

Lauri Liimatainen

AKUT

Käytetyimpien akkutyypin kehitys

Opinnäytetyö

CENTRIA AMMATTIKORKEAKOULU

Sähkötekniikan koulutusohjelma

Marraskuu 2013

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

| | | |
|---|-------------------------------|--|
| Yksikkö Ylivieskan yksikkö | Aika Marraskuu 2013 | Tekijä/tekijät Lauri Liimatainen |
| Koulutusohjelma Sähkötekniikan koulutusohjelma | | |
| Työn nimi AKUT. Käytetyimpien akkutyypin kehitys. | | |
| Työn ohjaaja Jari Halme | | Sivumäärä 59 + 6 |
| Työelämäohjaaja Jari Halme | | |
| <p>Opinnäytetyö tehtiin tilauksesta Centria-ammattikorkeakoulun Ylivieskan yksikön sähkötekniikan koulutusohjelmalle. Akkuteknikoihin liittyvää tietoa ei ole ollut saatavana suomenkielisenä. Tavoitteena oli saada aikaan suomenkielinen opinnäytetyö, jota voidaan hyödyntää perehdyttäessä akkuteknikoihin.</p> <p>Aloitin työni keräämällä kattavasti tietoa erilaisista teoksista, tutkimuksista ja luotettavista internetlähteistä. Tiedoista valitsin työhöni materiaalia, joka auttaa vertailemaan akkuteknikoiden ominaisuuksia ja valitsemaan sopivan akun käyttötilanteen mukaan.</p> <p>Tuloksena saatiin selvitys, joka antaa tietoa akkujen rakenteista, sähkökemiallisista reaktioista ja vertailee eri tekniikoiden hyviä ja huonoja puolia. Työssä käsitellään akkuteknikoiden kehittämistä ja uusien materiaalien hyödyntämistä tulevaisuudessa.</p> | | |

Asiasanat

akut, akkuteknologiat, paristot, sähkökemiat, sähköpari, tasasähkö, teholahteet

ABSTRACT

| | | |
|--|------------------------------|------------------------------------|
| CENTRIA UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES | Date November 2013 | Author Lauri Liimatainen |
| Degree programme Electrical engineering | | |
| Name of thesis ELECTRICAL ACCUMULATORS. Development of the most commonly used accumulator types. | | |
| Instructor Jari Halme | | Pages 59 + 6 |
| Supervisor Jari Halme | | |
| <p>This thesis was commissioned by the degree programme of electrical engineering in Centria University of Applied Sciences, located in Ylivieska. Currently there is no information available in Finnish regarding accumulator technologies. The aim of the thesis was to collect useful information about the subject and translate it into Finnish.</p> <p>The work was begun by gathering information from different sources including books, studies and reliable Internet sources. From all this information the material which makes it easier to compare different features between technologies and select the right battery for the current application was collected.</p> <p>The result was a document providing information about different accumulator structures and their electrochemical reactions. It compares the good and bad characteristics of different accumulator structures. The thesis also discusses new technologies and the usage of new materials in the future.</p> | | |

| |
|--|
| <p>Key words accumulators, accumulator technology, batteries, electrochemistry, cell, DC, power sources</p> |
|--|

KÄSITTEET

| | |
|-------------------|--|
| AGM-akku | Huoltovapaa lyijyakku, jossa elektrolyytti on imeytetty huokoiseen lasikuitumattoon. AGM lyhenne tulee sanoista Absorbent Glass Mat. |
| Akku | Galvaaninen kenno eli sähköpari, joka voidaan käytön jälkeen varata johtamalla sähkövirtaa vastakkaiseen suuntaan. Akun purkamisessa tapahtuvat hapettumis-pelkistymisreaktiot pakotetaan sähkövirran avulla varattaessa tapahtumaan päinvastaiseen suuntaan. Virtaa otettaessa akku toimii galvaanisena kennona ja varattaessa elektrolyysikennona. |
| Aktiivimateriaali | Akun tai pariston elektrodeissa oleva materiaali, joka ottaa osaa sähkökemialliseen reaktioon. |
| Ampeeri, A | SI-järjestelmän mukainen yksikkö sähkövirralle. On sellainen ajallisesti muuttumaton sähkövirta, joka kulkiessaan kahdessa äärettömän pitkässä, yhdensuuntaisessa ja suorassa johtimessa joiden poikkileikkaus on ympyrä ja jotka ovat 1 metrin päässä toisistaan tyhjiössä, aikaansaa johtimien välille $2 \cdot 10^{-7}$ newtonin voiman johtimen metriä kohden. |
| Ampeeritunti, Ah | Sähkövaraus, jonka ampeerin sähkövirta kuljettaa tunnin aikana. Perusyksikkö SI-järjestelmässä on coulombi (C), joka vastaa ampeerisekuntia. $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$. |
| Anioni | Elektrolyytissä oleva ioni, joka kuljettaa negatiivisen varauksen. |
| Anodi | Elektrodi, jolla hapettumisreaktio tapahtuu. |
| C-arvo | Purku- tai varausvirta ampeereina, ilmaistaan akussa ilmoitetun ampeeritunti-kapasiteetin kertoimena. $I = M \times C_n$ missä I = virta, A, C = numeerinen arvo ilmoitetulle kapasiteetille ampeeritunteina, n = aika tunteina, johon ilmoitettu kapasiteetti on määritetty, M = C:n kerroin tai jaollisuus. |
| Elektrodi | Sähköparin osa, jossa tapahtuu sähkökemiallinen reaktio. |
| Elektrolyytti | Väliaine, joka kuljettaa ioneja elektrodien välillä. |

| | |
|----------------------|--|
| EMF, smv | Sähkömotorinen voima eli sähkökemiallisen reaktion peruspotentiaali. Yksikkö on voltti. Englanninkielinen lyhenne tulee sanoista Electromotive Force. |
| Energiatiheys | Systeemiin varastoituneen energian suuruus tilavuusyksikköä kohden. (Wh/l) |
| Geeliakku | Huoltovapaa lyijyakku, jonka elektrolyyttiin on sekoitettu piidioksidia, jolla elektrolyytistä saadaan liikkumaton geeli. |
| Huoltovapaa akku | Akku, johon ei tarvitse eikä ilman rakenteiden purkamista ole mahdollista lisätä elektrolyyttiä. |
| Hyötysuhde | Akkua purettaessa saadun ampeeri- tai wattituntimäärän suhde varauksessa käytettyyn ampeeri- tai wattituntimäärään. |
| Ioni | Varauksen kuljettava hiukkanen elektrolyyttiliuoksessa. |
| Joule | SI-järjestelmän mukainen työn ja energian yksikkö. Vastaa kulutettua energiaa, kun yhden ampeerin virtaa johdetaan ohmisen vastuksen läpi sekunnin ajan. |
| Kationi | Elektrolyytissä oleva ioni, joka kuljettaa positiivisen varauksen. |
| Katodi | Elektrodi, jolla tapahtuu pelkistymisreaktio. |
| Muistiefekti | Ilmiö mm. nikkelikadmiumkennon sisällä, jota käytetään peräkkäisissä sykleissä samoihin purkaussyvyyksiin. Akku menettää osan purkausjännitteestään ja väliaikaisesti osan kapasiteetistaan normaaleilla jännitetasoilla. |
| Ohmi, Ω | SI-järjestelmässä resistanssin eli sähkövastuksen (myös reaktanssin ja impedanssin) mittayksikkö. Esimerkiksi yhden ohmin vastus on komponentti, jonka yli syntyy yhden voltin jännitehäviö, kun sen läpi kulkee yhden ampeerin virta. |
| Ominaisenergia | Mittaa systeemiin varastoituneen energian suuruutta massayksikköä kohden. (mm. Wh/kg) |
| Sisäinen resistanssi | Akun rakenteesta riippuva sisäinen vastus. On sähköparin osien ionisten ja elektronisten resistanssien summa. |
| SLI, käynnistysakku | Käynnistää polttomoottorin ja syöttää tehoa ajoneuvon sähkölaitteille, kun moottori ei ole käynnissä. Englanninkielinen lyhenne tulee sanoista starting, lighting ja ignition. |

| | |
|-----------------|---|
| Sulfatoituminen | Prosessi, joka ilmenee pitkään varastoiduissa itsepurkautuneissa lyijyakuissa. Suuria lyijysulfaattikiteitä muodostuu aktiivimateriaalien pintaan, haitaten niiden toimintaa. |
| Syväpurkaus | Tila, jossa yli 80% akun ilmoitetusta kapasiteetista on käytetty. |
| Tehotiheys | Akusta saatavan tehon suhde tilavuusyksikköä kohden. (mm. W/l) |
| Voltti, V | SI-järjestelmässä käytettävä jännitteen yksikkö. Johteessa on voltin jännite, jos siinä syntyy watin tehohäviö ja sen läpi kulkee ampeerin virta. Määritellään nykyisin ns. Josephsonin ilmiön avulla. Ennen 1990-lukua maiden väliset standardit saattoivat erota jopa viidellä mikrovoltilla. |
| VRLA | Huoltovapaa lyijyaku. Englanninkielinen lyhenne tulee sanoista Valve Regulated Lead-Acid. |
| Wattitunti, Wh | Energian yksikkö, joka vastaa watin tehoa tunnin ajan. Usein sähköenergian määrää mitattaessa käytössä on kilowattitunti eli kWh. SI-järjestelmässä käytetään energian yksikkönä joulea eli wattisekuntia. |

TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
KÄSITTEET
SISÄLLYS

| | |
|---|-----------|
| 1 JOHDANTO | 1 |
| 2 YLEISTIETOA AKUISTA | 2 |
| 3 AKKUJEN JA PARISTOJEN HISTORIA | 4 |
| 4 ERILAISIA AKKUJA | 8 |
| 4.1 Lyijyakku | 8 |
| 4.2 Suljettu lyijyakku | 10 |
| 4.3 Nikkeli-kadmiumakut | 12 |
| 4.3.1 Taskulevytyyppinen nikkeli-kadmiumakku | 12 |
| 4.3.2 Nikkeli-kadmiumakku sintratuilla levyillä | 20 |
| 4.4 Nikkeli-metallihydridiakut | 23 |
| 4.5 Litiummetalliakut | 26 |
| 4.6 Litiumioniakut | 26 |
| 5 AKKUTYYPPIEN VERTAILUA | 34 |
| 5.1 Kehitys ja ominaisarvot | 34 |
| 5.2 Käyttötavat ja akun valinta | 38 |
| 5.3 Kustannustarkastelu | 43 |
| 6 TULEVAISUUDEN AKKUTEKNOLOGIAT | 48 |
| 7 TULOKSET JA POHDINTA | 55 |
| LÄHTEET | 57 |
| LIITTEET | 60 |

1 JOHDANTO

Tässä insinöörityössä tarkastellaan akkutekniikan kehitystä sekä vertaillaan käytetyimpien akkujen ominaisuuksia ja rakenteita. Työn tavoitteena on saada tuotettua tietoa, joka hyödyttää kuluttajia, tekniikan alan ammattilaisia sekä opetushenkilökuntaa ja opiskelijoita. Aiheen lähdemateriaali on pääasiassa englanninkielistä. Suomenkielistä kirjallisuutta en aiheesta juurikaan löytänyt. Työn tilaajana toimii Keski-Pohjanmaan ammattikorkeakoulun Ylivieskan yksikkö. Aihe työhön tuli yliopettajan suosittelemana. Hän oli ollut kuuntelemassa akkuja käsittelevää luentoa, jonka pohjalta ehdotus opinnäytetyön aiheeksi muotoutui.

Työssä lähdetään liikkeelle yleisestä akkuihin liittyvästä tiedosta sekä akkujen historiasta. Sen jälkeen käydään läpi yleisimpiä akkutyyppisiä ja vertaillaan niiden tekniikkaa, rakennetta ja ominaisuuksia. Työssä käsitellään akkujen valintaa ominaisuuksien ja käyttötarkoituksen mukaan. Se sisältää myös suppean tarkastelun akkujen kustannuksista käyttäjälle. Laajempi hintatarkastelu ei ole käytännössä helppo toteuttaa, koska luotettavaa laaja-alaista tietoa ei ole saatavilla ilman tarkempaa käyttötarkoituksen määrittelyä.

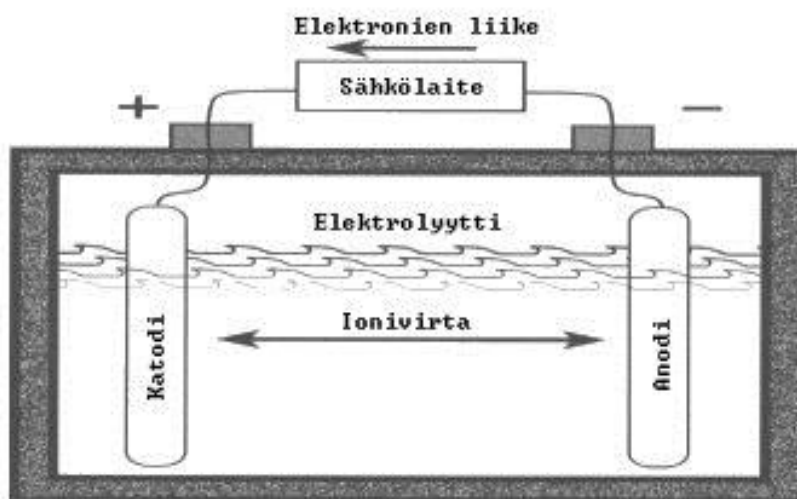
Merkittävimpänä lähteenä työssä on käytetty David Lindenin ja Thomas B. Reddyn toimittamaa Handbook of Batteries-teosta. Teoksessa on useita kirjoittajia ja siinä on käsitelty akkuja erittäin laajasti. Vastaavanlaista teosta suomenkielisenä ei löydy. Lisäksi tässä opinnäytetyössä on käytetty useita muita englanninkielisiä teoksia ja Internet-lähteitä.

2 YLEISTIETOA AKUISTA

Akut sisältävät sähköpareja, jotka voi uudelleenvarata johtamalla niihin virtaa vastakkaiseen suuntaan, kuin niitä purettaessa. Akusto tarkoittaa useampaa akkua toisiinsa kytkettyinä. Akut ja paristot rakentuvat joko yhdestä tai useammasta sähköparista, riippuen tarvittavasta jännitteestä ja kapasiteetista. Sähköpari rakentuu kolmesta komponentista jotka ovat:

- anodi (negatiivinen elektrodi)
- katodi (positiivinen elektrodi)
- elektrolyytti (ionijohde)

Eri materiaaleja käyttävien akkujen kennojännitteet vaihtelevat suuresti. (Linden & B.Reddy 2002, 20-22.)



KUVIO 1. Yksikennoisen akun toimintaperiaate. (Tietoverkkolaboratorio 1998.)

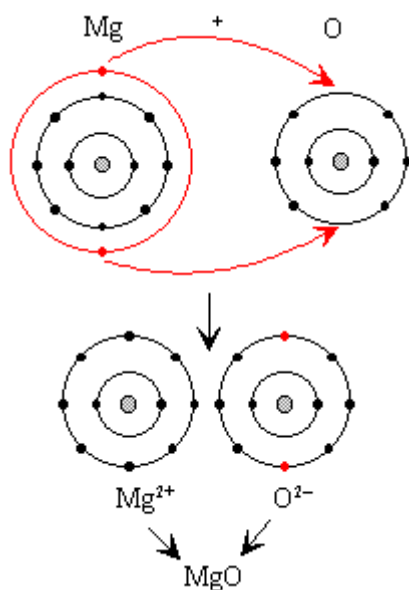
Akut jaetaan yleensä kahteen pääluokkaan käyttötarkoituksen mukaan. Ensimmäinen luokka sisältää sovellukset, joissa akkua käytetään energiavarastona, joka luovuttaa energiaansa kuormalle tarvittaessa (esim. UPS-käyttö). Samalla sitä varaa jokin muu energialähde. Toinen luokka kattaa sovellukset, joissa akkua käytetään kuten paristoa,

jolloin se varataan uudelleen energian loppuessa (esim. kulutuselektroniikka). (Linden & B.Reddy 2002, 20-22, 1452.)

Sähkökemiassa elektrodia, jolla hapettumisreaktio tapahtuu, kutsutaan anodiksi ja elektrodia, jolla tapahtuu pelkistymisreaktio, kutsutaan katodiksi. Akkujen yhteydessä nämä käsitteet ovat hankalia, koska elektrodeilla tapahtuvien reaktioiden suunta riippuu siitä varataanko vai puretaanko akkua. (Hämeenoja 1993, 2.)

Aine hapettuu luovuttaessaan elektroneja. Tämä on tyypillistä metalleille, koska niillä on yleensä vähän ulkoelektroneja. Aineen hapettuessa siitä muodostuu positiivinen ioni eli kationi. Aineen pelkistymisestä puhutaan, kun se ottaa vastaan elektroneja. Epämetallit ovat yleensä helposti pelkistyviä aineita. Atomista tulee pelkistyessään negatiivinen ioni eli anioni. (Etälukio 2013.)

Esim. Magnesiumin palaminen ilmassa. Magnesiumatomi hapettuu ja luovuttaa kaksi elektronia. Happiatomi pelkistyy ottaen ne vastaan. Näin muodostuu magnesiumoksidia (MgO). (Etälukio 2013.)

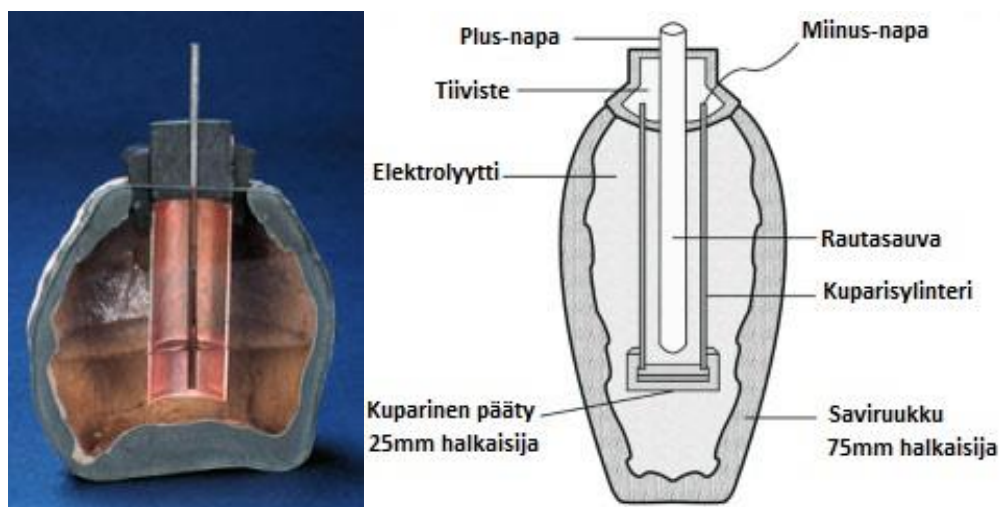


KUVIO 2. Magnesiumin ja hapen redox-reaktio. (Etälukio 2013.)

3 AKKUJEN JA PARISTOJEN HISTORIA

Ensimmäinen paristo, Baghdadin paristo eli Parthian paristo, kehitettiin luultavasti jo noin vuonna 250 eKr. Tämä tieto on peräisin löydöstä, joka tehtiin vuonna 1936 lähellä Baghadia rautatien rakennustyömaalla. Paristo oli rakennettu saviruukkuun. Se sisälsi kuparisylinterin, jonka pohjaksi oli laitettu kuparilevy. Kuparisylinterin keskellä oli rautainen sauva, joka oli erotettu sylinteristä bitumisella tiivisteellä. Elektrolyyttinä käytettiin viiniä tai viinietikkaa. Paristo tuotti 1,1 ... 2 voltin jännitteen.

Parthian paristoa saatettiin käyttää elektrolyyttiseen pinnoitukseen. Niitä saatettiin myös kytkeä sarjaan jännitteen nostamiseksi tai rinnan kapasiteetin lisäämiseksi. Egyptiläisten on sanottu päällystäneen kuparia antimonilla elektrolyyttisen pinnoituksen avulla jo yli 4300 vuotta sitten. (Buchmann 2013a.)

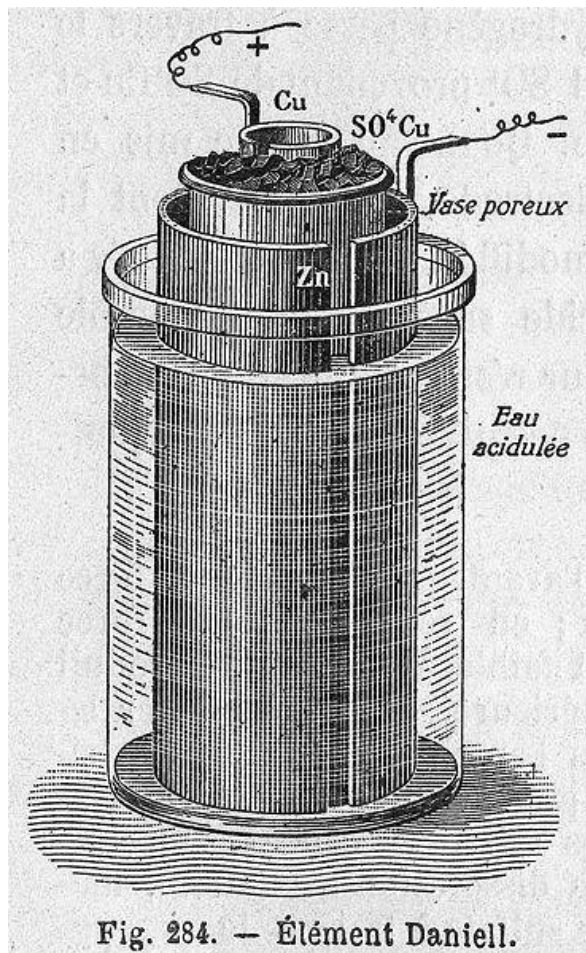


KUVIO 3. Parthian paristo (Buchmann 2013a.)

Kaikki tiedemiehet eivät ole yhtä mieltä tästä löydöstä ja monet pitävät Voltan 1800-luvun keksintöä ensimmäisenä tunnettuna tapana tehdä jatkuvaa sähköä. Voltan keksintöä kutsutaan usein Voltan pariksi tai Voltan patsaaksi. Voltan parissa käytettiin eri materiaaleja eri potentiaalien aikaan saamiseksi. Katodina eli positiivisena elektrodina

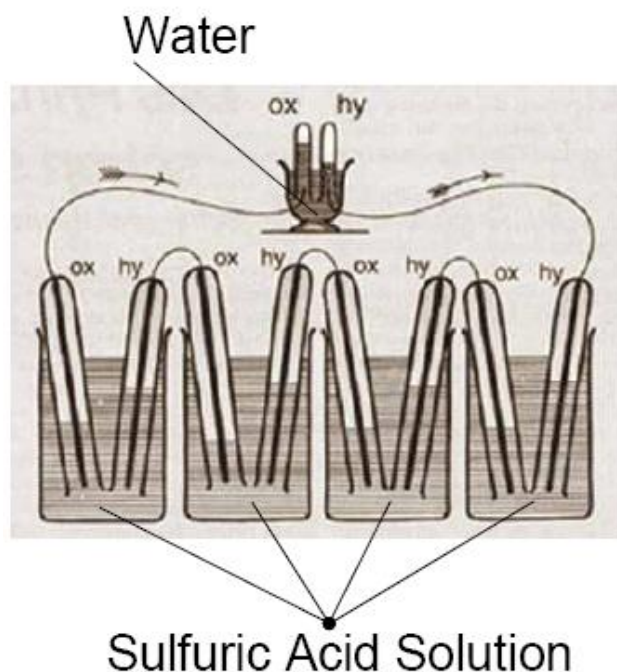
käytettiin sinkkiä, lyijyä, tinaa tai rautaa. Negatiivisena elektrodina eli anodina käytettiin kuparia, hopeaa, kultaa tai grafiittia. Elektrolyytinä Volta käytti suolavedessä kostutettua paperia. Hän keksi myös, että pinoamalla näitä pareja jännite nousi. (Buchmann 2013a.)

Toiminta-aika Voltan keksinnössä ei ollut kovin pitkä, joten sitä paranteli vuonna 1836 Englantilainen John F. Daniell. Hän käytti sähköparissaan kahta elektrolyyttiä: kuparisulfaattia ja sinkkisulfaattia. Tämä antoi parille noin 1.1 voltin jännitteen. Daniellin pari oli suosittu kotitalouksissa yli sadan vuoden ajan. Se hankittiin tuottamaan sähköä laitteille, kuten lennättimille, puhelimille ja ovikelloille. (Bellis 2013.)



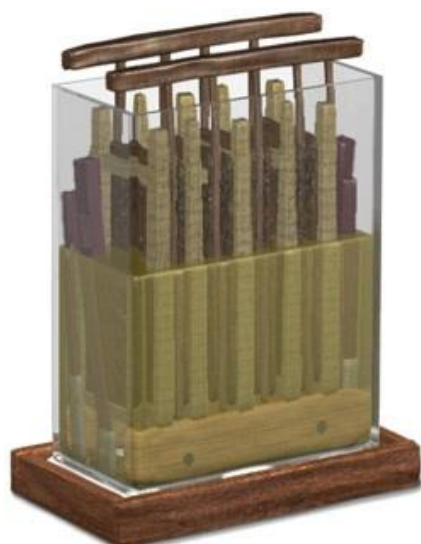
KUVIO 4. Daniellin pari, huokoisella lieriörakenteella (Margat-L'Huillier 1904.)

Vedystä ja hapestä sähköä tekevä polttokenno esiteltiin vuonna 1839 William Robert Groven toimesta. (Bellis 2013.)



KUVIO 5. Sir William Robert Groven vetypolttokenno. (Fairbanks 2004.)

Varhaisin keksitty uudelleenvarattava akku oli lyijyakku, jonka keksi Gaston Planté vuonna 1859. (Bellis 2013.) Planté käytti keksinnössään lyijyä anodina ja lyijydioksidia katodina. Nämä erotettiin kumisuikaleella. Elektrolyyttinä käytettiin rikkihappoa. Tämä rakenne tuotti kaksinkertaisen jännitteen Daniellin pariin verrattuna. Näin saatiin 2 voltin jännite kennoa kohden. Daniellin parista poiketen Plantén akku käytti samaa elektrolyyttiä molemmille elektrodeille. Planté esitteli Ranskan tiedeakatemialle myös yhdeksän kennon akun, jonka jännite oli 18 voltia. Nykyisin 6-kennoinen rakenne on yleisin. Tällöin jännitteeksi muodostuu 12 voltia. Plantén akku oli hyvä antamaan suuria virtoja hetkellisesti, mutta kapasiteetti oli melko pieni. Tätä rajoitti mm. lyijydioksidin käyttö katodina. (Brand, Neaves & Smith 2013.)



Plantén akku (1859)

KUVIO 6. Plantén akku (Brand ym. 2013.)

Camille Faure teki muutoksia Plantén akkuun vuonna 1881 mm. vaihtamalla elektrodeja. Faure kehitti elektrodit, jotka rakentuivat lyijytahnasta kiinteän lyijyn sijaan. Lyijytahnaa levitettiin ohuesti metallisten verkkolevyjen päälle. Elektrodeista saatiin tällä menetelmällä hyvin huokoisia, joten nestemäinen elektrolyytti pystyi läpäisemään ne. Tämä lisäsi elektrodien pinta-alaa, ja kasvatti akun kapasiteettia. Lähes vastaavanlaisia akkuja käytetään vieläkin mm. autoissa.

Tärkeänä askeleena kehityksessä kohti nykyaikaisia alkaliparistoja voidaan pitää Leclanchén paria. Leclanchén parissa käytettiin anodina sinkkiä ja katodina hiili-mangaanidioksidiseosta. Elektrolyytinä käytettiin ammoniumkloridia. Tällainen pari tuotti 1,5 voltin jännitteen.

Myöhemmin saksalainen kemisti Carl Gassner keksi käyttää Leclanchén kehittämässä parissa elektrolyytinä tahnaa nesteen sijasta, jolloin muodostui kuivapari. 1950-luvulla huomattiin emäksen olevan happoa parempi elektrolyytti tässä rakenteessa ja elektrolyytiksi vakiintui kaliumhydroksidi. Näin syntyivät nykyiset alkaliparistot. (Brand ym. 2013.)

4 ERILAISIA AKKUJA

4.1 Lyijyakku

Lyijyakut ovat olleet suosittuja jo yli vuosisadan ajan. Niiden tuotanto ja käyttö on edelleen kasvussa johtuen ajoneuvojen määrän lisääntymisestä ja hybridautojen suosiosta. Lyijyakuille on löytynyt uusia käyttötarkoituksia kulutuselektroniikasta ja häiriöttömästä sähkönsyötöstä. Lyijyakun osuus koko maailman akkumarkkinoilla on noin 40...45 prosenttia. Se on lähes aina halvin vaihtoehto silloin kun sen käyttö on mahdollista. Akun käyttöikä on pitkä ja se säilyy kauan suorituskykyisenä käyttämättömänäkin. (Linden & B.Reddy 2002, 587.)

Lyijyakujen hyviä ominaisuuksia ovat:

- maailmanlaajuinen käyttö ja valmistus
- muunneltavuus (koko, muoto ja ominaisarvot)
- hyvä suorituskyky (sopii ajoneuvon käynnistysakuksi)
- läpimenohyötysuhde yli 70% (akkuun varatusta energiasta saadaan hyödynnettyä yli 70%)
- korkea kennojännite
- saatavuus huoltovapaana
- matala hinta
- materiaalien kierrätettävyys

Lyijyakuilla on myös huonoja ominaisuuksia. Tällaisia ovat:

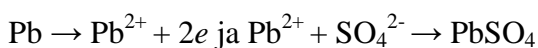
- suhteellisen lyhyt elinikä (50...500 varauksetta)
- pieni energiatiheys (30...40 Wh/kg)
- elektrodien sulfatoituminen purettuna säilytettäessä
- hankala valmistettavuus pienessä koossa
- vedyn kehittyminen joissain malleissa
- vaarallisuus terveydelle (osa malleista voi muodostaa stilbeenä ja arsiinia)
- positiivisen navan syöpyminen (osassa malleista)

(Linden & B.Reddy 2002, 588.)

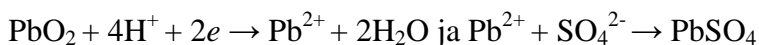
Lyijyhappoakku käyttää lyijydioksidia positiivisena elektrodina ja negatiivisena elektrodina huokoista lyijyä. Tällä rakenteella saavutetaan suuri elektrodipinta-ala. Elektrolyytinä käytetään rikkihappoa, joka on noin 37 prosenttista, kun akku on täyteen varattu. (Linden & B.Reddy 2002, 592)

Kennon purkautuessa molemmat elektrodit reagoivat rikkihapon kanssa muodostaen lyijysulfaattia ja vettä. Varattaessa akkua prosessi kääntyy. (Hämeenoja 1993, 9.) (Linden & B.Reddy 2002, 593)

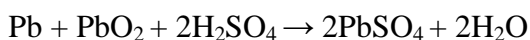
Varausta purettaessa reaktio negatiivisella elektrodilla on:



Reaktio positiivisella elektrodilla on:

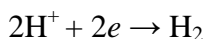


Kokonaisreaktio on:

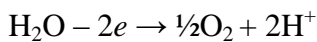


Näiden reaktioiden lisäksi akussa syntyy varauksen loppuvaiheessa ja ylivarattaessa vetyä ja happea.

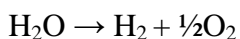
Tämän prosessin reaktio negatiivisella elektrodilla on:



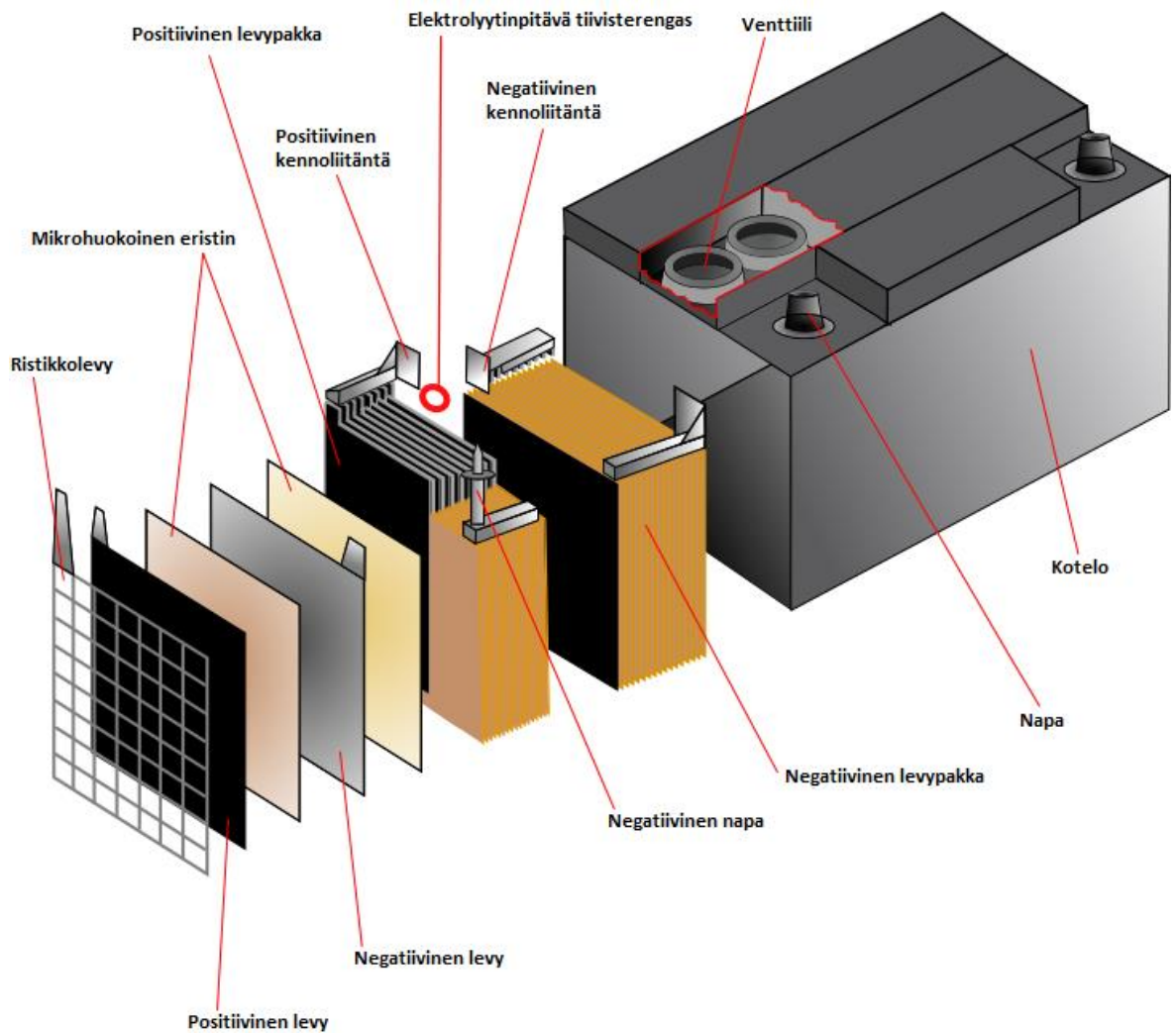
Reaktio positiivisella elektrodilla on:



Kokonaisreaktio on:



(Linden & B.Reddy 2002, 593-594.) (Hämeenoja 1993, 10.)



KUVIO 7. Lyijyakun rakenne. (Weal, E. & Kumar R. Vasant 2013.)

4.2 Suljettu lyijyakku

Lyijyakkujen lisäksi on nykyään yleisesti käytössä suljetut lyijyakut eli rekombinaatioakut. Nämä akut on varustettu ylipaineventtiilillä ja elektrolyytin määrä on rajoitettu, eikä sitä voi lisätä. Tämän rakenteen ominaisuutena on ylivarauksessa syntyvän hapen kulkeutuminen negatiivilevylle ja reagoiminen vedeksi. Suljettuihin akkuihin laitetaan enemmän negatiiviaktiivimateriaalia koska rekombinaatioreaktion tapahtuessa negatiivilevy ei saa olla täysin varattu. Rekombinaatioreaktio purkaa negatiivilevyä, jolloin vedynkehitystä ei juuri tapahdu. Englanniksi näiden akkujen nimitys on niiden toimintaa

paremmin kuvaava ”valve regulated lead-acid battery” eli ”venttiilisäädely lyijy Akku”. (Hämeenoja 1993, 27-28.) (Linden & B.Reddy 2002, 675.)

Suljettuja lyijyakkuja valmistetaan pääasiassa kahta mallia. Imeytettyjä lasivilla-akkuja eli absorbent glass mat-akkuja (AGM) ja geeliakkuja. AGM-akuissa elektrolyytti on imeytetty huokoiseen lasikuitumattoon, jolloin matto toimii erottimena ja elektrolyyttivarastona. Geeliakussa elektrolyytistä on tehty geeli lisäämällä siihen hienojakoista piidioksidia.

AGM-akuissa mattoa ei imeytetä täyteen. Siihen jätetään noin 10 prosenttia tyhjää tilaa, jotta hapelle jää tilaa liikkua. Geeliakuissa varaus-purkausjaksossa kuluu hieman vettä, tämä kuivattaa geeliä ja tekee siihen pieniä halkeamia ja huokosia, jolloin hapelle jää tilaa. Tästä johtuen geeliakun rekombinaatioreaktio toimii kunnolla vasta muutaman varaus-purkausjakson jälkeen. (Hämeenoja 1993, 28.) (Linden & B.Reddy 2002, 675.)

Suljettujen lyijyakkujen hyvät puolet ovat:

- huoltovapaus
- pitkä käyttöikä (esim. UPS-käytössä)
- korkea varausyötysuhde
- muisti-ilmiön puuttuminen (verrattaessa nikkeli-kadmiun akkuihin)
- helppo varauksen mittaaminen jännitteestä
- matala hinta
- jänniteskaala (saatavilla pienistä yhden kennon 2 voltin yksiköistä isoihin 48 voltin akkuihin)
- akkujen asentaminen eri asentoihin
- tärinän kesto (AGM-akuissa)
- varausnopeus (AGM-akuissa noin viisinkertainen normaaliin lyijy Akkuun verrattuna)

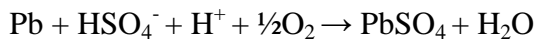
(Linden & B.Reddy 2002, 676.) (Buchmann 2013b.)

Huonoina ominaisuuksina voidaan mainita:

- huono syväpurkauksen ja purettuna säilyttämisen kestävyys
- matala energiatiheys
- lyhyt elinikä
- akun lämpeneminen (väärin varattaessa tai sijoitettaessa)

(Linden & B.Reddy 2002, 676.)

Suljettujen lyijyakkujen kemialliset reaktiot ovat lyijyakkua vastaavat, mutta lisäksi suljetussa lyijyakussa tapahtuu negatiivisella elektrodilla seuraava hapen rekombinaatioreaktio:



(Linden & B.Reddy 2002, 677.)

Ylipaineventtiilit pitävät happea akun sisällä tarpeeksi kauan, jotta reaktio pääsee syntymään. Nämä venttiilit aukeavat jos akun sisällä oleva paine ylittää määrätyn rajan, joka on normaalisti 3,5 ... 55 kPa. Sylinterinmallisissa akuissa sallitaan yleensä korkeammat paineet kuin prismaattisissa. (Hämeenoja 1993, 28.)

4.3 Nikkeli-kadmiumakut

4.3.1 Taskulevytyyppinen nikkeli-kadmiumakku

Teollisuus ja avaruuskäytössä olevat nikkeli-kadmiumakut ovat yleensä ventiloituja taskulevytyyppisiä akkuja. Taskulevytyyppi on vanhin NiCd-akkutyyppi. Sitä valmistetaan 5 ... 1200 Ah kapasiteettisina. Suurin osa sovelluksista on teollisuuskäytössä, kuten rautatie-, kojeisto-, tietoliikenne-, UPS- ja hätävalaistuskäytössä. Taskulevyakkua on käytetty myös sotilaallisissa sovelluksissa, johtuen sen mekaanisesta kestävyydestä sekä sen kyvystä kestää väärinkäyttöä, kuten yliverausta ja oikosulkua. Tämä akkutyyppi on halvin alkalielektrolyyttiä käyttävistä akuista. Verrattaessa hintaa ampeeritunnille lyijyhappoakku on halvin. (Linden & B.Reddy 2002, 747.)

Taskulevyrakenteellisia akkuja on saatavissa kolmella erilaisella levynpaksuudella. Ohuimpia levyjä käytetään, kun akkua puretaan suurella teholla. Mahdollisimman pitkää purkausaikaa haettaessa käytetään paksuja levyjä. Kun halutaan yhdistää purkamista suurilla tehoilla ja tarvitaan myös pitkää purkausaikaa, valitaan keskipaksut levyt. (Linden

& B.Reddy 2002, 747-748.) Levyn paksuudet vaihtelevat välillä 1.5...5mm ja negatiiviset elektrodit ovat aina 30...40% ohuempia, kuin positiiviset. (Linden & B.Reddy 2002, 751.)

Hyvinä puolina voidaan mainita:

- pitkä elinikä
- varauksen säilyttäminen
- pieni huoltotarve
- fyysinen ja kemiallinen kestävyys
- hyvä pitkän aikavälin varastointi

Huonot puolet ovat:

- huono energiatiheys
- kallis hinta (verrattaessa esim. lyijyhappoakkuun)
- myrkyllisyys (sisältää kadmiumia)

(Linden & B.Reddy 2002, 747.)

Nikkeli-kadmiumakun kehitystä on jatkettu melkein tauotta taskulevyrakenteen keksimisen jälkeen parantamalla sen suorituskykyä ja vähentäen painoa. Sintratuilla elektrodilevyillä varustettu versio keksittiin 1940-luvulla. Tällä rakenteella elektrodilevyistä saatiin ohuempia ja akun sisäistä resistanssia saatiin pienennettyä. Näin akkua voidaan purkaa nopeammin ja sen suorituskyky matalissa lämpötiloissa kasvoi. Sintratuilla elektrodilevyillä varustetun nikkeli-kadmiumakun jatkokehitys johti pienempään kannettaville laitteille soveltuvaan malliin ja myöhemmin myös suljettun huoltovapaaseen nikkeli-kadmiumakkuun. (Linden & B.Reddy 2002, 748.)

Sintratuilla levyillä varustettua akkua pidettiin liian kalliina ja monimutkaisena valmistaa. Se käytti paljon nikkeliä sekä oli epäkäytännöllinen keskipaksuisilla elektrodilevyillä tai yli 100 ampeeritunnin kennoilla varustettuihin akkuihin. Taskulevyrakenteelliset nikkeli-kadmiumakut olivat liian painavia moniin käyttötarkoituksiin. (Linden & B.Reddy 2002, 748.)

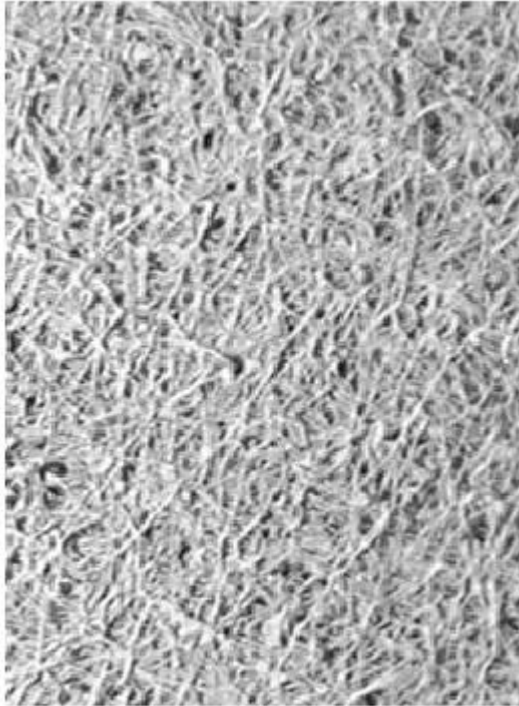
Viimeisin kehitystyö on keskittynyt käyttämään tehokkaammin kallita materiaaleja, nikkeliä ja kadmiumia. Valmistustekniikkaa on pyritty yksinkertaistamaan ja tarkoituksena on ollut kehittää ison pinta-alan omaava ja hyvin sähköä johtava levyrakenne, joka olisi kevyt, helppo ja halpa valmistaa. Lisäksi on haluttu poistaa sintratun levyrakenteen

hankalia puolia, kuten sintrausprosessi ja aktiivimateriaalien kemikaalikyllästäminen. (Linden & B.Reddy 2002, 748.)

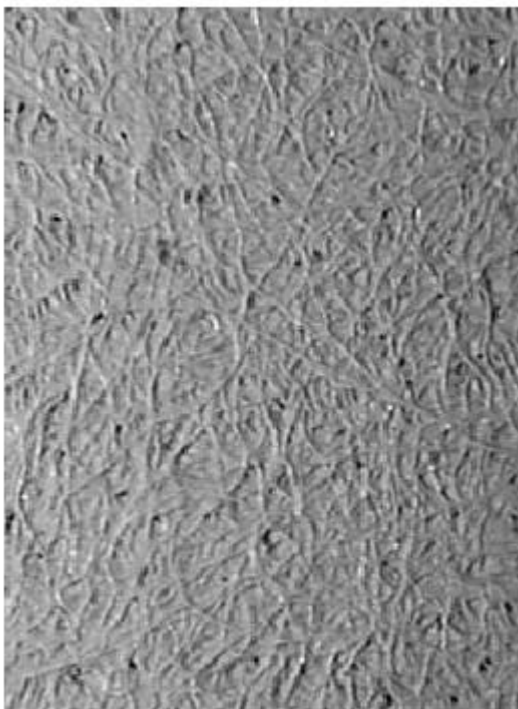
Uusia polymeerimateriaaleja ja pinnoitusmenetelmiä käyttämällä kehitettiin uusi elektrodirakenne ns. kuiturakenteinen elektrodi. Tämä rakenne on nimeltään Fiber Nickel Cadmium Battery (FNC). Sen kehitti Deutsche Automobilgesellschaft mbH (DAUG). (Linden & B.Reddy 2002, 748.)

Kuitulevyt valmistetaan joko puhtaasta nikkelimatosta tai nikkelillä päällystetyistä muovikuiduista. Muovikuidut päällystetään ohuesti nikkelillä, jonka jälkeen ne pinnoitetaan paksummin elektrolyysillä. Tämän jälkeen muovi poltetaan pois, jolloin jäljelle jää levy ontoja nikkelikuituja. Tämä juotetaan nikkelillä päällystettyyn teräslevyyn. (Linden & B.Reddy 2002, 748.)

Kuiturakenteiset elektrodit kehitettiin alunperin sähköisiin ajoneuvoihin mutta niitä sovelletaan nykyisin kaikkiin nikkeli-kadmium- sekä nikkeli-metallihydridiakkuihin. (Linden & B.Reddy 2002, 748.)



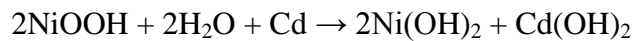
KUVIO 8. Nikkelikuituelektrodin rakenne ennen kyllästämistä. (Linden & B.Reddy 2002, 749.)



KUVIO 9. Tasoitettu massattu positiivinen nikkielektrodi. (Linden & B.Reddy 2002, 749.)

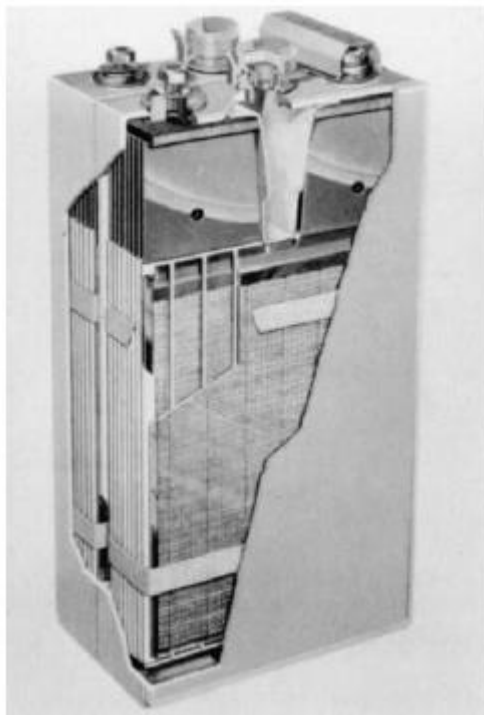
Uudempi rakenne, jonka on huomattu parantavan suorituskykyä merkittävästi on muovisidottu tai –painettu levyelektrodi. Tämä rakenne on sivutuote lentokone- ja kulutuselektronikka-akkujen kehityksestä. Muovisidotuissa levyissä, joita käytetään pääasiassa kadmiumelektrodeissa, aktiivimateriaali kadmiumoksidi sekoitetaan muovijauheen kanssa. Yleensä muovina käytetään polytetrafluorieteeniä (PTFE) eli teflonia, jota sekoitetaan liuottimeen jolloin se saadaan muutettua tahnamaiseen muotoon. Tahna puristetaan, valssataan tai liitetään keskinäiseen virrankeräimeen, joka tehdään yleensä nikkeli-päällysteisestä rei’itetystä teräksestä. (Linden & B.Reddy 2002, 748.)

Sähkökemialliset reaktiot ovat lähes samanlaiset kaikille nikkeli-kadmiumakkujen taskulevyvariaatioille. Varausta purettaessa pelkistetty reaktio on:



(Linden & B.Reddy 2002, 750.)

Kuviossa 10 nähdään poikkileikkaus modernista taskulevykennoisesta nikkeli-kadmiumakusta. Tästä voi hahmottaa hieman akun rakennetta.



KUVIO 10. Taskulevykennoja. (Linden & B.Reddy 2002, 750.)

Positiivisen elektrodin aktiivimateriaali koostuu nikkelihydroksidista, johon on sekoitettu grafiittia paremman johtavuuden saavuttamiseksi sekä barium- ja kobolttiyhdisteitä, jotta elinikää ja kapasiteettia saadaan kasvatettua. Negatiivinen elektrodi on valmistettu kadmiumhydroksidista tai kadmiumoksidista, johon sekoitetaan rautaa tai rautayhdisteitä ja joskus myös nikkeliä. Rauta- ja nikkeliyhdisteet lisätään vakauttamaan kadmiumia ja estämään kiteiden muodostumista ja kasautumia. Lisäksi ne parantavat sähkönjohtavuutta. (Linden & B.Reddy 2002, 750-751.)

TAULUKKO 1. Tyypillinen positiivisen elektrodin aktiivimateriaalin koostumus taskulevyrakenteellisessa varaamattomassa akussa. (Linden & B.Reddy 2002, 751.)

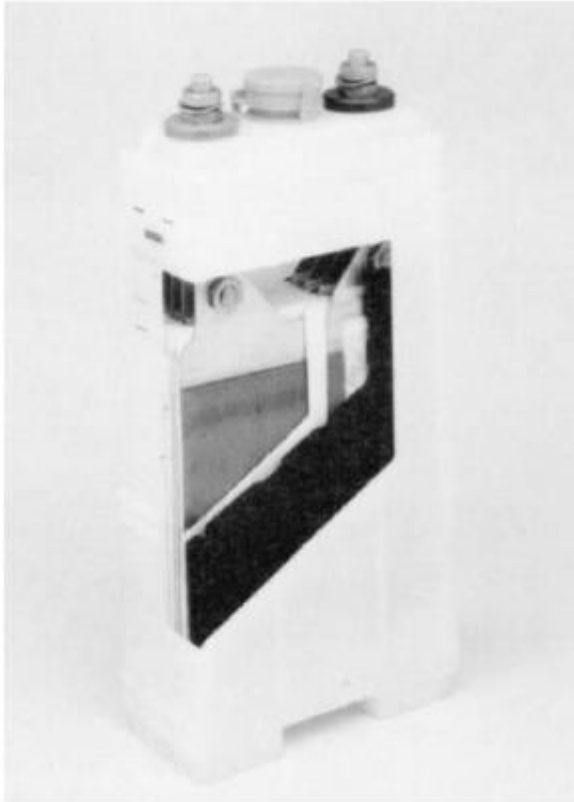
| Aine | %-osuus painosta |
|--------------------------|------------------|
| Nikkeli-(II)-hydroksidi | 80 |
| Koboltti-(II)-hydroksidi | 2 |
| Grafiitti | 18 |

TAULUKKO 2. Tyypillinen negatiivisen elektrodin aktiivimateriaalin koostumus taskulevyrakenteellisessa varaamattomassa akussa. (Linden & B.Reddy 2002, 751.)

| Aine | %-osuus painosta |
|-------------------|------------------|
| Kadmiumhydroksidi | 78 |
| Rauta | 18 |
| Nikkeli | 1 |
| Grafiitti | 3 |

Yleensä kennon säiliönä käytetään muovia tai ruostumatonta terästä. Muoviset säiliöt tehdään polystyreenistä, polypropyleenistä tai paloa hidastavista muoveista.

Muovisäiliöiden tärkeinä etuina terässäiliöihin nähden voidaan pitää korroosionkestävyyttä ja läpinäkyvyyttä, jolloin voidaan suoraan nähdä elektrolyytin taso. Muovikotelointi painaa vähemmän ja ne voidaan pakata tiiviimmin akkuun. Haittapuolena mm. herkkyys korkeille lämpötiloille sekä koko verrattuna teräksisiin. Muovisidottu levykenno muovisessa säiliössä kuviossa 11. (Linden & B.Reddy 2002, 751.)

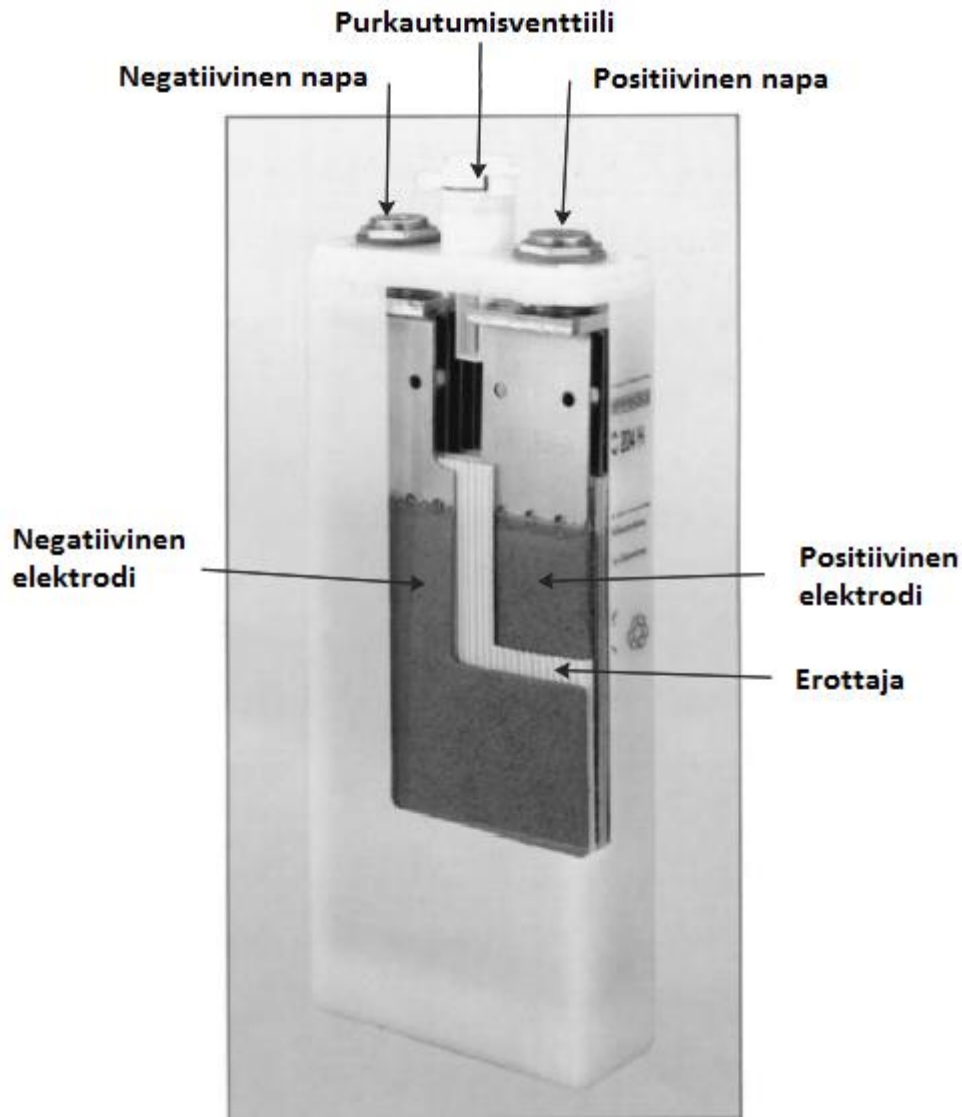


KUVIO 11. Muovisidotun levyelektrodikennon rakenne. (Linden & B.Reddy 2002, 752.)

Kuviossa 12 näkyy osittainen poikkileikkaus FNC-kennosta. Kotelo ja kansi on sulatettu kiinni toisiinsa. Elektrodikokoonpanossa näkyy negatiivinen elektrodi, poimutettu erottaja sekä positiivinen elektrodi. O-rengastiivisteitä käytetään napojen tiivistämiseen. Napojen keskellä kotelon kannessa on purkautumisventtiili. Venttiilissä käytetään joskus katalyyttistä kaasujen rekombinaatiotulppaa. Navat ovat nikkelpäällysteistä kuparia ja elektrolyytinä käytetään 1.19 kg/L kaliumhydroksidia. (Linden & B.Reddy 2002, 752.)

Käytössä on monia erilaisia kennojärjestelyjä. Usein kahdesta kymmeneen kennoa asennetaan erilliseen akkuyksikköön, joita käytetään akkuun yleensä useampia. Muovikoteloiset kennot asennetaan akkuihin laittamalla yksittäiset kennot lähelle toisiaan

telineeseen ja yhdistämällä ne kennojenvälisillä liittimillä. Tätä järjestelyä käytetään varsinkin paikallaan oleviin asennuksiin. Metallikoteloiset kennot voidaan asentaa samaan tyyliin. Metallisten kennojen väliin pitää jättää tilaa ja ne pitää eristää telineestä. (Linden & B.Reddy 2002, 752.)



KUVIO 12. Osittainen poikkileikkauskuva kuitulevyillä varustetusta kennosta eli FNC-kennosta. (Linden & B. Reddy 2002, 753.)

Ominaisenergia- ja energiatiheysarvot yhdelle taskulevykennolle ovat 20...27 Wh/kg ja 40...55 Wh/l. Kokonaisille akuille arvot ovat 19...27 Wh/kg ja 32...44 Wh/l. Nämä tiedot perustuvat nimelliskapasiteettiin ja keskimääräiseen purkujännitteeseen viiden tunnin nopeudella. Suurempien kuitulevyakkujen ominaisenergiat ja energiatheyden lähestyvät

arvoja 40 Wh/kg ja 80 Wh/l. Muovisidotuilla levyillä varustettujen akkujen arvot ovat vielä hieman paremmat. Näissä lähestytään lukuja 56 Wh/kg ja 110 Wh/l. Sintratuilla levyillä varustetuissa akuissa ominaisenergia on 30...37 Wh/kg ja energiatiheys 58 ... 98 Wh/l. (Linden & B. Reddy 2002, 755.)

4.3.2 Nikkeli-kadmiumakku sintratuilla levyillä

Taskulevyteknologiasta jatkokehitelty sintratuilla elektrodeilla varustettu akku omaa jopa 50% korkeamman energiatihedden ja sintrauksen ansiosta rakenteesta voidaan tehdä paljon ohuempi kuin taskulevyillä. Kennolle muodostuu sintrauksen huokoisuuden ansiosta pienempi sisäinen resistanssi, jolloin akku suoriutuu paremmin matalissa lämpötiloissa sekä suurella purkuvirralla. Teknologialle on tyypillistä tasainen purkukäyrä. Vaihtelut kuormituksessa ja lämpötiloissa vaikuttavat taskulevytyyppiä vähemmän akun suorituskykyyn. Rakenne omaa lähes kaikki taskulevytyypin suosituimmista ominaisuuksista, mutta on kalliimpi valmistaa. (Linden & B. Reddy 2002, 776.)

Sintratuilla levyillä varustettujen nikkeli-kadmiumakkujen hyvät puolet ovat:

- tasainen purkautumiskäyrä
- korkeampi energiatiheys (50% taskulevyä parempi)
- todella hyvä suorituskyky suurilla purkuvirroilla ja matalissa lämpötiloissa
- varauksen pitkä säilyvyys
- maksimikapasiteetin säilyvyys (uudelleenvaraus palauttaa kapasiteettia)

Teknologian huonot puolet ovat:

- korkea hinta
- muistiefekti (huippujännite laskee jolloin akku tuntuu tyhjentyvän nopeammin)
- lämpötilaa valvovan varausjärjestelmän tarve parantamaan akun ikää

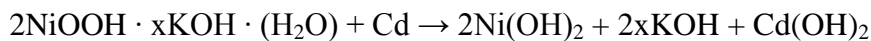
Ominaisuuksiensa ansiosta tätä teknologiaa käytetään sovelluksissa, joissa tarvitaan suurta hetkellistä tehoa, kuten lentokoneturbiinien ja dieselmootoreiden käynnistyksessä. Tekniikka on erittäin suorituskykyinen korkeaa huipputehoa ja nopeaa varausta tarvitseviin sovelluksiin. Usein tämän akkuteknologian käyttäminen sovelluksissa, joissa se on mahdollista, johtaa akuston koon ja painon pienenemiseen sekä huoltovälin kasvamiseen.

Jännitteen äkillinen nousu varauksen loppuvaiheilla on erittäin käytännöllinen ominaispiirre varauksen valvontaan. (Linden & B. Reddy 2002, 776-777.)

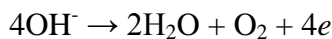
Sinratuilla levyillä varustetun kennon kemia eroaa hieman taskulevyrakenteen kemiasta. Puretussa tilassa kenno koostuu positiivisesta nikkelihydroksidilevystä, johon on sekoitettu 3...10% kobolttihydroksidia ja negatiivisesta kadmiumhydroksilevystä, joiden välissä on kaasueste ja erotinlevy. Elektrolyytinä käytetään yleensä kaliumhydroksidiliuosta ja se peittää kokonaan levyt ja erottimet.

Positiivilevyn elektrokemialliset varaus- ja purkureaktiot ovat monimutkaisia, eikä esimerkiksi kobolttihydroksidin osuutta positiivilevyn reaktioihin edes täysin tunneta. (Linden & B. Reddy 2002, 777.)

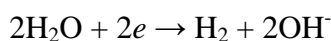
Kokonaisreaktio purettaessa akun varausta on seuraava:



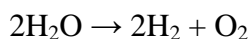
Jos akkua varataan liian hitaasti, alkaa akku kehittää kaasua seuraavan reaktion mukaisesti:



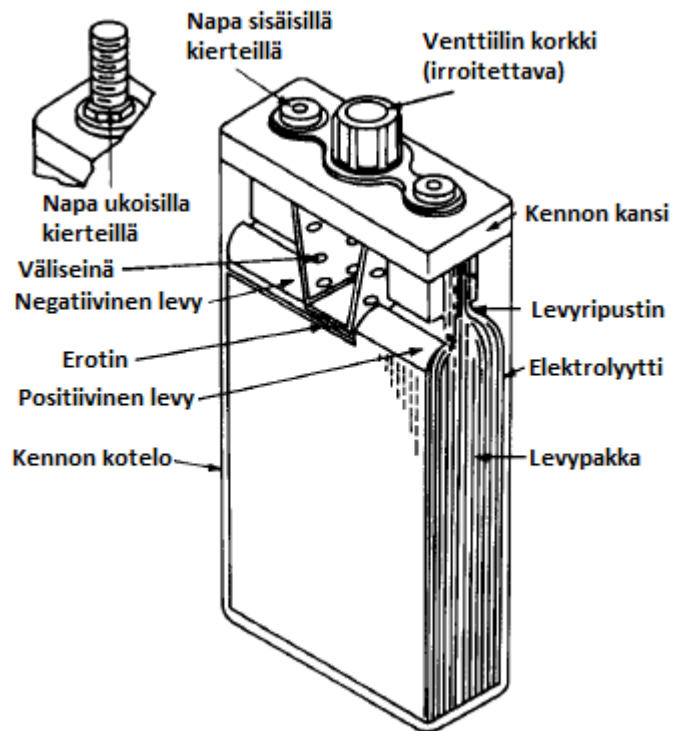
Negatiivinen elektrodi hyväksyy varausta 100%:n varaustasoon asti. Jos varausta jatketaan muodostuu vetykaasua. Tämän tapahtuman reaktiokaava on:



Jos varausta jatketaan akun ollessa täydessä varauksessa, kaikki akkuun syötetty virta menee veden elektrolyysiin. Näin akkuun muodostuu vetyä ja happea seuraavan reaktion mukaan:



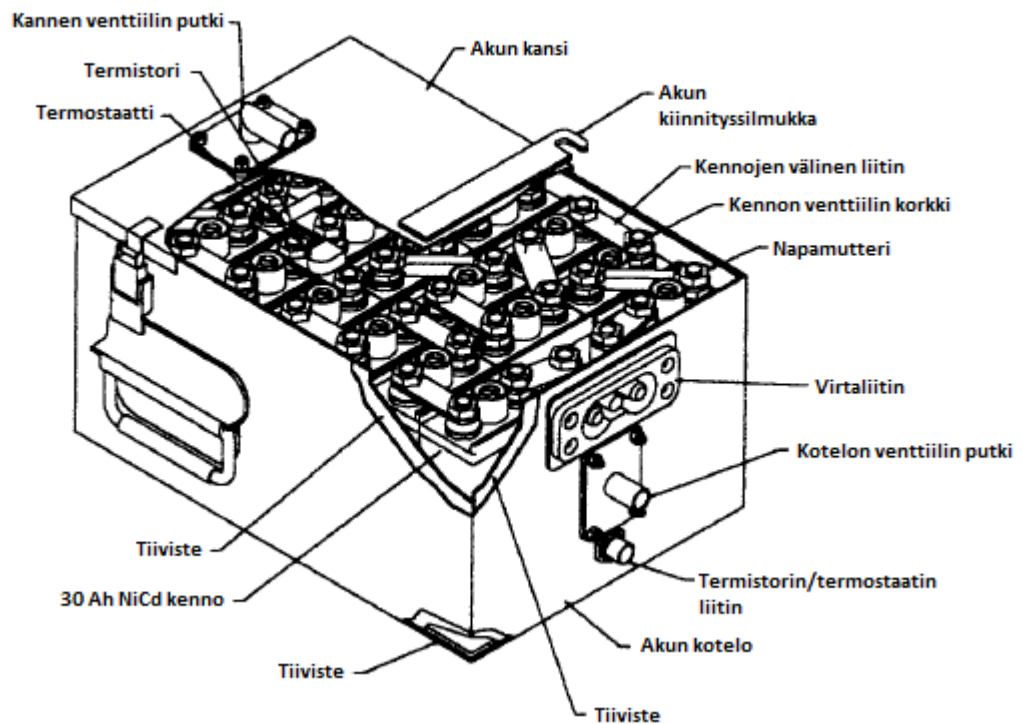
Tämä vähentää elektrolyytin määrää akussa, koska vesi hajoaa kaasuiksi. Tämän tyyppisissä akuissa elektrolyytin pinnan täytyy olla korkealla, jotta akun käytössä muodostuvat kaasut eivät pääsisi väärään paikkaan. Sinratuilla levyillä varustettujen nikkelikadmiumakkujen sisällä on myös kaasueste, mutta se on hyödytön, jos elektrolyytin määrä pääsee liian vähäiseksi. (Linden & B. Reddy 2002, 777-778.)



KUVIO 13. Kuva venttiilillä ja sintratuilla levyillä varustetun nikkelikadmiumkennon poikkipinnasta. (Linden & B. Reddy 2002, 779.)

Sintratuilla levyillä varustettu nikkelikadmiumakku kehiteltiin jo 1940-luvulla. Se voidaan rakentaa paljon ohuemmaksi kuin taskulevyakku. Sen sisäinen resistanssi on pienempi ja kylmässä ympäristössä toimintavarmuus parempi. Sitä voidaan purkaa suuremmilla nopeuksilla kuin taskulevytyyppistä akkua. (Linden & B. Reddy 2002, 748.)

Ominaisenergia sintratuilla levyillä varustetulle akulle on 30...37 Wh/kg. Energiatiheys on 58...96 Wh/l. Tietojen perustana on käytetty yksittäistä kennoa. (Linden & B. Reddy 2002, 787.)



KUVIO 14. Kuva sintratuilla levyillä varustetusta nikkelikadmium akusta. Käytössä esim. joissain lentokoneissa (Linden & B. Reddy 2002, 802.)

4.4 Nikkeli-metallihydridiakut

Nikkeli-metallihydridiakut olivat ennen litiumioni- ja litiumpolymeeriakkuja suosittuja pienten elektronisten laitteiden akkuina. NiMH-akuista tuli nopeasti Ni-Cd-tekniikkaa suositumpi akkutyyppe, koska tämä tekniikka oli ympäristöystävällisempi ja suorituskykyisempi. NiMH-akkuja käytettiin myös sähköautoissa ja hybridi-autoissa ennen kuin litiumakut yleistyivät. (Linden & B. Reddy 2002, 876.)

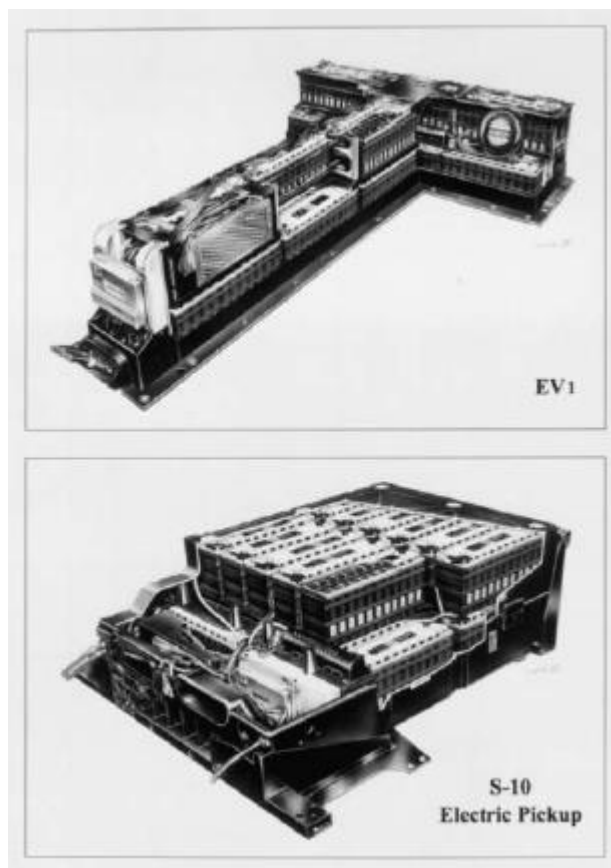
Sähköautojen akkuina NiMH-tekniikalla oli monta hyvää ominaisuutta:

- kennojen valmistus kokoluokissa 0,3...250 Ah
- turvallisuus korkeilla yli 320 voltin jännitteillä
- energia- ja tehotilavuus
- akkukoteloiden sekä kennojen monimuotoisuus
- mahdollisuus yksilohkoiseen rakenteeseen. (esim. ajoneuvon käynnistysakku)

- turvallisuus varattaessa ja varausta purettaessa
- ylivarauksen ja syväpurkautumisen kestävyys
- huoltovapaus
- erinomaiset termiset ominaisuudet
- mahdollisuus hyödyntää jarrutusenergiaa
- yksinkertaiset ja halvat ohjaus- ja varauspiirit
- ympäristöystävällisyys ja kierrätettävät materiaalit

(Linden & B. Reddy 2002, 877.)

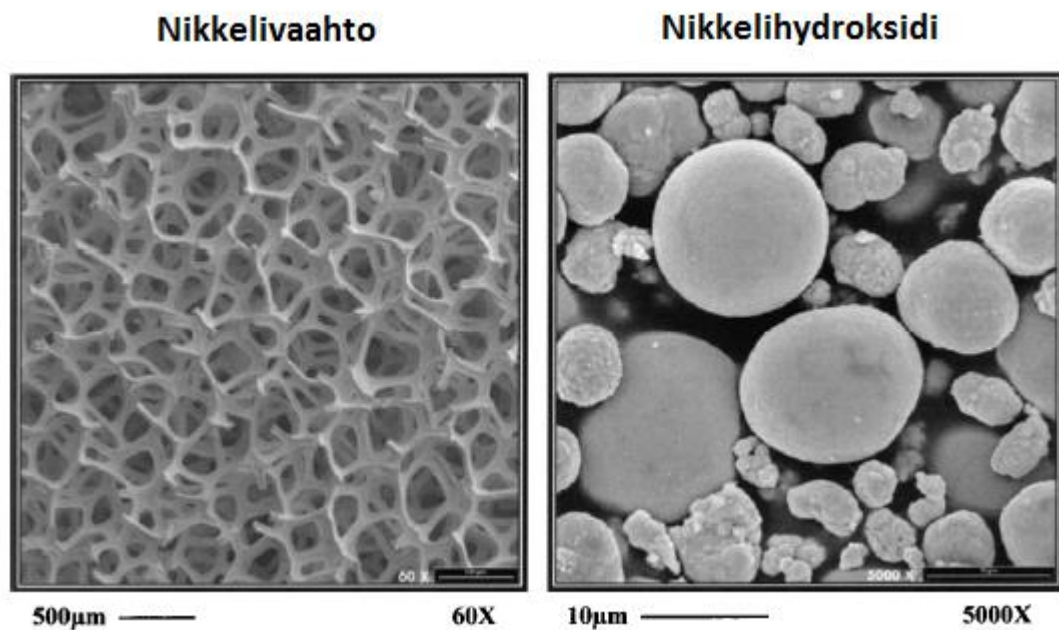
Esimerkkejä ajoneuvokäytössä olleista nikkelimetallihydridiakuista kuviossa 15. General Motorsin EV1 ja lava-autokäytössä ollut S-10.



KUVIO 15. GM Ovonic NiMH akustot General Motors EV1 ja S-10. Molemmat 30 kWh energialtaan. (Linden & B. Reddy 2002, 878.)

Kemialtaan ja kemiallisilta reaktioiltaan isot esim. ajoneuvoissa käytetyt akut ja pienet kannettavissa laitteissa käytettävät akut ovat samanlaisia. Positiivisen elektrodin aktiivimateriaalina käytetään nikkelihydroksidia, jossa on johtava verkosto

kobolttioksidgeja. Virrankeräimenä toimii yleensä joko nikkelivaahtorunko tai nikkelikuitumatriisi. Se voidaan valmistaa myös jatkuvista nikkelikuiduista sintraamalla. Kuparisia virrankeräimiä on myös käytössä joissain korkean purkausnopeuden omaavissa akuissa. Negatiivisen elektrodin aktiivimateriaali on metalliseos, joka pystyy varastoimaan happea. Sen rakenne on yleensä tyyppiä AB_5 (LaCePrNdNiCoMnAl) tai AB_2 (VTiZrNiCrCoMnAlSn), missä AB_x viittaa A- (LaCePrNd tai TiZr) ja B-tyypin (VNiCrCoMnAlSn) alkuaineiden seosten suhteeseen. (Linden & B. Reddy 2002, 878.)



KUVIO 16. Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla otettuja kuvia. Vasemmalla kuva positiivisen elektrodin nikkelivaahtorakenteesta, oikealla tiheää pallomaista nikkelihydroksidia. (Linden & B. Reddy 2002, 882.)

Isojen NiMH-akkujen elektrolyytti on vastaavaa kuin pienissä kannettavissa akuissa, pääasiallisesti 6 mol/l kaliumhydroksidi-vesi seosta käyttäen litiumhydroksidia lisäaineena. Kaikki NiMH akut ovat suljettuja. (Linden & B. Reddy 2002, 879.)

NiMH akkujen ominaisenergia voi vaihdella välillä 42...100 Wh/kg riippuen käyttötarkoituksesta. Kannettavien pienten laitteiden NiMH akut omaavat yleensä 75...90 Wh/kg ominaisenergian. Sähköautoihin tarkoitettujen akkujen arvot ovat hieman pienemmät, yleensä 65...75 Wh/kg. Pienimmät 45...60 Wh/kg arvot ovat taas tyypillisiä hybridiajoneuvoille. Joissain sovelluksissa energiatiheys on tärkeämpää ja tässä suhteessa

nikkelimetallihydridiakut ovat käytännöllisiä, saavuttaen jopa 320 Wh/l energiatiheyden. (Linden & B. Reddy 2002, 897.)

Pienten kannettavien laitteiden nikkelimetallihydridiakkujen varaus-purkausjaksojen määrä on yleensä 500...1000 jaksoa (100% purkaussyvyydellä ja 2 tunnin varaus- ja purkausajoilla). Isommilla esim. sähköautoihin tarkoitetuilla akuilla varaus-purkausjaksoja on enemmän, n. 600...1200 jaksoa. Tämä johtuu sähköautokäytössä yleisesti pienemmästä noin 80% purkaussyvyydestä. Hybridiajoneuvokäytössä, missä akkua käytetään hyvin pienillä 2...10% varaustason vaihtelulla ja sitä kuormitetaan ottamalla siitä suurivirtaisia pulsseja, voidaan saavuttaa jopa 90 000 varaus-purkausjaksoa. Tämä tarkoittaa hybridiajoneuvossa melkein 160 000 ajettua kilometriä. (Linden & B. Reddy 2002, 902.)

4.5 Litiummetalliakut

Litiummetalliakut ovat akkuja, jotka sisältävät metallista litiumia. Litiumakuissa on paljon hyviä ominaisuuksia. Näihin kuuluvat mm. korkea energiatiheys ja kennojännite sekä pitkä varauksen säilyvyys. Nämä piirteet johtuvat litiumin korkeasta redox- eli normaalipotentialista ja sen pienestä sähkökemiallisesta ekvivalenttipainosta. Metallista litiumia sisältävät akut ovat voivat olla tietyissä tilanteissa myös vaarallisia litiumin kemiallisen reaktiivisuuden vuoksi. Litiumakuissa on litiumparistoihin verrattuna litiumia noin 3...5-kertainen määrä, jotta kennojen varaus-purkausjaksojen määrä saadaan kohtuulliseksi. Huono suorituskyky akun varausta nopeaa purettaessa sekä alhaisissa lämpötiloissa ovat tämän tekniikan haittapuolena. Metallista litiumia sisältävät akut eivät ole koskaan yleistyneet turvallisuusongelmistaan ja osittain huonoista ominaisuuksistaan johtuen. Näitä akkuja ei tule sekoittaa litiumioniakkuihin, jotka eivät sisällä litiumia metallisessa muodossaan. (Linden & B. Reddy 2002, 902.)

Metalliseen litiumiin perustuvien paristojen tekninen kehittäminen alkoi jo vuonna 1912 G.N.Lewis -nimisen henkilön toimesta. Ensimmäinen kaupallinen litiumiin perustuva paristo tuli kuitenkin markkinoille vasta 1970-luvun alussa. Niitä yritettiin jatkokehittää, mutta metallisen litiumin epävakauden takia tekniikka ei yleistynyt. (Buchmann 2013d.)

4.6 Litiumioniakut

Litiumioniakut koostuvat kennoista, joissa on litiumin interkalaatioyhdisteitä positiivisena ja negatiivisena katodimateriaalina. Akun varaus-purkausjakson aikana litiumionit (Li^+) vaihtelevat positiivisen ja negatiivisen elektrodin välillä. Akkua nimitetään englanniksi myös keinutuoliakukseksi (rocking-chair battery) johtuen litiumioneiden liikkeestä varaus- ja purkausjaksojen aikana. (Linden & B. Reddy 2002, 1074.)

Positiivisen elektrodin materiaali on tyypillisesti kerrosmaisen (litiumkobolttioksidi, LCO, LiCoO_2) tai tunnelimaisen (litium-mangaanioksidi, LMO, LiMn_2O_4) rakenteen omaavaa metallioksidia. (Linden & B. Reddy 2002, 1074.) Muita suosittuja materiaaleja ovat mm. litiumrautafosfaatti (LFP, LiFePO_4), litiumnikkelimangaanikoboltti (NMC, LiNiMnCoO_2) ja litiumnikkelikobolttialumiinioksidi (NCA, LiNiCoAlO_2). (Buchmann 2013c.) Virrankeräimenä positiivisella elektrodilla käytetään alumiinifoliota. (Linden & B. Reddy 2002, 1074.)

Negatiivisena elektrodimateriaalina litiumioniakuissa käytetään grafiittia, joka omaa myös kerrosmaisen rakenteen. (Linden & B. Reddy 2002, 1074.) Vaihtoehtona on kokeiltu mm. litiumtitanaattia (LTO, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). (Buchmann 2013c.) Virrankeräimenä negatiivisella elektrodilla käytetään kuparia. Varaus-purkausprosessissa litiumionit asettuvat tai poistuvat aktiiviaineiden atomikerrosten välissä olevista tiloista. (Linden & B. Reddy 2002, 1074.)

Ensimmäiset markkinoidut litiumioniakut sekä suurin osa nykyisistä käytössä olevista akuista perustuvat positiivisen elektrodin aktiivimateriaaliltaan litiumkobolttioksidein. Se omaa hyvän sähköisen suorituskyvyn, sitä on helppo valmistaa ja lisäksi se on turvallinen käyttää. Tämä tekniikka sietää hyvin kosteutta ja variaatioita valmistusprosessissa. (Linden & B. Reddy 2002, 1074.)

Ensimmäisten akkujen negatiivisen elektrodin aktiivimateriaalina käytettiin koksia. Myöhemmin siirryttiin käyttämään grafiittia, koska sillä saatiin akulle korkeampi ominaiskapasiteetti ja varaus-purkausjaksojen määrä sekä mahdollistettiin nopeampi varaaminen ja purkaminen. (Linden & B. Reddy 2002, 1074.)

Litiumioniakkujen hyviksi puoliksi voidaan mainita mm:

- kennojen suljettu rakenne, huoltoa ei tarvita

- suuri varaus-purkausjaksojen määrä
- toiminta monissa erilaisissa lämpötiloissa
- pitkän varastoinnin kestävyys
- hidas itsepurkautumaan
- mahdollisuus varata nopeasti
- purkaminen suurella nopeudella ja teholla
- suuri coulombinen- ja energiahyötysuhde
- suuri ominaisenergia ja energiatiheys
- muistiefektin puuttuminen

Tekniikan huonoja ominaisuuksia ovat:

- keskinkertainen hankintahinta
- varauskapasiteetin heikkeneminen korkeissa lämpötiloissa
- tarve suojapiirille
- kapasiteetin menetys tai tuhoutuminen lämpökarkaamisessa ylivarattaessa
- vahingoittuessaan kehittää kaasuja jotka purkautuvat, mahdollisuus lämpökarkaamiseen
- sylinterimäisten akkujen huonompi tehotiheys vastaaviin NiCd- tai NiMH-akkuihin verrattuna

(Linden & B. Reddy 2002, 1075.)

Ensimmäisen litiumioniakun toi markkinoille vuonna 1991 Sony-yhtiö. Nykyisin se on lupaavin ja nopeimmin kasvava akkuteknikka akkumarkkinoilla. Samalla metallista litiumia sisältävien akkujen tutkimustyö jatkuu, jotta tämä tekniikka saataisiin turvalliseksi. (Buchmann 2013d.)

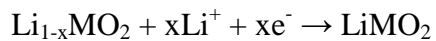
Litiumionitekniikan ominaisenergia on noin kaksinkertainen verrattuna NiCd-tekniikkaan. Sitä auttaa myös tekniikalle tyypillinen korkea nimellinen kennojännite, joka on 3.6 voltia verrattuna nikkeliakkujen 1.2 volttiin. Elektrodien aktiivimateriaalien kehittelyllä on potentiaalia vielä lisätä energiatiheyttä. (Buchmann 2013d.)

Akulla on hyvät kuormitusominaisuudet sekä tasaisen purkauskäyrän ansiosta kennon jännite vaihtelee maltillisesti varaus-purkausjakson aikana välillä 2.8...3.7 V. Nikkeliakkuihin verrattuna kennojännite on noin kolminkertainen. Nikkeliakut

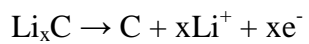
omaavat myös tasaisen purkauskäyrän ja niiden kennojännite vaihtelee välillä 1.0...1.25 V. (Buchmann 2013d.)

Litiumioniakuissa ionit osallistuvat elektrodien kanssa interkalaatioprosessiin. Tämä tarkoittaa sitä, että litiumionit sijoittuvat elektrodin aktiivimateriaalien atomi- tai molekyylikerrosten väliin muodostamatta kovalenttista sidosta. (Linden & B. Reddy 2002, 1077.)

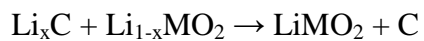
Positiivisen elektrodin kemiallinen reaktio varausta purettaessa on seuraava:

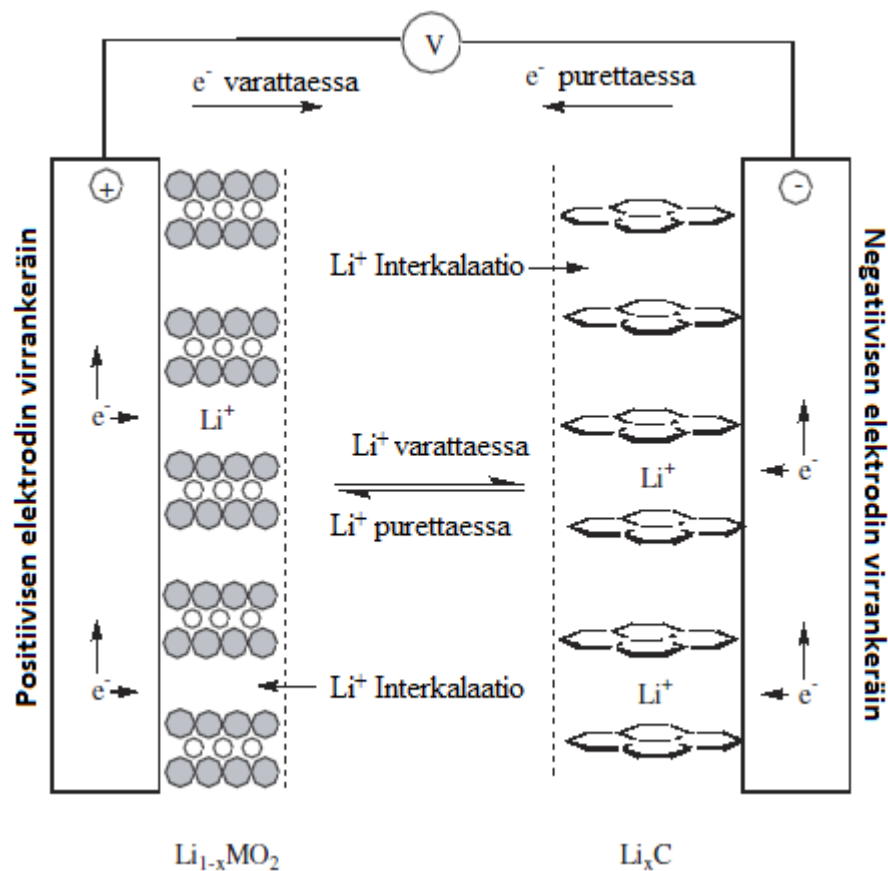


Negatiivisen elektrodin reaktio varausta purettaessa:



Kokonaisreaktio varausta purettaessa on:





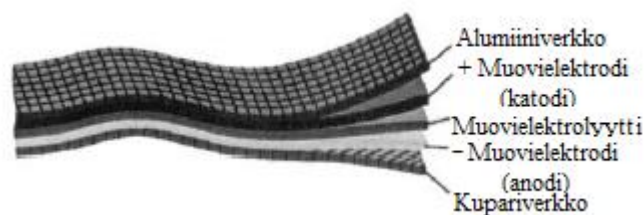
KUVIO 17. Kaavio litiumionikennon sähkökemiallisesta prosessista. (Linden & B. Reddy 2002, 1078.)

Litiumioniakuissa käytetään monenlaisia erityyppisiä elektrodimateriaaleja (LIITE 5/1 ja 5/2). Akkuja valmistetaan eri mittasuhteilla olevissa suorakulmaisissa ja sylinterinmallisissa koteloinneissa. Yksi yleisimmistä on 18650-koteloitu malli. Sen mitat ovat nimensä mukaisesti 18mm halkaisija ja 65mm pituus. Li-ion akkujen kapasiteetti vaihtelee noin 0.6...160 Ah:n välillä. (Linden & B. Reddy 2002, 1108.)

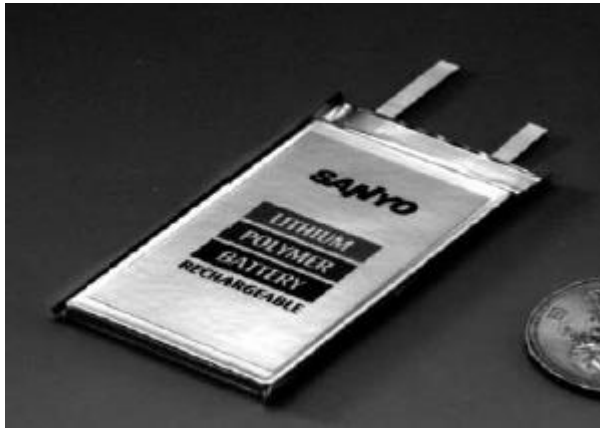
| Tyyppi | 14500 | 14650 | 17500 | 17670 | 18500 | 18650 | 26650 | 33600 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Korkeus, mm | 50.0 | 65 | 50 | 67 | 50 | 65 | 65 | 60 |
| Halkaisija, mm | 14 | 14 | 17 | 17 | 18 | 18 | 26 | 33 |
| Tilavuus, ml. | 7.7 | 10 | 11.3 | 15.2 | 12.7 | 16.5 | 34.5 | 51.4 |
| Massa, g. | 19 | 26 | 25 | 35 | 31 | 42 | 93 | 125 |
| Kapasiteetti (Ah) | .65 | .90 | 0.83 | 1.25 | 1.1 | 1.8 | 3.2 | 5.0 |
| Ominaisenergia (Wh/kg) | 126 | 128 | 123 | 132 | 131 | 155 | 354 | 150.4 |
| Energiatiheys (Wh/L) | 312 | 333 | 273 | 306 | 320 | 410 | 131 | 366 |

KUVIO 18. Tyypillisten sylinterinmallisten litiumioniakkujen sähköisiä ja fyysisiä ominaisuuksia. (Linden & B. Reddy 2002, 1108.)

Litiumionipolymeeriakut ovat muilta ominaisuuksiltaan lähes samanlaisia litiumioniakkujen kanssa, mutta ne voidaan tehdä ohueksi, ison pinta-alan omaavaksi kennoksi. Ne käyttävät samanlaisia aktiivimateriaaleja litiumioniakkujen kanssa. Elektrolyytti on geeliä, koska nykyiset kiinteällä polymeerielektrolyytillä varustetut akut tarvitsevat toimiakseen 40...80°C lämpötilan auttaakseen elektrolyytin huonoa johtavuutta. Elektrodeissa aktiivimateriaali on sidottu polymeeriin, myös kennon osat ovat sidottu toisiinsa. Akkukotelointia ei tarvitse rakentaa metallista, koska elektrolyytti ei ole täysin nestemäistä ja kennon osat ovat toisiinsa sidotut. Akusta saadaan paljon ohuempi ja pienempi käyttämällä suojakalvoa metallisen koteloinnin sijaan. (Linden & B. Reddy 2002, 1144-1147.)



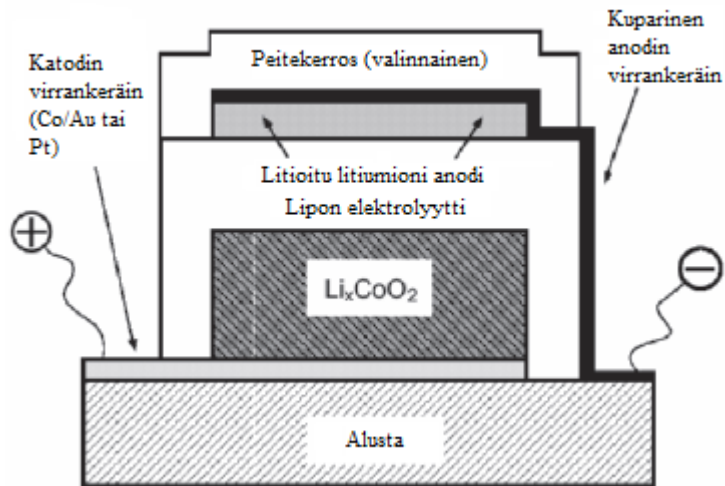
KUVIO 19. Litiumionipolymeerikennon rakenne. (Linden & B. Reddy 2002, 1145.)



KUVIO 20. Sanyo 570mAh Litiumionipolymeeriakku. (Linden & B. Reddy 2002, 1145.)

Pintaliitoskäyttöön ja piirilevyille soveltuvat ohutkalvolitiumioniakut rakentuvat keraamisesta negatiivielektrodista, kiinteästä elektrolyytistä ja positiivisista elektrodimateriaaleista. Ne kestävät suuria (250°C) lämpötiloja ja niitä voidaan valmistaa todella suuria määriä piikiekoille, jolloin niitä voidaan käyttää mm. piisirujen sisäisinä teholähteinä mikroelektronikalle. Tämän tyyppiset akut voidaan rakentaa todella pieneen mittakaavaan, esim. 0.04 cm · 0.04 cm · 2.0 μm. Nestemäistä- ja polymeerielektrolyyttiä sekä metallista litiumia ei voida käyttää, koska ne eivät kestä pastajuotosprosessin lämpötiloja. (Linden & B. Reddy 2002, 1158.)

Kenno rakennetaan yleensä käyttämällä fysikaalisia kalvonkasvatusmenetelmiä. Metalliset virrankeräimet kasvatetaan DC-magnetronisputteroinnilla ja muut kennomateriaalit radiotaajuisella magnetronisputteroinnilla. (Linden & B. Reddy 2002, 1158.)



KUVIO 21. Kaavakuva ohutkalvotekniikalla toteutetusta litiumionikennosta. Kuvassa ensimmäinen varaus on suoritettu, jolloin negatiivinen elektrodimateriaali on litioitu. (Linden & B. Reddy 2002, 1159.)

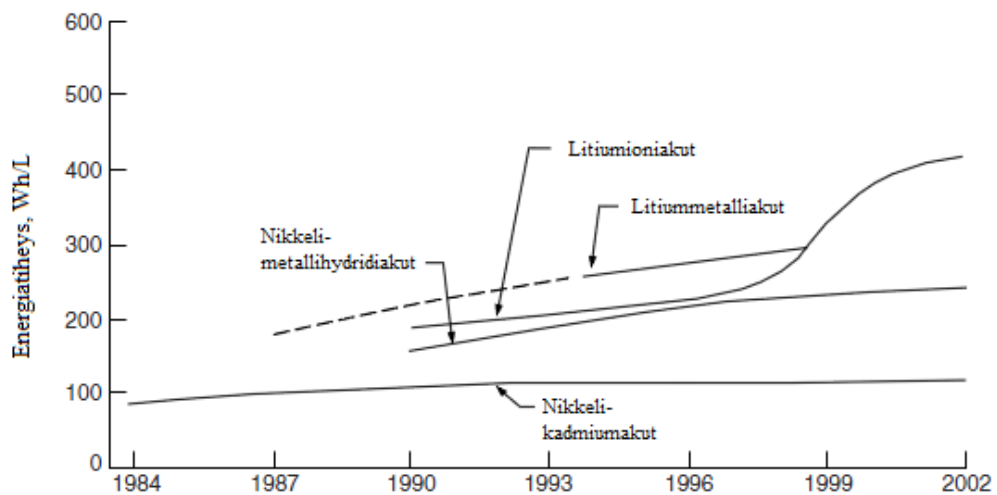
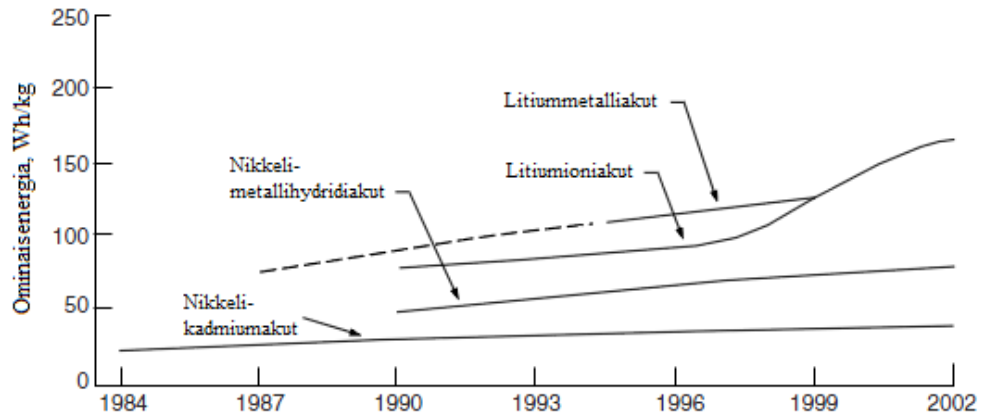
5 AKKUTYYPPIEN VERTAILUA

5.1 Kehitys ja ominaisarvot

Akkuja käytetään nykyään todella laajasti. Tärkeimmät käyttökohteet ovat ajoneuvoissa, rakennusten hätävalaistus- ja varajärjestelmissä, työkaluissa, leluissa, taskulampuissa, kameroissa, musiikkisoittimissa, tietokoneissa ja matkapuhelimissa. Uusimmat tärkeät käyttökohteet ovat sähkö- ja hybridi ajoneuvoissa sekä kannettavassa kulutuselektronikassa. Näiden käyttökohteiden suosio on johtanut nykyisten tekniikoiden jatkokehittelyyn sekä uusien akkukemioiden tutkimiseen. (Linden & B. Reddy 2002, 565.)

Uudelleenvarattavia akkuja on ollut käytössä jo yli sata vuotta. Vuonna 1859 kehitetty lyijy Akku on edelleen käytetyin akku. Edisonin vuonna 1908 keksimä nikkeli-rauta-akku tarkoitettiin alunperin sähköautoihin, mutta sitä käytettiin lähinnä trukeissa, maanalaisissa työkaluissa, junavaunuissa ja kiinteissä sovelluksissa. Se menetti vähitellen markkinaosuutensa korkean hintansa, huoltotarpeensa sekä matalan ominaisenergiansa ansiosta. Taskulevyllisiä nikkelikadmiumakkuja on valmistettu vuodesta 1909 ja niitä käytettiin lähinnä raskaaseen teollisuuskäyttöön. Sintratuilla levyillä toteutetut nikkelikadmiumakut kasvattivat tekniikalta saatavaa tehoa ja energiatiheyttä. Tämä avasi markkinat lentokone- ja viestintäkäyttöön 1950-luvulla. Suljettujen ja huoltovapaiden nikkelikadmiumakkujen keksiminen johti tekniikan laajaan käyttöön myös liikuteltavissa sovelluksissa. Nämä korvautuivat nikkelimetallihydridi- ja myöhemmin litiumioniakuilla, jotka tarjoavat korkeamman ominaisenergian ja energiatheyden. Litiumioniakkujen suorituskyky kasvoi suuresti 1990-luvun lopulla, kun keksittiin käyttää hiilimateriaaleja negatiivisessa elektrodissa, jolloin saavutettiin paljon suurempi ominaiskapasiteetti. (Linden & B. Reddy 2002, 566.)

Kuviossa 22 vertaillaan erilaisten akkutekniikoiden kehitystä ominaisenergian ja energiatheyden näkökulmasta.



KUVIO 22. Kehitys liikuteltavien akkujen suortuskyvyssä ominaisenergian (Wh/kg) ja energiatiheyden (Wh/l) mukaan. (Linden & B.Reddy 2002, 567.)

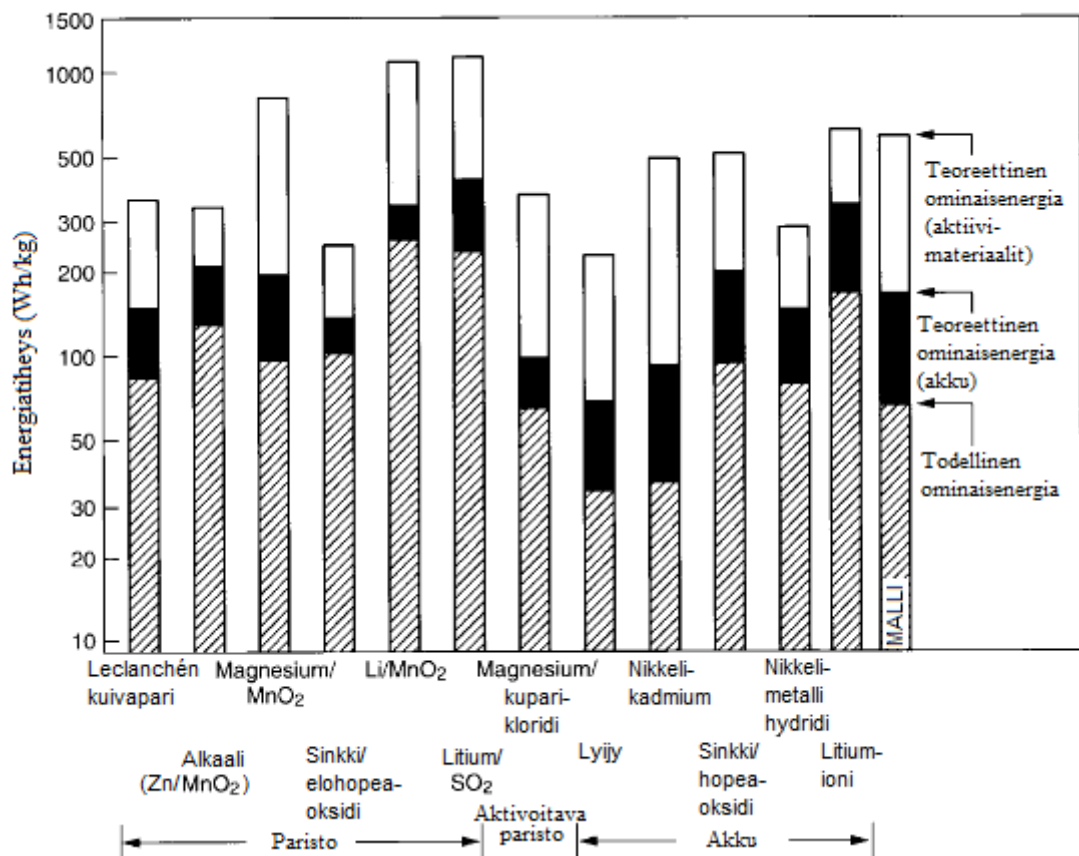
Liitteissä 1 ja 3 on esitelty tarkemmin erilaisten tekniikoiden ominaispiirteitä ja ominaisarvoja. Liitteestä 4 selviää mm. erilaisten akkutekniikoiden suositellut ja kielletyt varaustyyli, suositellut varausvirrat sekä ylivarauksen vahingollisuus. Lisäksi taulukossa on ilmoitettu suositellut lämpötilat varauksen aikana sekä varaushyötysuhteet.

Kuviossa 23 tarkastellaan erilaisista akkuteknologioista seuraavia arvoja:

1. Teoreettista ominaisenergiaa, joka perustuu pelkästään elektrodien aktiivimateriaaleihin.
2. Akun ominaisenergiaa käytännössä ottaen huomioon elektrolyytin ja reagoimattomat komponentit.
3. Akun todellista ominaisenergiaa purettaessa 20°C lämpötilassa optimaalisissa olosuhteissa.

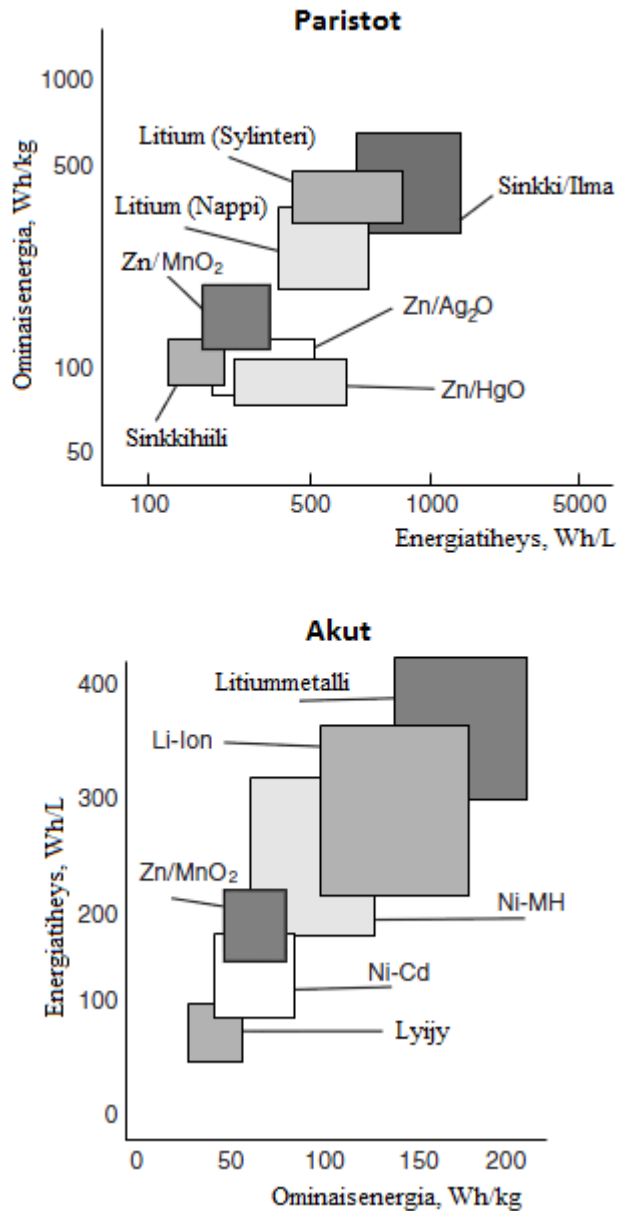
Kuvaajasta nähdään että akun materiaalien paino vähentää sen teoreettista energiatiheyttä melkein 50:llä prosentilla. Todellinen energia, joka saadaan käytännön akusta optimaalisissa olosuhteissa on vain 50...75% tästä arvosta.

Ominaisenergia, mikä akusta saadaan lähellä optimaalisia olosuhteita on vain 25...35% aktiivimateriaalien teoreettisesta energiasta. (Linden & B.Reddy 2002, 32.)



KUVIO 23. Akkutyypin teoreettiset ja todelliset ominaisenergiat. (Linden & B.Reddy 2002, 32.)

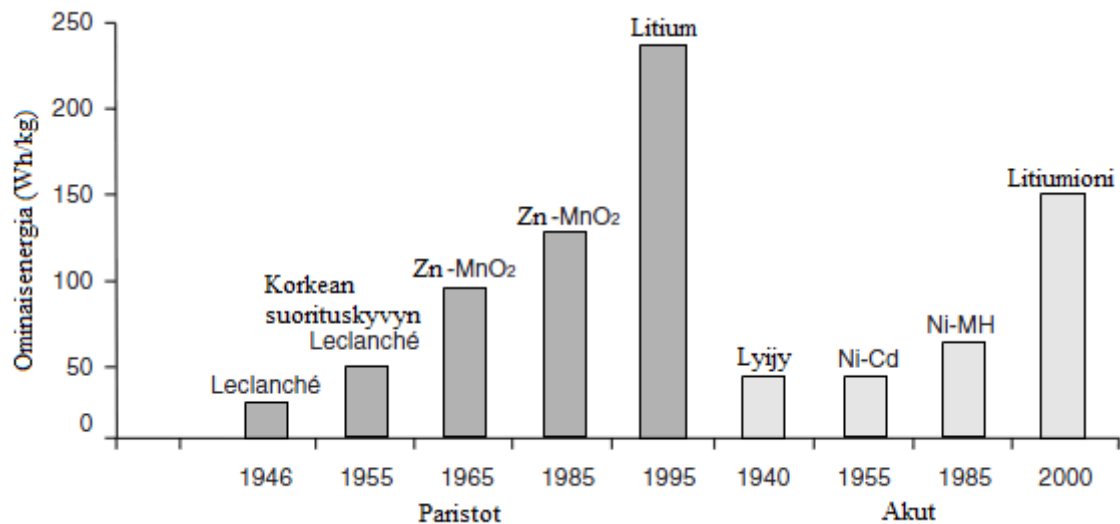
Kuviossa 24 nähdään suosituimpien akku- sekä paristoteknologioiden ominaisenergiat ja energiatiheydet piirrettynä alueiksi pelkän yhden arvon sijaan, jolloin on helpommin nähtävissä tulosten hajonta teknologian sisällä olosuhteista riippuen. (Linden & B.Reddy 2002, 33.)



KUVIO 24. Vertailua akku- ja paristotyyppien energianvarastoinnista. (Linden & B.Reddy 2002, 33.)

Akkuteknologia on ottanut suurimmat kehitysaskelensa edellisten 60-vuoden aikana. Uusien akkukemioiden lisäksi aikaisempia on jatkokehitetty. Tästä huolimatta

akkutekniikka ei pysy elektroniikkateollisuuden vauhdissa, jossa mikropiirien transistorimäärä kasvaa noin kaksinkertaiseksi 18 kuukauden välein. Tämä ilmiö on nimetty Mooren laiksi. Akkutekniikassa vastaan tulevat aktiivimateriaalien sähkökemialliset rajat. Käytännöllisten kemioiden ylärajat on pian saavutettu, samalla tutkimattomien materiaalien määrä pienenee. (Linden & B.Reddy 2002, 34.)



KUVIO 25. Paristo- ja akkuteknologioiden tuomat muutokset ominaisenergioihin. (Linden & B.Reddy 2002, 34.)

On myös huomioitavaa, että akkujen ominaisarvot ovat paristojen ominaisarvoja pienempiä. Tämä johtuu osittain pienemmästä aktiivimateriaalivalikoimasta. Lisäksi akuissa täytyy suosia rakenteita ja malleja, jotka parantavat uudelleenvaraamista sekä varaus-purkausjaksojen määrää. (Linden & B.Reddy 2002, 34.)

5.2 Käyttötavat ja akun valinta

Valittaessa akkua tiettyyn käyttötarkoitukseen täytyy ottaa huomioon monta erilaista tekijää. Jokaisen akkuteknologian ominaispiirteitä täytyy verrata käyttökohteen vaatimuksiin ja valita yksi, joka ne parhaiten täyttää. On tärkeää valita tietty tekniikka käyttökohteen kehitysvaiheessa. Näin voidaan tehdä kompromisseja akun ominaisuuksissa

ja käyttökohteen vaatimuksissa. Akkua valittaessa täytyy ottaa huomioon mm. seuraavia asioita:

1. Akkutyyppi: Paristo, aktivoitava paristo tai akku.
2. Sähkökemiallinen rakenne: Tekniikoiden hyödyt ja haitat eri käyttötarkoituksiin.
3. Jännite: Nimellinen- ja käyttöjännite. Suurin ja pienin sallittu jännite. Jännitteen säätö, purkauskäyrän profiili ja käynnistysaika.
4. Kuormitusvirta ja profiili: Vakiovirta, vakioresistanssi, vakioteho. Vakiokuorma, vaihteleva kuorma, pulssitettu kuorma.
5. Käyttöjaksot: Jatkuva vai epäsäännöllinen. Jakson aika huomioitava jos epäsäännöllinen.
6. Lämpötilavaatimukset: Kestääkö akku käyttökohteen vaatimaa lämpötilaa.
7. Käyttöikä: Akulta vaadittava käyttöikä.
8. Fyysiset vaatimukset: Koko, muoto, paino. Napojen sijainti ja koko ym.
9. Varastointi-ikä: Aktiivinen/aktivoitava järjestelmä. Akun varaustaso varastoituna. Varastoimisaika, lämpötila, kosteus ja muut olosuhteet.
10. Varaus-purkausjaksot: Käytetäänkö kelluvasti vai jaksoissa. Jaksojenkestomäärä. Varauksen saatavuus ja varauslaitteiston ominaisuudet. Varashyötysuhde.
11. Ympäristön olosuhteet: Värähtelyt, iskut, pyörimiset, kiihdytykset ym. Ilmakehän ominaisuudet (paine, kosteus)
12. Turvallisuus ja luotettavuus: Sallittu vaihtelu, vikojen yleisyys. Kaasun tai nesteen vuodon mahdollisuus. Myrkyllisten materiaalien käyttö. Toiminta vaikeissa tai vaarallisissa olosuhteissa. Ympäristöystävällisyys.
13. Epätavalliset tai tiukat käyttövaatimukset: Todella pitkän aikavälin tai äärimmäisissä olosuhteissa säilöminen ja käyttö. Korkea luotettavuus. Nopea käyttöönotto aktivoitaville järjestelmille. Erikoinen kotelointi (esim. paineistetussa tilassa). Erikoiset mekaaniset vaatimukset mm. törmäämiselle, kiihtyvyydelle, magneettisuudelle.

14. Huolto ja uudelleentoimitus: Hankkimisen helppous. Toimituksen saatavuus. Korvauksen helppous. Saatavilla olevat varauslaitteet. Erikoiskuljetukset ja tarvittavat hävittämismenetelmät.

15. Hinta: Hankintahinta, käyttöhinta, koko elinkaaren hinta. Kalliiden materiaalien käyttö.

(Linden & B.Reddy 2002, 142.)

Seuraavassa taulukossa tarkastellaan erilaisten akkutekniikkojen merkittävimpiä ominaisuuksia sekä yleisimpiä käyttökohteita.

TAULUKKO 3. Akkutyypin merkittävimmät ominaisuudet ja käyttökohteet. (Linden & B.Reddy 2002, 569.)

| Tekniikka | Ominaisuudet | Käyttökohteet |
|----------------|--|--|
| Lyijy: | | |
| Ajoneuvokäyttö | Suosittu ja halpa, keskinkertainen ominaisenergia, nopea purkaus/varaus, kestää lämmönvaihtelua, huoltovapaus. | Ajoneuvojen käynnistysakku, golfkärryt, ruohonleikkurit, traktorit, lentokoneet, merenkulku. |
| Ajoakku | Suunniteltu syviin 6...9 tunnin purkauksiin. | Trukit, materiaalinkäsittely, sähköajoneuvot ja hybridit. |
| Paikallinen | Kelluvaan käyttöön, pitkäikäinen, huoltovapaaseen käyttöön. | Varavoima, apuvälineet, UPS, kuormantasaaminen, energianvarastointi, hätävalaistus. |
| Kannettava | Suljettu, huoltovapaa, halpa hinta, kelluvaan käyttöön, keskinkertainen purkausjaksojen määrä. | Työkalut, pienet laitteet, jotkin kannettavat sähkölaitteet. (nykyään harvinaista) |

(jatkuu)

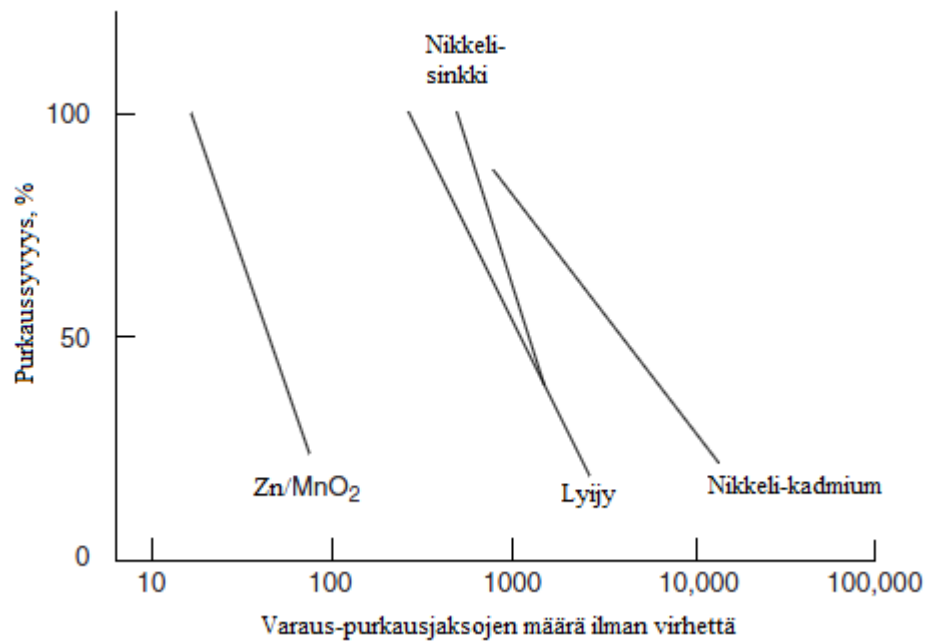
TAULUKKO 3. (jatkuu)

| Tekniikka | Ominaisuudet | Käyttökohteet |
|-------------------|---|--|
| Ni-Cd | | |
| Teollisuus ja FNC | Hyvä nopeissa varaus-purkausjaksoissa, toimivuus matalissa lämpötiloissa, tasainen jännite, erinomainen varaus-purkausjaksojen kestävyys. | Lentokoneet, teollisuus ja varavoima, kommunikaatiolaitteet. |
| Kannettava | Suljettu, huoltovapaa, kestää nopeita varaus-purkausjaksoja sekä matalia lämpötiloja, varaus-purkausjaksojen kestävyys. | Rautatiesovellukset, kulutuselektronikka, kannettavat työkalut, hakulaitteet, varavoima. |
| NiMH | Suljettu, huoltovapaa, nikkelikadmiumia korkeampi kapasiteetti | Kulutuselektronikka ja muut kannettavat käyttökohteet, sähköajoneuvot ja hybridit. |
| Litiumioni | Korkea ominaisenergia ja energiatiheys, varaus-purkausjaksojen määrä. | Kannettavat laitteet ja kulutuselektronikka, sähköajoneuvot, avaruustekniikka. |

Liitteessä 6 on taulukko, jossa vertaillaan akkutekniikkoja käänteisellä korkeakoulujen arvosana-asteikolla monesta eri näkökulmasta.

Purkaussyvyys vaikuttaa todella paljon akkujen kestävään varaus-purkausjaksojen määrään. Tavallisista akkutekniikoista nikkeli-rauta-akku ja venttiilisäädely taskulevytyyppinen nikkeli-kadmiumakku kestävät suurimman määrän varaus-purkausjaksoja ja niillä on pisin elinkaari. Kuviosta 26 puuttuvalla litiumionitekniikalla voidaan myös saavuttaa hyvä varaus-purkausjaksojen kestävyys. (Linden & B.Reddy 2002, 582.)

Lyijyakuista Fauren tahnalevytyyppiset akut omaavat lyhimmän käyttöiän. Paras varaus-purkausjaksojen määrä saavutetaan vapaa-ajan akkuna myytävällä putkielektrodirakenteella. Plantén rakenteella taas päästään pisimpään käyttöikänsä. (Linden & B.Reddy 2002, 582.)



KUVIO 26. Purkaussyvyyden vaikutus akkutekniikan varaus-purkausjaksojen kestävyteen. (Linden & B.Reddy 2002, 582.)

Varhaiset 1700- ja 1800-luvun kennot koteloitiin lasipurkkeihin ja kun kennot kasvoivat kokoa, käytettiin puisia säiliöitä. Myöhemmin tuli tarve kannettaville akuille ja kehiteltiin jonkinlainen kokostandardisointi. Uusia pienempiä kokoja alkoi ilmestyä 1950-luvun jälkeen. Taulukossa käydään läpi joidenkin historiallisten ja nykyisten akkujen fyysisiä kokoja. (Buchmann 2013e.)

TAULUKKO 4. Yleisimmät kannettavien laitteiden akkukoot. (Buchmann 2013e.)

| Koko | Mitat | Historia |
|-----------------|----------------------|--|
| F kenno | 33 x 90 mm | Esitely vuonna 1896 lyhtyihin, myöhemmin käytetty radioissa. Saatavissa Ni-Cd kennona nykyään. |
| D kenno | 34 x 61 mm | Esitely vuonna 1898 taskulamppuihin ja radioihin. |
| C kenno | 25,5 x 50mm | Esitely noin vuonna 1900. |
| B kenno | 20,1 x 56,8mm | Esitely vuonna 1900 siirrettävään valaistukseen, mukaanlukien polkupyörien valot euroopassa. |
| A kenno | 17 x 50mm | Saatavissa vain Ni-Cd kennona. Saatavissa myös puolikokoisena. |
| AA kenno | 14,5 x 50mm | Tunnetaan kynälamppuparistona. Tuli suosioon toisen maailmansodan jälkeen. |
| AAA kenno | 10,5 x 44,5mm | Kehitetty vuonna 1954, Kodak ja Polaroid kameroihin. Tuli suosituksi 1970-luvulla alkaaliparistona. |
| AAAA kenno | 8,3 x 42,5mm | Sivuhaara 9V paristosta, saatavilla vuodesta 1990 alkaen. |
| 4.5V kotelointi | 65 x 61 x 21mm | Kolme kennoa muodostaa litteän pariston. Lyhyt terminaalit positiivinen, pitkä negatiivinen. |
| 9V kotelointi | 48,5 x 26,5 x 17,5mm | Esitely vuonna 1956 transistoriradioihin. Sisältää kuusi AAAA-kennoa. |
| 18650 | 18 x 65mm | Kehitetty 1990-luvun puolivälissä litiumionitekniikalle. Yleisesti käytetty kenno mm. kannettavien tietokoneiden akuissa. Myös mm. Tesla Roadster sähköauton akkupaketissa käytetty kennotyyppi. |
| 26650 | 26 x 65mm | Suurempi litiumionikenno teollisuuskäyttöön. |
| 26700 | 26,4 x 70mm | Hieman 26650-kennoa leveämpi ja pidempi. |

5.3 Kustannustarkastelu

Akun hintaa voidaan tarkastella useammalta eri kantilta riippuen käyttötavasta. Ostohinta on kustannusarvion perusta. Tekijät jotka vaikuttavat hintaan ovat mm. varauserä, purkausjaksojen saatavissa oleva määrä tai määrä, jonka kohde saa akun eliniän aikana.

Muita tärkeitä perusteita ovat hinta varaus-purkausjaksolle ja kokonaiskilowattituntimäärälle. (Linden & B.Reddy 2002, 585.)

Akun varauslaitteiston, huollon ja niihin liittyvien tarvikkeiden kulut täytyy myös huomioida arviota tehtäessä. Poistumistie- ja turvavalaisimien akkujen ja käynnistysakun hinta määräytyy suuresti akun kalenteri-ian mukaan, jolloin tärkein tekijä on hinta käyttövuotta kohden. (Linden & B.Reddy 2002, 585.)

Lyijyakut ovat akkutekniikoista selvästi halvimpia, erityisesti käynnistysakut. Paikalliset lyijyakut ovat kalliimpia pienemmästä valmistusmäärästä ja monimutkaisemmasta rakenteestaan johtuen. Yleensä paikallisetkin lyijyakut tulevat silti muita akkuja halvemmiksi. Seuraavaksi halvimmat ovat nikkeli-kadmiumakut ja sinkki-mangaanidioksidiakut ja niiden jälkeen tulevat nikkeli-metallihydridi ja litiumperäiset akut. Nikkeli-rauta-akut ja hopeaan perustuvat akut ovat materiaaleistaan johtuen todella kalliita jo valmistuskustannuksiltaan. Pienten kannettavien laitteiden litiumioni ja litiumpolymeeriakut ovat suosionsa ansiosta halventuneet jatkuvasti ja nykyään ne ovatkin lähes ainoa järkevä vaihtoehto kulutuselektroniikkaan, kuten matkapuhelimiin ja kannettaviin tietokoneisiin. Hintansa lisäksi litiumioni- ja litiumpolymeeritekniikan etuna on suuri ominaisenergia ja energiatiheys. (Linden & B.Reddy 2002, 585.)

Pienissä kannettavien laitteiden akuissa hinta määräytyy hyvin paljon kennon fyysisen koon ja kapasiteetin mukaan. Pienet nappikennot ovat kalliimpia kuin isot sylinterimäiset ja laatikkomaiset (esim AA, AAA, C ja D-koteloidut). (Linden & B.Reddy 2002, 585.)

Kannettavissa laitteissa käytettyjen akkujen ja paristojen vertailua on liitteessä 2, jossa mainitaan myös teknologian hinta wattitunnille. Taulukossa sitä kuitenkin tarkastellaan vain ostohinnan näkökulmasta kuluttajalle.

TAULUKKO 5. Maailmanlaajuiset akkumarkkinat valmistajien hinnoilla vuonna 1999. Luvut ovat miljoonia dollareita. (Linden & B.Reddy 2002, 568.)

| Markkinasegmentti | Akkutekniikka | | |
|--|---------------|--------|------------|
| | Lyijy | Alkali | Litiumioni |
| Ajoneuvojen käynnistysakut | 9600 | – | – |
| Teollisuus: Varavoima ja UPS-käyttö | 1500 | 400 | – |
| Trukit, lavansiirtovaunut ym. | 1200 | 200 | – |
| Kulutustavarat ja työkalut, pienet suljetut kennot. | 200 | 2430 | 2500 |
| Aurinkoenergian varastointi, sähköverkon kuormantasaus ym. | 130 | 30 | – |
| Sotilaallinen-, lentokone-, avaruus- ja sukellusvenekäyttö | 70 | 400 | – |
| Ajoneuvojen työntövoima: Golfkärryt | 200 | – | – |
| Sähkö- ja hybridiajoneuvot | 40 | 200 | – |
| Summa | 12940 | 3460 | 2500 |

Tällä hetkellä litiumioniakkujen markkinaosuus on paljon taulukon esimerkkiä suurempi. Sähkö- ja hybridiajoneuvokäytössä sekä kulutuselektronikassa litiumioniakku on lähes poikkeuksetta paras vaihtoehto. Hieman vanhemmissa hybridiajoneuvoissa ja työkaluissa käytetään vielä paljon alkalitekniikkaa, kuten NiCd- ja NiMH-akkuja tai akustoja.

Seuraavassa taulukossa vertaillaan eri tekniikoiden hintaa ostohinnan ja varauspurkausjaksojen perusteella. Se ei kata varauslaitteistojen tai varattaessa tarvittavan sähköenergian hintaa. Taulukossa tarkasteltavat akut ovat kaupallisia akkuja mm. tietoteknisistä-, tietoliikenne- ja lääkintälaitteista. (Buchmann 2013f.)

TAULUKKO 6. Akkutekniikoiden energia- ja hintavertailu. (Buchmann 2013f.)

| | Lyijyakku | NiCd | NiMH | Li-ion |
|---------------------------|-----------|---------|----------|----------|
| Kapasiteetti | 2000 mAh | 600 mAh | 1000 mAh | 1200 mAh |
| Akun jännite | 12V | 7,2V | 7,2V | 7,2V |
| Energia purkausjaksolle | 24 Wh | 4,5 Wh | 7,5 Wh | 8,6 Wh |
| Purkausjaksojen määrä | 250 | 1000* | 500 | 500 |
| Akun hinta (arvio, US \$) | 50 | 50 | 70 | 100 |
| Hinta kWh:lle (US \$) | 8,50 | 11,00 | 18,50 | 24,00 |

* määrä perustuu akkuun, jota huolletaan.

Fossiilisten polttoaineiden huetessa maiden hallinnot ja yksityiset sektorit tutkivat vaihtoehtoisia energialähteitä. Taulukossa 7 vertaillaan 1kW:n voiman tuottamista ottaen huomioon alkuinvestoinnin, polttoaineiden kulutuksen ja lopulta laitteistojen uusimisen. Sähköverkosta saatava energia on lähes aina kustannustehokkainta. Ajoneuvokäytössä mm. bensiini-, diesel- tai etanolikäyttöiset polttomoottorit tulevat halvimmiksi. Hinnat ovat yhdysvaltojen dollareita. (Buchmann 2013f.)

TAULUKKO 7. Kuluttajan hankintahinta 1kW energialle eri lähteistä. (Buchmann 2013f.)

| Polttoaine | Laitteisto 1kW:n tuottamiseen | Elinikä | Polttoaineen hinta/kWh | Lopullinen hinta/kWh |
|---|--|---|---------------------------|---|
| Litiumioni ajoneuvokäyttöön | 1 000 USD/kW (perustuu 10kW akkuun 10 000 USD hinnalla) | 2 500h (korvaamishinta 0,40 USD/kW) | 0,10 USD | 0,50 USD (korvaamishinta + polttoaineen hinta) |
| Polttomoottori ajoneuvokäyttöön | \$30/kW (perustuu polttomoottoriin \$3 000/100kW) | 4 000h (korvaamishinta \$0.01/kW) | 0,33 USD | 0,34 USD |
| Polttokenno -kannettavaan -siirrettävään -paikalliseen käyttöön | 3 000 – 7 500 USD | 2 000h 4 000h 40 000h | 0,35 USD | 1,85...4,10 USD 1,10...2,25 USD 0,45...0,55 USD |
| Sähkö sähköverkosta | – | – | 0,10 USD | 0,10 USD |

Polttokenno muuntaa tehokkaimmin polttoaineen sähköenergiaksi, mutta korkeat laitekustannukset tekevät tästä energialähteestä kalleimman, kun vertaillaan hintaa kilowattitunnille. (Buchmann 2013f.)

Vuonna 1994 Sylinterimallisen 18650-koteloidun litiumionikennon valmistus maksoi yli kymmenen yhdysvaltain dollaria ja sen kapasiteetti oli vain 1100 mAh. Vuonna 2001 hinta oli pudonnut kahteen dollariin ja kapasiteetti noussut 1900 mAh:n. Nykyään korkealla energiatiheydellä olevat 18650-kennot pystyvät jopa yli 3000mAh:n kapasiteettiin ja valmistushinnat ovat edelleen laskeneet. (Buchmann 2013d.)

Litiumioniakkujen maailmanlaajuinen markkinaosuus oli suunnilleen 38 prosenttia akkumyyntin tuloista vuonna 2009. (Buchmann 2013d.)

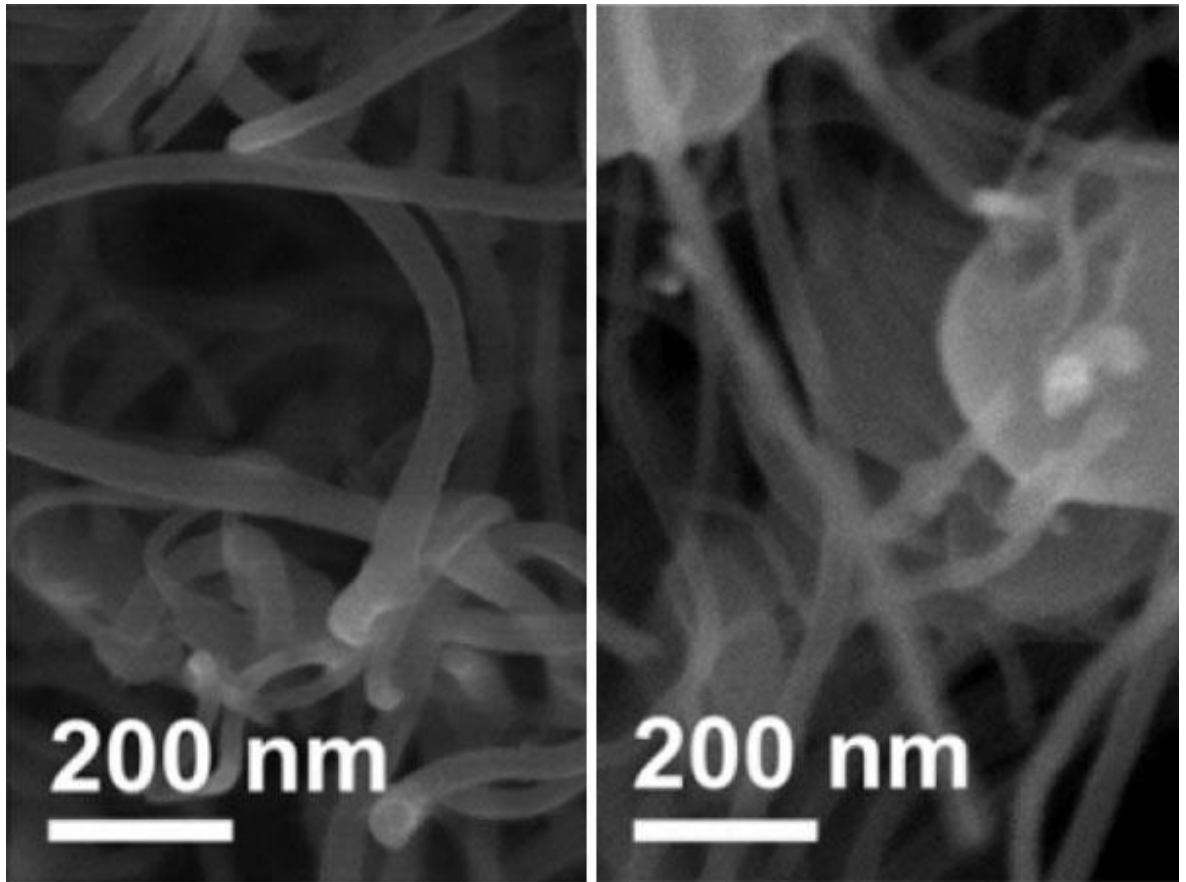
6 TULEVAISUUDEN AKKUTEKNOLOGIAT

Kappaleessa tarkastellaan uusia kehitysasteella olevia akkuteknologioita. Ne käydään läpi sähköajoneuvojen näkökulmasta, sillä se on tällä hetkellä niiden suurin potentiaalinen kohde. Lupaavimmat tekniikat tulevat todennäköisesti kypsemässä kehitysvaiheessa myös kulutuselektroniikan käyttöön, sillä se on toinen todella suuri markkinakohde.

Tällä hetkellä sähköautojen osuus automarkkinoista on vielä marginaalista. Muutaman vuoden sisällä sähkö- ja hybridautojen markkinaosuus voi saavuttaa prosentin osuuden uusien autojen markkinoista. Tämä tarkoittaisi noin 150 000 autoa. Toyota tämänhetkisenä markkinajohtajana on myynyt lähinnä nikkeli-metallihydridiakuilla varustettuja autoja, mutta monet uudet sähkö- ja hybridimallit on varustettu litiumioniakuin. Litiumioniakkuja pidetään tällä hetkellä suorituskykyisimpänä tekniikkana ajoneuvokäytössä. Ne tarjoavat parhaan tehon, pisimmän toimintamatkan ja nopeimman uudelleenvarausajan. Toyotan uudet Prius- ja RAV4-mallit, sekä Prius hybridi käyttävät myös litiumionitekniikkaa. (Berg 2013.)

Nykyisten litiumioniakustojen toimintamatkat jäävät todella paljon tämän hetkisille bensiini- ja dieselautoille. Lisäksi sähköautot maksavat noin 50% enemmän. Valtioiden aivoriihet, yliopistot ja yritykset kehittelevät jatkuvasti uudenlaisia akkutekniikoita. (Berg 2013.)

Massachusettsin teknologiainstituutissa yhdysvalloissa on kehitteillä hiilinanoputkielektrodiin perustuva litiumioniakkuteknologia. Hiilinanoputkia on onnistuttu käyttämään negatiivisen elektrodin lisäksi myös positiivisessa elektrodissa. Hiilinanoputkia ladotaan elektrodin kerroksittain. Tällä tekniikalla voitaisiin myös parantaa kondensaattoreiden suorituskykyä tai luoda kondensaattorin ja akun yhdistelmä. (Berg 2013.)

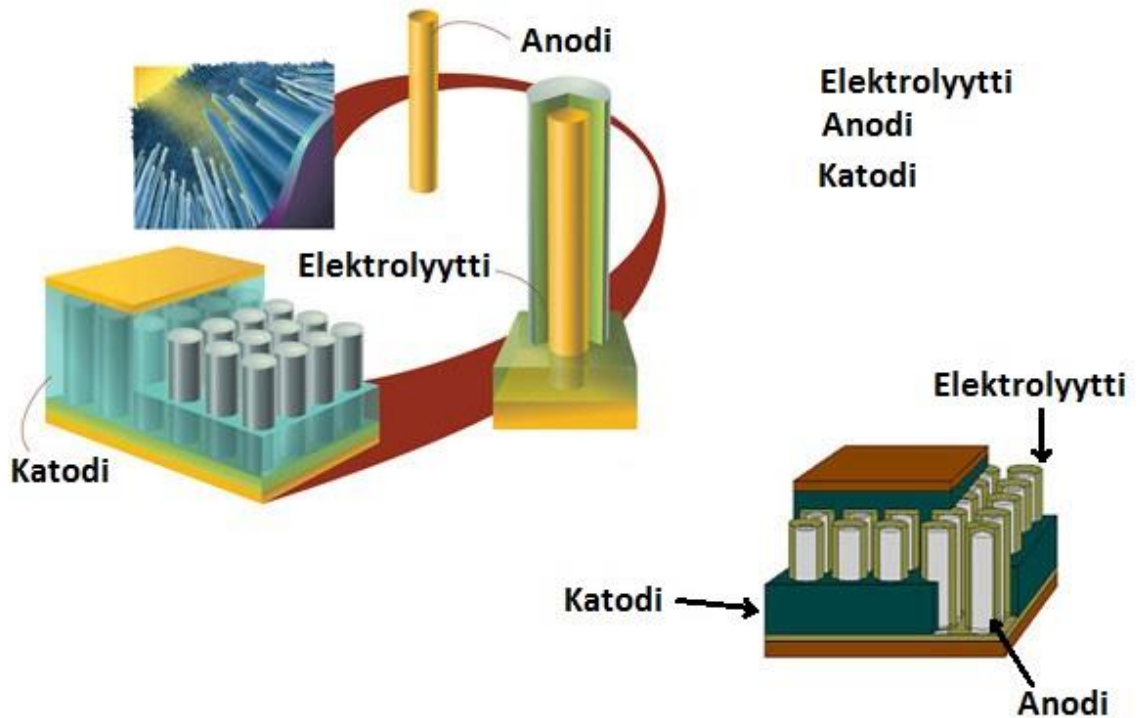


KUVIO 27. Mikroskooppikuva hiilinanoputkista. (Berg 2013.)

Litiumioniakku, jossa katodi on toteutettu kuparisilla nanojohtimilla on kehitteillä Coloradon osavaltion korkeakoulussa. Se korvaksi huokoisen grafiittielektrodin mikroskooppisen pienillä kuparijohtimilla. Tällä tekniikalla valmistettua akkua sanotaan 3D-yksiköksi, koska mikroskooppisen pienet johtimet voivat varastoida ioneita koko pinta-alalleen pelkän tasaisen pinnan sijasta. Kuparia pidetään graffitia parempana elektrodimateriaalina, koska se varastoi enemmän ioneja. (Berg 2013.)

Akku on siirtynyt vuonna 2005 esitellystä ideasta konseptiksi vuonna 2009 ja osoitettu toimivaksi ideaksi. Tällainen akku olisi energiatiheydeltään paljon nykyisiä litiumioniakkuja parempi. Yhdysvalloissa akun suorituskyky potentiaalinsa ansiosta perustettiin kaupallinen yritys valtion energiaosaston osittain tukemana tutkimaan teknologian käyttöä sähköajoneuvokäytössä. (Berg 2013.)

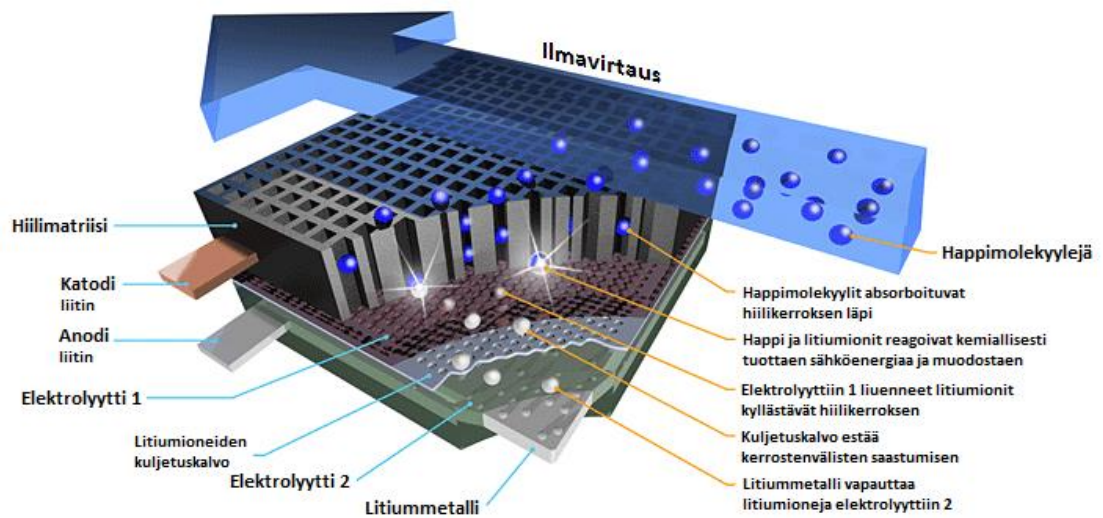
25 miljoonaa nanojohtinta kolikon kokoisella alueella



KUVIO 28. Havainnollistamiskuva kuparisen nanojohtimen käytöstä litiumakussa. (Berg 2013.)

Yritykset sijoittavat tekniikoihin, joiden uskotaan kasvavan lähitulevaisuudessa. Esimerkkinä IBM, joka luottaa litium-ilma akkujen läpilyöntiin tukemalla sen kehitystä. Heidän tavoitteenaan on kasvattaa sähköajoneuvojen toimintamatka 800 kilometriin yhdellä varauksella. Tekniikan uskotaan tulla kaupalliseen käyttöön vasta vuonna 2020. (Berg 2013.)

Tekniikkana on avoin järjestelmä, joka käyttää tavallista ilmaa hyödykseen. Akun purkauksen aikana ilmassa oleva happi reagoi litiumioneiden kanssa muodostaen litiumperoksidia hiilimatriisille. Uudelleenvarattaessa happi luovutetaan takaisin ilmakehään ja litiumi menee takaisin anodiin. (Wilcke 2013.)



KUVIO 29. IBM:n näkemys litium-ilma akusta. (Wilcke 2013.)

Yhdysvalloissa Northwesternin korkeakoulussa kehitellään litiumiin ja piihin keskittyvää akkutekniikkaa. Tässä tekniikassa tavoitteena on käyttää piitä elektrodeina hiilen sijaan. Tavoitteena on rakentaa akku, joka antaisi enemmän kapasiteettia. Lisäksi akku olisi todella nopea varata. (Berg 2013.)

Michiganin teknisessä korkeakoulussa niinikään työskennellään kondensaattori-akkuhybridin parissa. Tekniikassa katodina toimii hiilivahto. Tarkoituksena on yhdistää akun energiatiheys ja kondensaattoreiden purkausominaisuudet. (Berg 2013.)

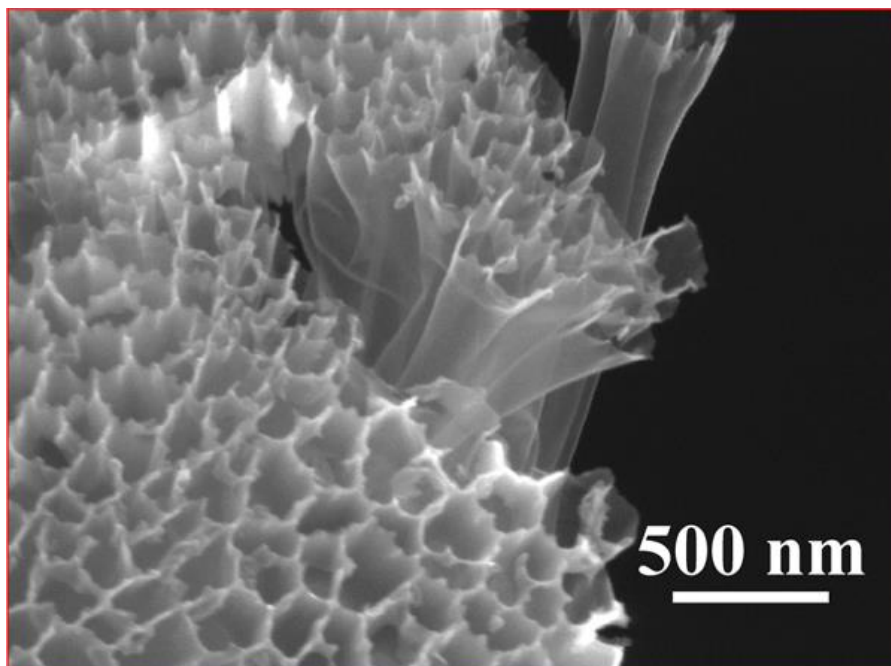
Teknologia perustuu osittain rakenteeseen, jota kutsutaan nimellä epäsymmetrinen kondensaattori. Katodi rakentuu nikkelioksihydroksidista, samasta aineesta jota käytetään nikkeli-kadmium- tai nikkeli-metallihydridiakuissa. Useimmissa akuissa jotka sisältävät nikkelioksihydroksidia käytetään nikkeliä mekaanisena tukena ja virrankeräimenä, tässä nikkeli korvataan hiilivaahdolla. Se on paljon kevyempää ja halvempaa. Vahto on todella huokoista ja 72% sen tilavuudesta on tyhjää tilaa. Tämä tila täytetään nikkelioksihydroksidilla. Hiilivahto voidaan kaiken lisäksi valmistaa uusiutuvasta biomassasta. (Goodrich 2011.)

Tekniikan paras ominaisuus on kuitenkin varaus-purkausjaksojen kesto, joka on paljon korkeampi kuin muissa akkutekniikoissa. Kehittäjät ovat saavuttaneet 127 000 varaus-

purkausjaksoa. Epäsymmetriset kondensaattorit voivat purkautua ja varautua todella nopeasti, joten yksi todella mielenkiintoinen käyttökohde olisi ajoneuvon jarrutusenergian talteenotto. (Goodrich 2011.)

Lawrence Berkeley'n kansallislaboratorion energiaosastolla kehitellään litiumakkua, joka voisi varastoida paljon enemmän energiaa kuin nykyiset sähköajoneuvojen akut. Idea tunnetaan nimellä Litiumpiipolymeeriakku ja se käyttää piielektrodeja. Muista vastaavista tekniikoista poiketen akkua varten kehitelty polymeeri pitää elektrodien rakenteen kasassa niiden laajentuessa ja supistuessa. (Berg 2013.)

Stanfordin yliopiston tutkijat yrittävät parantaa litiumioniakun energiatiheyttä sekä pidentää sen käyttöikää. He ovat käyttäneet nanotekniikkaa apunaan anodin ja katodin valmistusprosessissa. Kyseisen tekniikan katodina käytetään rikillä sisältä päällystettyjä onttoja hiilinanoputkia. Elektrolyyttiä on muokattu ja anodi rakentuu piinanojohtimista. Litiumrikkiakku on saanut paljon huomiota pienen valmistuskustannuksen ja rikin myrkyttömyyden takia. (Keller 2011.)



KUVIO 30. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva katodimateriaalista. (Keller 2011.)

Aikaisemmissa litiumrikkiakkeissa rikillä on päällystetty suhteellisen avoimia hiilirakenteita ja siitä syystä elektrolyytti pääsi kontaktiin rikin kanssa. Litiumpolysulfidi

niminen keskiasteen reaktiotuote liukeni näin ollen elektrolyyttiin, mikä aiheutti akun kapasiteetin laskemisen. Akussa käytettyjen onttojen nanokuitujen pituus on noin 300 kertaa niiden halkaisija. Nanokuidun pituus ja kapeus estää polysulfideja vuotamasta ulos. Elektrolyyttiin laitetuilla lisäaineilla akun coulombinen hyötysuhde on saatu paremmaksi. (Keller 2011.)

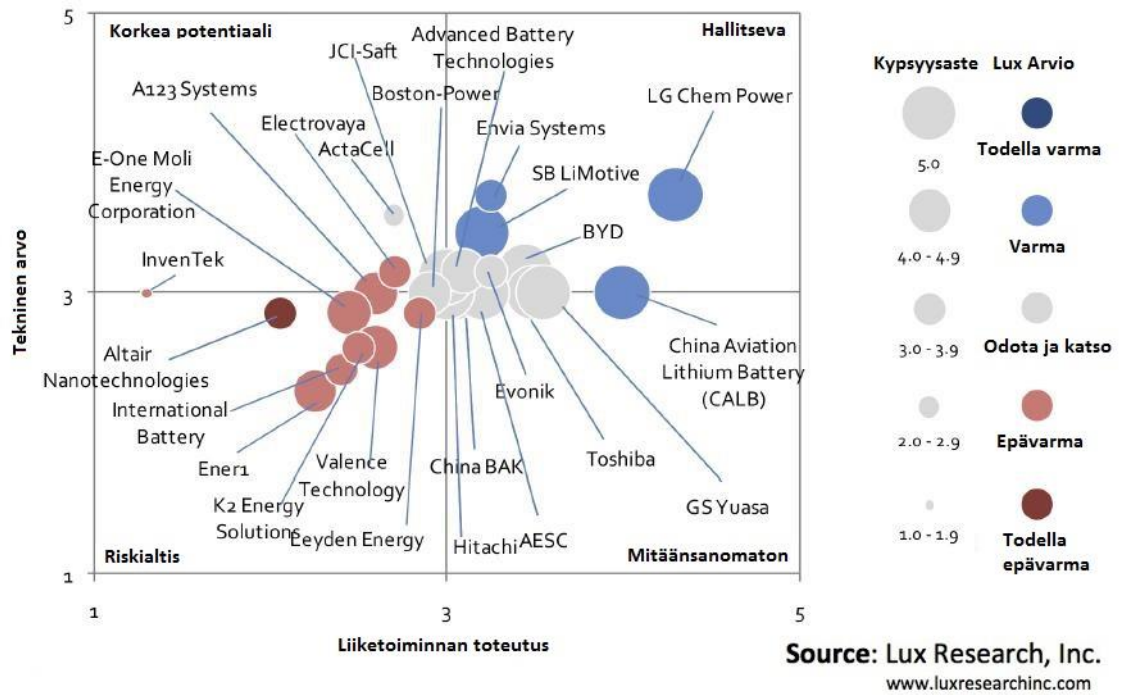
Envia Systems kehittää litiumioniakkua, jossa katodimateriaali perustuu mangaaniin. Mangaani on halvempaa kuin käytetyimmät kobolttiin perustuvat katodimateriaalit. Envian mukaan akku pystyisi antamaan sähköajoneuvolle noin 500 kilometrin kantaman. (Berg 2013.)

Envian akkuteknologian pitäisi laskea sähköajoneuvojen hinnat polttomoottoreilla varustettujen autojen hintatasolle. Muun muassa General Motors on sijoittanut Envian Systemssiin. GM on lupautunut käyttämään autoissaan Envian tekniikkaa, kun se on täysin kehittynyt. Yritys on saavuttanut akullaan 400 Wh/kg energiatiheyden. Kennon naulaläpäisytesteissä yrityksen suunnittelu on kuvien mukaan toiminut hyvin. Differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrin kuvaaja osoittaa vain yhden suuren eksotermisen piikin noin 275°C lämpöalueella. Tämä osoittaa että pitkään jatkuvaa reaktiota, kuten lämpökarkaamista ei pitäisi olla. (Envia 2013.)



KUVIO 31. Envian kenno ja kilpailijan kenno naulaläpäisytestissä. (Envia 2013.)

Lux Research Inc on laatinut litiumioniakkujen kehittäjistä innovaatoruudukon, jossa se vertailee yritysten teknistä arvoa ja liiketoiminnan toteutusta. Kilpailijoita on niin paljon, että osa niistä tulee kaatumaan ja osa on jo kaatunut. (See 2011.)



KUVIO 32. Luxin innovaatiotaulukko litiumioniakkujen kehittäjistä. (See 2011.)

7 TULOKSET JA POHDINTA

Opinnäytetyöstä kehittyi eräänlainen opas joka hyödyttää kuluttajia, tekniikan alan ammattilaisia sekä opetushenkilökuntaa ja opiskelijoita. Olen vertaillut keskenään akkujen ominaisarvoja, sähkökemiallisia reaktioita ja rakenteiden erilaisuutta sekä eri akkujen hyviä ja huonoja puolia. Työssä olen keskittynyt käytetyimpiin akkutyyppeihin. Työtä tehdessäni olen todennut uudempien akkuteknologioiden kehittyneen pääsääntöisesti entisiä paremmiksi.

Lyijyakut ovat säilyneet yleensä ajoneuvojen käynnistysakkuina. Lentokoneissa, helikoptereissa ja joissakin sotilasajoneuvoissa nikkelikadmiumakku on ollut pitkään käytetyin. Kadmiumin myrkyllisyyden vuoksi nikkelikadmiumakuista on nykyisin suurimmalta osin luovuttu. Yleensä nikkelikadmiumakut on korvattu nikkelimetallihydridiakuilla. Monissa sovelluksissa taas nikkelimetallihydridiakut on korvattu litiumioniakuilla lukuunottamatta sovelluksia, joissa vaaditaan akulta mekaanista kestävyyttä. Litiumioniakun huonoja puolia on sen heikko kestävyys väärin varattaessa ja epävakaas kennon vaurioituessa. Litiumakuista on kehitteillä prototyyppejä, joissa akun mekaanista kestävyyttä on saatu lisättyä ja turvallisuutta parannettua.

Sähköautojen yleistyminen lisää akkujen kysyntää ja valmistustarvetta. Aiemmin niissä käytettiin nikkelimetallihydridiakkuja, mutta nykyään käytetään lähes pelkästään litiumakkuja. Koska käynnistysakkuja ei enää sähköajoneuvoissa tarvita, tulee lyijyakkujen käyttö tässä sovelluksessa todennäköisesti vähenemään.

Kulutuselektronikassa (esim. matkapuhelimet, kannettavat tietokoneet ja akkutyökalut) kehityskulku on ollut vastaavanlainen kuin edellä kerrotuilla paikallisilla akuilla. Nikkelimetallihydridiakkuja on vielä jonkinverran käytössä, mutta pääsääntöisesti on siirrytty käyttämään litiumioniakkuja.

Opinnäytetyötä tehdessäni olen oppinut paljon akuista ja niiden historiasta käytyäni läpi valtavan määrän englanninkielistä akkuteknologiaan liittyvää aineistoa. Kielen ymmärtäminen ei ole ollut ongelma. Kuitenkin tekstin kääntäminen suomenkieliseksi siten, että asiasisältö ei muutu, on ollut haasteellista ja aikaa vievää. Olen myös tarkistanut

käännöksiäni vertaamalla niitä joihinkin löytämiini vastaavia aiheita käsitteleviin suomenkielisiin artikkeleihin.

Olen pohtinut olisiko lähestymistapa aiheen käsittelyyn pitänyt olla toisenlainen. Mietin myös olisiko työhön pitänyt sisällyttää enemmän akkujen teknisiä tietoja ja ominaisarvoja ja vertailla niitä keskenään. Tällöin työ olisi ollut teoreettisempi ja lukijalle hankalammin lähestyttävä. Litiumioniakut ovat nykyään suosionsa vuoksi aiheena niin laaja, että pelkästään niistä olisi jo lopputyön aiheeksi.

Työn tilaajan toivomuksena oli tarkastella akkutyyppien hankinta- ja käyttökustannuksia pitkällä aikavälillä. Tällaista tietoa ei ollut helposti saatavilla. Tämänhetkisiä hankintakustannuksia olisin pystynyt selvittämään, mutta tietoa hankintakustannusten muutoksista en saanut edes akkujen jälleenmyyjiltä. Käyttökustannusten selvittely oli lähes mahdotonta, liittyen akkujen erilaiseen käyttöikään eri käyttötarkoituksissa. Akkujen kustannustarkastelun jakaminen eri akkutekniikoihin ei olisi ollut järkevää, koska akkujen fyysinen koko ja varauskapasiteetti vaihtelee käyttötarkoituksen mukaan. Lopulta yritin jopa vertailla erilaisissa akuissa käytettyjen raakametallien hintoja, mutta tämäkään lähestymistapa ei tuottanut tulosta. Raakametallien hintojen vaihtelu ei ollut niin suurta, että se olisi merkittävästi vaikuttanut akkujen lopulliseen hankintahintaan.

LÄHTEET

- Bellis, M. 2013. History Timeline of the Battery. Www-dokumentti. Saatavissa: <http://inventors.about.com/od/bstartinventions/a/History-Of-The-Battery.htm>. Luettu 11.1.2013.
- Linden, D. & B. Reddy, T. 2002. Handbook of Batteries. 3. uudistettu painos. USA: McGraw-Hill.
- Buchmann, I. 2013. Battery University. When was the Battery invented?. Www-dokumentti. Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/when_was_the_battery_invented Luettu 24.1.2013.
- Buchmann, I. 2013. Battery University. Absorbent Glass Mat (AGM). Www-dokumentti. Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/absorbent_glass_mat_agm Luettu 7.2.2013.
- Buchmann, I. 2013. Battery University. Types of Lithium-ion. Www-dokumentti. Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion Luettu 15.11.2013.
- Buchmann, I. 2013. Battery University. Lithium-based Batteries. Www-dokumentti. Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries Luettu 16.11.2013.
- Buchmann, I. 2013. Battery University. Cost of Power. Www-dokumentti. Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/cost_of_power Luettu 17.10.2013.
- Buchmann, I. 2013. Battery University. A look at Old and New Battery Packaging. Www-dokumentti. Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/battery_packaging_a_look_at_old_and_new_sys_tems Luettu 18.11.2013.
- Brand, M., Neaves, S. & Smith, E. Planté Battery. Museum of Electricity & Magnetism. Www-dokumentti. Saatavissa:

<http://www.magnet.fsu.edu/education/tutorials/museum/plantebattery.html>. Luettu
25.1.2013.

Hämeenöja, E. 1993. Akkuopas. Espoo: Erkki Ahlavuo Oy.

Margat-L'Huillier, L. 1904. Leçons de Physique ; Éditions Vuibert et Nony. Illustration
d'un élément de pile électrique Daniell. Ranska.

Fairbanks, John W. 2004. Engine Maturity, Efficiency, and Potential Improvements.
Www-dokumentti. Saatavissa:
[http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/deer_2004/session1/2004_deer_fairba
nks.pdf](http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/deer_2004/session1/2004_deer_fairbanks.pdf). Luettu 22.5.2013.

Weal, E. & Kumar R. Vasant. 2013. Lead/acid batteries. University of Cambridge. Www-
dokumentti. Saatavissa: http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_lead_acid.php
Luettu 4.8.2013.

Berg, P. 2013. 8 Potential EV and Hybrid Battery Breakthroughs. Popular Mechanics.
Www-dokumentti. Saatavissa: [http://www.popularmechanics.com/cars/news/fuel-
economy/8-potential-ev-and-hybrid-battery-breakthroughs](http://www.popularmechanics.com/cars/news/fuel-economy/8-potential-ev-and-hybrid-battery-breakthroughs) Luettu 10.10.2013.

Wilcke, W. 2013. The Battery 500 Project. IBM. Www-dokumentti. Saatavissa:
http://www.ibm.com/smarterplanet/us/en/smart_grid/article/battery500.html Luettu
12.10.2013

Goodrich, M. 2011. Carbon Foam: The Key Ingredient of a Better Battery?. Michigan
Tech News. Www-dokumentti. Saatavissa:
<http://www.mtu.edu/news/stories/2011/november/story55371.html> Luettu 13.10.2013

Keller, Sarah J. 2011. Sulfur in hollow nanofibers overcomes challenges of lithium-ion
battery design. Stanford university news. Www-dokumentti. Saatavissa:
<http://news.stanford.edu/news/2011/october/sulfur-nanofibers-battery-100411.html> Luettu
14.10.2013

Envia Systems. 2013. Powering the next generation of electric vehicles with the highest
capacity, lightest weight and lowest cost lithium-ion batteries. Envia Systems, Inc. Www-
dokumentti. Saatavissa: <http://enviasystems.com/innovation/> Luettu 15.10.2013

See, K. 2011. Ranking Li-ion battery developers on the Lux Innovation Grid. Lux Research Inc. Www-dokumentti. Saatavissa: <http://www.luxresearchinc.com/blog/2011/09/ranking-li-ion-battery-developers-on-the-lux-innovation-grid/> Luettu 15.10.2013

Etälukio. 2013. Hapettuminen ja pelkistyminen. Opetushallitus. Www-dokumentti. Saatavissa: <http://www02.oph.fi/etalukio/opiskelumodulit/kemia/kemia1/redoxkeh.html> Luettu 4.11.2013

Tietoverkkolaboratorio. 1998. Toimintaperiaate. Tietoverkkolaboratorio. Teknillinen korkeakoulu. Www-dokumentti. Saatavissa: <http://www.netlab.tkk.fi/opetus/s38118/s98/htyo/34/rakenne.shtml> Luettu 4.11.2013

LIITTEET

Yleisimpien akkutyypin ominaispiirteitä

LIITE 1/1

| Common name | Lead-acid | | | | Nickel-cadmium | | | |
|--|---|--|---|---|--|---|---|---|
| | SLI | Traction | Stationary | Portable | Vented pocket plate | Vented sintered plate | Scaled | FNC |
| Chemistry: Anode Cathode Electrolyte | Pb PbO ₂ H ₂ SO ₄ (aqueous solution) | Pb PbO ₂ H ₂ SO ₄ (aqueous solution) | Pb PbO ₂ H ₂ SO ₄ (aqueous solution) | Pb PbO ₂ H ₂ SO ₄ (aqueous solution) | Cd NiOOH KOH (aqueous solution) | Cd NiOOH KOH (aqueous solution) | Cd NiOOH KOH (aqueous solution) | Cd NiOOH KOH (aqueous solution) |
| Cell voltage (typical), V: | | | | | | | | |
| Nominal | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| Open circuit | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 1.29 | 1.29 | 1.29 | 1.35 |
| Operating | 2.0–1.8 | 2.0–1.8 | 2.0–1.8 | 2.0–1.8 | 1.25–1.00 | 1.25–1.00 | 1.25–1.00 | 1.25–0.85 |
| End | 1.75 (lower operating and end voltage during cranking operation) | 1.75 | 1.75 (except when on float service) | 1.75 (where cycled) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.00–0.65 |
| Operating temperatures, °C | –40 to 55 | –20 to 40 | –10 to 40 ^f | –40 to 60 | –20 to 45 | –40 to 50 | –40 to 45 | –50 to 60 |
| Specific energy and energy density (at 20°C) | | | | | | | | |
| Wh/kg | 35 | 25 | 10–20 | 30 | 20 | 30–37 | 35 | 10–40 |
| Wh/L | 70 | 80 | 50–70 | 90 | 40 | 58–96 | 100 | 15–80 |
| Discharge profile (relative) | Flat | Flat | Flat | Flat | Flat | Very flat | Very flat | Flat |
| Power density | High | Moderately high | Moderately high | High | High | High | Moderate to high | Very high |
| Self-discharge rate (at 20°C), % loss per month ^g | 20–30 (Sb-Pb) 2–3 (maintenance-free) | 4–6 | — | 4–8 | 5 | 10 | 15–20 | 10–15 |
| Calendar life, years | 3–6 | 6 | 18–25 | 2–8 | 8–25 | 3–10 | 2–5 | 5–20 |
| Cycle life, cycles ^h | 200–700 | 1500 | — | 250–500 | 500–2000 | 500–2000 | 300–700 | 500–10,000 |
| Advantages | Low cost, ready availability, good high-rate, high- and low-temperature operation (good cranking service), good float service, new maintenance-free designs | Lowest cost of competitive systems (also see SLI) | Designed for “float” service; lowest cost of competitive systems (also see SLI) | Maintenance-free; long life on float service; low- and high-temperature performance; no “memory” effect; operates in any position | Very rugged, can withstand physical and electrical abuse; good charge retention, storage and cycle life; lowest cost of alkaline batteries | Rugged; excellent storage; good specific energy and high-rate and low-temperature performance | Scaled, no maintenance; good low-temperature and high-rate performance; long life cycle; operates in any position | Scaled, no maintenance, high power capability even at low temperature, long cycle life at low depth of discharge, fast charging |
| Limitations | Relatively low cycle life; limited energy density; poor charge retention and storability; hydrogen evolution | Low energy density; less rugged than competitive systems; hydrogen evolution | Hydrogen evolution | Cannot be stored in discharged condition; lower cycle life than sealed nickel-cadmium; difficult to manufacture in very small sizes | Low energy density | High cost; “memory” effect; thermal runaway problem | Scaled lead-acid battery better at high temperature and float service; “memory” effect | Lower energy density than sintered plate design |
| Major battery types available | Prismatic cells; 30–200 Ah at 20-h rate | Based on positive plate design; 45–200 Ah per positive plate | Based on positive plate design; 5–400 Ah per positive to 1440 Ah plate | Sealed cylindrical cells; 2.5–25 Ah; prismatic cells; to 1440 Ah | Prismatic cells; 5–1300 Ah | Prismatic cells; 1.5–100 Ah | Button cells to 0.5 Ah; cylindrical cells to 10 Ah | Prismatic designs to 450 Ah |

^aBased on C/LiCoO₂ lithium-ion battery (characteristics vary with battery system and design).

^bSelf-discharge rate usually decreases with increasing storage time.

^cDependent on depth of discharge.

^dHigh rate Zn/AgO battery.

^eLow rate Zn/AgO battery.

Yleisimpien akkutyypin ominaispiirteitä

LIITE 1/2

| Nickel-iron (conventional) | Nickel-zinc | Zinc / silver oxide (silver-zinc) | Cadmium / silver oxide (silver-cadmium) | Nickel-hydrogen | Nickel-metal hydride | Rechargeable "primary" types, Zn/MnO ₂ | Lithium ion systems* |
|--|--|---|--|---|--|---|--|
| Fe NiOOH KOH (aqueous solution) | Zn NiOOH KOH (aqueous solution) | Zn AgO KOH (aqueous solution) | Cd AgO KOH (aqueous solution) | H ₂ NiOOH KOH (aqueous solution) | MH NiOOH KOH (aqueous solution) | Zn MnO ₂ KOH (aqueous solution) | C LiCoO ₂ Organic solvent |
| 1.2 1.37 1.25–1.05 1.0 | 1.65 1.73 1.6–1.4 1.2 | 1.5 1.86 1.7–1.3 1.0 | 1.1 1.41 1.4–1.0 0.7 | 1.4 1.32 1.3–1.15 1.0 | 1.2 1.4 1.25–1.10 1.0 | 1.5 1.5 1.3–1.0 1.0 | 4.0 4.1 4.0–3.0 3.0 |
| –10 to 45 | –10 to 50 | –20 to 60 | –25 to 70 | 0 to 50 | –20 to 50 | –20 to 40 | –20 to 50 |
| 30 55 | 50–60 80–120 | 105 ^d 180 | 70 120 | 64 (CPV) 105 (CPV) | 75 240 | 85 250 | 150 400 |
| Moderately flat | Flat | Double plateau | Double plateau | Moderately flat | Flat | Sloping | Sloping |
| Moderate to low | High | Very high (for high rate-design) | Moderate to high | Moderate | Moderate to high | Moderate | Moderate; high in prismatic designs |
| 20–40 | <20 | 5 | 5 | Very high except at low temp. | 15–25 | | 2 |
| 8–25 | — | 2 | 3 (vented) 4 (sealed) | — | 2–5 | | |
| 2000–4000 | 500 | 50–100 | 300–800 | 1500–6000 40,000 at 40% (DOD) | 300–600 | 15–25 | 1000+ |
| Very rugged, can withstand physical and electrical abuse; long life (cycling or stand) | High energy density; relatively low cost; good low-temperature performance | High energy density; high discharge rate; low self-discharge | High-energy density; low self-discharge; good cycle life | High energy density; long cycle life at low DOD; can tolerate overcharge | High energy density; sealed; good cycle life | Good shelf life; low cost | High specific energy and energy density; low self-discharge; long cycle life |
| Low power and energy density; high self-discharge; hydrogen evolution; high cost and high maintenance cost | Improved cycle life at reduced specific energy | High cost; low cycle life; decreased performances at low temperatures | High cost; decreased performance at low temperatures | High initial cost; self-discharge proportional to H ₂ pressure and temperature | Intermediate in cost between NiCad and Li Ion | Limited cycle life; low drain applications; small size only | Lower rate (compared to aqueous systems) |
| Decreasing significance in developed countries | In production for electric bicycles and scooters and trolling motors: 2–100 Ah sizes | Prismatic cells: <1 to 1000 Ah; special types to 5000 Ah | Prismatic cells: <1 to 1000 Ah | Aerospace applications (up to 100 Ah) | Button and cylindrical cells to 4.1 Ah, large prismatics to 100 Ah | Cylindrical cells to 10 Ah | Cylindrical and prismatic cells to 100 Ah |

Kannettavissa laitteissa käytettyjen paristojen ja akkujen ominaispiirteitä LIITE 2

TABLE 6.3 Characteristics of Batteries for Portable Equipment

| | Primary batteries | | | Secondary batteries | | | |
|---|------------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|------------|----------------------|-------------|
| | Zn/alkaline/MnO ₂ | Li/MnO ₂ | Li/SO ₂ | Nickel-cadmium | Lead-acid | Nickel-metal hydride | Lithium-ion |
| Nominal cell voltage, V | 1.5 | 3.0 | 3.0 | 1.2 | 2.0 | 1.2 | 4.1 |
| Specific energy (Wh/kg) | 145 | 230 | 260 | 35 | 35 | 75 | 150 |
| Energy density (Wh/L) | 400 | 535 | 415 | 100 | 70 | 240 | 400 |
| Charge retention at 20°C (shelf life) | 3–5 years | 5–10 years | 5–10 years | 3–6 months | 6–9 months | 3–6 months | 9–12 months |
| Calendar life, years | — | — | — | 4–6 | 3–8 | 4–6 | 5+ yrs |
| Cycle life, cycles | — | — | — | 400–500 | 200–250 | 400–500 | 1000 |
| Operating temperature, °C | –20 to 45 | –20 to 70 | –40 to 70 | –20 to 45 | –40 to 60 | –20 to 45 | –20 to 60 |
| Relative cost per watt-hour (initial unit cost to consumer) | 1 | 6 | 5 | 15 | 10 | 25 | 45 |

Vertailtavaa taustatietoa akkutekniikoista

LIITE 3/1

TABLE 37.7 Comparative Background Data for Rechargeable Battery Technologies^a

| Technology | Open-circuit voltage, V | Approx. closed-circuit voltage, ^a V | Theoretical specific capacity, ^b Ah/kg | Theoretical specific energy, ^b Wh/kg | Operating temperature, °C | Recharge time, h | Self-discharge, % per month @ 20°C |
|---|-------------------------|--|---|---|---------------------------|------------------|------------------------------------|
| Lead-acid | 2.1 | 1.98 | 120 | 252 | –20–50 | 8–24 | 3 |
| Nickel-cadmium | 1.35 | 1.20 | 181 | 244 | –40–60 | 1–16 | 10 |
| Nickel-iron | 1.4 | 1.20 | 224 | 314 | –10–60 | 5 | 25 |
| Nickel-hydrogen | 1.5 | 1.20 | 289 | 434 | –10–30 | 1–24 | 60 |
| Nickel-metal hydride | 1.35 | 1.20 | 178 | 240 | –30–65 | 1–2 | 30 |
| Nickel-zinc | 1.73 | 1.60 | 215 | 372 | –20–50 | 8 | 15 |
| Zinc/silver oxide | 1.85 | 1.55 | 283 | 524 | –20–60 | 8–18 | 5 |
| Zinc/bromine | 1.83 | 1.60 | 238 | 429 | 10–50 | – | 12–15 ^c |
| Regenesys (polysulfide/bromine) | 1.5 | 1.2 | 27 | 41 | 10–50 | 8–12 | 5–10 |
| Vanadium-redox | 1.4 | 1.25 | 21 | 29 | 10–50 | 6–10 | 5–10 |
| Zinc/air | 1.6 | 1.1 | 825 ^d | 1320 ^e | 0–45 | – | – |
| Aluminum/air | 2.73 | 1.4 | 2980 ^d | 8135 ^e | 10–60 | – | – |
| Iron/air | 1.3 | 1.0 | 960 ^d | 1250 ^e | –20–45 | – | 15 |
| Sodium/sulfur | 2.08 | 2.0 | 375 | 755 | 300–350 | 5–6 | – |
| Sodium/nickel chloride | 2.58 | 2.47 | 305 | 787 | 250–350 | 3–6 | – |
| Lithium-aluminum/iron monosulfide | 1.33 | 1.30 | 345 | 459 | 375–500 | 5–8 | – |
| Lithium-aluminum/iron disulfide | 1.73 | 1.73 | 285 | 490 | 375–450 | 5–8 | – |
| Li-C/LiCoO ₂ | 3–4 | 3–4 | 100 | 360 | –20–60 | – | – |
| Li-C/LiNi _{1-x} Co _x O ₂ | 3–4 | 3–4 | – | – | –20–45 | 2.5 | <3.5 |
| Li-C/LiMn ₂ O ₄ -polymer elect. | 3–4 | 3–4 | 105 | 400 | –20–60 | 3 | <2.5 |

^a At C/5 rate.^b Calculated values based on the electrochemical cell reactions and the mass of active material.^c Finite self-discharge. This value applies if electrolyte is not circulating. Self-discharge is limited to that due to the amount of bromine in the cell stacks.^d Based on metal negative electrode only.^e See Ref. 10.

TABLE 37.8 Comparative Data for Rechargeable Battery Technologies for Current & Emerging Applications

| Technology | Cycle life, ^a cycles | Configuration | Specific energy, ^b Wh/kg | Energy density, ^b Wh/L | Specific power, ^c W/kg | Applications | Advantages/disadvantages |
|--|------------------------------------|---------------|---|---|---|--|--|
| Lead-acid | 800 | Cell | 35 | 80 | 200 | Electric/hybrid vehicles, utility energy storage, consumer | Commercially available, no maintenance/low specific energy |
| Nickel-cadmium | 1000 | Cell | 35 | 80 | 260 | Electric/hybrid vehicles, aerospace, consumer | Commercially available/ low energy, high cost |
| Nickel-metal hydride | 900 | Cell | 65 | 220 | 850 | Electric/hybrid vehicles, aerospace, consumer | High specific power/high cost |
| Nickel-iron | 1000 | Cell | 30 | 60 | 100 | Industrial | Commercially available/ high maintenance, significant H ₂ evolution |
| Nickel-hydrogen | 2000 | Cell | 55 | 60 | 100 | Aerospace, military | Long life/very high cost, high self-discharge |
| Zinc/silver oxide | 40–50 | Cell | 90 | 180 | 500 | Aerospace, military, consumer | High specific energy and power/high cost, very short life |
| Zinc/bromine | 1250 | Battery | 65 | 60 | 90 | Utility energy storage | Low cost/low specific energy density |
| Zinc/air | Mech. Rech. | Battery | 150 | 160 | 95 | Industrial | Mod. specific energy/ short life, low sp. power |
| Regenesys (polysulfide/bromine) | 2000 | Battery | 20 | 20 | – | Utility energy storage | Very large scale |
| Vanadium-redox | 3000 | Battery | 10 | 10 | – | Utility energy storage | Very large scale |
| Sodium/sulfur | 1500 | Cell | 170 | 345 | 250 | Utility energy storage | High specific energy and energy density/high temperature |
| | 1000 | Battery | 115 | 170 | 240 | | |
| Li-C/LiCoO ₂ | 600 | Cell | 155 | 410 | – | Consumer, electric/hybrid vehicles, utility storage | High specific energy/ uncertain cost |
| Li-C/LiNi _{1-x} Co _x O ₂ | 400 | Cell | 150 | 400 | – | Consumer, electric/hybrid vehicles | High specific energy |
| Li-C/LiMn ₂ O ₄ (polymer electrolyte) | 600 | Cell | 140 | 300 | – | Consumer, electric/hybrid vehicles | High specific energy/ development needed |
| Li/MnO ₂ (liquid electrolyte) | 300 | Cell | 120 | 265 | – | Consumer | High specific energy safety concern |

^aAt approximately the C/5 rate to 80% of rated capacity.

^bAt approximately the C/5 rate.

^cShort-duration pulse, fully charged to half-charged except sodium/sulfur, which is 50–80% charged. The values listed do not reflect the maximum that is achievable if batteries are purposely designed for high specific power.

TABLE 22.5 Charging Characteristics of Secondary Batteries

| System | Charged methods* | | Recommended constant-current charge rate, C (A) | Over-charge-ability | Temperature range for charging, °C | Efficiencies† | |
|----------------------|------------------|-----------------|---|---------------------|------------------------------------|---------------|-------|
| | Preferred | Not recommended | | | | Ah, % | Wh, % |
| Lithium ion | cc, cv | | 0.20 | None | -20 to 50 | 99 | 95 |
| Lead-acid | | | | | | | |
| Pasted, Planté | cc, cv | | 0.07 | Fair | -40 to 50 | 90 | 75 |
| Tubular | cc, cv | | 0.07 | Fair | -40 to 50 | 80 | 70 |
| Nickel-cadmium: | | | | | | | |
| Industrial vented | cc, cv | | 0.2 | Very good | -50 to 40 | 70 | 60 |
| Sintered vented | cc, cv | | 0.2 | Very good | -55 to 75 | 70-80 | 60-70 |
| Sealed | cc | cv | 0.1-0.3‡ | Very good | 0 to 40 | 65-70 | 55-65 |
| Nickel/metal hydride | cc | cv | 0.1‡ | Fair | 0 to 40 | 65-70 | 55-65 |
| Nickel-iron | cc | cv | 0.2 | Very good | 0 to 45 | 80 | 60 |
| Nickel-zinc | cc, cv | | 0.1-0.4 | Fair | -20 to 40 | 85 | 70 |
| Silver-zinc | cc | | 0.05-0.1 | Poor | 0 to 50 | 90 | 75 |
| Silver-cadmium | cc | | 0.01-0.2 | Fair | -40 to 50 | 90 | 70 |
| Zn/MnO ₂ | cv | cc w/o v. limit | | Fair | 10-30 | | 55-65 |

* Constant current (cc) includes two-rate charging, and constant voltage (cv) includes modified constant-voltage charging.

† All data are related to normal rates of charge and discharge and room-temperature operation.

‡ Fast charge procedures can be used with charge control.

Source: Based on Falk and Salkind Ref. 5.

TABLE 35.3 Characteristics of Positive Electrode Materials*

| Material | Specific Capacity (mAh/g) | Midpoint V vs. Li (at 0.05C) | Advantages or disadvantages |
|--|---------------------------|------------------------------|---|
| LiCoO ₂ | 155 | 3.88 | Most common commercially, Co is expensive |
| LiNi _{0.7} Co _{0.3} O ₂ | 190 | 3.70 | Intermediate cost |
| LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂ | 205 | 3.73 | Intermediate cost |
| LiNi _{0.9} Co _{0.1} O ₂ | 220 | 3.76 | Highest specific capacity |
| LiNiO ₂ | 200 | 3.55 | Most exothermic decomposition ¹⁷ |
| LiMn ₂ O ₄ | 120 | 4.00 | Mn is inexpensive, low toxicity, least exothermic decomposition |

* Experimental values.

Litiumioniakun negatiivisena elektrodina käytettyjen hiilien ominaisuuksia LIITE 5/2

TABLE 35.4 Properties and Performance of Various Carbons (Experimental Values). (From Ref. 67.)

| Carbon | Type | Specific capacity (mAh/g) | Irreversible capacity (mAh/g) | Particle size D_{50} (μm) | BET surface area (m^2/g) |
|---------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------------|--|--|
| KS6 | Synthetic graphite | 316 | 60 | 6 | 22 |
| KS15 | Synthetic graphite | 350 | 190 | 15 | 14 |
| KS44 | Synthetic graphite | 345 | 45 | 44 | 10 |
| MCMB 25-28 | Graphite sphere | 305 | 19 | 26 | 0.86 |
| MCMB 10-28 | Graphite sphere | 290 | 30 | 10 | 2.64 |
| Sterling 2700 | Graphitized Carbon Black | 200 | 152 | .075 | 30 |
| XP30 | Petroleum coke | 220 | 55 | 45 | N/A |
| Repsol LQNC | Needle coke | 234 | 104 | 45 | 6.7 |
| Grasker | Carbon fiber | 363 | 35 | 23 | 11 |
| Sugar carbon | Hard carbon | 575 | 215 | N/A | 40 |

Akkutyypien vertailua

LIITE 6

TABLE 22.4 Comparison of Secondary Batteries*

| System | Energy density | Power density | Flat discharge profile | Low-temperature operation | Charge retention | Charge acceptance | Efficiency | Life | Mechanical properties | Cost |
|------------------------|----------------|---------------|------------------------|---------------------------|------------------|-------------------|------------|------|-----------------------|------|
| Lead-acid: | | | | | | | | | | |
| Pasted | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 3 | 2 | 3 | 5 | 1 |
| Tubular | 4 | 5 | 4 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 3 | 2 |
| Planté | 5 | 5 | 4 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 4 | 2 |
| Sealed | 4 | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 2 | 3 | 5 | 2 |
| Lithium-metal | 1 | 3 | 3 | 2 | 1 | 3 | 3 | 4 | 3 | 4 |
| Lithium-ion | 1 | 2 | 3 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 3 | 2 |
| Nickel-cadmium: | | | | | | | | | | |
| Pocket | 5 | 3 | 2 | 1 | 2 | 1 | 4 | 2 | 1 | 3 |
| Sintered | 4 | 1 | 1 | 1 | 4 | 1 | 3 | 2 | 1 | 3 |
| Sealed | 4 | 1 | 2 | 1 | 4 | 2 | 3 | 3 | 2 | 2 |
| Nickel-iron | 5 | 5 | 4 | 5 | 5 | 2 | 5 | 1 | 1 | 3 |
| Nickel-metal hydride | 3 | 2 | 2 | 2 | 4 | 2 | 3 | 3 | 2 | 3 |
| Nickel-zinc | 2 | 3 | 2 | 3 | 4 | 3 | 3 | 4 | 3 | 3 |
| Silver-zinc | 1 | 1 | 4 | 3 | 1 | 3 | 2 | 5 | 2 | 4 |
| Silver-cadmium | 2 | 3 | 5 | 4 | 1 | 5 | 1 | 4 | 3 | 4 |
| Nickel-hydrogen | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 3 | 5 | 2 | 3 | 5 |
| Silver-hydrogen | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 3 | 5 | 2 | 3 | 5 |
| Zinc-manganese dioxide | 2 | 4 | 5 | 3 | 1 | 4 | 4 | 5 | 4 | 2 |

*Rating: 1 to 5, best to poorest.