



■ Vuoden 2019 kemian nobelistit Stanley Whittingham, John Goodenough ja Akira Yoshino ovat palkintonsa arvoiset, niin suuret teknologiset ja yhteiskunnalliset vaikutukset litiumioniakuilla on.

Stanley Whittingham työskentelee professorina New Yorkin valtionyliopiston Binghamtonin kampuksella.

Binghamton University, State University of New York

Alkuräjähdyksestä kännykkään

Litiumioniakkujen kehittäjät ansaitsevat Nobelinsa

Jari Koponen

Alussa oli litium.

Litiumatomit muodostuivat vain 1–17 minuuttia alkuräjähdyksen jälkeen noin 13,8 miljardia vuotta sitten.

Litiumin yhdisteitä on käytetty lääkeaineissa, lämmönkestävän lasin ja keramiikan valmistuksessa sekä erilaisten metallien seosaineena, mutta litiumin kysyntä on kasvanut merkittävästi vasta litiumioniakkujen myötä.

Nykyiset nappiakut ovat oiva osoitus siitä, kuinka pienten akkujen kehittäminen muokkaa vanhoja ja avaa uusia käyttökohteita.

Taskulamput olivat muutama vuosikymmen sitten kämmenpohjan kokoisia litteitä suorakulmioita. Syynä olivat tuon ajan neljän ja puolen voltin paristot. Niitä seurasivat isot pyöreät

paristot, joiden koko vuosien mittaan kutistui.

Vanhin vielä käytössä oleva ladattava akkutyyppi, jolle löytyy edelleen käyttökohteita, on lyijyaku. Seuraava kaupallinen tulokas oli sinkki-hiiliparisto. Paristo ei ole uudelleen ladattavissa, toisin kuin akku.

Seuraavina markkinat valtasivat erityyppiset alkaliparistot ja alkaliakut. Osa alkaliakuista sisältää kadmiumia ja elohopeaa, jotka molemmat ovat ympäristömyrkkyjä.

Litiumioniakkujen tulo merkitsi mullistusta. Ne ovat pieniä, kevyitä ja energiatihedeltään suuria. Niitä käytetään liki kaikissa kännyköissä ja kannettavissa tietokoneissa. Satoja kertoja uusiutuvista energialähteistä ladattavi-

na ja stabiileina energiavarastoina ne avaavat tietä kohti päästötöntä yhteiskuntaa.

Lähtölaukaus öljykriisistä

1970-luvun alun öljykriisi johti uusien energialähteiden etsintään. Litiumin sähkökemialliset ominaisuudet potentiaalisena akkumateriaalina tunnettiin jo, mutta ongelma oli, että reaktiivinen litium ei saa joutua kosketuksiin veden ja ilman kanssa.

Piti siis löytää sekä vedetön elektrolyytti että sopivat elektrodimateriaalit.

Ensimmäinen toimiva litiumioniakku syntyi öljyjätti Exxonissa työs-

» » »

Bagdadin pariston mysteeri

Milloin keksittiin maailman ensimmäinen paristo? Vastaus saattaa olla yllättävä.

Bagdadin lähistöllä tehtiin vuonna 1936 arkeologisia kaivauksia, joissa maan uumenista paljastui kiinnostava löytö, vanha terrakottaruukku. Se osoittautui olevan peräisin vuosien 224–650 sassanididynastian ajalta.

Ruukun suun sulki bitumitulppa, jonka läpi meni rautatanko. Ruukun sisällä tankoa ympäröi kuparisylinteri.

Kun tutkijat tekivät vastaavilla mallikappaleilla kokeita, selvisi, että rakenne synnyttää liki kahden voltin jännitteen, joka riittää esimer-

kiksi kultaamiseen. Elektrolyytinä käytettiin greippi- ja sitruunamehua.

Vanha ruukku on siis voinut toimia paristona. Hyödynnettiinkö sitä sellaisena, on kysymys, johon ei tiedetä vastausta.

Niillä, jotka epäilevät ruukun käyttöä paristona, on puolellaan yksi vahva argumentti. Rautatanko on helposti kontaktoitavissa, mutta kuparisylinteri oli kokonaan bitumikerroksen alla.

Myös ruukun tarkka ikä on arvoitus. Ruukku oli kiistatta sassanidialta, mutta tarkempi ajoitus jäi kaivausten huonon dokumentoinnin vuoksi epäselväksi.

Termoluminesenssianalyysi kertoisi, milloin ruukun poltto on tapahtunut. Tutkimusta ei kuitenkaan tehty ajoissa.

Irakin kansallismuseo joutui vuosien 2003–2010 sodan aikana ryöstelyn kohteeksi. Sekavissa oloissa katosi myös Bagdadin paristo.

Ilman uusia löytöjä ruukkumysteeri jäänee ratkaisematta. Tällöin ihmiskunnan ensimmäisen todistetun sähköpariston keksiminen siirtyisi toistatuhatta vuotta eteenpäin vuoteen 1799, jolloin **Alessandro Volta** esitteli sinkki- ja kuparilevyistä kokoamansa Voltan patsaan.

kennelleen tutkijan **Stanley Whittinghamin** työn tuloksena vuonna 1976.

Brittisyntyisen Whittinghamin ratkaisu johti akkujen ensimmäisiin patentteihin. Hänen akuissaan käytettiin elektrolyytinä tetrametyyliboraattia ja anodina litiummetallia, josta vapautuu litiumioneja. Samalla anodille kertyy elektroneja.

Katodina toimi titaanidisulfidi, jonka kerrosmaiseen hilarakenteeseen mahtuu paljon litiumioneja. Akkua käytettäessä ionit siirtyvät elektrolyytin kautta katodille, kun taas akkua ladattaessa ne kulkevat vastakkaiseen suuntaan, katodilta anodille.

Aiempien paristo- ja akkutyypin toiminta perustuu anodilla ja katodilla tapahtuviin sähkökemiallisiin reaktioihin. Litiumioniakun toiminta sen sijaan pohjautuu ionien siirtymiseen elektrodien välillä. Tämän ansiota ovat akun pitkä kesto ja nopea latautuminen.

Exxon valmisti rajoitetun erän uudentyyppisiä akkuja, mutta 1980-luvun alussa se myi akkutekniikkansa lisenssit eri yhtiöille.

Voittokulku alkoi vuonna 1991

Seuraava askel otettiin, kun Oxfordin yliopistossa tuolloin vaikuttanut **John B. Goodenough** ryhmineen huomasi kobolttidioksidin hyväksi katodimateriaaliksi. Lisäksi elektrolyytiksi vaihdettiin litiumboorifluoridi propyleenikarbonaatissa.

Näin akun jännitetaso nousi parhaimmillaan 4–5 volttiin eli yli kaksinkertaiseksi Whittinghamin akkuun

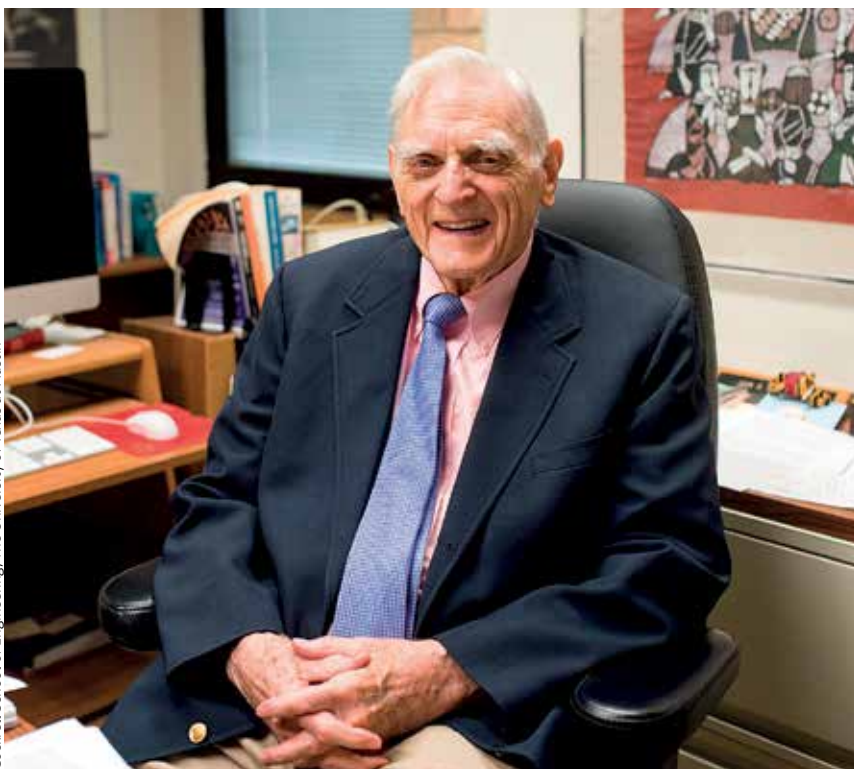
Jatkuu sivulla 18 >>>



Asahi Kasei

◀ Akira Yoshino toimii japanilaisen Meijon yliopiston professorina ja Asahi Kasei -yhtiön tutkijana.

▼ Saksassa vuonna 1922 syntynyt John Goodenough on 97-vuotiaana historian vanhin nobelisti. Hän jatkaa yhä työtään Texasin yliopiston emeritusprofessorina.



Cockrell School of Engineering, The University of Texas at Austin

Tavallisimpia paristo- ja akkutyyppejä

Paristo = ei ladattava, akku = ladattava

Tyyppi	Elektrodit/elektrolyytti	Kennojännite (V)	Energiatiheys (Wh/kg)	Lataussyklejä
Lyijyakku	Pb-oksidi pinnoitettu Pb-anodi, Pb-katodi, elektrolyytti: rikkihappo	2,0	30–50	200–300
Sinkki-hiili-paristo	Zn-anodi, hiili-katodi, elektrolyytti: ammonium- tai sinkkikloridi	1,5	36	
Alkaliparistot	Zn-anodi, Mn-oksidi-katodi, elektrolyytti: kaliumhydroksidi	1,5	85–190	
Alkaliakut:				
Ni-Cd-akku	Ni-anodi, Cd-katodi, elektrolyytti: kaliumhydroksidi	1,2	45–80	1 000
Ni-metallihydridi-akku	Metallihydridi-anodi, Ni-katodi, elektrolyytti: kaliumhydroksidi	1,2	60–120	300–500
Li-ioniakku	Grafiittianodi (yleensä), metallioksidikatodi (yleensä), elektrolyytti: LiPF ₆ + orgaanisten karbonaattien seos	3,3–3,8	90–260	500–2 000

Lääketieteen palkinto solututkijoille

Vuoden 2019 lääketieteen Nobelin saivat Gregg Semenza, Peter Ratcliffe ja William Kaelin, jotka selvittivät elimistön happivajeen korjausmekanismien.

Evoluution myötä elimistömme hapensaannin turvaamiseksi on kehittynyt kaksi eri mekanismia.

Ensinnäkin kaulan suurten verisuonten vieressä sijaitsevat hankakeräset tarkkailevat veren happitasoa. Tietotason heikentymisestä välittyy aivoihin, minkä seurauksena hengitystiheys kasvaa.

Belgialainen tutkija **Corneille Heymans** sai mekanismin löytämisestä vuoden 1938 lääketieteen Nobelin.

Toinen, erytropoietiini-hormonin (epo) säätelämä mekanismi puolestaan lisää veren punasolujen määrää. Kuinka happitaso vaikuttaa hormonimekanismiin, oli pitkään arvoitus.

Arvoituksen selvittämisen aloitti amerikkalainen **Gregg Semenza** Johns Hopkinsin yliopistossa tutkimalla hormonia tuottavaa epo-geeniä. Siitä hän löysi hypoksiaan eli happivajeeseen liittyvän HRE-alueen.

Sitten Semenza paikansi proteiini-kompleksin, joka happivajeessa liittyy HRE-alueeseen. Hän nimesi komplek-

sin hypoksian indusoimaksi tekijäksi (HIF).

Samaa asiaa tutki myös britti **Peter J. Ratcliffe** Oxfordin yliopistossa. Molemmat huomasivat, että happitasoon reagoiva mekanismi esiintyy käytännöllisesti katsoen kaikkien kudoksien soluissa.

HIF osoittautui koostuvan kahdesta proteiinista. Ne ovat transkriptiotekijöitä eli entsyymejä, jotka saavat geenin aloittamaan tuottamansa proteiinin valmistamisen.

Tekijöille annettiin nimet HIF-1 α ja ARNT. Näiden löydösten jälkeen säätelykoneiston toiminta alkoi hahmottua.

Normoksiasta hypoksiaan

Kun elimistön happitaso on normaali, soluissa on vain vähän HIF-1 α -tekijää, joka normaalioloissa hajoaa nopeasti.

Happitason laskiessa HIF-1 α :n hajoaminen lakkaa, ja molemmat transkriptiotekijät liittyvät HRE-geeni-alueeseen. Siellä ne aktivoivat tiettyjä geenejä, jotka tuottavat hypoksiaan vaikuttavia vasteita. Esimerkiksi aktivoitunut epo-geenin tuottama epo-hormoni lisää veren punasolujen tuotantoa luuytimissä.

Normaalitilanteessa HIF-1 α :n hajotamisesta vastaa proteasomi-soluelin, joka on entsyymikompleksi. Proteasomia ohjaa kohteeseen kaikkien solujen



Johns Hopkins University

Gregg Semenza on viime aikoina tutkinut etenkin happikadon vaikutusta verisuonitauteihin.

sisältämä ubikvitiini-proteiini, joka kiinnittyy vaurioituneisiin proteiineihin. Ubikvitiini ikään kuin maalittaa kohteen proteasomille.

Avoimeksi jäi vielä kysymys, miksi ubikvitiinin kiinnittyminen tapahtuu normaalitilassa muttei happivajeessa.

Vihje kysymyksen ratkaisuun löytyi yllättävältä taholta, yhdysvaltalaisen Dana-Farberin instituutin syöpätutkijan **William Kaelinin** tutkimuksista. Hän sekvensoi ensimmäisenä syöpäkasvainten kasvua hillitsevän VHL-geenin.

Useiden tutkimusryhmien työn tuloksena osoitettiin, että geenin tuottama VHL-proteiini liittyy jollain tavalla HIF-1 α :n hajoamiseen.

Lopullinen mekanismi selvisi, kun Ratcliffen ja Kaelinin ryhmät julkaisivat tuloksensa vuonna 2001. Tulosten mukaan normaalilla happitasolla HIF-1 α -tekijään liittyy kaksi hydroksyyli-ryhmää, jotka mahdollistavat VHL-proteiinin liittymisen mukaan hajotettavaan kompleksiin.

Samana vuonna Semenza löysi toisenkin säätelymekanismin. Siinä kompleksi FIH-1 estää normaalissa happitasossa hajottamiselta välttyneiden HIF-1 α -kompleksien toiminnan.

Lupaava kohde lääkekehitykselle

Elimistömme hapensaätelymekanismit mukauttavat tarvittaessa kudossolujen



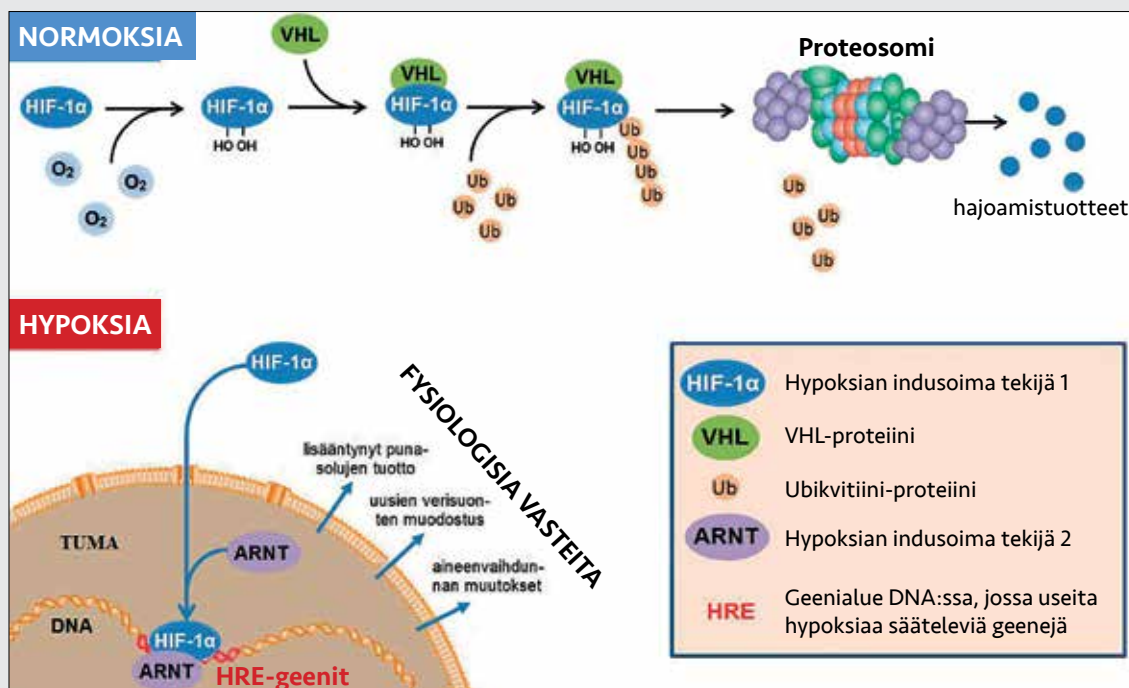
Oxford University

Cambridgen yliopiston kasvatti Peter Ratcliffe on tehnyt pääosan urastaan Oxfordin yliopistossa.



Steve Marsel Studio

William Kaelin suoritti perustutkimonsa kemiasta ja jatkoi sitten lääketieteilijäksi.



Normaalioloissa HIF-1-tekijöihin liittyvät hydroksyyliyhdytys ja VHL-proteiini. Ubikvitiiniproteiinit ohjaavat kompleksin proteosomiin, joka tuhoaa HIF-tekijät. Hapivajeessa HIF-1-tekijät pääsevät solujen tumiin, jossa ne ja HIF-2-tekijät liittyvät geenin HRE-alueeseen. Siellä ne aktivoivat geenejä, jotka tuottavat hypoksiaa sääteleviä fysiologisia vasteita.

Jari Koponen

aineenvaihdunnan matalaan happitasoon. Näin tapahtuu esimerkiksi kovassa lihasrasituksessa, jolloin lihakset menevät niin sanotusti hapoil.

Happisäätelyn mekanismin selvittäminen avaa uusia mahdollisuuksia lääketieteelle. Koska epo-hormonia muo-

dostuu munuaisissa, kroonisesta munuaisen vajaatoiminnasta kärsivillä on usein myös vaikea anemia.

Anemian hoitoon on kehitetty lääkkeitä, jotka perustuvat HIF-1α:n hajoamisen estämiseen ja siten nostavat sen määrää. Lääkkeiden teho on jo osoitet-

tu kliinisissä tutkimuksissa.

Myös syövän ja sydänsairauksien hoitoon on kehitteillä lääkkeitä, joiden teho perustuu tapauskohtaisesti joko HIF-1α:n lisäämiseen tai sen vähentämiseen.

➤ ➤ ➤ sivulta 16

verrattuna. Goodenoughin keksintö patenttoitiin vuonna 1982.

Akun kolmannen ja ratkaisevan muunnoksen kehitti vuonna 1985 japanilainen tutkija **Akira Yoshino**, jonka johtama työryhmä toimi Asahi Kasei-yhtiössä.

Yoshino korvasi anodimateriaalina käytetyn hankalan litiumin lämpökäsitellyillä öljykoksilla. Hiilimateriaali sisältää sekä kiteisiä grafiittialueita että kiteytymättömiä alueita.

Tietyn määrän grafiittia sisältävä öljykoksi osoittautui erittäin stabiiliksi ja toimivaksi. Öljykoksi pystyi myös säilyttämään rakenteeseensa suuren määrän litiumioneja.

Yoshinon akun jännitetaso on 4,2 voltia. Sen energiatiheys on ennätyskorkea, ja se kestää enemmän latauskertoja kuin edeltäjänsä. Litiummetallin puuttuessa akku on myös turvallinen.

Asahi Kasei ja Sony toivat ensimmäiset kaupallisesti kannattavat litiumioniakut markkinoille vuonna 1991. Akkujen voittokulku jatkuu yhä.

Samoin jatkuu litiumioniakkujen

tutkimus- ja kehitystyö. Kohteina ovat muun muassa uudet katodimateriaalit ja elektrolyyttiseokset. Litiumioniakuille ei ole näköpiirissä varteenotettavaa kilpailijaa.

Raaka-aineet iso kysymys

Litiumioniakkujen osalta iso kysymys on tarvittavien raaka-aineiden saatavuus ja valmistajien maantieteellinen jakauma.

EU:n vuonna 2017 tekemän selvityksen mukaan kriittisiin materiaaleihin kuuluu muun muassa koboltti. Sen tuotannosta 42 prosenttia käytetään litiumioniakkuihin.

Tässä kohtaa huomio kiinnittyy Suomeen, jolla on EU-alueen suurimmat kobolttivarannot. Suomen osuus maailman jalostetusta kobolttituotannosta on 15 prosenttia.

Litium ei kuulu kriittisten raaka-aineiden listalle, sillä maapallon litiumvarannot ovat isot. Litiumin hinta kuitenkin nousee siinä vaiheessa, kun materiaalin edullisesta hankintamene-

telmästä, suolasta rikastamisesta, joudutaan siirtymään kalliolouhintaan.

Euroopan merkittävimmät litiumia sisältävät spodumeenimineraalivarannot sijaitsevat Suomen Kaustisilla, jonne on kaivostoiminnan lisäksi suunnitella EU:n ainoa litiumjalostamo.

Akkujen tuotanto on keskittynyt Aasiaan, erityisesti Kiinaan, joka yksin on 55 prosentin osuudellaan suurin akkujen tuottaja. Yhdessä alueen muiden maiden kanssa Aasian osuus nousee 85 prosenttiin. Yhdysvalloille jää 10 ja Euroopalle viisi prosenttia.

Luvut eivät kerro tuotannon omistuspohjasta. Jos esimerkiksi kiinalaisyrittys perustaisi kasvavan kysynnän siivittämänä tehtaan Eurooppaan, tämä näkyisi Euroopan osuuden kasvuna tuotantoluvuissa.

Litiumioniakkujen käytöllä on runsaasti hyviä puolia. Tämän ohessa on syytä muistaa, että akkujen tuotantoon liittyy myös vahvoja kauppapoliittisia, poliittisia ja strategisia näkökohtia. □

Kirjoittaja on tiedetoimittaja.