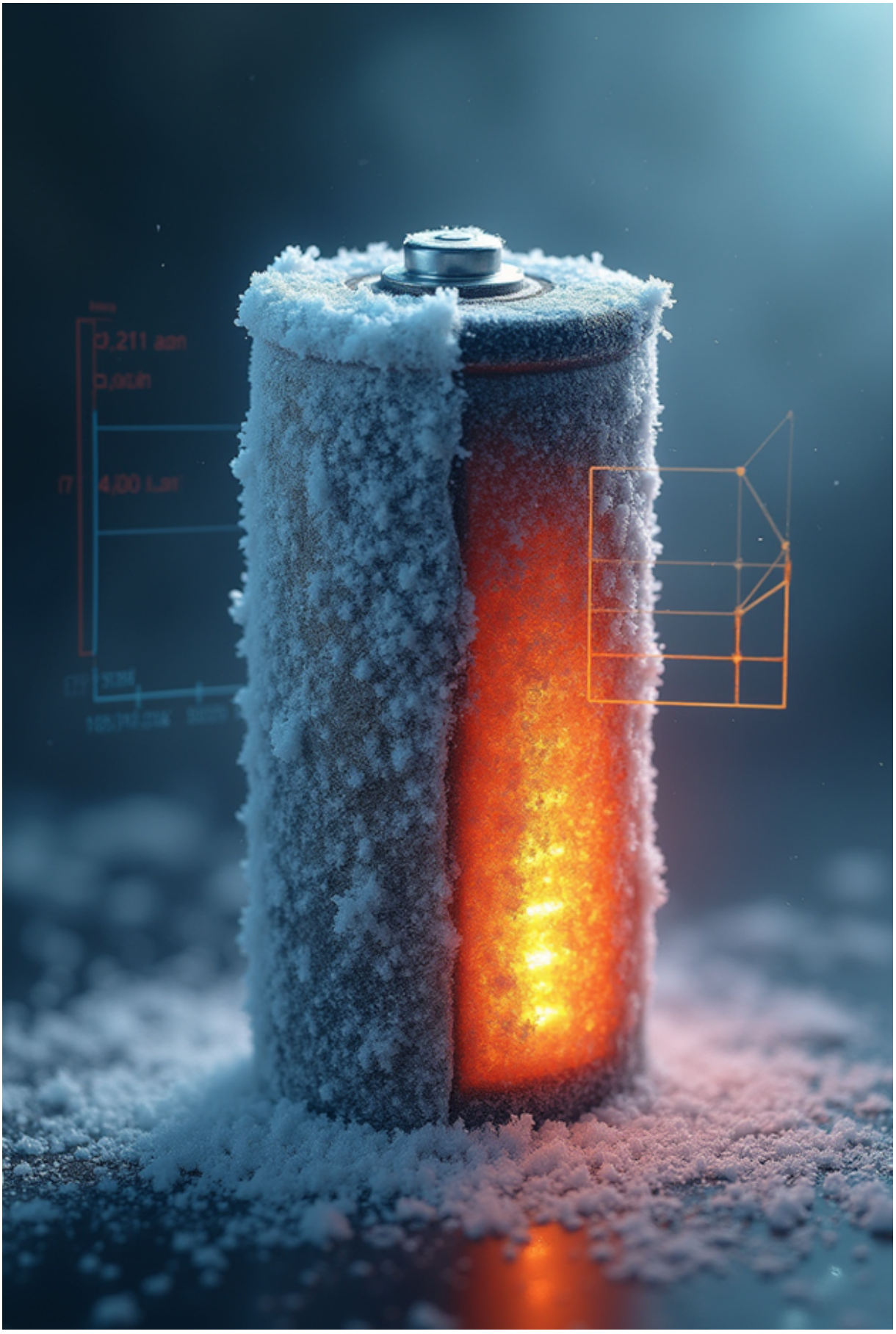


Akkujen ikääntyminen – lämpötila jättää jäljen

2.6.2025

Akku on pieni sähköinen sydän taskussasi kulkevassa tietokoneessa, ruohonleikkurissa tai sähköautossa, jonka pitää pystyä antamaan virtaa säässä kuin säässä ja missä tahansa lämpötilassa. Saksalaisen ZSW-tutkimusryhmän tuore artikkeli selvittää, miten akun elämänpolku eri lämpötiloissa muokkaa sen kulumista, ja tulokset ovat kaikkea muuta kuin suoraviivaisia. (Feinauer ym., 2024)



Kuva: Flux AI.

Kaksi vanhenemisen pahista: SEI-kerros ja metallisen litiumin pinnoittuminen

Litiumioniakun eliniän kannalta lämpötilan suhteen on olemassa kaksi kemiallista prosessia, jotka syövät kaikkein tehokkaimmin akun kapasiteettia. Trooppisessa lämmössä (yli +25 °C) kasvaa **SEI-kerros** (solid-electrolyte interphase), joka kasvaa ajan suhteen ja vaikuttaa koko ajan merkittävästi akun resistanssiin. Aluksi SEI kasvaa hitaasti ja pitkään, kunnes se saavuttaa kriittisen paksuuden ja käytännössä tappaa akun mukanaan.

Suomen olosuhteissa (alle +20 °C) akku kohtaa taas toisen vastuksen: **metallisen litiumin pinnoittumisen**. Kun anodi ei ehdi vastaanottaa litiumioneja riittävän nopeasti, ne pelkistyvät sen pinnalle metallisena litiumina, kuin huurre, joka kuorruttaa ikkunalasin. Tämä metallinen litium pinnoite vie aktiivista litiumia, koska se alkaa heti reagoimaan elektrolyytin kanssa. Metalliset saarekkeet saattavat myös joutua sähköisesti erotetuksi, jotka ennestään laskevat akun aktiivisen litiumin määrää. Pahin skenaario on, että metallisaarekkeet puhkaisevat separaattorin ja oikosulkevat kennon.

Yhtälö kuulostaa suoraviivaiselta: kuumuus kasvattaa SEI:tä, kylmyys aiheuttaa metallisen litiumin syntymistä. Tutkimus kuitenkin osoittaa, että eletty lämpöhistoria ja se missä järjestyksessä akku on kokenut pakkanen-helle-välipäivät – kääntää asetelman päälaelleen.

Laboratoriomaraton kuudessa ilmastossa

Jotta teoria saatiin numeroiksi, tutkijat syklasivat kaupallisia 3,3 Ah prismatic-kennoja kuudessa lämpötilassa 0 … 45 °C. Kylmässä 0 °C:ssa akku hyytyi nopeasti: jo 23 lataus-purkusyklin jälkeen kapasiteetti putosi 20 %, jokainen lataus takoi uutta pinnoitetta anodille.

Kultaisessa keskilämmössä +25 °C akku puolestaan kesti lähes 3000 sykliä ennen kuin vanhuuden “polvikohta” tuli vastaan. 45 °C hellelaboratoriossa kiihdytys oli raju: SEI-paisuminen söi kapasiteetin alle tuhannessa syklissä.

Kun vanhenemisnopeus plottattiin Arrheniuksen hengessä, syntyi tutun näköinen V-kirjain. Vasemmalla pakkasessa metallinen litium dominoi, oikealla helteessä SEI ottaa ohjat. Minimi löytyi, kuinka sopivasti, juuri +25 °C:n hujakoilta.

Mutta entä jos akku ei elä koko elämäänsä samassa “ilmastossa”?

Värit paljastavat juonen – ikääntymiskartat kertovat piilevät kipupisteet

Keskimääräinen elinikä kertoo akusta yhtä paljon kuin maratonin keskivauhti juoksijasta, saat yhden luvun, mutta et näe missä kohtaa reittiä mäet alkoivat syödä voimia. Siksi tutkijat rakensivat ikääntymiskartan. He

pilkkoivat koko elinkaaren mikropaloihin: aina kun kapasiteetti hupeni 0,25 %, he laskivat tuon pätkän *hetkellisen kulumisnopeuden* (prosenttia kapasiteettia per sykli). Jokainen pikseli sai värin logaritmiselta asteikolta: syvän vihreä, jos kuluminen laiskotteli, ja tulenpunainen, jos kemia poltti litiumia kuin loppukiri.

Tulokset paljastivat merkittäviä eroja ikääntymisdynamiikassa eri lämpötiloissa. 45 °C lämpötilassa SEI-kerroksen kasvu oli aluksi hidasta. Tämä selittyy sen neliöjuuriaikaisella kasvumekanismilla: kerroksen paksuus etenee muodossa □ √t, joten alussa kasvuvauhti on maltillinen ja litiumin kuluminen vähäistä. Kuitenkin, kun SEI saavuttaa tietyn paksuuden ja reaktiopinta-ala kasvaa, kemiallinen aktiivisuus kiihtyy ja kapasiteettihävikki nopeutuu väriplotissa tämä näkyy punaisen värin leviämisenä ajan myötä.

0 °C:ssa tilanne oli täysin päinvastainen. Matala lämpötila heikentää litiumionien diffuusiokykyä anodiin, mikä johtaa jo ensimmäisillä sykleillä metallisen litiumin pinnoittumiseen anodin pinnalle. Tämän seurauksena jo varhaisessa vaiheessa havaittiin selvästi nopeutunutta kapasiteetin menetystä, mikä ilmeni väriplotissa laajana punaisena alueena heti elinkaaren alkupäässä.

Juoni tihenee: lämpötilapolku kirjoittaa uuden kohtalon

Seuraavaksi tutkijat halusivat selvittää, vaikuttaako akun aiempi lämpöhistoria sen tulevaan ikääntymisvauhtiin – toisin sanoen, onko ikääntyminen path-dependent. Tätä varten kennoja syklattiin kahdessa peräkkäisessä lämpötilassa: ensin lämpötilassa T_1 ja sitten toisessa lämpötilassa T_2. Yhteensä testattiin 36 eri lämpötilapolkua, jotka yhdistelivät mittaussarjoissa käytettyjä vakioarvoja (0, 10, 20, RT/25, 35 ja 45 °C). Lämpötilaa muuteltiin 10 % SOH välein.

Tulokset osoittivat, että kulumisvauhti toisessa lämpötilassa ei ollutkaan vain sen hetkisen olosuhteen funktio, vaan siihen vaikutti merkittävästi, missä olosuhteissa akkua oli käytetty aiemmin. Neljä pääskenaariota nousi esiin:

1. Kylmä → kylmä

    Kun kennoa ensin syklattiin matalassa lämpötilassa (esim. 0 °C) ja sen jälkeen toisessa kylmässä lämpötilassa (esim. 10 °C), metallisen litiumin pinnoittuminen kiihtyi entisestään. Tämä johtuu siitä, että jo ensimmäisessä vaiheessa syntynyt litiumkerros karhentaa anodin pintaa, mikä lisää elektrolyytin kontaktipintaa ja edistää uusien litiumkerrosten muodostumista. Lisäksi anodilla voi olla diffuusiokestävyyden kasautumaa, joka edelleen pahentaa tilannetta toisessa kylmäjaksossa.

2. Kylmä → kuuma

    Kun kennoa syklattiin ensin kylmässä ja siirrettiin sitten kuumaan (esim. 0 °C → 35 °C), aiemmin muodostunut metallinen litium ei merkittävästi vaikuttanut SEI-kerroksen myöhempään kasvuun. Vaikka pinnoitettu anodi ei enää interkaloi litiumia yhtä tehokkaasti, korkea lämpötila lisää elektrolyytin hajoamista ja SEI:n muodostumista pääasiassa tyypillisille pinnoille. Tämän seurauksena SEI kasvaa lähinnä elektrolyyttireaktioista eikä litiumin pinnoituksen kautta, ja ikääntyminen etenee odotetun

kaltaisesti.

3. Kuuma → kuuma

Jos kennoa ajettiin korkeassa lämpötilassa koko ajan, esimerkiksi 35 °C → 45 °C, ikääntymisen dynamiikka oli lähes täysin lämpötilariippuvaista mutta ei historiasta. SEI-kerros jatkoi paksuuntumistaan neliöjuuririippuvuuden mukaan, eikä havaittu merkittävää vaikutusta siitä, missä lämpötilassa SEI oli alkanut kasvaa. Tämä viittaa siihen, että SEI:n kasvu ei ole erityisen herkkä sen muodostumisen alkuolosuhteille, kunhan lämpötila pysyy korkeana.

4. Kuuma → kylmä

Tässä skenaariossa havaittiin selkeä path-dependence-ilmiö. Kun kennoa syklattiin ensin korkeassa lämpötilassa (esim. 45 °C) ja sen jälkeen siirrettiin maltillisempaan lämpötilaan (esim. 20 °C), metallisen litiumin pinnoittuminen ei alkanut yhtä herkästi kuin silloin, jos kenno olisi aloittanut suoraan 20 °C lämpötilassa. Ilmiön taustalla on se, että kuuma-alkuvaiheessa SEI-kerros on ehtinyt kasvaa paksummaksi ja diffuusiobarrieri anodilla on korkeampi. Tämä kasvattaa anodin puskurivyöhykettä ja mahdollistaa litiumionien interkalaation ilman niin korkeaa ylipotentiaalia, mikä taas estää litiumin pinnoitusta. Tämän seurauksena akun elinikä parani verrattuna kennoihin, joita oli alusta asti käytetty tasalämpöisessä 25 °C olosuhteessa.

Akku ei unohda kokemaansa lämpöhistoriaa. Vanheneminen ei ole vain hetkellisen olosuhteen seurausta, vaan siihen vaikuttaa aikaisemmat olosuhteet, erityisesti tilanteissa, joissa SEI:n kehittyminen tai anodin kunto vaikuttavat litiumin pinnoittamisen herkkyyteen. Tämä tekee path-dependence-ilmiöstä merkityksellisen erityisesti käyttöprofiileissa, joissa lämpötilat vaihtelevat ajallisesti paljon – kuten todellisessa ajoneuvokäytössä.

Mikä mekanismi tämän tekee? – sukellus anodin sisäiseen arkkitehtuuriin

Ymmärtääkseen, miksi kuuma-alkuinen käyttö vähensi metallisen litiumin pinnoittumista myöhemmässä vaiheessa, tutkijat suorittivat post mortem -analyyseja osalle testatuista kennoista. Näihin kuului muun muassa differential voltage analysis (DVA), jolla tarkasteltiin anodin ja katodin välistä kapasiteettisuhdetta ja siihen liittyvää dynamiikkaa.

Kuumassa (esimerkiksi 45 °C) syklatussa kennoissa havaittiin odotetusti merkittävää aktiivisen litiumin hävikkiä (LLI), joka oli sitoutunut SEI-kerrokseen. Tämä tarkoittaa, että osa varauksesta ei ollut enää elektrokemiallisesti käytettävissä. Samalla kuitenkin anodin suhteellinen ylikapasiteetti katodiin nähden kasvoi, koska käytössä oleva litiumreservi pieneni.

Tämä anodin “turvamarginaali” on keskeinen tekijä litiumin pinnoittamisen ehkäisyssä. Kun anodilla on enemmän tyhjää vastaanottotilaa suhteessa katodilta tulevaan litiumiin, ionit ehtivät interkaloitua grafiittirakenteeseen ilman että jännite laskee metallisen litiumin muodostumisen alueelle. Toisin sanoen:

grafiitin potentiaali ei käytössä laske enää niin alas, että metallinen litium alkaisi pinnoittua.

DVA-analyysi tuki tätä havaintoa: litiumin pinnoittamiseen viittaavat signaalit ilmestyivät vasta myöhemmässä vaiheessa niissä kennoissa, joita oli ensin käytetty korkeassa lämpötilassa. Tämä selittää, miksi lämpötilapoluissa kuten 45 °C → 20 °C plating ei kiihtynyt, vaan jopa hidastui verrattuna tasaiseen 25 °C ajoon. Kuuma käyttö oli siis ehtinyt “muotoilla” anodista rakenteellisesti vakaamman, vaikka SEI oli syönyt osan litiumista, se samalla jätti anodille enemmän puskuria kylmävaihetta varten.

Miksi kuumassa muodostunut SEI suojaa, mutta kylmässä syntynyt litium ei?

Tarkemmin ajateltuna tulos ei ole täysin ilmeinen. Kylmässä syntyvä metallinen litiumhan ei aina ole menetettyä – osa siitä voi palata anodille joko seuraavan latausjakson aikana (ns. reversible plating) tai ajan myötä kemiallisesti litioitua takaisin grafiittiin, jos kenno saa levätä. Miksei tämä näy parantuneena kestona kylmän jälkeen samalla tavalla kuin SEI:n jälkeen?

Vastaus piilee rakenteessa ja kontrollissa. SEI:n kasvu kuumassa on hallitumpi ja sen reaktiotuotteet muodostavat suhteellisen stabiilin ja homogeenisemmän Kylmässä puolestaan litiumin pelkistyminen metalliksi tapahtuu nopeasti ja paikallisesti. Vaikka osa pinnoittuneesta litiumista voi palautua, osa jää epäaktiiviseksi (“dead lithium”), eikä se muodosta tasalaatuista SEI:tä vaan epätasaista ja heterogeenistä, sähköisesti eristävää massaa. Lisäksi pinnoittumis-pisteet ovat usein mikroskooppisia virheitä, kuten huokosia tai epäyhtenäisyyksiä grafiitissa, jolloin paikallinen virtatiheys nousee, ja pinnoittuminen käyttäytyy ennemminkin epävakaana mikrostruktuurina kuin hyödyllisenä puskurikerroksena.

Toisin sanoen: Kuumassa muodostuva SEI kuluttaa litiumia, mutta samalla kasvattaa anodin kemiallista “turvavyötä”. Kylmässä syntyvä litiumin pinnoitus vie litiumia satunnaisesti ja rakenteellisesti epäedullisella tavalla – eikä jätä anodille puskuria, vaan pikemminkin lisää epästabiiliutta ja resistanssia.

Akkusuunnittelussa ja BMS-logiikassa ei kannattaisi tarkastella pelkkää hetkellistä lämpötilaa, vaan kokonaislämpöpolkua. Jos tiedämme, että kenno on jo elänyt “kuuman nuoruuden”, voimme hyödyntää sitä strategisesti myöhemmässä käytössä.

Tutkimus murskaa myytin “muistittomasta” litiumakusta. Se muistaa, milloin sitä paleltiin ja milloin hikoiltiin – ja reagoi sen mukaan. Tämä tuo erityisen haasteen esimerkiksi käytetyille akuille, jota haluttaisiin korjata. Tavanomainen viisaus on valita kenno, jonka resistanssi ja kapasiteetti ovat samat, mutta oikeasti pitäisi pystyä ottamaan huomioon myös koko kennon historia, jotta voitaisiin varmistua siitä, että kenno vanhenee lähes samalla tavalla kuin muut kennot akkupaketissa.

Juho Heiska
TkT, tutkimus- ja kehittämispäällikkö
SEAMK

Kirjoittaja on väitellyt akkututkimuksen alalta ja kerännyt jo paljon kokemusta kestävään siirtymään liittyen

erityisesti energiatekniikan näkökulmasta. Tällä hetkellä hän toimii SEAMKissa digitaalisuus ja älykkäät teknologiat -tiimissä tutkimus- ja kehittämispäällikkönä.

Lähteet

Feinauer, M., Wohlfahrt-Mehrens, M., Hölzle, M., & Waldmann, T. (2024). Temperature-driven path dependence in Li-ion battery cyclic aging. Journal of Power Sources, 594, 233948. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233948