



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology

**KULUTUSELEKTRONIIKAN AKKUJEN TEKNISET
OMINAISUUDET JA MARKKINAOSUUDET 2015**
**Technical specifications and market shares of con-
sumer electronics batteries 2015**

Simo Kuusela

TIIVISTELMÄ

Simo Kuusela
0387564
LUT School of Energy Systems
Sähkötekniikka
Mikko Kuisma

Kulutuselektronikan akkujen tekniset ominaisuudet ja markkinaosuudet 2015

2016

Kandidaatintyö.
36 s.

Työssä tutkittiin kirjallisuustyönä akkuteknologian nykytilaa ja markkinoita kulutuselektronikan osalta. Työssä tehtiin myös katsaus potentiaalsiin tulevaisuuden akkuteknologioihin. Työssä havaittiin, että kulutuselektronikassa ainoat suuresti käytetyt akkutyypit ovat nikkelimetallihybridi- (NiMH) ja litiumioniakut (Li-ion). Tärkeimpänä ominaisuutena kulutuselektronikassa akuilla yleensä pidetään kapasiteettia, jossa Li-ion akut ovat selvästi parempia jopa kaksinkertaisen energiatihedyyden takia. Li-ion akuilla voidaan saavuttaa myös moninkertainen käyttöikä lataus- ja purkaus- ja riippuen käytetystä katodimateriaalista. NiMH akuilla etuna on lähinnä halvempi hinta ja parempi turvallisuus. Toisaalta myös pieni jännite voidaan laskea hyväksi puoleksi, koska NiMH akuilla voidaan korvata kertakäyttöisiä alkaliparistoja.

Vuonna 2012 Li-ion akkuja myytiin kapasiteetissa mitattuna jopa kahdeksan kertaa enemmän kuin NiMH akkuja ja myyntimäärien ennustetaan myös kasvavan tulevaisuudessa. Li-ion akkujen myyntimääristä suurin osa oli kulutuselektronikan käyttökohteisiin ja jopa kaksi kolmasosaa oli kannettavien tietokoneiden ja kännyköiden akkuja.

Uusia akkuteknologioita ja Li-ion akkujen parannuksia on paljon kehitteillä, mutta suurimman potentiaalin ja myös suuret ongelmat kaupallistumiseen omaa litium-ilmakäyttöä. Lyhyemmällä aikavälillä potentiaalisia teknologioita ovat litium-rikki akut, sekä nykyisiin Li-ion akkuihin kehitteillä olevat anodimateriaalit kuten esim. pii ja alumiini/titaani, joiden ongelmiin on löydetty ratkaisuja nanoteknologiasta.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
LUT School of Energy Systems
Electrical Engineering

Simo Kuusela

Technical specifications and market shares of consumer electronics batteries 2015

2016

Bachelor's Thesis.

36 p.

Examiner: professor Mikko Kuisma

In this thesis the technological state and markets of rechargeable batteries used in consumer electronics were investigated as a literature review. Some of the potential future battery technologies were also investigated. It was concluded that only nickel–metal hydride (NiMH) and lithium-ion (Li-ion) batteries are largely used in consumer electronics. The most desirable specification with batteries in consumer electronics devices is the battery capacity in which the Li-ion batteries are much better than NiMH by having up to twice the energy density of typical NiMH battery. Li-ion batteries can also have multiple times better cycle life and continuous load capability than NiMH batteries depending on the cathode material used. Only advantages NiMH batteries have, are lower price and better safety. Lower voltage can also be counted as an advantage because NiMH batteries can be used to replace non-rechargeable alkaline batteries.

In 2012 Li-ion batteries were sold eight times more than NiMH batteries when measured in capacity and the future trend is upwards. Noticeably most of the capacity sold was used in consumer electronics and about two thirds was used in laptop and cellular phone batteries.

There is much research going on in completely new battery technologies and improvements on existing Li-ion batteries. In the long term lithium-air battery has the most potential of the future batteries and unfortunately big problems as well before commercialization can happen. In the shorter term there is potential in lithium-sulfur batteries and in new Li-ion anode materials. Potential anode materials include silicon and aluminum/titan both of which previously had problems with their usage but solution might have been found in nanotechnology.

SISÄLLYSLUETTELO

Käytetyt merkinnät ja lyhenteet

1.	Johdanto.....	6
1.1	Työn tavoite, rajaus ja menetelmä.....	6
2.	Yleistä akkutietoa	8
2.1	Akkujen rakenne ja toimintaperiaate.....	8
2.2	Akkujen pakkaustyypit	10
2.2.1	Litiumpolymeeriakku	12
2.3	Akkujen keskeisiä ominaisuuksia.....	13
3.	Akkukemioiden materiaalit ja ominaisuudet.....	15
3.1	Nikkelimetallihydridiakku.....	15
3.2	Litiumioniakku	16
3.2.1	LCO	17
3.2.2	NMC	17
3.2.3	LMO	18
3.2.4	LFP	18
3.2.5	NCA.....	18
3.3	Yhteenveto ominaisuuksista.....	19
4.	Akkutyypien markkinaosuudet.....	20
5.	Tulevaisuuden pohdintaa.....	25
5.1	Parannuksia Li-ion akkuihin.....	25
5.2	Litium-rikki	27
5.3	Litium-ilma.....	28
5.4	Superkondensaattori	28
5.5	Suorametanoli-polttokeino	29
6.	Yhteenveto.....	30
	Lähteet	31

KÄYTETYT MERKINNÄT JA LYHENTEET

DMFC	Direct methanol fuel cell, suorametanoli-polttockenno
Li-ion	Litiumioni akkutyyppe
Li-S	Litiumrikki akkutyyppe
LCO	Litiumkobolttioksidi, Li-ion katodimateriaali
LFP	Litiumrautafosfaatti, Li-ion katodimateriaali
LMO	Litium-mangaanioksidi, Li-ion katodimateriaali
NCA	Litiumnikkelikobolttialumiinioksidi, Li-ion katodimateriaali
NMC/NCM	Litiumnikkelikobolttimangaanioksidi, Li-ion katodimateriaali

1. JOHDANTO

Akkujen käyttö on lisääntynyt merkittävästi viimeisen parin vuosikymmenen aikana erilaisien kannettavien laitteiden suosion kasvaessa, mikä on lisännyt tarvetta paremmille akuille. Kännyköiden ja kannettavien tietokoneiden laskentateho ja näytöt ovat kehittyneet jatkuvasti lisäten tehonkulutusta, jonka takia akuilta vaaditaan koko ajan enemmän kapasiteettiä ja pienempää kokoa, koska akun varauksen halutaan riittävän työpäivän ajaksi ja laitteiden paino halutaan pitää minimissään. Akkujen kehitykseen onkin panostettu paljon ja uudentyyppisistä akkuteknologian innovaatioista löytyy uutisia suuri määrä. Siispä onkin hyvä tehdä tilannekatsaus akkujen tämän hetken teknologian tilaan ja markkinoihin ja tutkia myös mitä akuilla on luvassa tulevaisuudessa.

1.1 Työn tavoite, rajaus ja menetelmä

Työn tarkoituksena on selvittää kirjallisuustutkimuksen avulla tutkimuskysymykset:

- Millaisia akkutyyppisiä tällä hetkellä käytetään?
- Mitkä ovat näiden akkutyyppien keskeiset ominaisuudet?
- Mitkä ovat mahdollisia tulevaisuuden akkuja?

Työ on rajattu käsittämään kulutuselektronikan akut, kuten esim. kannettavien tietokoneiden, kännyköiden tai lelujen sisältämät akut. Akkutyypeistä käsitellään nikkelimetallihybridin (NiMH) ja litiumioniakut (Li-ion), jotka ovat tämän hetken ainoat merkittävät akkutyyppit kulutuselektronikassa (Wozniak 2010) (Olson, 2009). Työssä ei käsitellä nikkelikadmiumakkuja, koska ne on kielletty EU:n direktiivin toimesta kuluttajalaitteissa jo vuonna 2009 (EU, 2009). Akkujen ominaisuuksista valitaan tarkasteluun energiatiheys, käyttöikä, purkausvirta, nimellisjännite, itsepurkautuminen, käyttölämpötila, turvallisuus ja hinta, jotka ovat akkutyyppien keskeisimpiä ominaisuuksia niitä vertailtaessa (Buchmann, 2015h) (Warner, 2015a) (Reddy, 2010).

Lähteinä työssä käytettiin kirjoja, tieteellisiä julkaisuja, konferenssijulkaisuja sekä nettilähteitä. Suurimpana lähteenä työssä käytettiin Isidor Buchmannin kirjoittamaa Battery University -sivustoa, jonka sisältö perustuu Buchmannin kirjoittamaan kirjaan: Batteries in a Portable World. Nettisivustoa käytettiin lähteenä kirjan sijaan, koska sivuston akkutiedot on

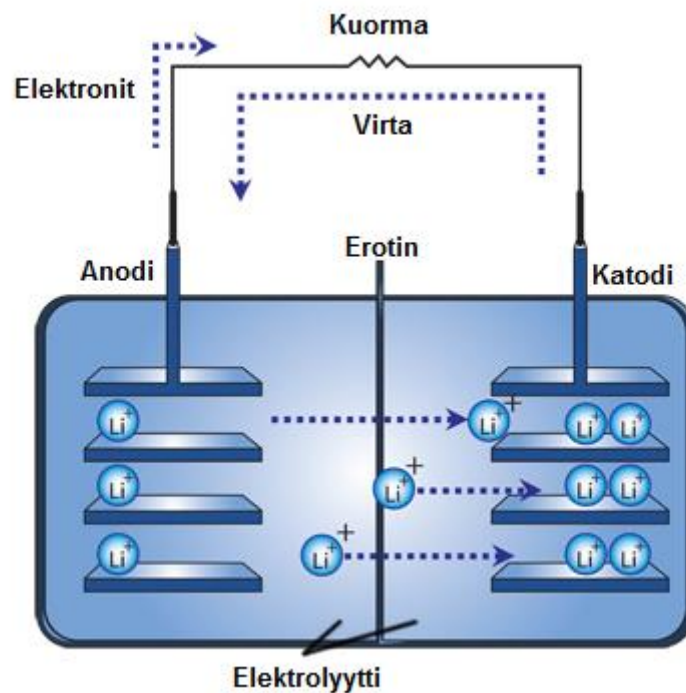
päivitetty uudemiksi. Muita nettilähteitä – jotka sisältävät myös yritysten nettisivuja – käytettiin pääasiassa vain teoriaosuudessa, sekä kappaleessa tulevaisuuden näkymistä, joka on enemmänkin pohdintaa kuin varmoja faktoja tulevaisuudesta. Akkujen markkinaosuuksien lähteinä käytettiin 2010-2012 vuoden lähteitä, koska uusimpia markkinatietoja ei löytynyt ilmaiseksi saatavana.

2. YLEISTÄ AKKUTIETOA

Kappaleessa käydään läpi akkujen rakenne ja toimintaperiaate, sekä millä tavoin akku voidaan pakata. Lisäksi kappaleessa selitetään akkujen keskeisimmät ominaisuudet, joilla niitä vertaillaan.

2.1 Akkujen rakenne ja toimintaperiaate

Akku on laite, johon voidaan varastoida sähköenergiaa kemiallisesti ja joka voidaan ladata ja purkaa useaan kertaan. Akut koostuvat yhdestä tai useammasta sähköparista, jotka voidaan kytkeä rinnan tai sarjaan haluttujen ominaisuuksien saavuttamiseksi. Sähköparien kytkeminen sarjaan lisää akun jännitettä ja rinnan kytkeminen lisää kapasiteettia ja mahdollistaa suuremman lataus- ja purkausvirran. Yleensä akut sisältävät useamman kuin yhden sähköparin. (Buchmann, 2015a) Yksittäisen akkukennon rakenne ja purkauksen periaate on esitetty kuvassa 2.1 käyttäen litiumioniakkua esimerkkinä.



Kuva 2.1 Litiumionikennon rakenne ja toiminta sen purkautuessa. (HowStuffWorks, 2006)

Kuten kuvasta 2.1 nähdään, akkukennon koostuu kahdesta elektrodista; anodista ja katodista, elektrolyyttiliuoksesta ja erotinlevystä. Elektrodien tarkoitus on pystyä säilömään elektroneja ja ioneja ja niiden välillä on oltava sähköinen potentiaaliero, jotta elektronit saadaan

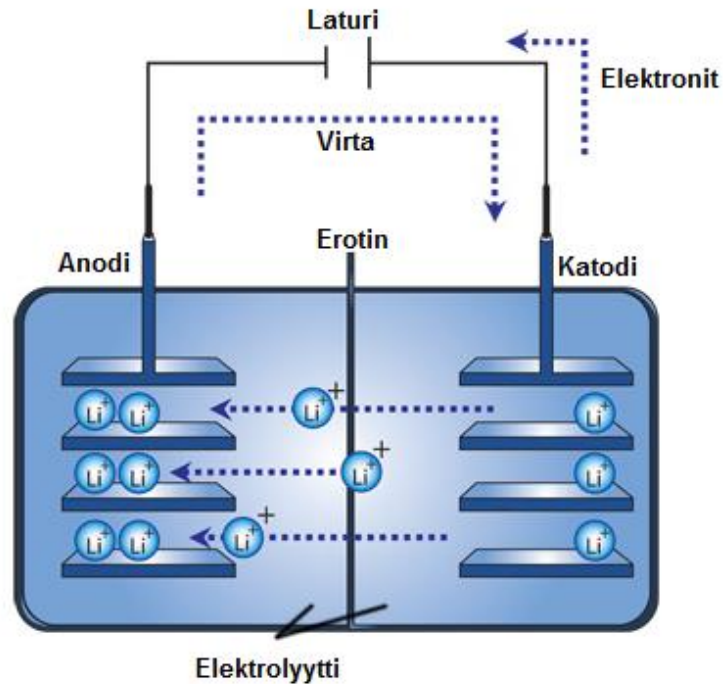
liikkumaan anodilta katodille akkua purettaessa. Elektrodit ovatkin tärkein osa akkuja ja niiden rakenne ja materiaali vaikuttavat eniten akkujen ominaisuuksiin, jonka takia akut nimeäänkin yleensä niiden elektrodimateriaalien mukaan. Elektrodit voivat olla kiinteitä, nestemäisiä tai kaasuja. Katodin materiaali sisältää tyypillisesti jotain metallia, jotta se sisältäisi vapaita elektroneja. Anodin materiaali vaihtelee paljon akkutyypistä riippuen. (Linden & Reddy, 2010)

Elektrodit rakentuvat yleensä nk. virrankeräimen ympärille, jonka tarkoituksena on antaa elektroneille reitti elektrodimateriaalilta akun navalle pienellä resistanssilla, koska elektrodimateriaalin resistiivisyys on yleensä suuri. Virrankeräin on yleensä metallilevy tai -verkko ja materiaalina metallia. (Zhou, 2016)

Elektrolyytin tehtävä on mahdollistaa ionien liikkuminen elektrodien välillä, sekä synnyttää kemiallinen reaktio elektrodeilla, jotta ionit voivat irrota ja sitoutua niihin. Elektrolyytti voi olla nestemäinen tai kiinteä ja se on yleensä happo-, emäs- tai suolaliuos. (Buchmann, 2015b)

Erottimen tehtävä on eristää elektrodit toisistaan eli estää elektronien liike sen läpi, mutta päästää silti positiiviset ionit läpi (Kopera, 2004). Erotin on erittäin ohutta kalvoa (yleinen standardi paksuus litiumioniakkujen erottimelle on 25 μ m (Zhang, 2007)) ja materiaalina on yleensä jonkinlaista polymeeriä (Buchmann, 2015c).

Kun sähköparin elektrodit liitetään kuorman kautta yhteen, alkavat anodin elektronit liikkua katodille, synnyttäen sähkövirran. Tällöin katodille syntyy negatiivinen varaus, joka saa anodin positiiviset ionit liikkumaan myös katodille. Kun katodimateriaaliin ei mahdu enää ioneja, on akku purkautunut täysin. Kuvassa 2.2 on esitetty sähköparin lataamisen periaate.

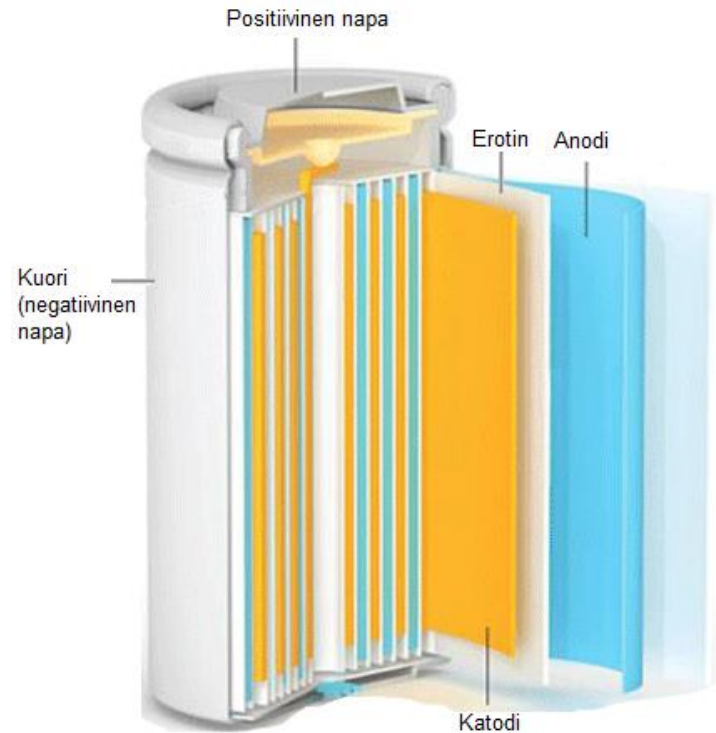


Kuva 2.2 Sähköparin rakenne ja toiminta sen latautuessa. (HowStuffWorks, 2006)

Akkua ladatessa laturin negatiivinen jännite kytketään anodille ja positiivinen katodille, joka pakottaa katodin positiiviset ionit, sekä elektronit liikkumaan takaisin anodille. Kun anodille ei mahdu enempää ioneja, on akku täysin ladattu. Akun lataaminen on siis käänteinen prosessi purkautumiselle. (Woodford, 2015)

2.2 Akkujen pakkaustyypit

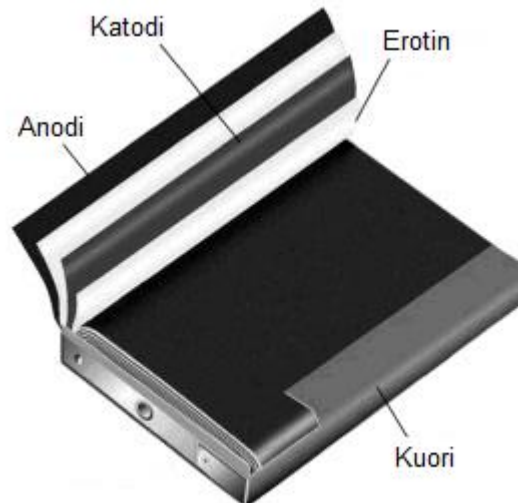
Akkujen pakkaustyypit voidaan jakaa rakenteeltaan kolmeen eri tyyppiin: sylinterimäinen, prismaattinen ja laminoitu. Laminoitua akkurakennetta käytetään vain LiPo akuissa, jonka takia siitä kerrotaan omassa kappaleessaan 2.2.1. Sylinterimäisen akun rakenne on esitetty kuvassa 2.3.



Kuva 2.3 Sylinterimäisen akun rakenne. (IT direction, 2013)

Kuvasta 2.3 nähdään miten katodi, anodi ja erotin on pyöritetty rullalle sylinterin sisälle ja muuten se on täytettynä elektrolyytillä. Sylinterimäisen rakenteen hyviä puolia on helppo valmistettavuus ja mekaaninen kestävyys. Suurimmassa osassa litiumiin ja nikkeliin pohjautuvissa sylinterimäisissä akuissa on PTC-kytkin (positive thermal coefficient), joka suojaa akkua liian suurilta virroilta. Kun akun läpi kulkee liikaa virtaa, polymeeristä tehty ja normaalisti johtava materiaali kuumenee ja muuttuu resistiiviseksi suojaten siten akkua. Sylinterimäisissä akuissa on lähes aina myös paineventtiili, joka suojaa akkua sisäiseltä paineelta purkamalla kaasuja ulos tarvittaessa. Kooltaan sylinterimäiset akut ovat yleensä standardoitu esim. 18650 (18mm halkaisija, 65mm pituus) on käytetyin litiumioniakkujen pakkausko. NiMH sylinterimäisiä akkuja taas saa esim. AA ja AAA kokoluokista. Kuitenkin kummallakin akkutyypillä on omat standardoidut kokoluokat, ettei niitä sekoitettaisi keskenään niiden eri jännitetasojen takia. Sylinterimäisiä akkukennoja käytetään esim. isommissa kannettavissa tietokoneissa. (Buchmann, 2015d)

Prismaattisen akkukennon rakenne on esitetty kuvassa 2.4

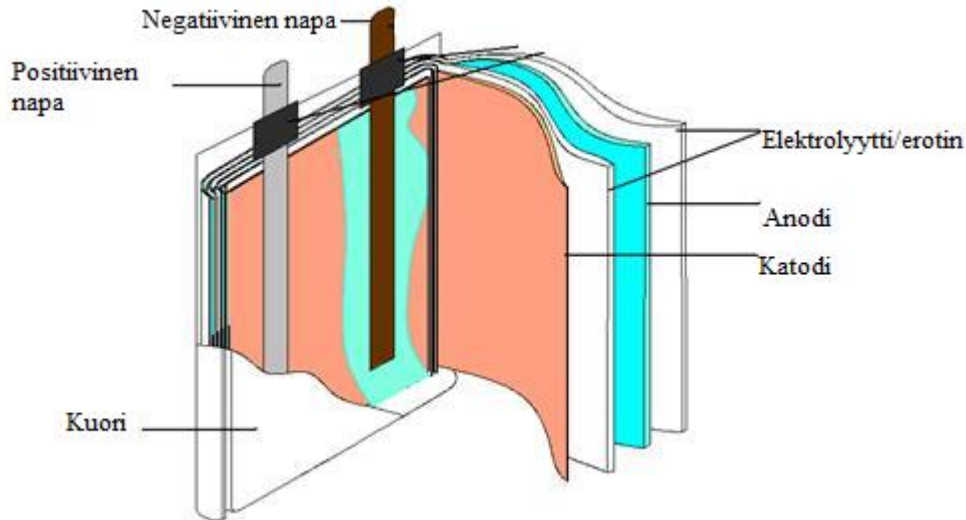


Kuva 2.4 Prismaattinen akkukennon rakenne. (Polystor Energy Corporation, 2016)

Kuvasta 2.4 nähdään miten myös prismaattisessa akkukennossa katodi, anodi ja erotin on pyöritetty rullalle kuoren sisälle, mutta kerrokset voidaan myös kasata päällekkäin. Prismaattinen kenno vaatii paksumman kuoren sylinterimäiseen rakenteeseen verrattuna sen heikomman mekaanisen kestävyuden takia, mutta se voidaan muotoilla koon puolesta melko vapaasti. Sen hyvänä puolena on siten tehokas tilankäyttö. Prismaattinen kenno voi pullistua ajan myötä akun synnyttämän kaasun takia, joka täytyy ottaa huomioon suunnittelussa. Prismaattisia akkuja käytetään esim. kännyköissä ja ohuemmissa kannettavissa tietokoneissa. (Buchmann, 2015d) (Epec, 2016)

2.2.1 Litiumpolymeeriakku

Alun perin litiumpolymeeriakku tai lyhennettynä LiPo tarkoitti Li-ion akkua, jossa on kiinteä polymeerielektrolyytti tavallisen nestemäisen sijaan. Tällöin akku voidaan muotoilla helpommin ohueksi ja halutunlaiseksi ilman pelkoa, että elektrolyytti vuotaa. Kuiva polymeerielektrolyytti johtaa kuitenkin huonosti ioneja normaalissa huonelämpötilassa, jonka takia sitä ei ole saatu kaupallistettua. Nykyisin LiPo akkujen nimitys on levinnyt tarkoittamaan laminoituja Li-ion akkuja, vaikkei niiden elektrolyytti olekaan kiinteä. Kaupallisissa LiPo akuissa elektrolyytti on yleensä geelimäinen ja se on tehty yhdistämällä polymeeriä ja nestemäistä elektrolyyttiä. Tällöin geelimäinen elektrolyytti korvaa tavallisen erotin kalvon ja nestemäisen elektrolyytin yhdistelmän. (Buchmann, 2015g) (Zhang, 2013) Kuvassa 2.2.1 on esitetty LiPo akun tyypillinen rakenne.



Kuva 2.2.1 Litiumpolymeeriakun rakenne. (BYD Co Ltd, 2015)

Kuvasta 3.2.1 nähdään miten akun osat ovat rullattuna ja litistettynä kasaan. LiPo kennon osat laminoidaan myös yhteen, jolloin akku ei tarvitse tavallista metallista kuorta painamaan kennon osia yhteen. Tämän takia LiPo akkujen kuoresta voidaan tehdä ohut, jolloin akun paino ja paksuus saadaan pienemmäksi. Kuitenkin lataus- ja purkaussykliä aikana akku voi pullistua hieman, mikä on normaalia. Muuten LiPo akkujen ominaisuudet ovat samankaltaiset kuin Li-ion akkujen, koska elektrodimateriaalivaihtoehdot ovat samat. Käytännössä nykyiset LiPo akut ovat siis samoja Li-ion akkuja eri tavalla pakattuna. (Buchmann, 2015g) (Zhang, 2013)

2.3 Akkujen keskeisiä ominaisuuksia

Akkuja vertaillaan ja luokitellaan niiden ominaisuuksien mukaan, joista keskeisimpiä ovat:

- **Energiatiheys:** Kertoo kuinka paljon energiaa akku sisältää massaan tai tilavuuteen nähden. Ilmoitetaan wattituntia per kilo (Wh/kg) tai wattituntia per litra (Wh/l). Molemmat yksiköt näyttäisivät olevan yleensä melko suoraan verrannollisia toisiinsa, joten nykyisiä akkuja vertaillen voidaan käyttää kumpaa tahansa. (Epec, 2015) (Lawson, 2005a)
- **Maksimi lataus-/purkausvirta:** Kertoo miten nopeasti akku voidaan ladata tai purkaa. Ilmoitetaan C-arvona, jonka yksikkö on 1/h. C-arvo on suhteutettu aina akun kapasiteettiin. Esim. 1C purkausvirralla akku tyhjenee tunnissa ja 2C purkausvirralla puolessa tunnissa. 1C purkausvirta tarkoittaisi esim. 100 mAh akulla 100 mA virtaa. Samalla tavalla

C-arvoa voidaan käyttää latausvirtaankin. Esim. 1C latausvirralla akku täyttyy tunnissa ja 0,5C latausvirralla kahdessa tunnissa. (MIT, 2008)

- **Käyttöikä:** Kertoo kuinka monta kertaa akku voidaan purkaa ja ladata ennen kuin se menettää tietyn määrän kapasiteetistaan. Ilmoitetaan yleensä lataussyklimääränä tietyllä purkaussyvyydellä. Rajana pidetään yleensä 80 % kapasiteettia akun alkuperäisestä kapasiteetista. (Lawson, 2005b) (Stark Power, 2013)
- **Itsepurkautuminen:** Kertoo miten nopeasti akun varaus putoaa, kun se on käyttämättömänä. Itsepurkautumisnopeus riippuu akun kemiasta ja lämpötilasta. Ilmoitetaan yleensä akkujen tapauksessa prosenttia per kuukausi. (Woodbank Communications, 2005)
- **Napajännite:** Akun jännite ilman kuormaa. Napajännite riippuu akun varauksesta; mitä suurempi varaus sitä suurempi napajännite. Akuilla on myös maksimi napajännite, johon akku voidaan ladata, sekä minimijännite jota alemmaksi akkua ei voida purkaa ilman, että akku vaurioituisi tai menettäisi kapasiteettiaan. (MIT, 2008)
- **Nimellisjännite:** Kertoo akun ”normaalin” jännitteen. Yleensä akun maksimi- ja miniminapajännitteen keskiarvo, mutta jotkin valmistajat ilmoittavat myös tätä suuremman arvon markkinoinnin takia. (MIT, 2008) (Buchmann, 2016a)
- **Turvallisuus:** Akun turvallisuutta voidaan määritellä esim. kuinka myrkyllisiä tai reaktiivisia akun materiaalit ovat tai kuinka hyvin se kestää yllilatausta, liian suurta purkaussyvyyttä tai lämpötiloja akun vahingoittumatta. (Buchmann, 2010a)

Tärkeimpänä yksittäisenä akun ominaisuutena kulutuselektronikan tapauksessa voidaan yleensä pitää kapasiteettia, jotta laitetta voidaan käyttää mahdollisimman pitkään lataamatta akkua (Jaffe, 2014). Usein akun koko on rajoitettu esim. kännykän tapauksessa, joten mahdollisimman suuren kapasiteetin saavuttamiseksi tarvitaan akulta suuri energiatiheys tilavuuden suhteen. Tietenkin käyttökohteesta riippuen voi halutut ominaisuudet varmasti vaihdella. Turvallisuus on myös tietenkin tärkeä, eikä siitä voida joustaa (Wozniak, 2010). Esimerkiksi vuonna 2006 Sony kutsui takaisin lähes 6 miljoonaa Li-ion akkua, koska yksi 200 000 akusta vikaantui (Buchmann, 2015e). Akkujen ominaisuuksista esimerkiksi akun käyttöikä ei ole varmaan nykyisin niin tärkeässä asemassa, koska laitteiden elinkaari ja myös kuluttajien laitteilta odottama elinikä on lyhentynyt (Ely, 2014).

3. AKKUKEMIOIDEN MATERIAALIT JA OMINAISUUDET

Kappaleessa käydään läpi NiMH ja Li-ion akkukemioiden valmistusmateriaalit, niiden tyyppilliset ominaisuudet, sekä tehdään vertailua niiden välillä. Li-ion akkujen ominaisuudet käydään erikseen läpi viiden yleisimmän katodimateriaalin mukaan.

3.1 Nikkelimetallihydridiakku

Nikkelimetallihydridiakku tai lyhennettynä NiMH, on akkutyyppe, joka tuli markkinoille vuonna 1989 (The Economist, 2008). NiMH oli alkujaan suosittu akkutyyppe kannettavissa laitteissa ja kulutuselektronikassa, mutta nykyisin se on melkein täysin korvattu litiumioniakuilla näissä käyttökohteissa niiden paremman energiatihedden takia (Whittingham, 2012) (Kopera, 2005).

NiMH akun katodimateriaalina on nikkelihiydroksidi ja anodina taas metalliseosta, joka pysyy sitomaan itseensä vetyä. Metalliseoksia on useita erilaisia, jotka on nimetty A_xB_y tyyliin, niiden sisältämien aineiden perusteella. (Kopera, 2004) Yleisimmät metalliseokset nykyisin ovat AB_5 ja AB_2 -seokset, joista AB_5 :n tyyppillinen koostumus on $La_{10.5}Ce_{4.3}Pr_{0.5}Nd_{1.4}Ni_{60.0}Co_{12.7}Mn_{5.9}Al_{4.7}$ ja AB_2 :n $Ti_{12}Zr_{21.5}Ni_{36.2}V_{9.5}Cr_{4.5}Mn_{13.6}Sn_{0.3}Co_2Al_{0.4}$ (Young & Nei, 2013). Seokset sisältävät siis montaa eri metallia, joilla voidaan vaikuttaa akun ominaisuuksiin. Elektrolyytinä käytetään kaliumhiydroksidia (KOH) (Buchmann, 2015b). Erottimena käytetään huokoista polyolefiinia, nailonia tai sellofaania (Buchmann, 2015c).

NiMH akkujen yleinen heikkous on suuri itsepurkautuminen; 20 % ensimmäisen 24 tunnin aikana ja 10 %/kk sen jälkeen. Sitä on myös pystytty laskemaan, mutta tällöin energiatiheys kärsii. NiMH akuissa on myös muistiefekti - vaikkakin vähäinen - eli ne täytyy purkaa täysin noin 3 kk välein, jotta niiden kapasiteetti pysyisi parhaana mahdollisena. Myös käyttöikä lataussykleinä on selvästi huonompi kuin Li-ion akuilla. Kaksi asiaa joissa NiMH on parempi kuin Li-ion on hinta ja turvallisuus. NiMH akut ovat lämpötilaltaan ja materiaaleiltaan vakaampia kuin Li-ion akut, eivätkä ole niin alttiita syttymään tuleen tai räjähtämään. (Buchmann, 2015i) (Lawson, 2015)

Toisaalta myös NiMH akkujen 1,2 V nimellisjännite voidaan laskea positiiviseksi asiaksi kuluttajaparistoissa (esim. AA-paristot), koska NiMH ladattavilla paristoilla pystytään korvaamaan alkaliparistoja, joita ei pysty uudelleenlataamaan. Li-ion ei taas käy suoraan kuluttajaparistoihin sen suuremman jännitteen takia. (Buchmann, 2015j)

NiMH akkuja ei voida ladata alle 0 °C lämpötiloissa, koska akun sisällä syntyy kaasua, joka purkaantuu vähentäen siten akun elektrolyyttiä. Kaasu on myös erittäin paloherkkää ja siten vaarallista. Korkeissa lämpötiloissa taas NiMH akkua ei voida ladata täyteen, vaan esim. 45 °C lämpötilassa akku voidaan ladata vain 70 %:iin ja 60 °C lämpötilassa 45 %:iin maksimi kapasiteetista. (Buchmann, 2015k)

3.2 Litiumioniakku

Litiumioniakku tai lyhennettynä Li-ion, on akkutyyppejä, joka tuli markkinoille vuonna 1991 (Sony, 2015). Litium on metallien sähkökemiallisen jännitesarjan kärkipäässä ja se on myös kevein metalli, jonka takia se on parhaita elektrodimateriaaleja akkuihin (Buchmann, 2010b). Li-ion akkuja käytetään nykyisin lähes kaikissa akkujen käyttökohteissa (Pillot, 2012). Vaikka Li-ion akut ovat olleet markkinoilla jo yli 20 vuotta, on se silti uusien laajalti käytössä oleva akkutyyppejä.

Li-ion akkujen katodimateriaalina käytetään metallioksidia joka sisältää litiumia. Materiaaleja on useita erilaisia, mutta käytetyimmät ovat litiumkoolttioksidi (LiCoO_2 , lyhenne LCO), litiumnikkelikoolttimangaanioksidi (LiNiMnCoO_2 , lyhenne NMC tai NCM), litiummangaanioksidi (LiMn_2O_4 , lyhenne LMO), litiumrautaosfaatti (LiFePO_4 , lyhenne LFP) ja litiumnikkelikoolttialumiinioksidi (LiNiCoAlO_2 , lyhenne NCA), joilla kaikilla on erilaiset tyypilliset ominaisuutensa. Katodimateriaaleja voidaan myös sekoittaa keskenään haluttujen ominaisuuksien saamiseksi. (Warner, 2015a) Anodimateriaalina on tyypillisesti grafiittia (Buchmann, 2015f).

Elektrolyytti voi olla nestemäinen, geelimäinen tai kiinteä, mutta kiinteän elektrolyytin akkuja ei ole saatu vielä kaupallistettua. Nestemäisessä elektrolyytissä käytetään litiumsuoloja, kuten LiPF_6 , LiBF_4 tai LiClO_4 , joista yleisin on LiPF_6 . Suolojen liuottimena käytetään orgaanisia liuottimia kuten etyleenikarbonaattia ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$), dimetyylikarbonaattia ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) tai

dietylikarbonaattia ($C_5H_{10}O_3$). Sekoittamalla useaa eri liuotinta saadaan elektrolyytille parempi johtavuus ja suurempi lämpötila-alue millä elektrolyytti toimii hyvin. (Buchmann, 2015b) Erottimena kaupallisissa Li-ion akuissa käytetään huokoista polyolefiinia (Buchmann, 2015c).

Li-ion akkujen ominaisuudet vaihtelevat katodimateriaalin mukaan, mutta litiumioniakkujen yleisiä hyviä ominaisuuksia ovat korkea energiatiheys, korkea jännite ja pieni itsepurkautuminen. Huonoja puolia ovat korkeampi hinta NiMH akkuihin verrattuna ja huonompi turvallisuus. (Buchmann, 2015i)

Kaikki Li-ion akut vaativat suojauspiirin, joka tarkkailee akun lämpötilaa, jännitettä, virtaa ja painetta. Pahimmillaan akku voi syttyä palamaan tai jopa räjähtää, joka on kuitenkin erittäin harvinaista. (Buchmann, 2015m)

Li-ion akkuja ei voida ladata alle $0\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötiloissa, koska akun sisäiset kemialliset reaktiot aiheuttavat pysyvää vahinkoa akulle. Liian korkeat lämpötilat taas heikentävät akun elinikää, vaikka lataus korkeissa lämpötiloissa onnistuu hyvin. (Buchmann, 2015k)

3.2.1 LCO

LCO on ensimmäinen kaupallistettu Li-ion katodimateriaali ja se on erittäin yleinen kannettavissa laitteissa kuten kännyköissä ja kannettavissa tietokoneissa. Sen parhaimpina puolina on suuri energiatiheys ja hyvä käyttöikä lataussykleinä. Toisaalta se on epävakaampi korkeammissa lämpötiloissa ja reaktiivisempi kuin muut Li-ion katodimateriaalit. Sillä on myös huonot purkausvirran ominaisuudet, jonka takia sitä ei käytetä paljon teho vaativissa kohteissa. (Buchmann, 2015f) (Warner, 2015a) Koboltti on myös harvinaisen ja kallis materiaali, jonka takia raaka-ainekustannukset ja sen takia myös yleiset valmistuskustannukset ovat kalleimmat kaikista kaupallisista katodimateriaaleista (Bernhart, 2012).

3.2.2 NMC

NMC katodimateriaalin hyvinä puolina ovat suuri energiatiheys ja erittäin hyvä käyttöikä lataussykleinä. Myös purkausvirran ominaisuudet ovat samaa tasoa tai paremmat kuin LCO:lla. Eri valmistajilla voi olla omat seossuhteet ja siten akuilla myös selvästi erilaiset ominaisuudet. (Buchmann, 2015f) (Warner, 2015a)

Valmistuskustannukset ovat pienemmät kuin LCO:lla, mutta hinta riippuu käytetystä metallien suhteesta katodimateriaalissa. Mitä suurempi osuus koboltilla on seoksessa, sitä suuremmat ovat valmistuskustannukset. (Bernhart, 2012)

3.2.3 LMO

LMO:n hyvinä puolina ovat lämpötilavakaus ja turvallisuus, sekä hyvät purkausvirran ominaisuudet. Huonoina puolina ovat alhaisempi käyttöikä lataussykleinä ja pienempi energiatiheys. Käyttökohteina ovat lähinnä suurta tehoa vaativat kohteet. (Buchmann, 2015f) (Warner, 2015a) Valmistuskustannukset ovat Li-ion akkujen halvimpien joukossa, koska akussa ei käytetä ollenkaan kobolttia (Bernhart, 2012).

3.2.4 LFP

LFP:n hyvinä puolina ovat lämpötilavakaus, ylläpidon kesto, sekä purkausvirran ominaisuudet, jotka ovat parhaat kaupallisista katodimateriaaleista. Siten LFP on turvallisin Li-ion katodimateriaali. LFP omaa myös hyvän käyttöikänsä lataussykleinä. Huonoina puolina ovat pieni energiatiheys muihin Li-ion akkuihin verrattuna, sekä pienempi jännite. Käyttökohteina ovat paljon tehoa tai lämpötilankestoa vaativat kohteet. (Buchmann, 2015f) (Warner, 2015a) Valmistuskustannukset ovat alhaiset, koska rautafosfaatti on yleinen ja halpa materiaali (Bernhart, 2012).

3.2.5 NCA

NCA:n ominaisuudet ovat LCO:n kaltaiset. Sen hyvänä puolena on sen energiatiheys, joka on suurin kaupallisista katodimateriaaleista. Heikkona puolena sillä on huono lämpötilankestoisuus ja turvallisuus, sekä purkausvirran ominaisuudet. (Buchmann, 2015f) (Warner, 2015a) Ongelmana NCA:n kanssa on myös se, että sitä ei voida pakata laminoituun pakkaukseen sen kaasuntuoton takia (Bernhart, 2014). Käyttöikänsä suhteen lähteet ovat selvästi ristiriidassa keskenään, jonka takia siitä on vaikea sanoa mitään. Valmistuskustannukset ovat korkeahkot, mutta silti alemmat kuin LCO:lla (Bernhart, 2012). Kuitenkin valmistajia ja kysyntää on vähemmän, jonka takia hinnat voivat olla korkeammat kuin LCO:lla (Bernhart, 2014).

3.3 Yhteenveto ominaisuuksista

NiMH ja Li-ion akkujen tyypilliset ominaisuudet on esitettyä taulukossa 3. Taulukko sisältää keskimääräiset arvot kaupallisista akuista, joten se sopii akkukemioiden yleiseen vertailuun.

Taulukko 3 Eri akkukemioiden tyypilliset ominaisuudet. (Buchmann, 2015h) (Buchmann, 2015f) (Warner, 2015a) NCA:n käyttöiän suhteen lähteet ovat selvästi ristiriidassa keskenään.

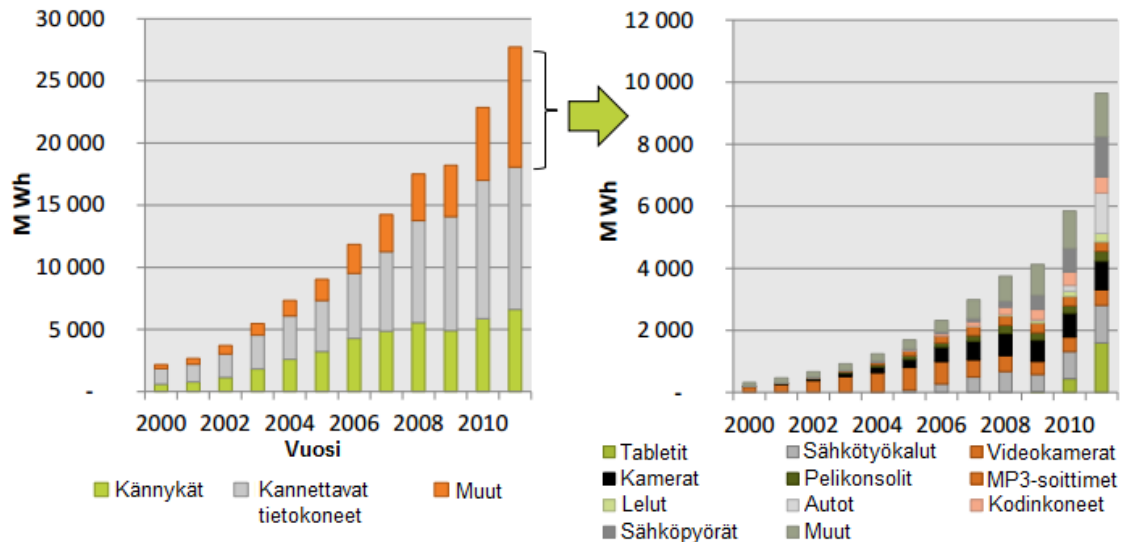
Akkukemia	NiMH	Li-ion				
		LCO	NMC	LMO	LFP	NCA
Energiatiheys [Wh/kg]	60-120	150-200	150-220	100-150	90-120	200-260
Käyttöikä lataussyklejä (80% purkaussyvyys)	300-500	500-1000	1000-2000	300-700	1000-2000	*
Maksimi jatkuva purkausvirta C-arvo	0,5	1	1-2	1-10	1-25	1
Nimellisjännite [V]	1,2	3,6	3,6-3,7	3,7-3,8	3,2-3,3	3,6
Itsepurkautuminen [%/kk]	30	<5, suojauspiiri kuluttaa 3%/kk				
Latauslämpötila [°C]	0 - +45					
Purkauslämpötila [°C]	-20 - +60	-20 - +55	-20 - +60			

Taulukosta 5 nähdään, että kaikille akkukemioille tyypillisiä yhteisiä ominaisuuksia ovat lataus- ja purkauslämpötilat, jotka ovat NMC Li-ion akkua lukuun ottamatta samat kaikissa. Muuten akkukemiat eroavat selvästi toisistaan eikä ole olemassa yhtä täydellistä akkukemiaa kaikkiin käyttökohteisiin.

Yhteenvetona voidaan kuitenkin todeta, että NiMH akkujen tekniset ominaisuudet ovat selvästi huonommat Li-ion akkuihin nähden, eikä siten pärjää enää Li-ion akuille kuin halvemmalla hinnalla ja hieman paremmalla turvallisuudella. Li-ion akuista taas NCA omaa parhaan energiatiheuden, LFP ja NMC parhaan käyttöiän ja LFP suurimman jatkuvan purkausvirran arvon ja myös parhaan turvallisuuden. Toisaalta LFP omaa pienemmän jännitteen kuin muut Li-ion akkukemiat ja siten sen energiatiheys on alhaisin. Valmistushinnaltaan kallein on LCO sen käyttämän koboltin takia ja halvimpia ovat LMO ja LFP, jotka eivät käytä kobolttia ollenkaan.

4. AKKUTYYPPIEN MARKKINAOSUUDET

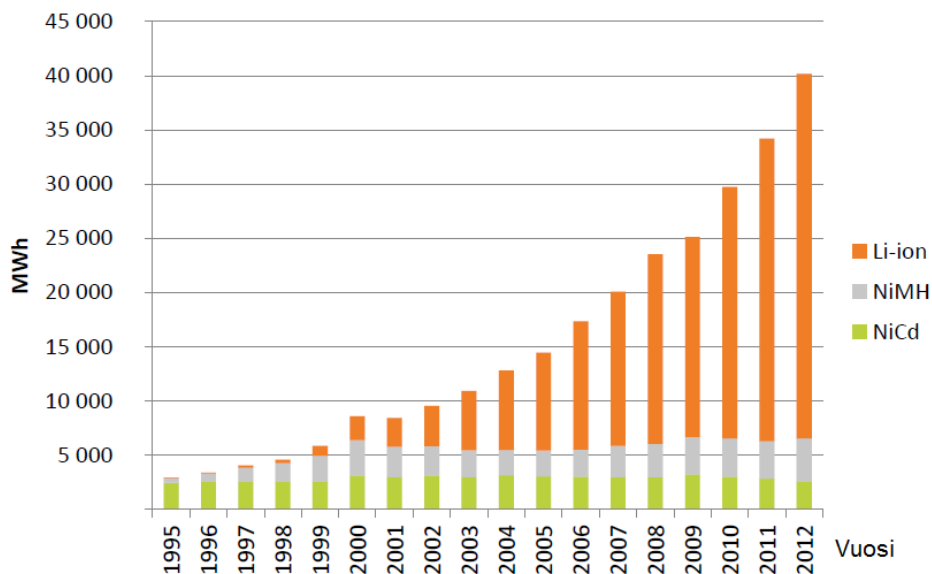
Kappaleessa käydään läpi pääasiassa Li-ion akkujen myyntimääriä käyttökohteiden, pakkaustyyppien ja katodimateriaalien mukaan. Myös Li-ion akkujen valmistajien markkinaosuudet käydään läpi. Kuvassa 4.1 on esitetty Li-ion akkujen maailmanlaajuiset myyntimäärät megawattitunteina käyttökohteen mukaan vuosina 2000-2012.



Kuva 4.1 Li-ion akkujen myyntimäärät megawattitunteina käyttökohteen mukaan vuosina 2000-2012. Vasemmassa kuvaajassa on kaikki myyntimäärät eroteltuna kännyköihin, kannettaviin ja muihin. Oikeassa kuvaajassa on eroteltuna vasemman kuvaajan 'muut' käyttökohteet. (Pillot, 2012)

Kuvasta 4.1 nähdään, miten Li-ion akkujen selvästi suurin käyttökohde on kulutuselektronikka ja erityisesti kännykät ja kannettavat tietokoneet. Muut kuin kulutuselektronikan käyttökohteet ovat melko pieni osuus myydyistä Li-ion akuista. Käyttökohteita on myös laaja kirjo, mikä kertoo Li-ion akkujen monipuolisesta käytettävyydestä eri käyttökohteissa.

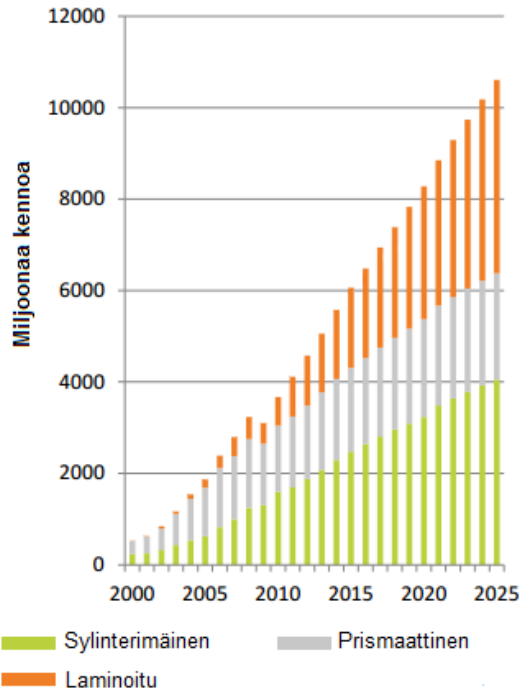
Kuvassa 4.2 on esitetty Li-ion, NiMH ja NiCd akkujen vuosittaiset myyntimäärät megawattitunteina. Aikavälinä on 1995–2012. Myyntimäärät sisältävät kaikenkokoiset akut, sekä kaikki käyttökohteet, mutta antavat varmasti hyvän kuvan kulutuselektronikkaan varsinkin Li-ion akkujen osalta. Myös myöhemmin esitettävät kuvat 4.3, 4.4 ja 4.6 sisältävät kaiken-tyyppiset akut.



Kuva 4.2 Li-ion, NiMH ja NiCd akkujen vuosittaiset myyntimäärät megawattitunteina. (Pillot, 2013)

Kuvasta 4.2 nähdään miten Li-ion akkujen myyntimäärät ovat jatkuvasti kasvaneet ja NiCd ja NiMH akkujen myyntimäärät ovat 2000-luvulla pysyneet lähes samoina. Li-ionin myyntimäärät ovat myös yli kahdeksankertaiset NiMH myyntimäärään verrattuna vuonna 2012. Hieman yllättävää kylläkin, että NiCd akkujen myyntimäärät ovat pysyneet aika samoina, vaikka muut akkutyypit ovat olleet parempia monissa ominaisuuksissa jo vuosia sitten ja ehkä tärkeimpänä myrkyttömiä (Linden & Reddy, 2002). Kylläkin 2009 vuoden jälkeen myyntimäärät ovat hiljalleen pienentyneet, joka saattaa johtua EU:n 2009 vuonna asettamasta kiellosta NiCd akuille.

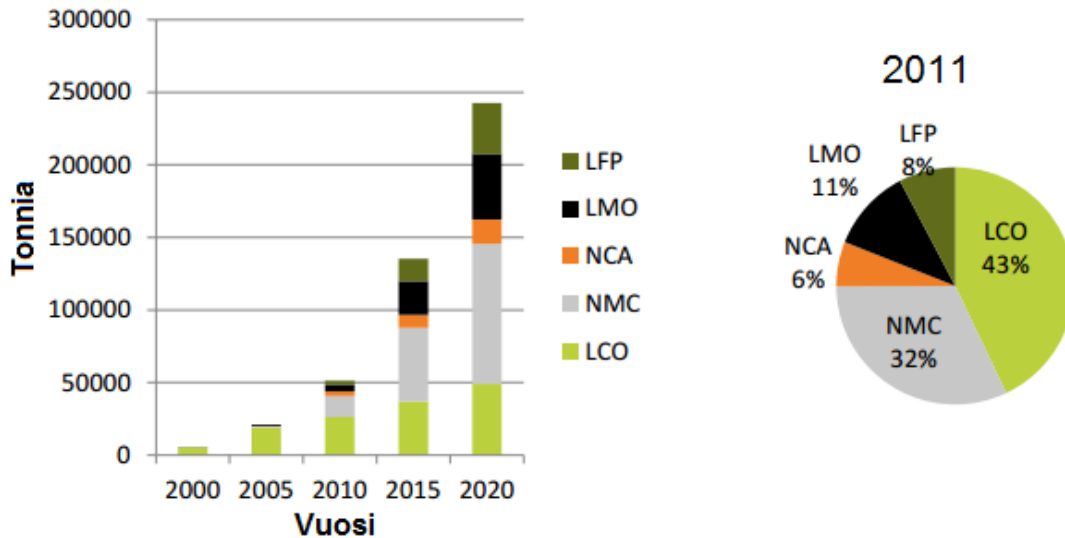
Kuvassa 4.3 on esitetty Li-ion akkujen kappalemääräiset myyntimäärät pakkaustyyppin mukaan vuosina 2000-2012 ja ennusteet vuoteen 2025 asti.



Kuva 4.3 Li-ion akkujen kappalemääräiset myyntimäärät pakkaustyypin mukaan vuosina 2000-2012 ja ennusteet vuoteen 2025 asti. (Pillot, 2012)

Kuvasta 4.3 nähdään miten prismaattisten akkujen myyntimäärät ovat pysyneet alun kasvun jälkeen melko samoina 2000 luvulla ja laminoitujen ja sylinterimäisten akkujen ovat kasvaneet. Myös tulevaisuuden ennuste on samansuuntainen, mutta laminoitujen akkujen myyntimäärän odotetaan kasvavan eniten. Tämä johtuu varmaan laitteiden kuten kännyköiden ja kannettavien tietokoneiden ohentumisesta, jotka vaativat myös mahdollisimman ohuita akkuja.

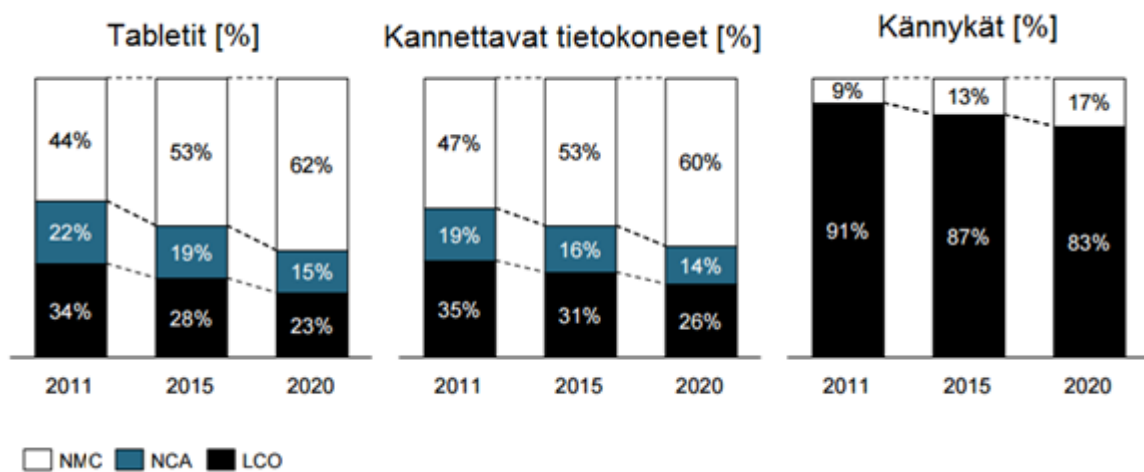
Kuvassa 4.4 on esitetty eri Li-ion katodimateriaalien tuotantomäärät eri vuosina. Kuva sisältää myös vuosien 2015 ja 2020 myyntimäärien ennusteet.



Kuva 4.4 Vasemmalla Li-ion katodimateriaalien tuotantomäärät vuosina 2000, 2005 ja 2010, sekä ennusteet vuosille 2015 ja 2020. Oikealla katodimateriaalien tuotantomäärät vuonna 2011. (Pillot, 2012)

Kuvasta 4.4 nähdään, miten LCO on pysynyt selvästi suosituimpana katodimateriaalina, mutta näyttäisi väistyvän tulevaisuudessa NMC:lle joka ei ole yllättävää NMC:n parempien ominaisuuksien ja valmistushinnan takia. Toisaalta kaikkien katodimateriaalien myyntimäärät näyttäisivät kasvavan tulevaisuudessa, eikä mikään yksittäinen materiaali näyttäisi vievän koko markkinaosuutta.

Kuvassa 4.5 on esitetty tablettien, kannettavien tietokoneiden ja kännyköiden käyttämät Li-ion katodimateriaalit vuonna 2011, sekä ennusteet vuosille 2015 ja 2020.

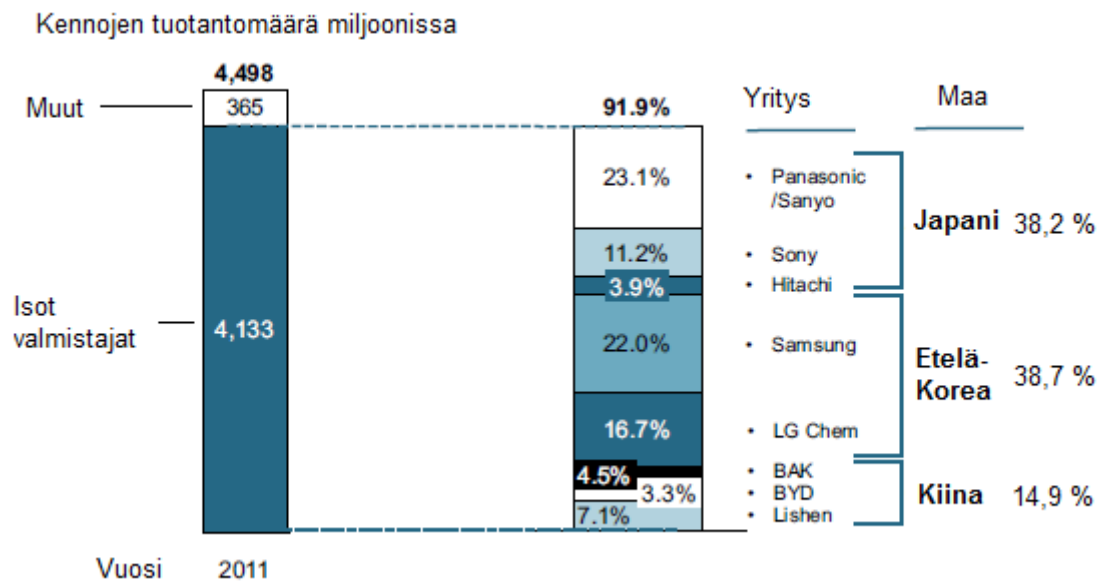


Kuva 4.5 Tablettien, kannettavien tietokoneiden ja kännyköiden käyttämät Li-ion katodimateriaalit vuonna 2011, sekä ennusteet vuosille 2015 ja 2020. (Roland Berger, 2012)

Kuvasta 4.5 huomataan, että NMC on tableteissa ja kannettavissa tietokoneissa suosituin katodimateriaali ja LCO taas kännyköissä. NMC:n markkinaosuus näyttäisi tulevaisuudessa kasvavan kaikissa kolmessa käyttökohteessa, mutta kännyköissä LCO näyttäisi tulevaisuudessa vielä pysyvän selvästi yleisimpänä katodimateriaalina. LFP:tä ja LMO:ta ei näytetä käytettävän näissä laitteissa ollenkaan, mikä johtuu varmasti niiden huonommasta energiatiheydestä.

NCA:ta käytetään vain korkeimman tason tuotteissa, jotka vaativat suurimman mahdollisen kapasiteetin akulta. Kännyköissä NCA:ta ei käytetä sen kaasuntuoton takia. (Roland Berger, 2012)

Kuvassa 4.6 on esitetty Li-ion akkukennojen valmistusmäärät vuonna 2011, sekä niiden valmistajat.



Kuva 4.6 Globaalit Li-ion akkukennojen valmistusmäärät ja valmistajat vuonna 2011. (Takeshita, 2012)

Kuvasta 4.6 nähdään, miten Li-ion akkujen tuotanto on lähes kokonaan isojen yritysten hallussa, joista neljä suurinta tuotti 73 % Li-ion akuista vuonna 2011. Kaikki suuret valmistajat ovat myös Aasian maista: Japanista, Etelä-Koreasta ja Kiinasta. Li-ion akkujen valmistus on siis melko keskittynyttä yritysten suhteen ja myös maantieteellisesti.

Yhteenvetona kappaleesta voidaan todeta, että Li-ion akut myyvät moninkertaisesti enemmän kuin NiMH akut ja tulevaisuudessa myyntimäärien odotetaan myös kasvavan. Suurimpana käyttökohteena Li-ion akuilla on selvästi kulutuselektroniikka ja erityisesti kännykät ja kannettavat tietokoneet. Suurinta markkinaosuuden kasvua Li-ion pakkaustyypeistä odotetaan laminoituille akuille ja Li-ion katodimateriaaleista taas NMC:lle.

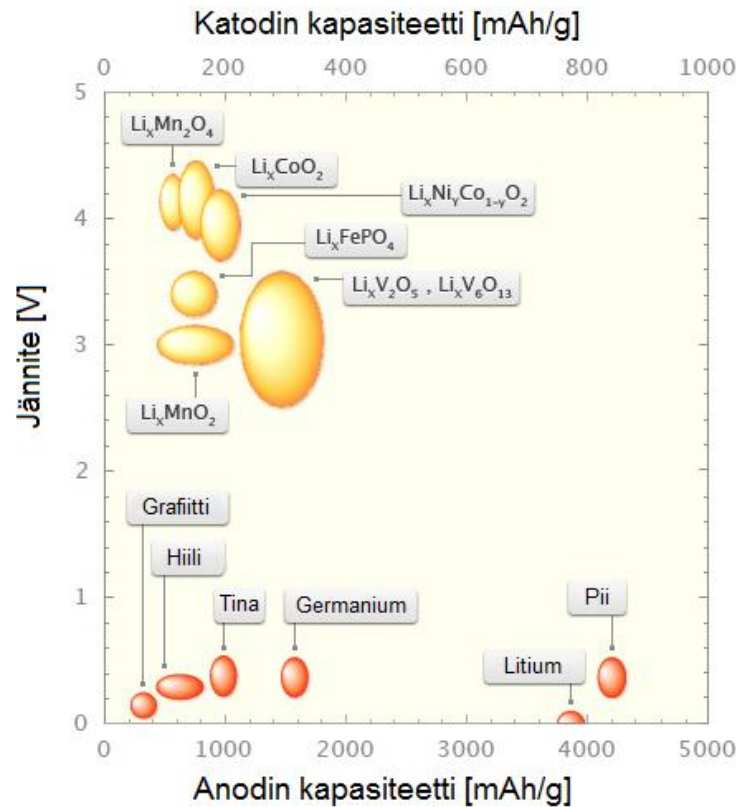
5. TULEVAISUUDEN POHDINTAA

Akkujen kehitys on ollut muuhun elektroniikkaan nähden hidasta. Li-ion akkujen kapasiteetti on kasvanut keskimäärin 8 % vuodessa viimeisenä kahtena vuosikymmenenä ja vauhti on hidastunut 5 prosenttiin. Esimerkiksi mikroprosessoreissa transistorien lukumäärä on keskimäärin kaksinkertaistunut kahden vuoden välein. (Buchmann, 2015n)

Hidas kehitys johtuu varmaankin siitä, että akut ovat kemiallisia, jonka takia suurien harppauksien tekeminen on vaikeaa. Akkukemioilla on myös teoreettinen maksimienergiatiheys, jota ei pystytä ylittämään ja jota lähestytään koko ajan nykyisissä akkukemioissa. Uusien akkutyyppien ja -kemioiden kehittäminen onkin siten välttämätöntä. Koska kehitteillä on valtava määrä erilaisia parannuksia nykyisiin Li-ion akkuihin, sekä täysin uudenlaisia akkutyppejä, käydään kappaleessa läpi vain mielestäni mielenkiintoisimmat ja potentiaalisimmat akkuteknologiat. Koska kappaleessa käydään läpi myös täysin kehitysasteella olevia akkutyppejä, täytyy yritysten ja tutkijoiden kertomat tiedot ottaa vastaan varauksella.

5.1 Parannuksia Li-ion akkuihin

Kuvassa 5.1 on esitetty eri anodi- ja katodimateriaalien potentiaalinen kapasiteetti, sekä niiden välinen jännite Li-ion akussa.



Kuva 5.1 Li-ion akkujen anodi- ja katodimateriaalien potentiaalinen kapasiteetti, sekä niiden välinen jännite. Kuvassa katodit ovat keltaisella ja anodit punaisella. (Landi, et al., 2009)

Tällä hetkellä kaupallisissa Li-ion akuissa käytetään anodimateriaalina lähes poikkeuksetta grafiittia, vaikka se ei ole kapasiteetin kannalta läheskään paras vaihtoehto kuten kuvasta 5.1 nähdään. Tämän takia anodeissa onkin eniten parantamisen varaa Li-ion akuissa.

Anodien kehittämisessä suurta huomiota on saanut pii, koska sen tarjoama energiatihedden kasvu kokonaiselle akulle on teoriassa jopa 300 %, mutta käytännössä voidaan odottaa vain noin kolmasosa teoreettisesta lukemasta. Pii on myös toiseksi yleisin alkuaine maaperässä, jonka takia se olisi myös halpa materiaali anodiksi. Ongelmana piin käytössä on sen laajeneminen lataus- ja purkaussykliden aikana, jonka takia se hajottaa anodin rakenteen hiljalleen aiheuttaen alhaisen käyttöiän. (Hazle, 2014) (Warner, 2015b)

Ongelmaan on kylläkin löydetty myös ratkaisu käyttämällä piistä tehtyjä huokoisia nanojoh-toja, jotka sallivat materiaalin laajenemisen hajoamatta. Kyseisellä tekniikalla valmistetun anodin energiatiheys tilavuuden suhteen oli yli kolminkertainen kaupallisiin grafiitti anodeihin nähden. (Zhou, 2015)

Myös alumiinia on kehitetty anodimateriaaliksi, mutta silläkin on sama ongelma laajenemisen kanssa kuin piillä ja tinalla. Tähänkin ongelmaan on kuitenkin löytynyt ratkaisu valmistamalla anodi alumiini/titaani nanopartikkeleista. Niissä alumiini sijoitettiin ylimääräistä titaania sisältävän titaanidioksidikuoren sisään. Tällöin alumiini pystyi laajentumaan ja kutistumaan vapaasti hajottamatta anodin rakennetta. Kyseistä anodia testattiin erikseen, sekä LFP katodin kanssa. Kyseisellä tekniikalla valmistetulla anodilla saatiin nelinkertainen energiatiheys massan suhteen nykyisiin grafiittianodeihin verrattuna. Anodi pystyttiin myös lataamaan täyteen vain kuudessa minuutissa, mutta tällöin akun kapasiteetti lähes puolittui 500 lataus- ja purkaussyklin jälkeen. Hitaammilla latausnopeuksilla taas akun kapasiteetti väheni jopa alle 0,001 % yhdessä purkaus- ja lataussykliä, joka on suuri parannus grafiittiin. (Li, et al., 2015)

Piillä, alumiinilla ja monilla muillakin uusilla anodimateriaaleilla on saatu laboratoriossa erinomaisia tuloksia, mutta ennen kuin joku alkaa niitä käyttäviä akkuja valmistamaan, voi käytännön valmistettavuudesta ja ominaisuuksista pysyä toistaiseksi skeptisenä. Toisaalta hyvät tulokset kertovat, että Li-ion akkuja on mahdollista parantaa vielä reilusti.

5.2 Litium-rikki

Litium-rikki (Li-S) akuissa käytetään anodina litiumia ja katodina rikkiä, jonka parina on tyypillisesti hiiltä. Akku toimii periaatteessa samalla tavalla kuin Li-ion akku, jossa litiumionit liikkuvat katodin ja anodin väliä ladatessa ja purkaessa. Etuna on kuitenkin rikkiatomit, jotka pystyvät ottamaan vastaan kaksi litiumionia, kun taas tavallisissa Li-ion akuissa anodimateriaalin yksi atomi voi ottaa vastaan vain 0.5 – 0.7 litiumionia. (Bullis, 2009)

Li-S akuilla on melkein viisinkertainen teoreettinen energiatiheys massan suhteen ja noin 60 % parempi energiatiheys tilavuuden suhteen nykyisiin Li-ion akkuihin verrattuna. Rikki on myös yleinen, halpa ja myrkytön aine. Li-S akkujen materiaalikustannukset ovatkin pienemmät kuin Li-ion akkujen ja ne ovat mahdollisesti myös turvallisempia. Suurimpana ongelmana akkujen markkinoille tuomiseen on ollut akkujen lyhyt elinikä latauskertojen suhteen. Toinen ongelma on myös tilavuuden kasvu akkua purettaessa. (Chen, 2013) (Manthiram, et al., 2012)

Akkukemian ongelmista huolimatta Sony tähtää tuovansa markkinoille joko magnesium-rikki tai litium-rikki akkuja vuonna 2020. Tähtäimenä olisi 40% parempi energiatiheys tilavuuden suhteen nykyisiin Li-ion akkuihin verrattuna. (Hruska, 2015) Anesco ja OXIS yritykset taas tähtäävät tuovansa markkinoille Li-S akkuja jo vuonna 2016 (OXIS, 2015). Näkisinkin Li-S akkujen olevan lähimpänä kaupallistumista uusista akkuteknologioista.

5.3 Litium-ilma

Litium-ilma akun ideana on synnyttää sähköä litiumin ja ilmasta saatavan hapen reaktiosta. Koska reaktioon tarvittava happi otetaan ilmasta, säästyy akussa paljon tilaa, kun happea ei tarvitse säilöä akun sisään. Anodina litium-ilma akussa on litiumia ja katodina sähköä johtavaa ja katalyyttinä toimivaa materiaalia, jonka pinnalla litiumin ja hapen reaktio tapahtuu. Tyypillisesti katodina on käytetty huokoista hiiltä. Litium-ilma akuilla on teoriassa jopa kymmenen kertaa suurempi energiatiheys massan suhteen ja kuusi kertaa suurempi energiatiheys tilavuuden suhteen kuin nykyisillä Li-ion akuilla. Energiatiheys on suurin kaikista kehitteillä olevista akkukemioista ja se on myös samalla tasolla bensiinin kanssa. Kuitenkin litium-ilma akkujen kehittämisessä on vielä paljon ongelmia, jonka takia suurta energiatheyttä tai hyvää käyttöikää latauskertojen määrässä ei ole saavutettu. (Imanishi, et al., 2014)

Suurien ongelmien takia onkin vaikea nähdä, milloin Litium-ilma akut saadaan kaupallistettua tai saadaanko koskaan. Varsinkin kulutuselektroniikkaan kyseinen teknologia voi olla vaikea sovittaa. Silti Litium-ilma akut ovat erittäin mielenkiintoinen akkuteknologia sen valtavan potentiaalinsa takia.

5.4 Superkondensaattori

Superkondensaattorilla on tavalliseen kondensaattoriin nähden erittäin korkea kapasitanssi ja siten suuri energiatiheys. Superkondensaattori pystytään lataamaan 1-10 sekunnissa ja sen elinikä on jopa miljoona latauskertaa. Se voidaan myös ladata ja purkaa jopa -40 asteen lämpötilassa, mikä on selvästi paremmin kuin kemiallisilla akuilla. Kuitenkin superkondensaattoreilla on myös useita isoja ongelmia. Niiden energiatiheys on 10-50 kertaa pienempi kuin nykyisillä Li-ion akuilla ja niiden hinta kapasiteetin suhteen on 10-20-kertainen. Niiden purkausjännite laskee myös lineaarisesti varauksen suhteen, kun taas kemiallisilla akuilla jännite pysyy melko samanlaisena riippumatta varauksesta. (Buchmann, 2016b)

Superkondensaattoreissa on siis valtavasti kehitettävää, jos niillä halutaan haastaa tavalliset akut esim. kännyköissä. Luulenkin, että superkondensaattoreja ei tulla koskaan näkemään tavallisten kemiallisten akkujen korvaajana. Kuitenkin tiettyihin pienen kapasiteetin käyttökohteisiin superkondensaattorit voivat olla paras vaihtoehto nopean latauksen ja pitkän käyttöiän takia.

5.5 Suorametanoli-polttokenno

Polttokennon toimintaperiaate on luoda sähköä vedyn ja hapen reaktiosta, jonka sivutuotteena syntyy myös vettä ja hiilidioksidia. Erilaisia polttokennoja on monia, mutta pieneen kokoluokkaan ja kannettaviin laitteisiin lupaavin on suorametanoli-polttokenno (DMFC, direct methanol fuel cell). Sen polttoaineena käytetään metanolia, josta voidaan tuottaa vetyä pienellä jännitteellä elektrolyysin avulla. Puhtaan metanolin energiatiheys on jopa 4900 Wh/l, joka on yli kymmenkertainen nykyisiin Li-ion akkuihin verrattuna. Kuitenkin suorametanoli-polttokennoissa käytetään tyypillisesti metanolipitoisuudeltaan vain noin 3 % liuosta hyvän hyötysuhteen ja tehosiheyden saavuttamiseksi. Suorametanoli-polttokennoilla on myös alhainen hyötysuhde, joka on tyypillisesti 20 % luokkaa. Kyseisellä hyötysuhteella metanoliliuoksen täytyisi sisältää yli 30 % metanolia, jotta saavutettaisiin parempi energiatiheys tilavuuden suhteen kuin Li-ion akuilla. Polttoaineen lisäksi vaaditaan tietysti myös polttokenno, joka laskee entisestään koko systeemin energiatiheyttä. Puhdasta metanolia käyttäviä polttokennoprotyyppejä on myös valmistettu, mutta niidenkin koko systeemin energiatiheys tilavuuden suhteen on jäänyt samalle tasolle tai pienemmäksi kuin Li-ion akkujen. Myös polttokennojen korkea hinta ja alhainen tehontuotto ovat olleet esteenä suurelle kaupallistumiselle. (Franceschini & Corti, 2014) (T.S. Zhao, 2009) Näkisinkin, että myöskään polttokennoja ei tulla koskaan näkemään nykyisten kemiallisten akkujen tilalla kulutuselektronikassa.

6. YHTEENVETO

Tällä hetkellä kulutuselektronikassa käytetään pääasiassa vain NiMH ja Li-ion akkuja. Teknisiltä ominaisuuksiltaan Li-ion akut ovat yliverkaisia NiMh akkuihin verrattuna, varsinkin kun Li-ion akkujen katodimateriaalin valinnalla saadaan painotettua haluttuja ominaisuuksia. Esimerkiksi NMC katodimateriaalia käyttämällä Li-ion akulla on jopa kaksinkertainen energiatiheys, yli kaksinkertainen käyttöikä lataussykleinä ja yli kaksinkertainen purkausvirta tyypilliseen NiMH akkuun verrattuna. NiMH akkujen ainoa etu on enää halvempi hinta ja parempi turvallisuus, vaikka Li-ion akutkaan erittäin harvoin aiheuttavat vaaraa oikein käytettyinä. Toisaalta myös pieni jännite voidaan laskea NiMH akkujen eduksi, jonka takia niillä voidaan suoraan korvata kertakäyttöisiä alkaliparistoja.

Parempien ominaisuuksien takia Li-ion akut hallitsevatkin markkinoita ollen kapasiteettimääräisessä myynnissä yli kahdeksan kertaa myydympi vuonna 2012 kuin NiMH. Li-ion akkujen myyntimäärät ovat myös kasvaneet jatkuvasti 2000-luvulla ja ennusteet näyttävät kasvun myös jatkuvan. NiMH akkujen myyntimäärät taas ovat pysyneet melko tasaisena 2000-luvulla ja ne tuskin tulevat enää nousemaan. Suurimpana käyttökohteena Li-ion akuilla ovat kannettavat tietokoneet ja kännykät, joiden myyntimäärät olivat noin kaksi kolmasosaa kaikkien Li-ion akkujen kapasiteettimääräisestä myynnistä vuonna 2012.

Nykyiset Li-ion akut ovat silti kaukana täydellisestä akusta ja esim. älypuhelimien akku joudutaan usein lataamaan jopa päivittäin ja kannettavien tietokoneiden akkukaan ei usein kestä montaa tuntia ennen kuin se on ladattava. Onneksi kehitteillä on suuri määrä erilaisia parannuksia nykyisiin Li-ion akkuihin ja täysin uusia akkuteknologioita, jotka silti usein pohjautuvat litiumiin, koska litium on metallien sähkökemiallisen jännitesarjan kärkipäässä ja se on myös kevein metalli. Selvästi suurimman potentiaalin kehitteillä olevista akkutyypeistä omaa litium-ilma akut, mutta valitettavasti ne omaavat myös suurimmat ongelmat, jonka takia niiden kaupallistuminen varsinkaan kulutuselektronikkaan ei ole vielä näköpiirissä. Lyhyemmällä aikavälillä hyvän potentiaalin omaa litium-rikki akut, joiden energiatiheys tilavuuden suhteen on teoriassa 60 % parempi kuin nykyisillä Li-ion akuilla. Suurista valmistajista Sony tähtää litium-rikkiakkujen markkinoille tuomiseen vuonna 2020 ja pienemmistä yrityksistä Anesco ja OXIS tähtäävät jo vuoteen 2016. Myös nykyisten Li-ion akkujen anodimateriaalin kehityksessä on tullut lupaavia tuloksia piin ja alumiini/titaani materiaalin käytöstä, joiden aiemmat ongelmat on saatu ratkaistua nanoteknologian avulla.

LÄHTEET

Bernhart, W., 2012. The Lithium-Ion Battery Value Chain, Munich/Tokyo/Seoul/Shanghai: s.n.

Bernhart, W., 2014. The Lithium-Ion Battery Value Chain—Status, Trends and Implications. Teoksessa: G. Pistoia, toim. Lithium-ion batteries: advances and applications. Amsterdam: Elsevier, s. 563-564.

Buchmann, I., 2010a. Lithium-ion Safety Concerns. [Verkkodokumentti]
Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_ion_safety_concerns
[Viitattu 31.10.2015].

Buchmann, I., 2010b. Is Lithium-ion the Ideal Battery?. [Verkkodokumentti]
Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/is_lithium_ion_the_ideal_battery
[Viitattu 17.1.2016].

Buchmann, I., 2015a. Serial and Parallel Battery Configurations. [Verkkodokumentti]
Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/serial_and_parallel_battery_configurations
[Viitattu 17.1.2016].

Buchmann, I., 2015b. How does Electrolyte Work?. [Verkkodokumentti]
Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/bu_307_electrolyte
[Viitattu 17.1.2016].

Buchmann, I., 2015c. Battery separators. [Verkkodokumentti]
Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/bu_306_battery_separators
[Viitattu 6.11.2015].

Buchmann, I., 2015d. Types of Battery Cells. [Verkkodokumentti]
Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_battery_cells
[Viitattu 9.1.2016].

Buchmann, I., 2015e. Safety Concerns with Li-ion. [Verkkodokumentti]
Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/safety_concerns_with_li_ion
[Viitattu 30.11.2015].

Buchmann, I., 2015f. Types of Lithium-ion. [Verkkodokumentti]
Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
[Viitattu 2.11.2015].

Buchmann, I., 2015g. Lithium-polymer: Substance or Hype?. [Verkkodokumentti]
Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/the_li_polymer_battery_substance_or_hype
[Viitattu 12.11.2015].

- Buchmann, I., 2015h. Comparison Table of Secondary Batteries. [Verkkodokumentti] Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/secondary_batteries [Viitattu 17.11.2015].
- Buchamnn, I., 2015i. Whats the difference between Nickel Cadmium (Nicad), Nickel-metal hydride (NiMH), and Lithium Ion (Li-Ion)?. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <https://www.batteryuniverse.com/help/battery-chemistries> [Viitattu 18.11.2015].
- Buchmann, I., 2015j. Nickel-based Batteries. [Verkkodokumentti] Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/nickel_based_batteries [Viitattu 18.11.2015].
- Buchmann, I., 2015k. Charging at High and Low Temperatures. [Verkkodokumentti] Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/charging_at_high_and_low_temperatures [Viitattu 23.11.2015].
- Buchmann, I., 2015m. Making Lithium-ion Safe. [Verkkodokumentti] Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/bu_304b_making_lithium_ion_safe [Viitattu 19.11.2015].
- Buchmann, I., 2015n. Battery Breakthroughs — Myth or Fact. [Verkkodokumentti] Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/bu_103a_battery_breakthroughs_myth_or_fact [Viitattu 11.1.2016].
- Buchmann, I., 2016a. Confusion with Voltages. [Verkkodokumentti] Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/confusion_with_voltages [Viitattu 2.5.2016].
- Buchmann, I., 2016b. How does a Supercapacitor Work?. [Verkkodokumentti] Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/whats_the_role_of_the_supercapacitor [Viitattu 16.1.2016].
- Bullis, K., 2009. MIT Technology Review: Revisiting Lithium-Sulfur Batteries. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <http://www.technologyreview.com/news/413572/revisiting-lithium-sulfur-batteries/page/2/> [Viitattu 12.1.2016].
- BYD Co Ltd, 2015. Lithium-ion Battery and Energy Products; BYD Co Ltd. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <http://bydit.com/doce/products/Li-EnergyProducts/> [Viitattu 13 11 2015].
- Chen, A., 2013. ETA: Sulfur-graphene oxide material for lithium-sulfur battery cathodes. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <http://eetd.lbl.gov/news/article/56320/sulfur-graphene-oxide-material-for-lithium-sulfur-battery-cathodes> [Viitattu 12 1 2016].

- Ely, C., 2014. CEA Blog. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <http://www.ce.org/Blog/Articles/2014/September/The-Life-Expectancy-of-Electronics> [Viitattu 31 10 2015].
- Epec, 2015. Battery cell comparison. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <http://www.epectec.com/batteries/cell-comparison.html> [Viitattu 13 11 2015].
- Epec, 2016. Prismatic & pouch battery packs. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <http://www.epectec.com/batteries/prismatic-pouch-packs.html> [Viitattu 1 10 2016].
- EU, 2009. Europa Summaries of EU legislation. [Verkkodokumentti] Saatavissa: http://europa.eu/legislation_summaries/environment/waste_management/121202_en.htm [Viitattu 23 3 2015].
- Franceschini, E. A. & Corti, H. R., 2014. Applications and Durability of Direct Methanol Fuel Cells. Teoksessa: H. R. Corti & E. R. Gonzalez, toim. Direct Alcohol Fuel Cells. Dordrecht: Springer, s. 321-355.
- Hazle, M., 2014. Researchers Developing Cheap, Better-Performing Lithium-Ion Batteries. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <http://www.pddnet.com/news/2014/04/researchers-developing-cheap-better-performing-lithium-ion-batteries> [Viitattu 15 1 2016].
- HowStuffWorks, 2006. Inside a Lithium-ion Battery Pack and Cell. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <http://electronics.howstuffworks.com/everyday-tech/lithium-ion-battery1.htm> [Viitattu 17 1 2016].
- Hruska, J., 2015. Sony plans to boost battery performance 40 percent by 2020. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <http://www.extremetech.com/electronics/219729-sony-plans-to-boost-battery-performance-40-percent-by-2020> [Viitattu 12 1 2016].
- Imanishi, N., Luntz, A. C. & Bruce, P., 2014. The Lithium Air Battery: Fundamentals. New York: Springer.
- IT direction, 2013. Lithium-ion batteries still plagued by serious overheating issues. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <http://www.itdirection.net/it-news-0015/052913-00398-it-news.shtml> [Viitattu 9 1 2016].
- Jaffe, S., 2014. The Lithium Ion Battery Market. ARPA E RANGE Conference, Cape Canaveral, Florida, January 28, 2014
- John A. Wozniak, 2010. Battery selection for Consumer electronics. Teoksessa: T. B. Reddy, toim. Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition. New York: McGraw-Hill, s. 1084.

- Kopera, J. J., 2004. Inside the Nickel Metal Hydride Battery. [Verkkodokumentti]
Saatavissa: http://www.cobasys.com/pdf/tutorial/inside_nimh_battery_technology.pdf
[Viitattu 23 3 2015].
- Kopera, J. J., 2005. Considerations for the Utilization of NiMH Battery Technology in Stationary Applications. [Verkkodokumentti]
Saatavissa: http://www.cobasys.com/pdf/tutorial/inside_nimh_battery_technology.pdf
[Viitattu 23 3 2015].
- Landi, B. J. ym., 2009. Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science*, Number 6, Volume 2, s. 549-712.
- Lawson, B., 2005a. Cell Chemistries - How Batteries Work. [Verkkodokumentti]
Saatavissa: <http://www.mpoweruk.com/chemistries.htm>
[Viitattu 13 11 2015].
- Lawson, B., 2005b. Battery Life (and Death). [Verkkodokumentti]
Saatavissa: <http://www.mpoweruk.com/life.htm>
[Viitattu 16 11 2015].
- Lawson, B., 2015. Nickel Metal Hydride Batteries. [Verkkodokumentti]
Saatavissa: <http://www.mpoweruk.com/nimh.htm>
[Viitattu 18 11 2015].
- Linden, D. & Reddy, T. B., 2002. Comparison of Secondary Batteries. Teoksessa: T. B. Reddy, toim. *Handbook of Batteries 3rd Edition*. New York: McGraw-Hill, s. 576.
- Linden, D. & Reddy, T. B., 2010. Components of cells and batteries. Teoksessa: T. B. Reddy, toim. *Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition*. New York: McGraw-Hill, s. 26-27.
- Li, S. ym., 2015. High-rate aluminium yolk-shell nanoparticle anode for Li-ion battery with long cycle life and ultrahigh capacity. *Nature Communications*, 6, Article number 7872.
- Manthiram, A., Fu, Y. & Su, Y.-S., 2012. Challenges and Prospects of Lithium-Sulfur Batteries, *Chem. Res.*, 2013, volume 46, pp 1125–1134
- MIT, 2008. A Guide to Understanding Battery Specifications. [Verkkodokumentti]
Saatavissa: http://web.mit.edu/evt/summary_battery_specifications.pdf
[Viitattu 31 10 2015].
- Olson, T., 2009. Rechargeable Batteries in a Consumer Electronics World. [Verkkodokumentti]
Saatavissa: <http://www.d2worldwide.com/PDFs/RechargeableBatteriesinaConsumerElectronicWorld.pdf>
[Viitattu 15 11 2015].

OXIS, 2015. Anesco and OXIS to Release Lithium Sulfur Battery Storage by 2016. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <http://www.oxisenergy.com/blog/anesco-and-oxis-to-release-lithium-sulfur-battery-storage-by-2016> [Viitattu 12 1 2016].

Pillot, C., 2012. The worldwide battery market 2011-2025. BATTERIES 2012, Nice, France, October 2012

Pillot, C., 2013. Li-ion battery material. 3rd Israeli Power Sources Conference 2013, Herzelia, Israel, May 2013

Polystor Energy Corporation, 2016. [Verkkodokumentti] Saatavissa: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_battery_cells

Reddy, T. B., 2010. Comparison of performance characteristics for Secondary battery systems. Teoksessa: T. B. Reddy, toim. Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition. New York: McGraw-Hill, s. 429.

Roland Berger, 2012. The Lithium-Ion Battery Value Chain. International Conference on Energy and Automotive Technologies. Istanbul, Turkey, October 2012

Sony, 2015. Keywords to understanding Sony Energy Devices. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <http://www.sonyenergy-devices.co.jp/en/keyword/> [Viitattu 2 11 2015].

Stark Power, 2013. Cycle Life Characteristics. [Verkkodokumentti] Saatavissa: http://www.starkpower.com/spnews/cyclife_char/ [Viitattu 16 11 2015].

T.S. Zhao, W. Y. ., R. C. Q. W., 2009. Towards operating direct methanol fuel cells with highly concentrated fuel. Journal of Power Sources, 2010, Number 195, s. 3451–3462.

Takeshita, H., 2012. LIB-Related Study Program 11–12, s.l.: Institute of Information Technology Ltd.

The Economist, 2008. In search of the perfect battery. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <http://www.economist.com/node/10789409> [Viitattu 23 3 2015].

Warner, J., 2015a. Lithium-Ion and Other Cell Chemistries. Teoksessa: J. Warner, toim. The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design. Amsterdam: Elsevier, s. 77-80.

Warner, J., 2015b. Future Trends in Battery Technology. Teoksessa: J. Warner, toim. The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design. Amsterdam: Elsevier, s. 214-216.

Whittingham, M. S., 2012. History, Evolution, and Future Status of Energy Storage. Proc. IEEE, vol. 100, pp. 1518-1534, 2012

Woodbank Communications, 2005. Battery Performance Characteristics. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <http://www.mpoweruk.com/performance.htm> [Viitattu 31 10 2015].

Woodford, C., 2015. How lithium-ion batteries work. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <http://www.explainthatstuff.com/how-lithium-ion-batteries-work.html> [Viitattu 17 1 2016].

Wozniak, J. A., 2010. Battery selection for consumer electronics. Teoksessa: T. B. Reddy, toim. Linden's handbook of batteries. New York: The McGraw-Hill, s. 1096.

Young, K.-h. & Nei, J., 2013. The Current Status of Hydrogen Storage Alloy Development for Electrochemical Applications. Materials 2013, volume 6, pp 4574-4608.

Zhang, R., 2013. Advanced gel polymer electrolyte for lithium-ion. ASME 2013 7th International Conference on Energy Sustainability Minneapolis, Minnesota, USA, July 14–19, 2013

Zhang, S. S., 2007. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. Journal of Power Sources, Volume 164, Issue 1, s. 351-364

Zhou, W., 2016. Fundamental knowledge. [Verkkodokumentti] Saatavissa: <http://www.cn-battery.net/knowledge/knowledge.htm> [Viitattu 17 1 2016].

Zhou, M. ym., 2015. High-Performance Silicon Battery Anodes Enabled by Engineering Graphene Assemblies, Nano Letters, Issue 1, Volume 17, s. 24–30.