



Daria Shmatova

Erilaiset kiinteät elektrolyyttiratkaisut ajoneuvoteollisuudessa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Ajoneuvotekniikan tutkinto-ohjelma

Insinöörityö

30.3.2025

Tiivistelmä

Tekijä:	Daria Shmatova
Otsikko:	Erilaiset kiinteät elektrolyyttiratkaisut ajoneuvoteollisuudessa
Sivumäärä:	50 sivua
Aika:	30.3.2025
Tutkinto:	Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma:	Ajoneuvotekniikka
Ammatillinen pääaine:	Ajoneuvosuunnittelu
Ohjaaja:	Lehtori Pasi Kovanen

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia kiinteitä elektrolyyttejä litiumioniakuissa sekä niiden soveltuvuutta ajoneuvoteollisuudessa. Työssä tarkastellaan, millaisia etuja kiinteät elektrolyytit voivat tarjota perinteisiin nestemäisiin elektrolyytteihin verrattuna sekä millaisia haasteita niiden käyttöönottoon liittyy.

Työn alkuosassa käsitellään perinteisen litiumioniakun toimintaperiaatteet sekä sen keskeiset komponentit, kuten anodit, katodit, elektrolyytit ja erottimet. Tämän jälkeen analysoidaan ajoneuvoteollisuudessa käytettäviä erilaisia akkukemian ratkaisuja. Näiden tarkastelussa kiinnitettiin huomiota niiden ominaisuuksiin, vahvuuksiin ja haasteisiin. Lisäksi työssä perehdyttiin tunnistettuihin kehitystarpeisiin sekä ajoneuvoakkujen tulevaisuuden suuntauksiin.

Opinnäytetyössä keskityttiin kiinteisiin elektrolyytteihin, niiden erilaisiin materiaaliratkaisuihin ja teknologioihin. Työssä tarkasteltiin laajasti eri kiinteiden elektrolyyttien vaihtoehtoja.

Työssä arvioitiin myös kiinteiden elektrolyyttien käyttöönoton haasteita. Lopuksi pohdittiin, missä määrin kiinteitä elektrolyyttejä voitaisiin hyödyntää ajoneuvoteollisuudessa, mitä rajoitteita niiden laajamittaiselle käyttöönotolle on ja millaisia kehitysaskeleitä tarvitaan, jotta ne voisivat korvata nykyiset nestemäiset elektrolyytit tulevaisuuden ajoneuvoakuissa.

Avainsanat: elektrolyytti, kiinteä, ionijohtavuus

Tämän opinnäytetyön alkuperä on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

Abstract

Author: Daria Shmatova
Title: Various Solid-State Electrolyte Solutions in the Automotive Industry
Number of Pages: 50 pages
Date: 30 March 2025

Degree: Bachelor of Engineering
Degree Programme: Automotive Engineering
Professional Major: Automotive Design Engineering
Supervisor: Pasi Kovanen, Senior Lecturer

The objective of this thesis is to study solid electrolytes in lithium-ion batteries and their applicability in the automotive industry. The work examines the advantages that solid electrolytes may offer compared to traditional liquid electrolytes, as well as the challenges associated with their adoption.

Theoretical section of the thesis covers the operating principles of conventional lithium-ion batteries and their key components, such as anodes, cathodes, electrolytes, and separators. This is followed by an analysis of various battery chemistry solutions used in the automotive industry, with a focus on their properties, strengths, and challenges. Additionally, the thesis explores identified development needs and future trends in automotive battery technology.

The study specifically focuses on solid electrolytes, different material solutions, and technologies related to them. A broad range of solid electrolyte options are examined, along with an assessment of the challenges associated with their adoption.

Finally, the thesis considers to what extent solid electrolytes could be utilized in the automotive industry, what limitations exist for their large-scale deployment, and what type of development is needed for them to potentially replace current liquid electrolytes in future vehicle batteries.

Keywords: electrolyte, solid, ionic conductivity

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Li-ion- akkukkenno	2
2.1	Anodi eli negatiivinen elektrodi	6
2.2	Katodi eli positiivinen elektrodi	9
2.3	Erotin	15
3	Elektrolyytit	16
3.1	Nestemäiset elektrolyytit	17
3.1.1	Litiumsuola	18
3.2	Geelimäiset polymeerielektrolyytit (GPE)	20
3.3	Kiinteät elektrolyytit (SE)	21
3.3.1	Kiinteät polymeerielektrolyytit (SPE)	22
3.3.2	Orgaaniset kiinteät elektrolyytit (OSE)	25
3.3.3	Polysiloksaanipohjaiset materiaalit	26
4	Solid-state-kennot	27
4.1	Polymeerit	29
4.1.1	Polyeteenioksidi (PEO)	29
4.1.2	Muut polymeerit	30
4.1.3	Luonnon polymeerit	31
4.2	Oksidit	31
4.2.1	Lasipohjaiset oksidielektrolyytit	32
4.2.2	NASICON	34
4.2.3	Garnet-tyypit	35
4.2.4	Perovskite-rakenteet	36
4.3	Sulfidit	38
4.3.1	Argyrodiiitit	38
4.3.2	LISICON	39
4.3.3	Lasipohjaiset sulfidielektrolyytit	41
4.4	Halidielektrolyytit	43
4.5	Komposiittielektrolyytit	44
4.6	Hybridielektrolyytti	45

5 Yhteenveto

46

Lähteet

1

Lyhenteet

Al_2O_3	Alumiinioksidi
DMC	Dimetyylikarbonaatti
EC	Etyleenikarbonaatti
GPE	Geelipolymeerielektrolyytit
ISE	Epäorgaaniset kiinteät elektrolyytit
LCO	Litiumkobolttioksidi
Li_3VO_4	Litiumvanadaatti
Li_4GeO_4	Litiumgermaanoksidi
Li_4SiO_4	Litiumtetrasilikaatti
LiAsF_6	Litiumheksafluoroarseenaatti
LiBF_4	Litiumtetrafluoroboraatti
LiClO_4	litiumperkloraaatti
LiTFSI	litium bis(trifluorometaani)sulfonimidi
LiPF_6	Litiumheksafluorofosfaatti
LiPON	Litiumfosforioksinitridi
LiTDI	litium 4,5-disyano-2-(trifluorometyyli)imidiasoli

LiTFSI	litium bis(trifluorometaani)sulfonimidi
LMO	Litium-mangaanioksidi
LPS	Litiumfosfaatti-silikaatti
LTO	Litiumtitanaatti
NCA	Litium-nikkeli-kobolttioksidi
NiMH	Nikkelimetallihydridiakut
NMC	Litium-nikkeli-mangaani-kobolttioksidi
OSE	Orgaaniset kiinteät elektrolyytit
PAN	Polyakrylinitriini
PC	Propyleenikarbonaatti
PE	Polyeteeni
PEO	Polyeteenioksidi
PP	Polypropeeni
PVCA	Polyvinylikarbonaatti
PVDF	Polyvinyylideenifluoridi
PVA-CN	Syanoetyylipolyvinylialkoholi
PMMA	Polymetyylimetakrylatti

SE	Kiinteät elektrolyytit
SEI-kerros	Passivaatiokerros. Ohut suojakerros, joka muodostuu litiumioniakun anodille ensimmäisten latauskertojen aikana.
SiO ₂	Piiksid
SPE	Kiinteät polymeerielektrolyytit
Ti ⁴⁺	Titaani
TiO ₂	Titaanioksid
V ⁵⁺	Vanadiini

1 Johdanto

Tässä opinnäytetyössä tarkastellaan kiinteäelektrolyyttisiä ratkaisuja litiumionia-kuissa ja niiden potentiaalia ajoneuvoteollisuudessa. Kiinteistä elektrolyyteistä on keskusteltu runsaasti viime vuosina, ja ne ovat nousseet merkittäväksi tekijäksi akkuteknologian kehityksessä. Kiinteiden elektrolyyttien mahdollinen käyttö voisi tarjota huomattavia parannuksia akkujen suorituskyvyssä, turvallisuudessa ja kestävyudessa. Kysymys kuuluu kuitenkin, voidaanko niitä todella ottaa laajasti käyttöön ajoneuvoteollisuudessa? Onko niiden käyttöönotto teknisesti toteutettavissa ja mitä haasteita se asettaa erityisesti akkukennojen valmistuksessa ja kaupallisen tuotannon kannalta? Entä kuinka turvallisia kiinteät elektrolyytit ovat verrattuna perinteisiin nestemäisiin elektrolyytteihin?

Työn alussa perehdytään perinteiseen litiumioniakkuun, sen rakenteeseen ja toimintaan. Tämä luo pohjan sen ymmärtämiselle, miten nykyiset akkuteknologiat toimivat ja miksi ne ovat saavuttaneet suosionsa erityisesti ajoneuvoteollisuudessa. Litiumioniakut ovat vakiintuneet markkinoille niiden korkean energiatihedden ja pitkäikäisyyden ansiosta, mutta niihin liittyy myös rajoituksia, kuten turvallisuusriskejä ja tarpeet kehittää akkujen energiatihedettä.

Tämän jälkeen tarkastellaan ajoneuvoteollisuudessa käytössä olevia erilaisia akkukemiaratkaisuja. Näiden teknologioiden vahvuuksia ja heikkouksia analysoidaan suhteessa ajoneuvojen keskeisiin vaatimuksiin, kuten akun kestävyteen, latausnopeuteen ja energiatehokkuuteen. Lisäksi tuodaan esiin kehitystarpeita, joita nykyisiin ratkaisuihin liittyy, sekä tarkastellaan, kuinka uudet innovaatiot voivat muokata alan tulevaisuutta.

Siirryttäessä kiinteiden elektrolyyttien tarkasteluun työssä käsitellään laajasti erilaisten kiinteiden elektrolyyttiratkaisujen mahdollisuuksia ja haasteita. Kiinteiden elektrolyyttien tarjoamia etuja, kuten parantunutta turvallisuutta, korkeampaa energiatihedettä ja pidempää käyttöikää, verrataan niiden käytännön haasteisiin. Erityisesti tarkastellaan ioninjohtavuuteen, mekaaniseen stabiilisuuteen ja valmistusprosesseihin liittyviä ongelmia, jotka voivat hidastaa tai estää kiinteiden

elektrolyyttien laajamittaista käyttöönottoa. Lisäksi arvioidaan, kuinka kiinteät elektrolyytit voisivat mahdollistaa litium-metallianodin käytön, mikä parantaisi akun energiatiheyttä ja suorituskykyä entisestään.

Työssä pohditaan myös kiinteiden elektrolyyttien käyttöönoton mahdollisia rajoitteita ja sitä, mitä kaikkea se vaatii. Kiinteiden elektrolyyttien tuotantoprosessit ovat vielä kehittymässä, ja niiden laajamittainen käyttöönotto vaatii merkittäviä investointeja ja tutkimusta. Tässä yhteydessä tarkastellaan myös kiinteiden elektrolyyttien turvallisuuskäsitteitä, kuten vuoto- ja syttymisriskejä sekä niiden kykyä kestää ajoneuvojen vaativia olosuhteita.

Lopuksi työssä tehdään yhteenveto kiinteiden elektrolyyttien potentiaalista ajoneuvoteollisuudessa ja arvioidaan, kuinka realistista niiden laajamittainen käyttöönotto on lähitulevaisuudessa. Onko kiinteistä elektrolyyteistä mahdollista kehittyä olennainen osa sähköajoneuvojen akkuteknologiaa, vai vaativatko ne edelleen merkittäviä tutkimus- ja kehityspanoksia ennen kuin voivat kilpailla perinteisten nestemäisten elektrolyyttien kanssa?

2 Li-ion- akkukkenno

Akku on laite, joka muuntaa kemiallisen energian sähköenergiaksi. Termiä akku käytetään usein kuvaamaan energiavarastoa kokonaisuutena, mutta akku muodostuu yhdestä tai useammasta kennosta. Kennot voidaan yhdistää sarja- tai rinnankytkennällä, tai näiden yhdistelmällä, riippuen siitä, millaista jännitettä ja kapasiteettia tavoitellaan. [1.] Akut jaetaan kahteen pääryhmään primääri- ja sekundääriakkuihin. Primääriakut ovat kertakäyttöisiä, eli ne tuottavat sähköä kemiallisen reaktionsa loppuun asti, minkä jälkeen ne täytyy hävittää. Esimerkkejä tällaisista ovat alkaliparistot ja litiumparistot. Sekundääriakut puolestaan ovat ladatavia ja niitä voidaan käyttää uudelleen useita kertoja, mikä tekee niistä taloudellisempia ja ympäristöystävällisempiä pitkällä aikavälillä. Näihin kuuluvat esimerkiksi lyijyakut, nikkelimetallihydridiakut (NiMH) ja yleisimmin käytetyt litiumioniakut. [2.]

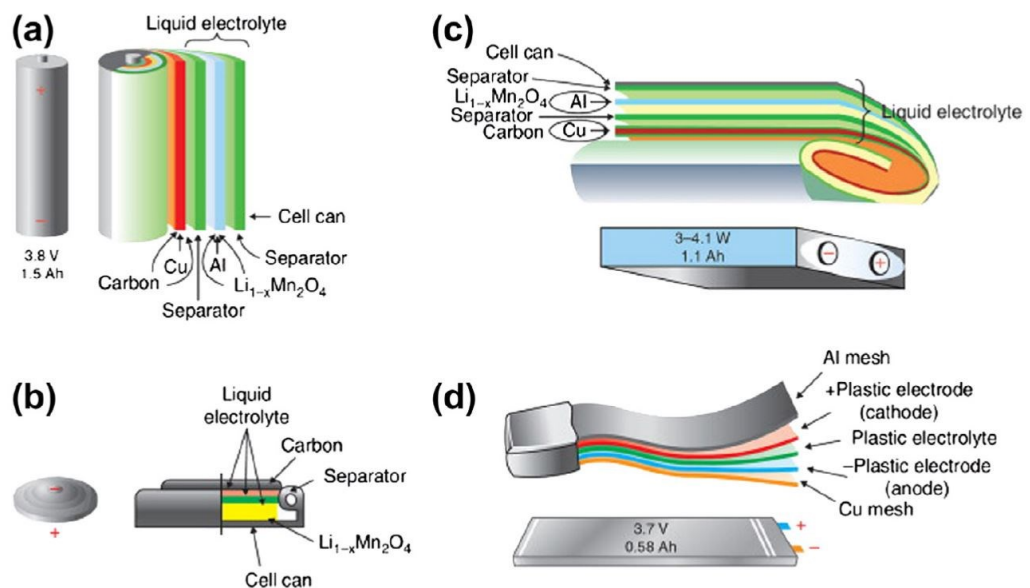
Akun kennossa on kolme pääkomponenttia:

1. Anodi eli negatiivinen elektrodi varastoi energiaa latauksen aikana ja vapauttaa sitä akun käytön aikana. Anodi luovuttaa elektroneja ulkoiseen virtapiiriin ja sen tehtävänä on vastaanottaa litiumioneja akun latauksen aikana ja vapauttaa ne takaisin elektrolyyttiin akun käytön aikana.

2. Katodi eli positiivinen elektrodi vastaanottaa elektroneja ulkoisesta virtapiiristä ja sitoo litiumioneja akun sisällä, mikä mahdollistaa energian vapautumisen tai varastoinnin.

3. Elektrolyytti eli anodin ja katodin välissä oleva aine, joka mahdollistaa ionien liikkumisen niiden välillä. Yleensä elektrolyytti on nestemäinen ja koostuu liuottimista ja litiumsuoloista. [1.]

Nämä kolme osaa yhdistetään elektrodeiksi, jotka järjestetään joko kerroksittain tai rullataan muodostaen niin sanotun hyytelörullan rakenteen kuten kuvassa 1 esitetään. Tässä rakenteessa anodi, elektrolyytti ja katodi on kierretty tiukasti yhteen. Tämä mahdollistaa parhaan kennon kapasiteetin ja suorituskyvyn sekä säästää tilaa ja parantaa kennon energiatiheyttä. [2.]

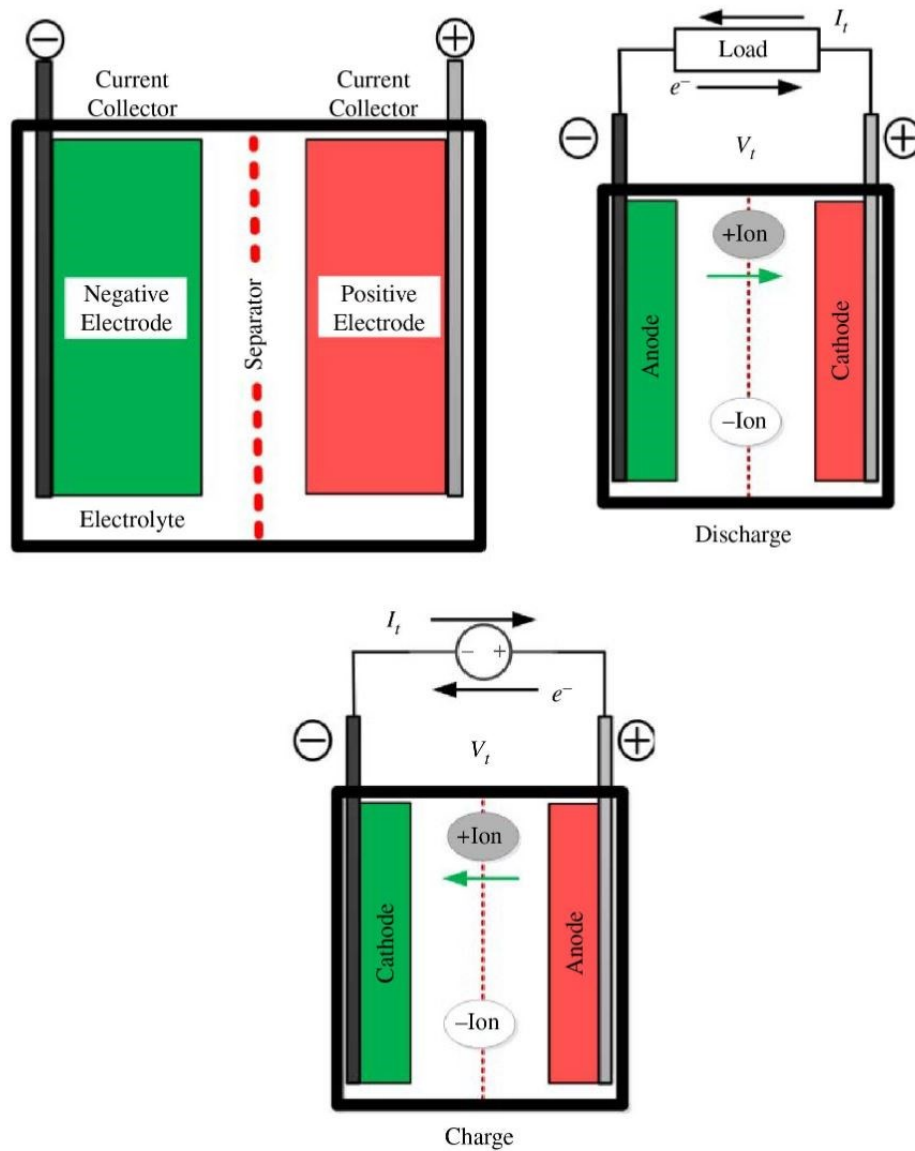


Kuva 1. Erilaiset litiumionikennon rakennevaihtoehdot [2].

Litiumionikennon neljäs osa on kotelo, joka yleensä on metallinen kotelo tai joustava pussi, johon hyytelörulla sijoitetaan. Kotelomateriaali voi olla metallia, muovia tai polymeerikalvoa. [2.]

Kennossa on myös separaattori, eli erotin. Separattori on puolipermeabilinen kalvo, jonka tehtävä on eristää sähköisesti anodi ja katodi toisistaan sallien silti ionivaihdon kennon sisällä. [2; 3]

Kennon toimintaa kuvataan kuvassa 2. Kennoa purettaessa litiumioni kenno toimii niin, että anodi luovuttaa litiumioneja elektrolyyttiin ja nämä ionit kulkevat kohti katodia elektrolyytin läpi. Samalla elektronit kulkevat ulkoisen virtapiirin kautta anodilta katodille luoden sähkövirran. Tämä prosessi tunnetaan deinterkalaationa, jossa litiumioni poistuu anodilta ja siirtyy katodiin. Latauksen aikana prosessi toimii päinvastoin. Katodi luovuttaa litiumioneja ja ne kulkevat elektrolyytin kautta takaisin anodille. Elektronit kulkevat ulkoisen virtapiirin kautta katodilta anodille. Tämä prosessi tunnetaan interkalaationa, jossa litiumioni menee takaisin anodille ja jää siihen, kun akku latautuu. Li-ion kenno tuottaa ja varastoi energiaa sähkökemiallisten reaktioiden kautta latauksen ja purkauksen aikana. [2.]



Kuva 2. Kennon toiminta [3].

Litiumioniakku ei sisällä metallista litiumia, vaan pelkästään litioituja metallioksideja. Sen etuna nikkeli- ja lyijyakkuihin verrattuna on niiden korkeampi nimelliskäyttöjännite, mikä tarkoittaa sitä, että samaan jännitteeseen pääsemiseksi litiumioniakuissa tarvitaan vähemmän kennoja sarjaan yhdistettynä. [2.]

2.1 Anodi eli negatiivinen elektrodi

Tunnetuimpia ja käytetyimpiä ovat interkalaatiotyyppiset anodit eli titaanipohjaiset materiaalit ja hiilipohjaiset aineet. [2.]

Grafiitin ja hiilen etuna on rakenteen pysyvyys, kun litiumionit liikkuvat akun lataamisen ja purkamisen aikana (esimerkiksi hiilen tilavuus kasvaa vain 11 %) [4] sekä sen edullinen hinta. Toisin kuin esimerkiksi kobolttioksidi, joka tarvitsee litiumia toimiakseen, grafiitti voi purkautua lähes kokonaan ilman litiumin jäljelle jäämistä elektrodille. Tämä tarkoittaa, että grafiitti voi palautua lähes alkuperäiseen tilaansa ilman, että se menettää merkittävästi toimintaansa, mikä parantaa akun suorituskykyä ja pitkäikäisyyttä. [5.]

Vaikka grafiitti on yleinen materiaali litiumioniakkujen negatiivisena elektrodina, se ei ole täysin turvallinen. Sen litiumin sitoutumisenergia on lähellä litiumin metalloitumisenergiaa, mikä tarkoittaa sitä, että pienetkin suunnitteluvirheet tai latausvirheet voivat aiheuttaa metallisen litiumin kertymistä elektrodin pinnalle. Tämä voi johtaa siihen, että metallia alkaa kertymään akun pinnalle eikä se palaakaan takaisin akkuun latauksen aikana. Tämä voi aiheuttaa oikosulun, aiheuttaa ylikuumentumista ja jopa tulipalon. [5.] Lisäksi grafiittimateriaalit pystyvät sitomaan vain rajallisen määrän litiumioneja, mikä rajoittaa niiden kapasiteettia [4] ja sen sähkökemialliset ominaisuudet ovat heikot alhaisissa lämpötiloissa [6].

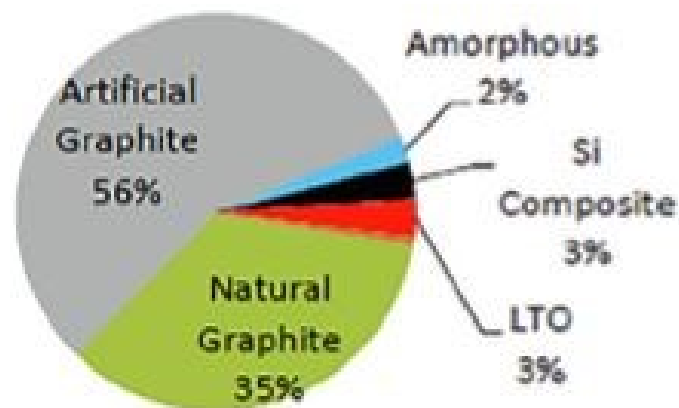
Kun akkua ladataan ensimmäisen kerran, ionit siirtyvät elektrolyytistä grafiittiin, joka aiheuttaa kemiallisia reaktioita elektrolyytin ja grafiitin pinnalla muodostaen passivaatiokerroksen (SEI-kerroksen). Tämä kerros on erittäin tärkeä akun toiminnan ja kestävyuden kannalta, koska se estää elektrolyytin reagoimista grafiitin pinnan kanssa, mikä vähentää haitallisia kemiallisia reaktioita ja parantaa akun elinikää. Kerros on hyvin ohut ja sen tulee olla kemiallisesti stabiili ja hyvä sähkönjohtaja, mutta samalla sen täytyy estää elektrolyytin reaktiot grafiitin pinnan kanssa. Jos SEI-kerros on liian ohut tai epävakaa, akku voi menettää kapasiteettiaan ja sen käyttöikä heikkenee, toisaalta jos SEI kasvaa liian paksuksi, se voi estää litiumionien kulkua ja hidastaa akun latautumista. [1.]

Vaihtoehtoisia materiaaleja, kuten pehmeää ja kovaa hiiltä, käytetään hieman turvallisemman potentiaalin vuoksi, mutta niiden energiatiheys on alhaisempi. [5.]

Titaanipohjaisissa materiaaleissa taas on korkea tehotehiys ja ne voivat toimia matalimmissa lämpötiloissa [2] sekä niillä on minimaaliset tilavuudenmuutokset (2–3 %) [6]. Niiden nimellinen jännite on kuitenkin alhaisempi, mikä rajoittaa niiden käyttöä muihin materiaaleihin verrattuna ja kasvattaa niiden sisäistä resistanssia. [2.]

Vuonna 2021 tehdyn tutkimuksen mukaan grafiitti on edelleen yleisin anodimateriaali, vaikka sillä on omat rajoituksensa. Vuonna 2019 keinotekoinen grafiitti hallitsi markkinoita yli puolella, kuten kuvasta 3 voidaan havaita. Sen suosio perustuu sen edullisuuteen, keveyteen ja sähkökemialliseen potentiaaliin, joka on hyvin lähellä litiumin arvoa, kuten kuvasta 4 ilmenee. [7.]

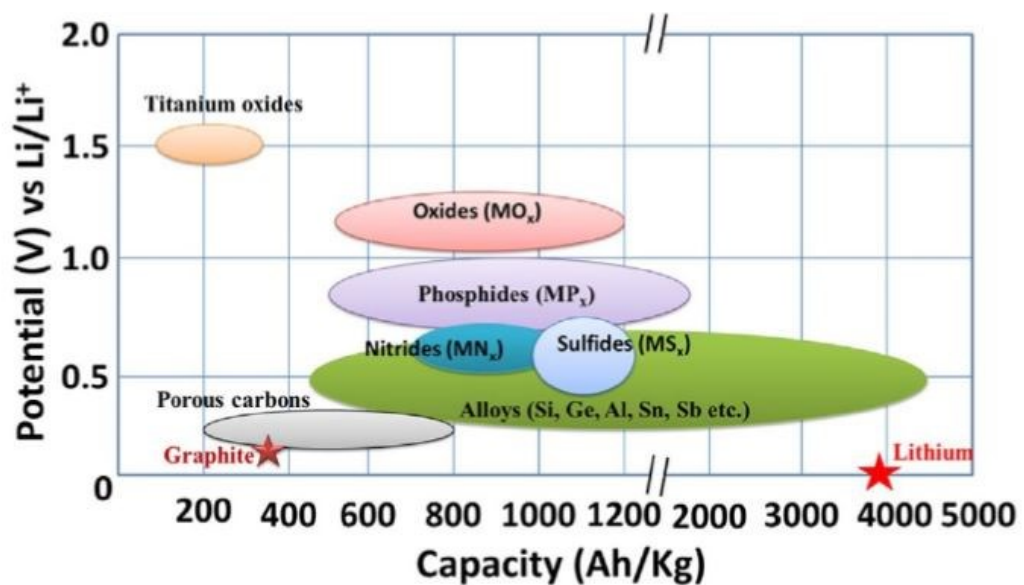
Carbon for LIB anodes by type (2019)



Kuva 3. Litiumioniakun anodimateriaalit vuonna 2019 [7].

Sähkökemiallinen potentiaali on oleellinen tekijä akun jännitteen ja energiatehokkuuden kannalta. Kun anodin sähkökemiallinen potentiaali on lähellä litiumin potentiaalia, akun latausvaiheessa litiumionien liikkuminen katodilta anodiin sujuu tehokkaasti. [8.] Tämä mahdollistaa sen, että anodi voi helposti

vastaanottaa ja sitoa litiumioneja ilman merkittäviä energiamuutoksia eli prosessi ei vaadi paljoa energiaa eikä myöskään vapauta sitä merkittävästi. Tämän lisäksi se pystyy varastoimaan mahdollisimman paljon litiumioneja itseensä [2], mikä parantaa akun toimintatehokkuutta ja takaa suuremman jännite-eron anodin ja katodin välille. [8.]



Kuva 4. Vaihtoehtoiset negatiiviset elektrodimateriaalit grafiittianodille, sekä näiden materiaalien kapasiteettien ja jänniteominaisuuksien vertailu [9].

Titaanioksidi, joka on tunnetuin titaanipohjainen anodimateriaali, on ollut käytössä jo 1980-luvulta lähtien [10] ja sitä hyödynnetään nykypäivänä erityisesti EV-ajoneuvojen LTO-akkukemiassa ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) sekä muissa matalatehoisissa sovelluksissa [2].

LTO-akkujen suurin ongelma on kaasun muodostuminen, mikä heikentää akun kapasiteettia, etenkin korkeissa lämpötiloissa. Kaasuja, kuten vetyä ja hiilidioksidia, syntyy, kun elektrolyytti hajoaa. Tämä johtuu LTO:n pinnan rakenteesta, joka aiheuttaa liuottimien reagoimista ja kaasun vapautumista. [4.]

Litiumioniakkuihin kohdistuvat vaatimukset ovat muuttuneet sähkö- ja hybridajoneuvojen yleistyessä. Nykyään tärkein tekijä uusille anodimateriaaleille on kapasiteetti. Kapasiteettivaatimukset täytettäviä materiaaleja ovat muun muassa pii, germaanium, tinahappo ja piimonoksidi. [6.]

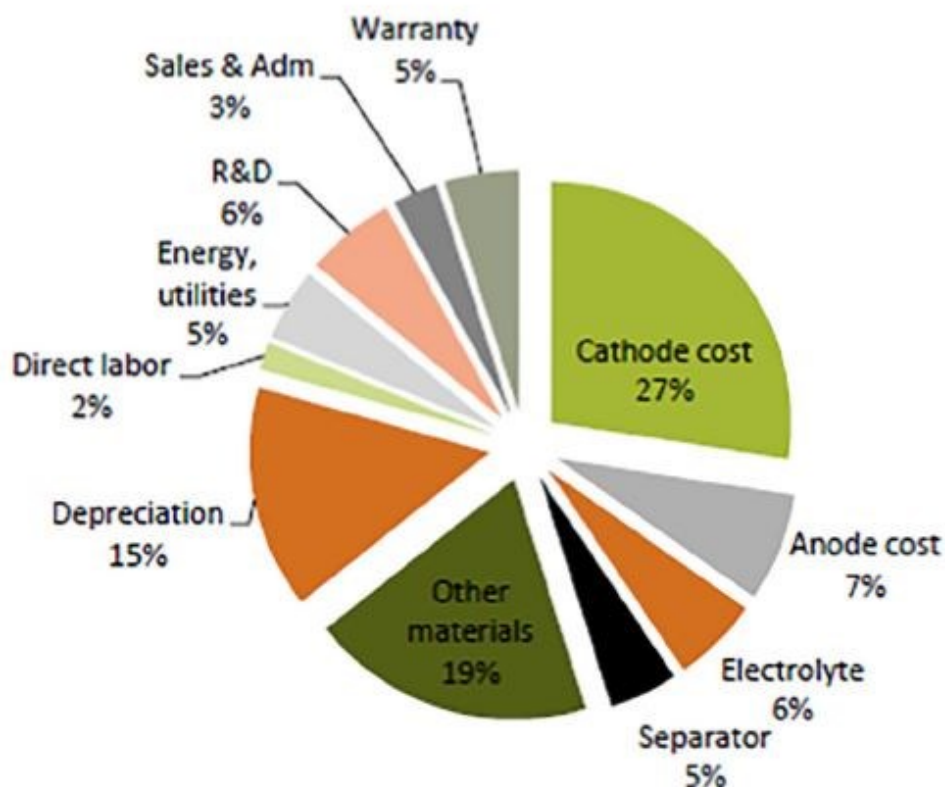
Pii on maapallon toiseksi yleisin alkuaine, mikä tekee siitä helposti saatavilla olevan raaka-aineen [4]. Sitä ei kuitenkaan vielä ole pystytty käyttämään anodina kaupallisissa akuissa sen toistuvien tilavuusmuutoksista johtuvien vaurioiden takia. Lataus-purkaussyklin aikana sen tilavuus voi vaihdella jopa 300 %. Sen hiukkaset eivät kestä toistuvia tilavuusmuutoksia ja lopulta halkeilevat. [7.]

Tinapohjaiset ja sinkkipohjaiset materiaalit ovat myös herättäneet kiinnostusta seos-anodimateriaalina. Yksinään ne kuitenkin kohtaavat samat ongelmat piin kanssa, sillä niiden tilavuusvaihtelut voivat myös olla jopa 300 %. [6.]

2.2 Katodi eli positiivinen elektrodi

Katodi on litiumionikennon keskeisin ja samalla eniten rajoittava komponentti, sillä sen suorituskyky määrittää akun kokonaiskapasiteetin ja tehokkuuden [7]. Kuvasta 5 voidaan nähdä, kuinka merkittävästi katodimateriaalin valinta vaikuttaa koko kennon kustannuksiin.

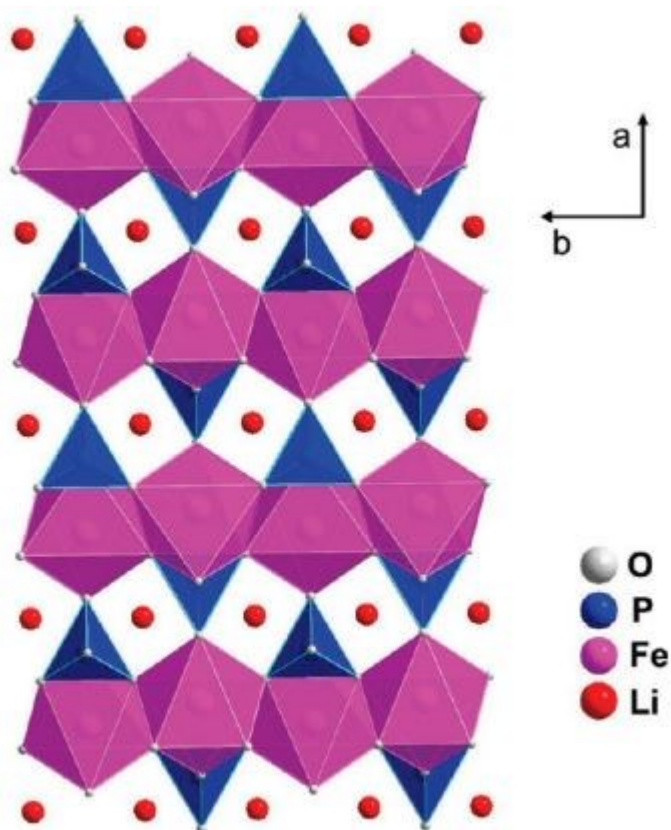
Katodin on oltava erinomainen sähköjohdin, jotta elektronien liike katodista anodille ja toisin päin tapahtuisi nopeasti ja tehokkaasti. Tämän lisäksi materiaalin tulee olla kemiallisesti yhteensopiva kennon muiden osien kanssa, erityisesti siten, ettei se reagoi elektrolyytin kanssa tai liukene siihen. [1.] Positiivisessa elektrodissa käytettävät materiaalit ovat litiumin insertiomateriaaleja, jotka mahdollistavat litiumionien liikkumisen ja varautumisen akun lataus- ja purkausvaiheessa [4]. Nämä katodimateriaalit jakautuvat kolmeen eri kiteiseen rakennetyyppiin: spinelleihin, kerrostettuihin oksideihin ja oliviineihin, jotka tarjoavat erilaisia ominaisuuksia ja suorituskykyetuja [7]. Ajoneuvotekniikassa ei kuitenkaan pystytä käyttämään kaikkia katodimateriaaleja niiden korkean hinnan, matalan energiatiheyden, huonon lämmönsietokyvyn ja lyhyen elinkaaren vuoksi.



Kuva 5. Li-ion- kennon hinnankoostumus [11].

Ajoneuvoteollisuudessa käytetty katodi litium-rautafosfaatti (LiFePO_4) (LFP) kuuluu oliviinirakenteisiin litiumfosfaattien ryhmään LiMPO_4 , jossa M voi olla Mn, Fe, Co tai Ni [12]. Sen rakenne nähdään kuvasta 6. Tällä hetkellä LiFePO_4 on kuitenkin ainoa näistä materiaaleista, joka on laajasti akkukäytössä. Litium-rautafosfaatti eroaa muista katodimateriaaleista siten, että se muodostaa 3D-verkoston litiumioneista, sillä se on polyanioniyhdiste [13]. Sen tärkeimpiä etuja ovat pitkä käyttöikä, hyvä lämpötilan kestävyys sekä sen tärkeiden komponenttien eli raudan (Fe) ja fosfaatin (PO_4^{3-}) hyvä saatavuus ja matala myrkyllisyys. Polyanioninen (PO_4^{3-}) ryhmä, joka koostuu vahvoista P-O-kovalenttisista sidoksista, estää hapen vapautumisen, vaikka materiaali hajoaisikin korkeissa lämpötiloissa. Katodimateriaalilla on kuitenkin yksi merkittävä heikkous: sillä on suhteellisen alhainen käyttöjännite, mikä tarkoittaa sitä, että se ei tuota yhtä paljon energiaa verrattuna useisiin muihin katodimateriaaleihin. [7.] Akut kuitenkin toimivat samalla tavalla kuin muutkin litiumakut, mutta fosfaatti on vain myrkytön verrattuna esimerkiksi nikkelimangaani-kobolttiin ja mangaanioksiidiin [13].

LiFePO_4 :n materiaalikustannuksien odotetaan laskevan entisestään. Ainoastaan LiMn_2O_4 on LiFePO_4 :ta halvempaa, mutta ei lainkaan houkuttelevampaa suorituskykyyn, käyttöiän tai energiatehokkuuden kannalta. [7.]

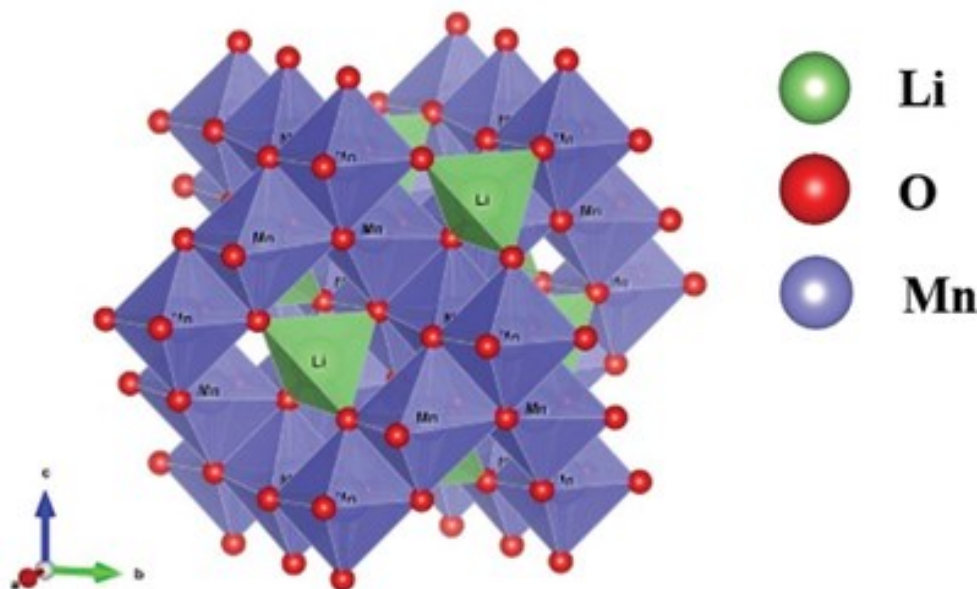


Kuva 6. LiFePO_4 :n oliviinirakenne. Mukautettu [15:stä] [14].

Spinellirakenteiset katodit tarjoavat lupaavan energiatihedden korkean toimintajännitteensä vuoksi [16]. Näistä käytetyimpiä on, litium-mangaanioksidi LiMn_2O_4 (LMO) jonka rakenne nähdään kuvasta 7. Sitä on käytetty hybrideissä ja kevyissä sähköajoneuvoissa. Niiden käyttöikä jäi lyhyeksi, sillä se on osoittanut heikkoa purkauskykyä eikä siksi ole käytännöllinen katodimateriaali sähköajoneuvoissa. Se valmistetaan sitruunahapon avulla, reagoimalla litiumasetaatin ja mangaaniasetaatin kanssa. LMO on tunnettu turvallisuudestaan, alhaisista kustannuksistaan sekä ympäristöystävällisyydestään, jos verrataan perinteisiin litiumkobolttioksideihin (LiCoO_2) sekä litiumnikkelioksideihin (LiNiO_2). Kuitenkin Mn^{3+} -

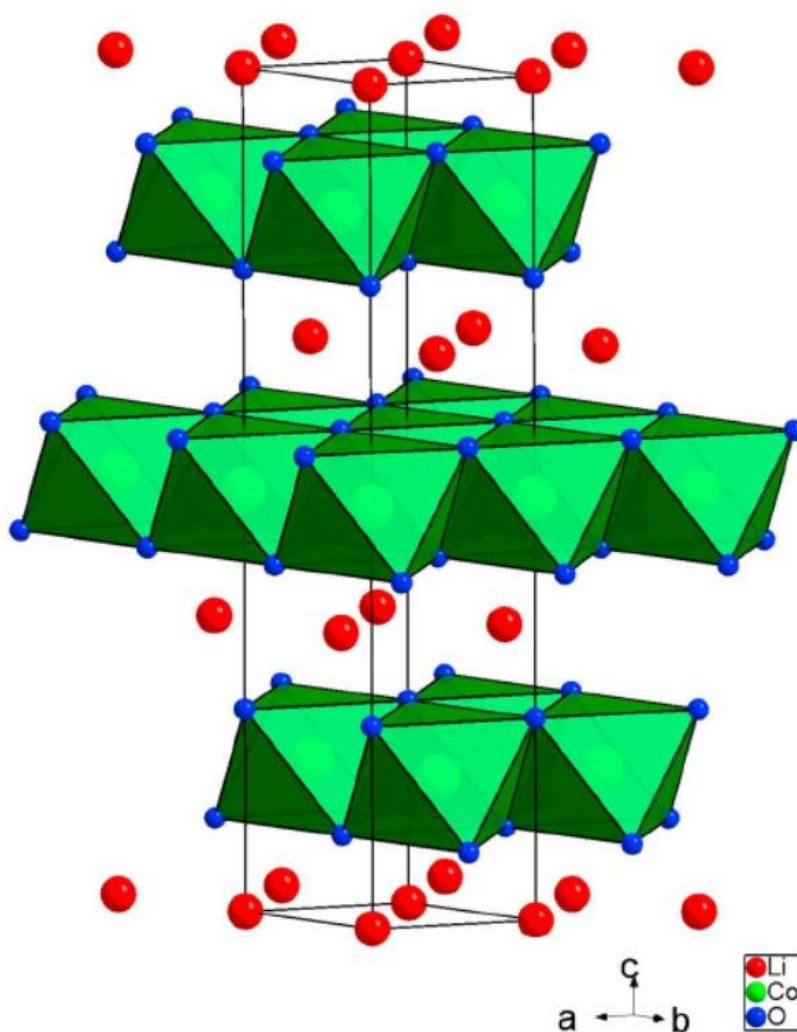
ionien ansiosta, tämä katodi on herkkä Jahn-Teller-muodonmuutoksille, jotka aiheuttavat rakenteen tilavuusmuutoksia ja vaikeuksia litiumionien liikkumisessa materiaalin sisällä, mikä johtaa kapasiteetin heikkenemiseen ja syklien vähentämiseen. [17.]

Vaikka LiMn_2O_4 ja sen johdannaiset saavuttavat yli 4,0 V käyttöjännitteen suhteessa litiumiin, niiden kapasiteetti on noin 10 % pienempi verrattuna LiCoO_2 :een. Spinellirakenteet, kuten LiMn_2O_4 , tarjoavat kustannustehokkuutta verrattuna kerrostettuihin oksideihin ja toimivat hyvin 4 V:n jännitteellä, koska niiden kuutiomainen rakenne kestää litiumin sisään- ja ulosoton aiheuttaman laajenemisen ja supistumisen. Niiden atomit muodostavat kolmiulotteisen verkoston, jossa litiumionit voivat hyvin liikkua. Spinellirakenteet tarjoavat usein paremman rakenteellisen vakauden, mutta hieman heikommat energiatiheysominaisuudet verrattuna kerrostettuihin rakenteisiin. Toisaalta korkeissa jännitteissä ja lämpötiloissa mangaanin liukeneminen ja muut ilmiöt voivat heikentää niiden suorituskykyä. [18.]



Kuva 7. LiMn_2O_4 :n spinellirakenne [5].

LiCoO_2 (LCO) eli litiumkobolttioksidi, joka kuuluu kerrostettuihin oksideihin, on tällä hetkellä käytetyin katodimateriaali pienissä akkupaketeissa, erityisesti kannettavassa elektroniikassa [18]. Kerrostettu rakenne tarkoittaa, että metalliatomikerrokset (esim. koboltti, nikkeli ja mangaani) on järjestetty kerroksittain, ja litiumionit voivat liikkua näiden kerrosten välillä latauksen ja purkauksen aikana. Sitä ei kuitenkaan voida käyttää sähköajoneuvoissa, koska ollessaan täyteen ladattuna, se reagoi elektrolyytin kanssa, mikä heikentää sen suorituskykyä. Pieni ylilataus voi merkittävästi heikentää akun käyttöikä ja vakava ylilataus voi romauttaa kobolttioksidikiteen, mikä voi aiheuttaa lämpökarkaamisen ja jopa tulipalon. Tämän lisäksi kobolttioksidi on kallista ja myrkyllistä, ja sen rajallinen saatavuus sekä kasvava kysyntä nostavat kustannuksia, vaikeuttavat hankintaa ja pahentavat ympäristö- ja eettisiä ongelmia. [6.]



Kuva 8. LiCoO_2 :n kerrostettu rakenne [19].

Sähköajoneuvoissa käytetään litium-nikkeli-mangaani-kobolttioksidia ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, NMC), jossa x , y ja $1-x-y$ kuvaavat nikkelin (Ni), mangaanin (Mn) ja koboltin (Co) osuuksia materiaalissa.

NMC materiaalit ovat vaihtoehtoisia katodimateriaaleja LiCoO_2 :lle (litiumkobolttioksidille), sillä molemmat kuuluvat kerrostettuihin oksideihin ja jakavat saman kerrostetun rakenteen, mikä mahdollistaa litiumionien liikkeen materiaalin sisään ja sieltä ulos. NMC-yhdisteet tarjoavat vastaavia tai parempia ominaisuuksia samalla korjaten LiCoO_2 :n merkittäviä heikkouksia. Ne vähentävät riippuvuutta koboltista sekä yhdistävät hyvän energiatihedden, tehokkuuden ja turvallisuuden. Tämän lisäksi NMC-materiaaleilla on laajempi jännitealue sekä niiden koostumusta voidaan muokata käyttötarkoituksen mukaan, mikä tekee niistä monipuolisen ja käytännöllisen valinnan sähköajoneuvojen akkuihin. [18.] NMC-materiaaleilla on yhä haasteita: ne menettävät osan kapasiteetistaan pysyvästi sekä niiden rakenne voi muuttua purkautumisen aikana, mikä heikentää niiden suorituskykyä. Lisäksi ne voivat vapauttaa happea latauksen aikana, mutta tämä ongelma ratkaistiin lisäämällä NMC:n rakenteeseen alumiinia, jolloin syntyi NCA-materiaali, joka on vakaampi ja turvallisempi vaihtoehto. [5.]

NMC- kemioita on monta erilaista varianttia, joissa nikkelin, mangaanin ja koboltin osuudet vaihtelevat. Yksi tasapainoisimmista ja käytetyimmistä NMC-koostumuksista on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, jota kutsutaan myös "NMC333"- tai "NMC111"-materiaaliksi. Siinä nikkelin, mangaanin ja koboltin osuudet ovat yhtä suuret ($1/3$). Materiaalin tilavuuden muutos on vain 2 % verrattuna LiCoO_2 :n 5 %. NMC811 on myös uusi ja lupaava vaihtoehto ajoneuvoteollisuudessa. Sen kemiallinen kaava on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, mikä tarkoittaa, että se sisältää 80 % nikkeliä, 10 % mangaania ja 10 % kobolttia.

$\text{LiNi}_x\text{Co}_x\text{Al}_x\text{O}_2$ (NCA) eli litium-nikkeli-koboltti-alumiinioksidi on yksi suosituimmista kerrostetuista oksidikatodimateriaaleista, jota käytetään muun muassa Teslan sähköajoneuvojen akuissa. Alumiinin ansiosta materiaaliin on lisätty

vakautta, parannettu sen syklin kestoa sekä lämpöstabiilisuutta. Tämä tekee siitä soveltuvan erityisesti sovelluksiin, joissa vaaditaan suurta energiatiheyttä ja pitkäaikaista luotettavuutta.

Tällä hetkellä $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ on ainoa kaupallisesti saatavilla oleva materiaali tälle yhdisteiden alatyypille. Materiaalin kapasiteetti voi nousta jopa 200 mAh/g, mikä tekee siitä hyvän vaihtoehdon ajoneuvokäytössä [7]. Kuten muutkin nikkelpohjaiset katodimateriaalit, se kuitenkin voi vapauttaa happea korkeilla jännitteillä lähellä kennon maksimijännitettä, mikä lisää riskiä lämpökarkeamiselle ja näin vaikuttaa akun turvallisuuteen. Lisäksi kuten edellisissäkin materiaaleissa, sen valmistuksessa tarvittava koboltti on kallista ja sen saavuus on rajallista. [19.]

2.3 Erotin

Litiumioniakussa erotin on ohut muovinen- tai keraaminen materiaali, joka pitää anodin ja katodin erillään, jotta ei synny oikosulkuja, samalla mahdollistaen ionien vapaata kulkua. Sillä on erittäin tärkeä rooli nestemäistä elektrolyyttiä käytävässä litiumioniakussa. Erotin ei itsessään osallistu mihinkään akun kemiallisiin reaktioihin, mutta sen rakenne ja ominaisuudet vaikuttavat akun suorituskyvyn kokonaisuuteen. Se kuitenkin lisää vastusta akun sisällä ja vie jo valmiiksi rajallista tilaa. Erotinmateriaali vaikuttaa myös akun kustannuksiin, sillä se voi olla jopa 20 % akun kokonaiskustannuksista. [18.]

Materiaalin on kestävä elektrolyyttejä mutta samalla sallittava litiumionien liikuminen anodin ja katodin välillä [2]. Erotinkalvolle on useita vaatimuksia: sen on kestävä venytystä tuotantoprosessissa, jotta saadaan materiaalista kaikki tarvittavat mekaaniset ominaisuudet, kuten tarvittava kestävyys ja huokoisuusaste, jotta se voi kuljettaa ioneja tehokkaasti. Kalvon tulee myös säilyttää muotonsa ja olla pistonkestävä, jotta elektrodimateriaalit eivät vahingoita sitä. Tämän lisäksi sen huokoskoon on oltava alle 1 μm ja sen täytyy imeä elektrolyyttiä hyvin; ohuempi erotin voi tarjota enemmän energiaa, mutta se voi heikentää akun turvallisuutta. Useissa akuissa käytetään polypropeenista (PP) ja

polyeteenistä (PE) valmistettuja monikerroksisia erottimia. Yleinen rakenne on kolmikerroksinen PP/PE/PP-erotin, jossa uloimmat PP-kerrokset kestävät korkeampia lämpötiloja (~165 °C) ja keskimäinen PE-kerros sulaa alemmassa lämpötilassa (~135 °C). Tämä tarkoittaa sitä, että jos akku ylikuumenee, erotin sukeutuu keskikerroksensa sulamisen myötä estäen oikosulkujen syntymisen. Erotin ei kuitenkaan saa kutistua liikaa tai liian aikaisin, koska se vaikuttaa akun suorituskykyyn ja vaarantaa sen turvallisuuden. [1; 18.]

3 Elektrolyytit

Elektrolyytti on ionisesti johtava, mutta sähköisesti eristävä väliaine, joka mahdollistaa litiumionien liikkumisen elektrodien välillä. Sen tarkoituksena on estää suora sähköinen kosketus anodin ja katodin välillä, mutta mahdollistaa ionien kuljetus, mikä mahdollistaa kemiallisen energian muuntamisen sähköenergiaksi [20]. Se on suurimmassa osassa tapauksia nestemäinen tai geelipohjainen liuos, jossa anodi ja katodi sijaitsevat [2]. Litiumioniakun onnistuminen riippuu vahvasti elektrolyytistä, joka on keskeisessä roolissa tasapainottamassa akun sisäisiä ilmiöitä [7].

Litiumioniakkujen turvallisuus riippuu elektrolyytistä. Sen on oltava vakaa ja kestävä kaikissa käyttöolosuhteissa, erityisesti silloin, kun se on kosketuksissa akun aktiivisten osien kanssa. Sen on myös kestävä korkeita lämpötiloja sietääkseen mahdollisia väärinkäyttötilanteita turvallisesti [12]. Elektrolyytillä on myös tärkeä rooli SEI-kerroksen muodostumisessa. Kun kennoa käytetään ensimmäisen kerran, elektrolyytti reagoi grafiitti- tai hiilianodin kanssa, jolloin osa litiumista muodostaa suojakerroksen anodin pinnalle. SEI-kerros toimii myös suojana, mikä estää elektrolyyttiä reagoimasta edelleen anodin kanssa, joka suojaa kennon rakenteita pitkäaikaisessa käytössä [2]. Elektrolyytti on myös herkin komponentti vanhenemiselle [7]. Litiumioniakuissa käytetään neljää eri elektrolyyttityyppiä: nestemäiset, geelimäiset, orgaaniset polymeerit tai epäorgaaniset kiinteät aineet. [18.]

Nestemäisten ja geelipolymeerielektrolyytti akkujen suurimpia ongelmia on dendriittien muodostuminen. Dendriitit voivat syntyä, jos akku kuumenee liikaa tai altistuu vääränlaisille olosuhteille. Tällöin litiumionit eivät liiku tasaisesti elektrodin pinnalla eivätkä ne ehdi imeytyä anodiin ajoissa, jolloin ne alkavat kerääntyä ja kiteytyä epätasaisesti erityisesti negatiivisen elektrodin pinnalle. Liian nopea lataus, alhainen latauslämpötila ja huono elektrolyytin ionijohtavuus voivat edistää dendriittien muodostumista. Mikäli dendriitit kasvavat liian suuriksi, ne voivat vahingoittaa akun rakennetta ja aiheuttaa oikosulun tai jopa tulipalon, sillä dendriitit voivat yhdistää negatiivisen ja positiivisen elektrodin. [19.]

3.1 Nestemäiset elektrolyytit

Elektrolyyttejä, joissa litiumsuola on liuotettu orgaanisiin liuottimiin, alettiin käyttää laajasti jo 1970-luvulla, kun litium-primääriakut tulivat markkinoille. Nykyään suurin osa litiumioniakuista hyödyntää näitä elektrolyyttejä, sillä ne tarjoavat hyvän ionijohtavuuden sekä sähkökemiallisen vakauden. [20.] Ne sisältävät litiumsuolaa, joka on useimmiten LiPF_6 tai LiBF_4 , liuotettuna orgaanisiin liuottimiin. Näistä käytetyimpiä ovat etyleenikarbonaatti (EC), dimetyylikarbonaatti (DMC) sekä propyleenikarbonaatti (PC). Niiden käyttöön liittyy kuitenkin riskejä, kuten lämmöntuotanto, lämpöherkkyys ja tulipalojen vaara. Elektrolyyteissä käytetään kuitenkin yleensä kahta tai useampaa liuotinta, mikä parantaa akkujen suorituskykyä, johtavuutta ja lämpötila-alueen kestävyttä. Etyleenikarbonaatti, joka on huoneenlämmössä kiinteää, lisätään usein liuotinsekoituksiin sen hyödyllisten ominaisuuksien, kuten alhaisen peruuttamattoman kapasiteetin ja vähäisen kapasiteetin heikkenemisen vuoksi. Muitakin liuottimia käytetään seoksessa, jotta elektrolyytti virtaisi paremmin ja kestäisi kylmempiä lämpötiloja. [1.]

Näiden elektrolyyttien leimahduspiste on matala, alle 30 °C , mikä lisää niiden syttymisriskiä. Myös orgaanisen nestemäisen elektrolyytin vuoto voi syntyä akun mekaanisen vaurion tai korkean lämpötilan seurauksena. Tämän lisäksi, työn kirjoitushetkellä käytetyin [1] litiumsuola LiPF_6 (litiumheksafluorofosfaatti) voi hajota korkeissa lämpötiloissa, mikä vapauttaa haitallisia aineita, kuten vetyfluoridia. Näiden ongelmien välttämiseksi käytetään erilaisia lisäaineita, jotka

parantavat muun muassa elektrolyytin lämpökestävyyttä ja estävät LiPF_6 -suolan hajoamista sekä pidentävät akun käyttöikä. Nestemäisten elektrolyyttien etuina ovat hyvä ionijohtavuus sekä se, että ne tukevat SEI-kerroksen muodostumista. [18.]

3.1.1 Litiumsuola

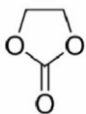
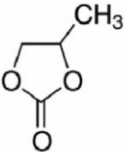
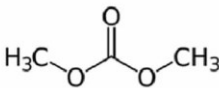
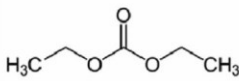
Litiumsuola on tärkeä osa elektrolyyttiä. Sen on mahdollistettava li-diffuusio eli litiumionien liike kennon sisällä. Ilman litiumsuolaa ionien liike ei tuottaisi sähköenergiaa kennon sisällä. Litiumsuola liuotetaan orgaaniseen liuottimeen, jolloin muodostuu johtava elektrolyyttiliuos. Vapaat positiiviset litiumionit liikkuvat elektrolyytissä ja kuljettavat varausta. [19.]

LiPF_6 :ää käytetään useimmiten, koska sillä on hyvä ionijohtavuus, korkea sähkökemiallinen stabiilius sekä se liukenee hyvin käytetyimpiin liuottimiin. Sillä on kuitenkin heikkouksia kuten sen alttius kosteudelle ja se, että sen hajotessaan vapauttama vetyfluoridikaasu voi johtaa aktiivisten materiaalien ja virrankerääjien liukenemiseen ja vahingoittaa SEI-kerrosta. Näin ollen on muitakin litiumsuoloja, kuten LiAsF_6 (litiumheksafluoroarseenaatti), LiClO_4 (litiumperkloraaatti), LiBF_4 (litiumtetrafluoroboraatti), mutta niitä ei voida käyttää litiumioniaakuissa niiden turvallisuusongelmien takia. Esimerkiksi LiAsF_6 voi vapauttaa haitallisia kaasuja, LiClO_4 on räjähdysaltis korkeissa lämpötiloissa ja LiBF_4 :llä on näistä liuottimista suhteellisen alhainen ionijohtavuus. LiPF_6 sen sijaan muodostaa suojakerroksen, joka estää alumiinin korroosion ja parantaa akun pitkäaikaiskestävyyttä. [18.]

Menestyneimmät vaihtoehdot litiumsuoliksi ovat olleet LiTFSI (litium bis(trifluorometaani)sulfonimidi), LiFSI (litium bis(fluorosulfonyyli)imidi) tai LiTDI (litium 4,5-disyano-2-(trifluorometyyli)imidiasoli). Näistä kuitenkin kaksi ensimmäistä aiheuttavat vakavia korroosiovaikeuksia alumiinilla niiden alhaisen potentiaalintakia. LiTDI on osoittanut käyttökelpoisuutensa korkeillakin jännitteillä, mutta sitä ei ole vielä todistettu teollisesti.

Ajan myötä liuottimet ja litiumsuolat kuitenkin hajoavat kemiallisesti, sähkökemiallisesti sekä lämpötilan vaikutuksesta, mikä lisää akun sisäisiä vastuksia ja jotta akun kapasiteetin pysyvään heikkenemiseen. Näiden vaurioiden tutkiminen on tärkeää, mutta hankalaa, koska ne kehittyvät hitaasti.

Tällä hetkellä useimmat kaupalliset litiumioniakut käyttävät elektrolyyttiä, joka sisältää alkyylikarbonaatteja ja LiPF_6 -suolaa, kuten Teslan akut. Näihin lisätään myös lisäaineita anodin suojaamiseksi. Tämä ratkaisu on tyydyttävä akun käyttöön osalta normaaleissa olosuhteissa. Viimeisen 20 vuoden aikana tehtyjen parannuksien ansiosta litiumakut kestävät tuhansia lataus-purkaussyklejä ja silti niiden kapasiteetti on 80 % alkuperäisestä. [7.]

Ethylene carbonate	Propylene carbonate	Dimethyl carbonate	Diethyl carbonate
EC	PC	DMC	DEC
			

Kuva 9. Käytetyimmät orgaaniset liuottimet litiumioniakussa [7].

Ioniset nesteet ovat erityisiä suoloja ja voivat toimia liuottimina litiumioniakussa, joko yhdessä orgaanisten liuottimien kanssa (kuva 9) tai itsenäisesti. Karbonaattiliuottimiin on erityisesti kiinnitetty huomiota ei-vesipohjaisissa elektrolytteissä niiden erinomaisen stabiilisuuden, turvallisuuden ja elektrodimateriaalien kanssa yhteensopivuuden vuoksi. Karbonaattit kykenevät liuottamaan litiumsuoloja tehokkaasti ja tarjoavat hyvän sähköjohdettavuuden. Kuitenkin niiden ionijohtavuus on alhainen verrattuna muihin liuottimiin, ja niillä on rajallinen kyky varastoida sähköenergiaa dielektrisen vakionsa vuoksi. Tämä tekee niistä sopivia, mutta samalla rajoittaa niiden käyttöä tietyissä sovelluksissa, joissa vaaditaan korkea ionijohtavuus ja energiatiheys. [1.]

3.2 Geelimäiset polymeerielektrolyytit (GPE)

Polymeerielektrolyytit ovat lupaavia vaihtoehtoja turvallisempina ja luotettavam-
pina elektrolyyttijärjestelminä kuin nestemäiset elektrolyytit. Ne voivat olla täysin
kiinteitä tai geelimäisiä. Ne eroavat perinteisistä elektrolyyteistä siten, että niissä
ei käytetä haihtuvia tai syttyviä erottimia, mikä parantaa akun turvallisuutta. Li-
säksi jotkut polymeerit mahdollistavat kennon suuremman jännitteen kuin pe-
rinteiset nestemäiset elektrolyytit. Ne sisältävät pitkistä molekyyliketjuista koos-
tuvaa polymeeriä, mikä tuo siihen geelimäisen rakenteen ja ominaisuudet. Tie-
tyt polymeerit pystyvät imemään paljon nestemäistä elektrolyyttiä, mikä helpot-
taa ionien liikkumista. Tämän rakenteen ansiosta kiinteät sekä geelipolymee-
rielektrolyytit voivat samanaikaisesti toimia sekä erottimena että elektrolyytinä
ilman elektrolyyttivuodon riskiä. Litiumsuola liuotetaan polymeeriin, jolloin li-
tiumionit pääsevät kulkemaan sen läpi, mutta elektronien kulku estyy. Kuitenkin
toisin kuin perinteisissä nestemäisen elektrolyytin akuissa, elektrolyyttiä ei voida
valmistaa yhtä ohueksi, mikä rajoittaa kennon rakenteellista optimointia ja voi
vaikuttaa sen suorituskykyyn. [18; 20.]

Geelimäinen elektrolyytti kuuluu polymeerielektrolyytteihin ja yhdistää nesteen
ja polymeerimateriaalin. Käytännössä se on polymeeriverkko, joka on turvonnut
nestemäisestä elektrolyytistä [19]. Se yhdistää nestemäisen elektrolyytin kor-
kean ionijohtavuuden litiumsuolan ansiosta sekä kiinteän elektrolyytin vakau-
den, mikä estää elektrolyytin vuodon, haihtumisen ja pitää sen rakenteen va-
kaana [20]. Polymeeri sitoo suolan ja liuottimen geelimäiseksi materiaaliksi. Li-
tiumsuolaa tarvitaan, jotta polymeeri voi kuljettaa varauksia. Se parantaa poly-
meerin ominaisuuksia, kuten alentaa materiaalin lasisiirtymälämpötilaa ja sula-
mispistettä, mikä helpottaa ionien liikkumista ja lisää ionijohtavuutta. Suolan va-
linnassa on tärkeää, että se liukenee polymeeriin. Myös sen määrä on tärkeä,
sillä se suoraan vaikuttaa hiukkasten määrään, jotka kuljettavat sähkövarausta,
ja siten materiaalin johtavuuteen. [21.] Kun elektrolyytti muutetaan geelimäiseen
rakenteeseen, sen ionijohtavuus normaaleissa lämpötiloissa paranee [20]. Li-
säksi tämä rakenne tekee elektrolyytin ja elektrodien kosketuspinnasta vakaam-
man ja toimivamman. Ne ovat joustavampia kuin perinteiset epäorgaaniset lasi-

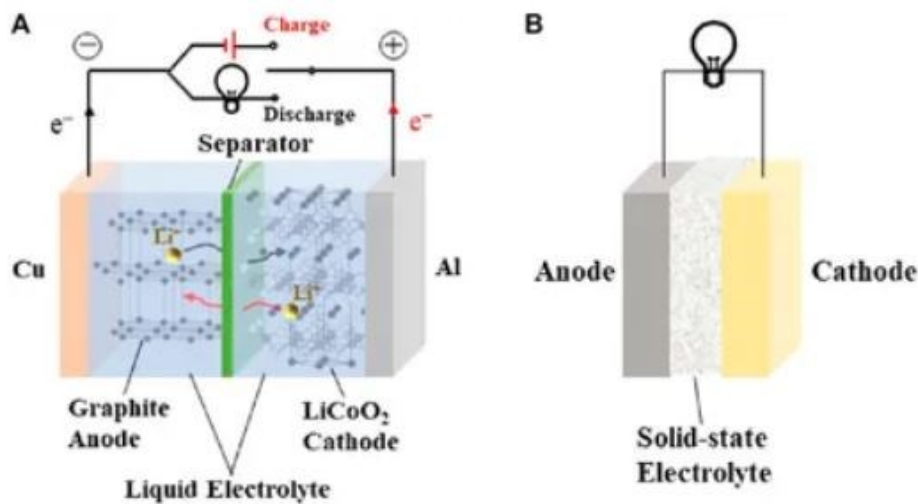
tai kiinteäelektrolyytit, joten ne voivat paremmin mukautua elektrodien tilavuudenmuutokseen latauksen ja purkauksen aikana. Niiden sähkökemialliset sekä mekaaniset ominaisuudet määräytyvät ainesosien eli litiumsuolan, orgaanisen liuottimen, polymeerin ja epäorgaanisen täyteaineen tyyppin ja koostumuksen mukaan. [19; 20.]

Geelimäinen elektrolyytti on kuitenkin syttyvä ja niillä on alhaisempi ionijohtavuus, jos lisäaineita ei käytetä. Niiden mekaaninen kestävyys ja yhteensopivuus elektrodimateriaalien kanssa voi aiheutua myös haasteeksi.

3.3 Kiinteät elektrolyytit (SE)

Perinteisen nestemäisen elektrolyytin akun turvallisuusongelmien takia on siirrytty tutkimaan muita, turvallisempia vaihtoehtoja akun elektrolyytiksi. Yksi lupaavimmista vaihtoehdoista ovat olleet kiinteät elektrolyytit. Ne ovat turvallisempia kuin perinteiset nestemäiset elektrolyytit, sillä niissä ei esiinny elektrolyytin vuotamisen riskiä, haitallisten kaasujen vapautumista eikä dendriittien kasvu ole yhtä nopeaa. Lisäksi ne voivat säilyttää hyvän kemiallisen ja mekaanisen vakauden laajalla lämpötila-alueella. Kuitenkin niiden valmistusprosessi on monimutkainen, kustannukset korkeat ja niiden mekaaniset ominaisuudet eivät aina ole hyvät. Kuvasta 10 nähdään kiinteän elektrolyytin kennorakenteen ero perinteiseen nestemäistä elektrolyyttiä käyttävään kennoon verrattuna.

Kiinteät elektrolyyttimateriaalit jaetaan pääasiassa orgaanisiin polymeerielektrolyytteihin, epäorgaanisiin kiinteisiin elektrolyytteihin ja näiden yhdistelmiin. [21.]



Kuva 10. Kennorakenteen vertailu perinteisen nestemäisen elektrolyytin kennon ja kiinteän elektrolyytin kennon välillä [21].

3.3.1 Kiinteät polymeerielektrolyytit (SPE)

Polymeerielektrolyytit ovat edullisia, helppoja käsitellä ja ne mahdollistavat monenlaisia akkujen rakenteita ja kokoonpanoja. Ne ovat joustavia muotoilla ja integroida erilaisiin suunnitteluratkaisuihin, kuten erilaisiin monimutkaisiin rakenteisiin. Lisäksi ne soveltuvat hyvin elektrodin ja elektrolyytin välisiin liitännäongelmiin sekä ne on helppo valmistaa suuressa mittakaavassa sekä ne ovat edullisia. [21.] Täysin kiinteät polymeerielektrolyytit ovat turvallisempia kuin geelimäiset, sillä niillä ei ole samanlaisia syttymisen riskiä. Tämän lisäksi kiinteillä polymeereillä on paremmat mekaaniset ominaisuudet kuin geelimäisillä. Kuitenkin niiden heikko ionijohtavuus huoneenlämmössä rajoittaa suorituskykyä ilman johtavuutta parantavia lisäaineita. Riittävä ionijohtavuus litiumioniakulle on kuitenkin välttämätön saavuttaakseen hyvän sähkökemiallisen suorituskyvyn. [19.]

Kiinteä polymeerielektrolyytti koostuu vain polymeeristä ja kohdesuolasta ilman liuotinta. Polymeerielektrolyyttejä on useissa erilaisissa akuissa, kuten litiumioniakuissa, natriummetalliakuissa ja solid-state akuissa. Yleisimmin käytetty polymeerimatriisi SPE:ssä on polyeteenioksidi (PEO). Se toimii kiinteässä elektrolyytissä polymeerimatriisina, joka muodostaa materiaalin rakenteena ja reittinä

litiumioneille. Se pitää suolasta irronneet litiumionit paikoillaan ja auttaa niitä kulkemaan. [25.]

Epäorgaaniset kiinteät elektrolyytit muodostavat laajan materiaalityypin, joka jaetaan rakenteellisten ja kemiallisten ominaisuuksien perusteella eri luokkiin. Kuva 11 esittelee eri epäorgaanisten materiaalien rakenteet ja ominaisuudet. Epäorgaanisille kiinteille elektrolyytille on ominaista järjestäytyneet ja jäykät rakenteet, jotka edistävät ionien tehokasta kulkemista materiaalin sisällä. Epäorgaaniset kiinteät elektrolyytit tarjoavat korkean ionijohtavuuden, mikä mahdollistaa nopeita lataus- ja purkunopeudet, sekä hyvän kemiallisen stabiilisuuden, mikä mahdollistaa niiden toiminnan korkeimmilla jännitteillä ilman haitallisia sivureaktioita. Niiden jäykät kiteiset tai lasimaiset rakenteet parantavat myös mekaanista kestävyttä, mikä auttaa ehkäisemään sisäisiä oikosulkuja ja lisää akun turvallisuutta sekä käyttöikää. Tämän lisäksi ne ovat lämpöstabiileja, mikä mahdollistaa kennojen toiminnan korkeissa lämpötiloissa ilman merkittävää suorituskyvyn heikkenemistä.

On tärkeää kuitenkin huomata, että nestemäisiin elektrolyytteihin verrattuna useimmilla kiinteillä elektrolyytille on alhaisempi ionijohtavuus.

Yksi tärkeimmistä ryhmistä on kiteiset oksidit, jotka perustuvat järjestäytyneeseen oksidirakenteeseen. Ne tarjoavat hyvän ionijohtavuuden ja korkean kemiallisen vakauden, minkä takia ne ovat erinomaisia vaihtoehtoja litiumioniakussa. Kiteisistä oksideista lupaaviksi materiaaleiksi ovat osoittautuneet Li_4GeO_4 (litiumgermaanoksidi) ja Li_3VO_4 (litiumvanadaatti) sekä näiden sekoitus Li_4GeO_4 – Li_3VO_4 , jolla on paljon parempi ionijohtavuus, kuin monilla muilla materiaaleilla.

Toinen merkittävät luokka on NASICON-rakenteet (natrium-superionijohteet), kuten $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$. Niiden ainutlaatuinen kiderakenne mahdollistaa tehokkaan ionijohtavuuden ja korkean johtavuuden, mikä tekee niistä lupaavia materiaaleja. Näiden materiaalien ionijohtavuutta voidaan parantaa tekemällä kemiallisia muutoksia, esimerkiksi korvaamalla tietyt metalli-ionit toisilla. Tämä parantaa

materiaalin johtavuusominaisuuksia, mutta haasteena voivat silti olla rakeenrajojen aiheuttamat vastukset.

Garnet-tyyppiset materiaalit ovat saaneet yhä enemmän huomiota kiinteinä elektrolyytteinä korkean stabiilisuutensa ja erinomaisen ionijohtavuutensa ansiosta. Niiden ainutlaatuinen kiderakenne mahdollistaa tehokkaan litiumionien liikkeen, mikä parantaa kennon suorituskykyä ja latausnopeutta.

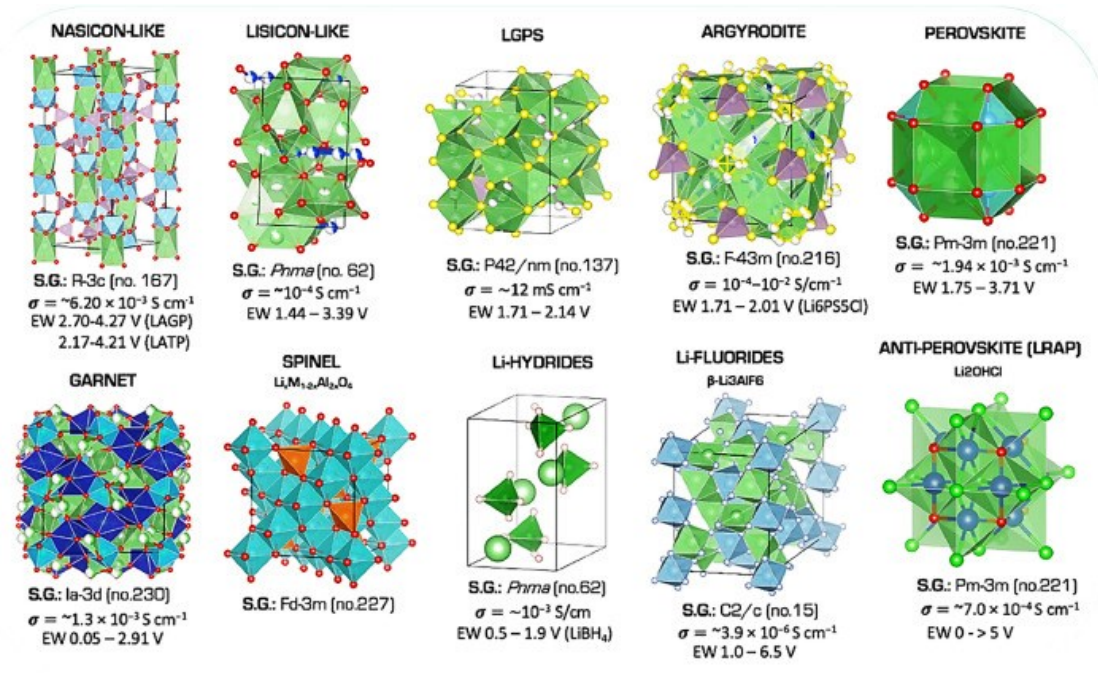
LISICON (Li-superionijohdin), jonka kemiallinen kaava on Li_4SiO_4 on tunnetuin silikaattipohjainen materiaali, jonka rakenne helpottaa litiumionien liikkumista, mutta sillä on vain kohtalainen ioninjohtavuus.

Oksidipohjaiset lasimateriaalit ovat lasimaisia elektrolyyttejä, jotka johtavat ioneja tasaisesti kaikkiin suuntiin ilman rakeenrajavastuksia, eli tarjoavat isotrooppista ionijohtavuutta. Tämä ominaisuus tekee niistä hyödyllisiä korkeatehoisissa sovelluksissa. Lisäksi LiPON-lasi (litiumfosforioksinitridi) on kemiallisesti erittäin vakaa litiummetallin kanssa, mikä tekee siitä erityisen sopivan litiumakkujen elektrolyytiksi ja lisää akun luotettavuutta ja turvallisuutta. [23.]

Perovskite-rakenteiset elektrolyytit perustuvat perovskite-kiderakenteeseen, joka mahdollistaa tehokkaan litiumionien liikkeen. Perovskite-kiderakenne noudattaa kaavaa ABX_3 , jossa A on suuri kationi (esim. lantaani, strontium, kalسيوم), B pienempi kationi (esim. titaani, alumiini, rauta) ja X anioni, tyypillisesti happi (O^{2-}). Tämä rakenne on tunnettu hyvästä lämpöstabiilisuudestaan ja mekaanisesta kestävydestään, mikä parantaa akun suorituskykyä ja käyttöikää.

Lisäksi lasikeramiikat yhdistävät lasisten- ja keraamisten materiaalien parhaat ominaisuudet. Ne tarjoavat korkean ionijohtavuuden sekä erinomaisen rakenteellisen vakauden, mikä tekee niistä houkuttelevan vaihtoehdon seuraavan sukupolven kiinteäelektrolyttisissä akuissa.

Näiden pääryhmien lisäksi on olemassa myös muita epäorgaanisia kiinteitä elektrolyyttejä, kuten sulfidi-, metalli- ja polymetallipohjaisia yhdisteitä sekä silikaatteja, vetyoksideja, hybridimateriaaleja sekä alkallimetalliyhdisteitä. [23.]



Kuva 11. Erialaisten kiinteiden epäorgaanisten elektrolyyttien kiderakenne [23].

Monet kiinteät elektrolyytit sisältävät siirtymämetalleja, kuten vanadiinia (V^{5+}) ja titaania (Ti^{4+}), jotka voivat reagoida litiumionien kanssa, kun ne liikkuvat elektrolyytin sisällä. Näissä reaktioissa metalli-ionit voivat muuttua, mikä voi johtaa elektrolyytin hajoamiseen, jonka seurauksena voi muodostua uusia yhdisteitä. Tämä heikentää elektrolyytin toimintaa ja saattaa lyhentää akun käyttöikää. Joissakin tapauksissa tämä hajoamisreaktio voi tuottaa materiaaleja, jotka voivat toimia akun elektrodimateriaaleina. Eli hajoamistuotteet voivat olla esimerkiksi metallipohjaisia yhdisteitä, jotka pystyvät varastoimaan ja vapauttamaan litiumioneja akussa. [23.]

3.3.2 Orgaaniset kiinteät elektrolyytit (OSE)

Muovikiteiset materiaalit

Sukkiniiriini on yksi esimerkki orgaanisista elektrolyyteistä, joita käytetään kiinteissä elektrolyyteissä. Se kuuluu muovikiteisiin, jotka ovat erityisiä materiaaleja, joissa rakenne on järjestäytynyt, mutta joiden molekyylit tai ionit voivat liikkua tietyissä lämpötiloissa. Materiaalin molekyylit voivat liikkua vapaimmin -35

°C ja -62 °C välillä ja niiden voimakas sähköinen vetovoima tekee niistä erinomaisia litiumsuolojen liuottajia. Tämän ansiosta sukkinitriini on hyvä materiaali kiinteisiin elektrolyytteihin. Näitä elektrolyyttejä voidaan käyttää litiumioniakuissa ja ne voivat johtaa litiumioneja yhtä tehokkaasti kuin perinteiset kiinteät polymeerielektrolyytit. Esimerkiksi sukkinitriinipohjainen elektrolyytti, johon on lisätty litiumsuola (LiTFSI), saavuttaa paljon paremman ionijohtavuuden kuin perinteinen kiinteä polymeerielektrolyytti, sekä se kestää korkeita lämpötiloja ja jännitteitä hyvin.

Sukkinitriinipohjaisten elektrolyyttien isoin haaste on kuitenkin se, että ne eivät kestä hyvin mekaanista rasitusta. Tätä ongelmaa on yritetty ratkaista lisäämällä mukaan vahvempia polymeerejä, kuten polyakrylinitriiliä (PAN) ja syanoetyyli-polyvinyylialkoholia (PVA-CN). Näiden materiaalien yhdistäminen tekee elektrolyytistä vahvemman ja joustavamman säilyttäen sen ionijohtavuuden hyvänä. Esimerkiksi uusi syanoetylinitriilipohjainen elektrolyytti, jonka yhtenä alkuaikaneena on sukkinitriili, kestää myös toistuvaa taivutusta ilman rikkoutumista.

Näistä parannuksista huolimatta sukkinitriilipohjaisten materiaalien ongelma on silti nitriilien ja litiummetallin välinen yhteensopimattomuus. Se voi aiheuttaa ei-toivottuja reaktioita ja tämä haittaa materiaalien pitkäaikaista käyttöä litiummetalliakuissa. [26.]

3.3.3 Polysiloksaanipohjaiset materiaalit

Nämä materiaalit ovat hybridipolymeerejä, eli ne yhdistävät orgaanisia ja epäorgaanisia komponentteja, mikä antaa niille erinomaiset ominaisuudet kuten esimerkiksi korkean lämpö- ja kemiallisen kestävyuden. Nämä kiinteät elektrolyytit toimivat ioneja johtavina kalvoina, mikä helpottaa litiumionien kuljetusta anodin ja katodin välillä. Lisäämällä sopivia ionilajeja, kuten litiumioneja tai protonin kantajia, kiinteään matriisiin voidaan parantaa ionien kuljetusta ja siten lisätä materiaalin ionijohtavuutta. Ne voidaan suunnitella niin, että ne sopivat monenlaisiin sovelluksiin ja kestävät mekaanista rasitusta vaurioitumatta. Niiden suurimpia etuja on niiden joustavuus, mekaaninen kestävyys ja kyky estää

dendriittien syntymisen. Myös niiden sähkökemiallinen stabiilisuus parantaa akun turvallisuutta ja yhteensopivuus elektrodien kanssa takaa paremman varauksen siirron ja pidentää akun käyttöikä. [22.]

4 Solid-state-kennot

Vaikka perinteinen litiumioniakku on erittäin tehokas ja turvallinen verrattuna aiempiin akkumalleihin, siinä on edelleen kehityskohteita. Tämän takia kiinteän olomuodon akkujen tutkimus on lisääntynyt, sillä ne voivat tarjota merkittäviä parannuksia akkujen suorituskyvyssä ja turvallisuudessa.

Solid-state-kennoissa käytetään kiinteää elektrolyyttiä perinteisen nestemäisen sijaan. Nämä akut tarjoavat huomattavia etuja perinteisiin litiumioniakkuihin verrattuna, kuten paremman turvallisuuden, suuremman energiatiheyden ja pidemmän käyttöiän. Ne koostuvat perinteiseen tapaan anodista, katodista sekä kiinteästä elektrolyytistä, mutta tässä tapauksessa kiinteä elektrolyytti korvaa nestemäisen elektrolyytin ja erottimen.

Solid-state-kennot pystyvät saavuttamaan perinteisiä litiumioniakkuja korkeamman energiatiheyden, koska pystytään käyttämään litiummetallianodeja, joiden kapasiteetti on suurempi kuin grafiittianodeilla. Lisäksi sillä on kompaktimpi rakenne, koska se ei vaadi nestemäisen elektrolyytin hallintaan liittyviä apukomponentteja. Tämä mahdollistaa tehokkaamman tilan hyödyntämisen ja näin ollen suuremman energiavarastoinnin tilavuusyksikköä kohti. Sen suurimpia haasteita ovat kuitenkin vakaan rajapinnan luominen kiinteän elektrolyytin ja elektrodin välille. Perinteisessä litiumioniakussa nestemäinen elektrolyytti muokautuu luonnostaan elektrodin pinnoille, kun taas kiinteän elektrolyytin jäykkyys voi heikentää kontaktia ja lisätä rajapinnan vastusta. Tämä ongelma korostuu erityisesti lataus-purkaussykliä aikana, kun elektrodin tilavuuden muutokset voivat entisestään heikentää liitännää. [27.]

Katodimateriaaleina solid-state-kennot käyttävät pääasiassa litiumkobolttioksidia (LCO), litiumrautafosfaattia (LFP), litiumnikkelikobolttioksidia (NCO) tai litiumkobolttialumiinioksidia (NCA).

Anodimateriaalina solid-state-litiumionikennon käyttää ensisijaisesti hiilimateriaaleja, mutta myös litiummetallia ja piimateriaaleja. Pii on edullinen ja tarjoaa suuren ominaiskapasiteetin. Solid-state-kennossa se reagoi kiinteän elektrolyytin kanssa vapauttaen litiumioneja, mikä mahdollistaa akun lataus- ja purkautumisprosessit. Piiseosteiset anodit tarjoavat korkeamman kapasiteetin verrattuna litiummetalliin ja hiilimateriaaleihin, mutta sen kyky kestää toistuvia tilavuuden muutoksia on heikompi sekä se on altis tilavuuden laajenemiselle ja rakenteellisille vaurioille. Solid-state-kennojen kiinteä rakenne voi kuitenkin toimia mekaanisena tukena piin laajenemiselle, mikä auttaa vähentämään rakenteellisia vaurioita. Lisäksi joustavat kiinteät elektrolyytit ja huokoiset elektrodirakenteet voivat sopeutua tilavuuden muutoksiin, mikä parantaa kennon kestävyyttä ja suorituskykyä. Ne soveltuvat hyvin ajoneuvo- ja dronikäyttöön.

Solid-state-litiumrikkikennon anodi koostuu pääasiassa litiummetallista, mikä mahdollistaa erittäin korkean energiatiheuden, jonka takia se soveltuu hyvin käytettäväksi esimerkiksi ilma- ja sotilasaloille.

Kiinteiden elektrolyyttien kolme päätyyppiä ovat polymeerit, sulfidit ja oksidit. Ne eroavat toisistaan ominaisuuksiltaan ja soveltuvuudeltaan. Sulfidielekrolyytit johtavat hyvin litiumioneja, koska ne pystyvät muodostamaan laajemman rajapinnan elektrodin ja elektrolyytin välille. Oksidielekrolyytit johtavat litiumioneja heikommin kuin sulfidit, mutta ne ovat vakaita sähkökemiallisesti. Polymeerielekrolyyttien ominaisuudet ja valmistusprosessi puolestaan muistuttavat nestemäisiä elektrolyyttejä.

LG Energy Solutions on ilmoittanut tavoitteestaan kaupallistaa täysin kiinteäpolymeerielekrolyyttinen akku vuoteen 2026 mennessä ja sulfidipohjainen kiinteäelektrolyyttiakku vuoteen 2030 mennessä [28].

4.1 Polymeerit

Polymeerit ovat merkittävässä roolissa kiinteissä- sekä geelimäisissä elektrolyyteissä. Ne voivat olla orgaanisia, epäorgaanisia tai hybridimateriaaleja, riippuen niiden rakenteesta. Polymeerit ovat yleensä kiinteitä tai viskoosisia aineita, jotka voivat tehokkaasti kuljettaa litiumioneja. Niillä on kaksi merkittävää etua verrattuna muihin materiaaleihin. Ensimmäinen on niiden yhteensopivuus metallianodin kanssa, mikä mahdollistaa energiatiheämpien anodivaihtoehtojen käytön, joka puolestaan parantaa niistä rakennettujen akustojen kokonaiskapasiteettia. Toinen etu on se, että ne voidaan helpommin teollistaa suuremmissakin kokoonpanoissa, sillä niitä on helpompi käsitellä kuin muita materiaaleja. Tämän seurauksena niiden valmistus on halvempaa ja päästään tuottamaan kohtuuhintaisia sähköajoneuvoja. Polymeerimateriaalit ovat myös vähemmän syttyviä. Niiden puolikiteinen rakenne kuitenkin heikentää ionijohtavuutta, ja tämän takia akun käyttövaatimukset voivat edellyttää korkeimpia lämpötiloja, yli 60 astetta, ja tämä puolestaan vaatii erityisiä akunhallintajärjestelmiä, jotka voivat säätää akun lämpötilaa optimaalisen toiminnan takaamiseksi. [29.]

4.1.1 Polyeteenioksidi (PEO)

Polyeteenioksidi (PEO) on kiinteiden polymeerielektrolyyttien tutkituimpia ja käytetyimpiä materiaaleja. PEO koostuu hiilestä (C), vedystä (H) ja hapestä (O) ja tämän takia se kuuluu orgaanisiin polymeereihin. Sen toistuvat rakenneosat auttavat liuottamaan litiumsuoloja ja mahdollistavat ionien liikkumisen hyvin. Tämä tekee siitä luontaisesti suorituskykyisen materiaalin, joka takaa riittävästi varauksenkantajia akun toimintaan. PEO-pohjaisissa elektrolyyteissä litiumionit liikkuvat polymeerin sisällä siten, että ne irtoavat suolasta ja sitoutuvat polymeerin tiettyihin ryhmiin, jotka sitten houkuttelevat ioneja. PEO toimii myös hyvin litium-metallianodin kanssa, mikä tekee siitä erityisen sopivan litium-metalliakkuihin. Polyeteenioksidi on materiaalina joustava ja notkea, mikä antaa sille kyvyn mukautua muutoksiin kuten ionien liikkumiseen, mikä auttaa sitä kuljettamaan ioneja nopeammin ja tehokkaammin. Sillä on kuitenkin alhainen ionijohtavuus huoneenlämmössä sekä huono kestävyys korkeissa jännitteissä. Tämä johtuu

sen kiteisestä rakenteesta ja korkeasta lasisiirtymälämpötilasta, joka tekee siitä jäykän huoneenlämmössä. Tätä ongelmaa on pyritty ratkaisemaan tekemällä PEO:sta joustavampaa ja vähemmän jäykkää. Sen ominaisuuksia voidaan parantaa esimerkiksi yhdistämällä se toisiin materiaaleihin kuten eri lohkopolymeereihin tai muihin polymeereihin. Lisäksi sen molekyyliketjuja voidaan yhdistää kemiallisilla sidoksilla, mikä vähentää kiteisyyttä ja parantaa joustavuutta säilyttäen samalla materiaalin vahvuuden. Mahdollinen dendriittien muodostuminen voi myös aiheutua ongelmaksi. PEO:n edullinen valmistus tekee siitä kuitenkin houkuttelevan vaihtoehdon. [19; 24.]

4.1.2 Muut polymeerit

On tutkittu myös muita kiinteiden elektrolyyttien materiaaleja, kuten polyakryliinipohjaisia (PAN) elektrolyyttejä. Niiden ongelma on kuitenkin se, että ne eivät ole tarpeeksi vakaita korkeajännitteisissä ja suurta energiatiheyttä vaativissa järjestelmissä.

Polymetyylimetakrylaattipohjaiset (PMMA) elektrolyytit taas kärsivät siitä, että ne ovat liian heikkoja mekaanisesti, joten ne eivät sovellu päämateriaaliksi kiinteisiin elektrolyytteihin.

Polyvinyylideenifluoridipohjaiset (PVDF) elektrolyytit puolestaan auttavat litiumsuolojen erottamista ioneiksi korkean dielektrisyysvakionsa ansiosta, mikä parantaa ionien johtavuutta. Kuitenkin PVDF:n säännöllinen ja symmetrinen rakenne tekee siitä helposti kiteistä, mikä heikentää sen suorituskykyä.

Polykarbonaattipohjaiset materiaalit ovat myös lupaavia materiaaleja litiumioniakkuihin. Polykarbonaatti on termoplastinen polymeeri eli se muuttuu kuumettaessa muovailtavaksi tai sulavaksi ja jäähtyessään takaisin kiinteäksi. Se tunnetaan sen korkeasta mekaanisesta lujuudesta, lämpöstabiilisuudesta ja siitä, että sitä voidaan prosessoida hyvin, joten se on hyvin soveltuva litiumioniakkuun. Sen pohjalta on kehitetty polyvinyylipolykarbonaatti (PVCA), jolla on korkeampi ionijohtavuus, lämpöstabiilisuus sekä sähkökemiallinen vakaus

verrattuna PEO:hon, minkä takia se soveltuu paremmin korkeajännitteisiin sovelluksiin. Kuitenkin tämä on sen verran uusi materiaali, että sen valmistus voi olla monimutkaisempaa ja kalliimpaa kuin PEO:n. [26.]

PEO on näihin verrattuna kuitenkin ylivoimainen materiaali. Se on laajasti saatavilla, halvempaa kuin orgaaniset karbonaatit ja pitkään tutkittu materiaali, sekä sen tuotantoprosessit ovat kustannustehokkaita. Sillä on korkea dielektrisyysvakio ja se osaa tehokkaasti erottaa litiumsuoloja. PEO:n rakenne mahdollistaa myös yhdisteiden muodostumisen litiumsuolojen kanssa, mikä helpottaa litiumionien liikkumista. Tämän lisäksi PEO pystyy liuottamaan monenlaisia litiumsuoloja, koska sen eetteriryhmät vuorovaikuttavat hyvin litiumionien kanssa. [21.]

Polymeerielektrolyyttien uudet tutkimukset keskittyvät ionikuljetuskanavien optimointiin, kemiallisiin muokkauksiin ja lisäaineiden hyödyntämiseen mekaanisten ja sähkökemiallisten ominaisuuksien parantamiseksi [27].

4.1.3 Luonnon polymeerit

Luonnon polymeereihin perustuvat ionijohtavat materiaalit, kuten selluloosajohdannaiset, tärkkelys, kitosaani, gelatiini ja luonnonkumi, ovat myös olleet tutkimuksen alla. Ne ovat biohajoavia ja ympäristöystävällisiä sekä ne hajoavat luonnollisesti ja palautuvat osaksi ekosysteemiä. Esimerkiksi luonnonkuitujen hyödyntäminen komposiiteissa vähentää energiankulutusta ja hiilidioksidipäästöjä. Raaka-aineita, kuten tärkkelystä ja selluloosaa, on helposti saatavilla suurina määrinä sekä ne ovat edullisia moniin muihin synteettisiin materiaaleihin verrattuna. Niitä voidaan käyttää puhtaina polymeerielektrolyytteinä tai osana polymeerikomposiitteja. [22.]

4.2 Oksidit

Oksidit ovat aineita, joissa happiatomeja (O) on yhdistetty muihin alkuaineisiin, kuten metalleihin. Näitä metalleja voivat olla esimerkiksi litium (Li), titaani (Ti),

zirkonium (Zr) ja alumiini (Al), mutta myös monia muita. Ionien kuljetus oksideissa perustuu siihen, että happiatomi toimii ionin kuljettajana.

Kiinteistä oksidielektrolyyteistä käytetyimpiä ovat LiPON, NASICON, perovskite-, ja garnet-tyypit. Niiden vahvuuksia ovat niiden erinomainen mekaaninen ja kemiallinen stabiilisuus, mikä tekee niistä yhteensopivia suuren ominaiskapasiteetin anodien, kuten litiummetallianodin, kanssa. Materiaaleilla on suuri sähkökemiallinen ikkuna, joka mahdollistaa niiden kestävän sähkökemiallisia reaktioita laajalla jännitealueella hajoamatta. Tämän ansiosta niitä voidaan käyttää suurjännitekatodien kanssa. Niiden ionijohtavuus on hyvä jopa matalissa lämpötiloissa.

Kuitenkin niiden valmistusprosessi on monimutkainen ja kallis. Niiden valmistusprosessi ei myöskään välttämättä hyödynnä samoja tehokkuus- tai kustannusetuja, joita perinteiset tuotantoprosessit voivat tarjota. [29.]

4.2.1 Lasipohjaiset oksidielektrolyytit

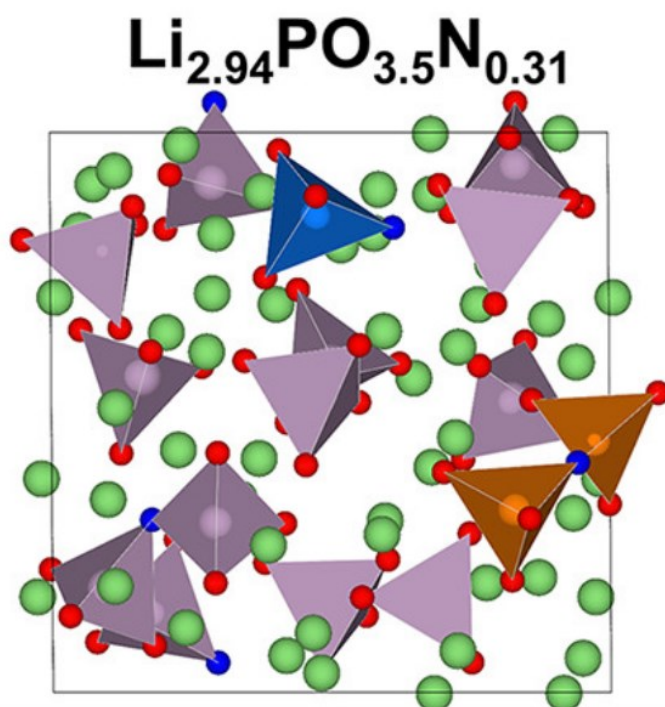
Kiteisissä materiaaleissa raerajat voivat haitata ionien liikkuvuutta ja lisätä sähkökemiallista vastusta, mikä hidastaa ja heikentää ionien kulkua. Lasimaisilla elektrolyyteillä tätä ongelmaa ei ole, sillä niiden amorfinen rakenne ei sisällä kiderakenteen määrittämiä raerajoja. Tämä mahdollistaa tasaisemman ja tehokkaamman ionien liikkumisen. Lisäksi lasimaiset elektrolyytit ovat suosittuja niiden yksinkertaisen ja helposti skaalattavan valmistusprosessin ansiosta.

Lasimaiset elektrolyytit voivat olla joko oksidi- tai sulfidipohjaisia. LiPON (litiumfosforioksinitridi) on yksi suosituimmista oksidipohjaista lasimaisista kiinteistä elektrolyyteistä. LiPONin kemiallinen kaava on $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, jossa x , y ja z voivat vaihdella sen mukaan, millainen koostumus ja synteettinen menetelmä on käytössä. Tämä tarkoittaa, että kaava voi muuttua hieman riippuen siitä, kuinka paljon litiumia, fosforia, happea ja typpeä käytetään. LiPONia käytetään erityisesti mikroakkujen valmistuksessa ja pienissä akuissa lääketieteessä, mutta se ei ole vielä käytännöllinen suurimmissa sovelluksissa. Aineella on

monia etuja: sillä on laaja sähkökemiallinen ikkuna, se on kemiallisesti vakaa ja se kestää tuhansia lataus- ja purkaussyklejä ilman litiumdendriittejä ja ilman, että sen suorituskyky heikkenee. LiPONin amorfinen rakenne, joka esitellään kuvassa 11, tekee materiaalista mekaanisesti vakaan ja joustavan, joten se ei halkeile helposti katodin tilavuuden muutoksista.

LiPONin ionijohtavuus ja kyky varastoida ja siirtää suuria määriä litiumioneja katodissa ei kuitenkaan ole niin hyvä kuin monilla muilla elektrolyyteillä, mikä rajoittaa sen käyttöä suuremmissa akuissa. Sen valmistusmenetelmä on myös erityinen, joten se hankala, hidas ja kallis valmistaa. [27.], [23.]

Vaikka lasimaiset oksidielekolytyt tarjoavat hyvän kemiallisen vakauden, niiden suorituskyky ei useimmissa käytännön sovelluksissa ole riittävä [23].

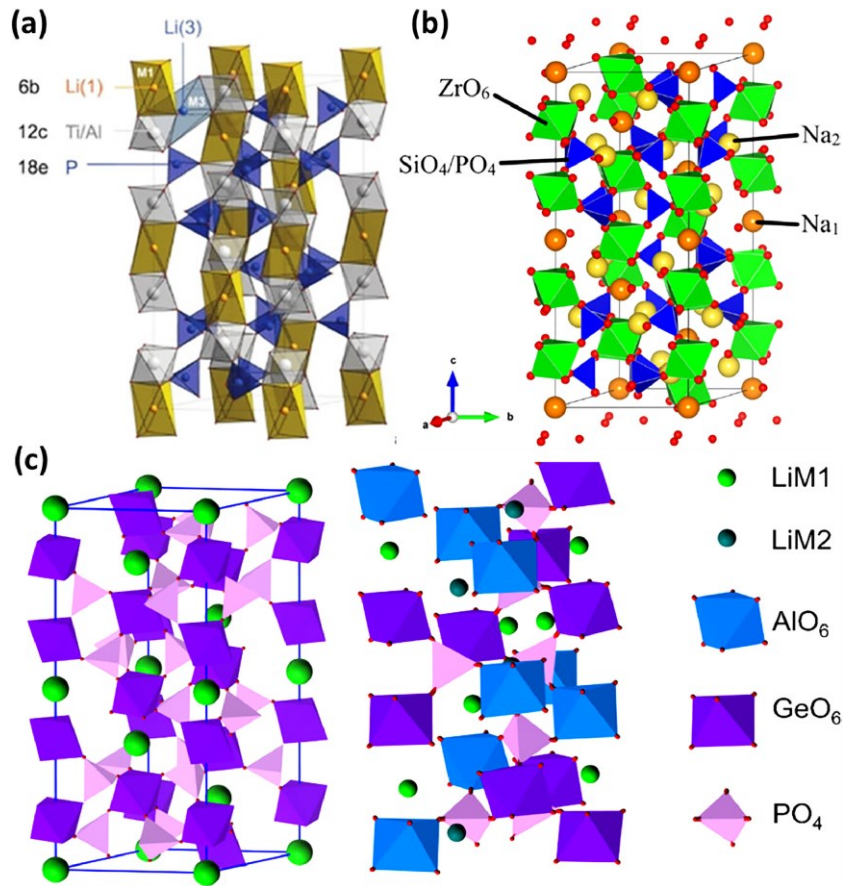


Kuva 11. LiPONin kiderakenne. [30]

4.2.2 NASICON

NASICON on keraaminen materiaali, joka johtaa hyvin ioneja, erityisesti natriumioneja. Alun perin se kehitettiin natriumakkujen elektrolyyteiksi, koska ne johtavat natriumioneja hyvin. Myöhemmin huomattiin, että NASICON- materiaaleja voidaan muokata niin, että ne johtavat myös litiumioneja. Kuva 12 esittää erilaisia esimerkkejä NASICON-tyyppisistä rakenteista. Niillä on korkea ionijohtavuus verrattuna muihin oksideihin ja ne kestävät hyvin ympäristön ilmaa ja kosteutta, mikä helpottaa niiden käsittelyä. Ne myös pysyvät vakaina korkeajännitekattodien kanssa sekä niitä voidaan valmistaa suhteellisen alhaisessa lämpötilassa (~600–700 °C, ja optimoituna jopa alle 400 °C).

Niiden kehitystä rajoittavat kuitenkin haasteet, kuten dendriittien muodostuminen, reaktiivisuus metallianodin kanssa sekä korkea sähköinen vastus elektrolyytin ja elektrodin rajapinnassa, mikä hidastaa ionien liikkuvuutta. Sen ehkäisemiseksi voidaan käyttää tietynlaista sulkukerrosta, mutta se ei ole kovin pitkäaikainen ja sen valmistaminen on kallista. Tämän lisäksi niillä on heikompi lämmönkestävyys muihin oksidielektrolyytteihin verrattuna ja ne voivat hajota jo noin 300 °C:ssa. [27]



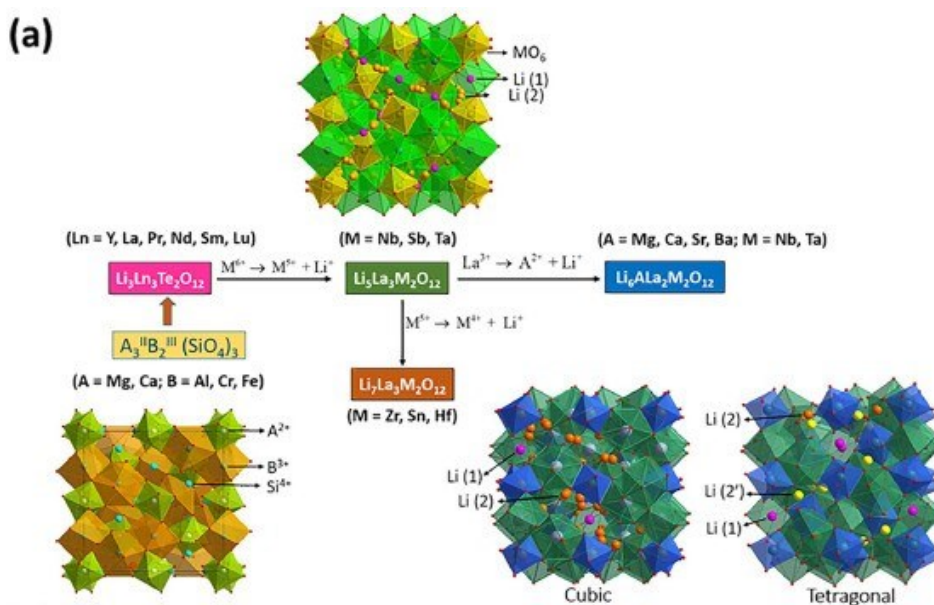
Kuva 12. (a) Li-alumiinititaanifosfaatin (LTP) kiderakenne. (b) Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ (NZSP) -tyyppisen elektrolyytin kideorientaatiot. (c) Litium-alumiinigermaniumfosfaatin (LAGP) kiderakenne. [23.]

4.2.3 Garnet-tyypit

Garnet-tyyppiset elektrolyytit luokitellaan Li-pitoisuuden (Li₃–Li₇) mukaan, mikä vaikuttaa niiden ionijohtavuuteen ja rakenteeseen. Granaattityyppistä kiinteää elektrolyyttiä Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) tutkitaan yhä enemmän muiden elektrolyyttien kilpailijana sen korkean ionijohtavuuden ja vaikuttavan sähkökemiallisen stabiiliuden ansiosta. Tutkimuksissa keskitytään LLZO:n kuutio- ja tetragonaalisten rakenteiden analysointiin, jotka molemmat ovat esitetty kuvassa 13, sekä siihen, miten erilaiset lisäaineet vaikuttavat sen kiderakenteeseen. Ne kestävät korkeita jännitteitä hajoamatta, eivät reagoi litiummetallin kanssa sekä ne ovat mekaanisesti vahvoja ja teoriassa voivat estää litiumdendriittien kasvua.

Litiumdendriittien kasvu on kuitenkin mahdollista raerajoille ja huokosiin kohtiin. Myös LLZO:n ja litiummetallin välille voi rajapinnassa muodostua korkea vastus, joka haittaa akun suorituskykyä. Sen mekaaninen lujuus voi myös olla heikko, mistä voi aiheutua rakenteellisia ongelmia akussa. Näitä ongelmia tutkijat yrittävät ratkaista säätämällä materiaalin koostumusta ja rakenteellisia ominaisuuksia.

Garnet-tyyppisiä materiaaleja on myös kallista ja vaikeaa valmistaa, koska niissä käytetty lantaani (La) on vaikeasti saatavilla. Lisäksi niiden valmistukseen tarvitaan korkeita, yli 1000 °C lämpötiloja ja tämä puolestaan rajoittaa yhteensopivuutta joidenkin katodimateriaalien kanssa. [27.]



Kuva 13. Garnet-tyyppisten materiaalien mahdolliset koostumukset [23].

4.2.4 Perovskite-rakenteet

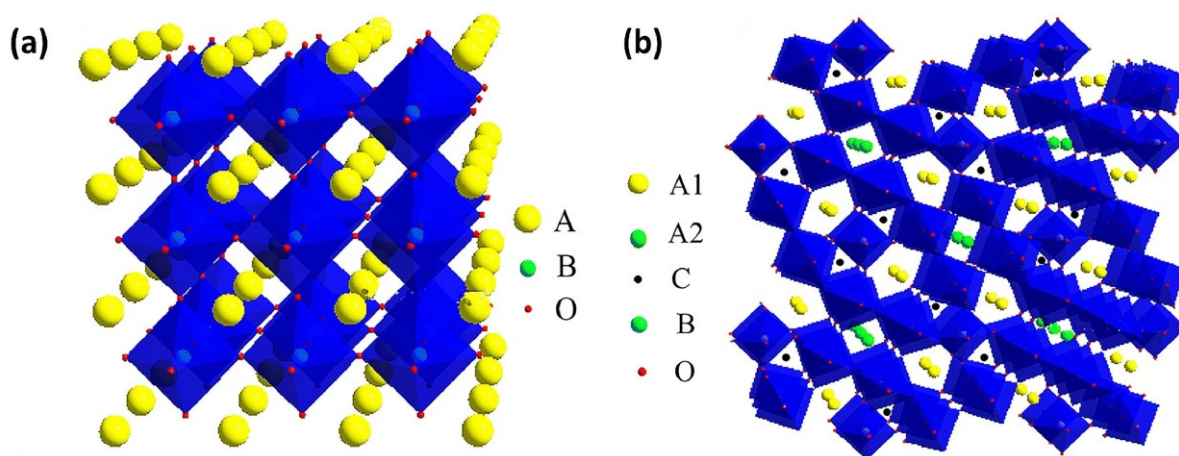
Perovskite-rakenteet eivät ole rajoittuneet yhteen tiettyyn materiaalityyppiin, mutta yleisimmin ne ovat oksidipohjaisia. Ne voivat kuitenkin myös esiintyä muissa kemiallisissa muodoissa, kuten perovskite-halogeeneina, joissa perovskite-rakenne sisältää halogeenianioneja (kuten kloori, bromi tai jodi) happiatomin sijaan. Toinen vaihtoehto on perovskite-sulfidit, joissa anionina toimii sulfidi

(S). Vaikka perovskite-silikaatit (jotka sisältävät silikaatteja) voivat myös muodostaa perovskite-rakenteen, niitä esiintyy harvemmin ja ne ovat pääsääntöisesti erikoistuneita materiaaleja, joita käytetään tietyissä sovelluksissa, kuten kiinteissä elektrolyyteissä.

Se mikä tekee perovskite-rakenteista erikoisia, on niiden erikoinen rakenne (ABX_3). Niillä on korkea ionijohtavuus ja hyvä kyky mukautua eri ioneihin, eli ne voivat sisältää ja sietää erilaisia kemiallisia alkuaineita ilman, että niiden rakenne merkittävästi muuttuu tai hajoaa. Perovskite-rakenteiden ongelmana on heikko kemiallinen ja sähkökemiallinen kestävyys, erityisesti rajapintaresistanssin kasvaessa.

Antiperovskite-rakenteet ovat perovskite-rakenteen erikoismuoto, jossa rakenne on kääntynyt toisin päin – kationikeskeisestä anionikeskeiseksi. Niiden käänteinen kiderakenne nähdään kuvasta 14. Tämä voi parantaa ionien kulkua, ja esimerkiksi Li_3OA -antiperovskite johtaa ioneja erittäin tehokkaasti sen alhaisen difuusioenergian ansiosta.

Haasteena perovskite- ja antiperovskite-rakenteissa on niiden herkkyys hapelle ja kosteudelle, mikä voi heikentää niiden suorituskykyä. Lisäksi niiden valmistus on kallista ja monimutkaista ja jossain tapauksissa niiden myrkyllisyys (kuten lyijypohjaisissa perovskiteissa) herättää huolia. [23.]



Kuva 14. (a) Pperovskite-tyyppisen elektrolyytin kiderakenne. (b) Antiperovskite-tyyppisen elektrolyytin kiderakenne. [23.]

4.3 Sulfidit

Kiinteät sulfidielektrolyytit ovat litiumista ja rikistä koostuvia materiaaleja, joihin voidaan lisätä myös piitä, germaniumia, fosforia tai halogenideja [27].

Sulfidipohjaisten kiinteiden elektrolyyttien tärkeimmät edut ovat niiden korkea ionijohtavuus ja mekaaniset ominaisuudet, kuten plastisuus ja pehmeys. Niiden ionijohtavuus on yhtä hyvä tai jopa parempi kuin perinteisten nestemäisten elektrolyyttien. Niiden erottuva ionijohtavuus verrattuna oksideihin johtuu rikkiatomeista. Rikkiatomit, jotka osallistuvat ionien kuljetukseen, ovat heikommin sidottuja litiumioneihin ja muokkautuvampia kuin oksideissa käytettävät happiatomit. Tämä vähentää niiden vaikutusta litiumioneihin ja helpottaa niiden liikettä. Näiden ominaisuuksien takia niitä on helpompi käsitellä kuin oksidipohjaisia elektrolyyttejä, ja ne mahdollistavat hyvien rajapintojen muodostumista kato-
din ja anodin kanssa. Tämä tekee myös niiden valmistuksesta helpompaa, koska ei tarvita kallista korkealämpökäsittelyä, jolloin niiden valmistus on myös halvempaa kuin oksidien. Nämä asiat tekevät sulfidipohjaisista elektrolyyteistä joustavan ja monikäyttöisen ratkaisun moniin erilaisiin sovelluksiin. Ne säilyttävät korkean kapasiteettinsa myös useiden lataus- ja purkausjakson jälkeenkin, mikä tekee niistä kestäviä.

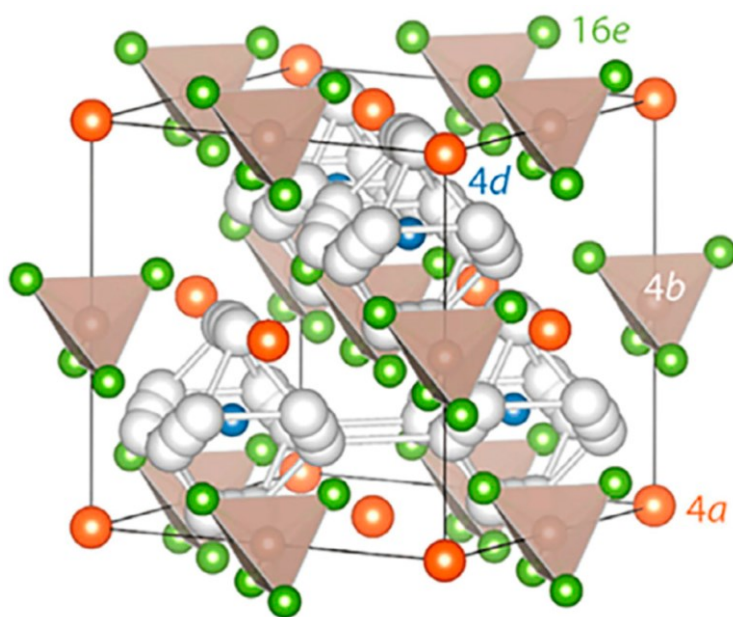
Niiden haasteena on niiden turvallisuus, ne ovat erittäin reaktiivisia ilmaa ja kosteutta kohtaan, ja niiden hajoaminen voi johtaa myrkyllisen H₂S kaasun muodostumiseen. [29.]

4.3.1 Argyrodiitit

Argyrodiitit ovat sulfidipohjaisia yhdisteitä, joiden yleinen kemiallinen kaava on Li₆PS₅X, jossa X voi olla Cl (kloori), Br (bromi) tai I (jodi). Niiden kiderakenne on esitetty kuvassa 15. Alun perin yhdiste oli hopeasisältöinen, mutta kun hopea

korvattiin litiumilla, saatiin litiumargyrodiitteja. Niillä on korkea ionijohtavuus ja niiden koostumusta muokkaamalla voidaan parantaa suorituskykyä.

Tälläkin materiaalilla on kuitenkin ongelmansa; sen ja elektrodin välille voi syntyä sähkövastusta, joka heikentää akun suorituskykyä. Argyrodiitit ovat hauraita ja voivat halkeilla käytössä. Se myös voi reagoida elektrodien kanssa, mikä voi heikentää akun kestävyyttä. Ne ovat yksi lupaavimmista solid-state elektrolyteistä, mutta niiden suorituskykyä täytyy parantaa ennen kaupallista käyttöä. [27.]



Kuva 15. Litiumpohjaisten argyrodiittien kiderakenne [27].

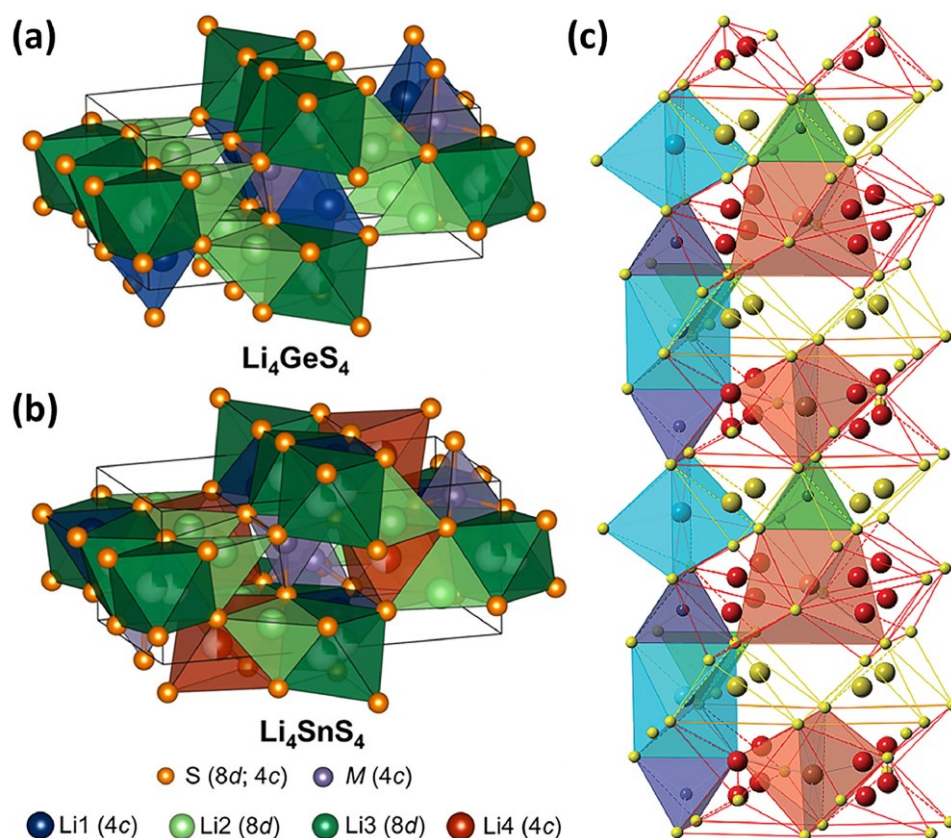
4.3.2 LISICON

LISICONit (Li-superionijohtimet) ovat kiinteitä aineita, joiden kemiallinen koostumus on yleensä $\text{Li}_2 + 2x\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$. Tämä rakenne on siitä erikoinen, että siinä on kolme heikosti sitoutunutta Li^+ -ionia, jotka liikkuvat helposti rakenteen sisällä. Niiden liikkumista helpottaa pullonkaulamaisten tilojen syntyminen rakenteessa, jotka vähentävät energiaesteitä ionien kulkiessa. Se parantaa Li^+ -ionien diffuusiota, mutta voi rajoittaa ionien liikkumista. LISICON-yhdisteillä on hyvä

ionijohtavuus ja niiden johtavuutta voidaan parantaa entisestään lämpötilaa nostamalla.

Tio-LISICON- yhdisteissä hapetettu happiatomi on korvattu rikillä (S). Tämä rakenne parantaa Li^+ -ionien liikkuvuutta entisestään. Erityisesti materiaalilla $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ on kolmiulotteinen kiderakenne, joka helpottaa ionien liikkumista rakenteessa, jolloin se saavuttaa paremman ionijohtavuuden kuin perinteinen LISICON. Tio-LISICON-materiaalit voivat siis saavuttaa erittäin korkean ionijohtavuuden. Näiden materiaalien suuri mekaaninen kestävyys ja helppo käsiteltävyys tekee niistä kiinnostavia materiaaleja. Kuvassa 16 näkyvät eri tio-LISICON-varianttien kiderakenteet.

Vaikka LISICON- ja tio-LISICON-materiaalit ovat lupaavia kiinteiksi elektrolyyteiksi, niiden käyttö kaupallisissa sovelluksissa on edelleen haasteellista. Niiden synteesi vaatii korkeita lämpötiloja ja paineita, mikä tekee prosessista kalliin ja monimutkaisen. Lisäksi joidenkin näiden materiaalien kemiallinen reaktiivisuus elektrodien, ilman tai kosteuden kanssa voi olla ongelmallista. Vaikka näitä materiaaleja on tutkittu laajasti, ymmärrys niiden ionijohtavuuden ja stabiilisuuden taustalla olevista prosesseista on edelleen puutteellista. [23; 27.]



Kuva 16. Uuden tio-LISICON-perheen rakenteet (a) Li_4GeS_4 , (b) Li_4SnS_4 ja (c) Vanhemman elektrolyytin kiderakenne $\text{Li}_{10}\text{Ge}_1\text{P}_2\text{S}_{12}$:sta (c) Vanhemman elektrolyytin kiderakenne $\text{Li}_{10}\text{Ge}_1\text{P}_2\text{S}_{12}$:sta. [23.]

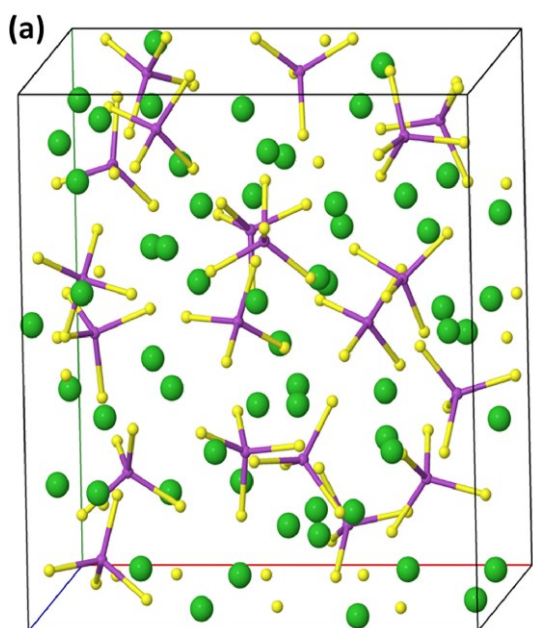
4.3.3 Lasipohjaiset sulfidielektrolyytit

Lasimaiset elektrolyytit voivat olla myös sulfidipohjaisia. Lasimaiset sulfidielektrolyytit voivat saavuttaa huomattavasti korkeampia johtavuuksia kuin lasimaiset oksidielektrolyytit.

Vaikka lasimaiset sulfidielektrolyytit, kuten $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, tarjoavat lupaavia ominaisuuksia, niiden ioninjohtavuuden parantaminen on edelleen suuri haaste kaupallistamisen kannalta. Ne voivat olla kemiallisesti reaktiivisia ja sähkökemiallisesti epästabiileja, erityisesti litiummetallielektrodien kanssa. Lisäksi korkeiden lämpötilojen valmistusprosessit voivat aiheuttaa faasimuutoksia tai kiteytymistä, mikä heikentää materiaalien suorituskykyä. Lasityyppisten elektrolyyttien

ioninjohtavuuden ja stabiilisuuden taustalla olevia periaatteita ei ole vielä täysin ymmärretty, mikä vaikeuttaa niiden kehittämistä. [23.]

LPS (litiumfosfaatti-silikaatti) on myös sulfidipohjainen lasimainen materiaali, joka koostuu litiumista, fosforista ja rikistä. Sen rakenne näkyy kuvasta 15. Sitä on tutkittu paljon sen yliveraisen ioninjohtavuuden takia huoneenlämmössä ja sen paremman lämpöstabiilisuuden ansiosta verrattuna muihin materiaaleihin. LPS- elektrolyytin valmistukseen kuuluu lasin lämmittäminen tietyssä lämpötilassa, jolloin osa materiaalista kiteytyy, mikä vähentää ionien liikkuvuutta. Tämä voidaan kuitenkin estää muuttamalla materiaalin koostumusta. Sen etuina on se, että se voidaan valmistaa suhteellisen matalissa lämpötiloissa, jopa alle 300 °C, mikä tekee siitä houkuttelevan. Materiaalin kanssa kuitenkin pitää olla varovainen, sillä se voi reagoida ilman ja kosteuden kanssa, mikä voi vapauttaa myrkyllistä vetysulfidikaasua. [27.]



Kuva 15. Lasielektrolyytin kiderakenne. (a) $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. [23.]

4.4 Halidielektrolyytit

Halidielektrolyytit koostuvat pääasiassa litiumioneista ja halogenidi-ioneista, jotka ovat halogeenien (fluorin (F), kloorin (Cl), bromin (Br), jodin (I) ja astatiinin (At)) muodostamia negatiivisia ioneja, jotka yhdistyessään metalleihin kuten litiumiin muodostavat halidisuoloja, kuten litiumkloridia (LiCl), litiumbromidia (LiBr) tai litiumjodidia (LiI). Nämä yhdisteet voivat toimia elektrolyytteinä kiinteissä akkujärjestelmissä. Halidielektrolyytit voivat sisältää myös muita aineita kuten rikkiä, fosforia tai metalleja, jotka parantavat niiden ioninjohtavuutta tai muita sähkökemiallisia ominaisuuksia.

Halidielektrolyyttejä pidetään tällä hetkellä parhaana vaihtoehtona solid-state-akkuteknologiaan. Niillä on parempi kemiallinen vakaus kuin sulfidielektrolyyteillä ja korkeampi ionijohtavuus kuin oksidipohjaisilla kiinteillä elektrolyyteillä. Halogenidi-ionien suurempi koko edistää niiden nopeampaa liikkuvuutta, ja fluorin sekä kloorin kyky luovuttaa ja vastaanottaa elektroneja parantaa niiden vakautta ja kestävyyttä kemiallista hajoamista vastaan.

Niillä on kuitenkin myös haasteita, kuten alhainen ionijohtavuus huoneenlämmössä sekä herkkyys kosteudelle, mikä voi johtaa niiden hajoamiseen ja vesimolekyylien imeytymiseen. Lisäksi niiden valmistus on kallista, sillä ne usein sisältävät kalliita materiaaleja, kuten harvinaisia maametalleja. Halidielektrolyytit voivat reagoida litium-metallianodin kanssa, mikä heikentää akun suorituskykyä. Metallihalogenidi-superionijohtimet, kuten Li_3MX_6 (jossa M on harvinainen maametalli ja X voi olla F, Cl, Br tai I), tarjoavat rakenteellista vakautta, mutta niiden ionijohtavuus voi silti jäädä alhaiseksi.

Niiden valmistusmenetelmiä muuttamalla ja uusien teknologioiden myötä voidaan parantaa niiden ominaisuuksia sekä massatuotantomateriaalia. Fluoripohjaisten halogenidisten kiinteiden elektrolyyttien kehitys on tärkeää, sillä ne voivat mahdollistaa suurkapasiteettisten akkujen valmistuksen. On tärkeää ratkaista kosteuserkkyteen ja muihin teknisiin haasteisiin liittyvät ongelmat, jotta

nämä materiaalit voidaan kaupallistaa ja hyödyntää seuraavan sukupolven energian varastointiteknologiassa. [27.]

4.5 Komposiittielektrolyytit

Keraamiset nopeiden ionien johtimet yksinään ovat tunnettuja niiden erinomaisesta ionijohtavuudesta, mutta niiden käyttöä akkuteollisuudessa rajoittavat haastava prosessointi sekä heikot kemialliset ja mekaaniset ominaisuudet elektrodin ja elektrolyytin rajapinnoilla.

Puolestaan polymeerielektrolyytit ovat joustavia ja helposti käsiteltäviä, mutta niiden ionijohtavuus huoneenlämmössä on yleensä heikko, mikä vähentää niiden soveltuvuutta akkukäyttöön.

Komposiittielektrolyytit yhdistävät keraamisten ja polymeeristen materiaalien parhaat puolet, pyrkien minimoimaan kummankin heikkoudet. Oikean keraamisen täyteaineen ja polymeerimateriaalin valinnalla voidaan parantaa komposiittielektrolyytin suorituskykyä ja soveltuvuutta kiinteän olomuodon akkuihin.

Komposiittielektrolyytit jakautuvat kahteen päätyyppiin: epäorgaanisten nanopartikkelien ja polymeerien yhdistelmä sekä epäorgaanisen nanokuitujen ja polymeerin yhdistelmät.

Epäorgaanisissa nanopartikkelien ja polymeerin yhdisteissä polymeerimatriisiin lisätään epäorgaanisia nanofillereitä kuten piidioksidia (SiO_2), alumiinioksidia (Al_2O_3) ja titaanioksidia (TiO_2). Näiden lisäaineiden roolina on estää polymeerielektrolyytin kiteytymistä, tarjota lisäkanavia ionin kuljetukselle sekä parantaa elektrolyytin ja elektrodin rajapinnan vakautta. Tällaisten nanofillierien vaikutus riippuu niiden koosta, muodosta ja määrästä polymeerimatriisissa. Vaikka näiden yhdistelmien perusteella on kehitetty lupaavia elektrolyyttejä, niiden ionijohtavuus ei vielä täytä edistyneiden litiumakkujen vaatimuksia, joissa tarvitaan suurta energiatiheyttä ja tehoa. Suurin haaste liittyy siihen, että litiumionien täytyy kulkea useiden partikkelirajapintojen läpi, mikä hidastaa niiden liikettä.

Näiden ongelmien parantamiseksi on kehitetty toinen komposiittielektrolyyttityyppi, jossa nanopartikkelien sijaan käytetään nanokuituja. Nanokuidut muodostavat polymeerimatriisiin jatkuvan ja hyvin johtavan verkoston, joka vähentää niiden rajapintojen määrää, jotka muuten hidastaisivat ionien liikettä. Tämä mahdollistaa suuremmat ja tehokkaammat ionien kuljetusreitit. Tällaiset elektrolyytit tarjoavat lupaavan ratkaisun kiinteän olomuodon akkuihin, sillä ne vähentävät ionien liikettä hidastavia esteitä ja tehostavat litiumionien kulkua. Kuitenkin, vaikka nanokuidut parantavat ionin kuljetusta, haasteet kiteytymisen estämisessä ja polymeerimatriisin käyttäytymisessä säilyvät. [27.]

4.6 Hybridielektrolyytti

Tässä ratkaisussa yhdistyvät kiinteä ja nestemäinen elektrolyytti. Se yhdistää nestemäisten elektrolyyttien korkean ionijohtavuuden ja kiinteiden elektrolyyttien tarjoaman rakenteen vakauden ja turvallisuuden. Tarkoituksena on luoda elektrolyytti, jossa nestemäinen osa vähentää rajapintojen vastusta ja parantaa ionijohtavuutta, kun taas kiinteä matriisi tuo järjestelmälle lisää kestävyttä ja turvallisuutta. Tämä lähestymistapa voi ehkäistä perinteisen kiinteän elektrolyytin rajapintaongelmat, huonon ionijohtavuuden huoneenlämmössä, dendriittien muodostumiset ja mekaaniset epävakaudet. Tämä ratkaisu on myös paljon kestävämpi kuin perinteinen nestemäinen elektrolyytti, mikä minimoi vuodot ja syttymisriskit.

Näiden hybridielektrolyyttien kaupallinen käyttö on vasta alkuvaiheessa, mutta niitä tutkitaan aktiivisesti. Käytännön toteutus on kuitenkin ollut haasteellista monista syistä, kuten materiaalien pitkäaikaisesta kestävydestä ja kustannuksista. Vaikka nestemäinen komponentti voi vähentää rajapintojen vastusta, huono rajapintayhteensopivuus voi olla edelleen ongelma. Tämän lisäksi joissakin tutkimuksissa on havaittu kemiallisia reaktioita kiinteän ja nestemäisen elektrolyytin rajapinnassa, mikä saattaa heikentää järjestelmän luotettavuutta ja pitkäaikaiskestävyyttä. [27.]

5 Yhteenveto

Tässä työssä tarkasteltiin eri materiaalivaihtoehtoja kiinteiksi elektrolyyteiksi ja niiden soveltuvuutta tulevaisuuden energiateknologioihin. Kiinteillä elektrolyyteillä on useita vaihtoehtoja, joista jokaisella on omat vahvuutensa ja haasteensa.

Kiinteiden elektrolyyttien käyttö voi parantaa akun turvallisuutta, energia- ja tehotehkeyttä sekä käyttöikää. Ne mahdollistavat litium-metallianodin käytön, mikä puolestaan parantaa energiatehkeyttä ja akkujen suorituskykyä. Kiinteiden elektrolyyttien käyttö voi vähentää nestemäisten elektrolyyttien aiheuttamia vuotoriskejä, syttymisvaaraa ja materiaalien hajoamisongelmia.

Vaikka kiinteillä elektrolyyteillä on huomattavia etuja, niiden kaupallinen käyttöönotto kohtaa edelleen merkittäviä haasteita. Näihin haasteisiin kuuluvat alhainen ionijohtavuus, heikko rajapintakontakti, mekaaninen epävakaumus sekä kemiallinen reaktiivisuus. Erityisesti kiinteiden elektrolyyttien ja muiden akkumateriaalien välisten rajapintojen epävakaumus voi aiheuttaa vakavia ongelmia, kuten paikallista hajoamista ja epätasaista virran jakautumista.

Kehitystyön jatkaminen ja uusien materiaalien etsintä ovat ratkaisevan tärkeitä kiinteiden elektrolyyttien kaupallistamisen mahdollistamiseksi. Jatkuva tutkimus ja innovaatiot voivat tarjota ratkaisuja näihin haasteisiin ja edistää kiinteiden elektrolyyttien laajempaa käyttöä tulevaisuuden energian varastointiratkaisuissa.

Taulukko 1. Yhteenveto kiinteiden elektrolyyttien hyvistä puolista ja haasteista.

Kiinteät elektrolyytit	Hyvät puolet	Haasteet
Polymeerit	Joustavuus ja turvallisuus	Ei riittävä suorituskyky
Oksidit	Kemiallisesti stabiileja	Alhainen ionijohtavuus
Sulfidit	Hyvä ionijohtavuus	Reaktiivisuus

Halidit	Korkea ionijohtavuus ja kemiallinen vakaus	Korkeat materiaalikustannukset ja herkkyys kosteudelle
Komposiitit	Kombinoi eri elektrolyyttien parhaat ominaisuudet	Ei riittävä ionijohtavuus
Hybridit	Parantunut ionijohtavuus	Ei luotettava ja rajapinta-ongelmat

Lähteet

- 1 Linden, D. & Reddy, T. B. 2002. Handbook of Batteries (3rd. ed.). New York: McGraw-Hill Education.
- 2 Warner, J. T. 2015. The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design. Oxford: Elsevier.
- 3 Xiong, R. & Shen, W. 2019. Advanced Battery Management Technologies for Electric Vehicles. Hoboken: Wiley.
- 4 Monconduit, L. et al. 2015. Electrodes for Li-Ion Batteries. Hoboken: Wiley.
- 5 Korthauer, R. 2018. Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications. Berlin: Springer.
- 6 Hossain, M. H. et al. 2023. Advances of Lithium-Ion Batteries Anode Materials - A Review. Amsterdam: Elsevier.
- 7 Bloch, D. et al. 2022. Li-Ion Batteries: Development and Perspectives. Les Ulis: EDP Sciences.
- 8 Bard, A. J. & Faulkner, L. R. 2001. Electrochemical Methods. Hoboken: Wiley-Interscience.
- 9 Zheng, T., Reimers, J. N. & Dahn, J. R. 1995. Effect of turbostratic disorder in graphitic carbon hosts on the intercalation of lithium. Physical Review. Artikkel. American Physical Society.
- 10 U-205: Types of Lithium-Ion. 2023. Verkkoaineisto. Battery University. https://batteryuniversity.com/article/bu-205-types-of-lithium-ion?utm_source. Luettu 2.2.2025.
- 11 The Rechargeable Battery Market: Value Chain and Main Trends 2019–2030. 2021. Yritysraportti. Avicenne Energy.
- 12 Dahlin, G. R. & Strøm, K. E. 2010. Lithium Batteries: Research, Technology and Applications. New York: Nova Science.
- 13 Frith, L. 2021. A Closer Look at Lithium Iron Phosphate Batteries. Verkkoaineisto. All About Circuits. <https://www.allaboutcircuits.com/news/a->

closer-look-at-lithium-iron-phosphate-batteries-teslas-new-choice-of-battery/. Luettu 24.2.2025.

- 14 Goodenough, J. B. & Kim, Y. 2010. Challenges for Rechargeable Li Batteries. Washington: American Chemical Society.
- 15 Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. & Goodenough, J. B. 1997. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*. 1188–1194.
- 16 Huang, Y. 2021. Lithium manganese spinel cathodes for lithium-ion batteries. Weinheim. *Advanced Energy Materials*.
- 17 Li, X., Xu, Y. & Wang, C. 2009. Suppression of Jahn–Teller distortion of spinel LiMn_2O_4 cathode. *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier.
- 18 Yuan, X., Liu, H. & Zhang, J. 2011. *Lithium-Ion Batteries*. Boca Raton: CRC Press.
- 19 Eftekhari, A. 2019. *Future Lithium-Ion Batteries*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- 20 Aruchamy, K., Ramasundaram, S., Divya, S., Chandran, M., Yun, K., & Oh, T. H. 2023. *Gel Polymer Electrolytes: Advancing Solid-State Batteries for High-Performance Applications*. E-kirja. MDPI.
- 21 Zhang, D., Li, L., Wu, X., Wang, J., Li, Q., Pan, K., & He, J. 2021. Research Progress and Application of PEO-Based Solid State Polymer Composite Electrolytes. Artikkele. *Frontiers in Energy Research*.
- 22 Chattopadhyay, J., Pathak, T. S., & Santos, D. M. F. 2023. Applications of Polymer Electrolytes in Lithium-Ion Batteries: A Review. Artikkele. *Polymers*.
- 23 Sarfraz, N., Kanwal, N., Ali, M., Ali, K., Hasnain, A., Ashraf, M., Ayaz, M., Ifthikar, J., Ali, S., Hendi, A., Baig, N., Ehsan, M. F., Shah, S. S., Khan, R., & Khan, I. (2024). Materials advancements in solid-state inorganic electrolytes for highly anticipated all solid Li-ion batteries. Artikkele. *Energy Storage Materials*.
- 24 Han, C., Shui, X., Chen, G., Xu, G., Ma, J., Dong, S., Wang, S., Zhou, X., Cui, Z., & Qiao, L. 2024. Recent progress in gel polymer electrolyte for lithium metal batteries. *Giant*.
- 25 Sequeira, C., & Santos, D. 2010. *Polymer Electrolytes*. Cambridge: Woodhead Publishing.

- 26 Rollo-Walker, G., Malic, N., Wang, X., Chiefari, J., & Forsyth, M. 2021. Development and progression of polymer electrolytes for batteries: Influence of structure and chemistry. Artikkel. *Polymers*.
- 27 Machín, A., Morant, C., & Márquez, F. 2024. Advancements and challenges in solid-state battery technology: An in-depth review of solid electrolytes and anode innovations. Artikkel. *Batteries*.
- 28 A Better Life with Batteries – Solid Electrolyte. 2023. Verkkoaineisto. Battery Inside. <https://inside.lgensol.com/en/2023/03/a-better-life-with-batteries-solid-electrolyte/>. Luettu. 20.03.2025
- 29 Polymers, oxides or sulfides: Electrolyte alternatives to make solid-state batteries a reality. 2023. Verkkoaineisto. IC energiGUNE. <https://cicenergigune.com/en/blog/polymers-oxides-sulfides-electrolyte-alternatives-solid-state-batteries>. Luettu 05.04.2025.
- 30 Seth, A., Kulkarni, R. P., & Gopalakrishnan, S. 2025. Investigating Ionic Diffusivity in Amorphous Solid Electrolytes using Machine Learned Interatomic Potentials. Artikkel. Washington, D.C.: American Chemical Society.