion estoon ja parantamaan akun kestävyyttä. Molemmilla metallilejeerinkirakenteella kompleksiksi mikrorakenne, joka mahdollistaa vedyn varastoitumisen negatiiviselle elektrodille. Virrankerääjinä toimii nikkelikuitumatriisi tai nikkelivaahtorunko. Kuparisia virrankeräimiä käytetään suuria purkausnopeuksia tuottavissa akuissa. (Linden & Reddy 2002, 29.3-29.4 ja 30.3)

Rakennetta  $AB_2$  olevien lejeerinkien kapasiteetti ampeeritunneissa on suurempi painoa ja tilavuutta kohden kuin rakenteen  $AB_5$  lejeerinkien.  $AB_5$  rakenteen lejeeringeillä on parempi lämmönvaihteluiden kestävyys ja käytetyt alkuaineet ovat halvempia, niillä on kyvykyys purkautua nopeasti korkealla virralla ja ne voidaan ladata laajemmalla jännitealueella kuin  $AB_2$  rakenteen lejeeringeillä valmistetulla elektrodilla.  $AB_2$  rakenteissa on vähemmän tilaa reagoiville aineille, koska johdettaville materiaaleille tarvitaan enemmän pinta-alaa. Em. tekijöiden vaikutuksesta

AB<sub>5</sub> lejeeringeistä valmistettuja akkuja on otettu enemmän käyttöön kuin AB<sub>2</sub> rakenteen lejeeringeistä valmistettuja. (Linden & Reddy 2002, 29.4.)

Lataus-purkauskertojen määrä on noin 300-500, mikä on pienempi kuin nikkeli-kadmiumakuilla. Akun käyttöikä on kuitenkin voitu pidentää, kun akkua ei ole päästetty tyhjentyään. (epec, 2019)

Nikkeli-metallihydridiakkujen ominaisuuksia ovat:

- mahdollisuus valmistaa akkukennoja kokoluokissa 0,3 – 250 Ah
- turvallinen korkeilla jännitteillä, yli 320 V
- hyvä energiatiheys suhteessa painoon ja tilavuuteen
- mahdollisuus sylinterin ja monikulmaisensärmiön muotoisiin akkukennoihin
- soveltuvuus sarjaan- ja rinnankytkentään
- turvallisuus ladattaessa ja varausta purettaessa
- kestää korkeita virtapulsseja latauksessa (auton jarrutus)
- tuottaa korkeita virtapulsseja purettaessa (auton kiihdytys)
- ylivarauksen ja syväpurkauksen kestävyys
- huoltovapaus
- mahdollisuus hyödyntää jarrutusenergiaa
- yksinkertaiset ja halvat ohjaus- ja varausvirtapiirit
- ympäristöystävällisyys ja kierrätettävät materiaalit.

Edellä mainitut ominaisuudet tekivät nikkeli-metallihydridiakuista soveliaiksi sähkö- ja hybridiautoihin. (Linden & Reddy 2002, 30.2,)

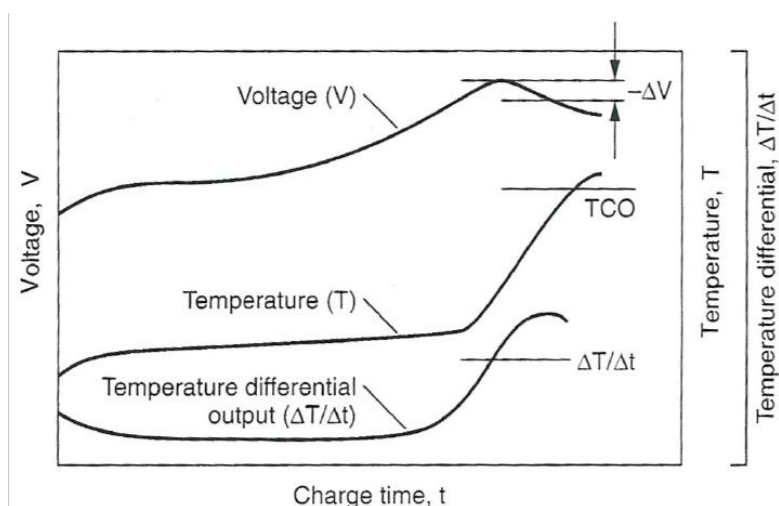
Akun suurin heikkous on nopea itsepurkautumien – noin 30% kuukaudessa standardiolosuhteissa. Itsepurkautumien johtuu vedyn liukenemisestä elektrolyyttiin

ja sen reagoimisesta positiivisella elektrodilla. Tämä johtaa akkukennojen jännitteen laskuun ajanseurauksena. Nikkeli-metallihydridiakuilla on myös muisti-ilmiö, joka syntyy epätäydellisen purkaus-latauskertojen seurauksena. Tällöin osa akkukennon aktiivisesta materiaalista ei pääse osallistumaan reaktioihin ja niissä tapahtuu fysikaalisia muutoksia, kuten kiteiden muodostumista. Tilamuutoksen läpikäyneet osat eivät osallistu enää varauksen purkuun, jolloin akkukennon resistanssi kasvaa ja suorituskyky heikkenee. Muutokset voidaan kuitenkin palauttaa useiden täydellisten purkaus-lataussykliä avulla. Akun käyttölämpötila-alue on  $-20^{\circ}\text{C}$  -  $50^{\circ}\text{C}$ . Toimii alhaisemmilla lämpötiloilla, mutta akkukennon resistanssi alentaa suorituskykyä etenkin korkeilla purkunopeuksilla. (Murtomäki ym. 2010, 177.)

Nikkeli-metallihydridiakku on kierrätettävissä. Litiumioni ja litiumpolymeeriakut ovat ohittaneet markkinoilla nikkeli-metallihydridiakut.

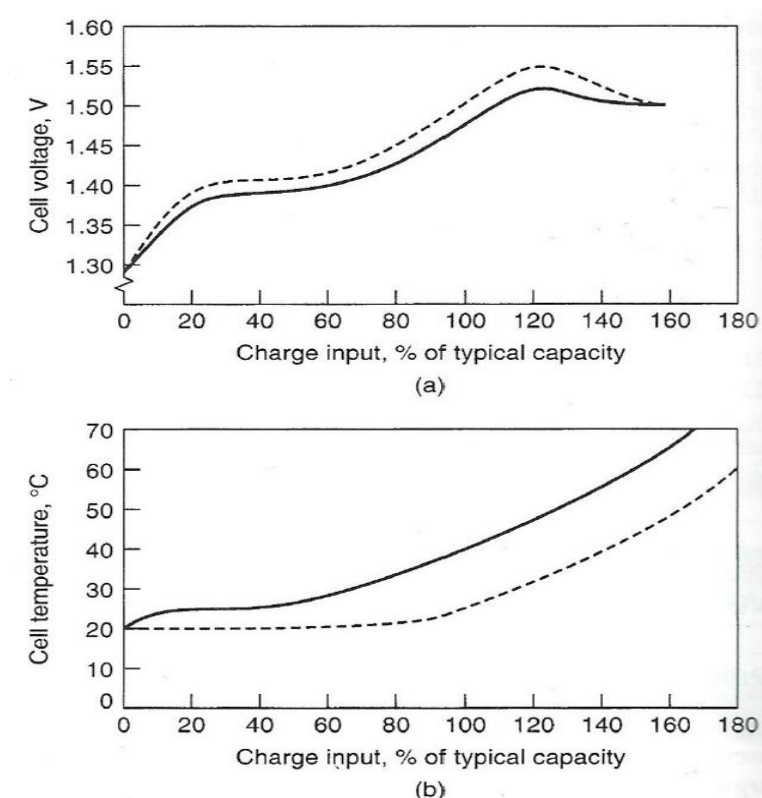
### 3.6 Nikkeli-metallihydridiakun lataaminen

Nikkeli-metallihydridiakkuja voi ladata joustavasti erilaisilla latausmenetelmillä. Latauksessa on tärkeintä estää yllilatautuminen ja etenkin pikalatauksessa latauksen hallintaa latauksen loppuvaiheessa. Latautumista voidaan tarkkailla eri menetelmillä: lämpötilanmuutoksella ja/tai lämpötilan muutoksella; paineen nousulla akussa; latausjännitteen seurannalla – jännitteen lasku katkaisee latauksen; jännitteen huippuarvolla eli kun jännite nousee jyrkästi ennen pudotusta sekä aikaan sidottu lataus alhaisella virralla. Kuviossa 8 on esitetty latauksen katkaisutekijöitä. (Linden & Reddy 2002, 29.21-29.26.)



Kuvio 8. Nikkeli-metallihydridiakun latauksen katkaisutekijöitä. Kuvassa  $-\Delta V$  kuvaa latausjännitteen laskua, joka katkaisee latausvirran, TCO on akun lämpötilan nousu tiettyyn tasoon katkaisee latausvirran ja  $\Delta T/\Delta t$ , jolloin lämpötilan muutos tietyssä ajassa katkaisee latausvirran. (Linden & Reddy 2002, 29.26)

Kuviossa 9 on esitetty latausjännitteen (a) muutos ja akkukennon lämpötilan (b) muutos latauksen jatkuessa nikkeli-metallihydridiakulle ja nikkeli-kadmiumakulle (Linden & Reddy 2002, 29.21).



Kuvio 9. Jännitteen (a) muutos ja lämpötilan (b) muutos latauksessa nikkeli-metallihydridiakulle yhtenäisen viiva ja kadmium-nikkeliakulle katkoviiva. (Linden & Reddy 2002, 29.21)

Nikkeli-metallihydridiakun latausta hybridi- ja sähköautoissa on säädettävä algoritmilla, jotta ylilataantumista ei pääse tapahtumaan. Akkua voidaan ladata 80%:iin saakka erittäin korkeillakin latausvirroilla, jonka jälkeen latausta on rajoitettava edellä esitetyn kaasuuntumisen synnyn estämiseksi.

Latausta voidaan rajoittaa eri periaatteilla 80% latausasteen saavuttamisen jälkeen. Latausalgoritmi voi alkaa rajoittaa latausta esim. ennalta määrätyllä jännitteen arvolla, joka voi myös määräytyä latausvirran ja lämpötilan perusteella. Latausta voidaan säätää tapahtuvaksi esim. tietyllä jännitteellä ja virralla tämän jälkeen asteittain, kunnes akku on täyttynyt. Ylilatausta NiMH -akku ei kestä. Kun akun jännite laskee tietylle tasolle, voidaan siirtyä takaisin ns. rajoittamattomaan lataukseen.

Toyota myy edelleen hybridautoja, joissa on NiMH -akut käytössä. Ko. olevan akkuteknologian tutkimus alkoi 1970 -luvulla öljykriisin jälkeen, kun selvitettiin sähkömoottorin mahdollisuutta korvata polttomoottori, öljyn hinnanlasku kuitenkin vähensi panostusta akkujen kehittämiseen.

### 3.7 Litiumioni- ja litiumionipolymeeriakku

Litiumin tarjoamat mahdollisuudet akkuteknologiassa keksittiin jo 1900 -luvun alussa. Litium on alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä ensimmäisessä sarakkeessa, sillä on uloimmalla kuorella yksi elektroni, joten litium on erittäin reaktiivinen metalli. Litium on vahvin pelkistin, eli se itse hapettuu (pienin negatiivisin  $E^\circ$ -arvo,  $-3,04$  V). Litium on kevein metalli ( $0,534$  g/cm<sup>3</sup>) noin puolet veden painosta ja sillä on suurin sähkökemiallinen potentiaali ja suurin energiatiheys suhteessa painoon. Litiumin ongelmaksi kuitenkin muodostui aineen hauraus ja reagoitiherkkyys muiden aineiden kanssa. Litium reagoi helposti hapen kanssa oksidiksi. Lisäksi litiumin sulamislämpötila on matala  $180,5$  °C ja itsesyttymislämpötila on  $179,5$  °C astetta. Ensimmäisissä yrityksissä rakentaa litiumiin perustuva akku ongelmaksi muodostui lämpötilanhallinta ja akut kuumenivat liikaa ladattaessa. Näiden litiumin ominaisuuksien seurauksena kesti pitkään ennen kuin litiumia kyettiin hyödyntämään akkuteknologiassa. (Dell & Rand 2001, 70-72 ja Murtomäki ym. 2010, 177.)

Litiumakkujen kehityksessä tapahtui suurta kehitystä 1970-luvun lopulla, kun Oxfordin yliopisto tutkijat onnistuivat rakentamaan 4 V jännitteen antavan akkukennon. Tutkijat absorboivat litiumionit nikkelioksidin sekä kobolttioksidin kidehiltaan ja saivat aikaan liitiumnikkelioksidi ( $\text{LiNiO}_2$ ) sekä litiumkobolttioksidi ( $\text{LiCoO}_2$ ), joita käytettiin positiivisina elektrodeina. Negatiivisena elektrodina käytettiin litiumia ja elektrolyyttinä orgaanista liuosta. Keksintö ei soveltunut kaupalliseen käyttöön. (Dell & Rand 2001, 14.7.)

Ensimmäiset litiumioniakun toi markkinoille Sony (1991), jonka akussa litium oli interkalaatioyhdisteenä sekä anodilla ja katodilla ja litiumionit ( $\text{Li}^+$ ) liikkuvat lataus-purkausjakson aikana anodin ja katodin välillä. Ratkaisu oli turvallisempi kuin aikaisemmat litiumiin perustuneet akkukennot. Akkukennon jännite oli 3 V, mutta se oli turvallisempi kuin aikaisemmat ratkaisut. (Dell & Rand 2001, 147.)

Litiumioniakkujen tutkimuksessa havaittiin hiilen sopivuus anodimateriaaliksi. Litiumionit voidaan liittää ja irrottaa toistuvasti hiiliatomikerrosten väliin, eikä tällaisen anodiektrodin potentiaalieroa merkittävästi metallisen litiumelektrodin anodijännitteestä. Grafiitista valmistetulla negatiivisella elektrodilla litium liitetään hiilikerrosten väliin ja sideaineena käytetään polyvinylideenifluoridia (PVDF) tai polytetrafluoroetyyleeniä (PTFE). Myös amorfisten hiililaatujen soveltuvuutta elektrodimateriaaliksi on tutkittu. Kun litiumakkua ladataan ensimmäistä kertaa, hajoaa orgaanista elektrolyyttiä hiilielektrodin pinnalla muodostaen elektrolyytin hajomista estävän suojaavan kerroksen SEI (solid electrolyte interfcce). Litiumionit kykenevät kulkemaan tämän kerroksen lävitse, mutta se ei päästä lävitse elektroneja. (Murtomäki ym. 2010, 178.)

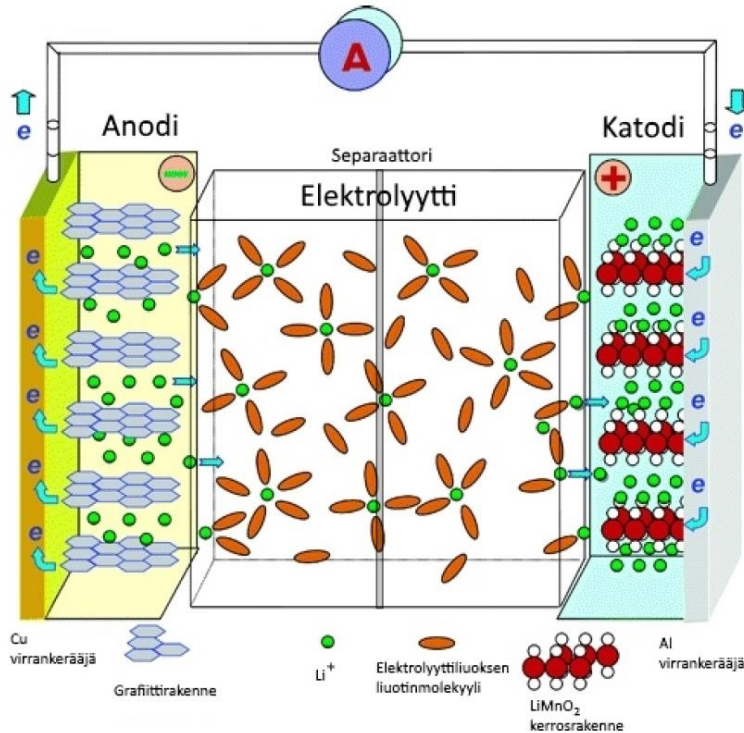
Positiivisena elektrodina voidaan käyttää monia eri materiaaleja. Akkutyypit on nimetty positiivisessa elektrodissa käytetyn metallioksidin mukaan. Yleisimpiä katodimateriaaleja ovat litiumkobolttioksidi (LCO,  $\text{LiCoO}_2$ ), litiummangaanioksidi (LMO,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), litiumrautafosfaatti (LFP,  $\text{LiFePO}_4$ ) ja litiumnikkelioksidi (LNO,  $\text{LiNiO}_2$ ). (Ahoranta 2017, 316.)

Positiivinen elektrodi rakennetaan metallikalvon pinnalle elektrodiksi hiilen ja sideaineen avulla. Elektrodit ovat komposiittirakenteisia ja niissä on jauheena aktiivista materiaalia kuten grafiittia, johtavuushiiltä (CB) ja sideaineita. Koboltin avulla voidaan saavuttaa suuria energiatheyksiä, mutta käyttövirta on alhainen.

Koboltin heikkouksia ovat myös raaka-aineen korkea hinta, myrkyllisyys, huono lataus-purkaussyklin kestävyys sekä elektrolyytin tunkeutuminen oksidikerrosten väliin. Nikkeli on edullisempaa kuin koboltti ja kestää paremmin kierrätystä, mutta käyttövirrat ovat sillä alhaisemmat kuin koboltilla. Mangaaniyhdiste on kahta edellä mainittua ympäristöystävällisempi ja spinellirakenteen ansiosta se pystyy varastoimaan suuren määrän litiumia ja sen terminen stabiilisuus on hyvä. Mangaanioksidielektrodiin perustuvat akut kestävät suurempia virtoja kuin kobolttiakut mutta niiden kapasiteetti on pienempi. Yhdistelemällä edellä mainittuja materiaaleja: nikkeliä, kobolttia ja mangaania (NCM -elektrodi), voidaan säätää litiumakkua sopivaksi eri tarkoituksiin. Kuitenkin aina on valinta joko korkean energiatihedyyden tai korkean kuormitettavuuden välillä. Virrankerääjinä käytetään yleensä alumiinia tai alumiinia. (Murtomäki ym. 2010, 178.)

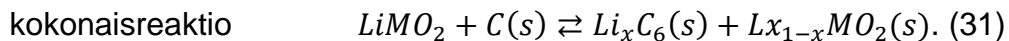
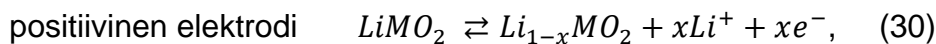
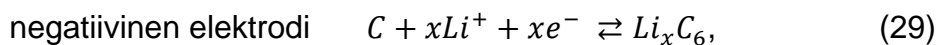
Litiumioni- ja litiumpolymeeriakuissa käytetään nestemäistä, geelimäistä tai polymeerielektrolyyttiä. Nestemäisissä elektrolyyteissä litiumsuola (esim.  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ) on liotettu orgaaniseen liuottimeen kuten etyleeni-, propyleeni-, dimetyyleeni-, etyylimetyyli-, dietylikarbonaattien seokseen. Vesiliuosta ei voida käyttää litiumin reaktiivisuuden seurauksena. Orgaaninen elektrolyytti mahdollistaa laajemman potentiaalialueen kuin mitä vesipitoinen elektrolyytti mahdollistaisi. (Murtomäki ym. 2010, 178.)

Litiumioniakku ei ole yksittäinen akkuteknologia, vaan litiumioniakkuja on monia erilaisia tyyppisiä, jotka eroavat toisistaan käytetyn akkukemian eli käytettyjen raaka-aineiden osalta. Kuviossa 10 on esitetty litiumakkukennosta.



Kuvio 10. Litiumioniakkukkenno, jossa anodi on tehty grafiitista ja katodina toimii litiummangaanioksidista ( $\text{LiMnO}_2$ ) valmistettu elektrodi. Akkuun on liitetty sähkölaite, joka yhdistää elektrodit sähköisesti. Suljetussa virtapiirissä litiumionit kulkeutuvat elektrolyytin ja separaattorin läpi anodilta katodille ja elektronien kulkeutuminen eli sähkövirta kulkee ulkoisen laitteen kautta. (Tiihonen 2018, 7.)

Sähkökemialliset reaktiot litiumioniakulle voidaan esittää seuraavasti kaavat 29-31:



(Murtomäki ym. 2010, 178.)

Litiumioniakkujen anodilla litiumioni-interkalaatiossa hiiliatomien väliin sitoutuu kuusi hiiliatomia yhteen litiumioniin, tämä tuottaa 372 mAh/g kapasiteetin. Litiumionin diffuusionopeus on  $10^{-12}$  -  $10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  ja grafiitin diffuusionopeus on hitaampi  $10^{-9}$  -  $10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , minkä seurauksena energiatiheys jää alhaiseksi akkukennossa. Litiumia ei kannata käyttää anodimateriaalina, koska elektrolyyttiin

muodostuu dentriittejä, jotka voivat tukkia separaattorin ja aiheuttaa akkukennon oikosulun. Dentriitit ovat sähköä johtavia kuituja. Litiumilla on suuri energiatiheys (3860 mAh/g). (Goriparti, Miele, De Angelis & Di Fabrizio 2014, 422.)

Taulukossa 3 on esitetty yleisimpien litiumioniakkukkenojen kennojännite ja energiatiheydet. Taulukossa on anodina myös litiumtitaanioksidi ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), mutta kennon suorituskyky on heikoin. (Bhatt & Yong Lee 2019, 10853.)

Taulukko 3. Litiumioniakkukkenojen elektrodit, kennojännite ja energiatiheys. (Bhatt ja Yong Lee 2019, 10853)

<b>Katodi</b>	<b>Anodi</b>	<b>Kennojännite (V)</b>	<b>Energiatiheys (Wh/kg)</b>
$\text{LiCoO}_2$	Graphite	3.7 - 3.9	140
$\text{LiNiO}_2$	Graphite	3.6	150
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	Graphite	4.0	120
$\text{LiFePO}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2.3 - 2.5	100
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Graphite	4.8	140
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	Graphite	3.65	130

Edellä tuotiin esiin litiumioniakun grafiittianodin kehitystarpeita, mutta litiumioniakulla on monia hyvä puolia verrattuna muihin akkuteknologioihin. Seuraavassa esitetty litiumioniakun hyviä puolia:

- korkea energiatiheys ja akkukennojännite verrattuna muihin akkuihin
- laaja lämpötilatoiminta-alue:  $-40 - 65\text{ }^\circ\text{C}$ , tosin lämpötila-alueen ääripäissä akun toimivuus heikkenee
- suuri varaus-purkausjaksojen määrä kapasiteetin laskematta
- voidaan purkaa suurella nopeudella ja teholla
- mahdollisuus ladata nopeasti
- hidas itsepurkautuminen, noin 2% - 10% kuukaudessa
- hyvä energiatehokkuus painoon ja tilavuuteen nähden
- muistiefektiä ei sellaisenaan ole
- suljettu kennorakenne, ei tarvitse huoltaa

- hankintahinta tulee laskemaan. (Linden & Reddy 2002, 34.1-34.25, 35.35.)

Litiumioniakun heikkoutena on litiumin reaktioherkyydestä johtuvat ominaisuudet:

- akun toiminnan heikkeneminen alhaisissa lämpötiloissa, akusta saadaan pienempi kapasiteetti ja alhaisempi liitinjännite
- varauskapasiteetin heikkeneminen korkeissa lämpötiloissa
- litiumioniakku voi olla merkittävä palokuorma
- tarve suojapiirille valvomaan akun lämpötilaa ja kennonjännitettä sekä estää yllilatauksen ja liiallisen purkauksen
- kapasiteetin tuhoutuminen lämpökarkaamisessa yllilatauksessa, vaikka akku ei itsessään tuhoutuisikaan, reagoivat aineet tuhoutuvat
- vahingoittuessaan litiumioniakussa voi tapahtua ns. lämpökarkaaminen, jossa akun kemialliset aineet reagoivat voimakkaasti ja johtaa akun sisältämien kemikaalien hajoamiseen, syttymiseen ja voimakkaaseen paloon lämpötilan noustessa liikaa akussa. (Linden & Reddy 2002, 34.1-34.25.)

Metallinen litium reagoi voimakkaasti palaen ilman kosteuden kanssa, ja alumiinioksidi voi palaa hyvin kuumasti. Metallioksidien sisältämä happi osallistuu paloon metallien pelkistyessä. Lämpötilaa voi nostaa ulkoinen lämmönlähde tai akussa tapahtuva sisäinen tai ulkoinen oikosulku. Litiumioniakuissa käytetyt elektrolyytit ovat palavia liuoksia. Kuumasta akusta tulevat höyrystyneet kaasut voivat syttyä palamaan itsestään reagoidessaan hapen kanssa. Litiumioniakun palossa syntyvät kaasut ovat vaarallisia. (Pitkämäki, Kontiokari, Päälylsaho, Bröckl & Raivio 2017, 9.)

Litiumioniakun syttymisen voivat aiheuttaa akun kolhiminen, kuoren lävistäminen, tärinä ja paineen vaihtelu, tulipalosta tai muusta syystä akun kuumentaminen, akun liiallinen kuormittaminen tai ulkoinen oikosulku. Litiumioniakun lataaminen pakkasessa voi aiheuttaa litiumin saostumista metalliksi elektrolyytissä ja aiheuttaa oikosulun. Litiumioniakun separaattorin valmistusvirhe - epäpuhtaudet voivat

aiheuttaa separaattorin sähkönjohtavuuden ja täten oikosulun. Ajan myötä tapahtuva akun vanheneminen, jolloin myös akun turvallisuus vähenee, säilyttäminen liian kuumassa ja käyttämättömän akun tyhjäksi purkautumien lisäävät litiumioniakun syttymisen herkkyyttä. (Pitkämäki ym. 2017,10.)

Litiumakkujen valmistuksen laatuvaatimukset ovat korkeat, jotta voidaan välttää akkumateriaaleihin liittyvät riskit; akkujen toimintaa on valvottava jatkuvasti suoja- ja lämpösuojilla; suojattava liiallisilta ulkoisilta kolhuilta ja värähtelyltä; isoissa akkujärjestelmissä sisäinen jäähdytysnestekierto tai tilojen jäähdytys. Litiumioniakkuja ei saa käsitellä varomattomasti. Lainsäädännössä niiden kuljettaminen on määritelty vaarallisten aineiden kuljetukseksi, kuten myös kuljetuksen aikainen varastointi. (Pitkämäki ym. 2017,11.)

Sen lisäksi, että litiumioniakkuja koskevat yleiset sähköturvallisuusmääräykset, akuilta vaaditaan turvallisuuteen liittyvää CE -merkintää. Litiumioniakkujen varastointiin liiketiloissa ei ole suoranaisia vaatimuksia lainsäädännössä. Akuissa on kuitenkin varastoituneena suuria määriä energiaa pieneen tilaan ja ovat verrattavissa herkästi syttyviin nesteisiin, palavien nesteiden säilyttämisestä on oma lainsäädäntönsä. Myöskään käytettyjen akkujen varastoinnille ei ole erillisiä turvallisuusmääräyksiä. (Pitkämäki ym. 2017,17-18.)

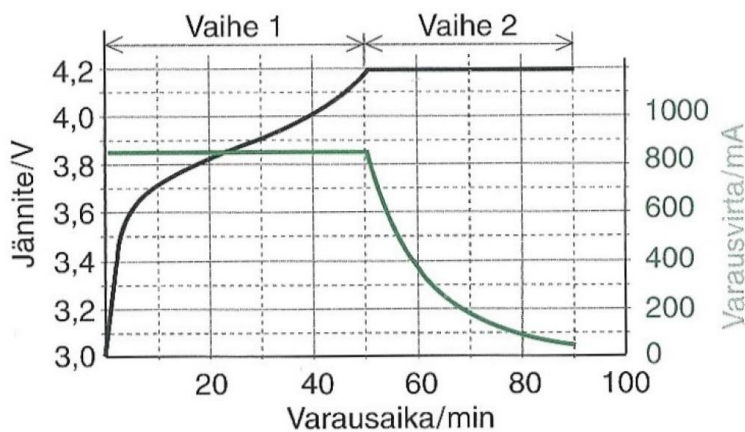
Litiumpolymeeriakuissa elektrolyytin  $\text{Li}^+$  -johtava faasi muodostetaan sekoittamalla litiumsuolan joukkoon koordinaatioyhdisteitä muodostavia korkeamoolimassaisia makromolekyylejä kuten polyetyleenioksidia (PEO). Geelielektrolyytti muodostetaan sekoittamalla litiumsuola ja liuotin polymeerin joukkoon. Perinteinen pelkästään orgaanisiin liuottimiin perustuva akku soveltuu korkeita purkuvirtoja vaativiin sovelluksiin. Polymeeri- ja geelielektrolyytit mahdollistavat korkean tehotiheyden ja joustavan muotoilun. Liottimen ja suolan on oltava stabiileja sekä pelkistävässä että hapettavassa olosuhteissa ja kestävä korkeita lämpötiloja. (Murtomäki ym. 2010, 178-179.)

### 3.8 Litiumakun lataaminen

Litiumiin perustuvat akut ovat tällä hetkellä valta-asemassa, kun tarkastellaan kannettavia ja liikuteltavia laitteita esim. kännyköitä, sähköautoja ja kehityksessä olevia ladattavia kaivoskoneita. Litiumakkujen lataamisen hitaus on pullonkaula

litiumakkujen käytössä isoille akkukapasiteeteille. Nopea ja turvallinen lataaminen on vaatimus, jotta käytöstä tulisi sujuvaa ja käyttäjäystävällistä. Tutkimustyötä tehdään paljon akkujen latausnopeuden kehittämiseksi samoin kuin akkujen kapasiteetin ja tehokkuuden nostamiseksi. Litiumin reaktiivisuus aiheuttaa haasteita myös akkujen lataamiselle.

Kuviossa 11 on esitetty litiumpolymeeriakun lataaminen vaiheittain. Vaiheen yksi aikana akkua ladataan laturilla 1C (850 mA) virralla ja 4,2 V:n jännitteellä. Lataus jatkuu vaiheen 2 ajan 4,2 V:n jännitteellä ja laskevalla latausvirralla (850 mA ...25 mA), kunnes akku saavuttaa täyden varaustilan. Laturiin tai ladattavaan laitteeseen on sisällyttävä latauksen ohjaus- ja suojaipiiri. (Ahoranta 2017, 316.)



Kuvio 11. Litiumpolymeeriakun latausvaiheet. (Ahoranta 2017, 316)

Litiumakku on ladattava laturilla, joka on suunniteltu kyseisen litiumakun lataamiseen. Lataaminen tapahtuu akun suojaipiirin kautta (BMS battery management system), joka valvoo akun latautumista. Latausjännite on yleensä 4,1 V tai 4,2 V riippuen katodin (positiivinen elektrodi) materiaaleista.  $\text{LiCoO}_2$  katodi voidaan ladata molemmilla jännitteillä. Kun katodissa on käytetty  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  materiaalia, on latausjännitteellä vaikutusta akun toimintaan. Korkeampi jännite 4,2 V tuottaa  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  akkuun suuremman kapasiteetin, mutta akun käyttöikä latauskerroina laskee ja akun varauksen säilyvyys varastoinnissa heikkenee, verrattuna pienemmällä 4,1 V latausjännitteellä lataamiseen. Korkeammalla jännitteellä litiumioniakkuihin saadaan ladattua enemmän energiaa riippuen akun katodimateriaalista, mutta akun elinkaari lyhenee. (Linden & Reddy 2002, 35.55 – 35.70.)

Latausjännitteen nosto aiheuttaa elektrolyytissä SEI:n muodostumista negatiivisen grafiittielektrodin ympärille ja siihen kuluu litiumioneja elektrolyytistä. Samalla jännitteen nosto kasvattaa anodin varausta, joka tuottaa korkeamman kapasiteetin akusta. Kun elektrolyytistä kuluu litiumioneja latauksessa, se lyhentää akunelinkaarta – kapasiteetti pienenee nopeammin ja lataus-purkauskertojen määrä laskee. Toisaalta SEI:n muodostuminen on riippuvainen latausajasta, pitempi latausaika lisää SEI:n muodostumista. Eri katodimateriaaleille on löydettävä niille optimilatausjännite.

Litiumakkujen lataamista on valvottava latausvirran ohjauspiirillä. Sen on tarkkailtava akun lämpötilaa, latausjännitettä ja virran voimakkuutta. Viallisen akun lataaminen saattaa olla vaarallista, koska litiumakku voi syttyä palamaan, ääritapauksissa jopa räjähdysmäisesti. Jos litiumakut pääsevät täysin tyhjentymään, niiden lataaminen ei onnistu. Täysin tyhjän litiumakun lataaminen on turvallisuusriski. Akkua ei pidä ladata pakkasella, koska akku voi vaurioitua ja akun käyttöikä lyhenee. Laturin pitää olla kyseiselle akulle suunniteltu ja jos laturi on viallinen, sitä ei pidä käyttää enää lataamiseen. Laturin latauksen pitää loppua, kun litiumakku on latautunut täysin. Ylilataaminen vaurioittaa akkua sekä akkuun voi ylilatauksessa muodostua painetta kaasuuntumisesta aiheuttaen akun räjähdysmäisen syttymisen. Litiumakkua ei pitäisi ladata valvomatta sisätiloissa eikä paikoissa, joissa on paljon palokuormaa. Kun laite on latautunut täyteen, se olisi välittömästi irrotettava latauslaitteesta. Litiumakun latauksessa mahdollisesti tapahtuvan kaasuuntumisen höyryt ovat myrkyllisiä samoin litiumakunpalaessa syntyvät palokaasut ovat myrkyllisiä. (Tukes, 2019.)

Kylmässä latauksessa litiumionit eivät siirry grafiittianodille hiiliatomikerrosten väliin vaan saostuvat anodin pinnalle. Tämä anodin litiumpinnoitus heikentää akun toimintaa.

Litiumakun palon voi sammuttaa vedellä, vaikka litium reagoi veden kanssa herkästi, koska vedellä voi jäähdyttää akkua ja estää palon leviämisen. Paras tapa sammuttaa litiumakun palo on vaahtosammuttimella. Litiumin syttymislämpötila on alhainen, joten palotilanteissa se voi syttyä itsestään uudelleen, jos sammut-

tamiseen on käytetty vettä. Sammutettu litiumakku olisi siirrettävä nopeasti turvalliseen paikkaan esim. sisätiloista ulos ja varmistettava, jotta akku ei syty palamaan uudelleen. (Tukes, 2019.)

Litiumioniakkujen latausnopeuden kehittämistä tutkitaan laajalti eri puolilla maailmaa. Latausjännitteen nosto aiheuttaa sähköjohtavien dentriittiketjujen syntymiseen ja mahdolliseen oikosulun elektrodien välillä, mikä aiheuttaa potentiaalisen litiumioniakun palamaan syttymisen ja jopa räjähdysen. Metallinen anodi mahdollistaisi litiummetalliakun lataamisen huomattavasti nopeammin kuin grafiittiin perustava anodi, ongelmana on dentriittien muodostuminen. Ricen yliopiston tutkijat ovat päälystäneet litiumioniakkukennon separaattorin punaisella fosforilla. Kun dentriittiketju saavuttaa punaisen fosforin, latausjännitys laskee, jolloin latauksen suojapiirin on katkaistava latausvirta. Ratkaisun soveltuvuus massatuotantoon jäi epäselväksi Ricen yliopiston tutkijoiden osalta. (Rice University, 2019.)

## 4 LITIUMIONI AKKUTEKNOLOGIAN KEHITYSNÄKYMIÄ

### 4.1 Litiumioniakun anodin kapasiteetin lisääminen

Hiilidioksidipäästöjen vähentämiseksi on siirryttävä käyttämään enemmän sähköenergiaa, joka on tuotettu uusituville energialähteillä. Tuuli- ja aurinkoenergia sekä liikenteen sähköistäminen edellyttävät akkuteknologiaa, jossa pystytään säilyttämään energiaa pitkään ja joiden hyötysuhde painoon ja tilavuuteen nähden on huomattavasti parempi kuin tällä hetkellä markkinoilla oleva teknologia tarjoaa. Akkuteknologia on laajalti tutkimuksen kohteena eripuolilla maailmaa ja kehitys on sen seurauksena nopeaa. Litium on materiaalina ominaisuuksiensa puolesta avainasemassa tässä tutkimuksessa. Litiumioniakun hiilianodin kapasiteetti on alhainen, joten anodin kapasiteetin nostaminen voisi parantaa akkujen tehokkuutta ja latausnopeutta voitaisiin nostaa.

Sähkökemialliseen prosessiin vaikuttavat reagoivien molekyylien koko, reaktiopinta-ala, liittymäpinnat ja kiderakenteiden järjestys. Lisäksi aineen nanorakenteiden, kuten johtojen (*wires*), tankojen (*rods*) ja pallojen (*spheres*), on havaittu vaikuttavan akkukennon lataus-purkausmääriin kuten myös elektrolyytin ja elektrodien reagointipinta-alan ja litiumionien siirtymiseen elektrolyytissä. (Bhatt & Lee 2019, 10853.)

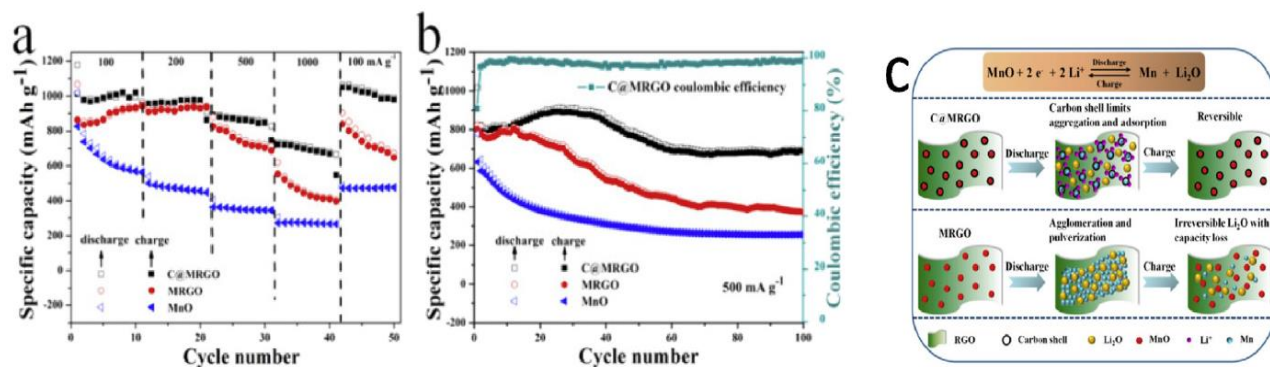
Vaikka litiumioniakkuja on markkinoilla ollut jo vuodesta 1991 lähtien, ei vielä ole tarkasti tietoa mitä tapahtuu ensimmäisen latauskerran jälkeen litiumionien hapetus- ja pelkistysreaktioissa. Miten elektronit siirtyvät erivaiheissa sähkökemiallisissa reaktioissa on epäselvää. Polarisaaion muodostuminen anodilla ja hystereesisilmio syntymien jännitteeseen, miksi osa materiaalista voidaan palauttaa prosessiin ja osa ei palaudu. Nämä seikat vaikuttavat akkukennon kapasiteettiin, lataus-purkauskertojen määrään ja jännitteeseen ja virtaan. Tutkimuksen alla on myös miten erilaiset elektrodien geometriset muodot eli kiderakenteet vaikuttavat varausten siirtymiseen niin akun latauksessa kuin purussa. Elektrodeissa ovat tutkimuksen kohteena metallivapaat virrankerääjät. Virrankerääjinä on tutkittu CNT (carbon nanotube film) filmiä, joka on kemiallisesti stabiili ja kevyt verrattuna alumiinin ja kupariin. Sähkökemiallisen prosessin vaiheiden tarkka

tuntemus varausten ja ioninen siirtymisessä on jäänyt epäselväksi. Voidaan nimetä seuraavia käytännöllisiä ongelmia liittyen litiumioni akkuihin:

- heikko sähköinen johtavuus perustuen vähäiseen aktiiviseen aineeseen ja elektrodien riittämättömään suorituskykyyn
- akkukennon lataus-purkauskertojen määrän väheneminen, jos käytetään suuria jänniteitä ja virtoja akun latauksessa ja purussa
- SEI:n (solid electrolyte interphase) muodostuminen, joka hidastaa litiumionein siirtymistä
- jännitteen hystereesisilmio, kun lataus tai purkaus tehdään matalalla teholla;
- lämpöpurkautumien ladattaessa ja purettaessa akkua. (Bhatt & Lee 2019, 10853)

Perinteisissä litiumioniakuissa anodina on ollut grafiitti. Grafiitti elektrodille kuitenkin muodostuu koko ajan SEI:tä, joka heikentää akun suorituskykyä ja grafiitin varaustaso on matala. Vaihtoehtoiset anodimateriaalit on jaettu kolmeen luokkaan: interkalaatio-, metallilejeerinki- ja muuntamismateriaalit. Grafiittianodille on etsitty vaihtoehtoja metallilejeeringeistä, mutta ne ovat johtaneet ylipotentiaaliin ja polymeerien lisääntymiseen elektrolyytissä ja SEI epävakauteen. Teoreettisesti sopivien metallilejeerinkien ja metalliyhdisteiden pitäisi toimia anodina mutta niitä ei kuitenkaan tullut markkinoille. Erilaisten oksidien soveltuvuutta anodimateriaaliksi on tutkittu, mutta niistä ei ole onnistuttu löytämään korvaavaa anodimateriaalia. Titaanioksidi  $\text{TiO}_2$  on stabiili ja edullinen anodimateriaali, mutta sen teoreettinen kapasiteetti on alhaisempi kuin grafiitin (372 mAh/g). Metallioksidianodit eivät ole menestyneet heikon sähkönjohtavuuden ja heikon lataus-purkausjaksojen kestävyys takia. Mangaanioksidin (MnO) kapasiteetti on 756 mAh/g ja sillä on matala hystereesisjännite (jännitteen vaihtelu) 0,8 V, mutta sen lataus-purkausjaksojen kestävyys on heikko. Komposiittirakenne, jossa käytetään mangaanioksidia ja hiiltä (MnO/C) on ollut tutkimuksen kohteena ja erilaisilla elektrodin hiilipäällysteillä on saavutettu akkukennon kapasiteetin säilyminen pidempään. Nanokomposiittirakenteella (MnO@C) on saatu mitattua 525 mAh/g sadan

lataus-purkausjakson jälkeen. Mangaanioksidianodia on päällystetty synteettisellä hiilellä ja grafeenioksidilla (C@MRGO), jonka jälkeen sitä on lämpökäsitelty, tällaisen anodin kapasiteetiksi saatu erinomainen hyötysuhde, jopa tasolla 1000 mAh/g. Kyseinen anodi on tarjonnut hyvän lataus-purkausjaksojen kestävyuden ja anodin lataus-purkausjaksojen kestävyys perustuu hiilen kykyyn palauttaa särkyvä SEI filmi takaisin. Kuviossa 12 on esitetty erilaisten anodien suorituskyky ja grafiittihiili mangaanioksidin ja grafiitti mangaanioksidin semanttinen kuvaus lataus-purkausprosessista (Bhatt & Lee 2019, 10854 -10855.)



Kuvio 12. a on anodimateriaalien kapasiteetti lataus-purkausjaksojen jälkeen; b anodien kapasiteetin kehitys lataus-purkausjaksojen virrantiheydellä 500 mA/g; c semanttinen kuvaus grafiittihiilimangaanioksidi ja grafiittimangaanioksidin lataus-purkausprosessista. (Bhatt & Lee 2019, 10855.)

Kobolttia (Co) käyttäen perusmateriaalina on tehty samanlaisia anodirakenteita kuin edellä esitetty mangaanista. Huokoisella nanorakenteella ja lämpökäsitellyllä anodilla saavutettiin parhaat tulokset lataus-purkausjaksojen kapasiteetin säilyvyydessä, mutta tulokset olivat hivenen heikompia kuin mangaanin tapauksessa. (Bhatt & Lee 2019, 10855.)

Nikkelioksidilla (NiO) on teoreettinen kapasiteetti 718 mAh/g, joka on samaa tasoa kuin koboltilla (715 mAh/g), mutta nikkeli on halvempaa kuin koboltti. Nikkeliällä on myös muita hyviä ominaisuuksia kuten myrkyttömyys, ympäristökelpoisuus. Nikkeliä on tutkittu anodina erilaisilla komposiittirakenteilla ja tulokset ovat olleet rohkaisevia. Kaupallisia sovelluksia ei ole syntynyt komposiittirakenteiden kalleuden vuoksi. Nikkelikin on myrkyllistä ympäristölle, kun sitä kasautuu yhteen paikkaan. (Bhatt & Lee 2019, 10857 – 10858.)

Kuparioksidi on materiaalina anodille lupaava, koska kupari on suhteellisen halpa, kemiallisesti stabiili ja lähes myrkytön. Kuparin käyttämistä anodimateriaalina on tutkittu pitkään ja erilaisia komposiitteja on päällystetty eri materiaaleilla. Nanorakenteista hiilimatriisia käyttäen ja huokoisilla rakenteilla on saatu kupariin perustuvan anodin suorituskykyä parannettua ja on odotettavissa grafiittia komposiittirakenteessa käyttämällä saada lataus-purkausjaksoja kestävä anodi. Lämpökäsittelyt lisäksi parantavat suorituskykyä. Sinkkioksidi (ZnO) on siirtymämetalleista suurin teoreettinen kapasiteetti 978 mAh/g ja sen energiaero johtavuusvyön ja valenssivyön välillä on 3,37 eV, joka suhteellisen iso. Sinkkioksidi on kuitenkin osoittautunut kapasiteetin menettäjäksi lataus-purkausjaksoilla. (Bhatt & Lee 2019, 10859 – 10860.)

Puolijohdedioksidien, kuten esimerkiksi titaanidioksidin soveltuvuutta litiumioniakun anodiksi on tutkittu, mutta niiden sähkönjohtavuus on todettu liian heikoksi. Myös tinadioksidia on tutkittu, myös sen lataus-purkausjaksojen kestävyys on todettu heikoksi.

Edellä on esitetty litiumioniakun anodia koskevia tutkimuksia, joissa tavoitteena on ollut kehittää paremman sähköisen kapasiteetin omaavia akkuja. Tutkimusta on tehty koskien anodimateriaalia oksideista, nitrideistä, fluorideista, sulfideista, fosforeista ja hydrideistä. On kuitenkin käynyt ilmi, että eri anionit voivat vaikuttaa sähkökemiallisiin ominaisuuksiin kuten reaktiopotentiaaliin, jännitteen hystereesiin (jännitevaihtelu). Suurimmat haasteet anodin kehittämisessä ovat purkausjännitteen suuri vaihtelu, suuri ero lataus-purkausjännitteiden välillä, aktiivisten materiaalien huono sähkönjohtavuus, heikko lataus-purkausjaksojen kesto. Anodimateriaali liukeneminen elektrolyyttiin toistuvissa lataus-purkausjaksoissa, aiheuttaa akkukennon kapasiteetin laskun. Lisäksi anodimateriaalit aiheuttavat elektrolyytin hajoamista ja SEI kalvon kasvamista. Kaupallisiin litiumioniakkuihin on haettu teknisiä parannuksia kehittämällä anodeja, joiden ympärille muodostuu stabiilimpi SEI -kalvo kuin perinteisten grafiittianodien. On myös pyritty löytämään halvempia materiaaleja. Vaikka elektrodien ja elektrolyysin välistä sähkökemiallista reaktiota akkukenoissa on pitkään tutkittu, termodynaamista ja kinettistä prosessia elektrolyytin ja elektrodien rajapinnassa ei vielä tarkkaan tunneta. Aihetta tutkitaan maailmalla laajalti ja kehitystä tapahtuu jatkuvasti. Keski-

määrin litiumioniakkujen suorituskyky on parantunut kahdeksan prosenttia vuosittain viime vuosien aikana. (Bhatt & Lee 2019, 10893, Murtomäki, ym. 2010, 178.)

#### 4.2 Selluloosan ja nanoselluloosan käyttö litiumioniakussa separaattorina

Litiumioniakun toimintaan vaikuttaa myös separaattorin toimintakyky erilaisilla jännitteillä ja virrantiheyksillä sekä fysikaalisilla olosuhteilla. Separaattorilta vaaditaan säilyttämään ominaisuutensa muuttuvissa olosuhteissa. Ionien läpäisykyvyn molempiin suuntiin pitää säilyä lataus-purkausjaksojen toistuessa eikä lämpötilannousu saa vaikuttaa separaattorin toimintakykyyn, kokoon eikä sen murtumiskestävyyteen. Separaattorin toimintakyky vaikuttaa lataus-purkausjaksojen määrään kasvaessa litiumioniakun kapasiteettiin ja lämpötilannousu voi kutistaa separaattoria tai heikentää sen murtumiskestävyyttä aiheuttaen mahdollisen oikosulun, koska sähköjohtavat dentriitit voivat päästä ketjuuntumaan elektrodien välille. Separaattori vaikuttaa litiumioniakun turvallisuuteen.

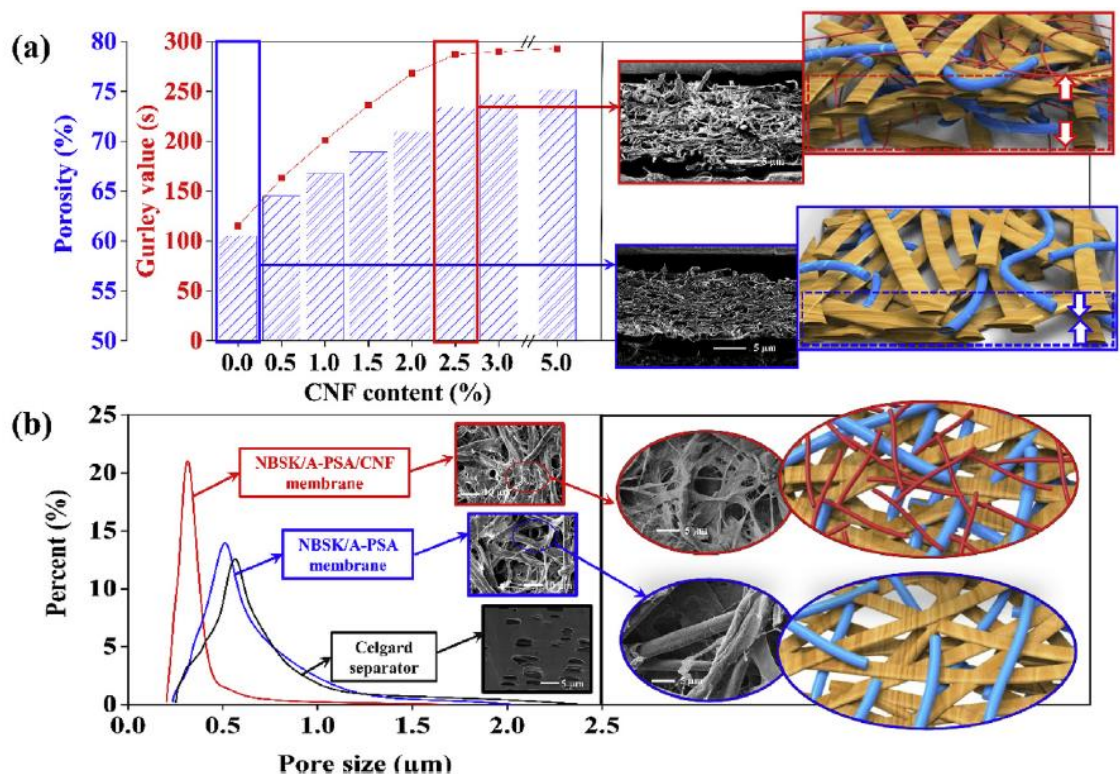
Separaattorina litiumioniakuissa käytetään öljyyn ja polyolefiiniin perustuvia materiaaleja. Niillä on kuitenkin rajoittunut lämpötilakestävyys sekä heikko elektrolyytin rajapinnan vettyvyys. Ne eivät myöskään ole ympäristöystävällisiä. Öljy ja polyolefiini perusteisia separaattoreita on päällystetty epäorgaanisilla aineilla ja orgaanisilla kalvoilla, mutta ne eivät ole poistaneet ko. separaattorin ominaisuuksia ja heikkouksia. (Zhanga, Ana, Liua, Lua, Liua & Nia 2019, 1.)

Turvallisuusvaatimukset, kapasiteetinsäilyvyys ja ympäristöystävällisyys materiaalien kierrätettävyydessä ovat merkittäviä tekijöitä isoissa akkuinvestoinneissa kuten sähköverkon akkuinvestoinnissa taajuussähkönmyynnissä. Litiumioniakukennon separaattorille on tutkittu ja etsitty parempia ratkaisuja. Ratkaisuvaihtoehtona on tutkittu selluloosan ja nanoselluloosan soveltuvuutta separaattorimateriaaleiksi perustuen niiden hyvään lämmönkestävyyteen, kemiallisiin ominaisuuksiin elektrolyyttiä ja litiumionielektrodeja kohtaan sekä hyvään murtolujuuteen. Aihetta on tutkittu laajalti, koska ongelma on ilmeinen nykyisissä litiumioniakuissa.

Eri kuiduista muodostettua komposiittirakenteista separaattoria, joka sisältää havupuuselluloosaa (NBSK), nanoselluloosaa (CNF) ja polysulfoniamidia (PSA), on

tutkittu laajalti. Tinajinin yliopiston tutkijat tekivät ensin alkaalikäsittelyn PSA-kuituille, jotta saivat muodostettua karboksyyli- (-COO-) ja aminoryhmiä (-NH<sub>2</sub>) A-PSA-kuitujen pinoille. Sen jälkeen nanoselluloosa yhdistettiin aminopolysulfoniamidikuituihin (A-PSA). Saatua yhdistettä A-PSA@CNF liitettiin havupuuselluloosakuituihin, jolloin saatiin valmistettua NBSK/A-PSA/CNF-kalvo. Kyseinen kalvo testattiin litiumioniakkukennossa ja tuloksia verrattiin NBSKA/A-PSA, NBSKA/PSA ja kaupalliseen Celgard-akkukennokalvoon. (Zhanga, ym. 2019, 2-4.)

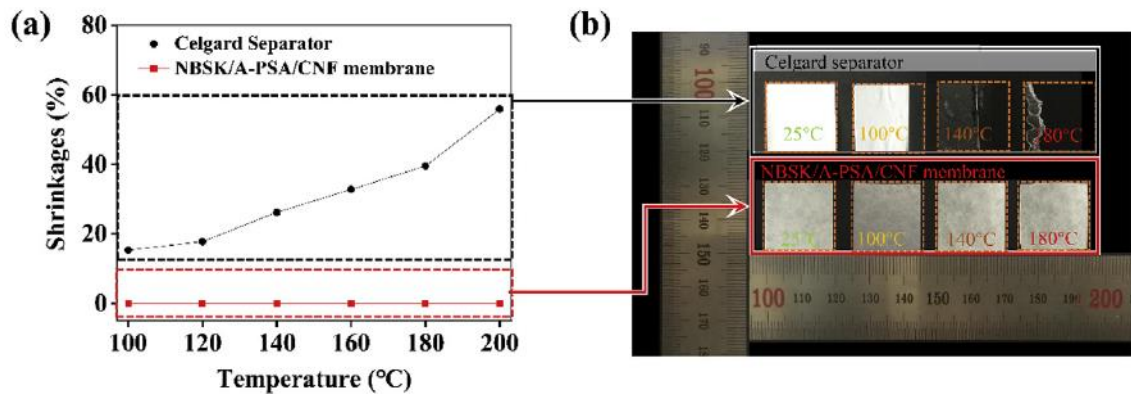
PSA -kuitujen alkaalikäsittely parantaa kuitujen kostutettavuutta. Nanoselluloosakuidut (CNF) sitoutuvat vetysidoksin aminopolysulfoniamidikuituihin (A-PSA), mikä vahvistaa muodostuneen komposiittimateriaalin kestävyyttä ja kostutettavuutta elektrolyyttiin. Valmistetun separaattorin (NBSK/A-PSA/CNF) huokoisuus muodostuu saman kokoisista huokosista ja ne ovat pienikokoisia, se on myös hyvin kostuva elektrolyyttiin, joka tarkoittaa, ettei se hyljeksi elektrolyyttiä. Kuvassa 13 on esitetty separaattorien ominaisuuksia. (Zhanga, ym. 2019. 5-6.)



Kuva 13. Erialaisten separaattorimateriaalien ominaisuuksien vertailua. (Zhanga, ym. 2019, 6)

Kuvan 13 a-kohdassa on esitetty separaattorin ominaisuuksia erilaisilla nanosellupitoisuuksilla (CNF). Gurley value (s) on tietyn ilmamäärän läpimenoaika separaattorista sekunneissa. Kuvassa näkyy kuinka huokoisuusprosentti kasvaa materiaalin nanosellumäärän kasvaessa. Kuvassa on elektronimikroskoopin kuvat 0,0 % ja 2,5 % nanosellupitoisuuksien separaattoreista. Kuvan 13 b-kohdassa on esitetty huokosten koon jakaumat ja prosenttiosuudet eri separaattorimateriaaleilla. Kaupallisen separaattorin, Celgardin, huokosten jakautuma on laajempi ja huokosten koko on suurempi kuin nanoselluloosaseparaattorissa. Suhteellisesti Celgard-separaattorin huokosten koko on kaksi kertaa suurempi kuin nanoselluseparaattorin. Nanoselluloosa täyttää ja jakaa huokosia pienemmiksi ja huokosten kokojakauma on pieni, jolloin nanoselluloosa vahvistaa separaattorin kestävyyttä. (Zhanga, ym. 2019, 6.)

Nanoselluloosan kostuvuutta on parannettu aminokäsittelyllä ja sen kostuvuus on parempi kuin muiden testattujen separaattoreiden. Testaus tehtiin kapillaaritestillä. Tämän ominaisuuden vaikutuksesta nanoselluloosa voi kerätä ioneja hyvin elektrolyytistä. Lämpötilan kutistava vaikutus näkyy kuvassa 14. (Zhanga Hao, ym. 2019.)



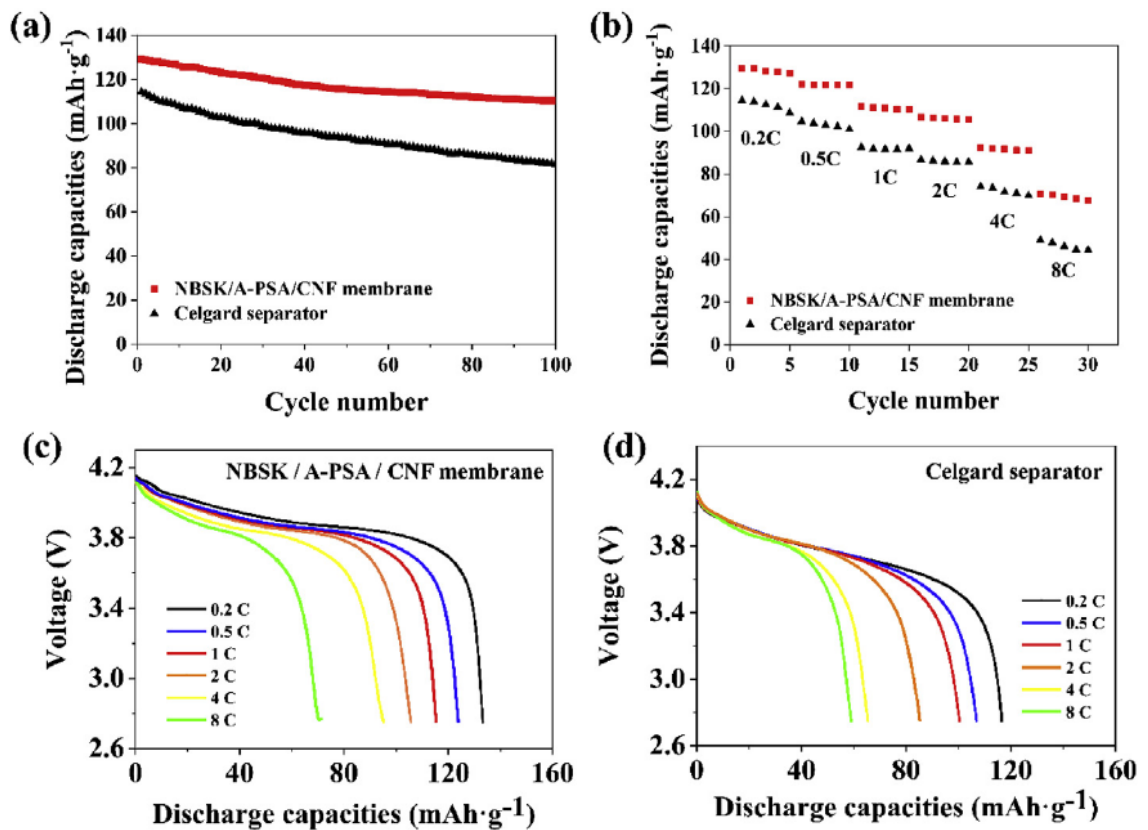
Kuva 14. Lämpötilan kutistava vaikutus separaattorin kokoon lämpötilan noustessa. Nanoselluseparaattori (NBSK/A-PSA/CNF) ja Celgard -separaattori. (Zhanga, ym. 2019, 6)

Separattorin terminen stabiilisuus on oleellinen turvallisuustekijä litiumioniakussa. Kuvassa 14 esitettyssä mittaustuloksissa havaitaan Celgard-separaattorin kutistuneen 55,9 % 200°C lämpötilassa. Separattorin tehtävänä on eristää elektrodien kontakti, joka ei toteudu Celgard -separaattorilla. Riskinä on elektrodien välinen oikosulku joko suorana kosketuksena tai dentriittiketjun kautta. Tämä voi

aiheuttaa akkukennon palamaan syttymisen jopa räjähdysmäisesti. (Zhanga, ym. 2019, 6.)

Nanoselluseparaattorin aiheuttama akkukennon sisäinen resistanssi on mittaus- tuloksissa todettu pienemmäksi kuin Celgard -separaattorilla. Sisäiseen resis- tanssiin vaikuttaa separaattorin kostuvuus, joka on nanoselluseparaattorilla pa- rempi. Akkukennojen sähköisten ominaisuuksien testitulokset on esitetty kuvi- ossa 15. (Zhanga, ym. 2019, 8.)

Kuviossa 15 havaitaan nanoselluseparaattorin parempi sähkökemiallinen suori- tuskyky verrattuna kaupalliseen separaattoriin. Paremmat sähköiset ominaisuu- det perustuvat nanoselluloosan parempaan kostuvuuteen, jolloin se kerää ionit paremmin. Lisäksi huokoisuus on pienempää ja tasalaatuisempaa, jolloin se toi- mii litiumioniakussa juuri litiumionien kanssa. (Zhanga, ym. 2019, 8.)



Kuvio 15. A kohdassa on esitetty purkaukskapasiteetin kehitys lataus-purkausjak- sojen määrän mukaan, kun purkausnopeus on 0.2 C, nanoselluseparaattorille (NBSK/A-PSA/CNF) ja Celgard -separaattorille. B kohdassa on eri purkaus aiko- jen esitys purkaukskapasiteetista kehitys lataus-purkausjaksoilla. C ja D kohdassa eri purkausaikojen kapasiteetti ja jännitekuvaajat. (Zhanga, ym. 2019, 8.)

Samansuuntaisia tutkimustuloksia on saatu muissakin tutkimuksissa. Tähän tutkimukseen sisältynyt polysulfoniamidin (PSA) alkaalikäsittely on parantanut nanoselluloosan kanssa separaattorin kostuvuutta ja täten sähkövirran tiheyttä akkukennossa. Elektrolyytti ja litiumionit säilyivät myös prosessissa toiminnassa pitkään, eikä tapahtunut SEI paksuuntumista eikä litiumdendriittien muodostumista, jotka olisivat laskeneet sähkövirran tiheyttä ja lataus-purkausjaksojen määrää. Aiheesta tulee todennäköisesti jatkotutkimusta, koska tulokset ovat rohkaisevia.

#### 4.3 Nanoselluloosan soveltuvuus litiummetalliakkuihin

Litiummetalliakkukkenno tarjoaa teoreettisesti mahdollisuuden ison kennojännitteeseen, mutta ongelmaksi muodostuu litiumdendriittien muodostuminen, mikä heikentää akun kapasiteetin nopeasti. Dendriittien muodostumista lisää virrantiheyden nosto elektrolyytissä, ratkaisuna on käytetty pieniä virrantiheyksiä ja suuria virrankerääjien pinta-aloja sekä huokoisia pinnoitemateriaaleja litiumelektrodissa. Dendriittien muodostumista on tutkimuksissa pienennetty myös lisäämällä sopivia ioneja elektrolyyttiin ja päällystämällä elektrodeja esim, hiilellä tai litiumfosfaatilla ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ). Separaattorin pintarakennetta muokkaamalla on myös vähennetty dendriittien muodostumista. Elektrodien elinkaarta on myös pidennetty käyttämällä huokoisia laajapinta-alaisia virrankerääjiä ja matalia virrantiheyksiä. Tutkimuksissa on keskitytty litiummetallielektrodien kehittämiseen ja koko akkukennon tutkiminen ja kehittäminen on jäänyt vähemmällä tutkimuspainotukselle. Toistaiseksi litiummetalliakkuun liittyviä ongelmia ei ole kyetty ratkaisemaan halvoilla ja massatuotantoon sopivilla keksinnöillä. Kysyntää uusille ratkaisuille on ja aihetta tutkitaan laajasti. (Wang, Pan, Sun, Edström, Strømme & Nyholm 2018, 4341.)

Uppsalan yliopiston tutkimusryhmä on raportoinut nanoselluloosan (NCF) soveltuvuudesta litiummetalliakkuihin (LMB). Nanoselluloosaa on käytetty pohjamateriaalina anodille ja katodille sekä separaattorin materiaalina. Johtava selluloosapaperi (CCP) rakentui huokoisen nanoselluloosan pinnalle liitettyihin hiilen nanokuituihin. Laajapinta-alainen virrankerääjä mahdollistaa tehokkaan virrankeräyksen pienellä virrantiheydellä. (Wang, ym. 2018, 4341.)

Tutkimuksessa käytettiin kahta erilaista nanohiilimateriaalia (CNF) nanoselluloosan kanssa. Nanohiilimateriaalia, jonka koko on 200 nm, käytettiin litiumanodin virrankeräyspaperissa. Katodiin käytettiin nanohiiliputkia (CNT), kokoa 10 nm, josta tehtiin taipuisaa virrankeräyspaperia (LFP). Johtavan selluloosapaperin käyttämisestä virrankeräijinä litiumelektrodille saatiin seuraavia hyötyjä:

- huokoinen rakenne mahdollisti virran keräämisen 3D-ulottuvuuksilla
- elektrodin rakenne on kustannusedullinen
- elektrodin muotoa voidaan muovailla
- sähkökemialliseen reaktioon on paljon reaktiopinta-alaa, mikä mahdollistaa ionien massan siirtymisen
- elektrodien valmistusprosessi on helposti skaalattavissa massatuotantoon. (Wang, ym. 2018, 4342.)

Tutkimuksessa saatiin anodille, jossa käytettiin johtavaa selluloosapaperia, virran kapasiteetiksi 823 mAh/g. Kun em. tulos normalisoidaan tilavuusperusteiseen virrankapasiteettiin, saadaan 41 mAh/cm<sup>3</sup>, joka on vähän, kun tulosta verrataan litiumin tilavuusperusteiseen virrankapasiteettiin 2060 mAh/cm<sup>3</sup>. Tutkitun anodin virrankeräyskyky säilyi lataus-purkausjaksoissa verrattaessa litiumelektrodin virrankeräyskykyyn, joka alkoi heikkenemään lataus-purkausjaksojen määrän lisääntyessä. Nanoselluloosalla saatiin aikaan huokoiseen rakenteeseen perustuva virrankeräys anodilla, joka säilyttää toimivuutensa lataus-purkausjaksojen toistuessa. (Wang, ym. 2018, 4344.)

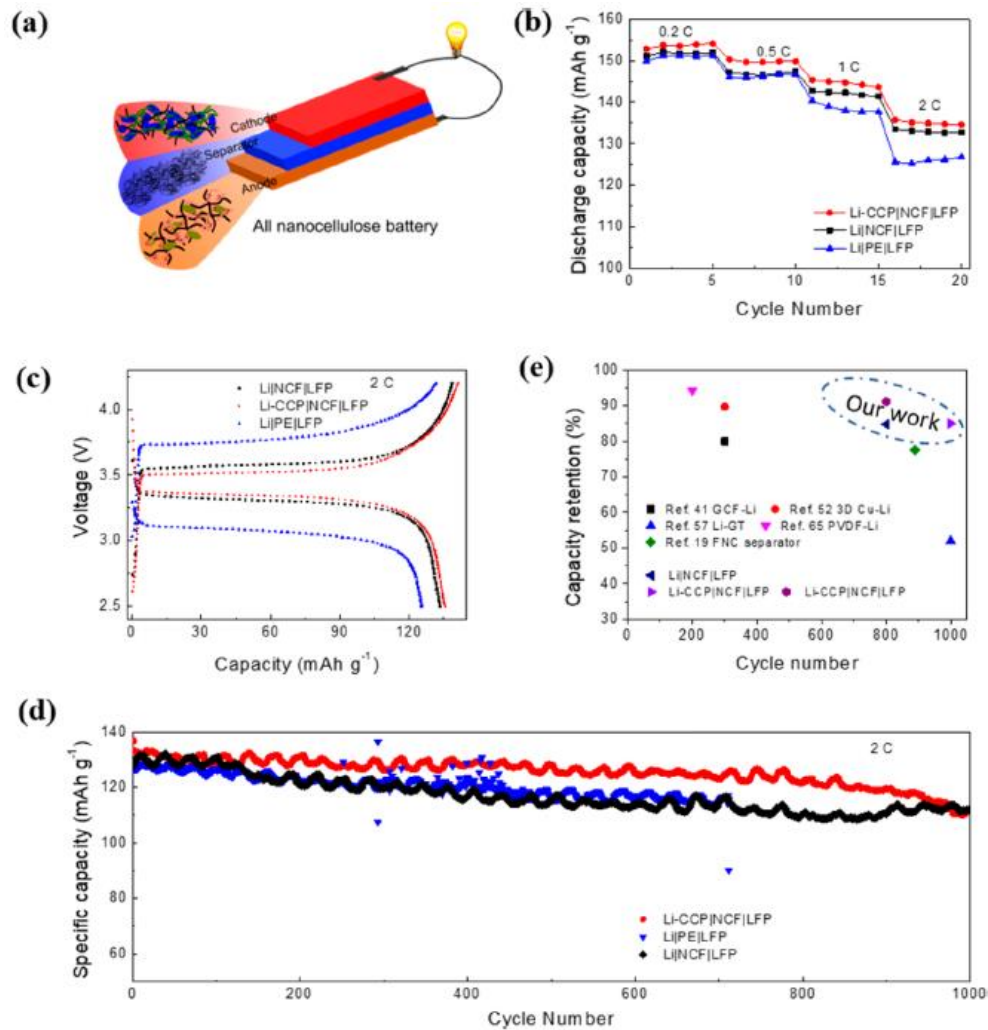
Nanoselluloosaan perustuva separaattori (NCF) on huokoisuusrakenteeltaan yhtenäinen ja sen kostuvuus on parempi kuin nykyisin kaupallisesti käytettävät separaattorit. Sen kestävyys käytössä ja lämpötilastabiilisuus on myös parempi kuin kapallisten separaattoreiden. Nanoselluseparaattori parantaa litiummetalliakun sähkökemiallista suorituskykyä sekä virrantiheyden suhteen että lataus-purkausjaksojen määrässä.

Katodi tehtiin nanoselluloosa (NCF)-, hiilinanoputki (CNT)- ja litiumrautafoosfaatti (LFP)-partikkeleista ns. paperinvalmistusprosessilla. Prosessissa eri aineiden

partikkelit liuotetaan nesteeseen ja kuivataan, jolloin saadaan materiaalia, josta voidaan tehdä taipuisia litiumrautafosfaattikatodeja (LFP). Koska katodissa oli johtavaa hiilimateriaalia, tehtyyn katodiin ei tarvittu erillistä metallista virrankerääjää. Mittaustuloksissa katodin purkauskapasiteetti oli 127 – 143 mAh/g eri purkausnopeuksilla. Katodin kapasiteetti voidaan nostaa paksuntamalla elektrodia, koska sen rakenne on huokoinen. Katodin kapasiteetti oli mittauksissa 86 mAh/g, kun purkausnopeus oli 0,2C. Katodin tilavuuskapasiteetiksi saatiin 64 mAh/cm<sup>3</sup>, jota voidaan ehkä nostaa optimoimalla huokoisten jakautumaa elektrodissa. Elektrodi säilytti hyvin lataus-purkausjaksojen toistuessa kapasiteettinsa. Saadut testaustulokset ovat rohkaisevia jatkotutkimukseen ja kehittämiseen. (Wang, ym. 2018, 4345.)

Litiummetalliakkuun voidaan käyttää puuperäisiä uusiutuvia materiaaleja, jotka voivat myös parantaa akun suorituskykyä. Kuvassa 16 on esitetty mittaustuloksia litiummetalliakulle, jossa NCF on elektrodin ja separaattorin raaka-aineena. (Wang, ym. 2018, 4345.)

Tutkimuksen tulosten perusteella voi todeta litiummetalliakun ominaisuuksien olevan parannettavissa nanosellua käytettäessä elektrodeihin ja separaattoriin, erityisesti lataus-purkausjaksojen määrän lisääntyminen oli ilmeistä. Separattorin ominaisuudet paranevat, kun nanoselluloosaa lisätään siihen kuituina. Nanoselluloosa mahdollistaa huokoisen rakenteen, jolla on vaikutusta sähkökemiallisiin prosesseihin, reaktiopinta-ala kasvaa huokoisen rakenteen ansiosta ja toisaalta sillä voidaan muodostaa homogeeninen pienihuokoinen separaattori, jolla on hyvät kostumisominaisuudet ja sen termiset ominaisuudet ovat hyvät kuten myös murtolujuus. Edellä mainituilla tekijöillä on vaikutusta sähkökemiallisiin prosesseihin akkukennossa. Lisätutkimusta aiheesta tarvitaan.



Kuva 16. A kohdassa on semanttinen kuva nanoselluloosan käytöstä akkukennossa. Kuvissa b-d on esitetty akkukennon nanoselluloosakomponenteilla saatuja sähköisiä suoritusarvoja. Mittauksissa on ollut seuraavat rakenteet: Li-CCP|NCF|LFP (anodi, separaattori, katodi ovat nanoselluloosaa), Li|NCF|LFP (separaattori, katodi ovat nanoselluloosaa) ja Li|PE|LFP (anodi on nanoselluloosaa). Elektrolyyttinä on käytetty 1.0 mol/dm<sup>3</sup> LiTFSI (LiC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, litiumheksafluorifosfaattisuola), joka on DOL/DME (dioksolaani/dimetoksietaani, *dioxolane/dimethoxyethane*) nesteessä sisältäen 2 massa-% LiNO<sub>3</sub> (litiumnitraattia), joka on yleisesti käytössä litiummetalliakuissa. Kuvassa b on purkauskapasiteetin kehitys eri purkausnopeuksilla. Kuvassa c on lataus- ja purkausjännitteet eri nopeuksilla, yläpuolella on latausjännite. Kuvassa d on erilaisten akkukennojen mitattu kapasiteetit lataus-purkausjaksojen suhteen. Kuvassa e on kirjallisuudessa esitettyjen litiummetalliakkujen kapasiteetin säilyvyys lataus-purkausjaksojen määrän ja tutkimuksessa mitattujen akkukennojen tulokset. (Wang, ym. 2018, 4346)

## 5 AKKUJEN KÄYTTÖ KAIVOSTOIMINNASSA

Akkukäyttöiset laitteet luovat mahdollisuuden nollapäästöiselle kaivostoiminnalle ja ympäristöystävällisen toimintatavalle kestävän kehityksen periaatteiden mukaisesti. Sähkökäyttöiset laitteet ovat myös energiatehokkaampia verrattuna polttomoottoreilla varustettuihin laitteisiin, vaikka joudutaan rakentamaan latausasemia, vahvistamaan sähkönsiirtoa ja lataus-purkausjaksoissa kuluu energiaa itse energian siirtoprosesseissa. Ladattavat laitteet mahdollistavat kaivokselle säästöjä polttoainekuluissa, tuuletuksen ja kunnossapidon kustannuksissa. Ilmanlaatu myös paranee kaivoksessa.

Kaivoskoneita on rakennettu sähkötoimiseksi erilaisilla kaapelointi ja avojohtoratkaisulla. Pora- ja lastauskoneet ovat saaneet sähkön suoraan sähköverkosta kaapeleilla ja isoja maansiirtokoneita on liitetty sähköverkkoon avojohdoilla, joihin koskettaen koneet ovat liikkuneet.

Euroopan Unionin Horizon 2020 -ohjelma on rahoittanut SIMS-hankkeita, joissa kehitetään kestävää, tulevaisuuden kaivosteollisuutta, robotiikkaa, uutta teknologiaa – SIMS vie kaivosteollisuuden uudelle aikakaudelle. SIMS on lyhenne, joka tulee sanoista Sustainable Intelligent Mining Systems. Euroopan Unionin Horizon 2020 on EU:n toistaiseksi suurin tutkimus- ja innovaatio-ohjelma. SIMS:issä on mukana kaivosyhtiöitä, laite- ja järjestelmävalmistajia sekä yliopistoja: Epiroc Rock Drills, ABB, Agnico Eagle Finland, Boliden, Ericsson, iGW, K+S, KGHM CUPRUM, LKAB, Luleå University of Technology, Mobilaris ja RWTH Aachen University. Hanke on jaettu yhdeksään osaan: etiikkaan, koulutukseen ja viestintään, viestintäteknologiaan, integroitujen prosessien ohjaukseen ja automaatioon, robotiikkaan, akkukäyttöisiin kaivoslaitteisiin, kallionvahvistukseen, houkutteleviin työpaikkoihin, projektinhallintaan ja koordinointiin. (Epiroc 2019.)

Hankkeen osista Epiroc kehittää akkukäyttöisiä kaivoslaitteita. Tavoitteena on testata moderneja akkukäyttöisiä kaivoslaitteita – tunnelinporauslaitetta, lastauslaitetta ja kiviautoa – kaivosympäristössä. Testiympäristöön sisältyvät myös akkujen lataaminen ja vaihto, sähkönjakelu akkukäyttöisiin laitteisiin sekä akkukäyt-

töisten laitteiden kokonaistaloudelliset ja ympäristöön liittyvät vaikutukset. Testattavat laitteet ovat Epirocin tunnelinporauslaite, lastauslaite ja kiviauto. Testipaikana on Agnico Eaglen Kittilän kaivos. (Epiroc 2019.)

Kiviauto, joka on kuvassa 17, on tyypimerkiltään MT42 Battery, joka voi ottaa 42 tonnin hyötykuorman



Kuva 17. Epiroc kiviauto MT42 Battery.

Akun tekniset tiedot ovat seuraavat: akkumalli: litiumion NMC, akkupaketteja on 5. akuille on nestejäähdytys, akun lämpötilan hallintajärjestelmä, käytössä ympäristön lämpötila 0°C - 40°C, lataus ulkopuolisella laturilla, latausliittymä CCS 2.0 mallia 1 tai 2, akkujenlataus joko paikallaan tai ulkopuolella, akkupaketin nopea vaihtomahdollisuus, minimilatausaika 90% 120 min, akkujenpaino 5100 kg. Nopeus tyhjänä 20 km/h ja täydellä kuormalla 15,5 km/h. Sähkömoottori liikkumiseen 2 x 200 kW ja vääntömomentti 2 x 1100 Nm ja nimellisjännite 700 VDC ja nestejäähdytteinen. Sähkömoottori hydraulikkaan ja muihin toimintoihin 160 kW, vääntömomentti 600 Nm, nimellisjännite 700 VDC ja nestejäähdytteinen. (Epiroc 2019.)

Lastauskone on mallia Scooptram ST14 Battery, jonka lastaus nostokapasiteetti on 14 tonnia (Kuva 18). Akku on mallia litiumion NMC, akkupaketteja on 4, akuille on nestejäähdytys, akun lämpötilan hallintajärjestelmä, käytössä ympäristön lämpötila 0°C - 40°C, lataus ulkopuolisella laturilla, latausliittymä CCS 2.0 mallia 1 tai 2, akkujenlataus joko paikallaan tai ulkopuolella, akkupaketin nopea vaihtomahdollisuus, minimilatausaika 90% 90 min, akkujenpaino 4500 kg. Sähkömoottori liikkumiseen 200 kW ja vääntömomentti 1100 Nm ja nimellisjännite 700 VDC ja

nestejäähdytteinen. Sähkömoottori hydraulikkaan ja muihin toimintoihin 160 kW, vääntömomentti 600 Nm ja nimellisjännite 700 VDC ja nestejäähdytteinen. Kuvassa 19 on Epirockin akkukäyttöinen tunnelinporauslaite mallia Boomer E1/E2. Julkisista lähteistä ei löytynyt tunnelinporauslaitteen akkujen teknisiä tietoja. Poraukseen tarvittavan akuston mitoittaminen olisi ollut kiinnostavaa tietää. (Epiroc 2019.)



Kuva 18. Lastauskone on mallia Scooptram ST14 Battery



Kuva 19. Epiroc Boomer E1/E2 tunnelinporauslaite.

Liitteessä 3 on tiedot Epirocin laitteisiin tarjoaman akkupaketin tekniset tiedot.

Kaivoksissa on työntekijöiden henkilökohtaisia varusteita kuten lamppuja, radiopuhelimia, käsityökaluja ja vaatetuksessa voi olla antureita, jotka tarvitsevat sähköenergiaa käytettäessä. Teollinen internet kaivoksen laajentuessa on nopeinta toteuttaa tukiasemilla, jotka toimivat akuilla. Pelastuskopeissa ja malminprosessoinnissa tarvitaan varavoimaa sähkökatkosten varalta. Tietojärjestelmät on varmistettava ja on voitava ajaa alas hallitusti. Pelastusreiteille ja hälytysjärjestelmiin tarvitaan valoihin varavirtalähteet. Kaivosten laatujärjestelmiin kuulu akkujen hallinnoiminen ja kierrätyksestä huolehtiminen sekä mahdollisen varastoinnin vaatimukset, jotta palokuormaa ei muodostu vaarallisiin paikkoihin.

Kaivosten muuttuminen käyttämään akkutoiminnallisia työkoneita vaikuttaa huoltotoimintaan huomattavasti. Sähköön liittyvät tehtävät tulevat lisääntymään ja perinteiset konehuollot vähentymään. Huollon määrä tulee vähenemään kaivoskoneissa ja kaivosinfrassa. Kaivokset käyttävät paljon sähköenergiaa jo nykyään murskaamiseen ja rikastukseen, mutta sähköenergian kulutus tulee kasvamaan, kun liikkuvakalusto muuttuu sähkötoimiseksi. Huollossa on kiinnitettävä akkujen puhtaanapitoon, akkujen pinnoille kertynyt pöly ja lika on poistettava, jotta mahdollisuudet oikosulkuihin ja kipinöintiin vähenevät. Akut on hyvä peittää suojaavalla materiaalilla aina kuin mahdollista ja niiden pintojen puhtaus on tarkastettava ja puhdistettava säännöllisesti kaivosolosuhteissa. Sähkötoimisena se on myös energiatehokkaampaa, koska dieselmoottorien hyötysuhde on alhainen verrattuna sähkömoottoreihin. Kineettinen energia voidaan ottaa talteen akkuihin, kun liikkuva kalusto liikkuu painovoimanvaikutuksesta alaspäin. Tulevaisuudessa kaivokset tulevat tarvitsemaan isoja sähkövarastoja, jotta niiden toiminta ei katkea sähkönpuutteeseen. Tämä vaikuttaa myös kaivosinvestointeihin, koska isojen sähkölinjojen rakentaminen voi tulla kallaiiksi kaivostoimintaa varten. Lainsäädännöllä kaivostoiminnan sähkönkäytöstä tulee olemaan vaikutusta investointeihin.

## 6 AKKUJEN KIERRÄTYS

Akuissa käytetään maapallolla rajallisesti esiintyviä metalleja, maametalleja ja raaka-aineita, kuten öljypohjaista muovia. Akuissa käytetään myös ympäristölle myrkyllisiä yhdisteitä ja raaka-aineita. Kiertotaloudessa pyritään minimoimaan materiaalien hävikki ja kierrättämään kaikki materiaalit mahdollisuuksien mukaan uusiokäyttöön. Kiertotalous säästää myös energiaa ja pienentää hiilidioksidipäästöjä.

Euroopan unionin direktiivissä 2006/66/EC mukaan teollisuusparistojen ja -akkujen ja ajoneuvoparistojen ja -akkujen hävittäminen sijoittamalla ne kaatopaikalle tai polttamalla on kielletty. Käytetyt akut on kerättävä ympäristön suojelemiseksi. Kannettavia akkuja varten on perustettava keräysjärjestelmiä, joilla saavutetaan korkea keräysaste. Tämä edellyttää keräysjärjestelmien käyttöönottoa, jotta loppukäyttäjät voivat poistaa käytöstä kaikki käytetyt kannettavat paristot ja akut helposti ja maksutta. Eri akkutyypeille olisi asianmukaista olla olemassa erilaisia keräysjärjestelmiä ja rahoitusjärjestelyjä. Jäsenvaltioiden on kiellettävä käytettyjen teollisuusparistojen ja -akkujen ja ajoneuvoparistojen ja -akkujen hävittäminen sijoittamalla ne kaatopaikalle tai polttamalla. (EU 2006/66.)

Akkujen pitää olla turvallisia ja akkujen sisältämien raskasmetallien määrän on oltava annettujen rajoitusten mukainen. Akut on merkittävä erilliskeräysmerkinällä. Jos akku tai paristo sisältää elohopeaa, lyijy tai kadmiumia, pitää se merkitä elohopean, kadmiumin ja lyijyn käyttöä osoittavilla merkinnöillä. Lisäksi akuissa on oltava kapasiteettimerkinnät. Akut ja paristot kuuluvat tuottajavastuun piiriin. Akkuja ja paristoja koskevat ympäristövaatimukset tulevat akku- ja paristoasetuksesta ja jätelaista, kapasiteettimerkinnät komission asetuksesta ja turvallisuusvaatimukset on annettu kansallisessa sähköturvallisuuslaissa. (Tukes 2019.)

Akkuja ja paristoja koskevat tuottajavastuun velvollisuudet. Valmistajan tai akun ja pariston Suomeen tuovan yrityksen velvollisuutena on huolehtia tuotteidensa jätehuollon kustannuksista, kun tuotteet poistetaan käytöstä.

Euroopan unionin direktiivissä 2006/66/EC määritellään kierrätyksen tehokkuudelle raja-arvot akkutyypin mukaan. Lyijyakun raja-arvo on 65 prosenttia, nikkelikadmiumakun 75 prosenttia ja muiden akkutyypin (esim. litiumioniakut) 50

prosenttia. Prosenttiluku lasketaan kierrätykseen saapuvan akun ja saatujen hyötykäytettävien materiaalien massan suhteesta. (Tammi 2016, 33.)

Litiumakkujen kierrätys on haastavaa, sillä akkukemioissa on runsasta vaihtelua eri valmistajien akkujen välillä. Litiumakkujen kierrätys on tärkeää turvallisuussyistä. Käytetyt litiumakut sisältävät herkästi syttyviä ja myrkyllisiä komponentteja, vaikka niitä ei luokitella vaaralliseksi jätteeksi. Litium voidaan uusiokäyttää moneen kertaan.

Arvometallien osuudet vaihtelevat, jolloin myös kierrätyksen kannattavuus vaihtelee. Lisäksi kierrätysprosessissa joudutaan ottamaan huomioon erilaiset kemiat, jolloin prosessin tehokkuus kärsii. (Tammi 2016, 33.)

Valtioneuvoston asetuksen (2014/520) mukaan akuissa pitää olla erilliskeräystä osoittava merkitä, kuva 20 esittää erilliskierrätystä.



Kuva 20. Erilliskeräystä osoittava tunnus on pyörillä varustettu jäteastia, jonka yli on vedetty risti. (Valtioneuvoston asetus paristoista ja akuista 2014/520, liite 2)

Akut, joissa on yli 0,0005 prosenttia elohopeaa, yli 0,002 prosenttia kadmiumia tai yli 0,004 prosenttia lyijyä, on lisäksi merkittävä kyseisen metallin kemiallisella merkillä: Hg, Cd tai Pb. Raskasmetallisisältöä ilmaiseva tunnus on painettava kuvan 20 kuvatun tunnuksen alle ja sen on oltava kooltaan vähintään neljäsosa mainitun tunnuksen koosta. (Valtioneuvoston asetus paristoista ja akuista 2014/520, liite 2.)

Kuvassa 20 kuvatun tunnuksen on peitettävä vähintään kolme prosenttia akun laajimmasta sivusta ja tunnus saa olla enintään 5 x 5 senttimetriä. Lieriömäisissä kennoissa tunnuksen on peitettävä vähintään 1,5 prosenttia akun pinta-alasta ja

tunnus saa olla enintään 5 x 5 senttimetriä. Tunnus on merkittävä näkyvästi, helposti luettavasti ja pysyvästi. (Valtioneuvoston asetus paristoista ja akuista 2014/520, liite 2.)

Lyijyakuille Suomessa on toimiva kierrätysjärjestelmä, maassa toimii moni yritys, jotka ottavat vastaan lyijyakkuja ja purkavat ne uusiokäyttöön. Litiumakkujen kierrätystä tekee Fortum, jonka uudella vähäpäästöisellä hydrometallurgisella kierrätysprosessilla saavutetaan yli 80 prosentin kierrätysaste verrattuna nykyiseen noin 50 % kierrätysasteeseen. Ratkaisu palauttaa akussa olevat arvokkaat metallit kiertoon ja pienentää akkujen ympäristörasitusta vähentämällä kobolttin, nikkelin sekä muiden harvinaisten metallien louhinnan tarvetta. Akut tehdään ensin turvallisiksi mekaanista käsittelyä varten. Mekaanisen käsittelyn jälkeen muovit, alumiini sekä kupari erotetaan ja ohjataan omiin kierrätysprosesseihinsa. Hydrometallurgisessa prosessissa koboltti, mangaani ja nikkeli otetaan talteen, ja toimitetaan akkuvalmistajille hyödynnettäväksi uusien akkujen tuotannossa. Akkujen kiertotalouden toteutumiseksi tarvitaan hyvää yhteistyötä arvoketjun eri toimijoiden välillä akkuvalmistajista, autoteollisuuteen, kierrätystoimijoihin ja kasvuyrityksiin. (Fortum, 2019.)

Litiumakkujen kuljettamista ja kuljetuksenaikaista varastointia koskevat vaarallisten aineiden lainsäädäntö, joka koskee myös käytöstä poistettuja akkuja. Kun palauttaa litiumakkuja, pitää akun navat teipata, jotta eristetään mahdolliset ulkoiset sähkövaikutukset ko. akkuun. Perusteena on litiumin herkkä syttyvyys. Kierrätettävät litiumakut lisäävät palokuormaa.

Käytöstä poistettujen litiumioni- ja litiummetalliakkujen elinkaarta voidaan jatkaa rakentamalla niistä sähkövarastoja. Kierrätettävissä litiumakuissa on huomiotava, jotta tällä hetkellä litiumioni- ja litiummetalliakut on rakennettu erilaisista materiaaleista erilaisiksi akkukennoiksi ja niiden yhdisteleminen yhdeksi isoksi sähkövarastoksi voi olla haastavaa vaatien paljon suunnittelua ja automatiikka jokaisen erilaisen akkukonfiguraation osalta. Tulevaisuuden akkujen kierrätystarpeen selvittämien on oma tutkimuksenalueensa, jota tullaan tarvitsemaan. Litiumakkujen kierrätys markkinat tuleva kasvamaan nopeasti kymmeneen miljardiin.

## 7 POHDINTA

Aihe valikoitu opinnäytetyöksi halusta oppia ymmärtämään nanoselluloosan mahdollisuuksia akkuteknologiassa. Opinnäytteessä täytyi selvittää ensi sähkökemiallisen ilmiön ja akkuteknologia perusteita ennen kuin pääsi käymään lävitse akkuteknologioita ja niihin liittyviä haasteita. Akkujen kierrätystä on käsitelty vain lyhyesti.

Akkuteknologian kehitystarve on akuutti ongelma uusituvan energian laajamittaisessa hyödyntämisessä ja hiilidioksidipäästöjen vähentämisessä ilmastotavoitteiden saavuttamiseksi. Akkujen sähkökemiallisista prosesseista on teoreettinen käsitys, mutta ei ole tarkasti tiedossa miten yksityiskohtaiset elektroni- ja molekyyllitasolla tapahtuvat varausten siirrot, Coulombiset voimat ja molekyylien väliset kitkat vaikuttavat sähkökemiallisiin prosesseihin. Erityisen tärkeää olisi ymmärtää, miten elektronien siirto tapahtuu elektrolyytin ja elektrodien rajapinnassa. Teoreettisesti ei voida selvittää minkälaiset elektrodimateriaalit ja elektrolyytit tuottaisivat mahdollisimman suuren jännitteen akkukennoon ja miten akkukenno säilyttäisi toimintakykynsä jatkuvasti. Kaikki tutkimukset joudutaan tekemään kokeellisesti, sillä täydellistä teoreettista mallia sähkökemiallisista lataus-purkausjaksojen toiminnallisuudesta ei ole kehitetty, eikä prosessia tunneta täydellisesti.

Tutkimustyötä aiheesta on loputtomasti ja jos joku keksii akkuteknologiassa suuren edistysaskeleen, joka on sovellettavissa massatuotantoon edullisesti, on kysyntää keksinnölle välittömästi. Litiumakkujen markkinat kasvavat lähivuosina voimakkaasti. Akkuja tarvitaan liikenteessä korvaamaan polttomoottoreita sähkömoottoreilla. Sähkövarastoinnissa akkuja tarvitaan sähkön taajuuden hetkelliseen korjaamiseen ja pidempiaikaiseen sähkökulutuksen ja tuotannon tasaimiseen. Laajat energiavarastot tulevat olemaan oma teknologian alansa.

Nanosellun mahdollisuuksia akkuteknologiassa on tutkittu muutaman vuoden ajan. Uusimmat tutkimukset ovat tuoneet esiin mahdollisuuksia parantaa litiumioniakun lataus-purkausjaksojen kestävyyttä käyttämällä nanoselluloosaa separaattorin materiaalina. Nanoselluloosan kyky pienentää separaattorin huokosten kokoa ja jakaumaa perustuu nanoselluloosan erittäin pieneen ja taipuisaan koon. Se sitoutuu myös kemiallisilla sidoksilla hyvin muihin materiaaleihin, mikä

vahvistaa materiaalin kestävyyttä. Lisäksi se on hyvin vettyvä, jolloin saadaan hyvin siirrettyä ioneja elektrolyytissä. Nanoselluloosan käyttö separaattorina on taloudellisesti edullista ja teknisesti mahdollista. Ensimmäiseksi nanoselluloosaa todennäköisesti käytetään separaattorin kaupallisissa sovellutuksissa.

Voidaankin todeta, että akkuteknologian haasteet ovat atomitasolla. Kun etsitään ratkaisuja koko ihmiskuntaa koskeviin haasteisiin, ratkaisut löytyvät erittäin pienten voimien käyttäytymisen ymmärtämisestä ja hallitsemisesta. Akuilta vaaditaan, että mahdollisimman pieneen ja kevyeen tilaan olisi varastoitava mahdollisimman paljon energiaa mahdollisimman pitkäksi aikaa täysin turvallisesti.

Akkuteknologialla on vaikutusta kaikille elämänaloille ja myös kaivostoimintaan. Kaivoksissa siirrytään nopeasti akkukäyttöisiin laitteisiin, jos teknologia kehittyy riittävän tehokkaaksi ja taloudelliseksi. Mahdollisuudet energia- ja taloudellisiin säästöihin on suuret kaivostoiminnassa. Kaivostoiminnassa voi tulla käyttöön polttokennoratkaisut, jos niiden kehitys tuo sellaisen mahdollisuuden.

Akkujen kierrätys on järjestettävä globaalisti ja litiumin reaktioherkkyyteen liittyvät riskit olisi opittava ymmärtämään ennen kuin tapahtuu suurempia onnettomuuksia. Lainsäädännössä asia on jo huomioitu, mutta kuluttajille olisi myös saatava jaettava tietoa.

Kokonaisuutena energian säästöön liittyvillä toimenpiteillä on nopeampi vaikutus hiilidioksidipäästöihin, kun uudella akkuteknologialla saatavat parannukset. Uutta akkuteknologiaa tulee markkinoille kuitenkin suhteellisen hitaasti.

Litium akkujen valmistus vaatii korkeaa laatua, litiumakussa ei saa olla epäpuhtauksia tai vikoja, jotka voisivat aiheuttaa oikosulun, koska akku voisi syttyä palamaan räjähdysmäisesti. Litiumakkujen kehittäminen ja valmistaminen vaatii korkeaa teknologista osaamista.

Työssä ei ole tarkasteltu kaikkia uusia akkuteknologian kehityssuuntia ja ns. läpimurtoakkuteknologia voi löytyä jostain toisesta teknologiasta.

## 8 LÄHTEET

- Aalto yliopisto 2019. Sähkökemiallinen tasapaino. Viitattu 15.6.2019. [https://mycourses.aalto.fi › mod\\_folder › content › LUK](https://mycourses.aalto.fi/mod_folder/content/LUK).
- Alhoranta, J. 2017. Sähkötekniikka. 15.-16. painos. Helsinki: Sanoma Pro Oy.
- Antila, A-M., Karppinen, M., Leskelä, M., Mölsä, H. & Pohjakallio, M. 2010. Tekniikan Kemia. 10.-12. painos. Helsinki: Edita Publishing Oy.
- Battery University 2019. Viitattu 4.9.2019 [https://batteryuniversity.com/learn/article/lead\\_based\\_batteries](https://batteryuniversity.com/learn/article/lead_based_batteries)
- Bhatt M. D. & Lee J. Y. 2019. High capacity conversion anodes in Li-ion batteries: A review. International Journal of hydrogen energy 10852 – 10905. [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he).
- Crompton T.R. 2007 Battery Reference Book. Thrid Edition. Newnes: Oxford United Kingdom.
- Diaz-Gonzalez, F., Sumper, A. & Oriol, G.-B. 2016 Energy storage in power systems. First Edition, Sussex. United Kingdom.
- Epiroc 2019. Viitattu 14.9.2019 <https://www.epiroc.com>
- Finlex.fi 2019. Valtioneuvoston asetus paristoista ja akuista. Viitattu 20.9.2019 <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140520>
- Fortum 2019. FORTUM Oyj:n lehdistötiedote 25.3.2019. Viitattu 20.9.2019. <https://www.fortum.fi/media/2019/03/>.
- Goriparti S., Miele E., De Angelis F., Di Fabrizio E., Zaccaria R.P. & Capiglia C. 2014. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. Journal of Power Sources Vol.257 Issue 1, 421 – 443. <https://www.sciencedirect-com.ez.lapinamk.fi/science/article/pii/S0378775313019460?via%3Dihub>.
- Kasavajjula U., Wang C. & Appleby A. J. 2007. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. Journal of Power Sources Vol.163 Issue 2, 1003-1039. <https://www.sciencedirect-com.ez.lapinamk.fi/science/article/pii/S037877530602026X?via%3Dihub>.
- Linden D. & Reddy T. B. 2002. Handbook of batteries. Third Edition. McGraw-Hill, Inc. New York. USA.
- Murtomäki, L., Kallio, T., Lahtinen, R. & Kontturi, K. 2010. Sähkökemia. 2. korjattu painos. Jyväskylä: Kopijyvä Oy.
- Nipron 2019. Viitattu 15.5.2019. [https://www.nipron.co.jp/english/product\\_info/encyclopedia/5\\_3.htm](https://www.nipron.co.jp/english/product_info/encyclopedia/5_3.htm). Power Supply encyclopaedia.

Pitkämäki A., Kontiokari V., Päälyysaho M., Bröckl M. & Raivio T., 2017. Tukes 2019: Selvitys Li-akkujen turvallisuustekijöistä. Viitattu 15.9.2019. <https://tukes.fi/documents/5470659/6372809/Selvitys+litiumioniakkujen+turvallisuustekijöistä/4eaac0e7-a824-42f8-b560-072f84d3e7ad/Selvitys+litiumioniakkujen+turvallisuustekijöistä.pdf>.

Reinikainen J. 2011. Litiumioniakkujen testausjärjestelmä. Savonia ammattikorkeakoulu. Automaatiotekniikka. Opinnäytetyö.

Rice University 2019. Viitattu 30.9.2019 <https://news.rice.edu/2019/02/14/better-red-than-dread-barrier-keeps-batteries-safe/>.

Tiihonen T. 2018. Akkutestauslaitteiston käyttöönotto ja testaus huokoistapiitä anodimateriaalinaan hyödyntävillä akkukennoilla. Itä-Suomen yliopisto. Pro gradu -tutkielma.

TKK 2019. Akun toimintaperiaate. Viitattu 4.9.2019 <https://www.net-lab.tkk.fi/opetus/s38118/s98/htyo/34/rakenne.shtml>

Tukes 2019. Litiumakkujen turvallinen käyttäminen. Viitattu 20.9.2019. <https://tukes.fi/litiumioniakkujen-turvallinen-kayttaminen>.

Vesterinen M., 2015. Lyijyakuvertailu. Mikkelin ammattikorkeakoulu. Auto- ja kuljetustekniikka. Opinnäytetyö.

Wang Z., Pan R., Sun R., Edström K., Strømme M. & Nyholm L. 2018. Nanocellulose Structured Paper-Based Lithium Metal Batteries. Applied Energy Materials Vol.1 Issue 8, 4341 – 4350. <https://pubs.acs.org/doi>.

Zhanga H., Ana X., Liua L., Lua Z., Liua H. & Nia Y. 2019. Preparation of cellulose-based lithium ion battery membrane enhanced with alkali-treated polysulfonamide fibers and cellulose nanofibers. Journal of Membrane Science Vol, 591 [www.elsevier.com/locate/memsci](http://www.elsevier.com/locate/memsci).

## LIITTEET

- Liite 1. Taulukossa kahden eri akkukonfiguraation teoreettiset arvot
- Liite 2. Taulukko kahden voltin akkukenoista kytketty 48 V sarjaan ja rinnan sarjakytkentöjä.
- Liite 3. Epirocin akkupakettien tekniset tiedot

Liite 1. Taulukossa kahden eri akkukonfiguraation teoreettiset arvot. (Crompton 2000. 1/40)

	<i>12 strings of 4 cells*</i>	<i>8 strings of 6 cells†</i>
$I_{\max}$ (A)	96	96
$= \frac{mE_c}{(m/n)R_c + R_{\text{ext}}}$		
External resistance, $R_{\text{ext}}$ ( $\Omega$ )	0.05	0.05
Internal resistance, $R_{\text{TOT}}$		
$= (m/n)R_c$ ( $\Omega$ )	0.0333	0.075
Total resistance, $R_{\text{TOT}}$		
$= R_{\text{ext}} + (m/n)R_c$ ( $\Omega$ )	0.0833	0.125
Voltage, $E_{\text{TOT}} = I_{\max}R_{\text{TOT}}$ (V)	8	12
Wattage, $V \times I_{\max}$	768	1152
Joule heating, $\frac{I_{\max}^2 R_{\text{TOT}}}{4.18}$ (cal/s)	183.6	275.6
A h capacity, $\frac{mhE_{\text{TOT}}}{R_{\text{TOT}}}$ (A h)	1536	2304
(where $h$ = duration of discharge of each cell = 4 h)		

\* = 12,  $m$  = 4,  $N$  = 48

†  $n$  = 8,  $m$  = 6,  $N$  = 48

Liite 2. Taulukko kahden voltin akkukenkoista kytketty 48 V sarjaan ja rinnan sarjakytkentöjä. Alla olevasta taulukosta huomaa akkukonfiguraation vaikutuksen kapasiteettiin. (Crompton 2000. 1/40)

$m$	$n$	$nm$	$m/n$	$R_{\text{ext}}^*$ ( $\Omega$ )	$R_{\text{int}}^\dagger$ ( $\Omega$ )	$R_{\text{TOT}}^\ddagger$ ( $\Omega$ )	$R_{\text{int}}/R_{\text{ext}}^\S$	$I_{\text{TOT}}^{**}$ (A)	Capacity <sup>††</sup> (A h)
48	1	48	48	0.05	4.8	4.85	96	19.79	3 800
48	2	96	24	0.1	2.4	2.5	24	38.4	7 373
48	3	144	16	0.15	1.6	1.75	10.66	54.8	10 522
48	4	192	12	0.2	1.2	1.4	6	68.6	13 171
48	5	240	9.6	0.25	0.96	1.21	3.84	79.3	15 225
48	6	288	8	0.30	0.8	1.10	2.67	87.3	16 761
48	7	336	6.86	0.35	0.686	1.036	1.96	92.7	17 798
48	8	384	6	0.4	0.6	1.00	1.5	96	18 432
48	9	432	5.33	0.45	0.533	0.983	1.184	97.9	18 797
48	10	480	4.8	0.50	0.48	0.98	0.96	97.9	18 797
48	20	960	2.4	1.0	0.24	1.24	0.24	77.4	14 861
48	30	1440	1.6	1.5	0.16	1.66	0.107	57.8	11 098
48	40	1920	1.2	2.0	0.12	2.12	0.06	45.3	8 698
48	50	2400	0.96	2.5	0.096	2.596	0.038 4	37.0	7 104
48	60	2880	0.8	3.0	0.08	3.08	0.026 7	31.1	5 971
48	70	3360	0.686	3.5	0.0686	3.568	0.019 6	26.9	5 165
48	80	3840	0.6	4.0	0.06	4.06	0.015	23.6	4 531
48	90	4320	0.533	4.5	0.0533	4.53	0.011 8	21.2	4 070
48	100	4800	0.48	5.0	0.048	5.048	0.009 6	19.0	3 648
48	110	5280	0.436	5.5	0.0436	5.544	0.007 93	17.3	3 322
48	120	5760	0.4	6.0	0.04	6.04	0.006 66	15.9	3 053
48	130	6240	0.369	6.5	0.0369	6.537	0.005 67	14.7	2 822
48	140	6720	0.343	7.0	0.0343	7.034	0.004 9	13.6	2 611
48	150	7200	0.32	7.5	0.032	7.532	0.004 26	12.7	2 438
48	160	7680	0.3	8.0	0.03	8.03	0.003 75	11.9	2 285

Internal resistance per cell,  $R_c = 0.1 \Omega$

\* External resistance per  $nm$  cells,  $R_{\text{ext}} = 0.05 \Omega/48$  cells

$$= \frac{0.05 nm}{48} \Omega/nm \text{ cells}$$

† Total internal resistance,  $R_{\text{int}} = (m/n)R_c$

‡ Total resistance,  $R_{\text{TOT}} = (m/n)R_c + R_{\text{ext}}$

$$= \frac{(m/n)R_c}{R_{\text{ext}}}$$

§  $\frac{R_{\text{int}}}{R_{\text{ext}}}$

\*\* Total current,  $I_{\text{TOT}} = \frac{mE_c}{(m/n)R_c + R_{\text{ext}}}$

†† Capacity =  $\frac{mhE_{\text{TOT}}}{R_{\text{TOT}}} = \frac{48 \times 4 \times 96}{R_{\text{TOT}}}$

where  $h$  = duration of discharge of a single cell = 4 h

## Liite 3: Epirocin akkupakettien tekniset tiedot (www.epiroc.com)

## Technical specifications

## Mechanical properties\*

	B2	B4	B5
Space claim (LxWxH)	1641x1343x1241 mm	1625x2100x1587 mm	2410x1740x1907 mm
Mass	2020 kg	4350 kg	5200 kg
Number of sub-packs	2	4	5
Number of cells	10 752	21 504	26 880
Maximum cooling load	5 kw	5 kw	22 kw

\*All models have active cooling and heating

## Performance characteristics

	B2	B4	B5
Installed capacity (nameplate capacity)	263 Ah	526 Ah	658 Ah
- Charge: 0.33C			
- Discharge: 0.2C			
Usable capacity	228 Ah	466 Ah	571 Ah
Nominal voltage (based on nameplate capacity)	697 V		
Upper Operating Voltage Limit	787 V		
Lower Operating Voltage Limit	576 V		
Lower Safety Voltage Limit	480 V		
Installed energy storage capacity at 25 °C	183 kWh	367 kWh	459 kWh
- Charge: 0.33C			
- Discharge: 0.2C			
Usable energy storage capacity (Approximate calc. for 0.2C discharge at 25 °C after standard charging)	160 kWh	320 kWh	400 kWh
Additional energy/power at 25 °C for emergency use (faster aging)	7 kWh/50 kw	15 kWh/100 kw	19 kWh/125 kw
Standard Charging Procedure (Charging the useable capacity in approx. 4 h)	CCCV: 0.3C to the upper voltage, hold voltage until 2h total time		
Fast Charging (2h charging)	0.5C to operating voltage limit, hold voltage until 2h total time		
Maximum charging current	140 A	280 A	350 A
Maximum discharge current	360 A	720 A	900 A
Average continuous discharge power at 25 °C	230 kw	470kw	590 kw
Target capacity at end of life	80% of initial charge storage capacity		
Target DC resistance increase at end of life	50% increase		
Cell Cycle Life at 25 °C ambient temperature - Charge: 0.33C to 415 V, 0.05 C cut-off - Discharge: 1C to 3 V, pack voltage	1000		