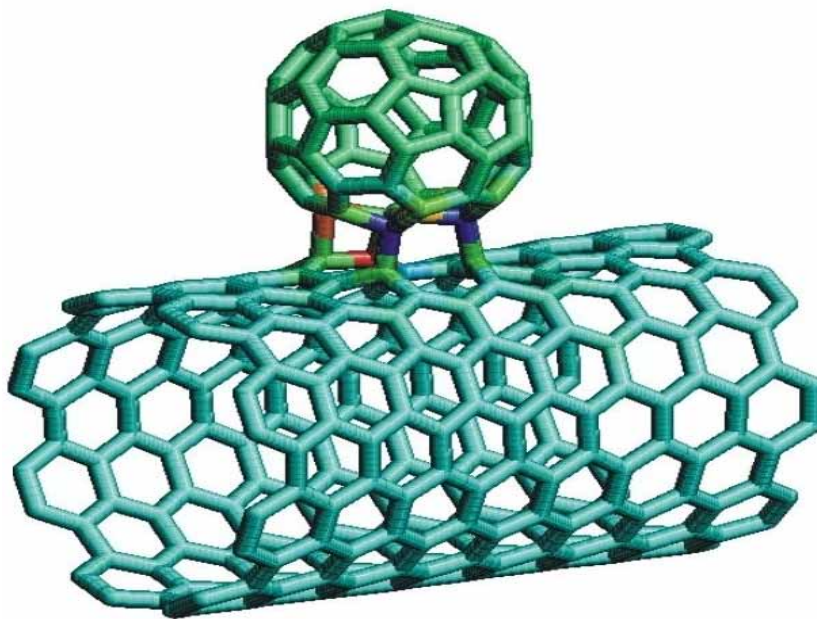


Nanohiilten tulevaisuuden mahdollisuudet ja merkitys Suomelle

Esko I. Kauppinen ja Osmo Kuusi



Kuva esittää Suomessa keksittyä lupaavaa uutta nanomateriaalia nanonuppua (nanobud), joka on muodostettu yhdistämällä hiilinanoputki ja fullereeni

Nanohiilten tulevaisuuden mahdollisuudet ja merkitys Suomelle

**Esko I. Kauppinen
Osmo Kuusi**

maaliskuu 2010

EDUSKUNNAN TULEVAISUUSVALIOKUNNAN JULKAISU 2/2010
TEKNOLOGIAN ARVIOINTEJA 28

Tulevaisuusvaliokunta
Eduskunta
Puhelin 09 4321
Faksi 09 432 2140
tuv@eduskunta.fi
www.eduskunta.fi

Acknowledgements

Authors would like to acknowledge all the experts answering the Delphi questions. In addition, we want to thank the following persons for fruitful and detailed discussions: prof. M. Endo, prof. S. Iijima, prof. Y.-H. Lee, prof. R. Martel, prof. H.-M. Cheng, Dr. T. Ryhänen, Dr. J.M. Kim, prof. Y. Ohno, prof. T. Mizutani, Dr. Y. Ukyo, Dr. David P. Brown, prof. Y. Neuvo, prof. D. Tomanek, prof. D. Resasco and prof. R. Nieminen. Dr. A. Nasibulin, Dr. U. Tapper, Dr. I. Mikkola and M. Zavodchikova provided material for figures in the document, which is gratefully acknowledged.

ISBN 978-951-53-3254-7 (nid.)
ISBN 978-951-53-3255-4 (PDF)

HELSINKI 2010

Lukijalle

Eduskunnan tulevaisuusvaliokunnan rooliin kuuluu tehdä teknologian yhteiskunnallista merkitystä arvioivia selvityksiä. Tämän kauden alussa valiokunta katsoi nanoteknologian sellaiseksi aiheeksi, josta oli syytä tehdä arviointi.

Kun itse vuonna 2007 ensimmäisen kerran kuulin sanan nanoteknologia, en tosiasiassa ymmärtänyt mistä oli kysymys. Vähitellen opin valiokunnassa, että nano vaikuttaa lähes kaikkeen materiaaleissa, tuotannossa, palveluissa ja tieteessä. Työn edetessä olemme tulleet tietoisiksi esimerkiksi nanolääketieteen monimutkaisista mahdollisuuksista, mutta myös sellaiset arkiset sovellukset kuin nanosukset, nano kasvovoiteissa, nano-vaatteet jne. ovat olleet esillä. Nano näyttää lävistävän ja yhdistävän muita tekniikoita, mistä syystä sen sovellusala muotoutuu erittäin laajaksi.

Kuten professori [Esko Kauppinen](#) kansainvälinen kysely osoittaa, nano-ala on kansainvälisesti erittäin vaativa. Kun Euroopan kemikaalivirasto aloitti toimintansa Helsingissä kesäkuussa 2007, on meillä hyvät mahdollisuudet olla mukana tältäkin osin kansainvälisessä yhteistyössä.

Valiokunta tuotti ensin nanoteknologian turvallisuudesta esiraportin Merja Itävaara, Markus Linder ja Esko Kauppinen: *Nanomateriaalien mahdollisuudet ja riskit* (teknologian arviointeja 26, TuV:n julkaisu 5/2008). Keskustelun jälkeen työ jatkui professori Esko Kauppinen johdolla ja loppuraportti *Nanohiilten tulevaisuuden mahdollisuudet ja merkitys Suomelle* on nyt meidän kaikkien luettavissa. Ohjausryhmän puheenjohtajana on koko ajan toiminut edustaja Marjo Matikainen-Kallström.

Kiitän raportin tekijöitä mitä lämpimimmin!

Marja Tiura

tulevaisuusvaliokunnan puheenjohtaja

Esipuhe

Nanoteknologia on tullut jäädäkseen. Sen esiinmarssi sadoissa eri sovelluksissa on vertaansa vailla teknologioiden kehityksen historiassa. Tutkijoiden mukaan olemme kuitenkin vasta tämän tien alussa, mahdollisuuksien määrä tulevaisuudessa on lähes rajaton.

Kuten tämä julkaisu selvityksineen osoittaa, nanoteknologian yliveraisuus johtuu sen geneerisyydestä: soveltamisaloja on täsmälääkityksestä akkuteknologiaan, älykkäistä vaatteista rullattaviin näyttöihin ja kaikkea tältä väliltä. Nanoputket, moniseinäiset hiilinanoputket ja nanonuput tulevat kuulumaan jokaisen meidän arkipäivään tulevaisuudessa.

Tulevaisuusvaliokunta halusi selvittää nanoteknologian tähänastisen kehityksen, sen tuotteistamisen mahdollisuudet Suomen kannalta, siihen liittyvän lainsäädännön tarpeen ja tulevaisuuden näkymiä.

Selvityksen tuloksena on tämä julkaisu, jonka näkökulmaksi valikoitui haastattelututkimus Delfoi-menetelmällä. Professori Esko Kauppinen henkilökohtaisten suhteiden avulla saimme kyselyymme vastauksia nanoteknologian huippututkijoilta ympäri maailmaa. Siten kyselyvastauksista avautuu arvokas ikkuna nanotutkimuksen keskeisten toimijoiden ajatuksiin ja tulevaisuuden arvioihin.

Poikkeuksetta arviot nanoteknologian tulevaisuudesta ovat innostuneita ja luottavaisia. Moni tällä hetkellä ekologista ja energiatehokasta kehitystä jarruttava asia, kuten akkujen suuri koko, tulee ratkeamaan tämän teknologian avulla.

Nanomateriaaleihin liittyvät tutkimukset ovat vasta alullaan, ne tulevat edelleen vaatimaan tekijöiltään paljon sekä aikaa että rahaa. Toistaiseksi ei ole löytynyt mitään mikä vaatisi nopeasti tehtävää uutta lainsäädäntöä tai sääntelyä nanomateriaaleja koskien. Meidän erittäin tärkeä tehtävämme onkin seurata tarkasti EU:ssa ja globaalisti tehtävää tutkimus- ja lainsäädäntötyötä ja reagoida sen vaatimukseen välittömästi.

Nanomateriaalien uhkia pohdittaessa on hyvä pitää mielessä, että pienhiukkasia syntyy suunnattomia määriä esimerkiksi palamisen tuloksena, liikenteen päästöissä tai teollisuudessa. Nanoputkia sisältäviä materiaaleja on edellisiin verrattuna häviävän vähän. Alalle kehittyvän lainsäädännön tuleekin ottaa huomioon myös jo olemassa olevat, runsaasti ja hallitsemattomasti pienhiukkasia tuottavat toiminnot.

Suomessa tällä hetkellä tehtävä erittäin korkeatasoinen tutkimustyö nanoputkien ja nanonuppujen parissa toivottavasti johtaa sovelluksiin, joista löytyy mahdollisuus hyödyntää tätä huippuosaamista tuotteistukseen ja sitä kautta kansantaloutemme kohentamiseen. Meidän parhaat osaajamme nanoteknologian alalla kuuluvat maailman huippututkijoiden joukkoon, meillä on nyt "tuhannen taalan paikka" pysyä tässä kehityksessä maailman kärkimaiden joukossa.

Missään tapauksessa ei saa käydä niin, että nanomateriaalien käsittelylle ja käytölle asetetaan niin voimakasta sääntelyä, että ala koetaan liian hankalaksi ja riskialttiiksi yritystoiminnan kannalta. Lainsäädännön on perustuttava riippumattomiin tutkimuksiin ja sen on oltava mahdollisimman avointa ja läpinäkyvää. Nanoteknologialle ei saa käydä kuten sananparren lapselle joka heitettiin tunkiolle pesuveden mukana. Kuten yksi kyselyymme vastanneista huippuasiantuntijoista sanoo: "Kun riskit ja hyödyt pannaan vastakkain lopputuloksena hyödyt voittavat".

Lämpimät kiitokset professori Esko Kauppiselle, dosentti Osmo Kuuselle sekä työhön vaikuttaneille ohjausryhmän jäsenille.

Arvioinnissa professori Esko Kauppinen on toiminut nanohiiliin liittyvän teknologian asiantuntijana. Hän on myös henkilökohtaisesti haastatellut Delfoi-tutkimuksessa käytetyt asiantuntijat ja/tai muuten kerännyt kannanotot heiltä. Dosentti Osmo Kuusi on ollut päävastuussa liikevaihtoarvioiden tekemisestä Delfoi-aineiston sekä patentointiin liittyvien tarkastelujen pohjalta. Hän on myös vastuussa tutkijaraportin sisältämästä arviosta nanohiilien terveys- ja ympäristövaikutuksista.

Marjo Matikainen-Kallström
Kansanedustaja
Ohjausryhmän puheenjohtaja

Tulevaisuusvaliokunta / Nanoteknologia-ohjausryhmä:

Kansanedustajat: *Marjo Matikainen-Kallström (pj.), Mikko Alatalo (vpj.), Marko Asell, Tarja Filatov, Toimi Kankaanniemi, Oiva Kaltiokumpu, Johanna Karimäki, Merja Kyllönen, Reijo Laitinen, Marja Tiura, Markku Uusipaavalniemi, Anne-Mari Virolainen, Pertti Virtanen*

SISÄLTÖ

1. Johdanto	1
2. Nanomateriaalit	3
3. Hiili ja sen kemialliset ja sähköiset ominaisuudet	5
4. Nanohiilet	9
5. Hiilen nanoputkien sovellusten teknisiä toimintaperiaatteita	14
5.1. Litiumioniparistot	14
5.2. Polttokenno	15
5.3. Taipuisat ja läpinäkyvät kalvot ja transistorit	16
5.4. Hiilinanoputket valaisulaitteissa	19
5.5. Komposiittien valmistaminen nanoputkista	19
6. Hiilinanoputkien tuottama arvonlisä tulevaisuudessa	20
6.1. Yhteenveto hiilinanoputkien mahdollistamasta arvonlisästä	20
6.2. Nanoputkien taloudellisen merkityksen ennakointia patentoinnin perusteella	23
6.3. Delfoi-tutkimus nanoputkisovellusten tuottamasta arvonlisästä	28
6.4. Hiilinanoputkien laadun ja hinnan kehitys	31
6.5. Ennakoitu arvonlisä hiilinanoputkien eri sovellusaloilla	32
6.5.1. Litium akut ja paristot	33
6.5.2. Polttokennot ja superkapasitaattorit	35
6.5.3. Taipuisat ja läpinäkyvät kalvot ja transistorit	35
6.5.4. Komposiittimateriaalit kulkuneuvoissa ja muissa sovelluksissa	38
6.5.5. Valaisulaitteet ja laser	38
6.5.6. Aistimet tms. sensorisovellukset	39
6.5.7. Lääkkeiden kuljetus kehossa tms. lääketieteen sovellukset	39
6.5.8. Muita sovelluksia	40
7. Nanohiilten merkitys Suomen tulevaisuudelle	40
8. Nanomateriaalien terveys- ja ympäristövaikutuksista	42
LIITE: Kyselykaavake	47

Tulevaisuusvaliokunnan Nanoteknologia-kannanotto

Eduskunnan tulevaisuusvaliokunnan tehtävä on ennakoida ja arvioida uusien teknologioiden taloudellisia ja yhteiskunnallisia vaikutuksia.

Nanotekniikka on kaikista uusista teknologioista nyt selkeimmin geneerinen eli sovelluksia laajasti taloudessa ja yhteiskunnassa mahdollistava. Nanoteknologia tarjoaa sovelluksia lähes kaikkiin nykyisiin teknologioihin mm. elektroniikkaan, materiaalitekniikkaan ja lääketieteelle.

Nanotekniikan sovelluksia on odotettavissa tietojen varastoinnissa ja käsittelyssä; energian tuotannossa, varastoinnissa ja siirrossa; valaisuratkaisuissa; sekä lujien ja joustavien rakenteiden luonnissa. Nanotekniikka näkyy todennäköisesti myös mm. uusista materiaaleista valmistettuina ”älykkäinä” kulkuneuvoina ja robotteina; uudenlaisina pakkauksina; lääkkeiden siirtäjinä kehossa; vedenpuhdistuksessa; sekä kehoa ja ympäristöä tarkkailevina ja havaintojen perusteella ominaisuuksiaan muuttavina ”älykkäinä” vaatteina.

Nanoteknologian kärki-innovaatiota ovat nanohiilet ja erityisesti tehdyn arvioinnin pääkohde hiilinanoputki. Valiokunnalla on ollut poikkeuksellinen mahdollisuus saada arviointinsa asiantuntijoiksi maailman johtavia hiilinanoputkien asiantuntijoita mukaan lukien hiilinanoputkien keksijä Sumio Iijima. Erittäin korkeatasoisen asiantuntemuksen hyödyntäminen tekee arvioinnista ainakin Suomen kansallisissa puitteissa ja ehkä jopa kansainvälisissä puitteissa varsin ainutlaatuisen.

Kuten kaikilla uusilla tekniikoilla, myös nanotekniikan ja hiilinanoputkien laajamittaiseen käyttöön liittyy mahdollisia riskejä. Tulevaisuusvaliokunta katsoo, että nanomateriaalien terveys- ja turvallisuusvaikutuksia tulee tutkia ja arvioida jo ennen teknologian laajaa käyttöönottoa. Nanomateriaaleja vapautuu ympäristöön niiden valmistuksen yhteydessä vain vähän, mutta altistuksen vaikutuksia on arvioitava myös työturvallisuuden, kuluttajan suojelun ja mahdollisten onnettomuuksien näkökulmasta.

Julkiseen tutkimukseen perustuvien säädösten on varmistettava, että uutta teknologiaa hyödynnetään kaupallisesti vaarantamatta ihmisten terveyttä ja ympäristön laatua. Vain näin voidaan varmistaa, että tämän erittäin lupaavan teknologian mahdollisuudet ovat hyödynnettävissä laajassa mitassa ilman tiedon puutteesta johtuvia turhia pelkoja tai todellisia ongelmia.

Tulevaisuusvaliokunta tiivistää toimenpide-ehdotuksensa arvioinnin pohjalta kolmeksi kohdaksi:

1. Nanohiilien sovelluksista tulee koulutuksella, tutkimuksella, tuotekehityksellä ja yritysten neuvonnalla kehittää Suomelle kansallinen vahvuus vuoteen 2030 mennessä. Tässä tarkoituksessa:
 - tulee vahvistaa alan korkeatasoista koulutusta ja tutkimusta erityisesti nanotekniikkaan jo panostaneissa yliopistoissa Espoossa, Jyväskylässä ja Turussa;
 - Tekesin tulee käynnistää Nanohiilet -teknologiaohjelma;
 - osana teknologiaohjelmaa tulee seurata ja ennakoida nanohiilien sovellusmahdollisuuksien kehittymistä mm. patenttiaineistojen pohjalta;
 - osana teknologiaohjelmaa tulee tutustuttaa maan eri osissa toimivia yrityksiä paikallisten teknisten oppilaitosten ja asiantuntijavierailujen kautta nanohiilten tarjoamiin mahdollisuuksiin.

2. Viime vuosina on tehty runsaasti tutkimusta ja selvitystyötä nanotekniikan riskeistä ihmisille ja ympäristölle. Erityisen paljon on tutkittu nanohiilten riskejä niitä käsittelevien henkilöiden terveydelle. Tehtyjen tutkimusten perusteella mm. OECD ja EU ovat tehneet suosituksia nanotekniikan turvalliselle käytölle.

- Ennen kuin kansainvälinen yhteisö sopii yhteisistä säännöksistä liittyen nanotekniikkaan ja nanohiiliin, Suomen tulee sovelluksissa noudattaa erityistä varovaisuutta.
- Käsiteltäessä ilman suojaimia nanomateriaaleja on tarkasti valvottava erilaisia altistusmahdollisuuksia. Nanohiilien laajassa mitassa tapahtuvassa valmistuksessa ja sovelluksissa on noudatettava varovaisempaa linjaa, kuin mitä aasialaiset yritykset nyt yleisesti noudattavat.
- Perustuen tuoreisiin turvallisuustutkimuksiin voidaan hiilinanoputkien osalta lähteä siitä, että työpaikkailma tulkitaan turvallisesti työskentelylle ilman hengityssuojaimia, jos hiilinanoputkien pitoisuus ilmassa ei ylitä $0,05 \text{ mg/m}^3$ (OEL –occupational exposure limit $< 0,05 \text{ mg/m}^3$).

3. Nanotekniikan ja nanohiilien sovellukset ulottuvat lähes kaikille toimialoille. Niinpä tulee erityisesti panostaa siihen, että eri aloilla työskentelevät jo sovellusten varhaisessa kehitysvaiheessa oivaltavat tarjolla olevat mahdollisuudet ja tunnistavat toimintaan liittyvät riskit. Tässä tarkoituksessa tulee järjestää nanohiilten mahdollisten kaupallisten soveltajien, nanoputkien tutkijoiden, koulutusta järjestävien, julkisten ja yksityisten rahoittajien sekä ratkaisujen turvallisuudesta vastaavien ”pyöreän pöydän keskusteluja”.

- Valiokunta katsoo, että Tekesin tulisi ottaa päävastuu pyöreän pöydän keskustelujen järjestämisestä ja rahoittaa niiden toimeenpaneminen pohjustuksena Nanohiilet - tutkimusohjelman käynnistämiseksi. Valiokunta on valmis osallistumaan ensimmäisiin pyöreän pöydän keskusteluihin.
- Ensimmäiset keskustelut tulisi järjestää seuraavista teemoista: taipuisien ja läpinäkyvien sähköä johtavia kalvojen soveltamismahdollisuudet Suomessa; nanohiilten mahdollisuudet energian siirrossa ja varastoinnissa (erityisesti tulevaisuuden sähkö- ja hybridautojen kannalta keskeiset litium-akut) sekä nanohiilien käytön turvallisuus.

Helsingissä 10. päivänä maaliskuuta 2010

Asian käsittelyyn valiokunnassa ovat ottaneet osaa

pj. Marja Tiura /kok
vpj. Jyrki Kasvi /vihr
jäsen. Mikko Alatalo /kesk
Marko Asell /sd
Harri Jaskari /kok
Jouko Laxell /kok
Päivi Lipponen /sd
Marjo Matikainen-Kallström /kok
Juha Mieto /kesk
Lyly Rajala /kok
Kimmo Tiilikainen /kesk
Pertti Virtanen /ps
Jyrki Yrttiaho /vas.

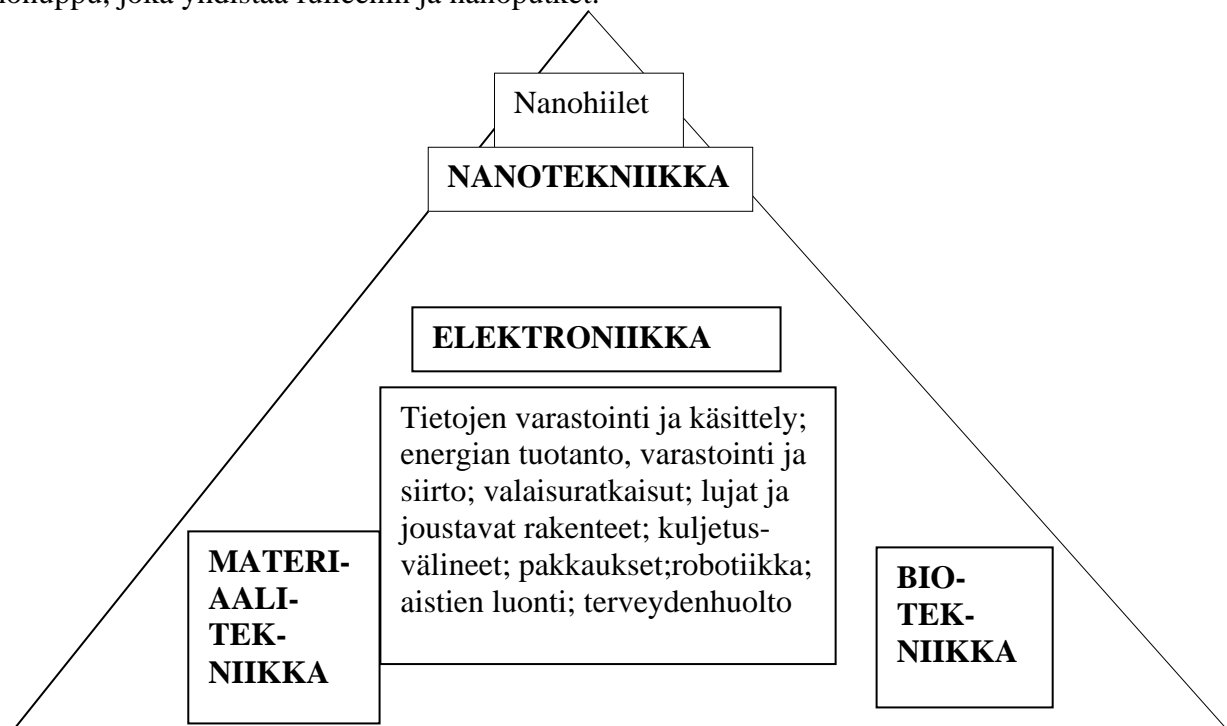
1. Johdanto

Teknologinen kehitys on ollut ehkä keskeisin muutosvoima ihmiskunnan kehityksessä viimeisen parin sadan vuoden aikana. ”Geneeriset teknologiat” eli moniin tarkoituksiin sopivat tekniset ratkaisut ovat kiihtyvään tahtiin muuttaneet maailmaa. Höyryvoima, sähkö, muovit, geenitekniikka ja tietotekniikka eri muodoissaan ovat olleet keskeisiä muutosvoimia maailmassa.

Tämän raportin kirjoittajat katsovat, että teknologisen kehityksen yksi maailmaa muuttava kärki on nyt nanotekniikassa. Nanotekniikka on yleisnimitys erittäin pienen mittakaavan tekniikalle. Nimitys tulee nanometristä eli millimetrin miljoonasosasta. Tyypillisesti nanotekniikan rakenteet - kiinteän aineen osat eli yleisimmin kiteet - ovat suurempia kuin molekyylit, mutta oleellisesti pienempiä kuin mikrometri. Mikrometri on 1000 nanometriä eli millimetrin tuhannesosa. Oleellista nanotekniikalle on se, että rakenteiden pienentyessä mikrometristä nanometriin luokkaan aineen monet ominaisuudet muuttuvat siitä, mihin normaalisti on totuttu.

Nanosta haetaan esimerkiksi vauhtia moniin tekniikoihin, mm. tietotekniikkaan ja parannusta materiaaleihin. Voidaankin sanoa, että nanotekniikka on mahdollistava teknologia, joka on tunkeutumas- sa kaikkiin olemassa oleviin teknologioihin (elektroniikka, materiaalit, lääketiede- ja tekniikka jne.). Kuten kaikilla uusilla tekniikoilla, myös nanotekniikan laajamittaisella käytöllä voi olla terveysris- kejä. Näin ollen nanotekniikan turvallisuuteen kiinnitetäänkin enenevässä määrin huomiota, jotta nanomateriaalien lisääntyvän käytön ja nanotekniikan sovellusten haitat tunnettaisiin mahdollisim- man hyvin ennen tekniikoiden laajamittausta käyttöönottoa. Näin riskit pyritään minimoimaan.

Tulevaisuuden maailmaan ”porautuvan” nanoteknologian terävimpänä kärkenä ovat nyt nanohiilet. Yksi nanohiilistä on porankärjeksi hyvin sopiva timantti. Muita ovat hiilimusta, fullereenit eli pal- lomolekyylit, nanoputket, grafeeni ja hiilen yhdistelmäaeriat kuten Suomessa keksitty na- nonuppu, joka yhdistää fulleenin ja nanoputket.



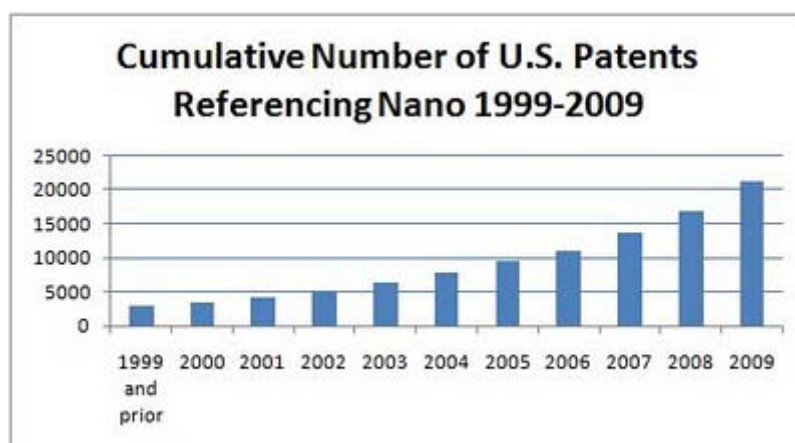
Kuva 1.1 Nanohiilet ja hiilinanoputket teknologisen kehityksen kärkenä

Yksi tapa ennakoida nanotekniikan ja erityisesti hiilinanoputkien merkitystä on tarkastella patentoinnin kehitystä.

Patenttien perusteella nanohiilistä lupaavimpia näkymiä tarjoaa tällä hetkellä tämän raportin pääkohde hiilinanoputket. Yksi nanotekniikan innovaatioita aktiivisimmin seuraavia nettisivustoja maailmassa on www.nanopatentsandinnovations.blogspot.com. Sivustolla esitetään seuraava taulukko ja kuvio nanosanaan viittaavista myönnettyistä patenteista.

U.S. Patents that Reference Nano		
Year	# of Nano Patents Granted by Year	Cumulative Total of U.S. Patents Referencing Nano
1999 and prior	2,890	2,890
2000	578	3,468
2001	734	4,202
2002	943	5,145
2003	1,177	6,322
2004	1,539	7,861
2005	1,556	9,417
2006	1,500	10,917
2007	2,763	13,680
2008	3,044	16,724
2009	4,398	21,122

Taulu 1.1. Nano-sanan sisältävien Yhdysvalloissa myönnettyjen patenttien määrän kehitys. Lähde: 2009 Record Year for Nano Patents: More than 4,400 Granted and More than 49,000 Nano Patent Applications Are Pending, 29.12.2009, www.nanopatentsandinnovations.blogspot.com.



Kuva 1.1. Nano-sanan sisältävien Yhdysvalloissa myönnettyjen patenttien määrän kehitys diagrammina. Lähde: www.nanopatentsandinnovations.blogspot.com.

Nanoputkien erikoisasemasta nanotekniikassa kertoo se, että kertoessaan nanotekniikan patentoinnista sivusto jaottelee nanopatentit nanoputkiin liittyviin patentteihin ja muihin patentteihin, joissa

esiintyy sana ”nano”. Varsinaisten muiden nanosovellusten ohella nano-sanana sisältäviä patenteja on tullut lisää myös siitä syystä, että nyt esimerkiksi biotekniikassa voidaan entistä hallitummin työskennellä nanometrin tarkkuudella. Myönnettyistä nano-sanana sisältävistä patenteista noin kymmenesosa on liittynyt hiilinanoputkiin. Tämä voidaan päätellä siitä, että hakusana ”nanotube”¹ patenttihakemuksen abstraktissa tuotti tulokseksi 1483 myönnettyä Yhdysvaltojen patenttia vuoden 2010 alussa. Esimerkiksi ”fullerene” tuotti vain 385 patenttia, vaikka sen ensimmäiset patentit myönnettiin paljon ennen nanoputkea.

2. Nanomateriaalit

Edellä jo todettiin, että nanotekniikalle on oleellista se, että rakenteiden pienentyessä mikrometrinä nanometriin luokkaan aineen monet ominaisuudet muuttuvat siitä, mihin normaalisti on totuttu. Otetaan esimerkiksi metallinen alkuaine kulta, jonka me miellämme hyvin pysyväksi, siis aineeksi joka ei muutu eli ei reagoi ympäristönsä kanssa. Mutta kun kullasta tehdään muutaman nanometrin kokoisia aineosia - nanohiukkasia - niin kulta onkin kemiallisesti erittäin reaktiivinen, ja niinpä sitä kuten myös hopeaa käytetään kemiallisia reaktioita kiihdyttävänä aineena, katalyyttinä.

Nanomateriaalit, erityisesti nanohiukkaset, ovat ehkä pisimmälle ehtinyt nanotekniikan sovellus. Nanomateriaaleja on useita eri tyyppisiä. Ne voidaan luokitella esimerkiksi koostumuksen mukaan. Epäorgaanisista nanomateriaaleista eniten käytettyjä ovat metallien oksidit, kuten piidioksidi (SiO₂), titaanidioksidi (TiO₂), alumiinioksidi (Al₂O₃), raudan oksidit (mm. Fe₂O₃) ja sinkkioksidi (ZnO). Esimerkiksi piidioksidinano hiukkasia käytetään auton renkaissa, maaleissa ja muovien lisäaineina. Titaanidioksidinano hiukkasia (kuva 1.1.) käytetään mm. aurinkosuoja-aineissa, aurinkokennoissa ja itse puhdistuvissa pinnoissa. Usein oksidinanohiukkaset päällystetään muutaman nanometrin suo- jakerroksella, joka voi olla toinen metallioksidi tai orgaaninen yhdiste.

Metallinanohiukkasia on jo kauan hyödynnetty katalyyttinä: kemian teollisuuden katalyyttiset tuotantoprosessit, auton pakokaasuja puhdistavat katalyytit, muovien sähkönjohtavuuden ja optisten ominaisuuksien muokkaaminen jne. Kuten edellä jo todettiin, myös perinteisesti kemiallisesti va- kaat metallit kuten hopea ja kulta voivat nopeuttaa kemiallisia reaktioita - siis toimia katalyyttinä - kun niiden hiukkaskoko on luokkaa muutama nanometri ja atomien järjestys nanokiteissä on sopiva.

Kvanttipisteet (quantum dots) ovat muutaman nanometrin kokoisia hiukkasia, jotka voivat sitoa tai tuottaa tarkalleen tietyn väristä valoa. Tämä johtuu siitä, että kvanttipisteiden elektroneilla on tar- kalleen tiettyjä energiatiloja, jolloin elektronien siirtyessä tiloilta toisille syntyy valoa eli säteilyä, jolla kyseisten tilojen energioiden erotusta vastaava energia eli valon väri. Kvanttipisteitä käyttäen kehitetään mm. uusia valonlähteitä, ja niitä hyödynnetään mm. aurinkokennoissa ja lääketieteessä. Suosittuja kvanttipisteyhdisteitä ovat metallien selenidit ja sulfidit, kuten mm. CdSe, ZnS, In- GaP/ZnS. Kvanttipistenano hiukkaset on yleensä päällystetty orgaanisella suoja-ainekerroksella.

Pelkästään hiilestä koostuvat nanomateriaalit muodostavat oman laajan joukkonsa. Hiilen nanoma- teriaaleja ovat hiilimusta, nanotimantit, fullereenit eli pallomolekyylit, nanoputket, grafeeni ja hii- len yhdistelmä materiaalit kuten Suomessa keksitty nanonuppu, joka yhdistää fullerenin ja nanoput- ket. Hiilimusta on tällä hetkellä määrällisesti selvästi eniten käytetty nanohiili. Sitä käytetään useis- sa sovelluksissa kuten autojen renkaat, väriaineet ja muovien sähkönjohtavuuden parantaminen.

Hiilen lisäksi myös muista yhdisteistä on tuotettu fullerenin kaltaisia pallomolekyylejä ja myös nanoputkia, ja nanotankoja Epäorgaanisia fullereeneja on tuotettu mm. WS₂, MoS₂ yhdisteistä, ja

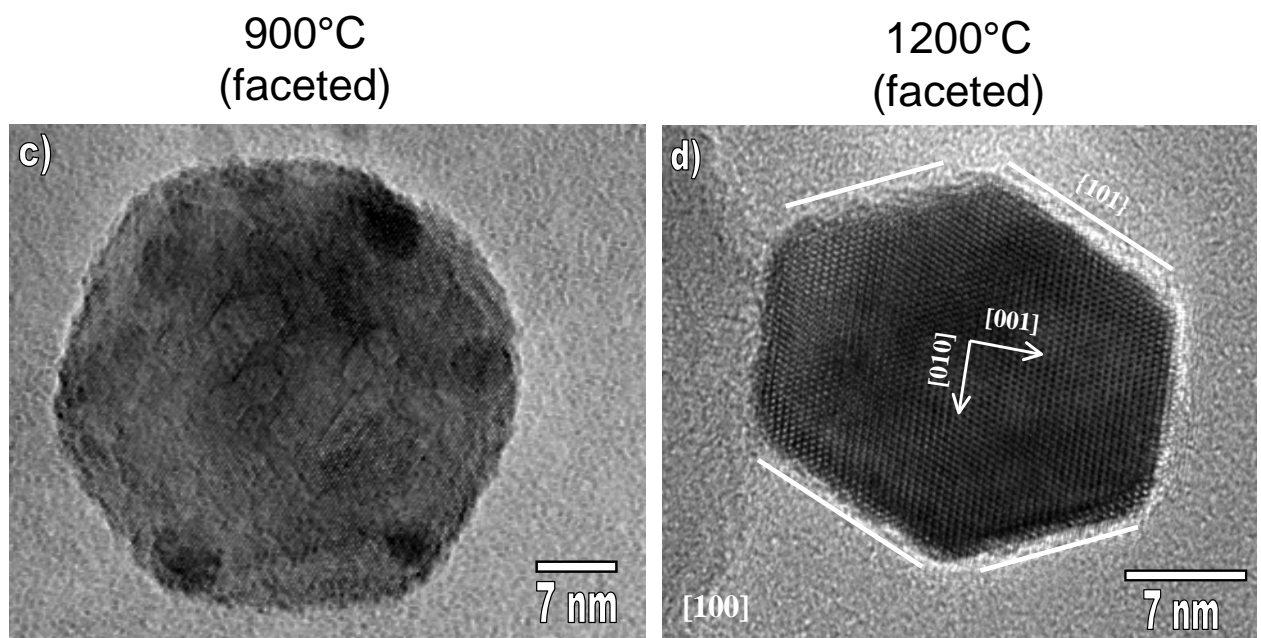
¹ Merkki \$ sanan lopussa tarkoittaa, että myös monikkomuoto hyväksytään. Espacenet tietokannan mukaan maailman- laajuisesti oli vuoden 2010 alussa myönnetty 9000 patenttia, joiden nimessä esiintyi ”nanantube” jossain muodossa.

nanoputkia piistä ja boorinitridistä. nanotankoja on tuotettu useista metalleista (mm. hopea ja kulta) ja metallioksideista (ZnO, Fe₂O₃ jne).

Tyypillinen nanomateriaalien kehityksen suunta on yhdistelmäateriaalien kehitys, jolloin kaksi tai useampia epäorgaanisia aineita tai epäorgaaninen ja orgaaninen aine ovat samassa nanorakenteessa. Hyviä esimerkkejä ovat metalli- ja metallioksidihiuksien pinnoittaminen toisella oksidilla, kuten myös niiden päällystäminen orgaanisilla yhdisteillä, esim. ohuella muovikerroksella.

Yhteenvetona voidaan todeta, että nanomateriaaleja on satoja –jos ei tuhansia - erilaisia kombinaatioita niin epäorgaanista kuin orgaanisista aineista ja yhdisteistä.

TiO₂ Nanoparticles - particle morphology – anatase - TEM



Kuva 2.1 Lämpivalaisuelektromikroskoopilla kuvattuja titaanidioksidinanohiukkasia (Lähde: Prof. Esko I. Kauppinen, Aalto yliopisto).

3. Hiili ja sen kemialliset ja sähköiset ominaisuudet

Hiilen kemialliset ominaisuudet

Hiili on maapallon kuoren 14. yleisin alkuaine, jonka symboli on C. Se on maailmankaikkeuden neljänneksi yleisin alkuaine vedyn, heliumin ja hapen jälkeen. Hiili on yksi harvoista alkuaineista, joka on tunnettu antiikin ajoista saakka. Sen englanninkielinen nimi - carbon - tulee latinan sanasta *carbo*. Hiilen järjestysluku on 6, eli hiiliatomin ytimessä on kuusi protonia, ja ydintä kiertää myös 6 elektronia. Yleisimmässä hiilen isotoopissa ^{12}C ytimessä on myös kuusi neutronia, lisäksi hiilellä on isotoopit ^{13}C ja ^{14}C , joiden ytimissä on vastaavasti 7 ja 8 neutronia.

Aineen paino muodostuu käytännössä ytimen massasta, kun taas ydintä kiertävät elektronit pitkälti määräävät aineen sidokset eli kemialliset ominaisuudet. Elektronit muodostavat atomin ytimestä eri etäisyyksillä olevia kehiä. Koska positiivinen ydin vetää puoleensa negatiivisia elektroneja, kehät pyrkivät täyttymään ydintä lähimmistä alkaen. Samasta syystä kauimpana ytimestä olevat elektronit ovat irrotettavissa siitä helpoiten. Toisaalta mitä useampia elektroneja on irrotettu, sitä vaikeampaa on uusien irrottaminen, koska atomin positiivinen varaus kasvaa.

Atomin uloimmalla elektronikehällä olevia elektroneja kutsutaan sen valenssielektroneiksi. Lähimpänä ydintä sijaitsevalla ulkoelektronikehällä on kaksi elektronia. Kahdella seuraavalla kehällä on kahdeksan ja seuraavilla kahdeksantoista. Jos atomi ei kuulu jalokaasuihin ja jos se ei ole sähköisesti varautunut, sen valenssielektronit eivät muodosta täydellisiä kehiä. Esimerkiksi vedyltä puuttuu yksi elektroni täydestä kahden elektronin kehästä, hiileltä neljä kahdeksan elektronin kehästä ja raudalta kymmenen 18 elektronin kehästä.

Kovalenteissa sidoksissa atomit jakavat valenssielektronejaan muodostaen siten täydellisiä elektronikehiä. Niinpä esimerkiksi kaksi klooriatomia muodostaa kovalentin sidoksen korvaamalla kahdella yhteisellä elektronillaan puuttuvat kaksi elektroniaan. Hiili on erityisen altis muodostamaan kovalentteja sidoksia, koska se neljällä valenssielektronillaan ei voi helposti toimia elektronien luovuttajana eikä myöskään vastaanottajana.

Kuorella 2 olevat 4 elektronia luovat perustan hiiliatomin kyvyllä muodostaa monenlaisia kemiallisia sidoksia. Se voikin muodostaa lähes 10 miljoonaa yhdistettä toisten hiiliatomien ja muiden atomien kanssa. Hiilen kyky muodostaa sidoksia on orgaanisen kemian perusta, ja keskeisen tärkeä kaikkien elävien rakenteiden muodostuksessa (mm. DNA ja proteiinit).

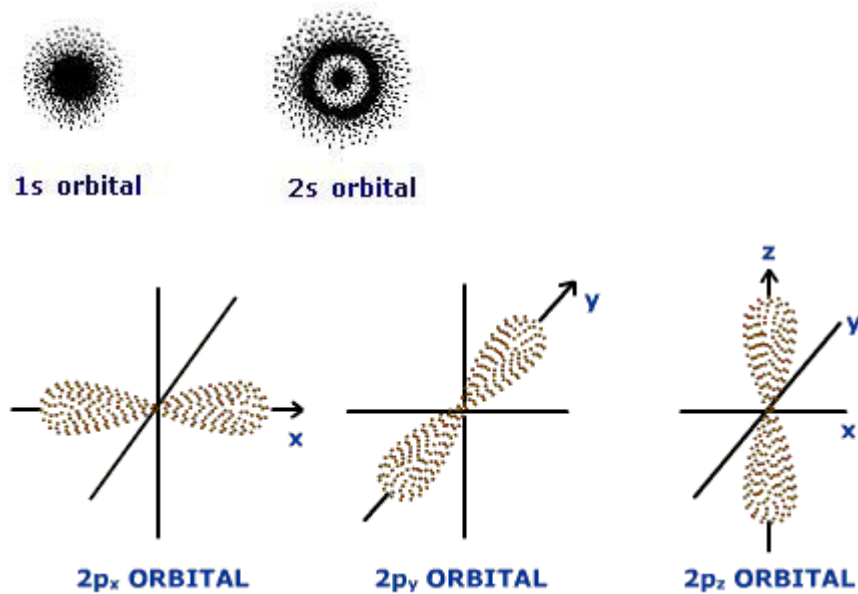
Erityisesti hiiliatomilla on tärkeä ominaisuus muodostaa toisten hiiliatomien kanssa monenlaisia sidoksia. Näistä kiinteän olomuodon perinteisten rakenteiden - timantin ns. sp^3 ja grafiitin ns. sp^2 - sidokset ovat erittäin vahvoja. . Niinpä timantti on yksi kovimmista tunnetuista aineista. Sen sulamislämpötila on noin $3700\text{ }^\circ\text{C}$. Grafiitin haihtumislämpötila vielä korkeampi, noin $3800\text{ }^\circ\text{C}$, koska sp^2 sidos on vielä sp^3 sidosta vahvempi.

Timantin sp^3 -sidoksen ja grafiitin sp^2 - sidoksen kvanttifysikaaliset tulkinnat

Kvanttiteorian mukaan elektroni voidaan tulkita joko hiukkaseksi tai aalloksi. Elektronin sijaintia suhteessa atomin ytimeen kuvataan ns. aaltofunktiolla, joka määrittelee to-

dennäköisyyttä löytää elektroni eri paikoista suhteessa atomin ytimeen. Tätä todennäköisyyttä voidaan kuvata eräänlaisena atomin ydintä ympäröivänä kehäpilvenä.

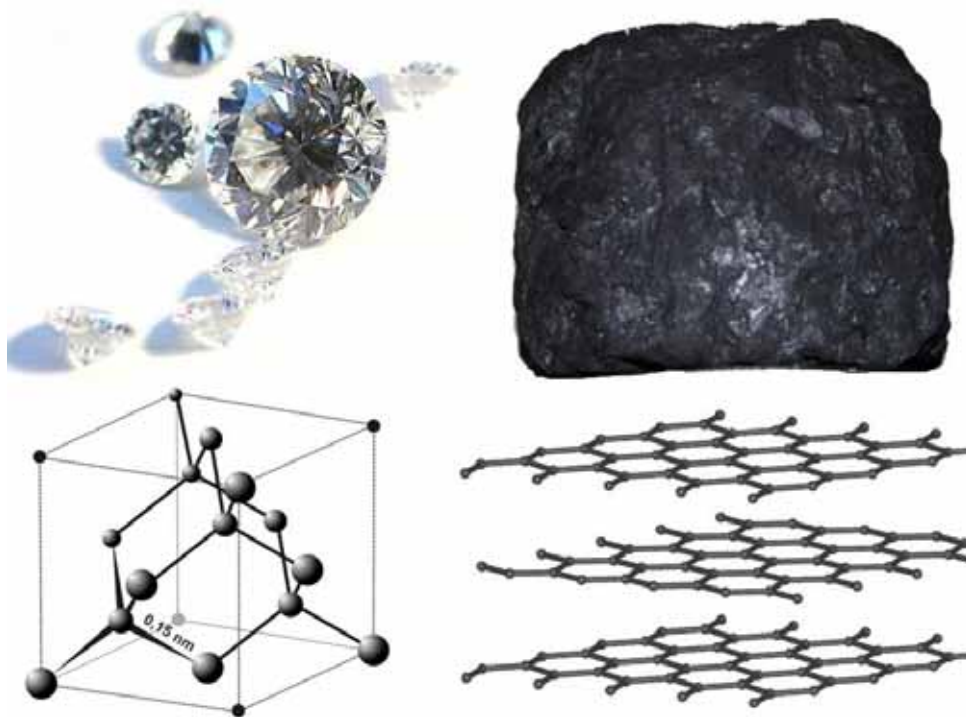
Kehämäisten pilvien paikat suhteessa toisiinsa määräytyvät ns. Paulin poissulkevuusperiaatteella. Nämä kvanttifysiikan asettamat vaatimukset määrittelevät paikat atomin ytimen ympäristössä, joihin elektronien kehäpilvet voivat asettua. Ydintä lähimmällä 1s kuorella eli orbitaalilla on käytettävissä vain kaksi paikkaa. Seuraavalla tasolla on 4 orbitaalia, joille kullekin voi asettua kaksi elektronia. Hiilen vajaan elektronikehän neljästä elektronista kaksi elektronia ovat symmetrisellä 2s kuorella (2s elektronit), ja loput 2 ei-symmetrisillä (toisiaan vastaan kohtisuorilla) p-kuorilla (2p_x, 2p_y ja 2p_z elektronit) siten, että kahdella näistä on elektroni.



Kuva 3.1. Hiiliatomin elektronien kehät

sp³ sidoksen muodostuessa toinen 2s elektroneista siirtyy tyhjälle 2p_z radalle, ja 2s kuorelle jäävä elektroni muodostaa 2p_x, 2p_y ja 2p_z elektronien kanssa yhteensä 4 sp³ hybridikehää. Tällöin nämä kaikki 4 ulkokuoren elektronia voivat muodostaa sidoksen neljän muun hiiliatomin kanssa siten, että hiiliatomit ovat mahdollisimman kaukana toisistaan muodostaen tetragonaalisen rakenteen (Kuva 3.2.).

Grafiitin kolmen kovalentin sp² sidoksen muodostuessa toinen 2s elektroneista samoin siirtyy tyhjälle 2p_z radalle. Nyt 2s kuorelle jäävä elektroni muodostaa vain kahden 2p elektronin 2p_x ja 2p_y kanssa yhteensä 3 sp² hybridikehää, mutta 2p_z elektroni ei osallistu sidoksen muodostumiseen, sp² sidoksen muodostavat atomit ovat näin samassa tasossa mahdollisimman kaukana toisistaan s.e niiden välinen kulma on 120 astetta. Näin atomit muodostavat kuusikulmio- eli heksagonaalisen rakenteen



Kuva 3.2. Perinteisten kiteisten kiinteän hiilen olomuotojen timantin (vasemmalla) ja grafiitin (oikealla) valokuvat (yllä) ja atomitason rakenne (alla). Timanttikiteessä kukin hiiliatomi on sitoutunut 4 muuhun hiiliatomiin (tetragonaalinen sp^3 sidos). Grafiitti muodostuu yhden atomikerroksen paksuisista grafeenilevyistä, joissa kukin hiiliatomi on sitoutunut samassa tasossa oleviin 3 hiiliatomiin (heksagonaalinen sp^2 sidos) (Lähde: Wikipedia kuva-arkisto).

Miksi grafiitti ja timantti johtavat hyvin sähköä ja lämpöä?

Tyypillisten metallien atomeissa on harvoja valenssielektroneja. Tästä syystä ne eivät pysty helposti muodostamaan keskenään kovalentteja sidoksia. Sidoskysymys ratkeaa tyypillisissä metalleissa siten, että valenssielektroneja vapautuu atomeista ja ne sulkevat näin muodostuvat positiiviset ionit "elektronikaasuun", joka leviää koko ionien täyttämään tilaan. Tällaisella *metallisidoksella* toisiinsa kytkeytyneet atomit voivat pakkautua varsin tiiviiksi rakenteeksi. Toisin kuin monien kovalenttien tai ioni-sidosten (ks. s. 15) muodostamissa rakenteissa, metalliatomien muodostama kokonaisuus on lujuus ym. ominaisuuksiltaan samanlainen käsittelysuunnasta riippumatta.

Grafiitti muodostaa erikoistapauksen metallin tyypisistä materiaalista. Siinä hiiliatomit muodostavat kolmella kovalentilla sidoksella levymäisen rakenteen, johon jo edellä viitattiin. Kunkin hiiliatomin neljäs elektroni liikkuu vapaasti levymäisten rakenteiden välissä, mistä seuraa grafiitin hyvä sähkönjohtokyky, mutta vain grafeenitasojen suunnassa. Kun grafiittilevy taipuu yksi- tai moniseinäiseksi nanoputkeksi sähkönjohtokyky putken sisässä paranee vielä usein merkittävästi päällekkäisten levyjen muodostamaan grafiittiin verrattuna.

Timantti on paras tunnettu lämmönjohde lukuunottamatta hiilen nanoputkia. Timantti tuntuu iholla kylmältä - se johtaa lämmön niin nopeasti pois. Timantti ei johda sähköä. Grafiitti puolestaan johtaa edellä kuvatulla tavalla sähköä erittäin hyvin grafeenitasojen suunnassa. Se on myös eräs pehmeimmistä kiinteistä aineista, koska grafeenitasot ovat vain heikosti kiinni toisissaan, vaikka hiiliatomit grafeenitasossa ovatkin kiinni vahvoilla sp^2 sidoksilla. Kun lyijykynällä kirjoitetaan, grafiittikiteitä irtoaa kynän kärjen koskettaessa paperia. Irtoaminen tapahtuu juuri grafeenitasojen suuntaisesti, johtuen tasojen välisestä heikosta (Van der Waalsin ks. s.15) sidoksesta.

Viisi materiaalia koossapitävää sidostyyppiä

Edellä on jo lyhyesti kuvattu kahta keskeistä materiaalia koossa pitävää sidostyyppiä: kovalenttia sidosta ja metallisidosta.

Kolmas sidostyyppi on *ionisidos*. Atomi, jolla uloin elektronikehä on lähes täysi, kaappaa helposti elektronin atomilta, jolla on harvoja tai vain yksi valenssielektroni. Tällöin atomit latautuvat sähköisesti eri merkkisiksi ja ne alkavat vetää toisia puoleensa eli niiden välille muodostuu ionisidos. Esimerkiksi ruokasuolassa klooriatomit ovat kaapanneet natriumatomeilta elektroneja. Varauksettomalta kloorilta puuttuu yksi elektroni täydestä kahdeksan kehästä, kun taas natriumilla on vain yksi valenssielektroni.

Neljäs keskeinen sidostyyppi on *van der Waalsin sidos*, jota on myös kutsuttu molekky-lisidokseksi, koska se usein määrittelee molekyylien välisiä rakenteita. Esimerkiksi nanoputket muodostavat tyypillisesti ”köysiä” missä nanoputket pysyvät yhdessä toisiinsa kietoutuneina yhdessä van der Waalsin sidosten voimalla. Sidos perustuu siihen, että atomien välillä vallitsee heikko vetovoima, vaikka niiden ytimen protonien ja elektronien määrä on yhtä suuri. Tämä voima palautuu värähteleviin sähköisiin kenttiin, jotka aiheuttaa liikkuvien elektronien sähköisen painopisteen siirtyminen ytimen positiiviseen painopisteeseen nähden. Atomeja kohti toisiaan vetävä voima on suurimmillaan tietyllä kriittisellä etäisyydellä. Sitä lähempänä atomien elektronikehät alkavat lomittua, jolloin atomit alkavat hylkiä toisiaan.

Viides, erityisesti biokemiassa keskeinen sidostyyppi on *vetysidos*. Tässä sidoksessa kaksi muuta atomia jakavat vedyn ainoa elektroni asettuen vetyatomin eri puolille. Toisin kuin van der Waalsin sidoksella vetysidoksella on tarkka suunta. Tyypillisiä vetyatomin jakajia orgaanisissa yhdisteissä ovat happi- ja typpiatomit.

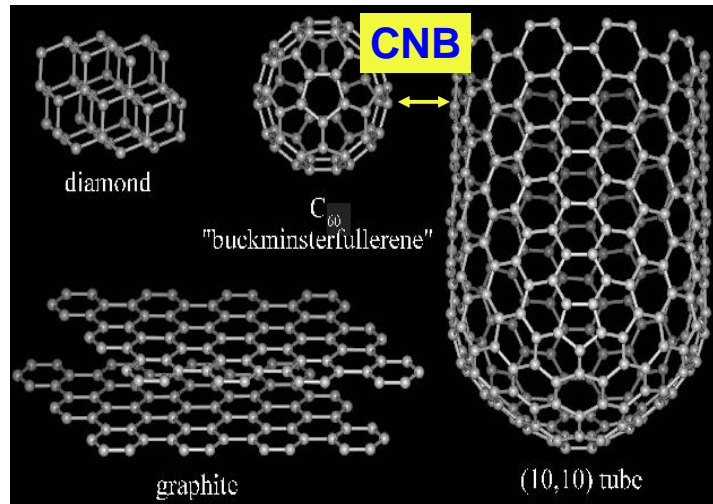
4. Nanohiilet

Perinteisiä hiilen nanomateriaaleja ovat nanokokoiset timantit ja hiilimusta. Uusien hiilen nanomateriaalien tutkimus sai kuitenkin merkittävän kipinän vuonna 1985, jolloin prof. H. Kroto, prof. R. Smalley ja prof. R. Curl keksivät fullereenin, pallomaisen hiilimolekyylin. Tästä keksinnöstä heille myönnettiin kemian Nobel palkinto vuonna 1996.

Tunnetuin fullereeni on 60 (kuva 4.1.) hiiliatomin muodostama pallomainen C₆₀. Fullereenin keksiminen liittyi avaruuden valon aallonpituusjakauman tutkimiseen ja se tuotettiin maan päällä olosuhteissa ensimmäistä kertaa haihduttamalla hiiliatomeja grafiittielektrodeista kaari-purkauksella korkeassa lämpötilassa. Hiiliatomien tiivistyessä osa niistä muodosti fullereenimolekyylejä. Sittemmin löydettiin muitakin, taloudellisempia tapoja tuottaa fullereeneja. Näistä teollisessa käytössä on hiilivetypolttoaineiden epätäydellinen palaminen, jossa pienten hiiltä sisältävien nokihiukkasten lisäksi syntyy fullereeneja. Fullereeneja hyödynnetään mm. kosmetiikassa, lääkeannostelussa ja taipuisissa aurinkokennoissa. Kiinteän olomuodon fullereeni on puolijohde ja se haihtuu yli 500 °C lämpötilassa. Fullereenit ovat kemiallisesti erittäin reaktiivisia verrattuna timanttiin ja grafeeniin, ja niiden johdannaisia on jo keksitty useita satoja.

Vuonna 1991 - siis pian fullereenin keksimisen jälkeen ja ennen sen Nobel palkinnon myöntämistä - prof. S. Iijima NEC-yrityksen perustutkimuslaboratoriossa (Tsukuba, Japani) keksi jälleen uuden nanohiilirakenteen - hiilen nanoputken (carbon nanotube - CNT, Kuva 4.1). Prof. Iijiman oleellinen keksintö oli läpäisyelektronimikroskooppikuvissa jo 1940-luvun lopulta lähtien havaittujen hiilen putkimaisten materiaalien atomien järjestyksen eli kiderakenteen selvittäminen. Ensin vuonna 1991 Iijima keksi moniseinäiset nanoputket (multi walled carbon nanotube -MWCNT) ja pian sen jälkeen vuonna 1993 yksiseinäiset nanoputket (single walled carbon nanotube - SWCNT). Heti hiilen nanoputket keksimisen jälkeen ryhdyttiin nopeasti kehittämään putkien tuotantotekniikoita sekä tutkimaan niiden ominaisuuksia kokeellisesti ja laskennallisesti. Samoin ryhdyttiin hakemaan putkille sovelluksia useilla tekniikan aloilla ja patentoimaan keksintöjä.

Three allotropic modifications of carbon: diamond, graphite, and fullerene structures (fullerenes and CNTs).



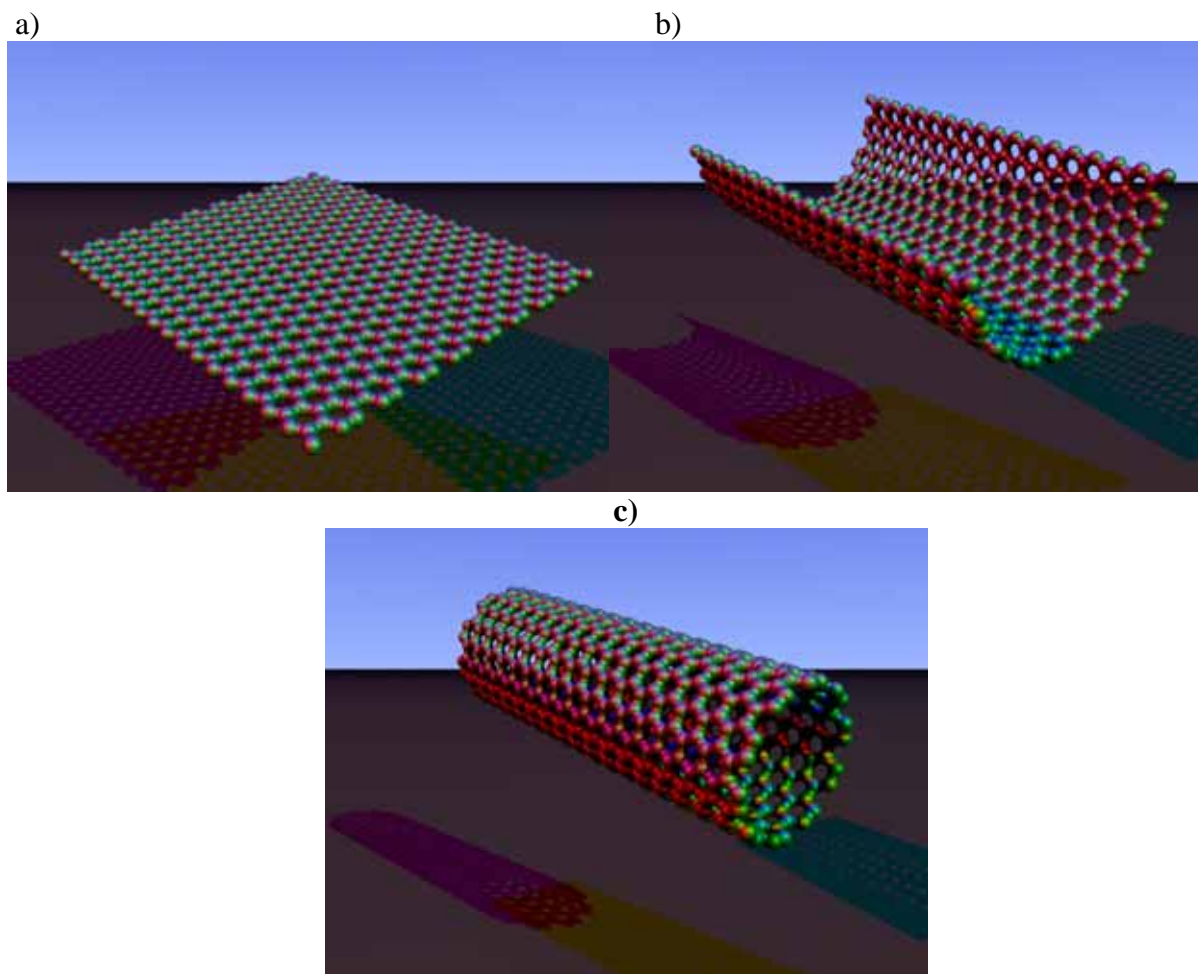
Kuva 4.1. Uusien hiilen nanomateriaalien (fullereeni, yksiseinäinen nanoputki ja grafeeni eli atomikerroksen paksuinen hiililevy) atomirakenteen vertaaminen timantin rakenteeseen. Timantin hiiliatomit ovat kiinni toisissaan sp^3 sidoksilla, kun taas fullereenissa, nanoputkessa ja grafeenissa hiiliatomit kiinnittyvät toisiinsa samassa tasossa sp^2 sidoksilla (Lähde: Prof. Esko I. Kauppinen, Aalto yliopisto).

Nanoputken rakenne voidaan selittää lähtien atomikerroksen paksuisesta grafeenilevystä (Kuva 4.2 a). Kun levy rullataan putkeksi siten, että levyn kohtaavien reunojen atomit muodostavat sp^2 sidokset keskenään, syntyy nanoputki. Nanoputken toinen pää on yleensä avoin, ja toinen pää pyöreä, rakenteeltaan sopivan halkaisijan fullereenimolekyylin puolikas. Yksiseinäisten nanoputkien sähkönjohtavuuden ja optiset ominaisuudet määräytyvät kahdesta parametrista: putken halkaisija (verrannollinen putken ympäröimään - chiral vector) ja grafeenilevyn rullaussuunta (kiraalikulma - chiral angle) hiiliatomien muodostamien kuusikulmioiden suhteen (Kuva 4.3). Putkia on siis montaa eri tyyppiä, joista osa on sähkönjohtavuudeltaan metallisia ja osa puolijohteita.

Pienimpien yksiseinäisten putkien halkaisija on noin 0.4 nm. Yli 2.5 nanometrin yksiseinäiset putket pyrkivät litistymään vastakkaisten seinien vetovoiman vaikutuksesta. Yksi nanoputkien erityispiirre on suuri pituus/läpimitta suhde. Tavallisimpien nanoputkien tapauksessa suhdeluku on 1000 luokkaa eli putket ovat pituudeltaan yhden mikrometrin suuruusluokkaa. Nanoputkia on kuitenkin pystytty venyttämään jopa useiden senttimetrin mittaisiksi. On valmistettu nanoputkia, jotka suhdeluvulla pituus/läpimitta ovat selvästi suurempia kuin muut materiaalit jopa suhteessa 132,000,000:1. Pituus/läpimitta suhde osaltaan selittää putkien erinomaisia sähkönjohtoon liittyviä ominaisuuksia.

Koska sp^2 sidos on erittäin vahva, myös yksittäiset nanoputket ovat lujia, kymmeniä kertoja terästä vahvempia. Nanoputki on myös kevyt materiaali sen tiheyden ollessa 1.4 g/cm^3 . Ruostumattoman teräksen tiheys on 8 g/cm^3 . Toisin kuin metallit, nanoputket ovat erittäin taipuisia, eivätkä ne menetä sähkönjohtokykyään taivutettaessa. Tämä on tärkeä ominaisuus kehitettäessä taipuisia elektronisia laitteita. Nanoputket johtavat sähköä metalleja paremmin, ja ovat perinteisiä puolijohteita parempia transistorisovelluksiin. Nopein yksittäisestä yksiseinäisestä nanoput-

kesta valmistettu transistori on useita kymmeniä kertoja piistä valmistettua transistoria nopeampi.



Kuva 4.2. Yksiseinäisen nanoputken rakenteen havainnollistaminen lähtien atomikerroksen paksuisesta grafeenilevystä a), jota rullataan b) ja lopulta siitä muodostuu putki c) kun grafeenikerroksen reunojen atomit muodostavat sidoksen keskenään (Lähde: Prof. Esko I. Kauppinen, Aalto yliopisto).

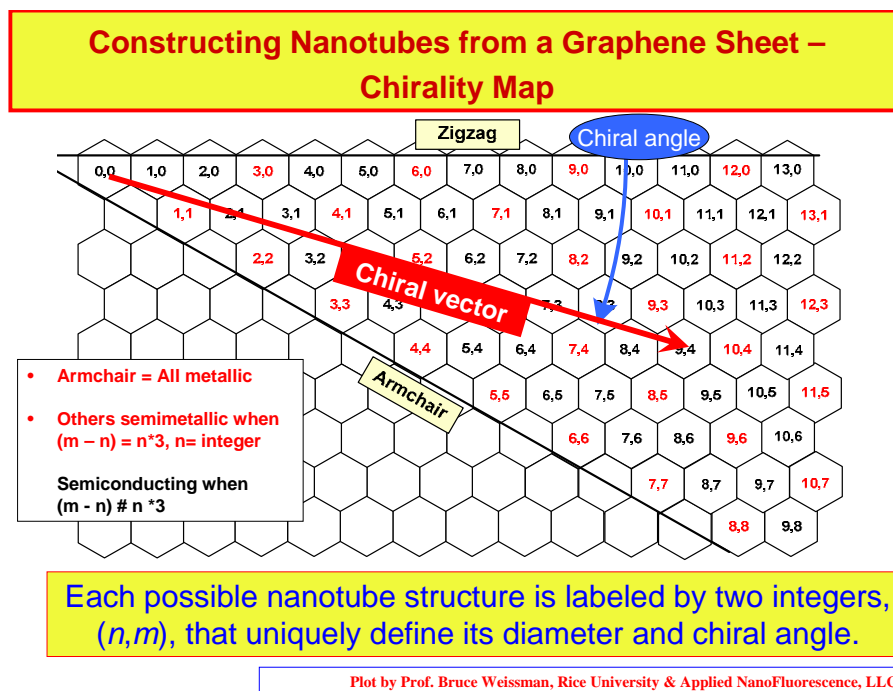
Nanoputkien lämmönjohtokyky on myös erinomainen, noin kaksinkertainen verrattuna timanttiiin, joka oli ennen nanoputkien keksimistä paras tunnettu lämmönjohdemateriaali. Verrattuna muoveihin, nanoputket kestävät hyvin korkeita lämpötiloja. Ilmassa nanoputket alkavat palaa hiilidioksidiksi noin $500\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa, mutta happivapaassa kaasussa ja tyhjiössä putket kestävät lämmitystä $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ saakka.

Ennen hiilen nanoputkien keksimistä jo kauan on käytetty monia kuitumaisia hiilimateriaaleja, jotka on havainnollistettu kaavamaisesti kuvassa 4.4. Hiilen lisäksi kuitumaisia aineita valmistetaan mm. lasista, metalleista, oksideista ja muoveista. Nanoputkia paksummat kuitumaiset aineet ovat näin jo kauan olleet laajamittaisessa teollisessa käytössä.

13 vuotta hiilen nanoputken keksimisen jälkeen, vuonna 2004 Andre Geim ja Kostya Novoselov Manchesterin yliopistossa oppivat mekaanisesti teipin avulla erottamaan yhden atomikerroksen kerroksen paksuisen kiteen – grafeenilevyn – luonnon muovaamasta hyvälaatuisesta grafiittikiiteestä ja siirtämään sen piikiekolle. Tästä alkoi jälleen kerran uusi aika nanohiiltien tutkimuksessa, kun grafeenilevyyn alettiin soveltaa nanoputkien tutkimuksessa opittuja menetelmiä ja kehit-

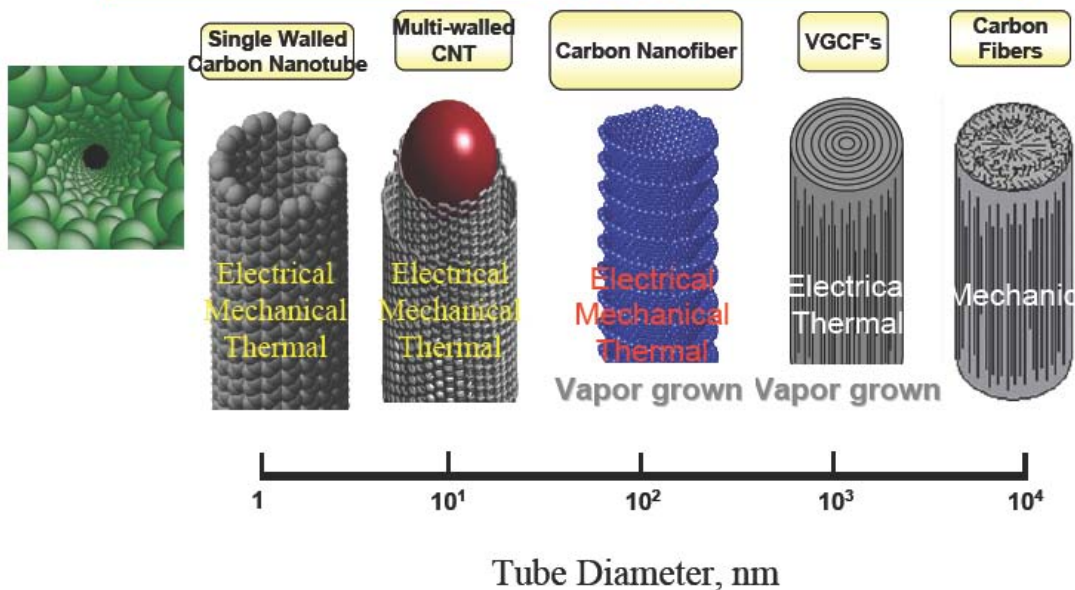
tää sitä osin samoihin sovelluksiin, joihin nanoputkiakin kehitetään. Grafeeni johtaa sähköä ja lämpöä hyvin, parhaimmillaan hieman paremmin kuin nanoputki ja on samoin mekaanisesti vahva. Oleellinen ero on se, että grafeeni ei ole luontainen puolijohde, toisin kuin osa yksiseinäisistä nanoputkista, vaan johtavuudeltaan metallinen.

Vuonna 2007 esiteltiin jälleen uusi hiilimateriaali, kun Aalto yliopiston teknillisen korkeakoulun nanomateriaaliryhmä keksi tavan tuottaa nanoputken ja fullereenin yhdistelmämateriaalin, hiilen nanonupun (Carbon NanoBud - CNB, Kuva 4.5). Hiilen nanonupun fullereenimolekyylit ovat vahvalla kovalentilla sidoksella kiinnittyneet nanoputken ulkoseinäin. Ne ovat hiilen nanoputkia parempia elektronilähteitä, ja niiden fullereenien reaktiivisuus avaa uusia mahdollisuuksia kehittää vahvoja yhdistelmämateriaaleja.



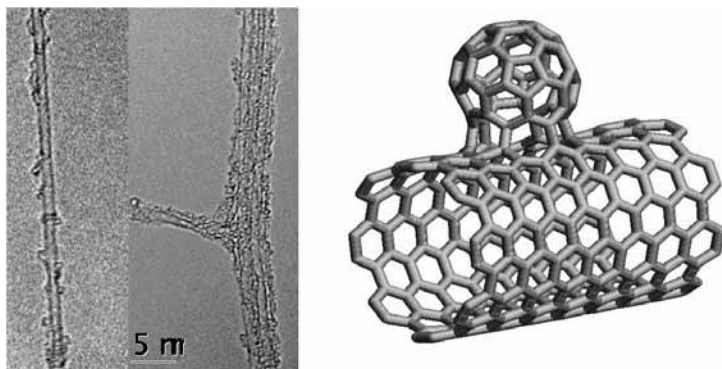
Kuva 4.3. Nanoputkien kierteisyyskartta: esim. (8,8) kierteisyyden putki muodostuu rullattaessa grafeeniverkkoa s.e. kuusikulmiot (0,0) ja (8,8) yhtyvät. Punaisella merkityt putket ovat metallisia eli johtavat erittäin hyvin sähköä, kun taas mustalla merkityt putket ovat puolijohtavia, eli johtavat virtaa ollessaan sähkökentän vaikutuspiirissä (Lähde: Prof. Esko I. Kauppinen, Aalto yliopisto).

Carbon Fiber Products Overview



Kuva 4.4. Yleiskaavakuva hiilen kuitumaisista materiaaleista, niiden halkaisijoista ja tärkeimmistä ominaisuuksista: Hiilikuidut - Carbon Fibers: lujuus; Kaasusta kasvatettu hiilikuitu - VGCF Vapor Grown Carbon Fiber: lujuus ja lämmönjohtavuus; Hiilen nanokuitu - Carbon Nanofiber: lujuus, lämmön- ja sähkönjohtavuus; Moniseinäinen nanoputki – Multi Walled Carbon Nanotube MWCNT: lujuus, lämmön- ja sähkönjohtavuus; Yksiseinäinen nanoputki - Single Walled Carbon Nanotube SWCNT lujuus, lämmön- ja sähkönjohtavuus (Lähde: Prof. Esko I. Kauppinen, Aalto yliopisto).

NANONUPPU - NanoBud™ New Carbon NanoMaterial invented in Finland at TKK



Nanobud™ combines Carbon Nanotubes and Fullerenes in Single Structure with Covalent Bonding

Kuva 4.5. Hiilen nanonupun (Carbon NanoBud - CNB) läpäisyelektronimikroskooppikuvia ja atomitason rakennekuva Aalto yliopiston keksimistä hiilen nanonupuista. Mittajana on 5 nanometriä (Lähde: Prof. Esko I. Kauppinen, Aalto yliopisto).

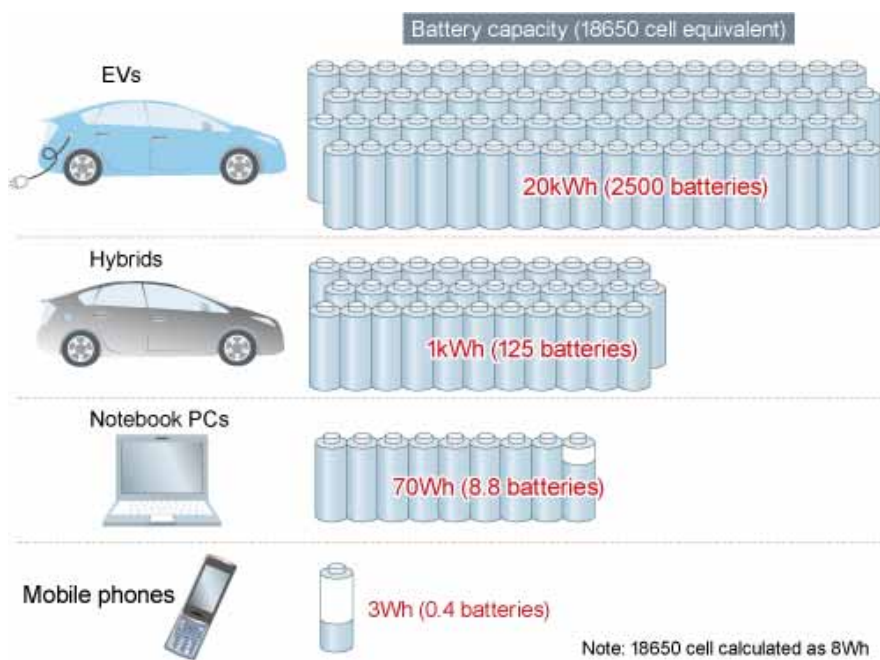
5. Hiilen nanoputkien sovellusten teknisiä toimintaperiaatteita

Hiilen nanoputkien monet nyt käytettävissä olevia materiaaleja paremmat ominaisuudet ovat kirjoittaneet vilkkaan tutkimuksen ja tuotekehityksen niiden teolliseksi soveltamiseksi. Keskeisimpiä jo käytössä olevia sovelluksia ovat litium-akkujen toiminnan parantaminen sekä sähköä johtavat taipuisat ja läpinäkyvät kalvot. Myös nanoputkien mekaanisia ominaisuuksia on alettu hyödyntää kehitettäessä entistä vahvempia komposiitteja mm. muoveista, metalleista ja keraameista.

Seuraavassa käydään lyhyesti läpi hiilen nanoputkien keskeisten sovellusalueiden teknisiä toimintaperiaatteita. Nanoputkien sovellusten tulevaa taloudellista merkitystä tarkastellaan luvussa 6. Sovellusten esittämisjärjestys on seuraavassa suunnilleen sama kuin jaksossa 6.3.

5.1. Litiumioniparistot

Litiumioniparistojen käyttö kannettavissa tietokoneissa, kameroissa ja matkapuhelimeissa on nopeasti lisääntynyt 1990 luvun alusta lähtien. Nyt on tapahtumassa toinen sovellusten kasvupyrähdys hybridi- ja sähköautojen tuotannon alkaessa. Kuva 5.1. osoittaa, kuinka paljon enemmän akkuja tarvitaan autoihin nykYTEKNIKALLA kuin aikaisempiin sovelluksiin.

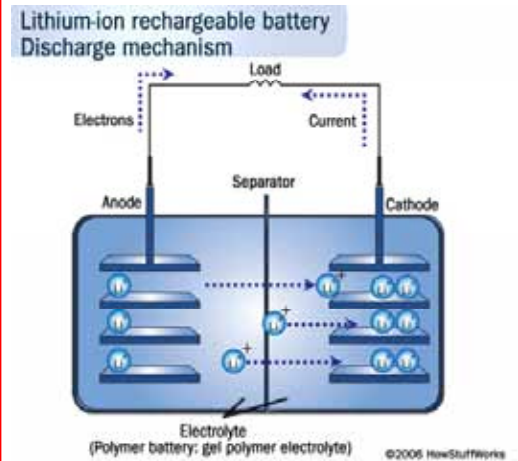
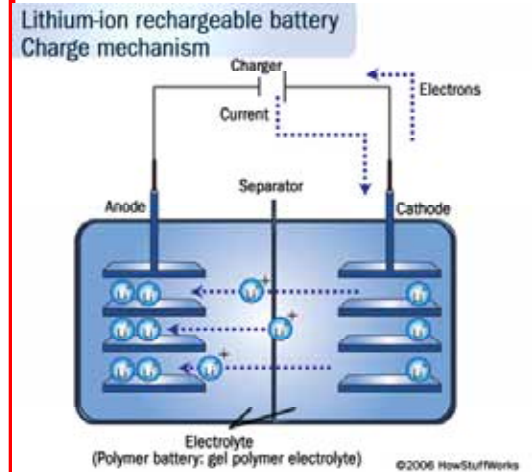


Kuva 5.1 Standardikokoisten LiB paristojen (18650 kenno, 8Wh) määrä matkapuhelimeissa, kannettavassa tietokoneissa, hybridi-autossa ja sähköautossa (Lähde: Nikkei Electronics Asia February 2010).

Litium akkujen keskeiset tekniset toimintaperiaatteet on esitetty kuvassa 5.2.

Litiumioniparisto (LIB)

- Litiumioniparistoa käytetään usein esim. kannettavassa elektroniikassa sen suuren energiatiheyden ja hyvän hyötysuhteen vuoksi.
- Pariston toiminnallinen osa koostuu anodista, katodista, elektrolyytistä ja eristäjästä.
- Anodi on valmistettu esim. grafiitista, joka koostuu hiilestä.
- Katodi on valmistettu esim. litiumkobolttidioksidista.
- Elektrolyytti (LiPF_6) on ainetta, joka johtaa sähköä. Litiumionipariston tapauksessa elektrolyytti kuljettaa positiivisesti varattuja litiumioneita anodin ja katodin välillä.
- Ladattaessa laturin positiivinen napa liitetään katodiin ja negatiivinen napa anodiin.
- Negatiivinen varaus vetää puoleensa positiivisia varauksia ja toisin päin. Tästä johtuen positiivisesti varatut litiumionit siirtyvät anodille elektrolyytin kautta. Litiumkobolttioksidista irtoaa litiumioneiden lisäksi myös elektroneita, jotka siirtyvät johtimien kautta anodille. Anodilla litiumionit ja vapaat elektronit yhdistyvät hiiliatomeihin.
- Pariston purkautuessa kemialliset reaktiot ovat vastakkaiset. (Litiumionit ja elektronit liittyvät katodilla kobolttioksidiin)
- Eristäjän tarkoitus paristossa on erottaa anodimateriaali katodimateriaalista
- **Anodi = hiilimateriaali kuten grafiittijauhe, hiilikuidut (+MWCNT – Sony LiB)**
- **Katodi = LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiMPO_4 tai LiFePO_4 (European Batteries Ltd, Varkaus)**
- **LiB paristojen kokonaismarkkinat 6 B\$, Sony 1 B\$**



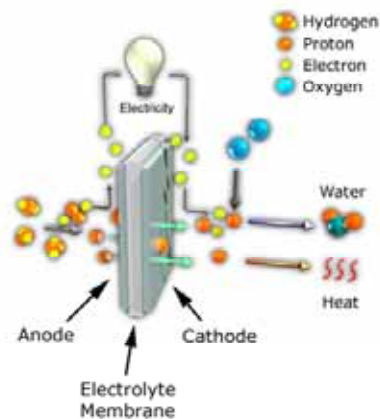
Kuva 5.2. Litiumionipariston toiminnan kuvaus ja periaatekaavio. Hiilen nanoputkien käyttö pariston anodimateriaalina pidentää pariston käyttöikää (Lähde: Wikipedian kuva-arkisto).

5.2. Polttokenno

Polttokenno tuottaa sähköä suoraan kemiallisella reaktiolla (Kuva 5.3.). Nanoputkien avulla kehitetään parempia elektrodeja matalan lämpötilan polymeerikalvopolttokennoille. Polttokennoissa metallinanohiukkaset toimivat katalyytteinä polttoaineen (esim. vety tai etanoli) hajoamisreaktioille.

Polymeeripolttokenno (PEMFC)

- Eniten tutkittu polttokennotyyppi
 - Ajoneuvokäyttö, kannettavat laitteet, hajautettu tuotanto jne.
- Kiinteä elektrolyytti, nopea käynnistyminen
- Hidas katodireaktio vaatii platinakatalyytin
- Vaatii nestemäistä vettä H^+ -johtavuuden säilyttämiseksi
 - Vedenhallinta vaikeaa
- Siirtyvä ioni: H^+
- Anodi: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
- Katodi: $2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$
- Kenno: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$



Kuva 5.3. Polymeeripolttokenno kaaviokuva ja periaate. Polttokenno on sähkökemiallinen laite, joka muuntaa polttoaineen ja hapettimen kemiallisen energian sähköksi ja lämmöksi ilman liekillistä palamista. Nanoputkista kehitetään uusia elektrodimateriaaliratkaisuja (Lähde: TkT Ilkka Mikkola, Aalto yliopisto).

5.3. Taipuisat ja läpinäkyvät kalvot ja transistorit

Ohuista nanoputkista (lähinnä yksiseinäiset putket) voidaan valmistaa sähköä hyvin johtavia, taipuisia, lähes läpinäkyviä ohuita kalvoja - nanoputkiverkkoja - muovikalvon päälle. Näillä läpinäkyville elektrodeille on todella paljon sovelluksia (kuva 5.5.): tietokoneiden ja puhelinten ja televisioiden kosketusnäytöt, sähköinen paperi, aurinkokennot jne. Nykyiset näytöt ja televisiot eivät ole taipuisia ja niihin soveltuu läpinäkyväksi johtavaksi kalvoksi indium-tinaoksidi (ITO), joka kasvatetaan lasin päälle. ITO kalvo kuitenkin murtuu jos sitä taivutetaan, eli se ei sovellu tulevaisuuden taipuisiin ratkaisuihin. Nanoputkikalvo on tällä hetkellä lupaavin ehdokas näihin sovelluksiin.

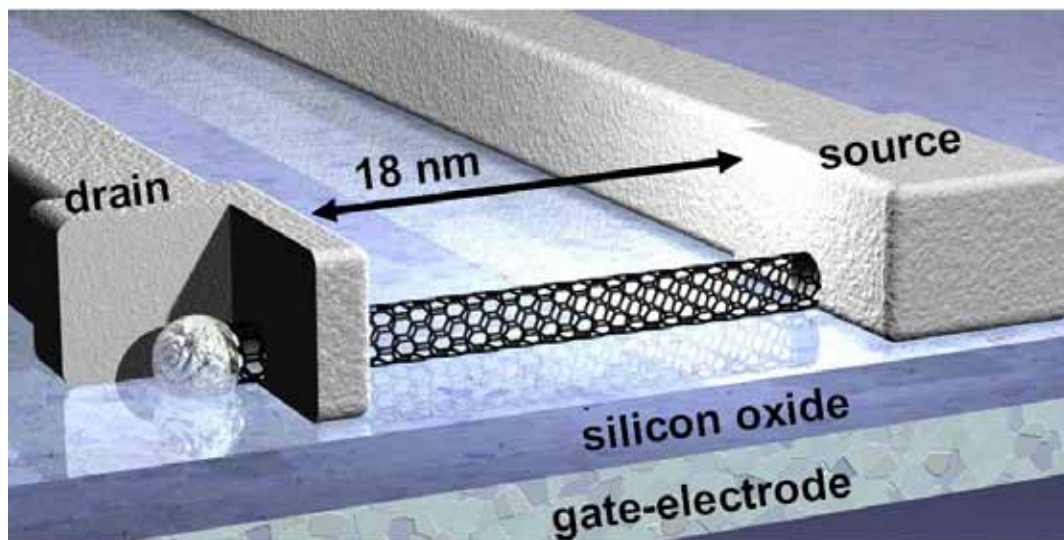
Elektroniikan tärkein komponentti on transistori, joita on useita kooltaan vaihtelevia tyyppisiä. Tietokoneissa ja kännyköissä on suuri joukko Intelin tai AMD tekemiä transistoreita, jotka kasvatetaan piikiekolle (siru eli mikroprosessori) ja joiden toimintanopeutta (kellotaajuutta) on kasvatettu jatkuvasti ”Mooren lain” mukaan, tekemällä itse transistori pienemmäksi ja pienemmäksi. Mooren lain mukaisesti mikroprosessorin toimintanopeus on kasvanut aina noin kymmenkertaiseksi viidessä vuodessa 1960-luvulta lähtien. Tällä hetkellä parhaiden transistorien koko (viivanleveys) on 25 nanometriä. Niiden aktiivinen komponentti on perinteinen puolijohde kuten seostettu pii. Siinä varauksen kulkunopeus on luokkaa 1000 cm/Vs (volttisekunti).

Mitä tarkoitetaan transistorilla?

Kanavatransistorissa päävirtapiirin muodostaa lähteen S (Source) ja nielun D (Drain) välinen puolijohdekanava. Siinä kulkevan virran suuruutta ohjataan kanavasta sähköisesti hilalle G (Gate) tuotavalla jännitteellä. Esimerkiksi nMOS-tyyppisessä FET-transistorissa hilalle tuotava positiivinen jännite vetää puoleensa elektroneja, jolloin elektronit muodostavat johtavan kerroksen hilan eristeen alle nielun ja lähteen välille ja virta pääsee kulkemaan nielulta lähteelle.

Virran muodostuminen voi perustua joko elektronien kulkemiseen kanavan kautta lähteestä nieluun tai siihen että lähde ”kaappaa” elektroneja puolijohteesta. Tällöin virran muodostus perustuu siihen, että ”elektronien aukkoapaikat” siirtyvät ketjureaktiona kanavan läpi vetäen lopulta elektroneja myös nielusta.

Kuvassa 5.4. on esitetty transistori, jossa puolijohdekanavana on hiilinanoputki. Yksittäisten hiilinanoputkien asemasta realistisempi mahdollisuus kanavaksi on tällä hetkellä puolijohtava nanoputkiverkko. Ongelmana on tosin puolijohtavien ja johtavien nanoputkien erottaminen toisistaan. Kuten päätekstissä tarkemmin todetaan, verkot toimivat kuitenkin käytännössä puolijohteina, kun verkkojen tiheys on sopiva. Tämä perustuu siihen, että johtavat putket eivät yhdistä transistorin elektrodeja, vaan niiden väleissä on aina puolijohtavia putkia.



Kuva 5.4 Kanavatransistori, jossa puolijohdekanavana on hiilinanoputki (Lähde: Wikipedian kuva-arkisto)

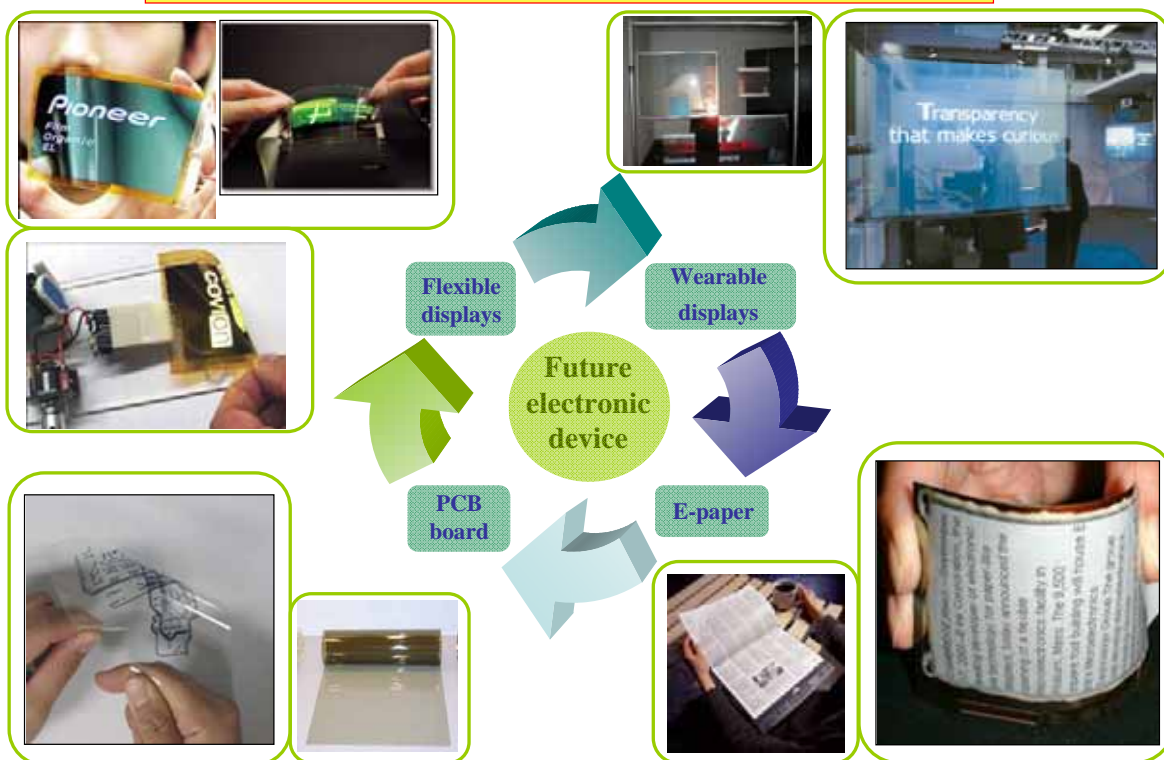
Perinteisistä materiaaleista valmistettuja transistoreja ei voi enää paljoa kutistaa. Arvioidaan että 10-20 vuoden kuluttua nykyisillä materiaaleilla ja valmistustekniikoilla Mooren laki on ”tullut tiensä päähän”. Puolijohtavasta yksiseinäisestä nanoputkesta on valmistettu transistoreja, joissa varaukset kulkevat luokka 100 000 cm/Vs ja jotka pystyvät kuljettamaan sekä negatiivista (elektroni) että positiivista (aukko) varauksia. Näin ollen nanoputki on eräs kandidaattimateriaali tulevaisuuden tietokoneiden transistoreihin.

Myös näytöissä tarvitaan transistoreja: jokainen näytön piste tarvitsee ainakin yhden. Näytön transistorit ovat paljon mikroprosessorien transistoreita suurempia. Ne ovat kokoluokkaa mikrometrejä. Niitä kutsutaan ohutkalvotransistoreiksi (TFT - thin film transistor). Nykyisissä jäykissä näytöissä käytetään joko monikiteisestä tai amorfisesta piistä valmistettuja ohutkalvotransistoreja. LCD näyttöä ohjaa yleensä amorfisesta piistä tehty hidask transistori. Sen transistoreiden nopeus on luokkaa 1 cm/Vs.

Aktiivinäyttö (esim. OLED) tarvitsee nopeamman, yleensä monikiteisestä piistä valmistetun transistorin. Sen nopeus on luokkaa 100 cm/Vs. Piistä tehdyt ohutkalvotransistorit eivät kuitenkaan ole taipuisia, joten niistä ei voi valmistaa täysin taipuisia esim. rullattavia näyttöjä. Tähän tarkoitukseen on jo kauan kehitetty orgaanisista materiaaleista puolijohtavia transistoreja. Näistä tehdyt transistorit ovat kuitenkin hitaita. Aukkojen nopeus on alle 1 cm/Vs, mutta elektronien nopeus luokkaa 0.001 cm/Vs. Nämä aineet ovat myös erittäin herkkiä reagoimaan kosteuden kanssa, jolloin näyttö täytyy erittäin huolellisesti suojata ilman kosteudelta.

Applications of flexible TCEs

courtesy Prof. Y.-H. Lee SKKU University, Korea



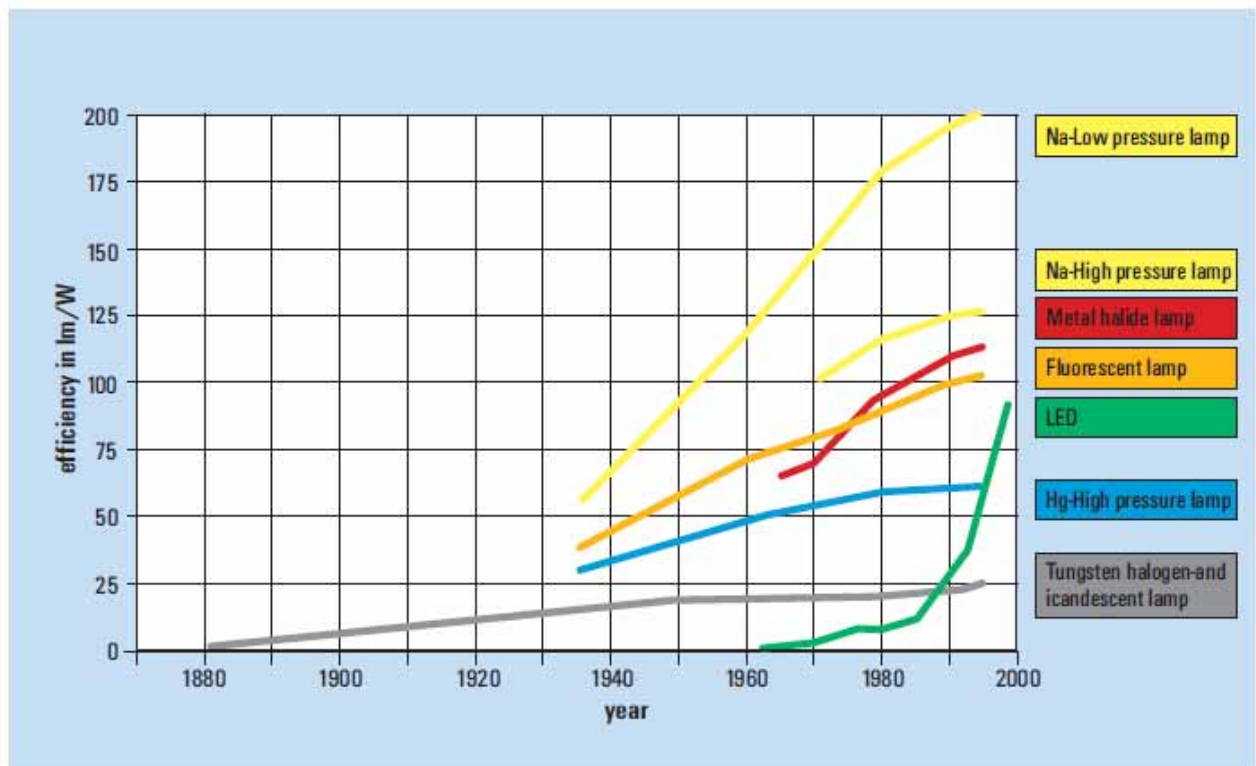
Kuva 5.5. Läpinäkyvien, taipuisien johtavien kalvojen sovelluksia ovat mm. taipuisat näytöt ja e-paperi. (Lähde: Prof. Young-Hee Lee, SKKU yliopisto, Korea)

Yksiseinäisten nanoputkien verkkojen on todettu toimivan hyvin ohutkalvotransistoreiden (TFT) materiaaleina, kun verkkojen tiheys on sopiva eli metalliset putket eivät yhdistä transistorin elektrodeja, vaan niiden väleissä on aina puolijohtavia putkia. Jos nanoputkiverkkotransistori tehdään pelkästään puolijohtavista putkista, on saavutettu nopeuksia 100-1000 cm/Vs. Tätä on vielä merkittävästi mahdollista parantaa aina yksittäisen putken liikkuvuuteen saakka. Tämä on mahdollista te-

kemällä nanoputkikalvo, missä monet rinnakkaiset, yksittäiset puolijohtavat putket yhdistävät elektrodit. Toisin kuin puolijohtavat muovit, nanoputket kuljettavat sekä aukkoja että elektroneja.

5.4. Hiilinanoputket valaisulaitteissa

Valaistus on merkittävä energian kuluttaja, noin 10 % tuotetusta sähköstä käytetään valaistukseen. Uudet valaistustekniikat tuottavat paljon enemmän valoa käytettyä energiamäärää kohden (kuva 5.6). Kärkitilaa tehokkuudessa pitää nyt katuvalaistuksessa yleisesti käytetty matalan paineen natrium-lamppu. Nanoputkista sähkökentässä irrottamat elektronit voivat tuottaa valoa erittäin paljon osuessaan valoa lähettävään aineeseen. Kyseistä kenttäemission perustuvaa valaistustekniikkaa kehitetään aluksi näyttöjen taustavaloksi, mutta myöhemmin myös näytön aktiivivaloksi ja jopa normaaliin valaistukseen.



Kuva 5.6. Eri valaisimien tuottaman valon määrä valaisimeen syötettyä energiaa kohden vuosiluvun funktiona (Lähde: M. Born, Th. Justel, *Europhotonics*, Dec./Jan.(2004)36).

5.5. Komposiittien valmistaminen nanoputkista

Komposiittisovellusten kannalta keskeiset nanoputkien lujuusominaisuudet ja lämmönkesto-ominaisuudet tulivat jo todetuiksi luvussa 4. Koska sp^2 sidos on erittäin vahva, myös yksittäiset nanoputket ovat lujia, kymmeniä kertoja terästä vahvempia. Nanoputki on myös kevyt materiaali sen tiheyden ollessa 1.4 g/cm^3 . Ruostumattoman teräksen tiheys on 8 g/cm^3 . Toisin kuin metallit, nanoputket ovat erittäin taipuisia, eivätkä ne menetä sähkönjohtokykyään taivutettaessa. Nanoputkien lämmönjohtokyky on myös erinomainen, noin kaksinkertainen verrattuna timanttiiin, joka oli

ennen nanoputkien keksimistä paras tunnettu lämmönjohdemateriaali. Verrattuna muoveihin nanoputket kestävät myös hyvin korkeita lämpötiloja.

Ongelmana komposiittisovelluksissa on kuitenkin vielä nanoputkien hinta. Myös työturvallisuuteen liittyvät haasteet kohdistuvat erityisesti komposiittisovelluksiin, joissa käytetään paljon paksuja moniseinäisiä nanoputkia. Laajat komposiittisovellukset edellyttävät sitä, että nanoputkien hinta on alle 100 USD/kilo. Nyt useat tuottajat kertovat pystyvänsä tuottamaan nanoputkia merkittävästi alle tuon hintakipurajan, joten lähivuosina on odotettavissa nanoputkien komposiittikäytön merkittävä kasvu. Samanaikaisesti useat nanoputkien tuottajat ovatkin lisäämässä tuotantokapasiteettiaan. Nanoputkien hintakysymykseen palataan tarkemmin jaksossa 6.4.

Moniseinäiset nanoputket ovat jo vähäisessä määrin kaupallisessa käytössä muovikomposiiteissa tehden ne mekaanisesti vahvemmiksi ja myös samalla sähköä paremmin johtaviksi. Esimerkkejä muovikomposiittisovelluksista nähdään mm. urheiluvälineissä ja sähköä johtavissa erikoismuoveissa.

6. Hiilinanoputkien tuottama arvonlisä tulevaisuudessa

6.1. Yhteenvedo hiilinanoputkien mahdollistamasta arvonlisästä

Hiilinanoputkien taloudellisesta kiinnostavuudesta kertoo että laajojen tieteellisten yleisjulkaisujen ohella (erityisesti Jorio ym. 2007²) monet kaupalliselta pohjalta toimivat arviointi- ja ennakointiyrietykset ovat vuosina 2008 ja 2009 esittäneet arvioitaan hiilinanoputkien tulevista sovelluksista ja markkinoista (mm. www.nanoposts.com, www.marketsandmarkets.com, www.bccresearch.com, www.electroiq.com).

Hiilinanoputkien tulevat keskeiset sovellukset ja markkinoiden laajuus ovat edelleen valistuneiden arvausten varassa. Koska tulevia menestyssovelluksia on mahdotonta tarkasti ennakoida, on ymmärrettävää, että esitetyt määrälliset arviot nanoputkien taloudellisesta merkityksestä vaihtelevat erittäin paljon. Taulukossa 6.1 esitettävä arvio hiilinanoputkien tarjoamista tulevista mahdollisuuksista on raportin tekijöiden synteesi monenlaisesta nanoputkien tulevaisuutta tarkastelevasta aineistosta.

Määrätietoisesti panostamalla hiilinanoputkiin Suomi voisi vuonna 2030 ottaa ainakin yhden prosentin ja elektroniikan hyvällä perusosaamisellaan enemmänkin maailman nanoputkimarkkinoista. Taulussa 6.1. esitetyn, toki suuria epävarmuuksia sisältävän laskelman perusteella Suomessa tuotettu arvonlisä sovelluksista voisi tällöin olla miljardin dollarin suuruusluokkaa.

² Jorio, A, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus (2007) Carbon Nanotubes, Heidelberg

Taulu 6.1. Hiilinanoputkien mahdollistama arvonlisä eri sovelluksissa maailmassa 2020 ja 2030

Sovellus	Hiilinanoputkien tuottama arvonlisä miljardia \$		Yksiseinäisiin hiilinanoputkiin perustuvien sovellusten osuus arvonlisästä	
	2020	2030	2020	2030
1. Akut ja paristot *	4	10-20	20%	50%
2. Taipuisien ja läpinäkyvien johtavien/puolijohtavien kalvojen sekä transistoreiden sovellukset mm. näytöt	3	8-20	75%	lähes 100%
3. Aurinkopaneelit ym. valosäkölaitteet*	2	10	20%	50%
4. Valaisulaitteet (mm. kenttäemissio)*	2	5	50%	lähes 100%
5. Autojen ja lentokoneiden materiaalit*	2	15	Hyvin vähän	25%
6. Muut komposiitit (mm. urheilu, tuulienergia)*	2	5	Hyvin vähän	50%
7. Aistimet tms. sensorisovellukset	1,5	5	lähes 100%	lähes 100%
8. Johtimet integroiduissa piireissä	0,5	3	20%	25%
9. Elektrostaattinen suojaus*	0,5	2-4	20%	25%
10. Superkapasitaattorit*	0,3	5	20%	50%
11. Lääkkeiden kuljetus kehossa tms. lääketieteen sovellukset	0,3	3	50%	lähes 100%
12. Polttokennojen elektrodit*	0,2	1-8	Hyvin vähän	50%
13. Suodattimet	0,2	0,2- 3		
14. Elektromekaaniset muistit	0,2	2	lähes 100%	lähes 100%
15. Laser	0,1	2		
16. Muut sovellukset	0,4	3		
Yhteensä	19,2	90-110		

Keskeinen lähde hiilinanoputkien tuottaman arvonlisän suuruusluokille on osana arviointihanketta toteutettu pienimuotoinen kansainvälinen Delfoi-tutkimus. Siihen osallistui hiilinanoputkien kehittelyn kansainvälisiä huippuja mm. nanoputkien keksijä japanilainen Sumio Iijima ja litium-akku-sovellusten keskeinen kehittäjä professori Morinobo Endo tutkijaryhmineen. Myös hyvin paljon nanoputkiin panostaneen korealaisen Samsung-yhtiön edustaja kuului paneeliin. Delfoi-tutkimus ja sen keskeiset tulokset on esitetty jaksoissa 6.3.–6.5. ja luvussa 8.

Kansainvälinen paneeli esitti arvioita siitä, miten nanoputkien eri sovellusalat kehittyvät suhteessa toisiinsa. Asiantuntija-arvioita on täydennetty tarkastelemalla hiilinanoputkille myönnettyjä patenteja ja tekemällä vertailuja toisten innovaatioiden patenteihin. Patenttitarkasteluun voidaan tehdä vertailua mm. toisiin lupaaviin nanohiiliin eli fullereeniin ja grafeeniin sekä nanoputkien nykyisiin keskeisiin kilpaileviin ratkaisuihin kuten indium-kalvoihin. Patenttianalyysin tulokset on esitetty jaksossa 6.2.

Arviot hiilinanoputkimarkkinoiden koosta poikkeavat taulukossa 6.1 olennaisesti joidenkin kaupallisten vuoteen 2015 viittaavien arvioiden tasoista. Keskeinen selitys on kaupallisissa arvioissa käytetyn lyhyemmän aikajänteen ohella taulukon 6.1. laskentaperuste.

Laskentaperusteena taulukossa 6.1. on hiilinanoputkien mahdollistama arvonlisä eri sovelluksissa. Hiilinanoputkien mahdollistamalla arvonlisällä tarkoitetaan tuottavuuden nousua ottamalla käyttöön hiilinanoputket. Vertailukohtana ovat nyt käytetyt tekniset ratkaisut. Esimerkiksi litium-akuissa käytetyn hiilimustan korvaamisella hiilinanoputkillla voidaan lisätä akun käyttöikää ja latausominaisuuksia ja näin merkittävästi edistää niiden käyttöä mm. sähköhybridiautoissa. Arvonlisä muodostuu tässä tapauksessa paitsi yksittäisen akun paranemisesta myös siitä, että akkuja aletaan käyttää ratkaisevasti aikaisempaa enemmän. Vaikka arvonlisän mahdollisuus tyypillisesti liittyy kannattavan tuotannon mahdollisuuteen, aivan yksiselitteinen tämä yhteys ei ole. Joskus nimittäin on löydetävissä vielä tuottavampi ja kannattavampi ratkaisu kuin hiilinanoputkien käyttö. Sellaiseksi on LiB akkujen anodien kehittämissä tarjottu mm. piinanoputkia. Kuitenkin on syytä huomata, että myös piinanoputkia käyttävissä LiB akun anodeissa käytetään nanohiilimateriaaleja kuten nanoputkia elektronien kuljettamiseen.

Arvonlisään pohjautuvat arviot ovat korkeita verrattuna niiden yritysten liikevaihtoon, jotka työskentelevät erityisesti hiilinanoputkia valmistavissa tai niiden sovelluksiin erikoistuneissa yrityksissä. Vain näiden yritysten liikevaihdon tarkastelu on kuitenkin hyvin harhaanjohtavaa, koska hiilinanoputkien tärkeimmät soveltajat tulevaisuudessa eivät mitään todennäköisimmin ole hiilinanoputkien valmistukseen erikoistuneita yrityksiä.

Esimerkiksi vuonna 2009 julkaistussa kaupallisessa Nanoposts.com-yrityksen tekemässä nanoputkien markkina-ennakkoinnissa ei lainkaan mainita Intel-yhtiötä. Kuitenkin tämä maailman johtava mikroprosessorien valmistaja käyttää jo hiilinanoputkia mitä moninaisimpiin tarkoituksiin³:

Intelillä on 107 Yhdysvalloissa hyväksyttyä patenttia hiilinanoputkille. Yksi Intelin monista sovelluksista on hiilinanoputkien käyttö lämmön kerääjinä suojelemassa mikroprosesseja. Intel on kehittänyt tähän tarkoitukseen nanoputkikomposiitteja, jotka on liitettävissä teollisesti integroituihin piireihin. Intel on todennut että nanoputkien avulla voidaan kerätä lämpöä 20 % enemmän kuin perinteisillä ratkaisuilla.

Intel ilmeisesti tekee pääasiassa itse sovelluksiinsa tarvitsemansa nanoputket. Pelkästään mainittu sovellus voi tarkoittaa sitä, että hiilinanoputkia löytyy tulevaisuudessa miljardeista elektronisista laitteista.

Hiilinanoputket jakautuvat sovelluksiin, joissa valmistettavien nanoputkien kilohinnalla on merkitystä ja toisiin, joissa käytettyjen nanoputkien määrät ovat niin pieniä, ettei kilohinnasta ole mielekää puhua. Nanoputkien kilohinnalla ennakoitavan merkitystä lähinnä tähdellä taulukossa 6.1 merkityissä sovelluksissa. Tärkeä sovellus, jossa nanoputkien kilohinnalla ei ole merkitystä, ovat taipuisat kalvot. Ne voidaan tehdä sähköä johtavaksi noin sadan nanometrin paksuisella nanoputkikerroksella. Noin grammalla hiilinanoputkia voidaan tehdä noin 1000 m² tällaista kalvoa. Monissa nanoputkia enemmänkin käyttävissä sovelluksissa puhe erillisistä nanoputkimarkkinoista ei ole mielekää, koska putket valmistetaan Intelin tavoin sovelluksen yhteydessä hiilimonoksidista tai muusta sopivasta hiililähteestä.

³ Alton Parrish Heat Sinks: Hot Market for Cool Carbon Nanotubes October 11, 2009 (www.associatedcontent.com/article/2275515)

Käytettyjen arviointiperusteiden erilaisuudesta huolimatta arviot eri sovellusalueiden suhteellisesta tärkeydestä ovat kaupallisissa ennakkoinneissa ja taulukossa 6.1 melko lähellä toisiaan. Eräässä kaupallisessa arvioissa vuonna 2015 noin kolmannes muista kuin sotilaallisista sovelluksista liittyisi elektroniikkaan ja tietojenkäsittelyyn. Erityisesti mainitaan nanoputkien käyttö elektronisten laitteiden näytöissä. Toisen kolmanneksen ei-sotilaallisista sovelluksista muodostaisivat sovellukset lentokoneteollisuuteen, avaruusteollisuuteen, autojen valmistukseen ja energiasektoriin. Kolmannen kolmanneksen muodostaisivat muut sovellukset kuten urheiluvälineet, pakkaaminen ja painaminen, tekstiilit, ympäristönsuojelu sekä terveydenhuolto.

Toinen kaupallinen arvio jaottelee nanoputkista erityisesti hyötyvät yritykset seuraaviin ryhmiin: nanomateriaalien tarjoajat, nanotekniikkaan erikoistuneet yritykset, elektroniikan komponenttien ja laitteiden valmistajat, näyttöjen valmistajat, autojen valmistajat, lentolaitteiden valmistajat, puolustusteollisuus, lääketieteellisen kuvantamisen yritykset, lääkeyhtiöt, kemikaalien valmistajat, rakentamisen komponenttien valmistajat, aurinkopaneelien valmistajat, turbiinien valmistajat sekä pakkausmateriaalien valmistajat.

Maailmalla on jo yrityksiä, jotka erittäin laaja-alaisesti hakevat sovelluksia hiilinanoputkille. Markkinoiden valtaamisessa monet niistä ovat erityisesti panostaneet patenteihin. Yksi tällainen yritys on Yhdysvalloissa toimiva Unidym -yhtiö, joka on vastikään laajentanut toimintaansa Koreaan. Yhtiöllä on sen kotisivujen mukaan (2.2.2010) 200 nanoputkiin liittyvää patenttihakemusta ja 90 myönnettyä patenttia hyvin erilaisista sekä nanoputkien valmistukseen että käyttöön liittyvistä sovelluksista. Yhtiö ilmoittaa kotisivuillaan, että sille on vaateita 300 erilaiseen sovellukseen. Sovellusalueikseen se luettelee läpinäkyvät elektrodit, ohutkalvotransistorit, polttokennojen komponentit, superkapasitaattoreiden komponentit, akkujen komponentit, muistisovellukset, elektrokemialliset laitteet, virtalähteet, valolähteet, optiset laitteet, katalyysin edistäjät, sähkömagneettisen suojauksen, elektromekaaniset johtimet, sensorit, johtavat komposiitit, rakennekomposiitit, lääketieteelliset laitteet ja lääkkeiden kuljetuksen laitteet.

6.2. Nanoputkien taloudellisen merkityksen ennakkointia patentoinnin perusteella

Erilaiset patenttiaineistot

Ennen paneutumista ennakkointi- ja arviointihankkeen tärkeimpään omaan tietoaaineistoon eli huippuasiantuntijoiden Delfoi-tutkimukseen tarkastellaan tässä jaksossa hiilinanoputkien tulevia sovelluksia patentointiin perustuen.

Patentteja tarkastelemalla voidaan hakea vastauksia kolmeen nanoputkien tulevia sovelluksia koskevaan kysymykseen:

- 1) Missä laajuudessa innovaatioita voidaan odottaa nanoputkilta verrattuna sen kanssa kilpaileviin ratkaisuihin?
- 2) Milloin nanoputkien sovelluksia otetaan tuotannossa laajasti käyttöön?
- 3) Mihin sovellutukset tulevat merkittävimmin kohdistumaan?

Ensimmäinen ratkaistava kysymys on, millaiseen patenttiaineistoon tarkastelu perustetaan. Analyysissä on päädytty käyttämään kahta aineistoa. Toisen muodostavat Yhdysvalloissa vuoden 1976 jälkeen myönnetty patentit. Nämä patentit ovat haettavissa USA:n patenttitoimiston kotisivuilta osoitteesta www.uspto.gov. Tämän aineiston etuna on, että käytännöllisesti katsoen kaikki maailmanlaajuisesti olennaiset keksinnöt on patentoitu Yhdysvaltoihin. Niillä keksinnöillä, joita ei ole

patentoitu Yhdysvaltoihin voi tulkita olevan vähemmän tai vain paikallista merkitystä. Ongelman kuitenkin muodostaa, että tärkeät keksinnöt on voitu ensin patentoida Yhdysvaltojen ulkopuolelle. Yhdysvaltojen patenttineistoa on jo tässä raportissa käytetty luvussa 1 nanotekniikka- ja nanoputkipatenttien patenttien määrän kehityksen kuvauksessa sekä mm. vertailtaessa mikroprosessoreihin ja nanoputkiin liittyviä patenteja.

Tässä jaksossa käytetään aluksi USA:n patenttineistoa vertaillen mikroprosessorien ja hiilinanoputkien patentointia. Tällä tarkastelulla pyritään vastaamaan varsinkin kahteen ensimmäiseen kysymykseen. Tämän jälkeen käytetään toista vielä laajempaa aineistoa, joka on käytettävissä Euroopan Patenttitoimiston kotisivuilta osoitteesta www.epo.org. Kyseessä ovat cemet -tietokannan kaikki maailmassa myönnettyt patentit vuoden 1978 jälkeen. Tämän aineiston ongelmana ovat hyvin monenlaiset patentointikäytännöt maailman eri osissa. Esimerkiksi Japanissa on ollut tapana patentoida sellaisiakin keksintöjä, joita Euroopassa tai Yhdysvalloissa ei pidetä patentoinnin arvoisina. Toisaalta maailmanlaajuisen aineiston voi tulkita olevan ”askeleen edellä” keksintöjen tuoreudessa Yhdysvalloissa myönnettyjen patenttien ja muualla kuin Yhdysvalloissa myönnettyjen patenttien osalta. Tässä mielessä aineisto sopii erityisen hyvin vastaamiseen kolmanteen kysymykseen.

Nanoputkien sovellusten kehityksen rinnastaminen mikroprosessorien sovelluksiin

Tietoyhteiskunnan kehityksen kannalta mikroprosessorit ovat olleet ehkä eniten kehitystä vauhdittanut innovaatio. Mikroprosessorien erilaista sovelluksista kertovat patentit, joissa esiintyy sana ”microprocessor”. Tosin joskus patentit on jopa tarkoituksellisesti salaustarkoituksessa muotoiltu niin, ettei niitä löydetä luontevimmalla käsitteellä. Karkean käsityksen mikroprosessorihin liittyvien sovellusten kehityksestä saa joka tapauksessa tekemällä eri vuosia koskevia hakuja patenteista, joiden abstrakteissa on mainittu sana ”microprocessor”. Tällaiset haut sivuilta www.uspto.gov ovat mahdollisia vuodesta 1976 lähtien.

1976-1980	1981-1985	1985-1989	1990-1994	1995-1999	2000-2004	2004-2009
445	1766	2696	2875	4207	3562	2492

Taulu 6.1 Myönnettyt USA:n patentit, joiden abstrakteissa on mainittu sana ”microprocessor”.

Ensimmäiset nanoputkiin liittyvät patentit myönnettiin 1990-luvun alkuvuosina. Sana nanoputki eli ”nanotube” tosin vakiintui käyttöön vasta vähitellen. Tämä selittää vain muutaman patentin ennen vuotta 2000, jossa on käytetty abstraktissa sanaa nanotube.⁴

1995 – 1999	2000-2004	2005-2009
3	191	666

Taulu 6.2 Myönnettyt USA:n patentit, joiden abstrakteissa on mainittu sana ”nanotube”

Aivan ilmeisesti nanoputkipatenttien määrä jatkaa voimakasta kasvuaan. Tästä kertoo se, että USA:n Patent Office:ssa vuoden 2009 lopussa hyväksymistä oli odotamassa noin 8000 patenttiha-

⁴ Tässä on käytetty rajoitetumpaa hakuja kuin taulussa 1.1. Karkeasti arvioiden lukumäärät pitäisi kertoa kolmella määrien tekemiseksi vertailukelpoiseksi. Vertailu myöhemmin tarkasteltavaan cemet-tietokantaan (taulut 6.4 -6.6.) edellyttäisi lukumäärän kertomista noin yhdeksällä.

kemusta, joissa jossain kohdassa hakemusta esiintyy sana ”nanotube” (www.nanopatentsandinnovations.blogspot.com). Vertailukelpoisesti taulussa 5.1 käytetyn rajoitetun patenttihaun kanssa päätöstä odottavien patenttien määrä olisi runsaat 2500 patenttia.

Innovaatiotutkimuksen yksi yleinen tulos on, että innovaatiot leviävät ns. S –käyrää noudattaen. Aluksi innovaatioiden sovellusten kasvu on hidasta. Mikäli kyseessä on merkittävä innovaatio, se voittaa ”lapsentautinsa” ja sovellukset alkavat jollain hetkellä nopeasti lisääntyä. Uudet sovellukset ilmenevät ensin patenteina ja tietyllä viiveellä tuotteina markkinoilla. Joskus tosin voi käydä niin, että patenttien perusteella lupaavat sovellukset eivät johda markkinoilla menestyviin tuotteisiin. Esimerkiksi kasvigeenitekniikan monet patentit eivät ole johtaneet myytäviin tuotteisiin.

Nanoputket rinnastuvat sovellustensa puolesta todennäköisesti enemmän mikroprosessorien kuin kasvigeenitekniikan sovelluksiin. Uhkana ovat tosin todelliset tai kuvitellut nanoputkien terveysriskit, joihin palataan luvussa 8.

Olettaen, että nanoputkien kehitys muistuttaa mikroprosessorien käyttöönoton mallia, on kiintoisaa etsiä kautta mikroprosessorien historiassa, jolloin patentointi muistutti nanoputkien viimeisen viiden vuoden patentointia. Tästä voidaan ennakoita sitä ajankohtaa, jolloin nanoputkien markkina-sovellutukset alkavat laajassa mitassa vaikuttaa.

Nanoputkipatentoinnille vuosina 2005–2009 löytyy taulussa 6.3. esitetyllä tavalla vastine mikroprosessorien patentoinnista ajanjaksolta 1978-1982.

USA:ssa hyväksytyyn patentin abstraktissa sana ”microprocessor”		USA:ssa hyväksytyyn patentin abstraktissa sana ”nanotube”	
1978	90	2005	82
1979	131	2006	130
1980	169	2007	126
1981	272	2008	159
1982	270	2009	170

Taulu 6.3 Vertailukelpoiset vaiheet mikroprosessorien ja hiilinanoputkiin liittyvässä patentoinnissa

Jos nanoputkien sovellukset etenisivät samassa tahdissa kuin mikroprosessorien sovellukset, voidaan yllä olevan taulun perusteella päätellä, että nanoputkien markkinat kääntyvät nopeaan kasvuun vuoden 2020 vaiheilla. Mikroprosessorien markkinat kääntyivät nimittäin vuonna 1992 erittäin nopeasti, kun PC- markkinat lähtivät nopeaan kasvuun. Toki jo aiemminkin mm. mikroprosessorien työstökonesovellukset olivat laajassa käytössä.

Hiilinanoputket muihin innovaatioihin verrattuina sekä tulevat sovellusalueet patentoinnin perusteella

Jakson alussa esitetyllä tavalla seuraavassa siirrytään käyttämään cemet -tietokannan kaikkia maailmassa myönnettyjä patenteja vuoden 1978 jälkeen. Tämä tietokanta on käytettävissä Euroopan Patenttitoimiston kotisivuilta osoitteesta www.epo.org.

Millaisen kuvan maailmassa periodilla 1979 – 15. helmikuuta 2010 myönnettyt patentit antavat hiilinanoputkien asemasta kaikkien nanotekniikan sovellusten joukossa sekä nanoputkien kanssa monissa sovelluksissa kilpailevista uusista materiaaleista: fullereenista, grafeenista ja piinanoputkista ?

Vertailu voidaan tehdä lähtien patenteista, joiden otsikoissa tai abstrakteissa esiintyy sanoissa tai sanan osissa nano, carbon nanotube, fullerene, graphene tai silicon nanotube. Määrät on pyöristetty lähimpään sataan lukuun ottamatta piinanoputkien harvoja uusia patenteja.

Hakusana patentin abstraktista tai otsikosta	Kaikki vuoden 1979 jälkeiset cemet-tiedoston patentit	Vuonna 2009 ja vuoden 2010 alussa myönnetty patentit	Uusien patenttien osuus
carbon nanotube	7500	1400	19%
nano	37100	6100	16%
fullerene	2800	200	5%
graphene	400	200	50%
silicon nanotube	300	50	17%

Taulu 6.4. Hiilinanoputkille ja sen kanssa kilpaileville materiaaleille myönnetty patentit

Nanoputkipatenttien osuus kaikista nanoon viittaavista patenteista on noin 20%. Osuus näyttäisi uusien patenttien osuuden perusteella olevan edelleen lievässä nousussa. Fullereeneihin liittyvä patentointi on ollut selvästi hiipumassa. Aineistosta löytyy kuitenkin heikko signaali fullereenin uudesta tulemisesta osana nanobud-materiaalia. Vuonna 2009 hyväksyttiin kaksi patenttia liittyen tähän nanoputken ja fullereenin yhdistelmään. Piinanoputken sovellutukset näyttäisivät kasvavan nyt suunnilleen samassa tahdissa kuin hiilinanoputkien, mutta patenttien määrän perusteella niiden merkitys näyttäisi jäävän vähäiseksi. Tämä ei toki sulje pois mahdollisuutta, että jokin niiden sovellus kuten käyttö litium-akkujen anodeissa voi osoittautua erittäin tärkeäksi.

Grafeeni näyttäisi patentoinnin kasvun perusteella muodostavan eräänlaisen tulevaisuuden villin kortin. Materiaaleina grafeeni ja hiilinanoputki ovat kuitenkin hyvin lähellä toisiaan ja niiden voi ennakoida etenevän sovelluksissa pikemminkin toisiaan täydentäen kuin korvaten toisiaan. Myös nanoputkien keksijän, Delfoi-tutkimuksessa kuullun japanilaisen Sumio Iiliman mukaan grafeenin sovellukset ovat vielä tieteen tasolla kalvojen valmistukseen liittyvien vaikeuksien vuoksi.

Hiilinanoputkien patenttien määriä voidaan verrata myös jo ”kypsiin sovelluksiin”. Vertailtaviksi voidaan ottaa määrällisesti eniten käytetty muovi polyeteeni, mikroprosessori, näyttöjen materiaalina nanoputkien haastama indium-metalli ja matkapuhelin.

Hakusana patentin abstraktista tai otsikosta	Kaikki vuoden 1979 jälkeiset cemet-tiedoston patentit	Vuonna 2009 ja vuoden 2010 alussa myönnetty patentit	Uusien patenttien osuus
carbon nanotube	7500	1400	19%
polyethylene	yli 100000	4300	noin 2%
microprosessor	77000	3100	4%
indium	21400	1000	5%
mobile phone	42700	4800	11%

Taulu 6.5. Hiilinanoputkien ja muutamien arvonsa osoittaneiden innovaatioiden patentit

Polyeteeni-muovi on otettu esimerkiksi elämää monin tavoin jo mullistaneesta innovaatiosta. Pelkästään tämän muovin myynti ylittää 30 miljardia dollaria ja sen tuottama arvonlisä voidaan arvioida sadoiksi miljardeiksi dollareiksi. Sen jatkuvasta merkityksestä teknologiselle kehitykselle kertoo, että vaikka tämä muovi keksittiin jo 1930-luvulla, siihen perustuvia uusia patenteja myönnettiin edelleen noin kolminkertainen määrä nanoputkipatentteihin verrattuna. Toki uusien patenttien suhde aiemmin myönnettyihin on jo hyvin alhainen (karkea arvio 2 %) ja polyeteeni ei enää epäilemättä muodosta innovatiivisinta osaa keksinnöissä.

Tietoyhteiskuntakehityksen avainnovaatio mikroprosessori on tuottanut vielä vuodesta 2009 lähtien yli kaksinkertaisen määrän patenteja verrattuna hiilinanoputkiin. Uusien patenttien osuus suhteessa vanhoihin on kuitenkin selvästi alhaisempi kuin nanoputkien tapauksessa. Nanoputkien nykyistä patentointia voidaan rinnastaa mikroprosessoreiden patentointiin 1980-luvun alussa. Tällä perusteella taulukon 6.1. arvio nanoputkisovellusten taloudellisesta läpimurrosta vaikuttaa varsin perustellulta.

Indium ja varsinkin sen käyttöön perustuvat ITO-kalvot ovat keskeinen hiilinanoputkien kilpailija muissa kuin komposiittisovelluksissa. Indiumin käytön on ennakoitu edelleen kasvavan voimakkaasti ainakin vuoteen 2015 saakka (ks. jakso 6.5. 3). Indiumiin liittyvät patentit ylittävät kokonaisuudeltaan lähes kolmikertaisesti myönnetty nanoputkipatentit, mutta määrällisesti kasvu on jo pienempää kuin nanoputkipatenteissa. Tällä perusteella on ennakoitavissa, että vuoden 2015 jälkeen nanoputket kykenevät jo tasavertaisesti haastamaan ITO-kalvot, vaikka indium-metallin hinta ei nousisikaan monien ennakoimalla tavalla voimakkaasti sen saannin vaikeutumisen vuoksi.

Vaikka hiilinanoputkista ja muista nanohiilistä voi tulla merkittävä mahdollisuus Suomen kansantaloudelle, tiedot viimeaikaisesta patentoinnista kertovat siitä, että myös matkapuhelimiin kannattaa edelleen panostaa. Vaikka matkapuhelinmarkkinat ovat jo kauan kasvaneet, uusiin matkapuhelimiin viittaavien patenttien osuus on edelleen 10 prosenttia mikä on todella korkea luku ottaen huomioon patentoinnin alkamisen jo 1970-luvulla.

Missä sitten näyttäisivät olevan hiilinanoputkien lupaavimmat mahdollisuudet vuoden 1979 jälkeen myönnettyjen patenttien ja uusien patenttien perusteella?

Taulusta 6.6 voidaan päätellä, että merkittävistä sovellusalueista patentointi kasvaa nyt nopeimmin sähköä johtavissa kalvoissa ja komposiittisovelluksissa. Vähemmän keskeisiä nopeasti patentointiaan lisääviä sovellusalueita olisivat aurinkopaneelit, suodattimet ja lääkkeiden kuljetukseen liittyvät sovellukset. Myös transistoreiden, muistien, polttokennojen ja sensoreiden tapauksessa patentointi lisääntyy edelleen varsin nopeasti. Elektrodien ja valaisulaitteiden patentoinnin kasvu on ollut muita alueita hitaampaa. Tulosta voi kuitenkin tulkita myös niin, että näillä alueilla ollaan jo etenemässä kaupallisiin sovelluksiin.

Patentointiin viitataan vielä myöhemmin arvioitaessa nanoputkien eri sovellusalueita Delfoi-tutkimuksessa kuultujen asiantuntijoiden kannanottojen pohjalta.

Hakusana patentin abstraktista tai otsikosta sanan ”nanotube” ohella	Kaikki vuoden 1978 jälkeiset cemet-tiedoston patentit	Vuonna 2009 ja vuoden 2010 alussa myönnetyt patentit	Uusien patenttien osuus ⁵
electrode	1516	306	xx
anode	406	48	x
cathode	737	59	o
lithium tai battery	158	31	xx
film	1299	296	xxx
transparent	299		
flexible	69		
field emission	695	49	o
display	609	100	xx
capacitor	120	22	xx
super capacitor	14		
composite	890	195	xxx
composite light	25		
light	421	70	xx
light emission	95	10	x
light source	90	9	x
solar cell	54	14	xxx
laser	157	19	x
transistor	388	73	xx
memory	232	39	xx
sensor	296	52	xx
microscope	139	9	o
fuel cell	148	29	xx
filter	90	22	xxx
drug	45	10	xxx
drug delivery	23		

Taulukko 6.6. Nanoputkien sovellusaloja patentoinnin perusteella

6.3. Delfoi-tutkimus nanoputkisovellusten tuottamasta arvonnisästä

Argumentoivaa Delfoi-menetelmää (AD–menetelmää) on käytetty monissa eduskunnan tulevaisuusvaliokunnan toteuttamissa teknologian ennakointi- ja arviointihankkeissa mm. mittavassa Terveystieteiden tutkimuskeskuksen tulevaisuudet –hankkeessa.⁶ Perinteisessä jo 1950-luvulta lähtien mm. Yhdysvaltojen avaruushjelmassa käytetyssä Delfoi-tekniikassa asiantuntijoita lähestyttiin toistuvasti posti- tai

⁵ Osuus > 20% xxx, osuus 15-20% xx, osuus 10-15% x, osuus < 10 o

⁶ Argument Delphi menetelmä on kuvattu kirjassa Kuusi, Osmo (1999). Expertise in the Future Use of Generic Technologies, Government Institute for Economic Research, Research Reports 59, Helsinki, J-Paino Oy. Tämä kirja on tuotettavissa pdf-muodossa sivuilta www.vatt.fi. Toinen viitattu kirja on Kuusi O., J. Kinnunen, O-P. Ryyänen, M. Myllykangas, J. Lammintakanen (2006) Suomen Terveystieteiden tutkimuskeskuksen tulevaisuudet, kirjassa Terveystieteiden tutkimuskeskuksen tulevaisuus, Eduskunnan kanslian julkaisu 3/2006. Se on tulostettavissa pdf-muodossa tulevaisuusvaliokunnan raporttina.

nykyisin sähköpostikyselyin. AD-menetelmälle on ollut luonteenomaista, että ensimmäisen postikyselykierroksen korvaavat asiantuntijoiden haastattelut. Haastattelut rakentuvat tiettyihin teemoihin tai väliin kysymyksiin vastaamiseen. Niiden yhteydessä voidaan esittää jo toisten henkilöiden/asiantuntijoiden arvioita kuitenkin niin, että etukäteen kuultujen asiantuntijoiden henkilöllisyys salataan.

Vapaamuotoisen aineiston pohjalta tutkimuksen suorittajat (Delphi managers) muotoilevat asiantuntijoiden näkemyksiä heijastelevia ratkaisuvaihtoehtoja sekä niihin liittyviä teesejä tai näkökohtia. Ajatuksena teesien muotoilussa ei ole hakea yksimielisyyttä, vaan pikemminkin etsiä niitä ratkaisumalleja tai näkökohtia, joista panelistit ovat eniten eri mieltä. Ajatuksena on, että vasta kun erimielisyydet on aukaistu, mahdollisuuksia on aitoon erilaisia näkemyksiä kokoavaan synteysiin.

Toisella postitse tai tyypillisesti nykyisin sähköpostin välityksellä toteutettavalla kierroksella panelistit arvioivat sekä teesejä että anonyymeinä esitettyjä perusteluja teeseille (argumenteille) sekä esittävät lisänäkökohtia.

Verrattuna Terveystieteiden tulevaisuuden hankkeeseen vuosina 2008 ja 2009 toteutettu hiilinanoputkien tarjoamien mahdollisuuksien ja terveystieteiden Delfoi-kartoitus oli vähemmän systemaattinen. Sen paneeli edusti kuitenkin hiilinanoputkien tuntemuksen ehdotonta kansainvälistä huippua. Panelisteista useimmat ovat alan kansainvälisiä huippututkijoita, jotka professori Esko Kauppinen tuntee henkilökohtaisesti.

Aineistoa kerättiin kahdella lomakkeella, joihin asiantuntijat vastasivat joko kirjallisesti tai Kauppinen haastattelemina. Alustavan vaiheen lomakkeella pyydettiin kommentteja etukäteen laadittuun arvioon niiden tuotteiden markkinoista, joissa käytetään hiilinanoputkia vuosina 2018 ja 2028. Toisessa vaiheessa sovellukset ryhmiteltiin liitteessä 1 esitetyllä tavalla pääryhmiin valmistustekniikan samankaltaisuuden perusteella. Eri vaiheissa saatuja vastauksia ei tuloksia esitettäessä erotella.

Panelistit olivat aakkosjärjestyksessä seuraavat. Heihin viitataan myöhemmin numeroituina, mutta Delfoi-tutkimuksen anonyymisyysperiaatetta noudattaen muussa järjestyksessä kuin seuraavassa.

Prof. Liming Dai, Daytonin yliopisto, Ohio, USA

Pitkän uran eri yliopistoissa Kiinassa, Australiassa ja Yhdysvalloissa tehnyt Dai on erikoistunut hiilinanoputkien ja muiden nanohiilien valmistuksen tekniikoihin

Prof. Morinobu Endo, Shinshun yliopisto, Nagano, Japani

Jo 1970-luvulla uransa aloittanut kansainvälisesti erittäin arvostettu nanohiilien ja erityisesti moniseinäisten hiilinanoputkien tutkija ja sovellusten kehittäjä mm. Li-akkuihin. Japanin kansallisen hiilitutkijoiden yhdistyksen puheenjohtaja.

Dr. Patrice Gaillard, Arkema, Ranska

Gaillard johtaa Arkema-yhtiön nanoputkituotantoprosessin kehitystä.

Prof. Sumio Iijima, Nagoyan yliopisto, Japani

Pidetään yleisesti vuonna 1991 julkaistun artikkelin perusteella nanoputkien keksijänä. Hänen vuonna 2002 saamaansa ”Benjamin Franklin Medal in Physics” palkintoa perusteltiin seuraavasti: "for the discovery and elucidation of the atomic structure and helical character of multi-wall and single-wall carbon nanotubes, which have had an enormous impact on the rapidly growing con-

densed matter and materials science field of nanoscale science and electronics." Yliopistotyön ohella ollut aktiivisesti kehittämässä nanoputkien sovelluksia NEC-yhtiössä

Pasi Keinänen, Amroy Oy, Lahti, Suomi

Keinänen kehittää nanoputkiern komposiittisovelluksia.

Dr. Jong Min Kim, Samsung Electronics Co, Korea

Varapääjohtaja Kim johtaa Samsung yrityksen tutkimusta koskien lukuisia nanoputkien elektrooniikkasovelluksia.

Prof. Young Hee Lee, Sungkyunkwan Yliopisto, Korea

Nanoputkien monipuolinen tutkija ja sovellusten kehittäjä. Korean opetusministeriö valitsi yhdeksi ”yhdestätoista kansallisesti merkittävästä tutkijasta” vuonna 2005

Prof. Richard Martel, Montrealin yliopisto, Kanada.

Martelin ryhmä tutkii hiilen nanoputkien sähkönjohtavuutta ja optisia ominaisuuksia, sekä kehittää mm. niiden transistori-, sensori ja energiasovelluksia. Ennen siirtymistään Montrealin yliopistoon, prof. Martel toimi tutkijana IBM laboratoriossa Dr. Phaeton Avouriksen ryhmässä, ja kehitti maailman ensimmäisen transistorin, jonka toiminta perustuu yksittäiseen, yksiseinäiseen hiilen nanoputkeen.

Dr. Shingo Morimoto, Hiilimateriaalien tutkimuskeskus, Shinshu yliopisto, Nagano, Japani

Morimoto toimii vanhempana tutkijana prof. Endon johtamassa Shinshu yliopiston nanohiilitutkimuskeskuksessa Naganossa. Ennen liittymistään prof. Endon ryhmään hän toimi Showa Denko yrityksessä kehitysinsinöörinä, ja kehitti maailman ensimmäisen moniseinäisten hiilinanoputkien kaupallisen tuotantoprosessin 1980- ja 90-luvuilla prof. Endon yliopistotutkimuksen pohjalta.

Dr. Marcelo Motta, Thomas Swan Co., Englanti

Motta kehittää nanoputkien tuotantotekniikkaa ja hakee sovellusmarkkinoita Thomas Swan -kemianalan yrityksessä.

Prof. Janos B. Nagy, Namurin Yliopisto, Belgia

Nagy on tutkinut hiilinanoputkien valmistusta CVD tekniikalla ja kehittänyt putkien sovelluksia Namurin yliopistossa Belgiassa 1990 luvulla. 2002 hän perusti NanoCyl-yrityksen (www.nanocyl.com), joka tuottaa ja myy hiilen nanoputkia.

Prof. Yutaka Ohno, Nagoyan yliopisto, Japani

Erikoistunut hiilinanoputkien optisiin ominaisuuksiin ja transistorisovelluksiin.

Pääjohtaja Yoshitoshi Yamagiwa, Nissei Plastic Industrial CO, Japani

Dr. Yamagiwa johtaa yrityksensä nanomateriaaliosastoa ja kehittää nanoputkien muovikomposiitteja. Haastattelu yhdessä Dr. Masashi Suganuman ja johtaja Atsushi Koiden kanssa.

Delfoi-tutkimuksen tulokset esitetään jaksoissa 6.4. ja 6.5. sekä luvussa 8. Hiilinanoputkien tulevaa hintakehitystä ennakoivassa jaksossa 6.4. luodaan pohjaa tutkimuksen keskeiset tulokset esittävälle jaksolle 6.5. Luvussa 8 tarkastellaan panelistien arvioita nanohiilien terveystarpeista.

Tulokset esitetään Delfoi-tekniikan yleisten periaatteiden mukaisesti panelistien nimiä mainitsematta. Sen sijaan kullekin panelistille on annettu oma numeronsa. Numerojärjestys ei seuraa yllä esitettyä panelistien järjestystä.

6.4. Hiilinanoputkien laadun ja hinnan kehitys

Maailmanlaajuisesti nanoputkien kaupallisia valmistajia on enemmän kuin 40 (www.nanotube-suppliers.com). Valtaosa putkien valmistajien pääkonttoreista on Yhdysvalloissa, vaikka putkien tuotanto tapahtuu kasvavassa määrin Kiinassa. Eurooppalaisia valmistajia ovat saksalaiset Bayer Material Science ja Arry, belgialainen Nanocyl, ranskalainen Arkema, itävaltalainen Carbon 21 ja englantilainen ADS. Kiinassa on neljä kansallista tuottajaa. Tuotettujen putkien markkinoiksi vuonna 2009 www.nanotube-suppliers.com arvioi 200 miljoonaa dollaria. Kaupallinen tuotanto liittyy pääasiassa moniseinäisiin nanoputkiin. Pisimmälle hiilinanoputkien massatuotannossa näyttää pääseen CNano Technology. Yritysvierailun yhteydessä, johon prof. Esko Kauppinen osallistui, kalifornialaisen yhtiön toimitusjohtaja ilmoitti vuonna 2009 yhtiönsä kykenevän valmistamaan kilon moniseinäisiä putkia Kiinan tehtaillaan alle 10 dollarin kustannuksella. Myös ranskalainen Arkema on ilmoittanut voivansa tuottaa laadukkaita putkia 30 euron kilohintaan. Näitä putkia myydään sekoitettuna polymeerimateriaaliin. Rajoitteeksi muodostuu aivan ilmeisesti tuotantokapasiteetti, koska Cnano-yhtiö ilmoittaa kotisivuillaan vuotuiseksi tuotannokseen vain 500 tonnia nanoputkia.

Lähes Cnanon tasoinen tuottaja on Japanilainen Showa Denko –yhtiö uusien investointiensä jälkeen. Vuotuisesti valmistusmääräksi yhtiö ilmoittaa 400 tonnia. Tuotantomäärä on nelinkertaistunut vuoden 2007 kapasiteetista. Valmistuksessa käytetään yhtiön kehittämää uutta tekniikkaa. Valmistettavia nanoputkia suunnitellaan komposiittisovelluksiin ja niiden sähkönjohtavuus on korkeaa tasoa. Putkia suunnitellaan käytettävän mm. pinnoituksiin ja kovalevyjen tehokkaaseen pakkaamiseen. Nanoputkia Showa Denko –yhtiö ennakoii myyvänsä vuonna 2015 noin 300 miljoonalla eurolla.

Ilmeisesti nanoputkien edullisen massatuotannon rajoitteena alkaa olla tuotantokustannusten asemasta yritysten tarve suurilla myynnin katteilla peittää aiemmin syntyneet kehityskustannuksensa. Hintojen raju aleneminen saattaa kuitenkin seurata ensimmäisestä todella paljon hiilinanoputkia käyttävästä soveltajasta, joka pystyy itse valmistamaan putket tai sopimaan niiden valmistamisesta erikoishintaan varta vasten tarkoitukseen rakennetussa tehtaassa.

Kuten edellä on todettu, nanoputkimateriaalin hinnalla ei ole kuitenkaan ratkaisevaa merkitystä muiden sovellusten kannalta. Hinnan asemasta nanoputkien laadulla on pieniä määriä käyttävissä sovelluksissa usein ratkaisevan tärkeä merkitys. Paljon nanoputkia tarvitsevien sovelluksissa kuten litium-akkujen, aurinkopaneelien ja kulkuneuvojen ja urheiluvälineiden komposiittimateriaalien tapauksessa putkien hinnalla on kuitenkin erittäin merkittävä vaikutus sovellusten taloudelliseen mielekkyyteen. Delfoi-tutkimuksen asiantuntijat arvioivat hintakysymystä seuraavasti:

Asiantuntija 1: Hiilinanoputken hinta ei ole tärkeä monissa sovelluksissa.

Asiantuntija 2: Kaksi- ja moniseinäisten putkien hinta on 2-5 kertaa hiilimustan hinta. Hinta on olennainen vain komposiittisovelluksissa. Ei ole olennainen elektroniikassa eikä ohut- tai paksukalvosovelluksissa

Asiantuntija 3: Putkien valmistus on edelleen olennainen ongelma sekä yksi- että moniseinäisten putkien tapauksissa. Erityisesti moniseinäisten putkien laatutaso on ongelma. Showa Denkon putket ovat lämpökäsiteltyjä, mutta seurauksena on korkea hinta. On mahdollista, että heikkolaatuisille ja halvoille putkille syntyy omat sovellukset. Kiina on nopeasti kehittämässä heikkolaatuisten putkien massatuotantoa.

Asiantuntija 4: Moniseinäisten hiilinanoputkien hinta on vielä enemmän kuin 100\$/ kg, mikä on raja kaupallisesti mielekkäille komposiittisovelluksille.

Asiantuntija 3:n tavoin on mielekästä olettaa, että nanoputkimarkkinat jakautuvat bulkkisovelluksiin, missä nanoputkien laatu voi olla vaihteleva ja erikoissovelluksiin, joissa tarvitaan laadultaan korkeatasoisia käyttötarkoitukseen räätälöityjä putkia. Vielä vuonna 2008 ennakoitiin, että nanoputkia voidaan tuottaa 50\$/kg komposiittisovelluksiin ”keskipitkällä aikavälillä”. Kuten jakson alussa esitetyin varauksin todettiin, jo nyt Cnano-yhtiö ilmoittaa pääsevänsä ratkaisevasti alempiin tuotantokustannuksiin. Erikoissovellusten tarvitsemien putkien valmistuksessa on joka tapauksessa edelleen suuria ongelmia. Vielä voitettaviksi ongelmiksi www.nanoposts.com mainitsee epätasaisen laadun ohella epätasaisen kokojakauman sekä vaikeudet hiilinanoputkien nanokomposiittien karakterisoinnissa.

6.5. Ennakoitu arvonlisä hiilinanoputkien eri sovellusaloilla

Seuraavassa tarkastellaan hiilinanoputkien sovelluksia ennakoidussa vuoden 2020 tärkeysjärjestyksessä tuotetun arvonlisän osalta. Kutakin sovellusta tarkastellaan niin, että lyhyen johdattelun jälkeen esitetään panelistien kommentit.

Seuraavaan on koottu yhteenvetona Delfoi-panelistien esittämät arviot hiilinanoputkien mahdollistamasta arvonlisästä vuonna 2020 ja 2030. Nämä suuruusluokka-arviot ovat olleet keskeisenä lähtökohtana taulun 6.1. arvioille.

Moniseinäisten hiilinanoputkien markkinoiden arvo liittyen akkuihin, komposiitteihin, kaapeleihin, polttokennojen elektrodeihin ja valosähköisiin laitteisiin:

Asiantuntija 5:	5 miljardia \$ 2020 ja 20 miljardia \$ 2030
Asiantuntija 6:	15 miljardia \$ 2020, 30 miljardia \$ 2030
Asiantuntija 7:	20 miljardia \$ 2020, 100 miljardia \$ 2030 valaistus: 20 miljardia \$ 2020, 40 miljardia \$ 2030
Asiantuntija 8:	akut ja paristot 2020: 6 miljardia \$ 2020, 50 miljardia \$ 2030 komposiittisovellukset vähän 2020, 20 miljardia \$ 2030 valaistus vähän 2020, 10 miljardia \$ 2030
Asiantuntija 10:	tuulivoimaloiden siivet nanoepoksista 3 miljardia \$ 2020, 6 miljardia \$ 2030

Taipuisien ja läpinäkyvien johtavien/puolijohtavien kalvojen sekä transistoreiden sovellukset mm. näyttöihin:

Asiantuntija 7:	näytöt 100 miljoonaa \$ 2020, 1 miljardi \$ 2030 muu 100 miljoonaa \$ 2020 1 miljardi \$ 2030
Asiantuntija 9:	yli 2 miljardia \$ 2020

Lääketieteen sovellukset:

Asiantuntija 9:	50-100 miljoonaa \$ 2020, 1-5 miljardia \$ 2030
Asiantuntija 7:	lääkkeiden kuljetus ja diagnostiikka 20 miljoonaa \$ 2020, 1 miljardi \$ 2030

6.5.1. Litium akut ja paristot

Vuoden 2020 suurimman arvonlisän eli noin 4 miljardia dollaria ennakoidaan syntyvän akkuihin ja paristoihin liittyvistä sovelluksista. Akkuihin liittyvät käsitteet electrode, anode, cathode ja lithium patenttihakemusten abstrakteissa tuottivat myös erittäin paljon osumia. Uusien patenttien suhteellisen vähäinen osuus voidaan tulkita niin, että tämä sektori on jo muita lähempänä kaupallisia sovelluksia. Vuoden 2030 vaihteluväli 10-20 miljardia dollaria liittyy olennaisesti siihen päädytäänkö pitkällä aikavälillä akkupohjaisiin ratkaisuihin vai polttokennoihin kulkuneuvojen energianlähteinä. Voi myös käydä niin, että akkujen anodeissa piinanoputkia tarvitaan hiilinanoputkien lisäksi niiden toiminnan tehostamiseen.

Jotta kulkuneuvoissa ja ennen muuta henkilöautoissa voitaisiin siirtyä laajassa mitassa käyttämään sähköä energianlähteenä, avainasemassa olevissa litium-akuissa täytyy tapahtua ratkaisevaa parannemista kahdessa suhteessa. Ensinnäkin litium-akkujen käyttöön tulee olennaisesti pidentyä. Toisen keskeinen edellytys on, että akulla voidaan pitkään ajaa yhdellä latauksella. Molemmissa suhteissa hiilinanoputket näyttävät tarjoavan erittäin lupaavia mahdollisuuksia, mutta toistaiseksi litium-akkuja on kulkuneuvokäytössä merkittävästi vasta erikoistarkoituksissa kuten haarukkatrukeissa.

Akkusektoria hyvin tunteva asiantuntija 3 kommentoi nanoputkien tarjoamia näkymiä akkuteknikalle seuraavasti kesällä 2009:

Hiilinanoputket toimivat jo tehokkaana lisänä litium-akkujen anodissa. Äskettäin niitä on alettu käyttää myös katodin lisäaineena. Moniseinäiset hiilinanoputket ovat muodotumassa avainmateriaaliksi seuraavan sukupolven ladattavien autojen litium-akuissa. Näyttää siltä, että hiilinanoputket estävät litium-akkuja menettämästä latautumiskykyään.

Akkuteknologian sovelluksia myös erinomaisesti tunteva asiantuntija 11 esitti syksyllä 2008 seuraavan arvion:

Litium-akuissa käytettiin vuonna 2008 Sony-yhtiön sovelluksissa noin 100 tonnia moniseinäisiä hiilinanoputkia. Käyttökohteina olivat matkapuhelimet, kamerat ja kannettavat tietokoneet. Näissä käytöissä akkujen määrä kasvaa noin 1,6 miljardista akusta noin 3 miljardiin akkuun vuonna 2009.

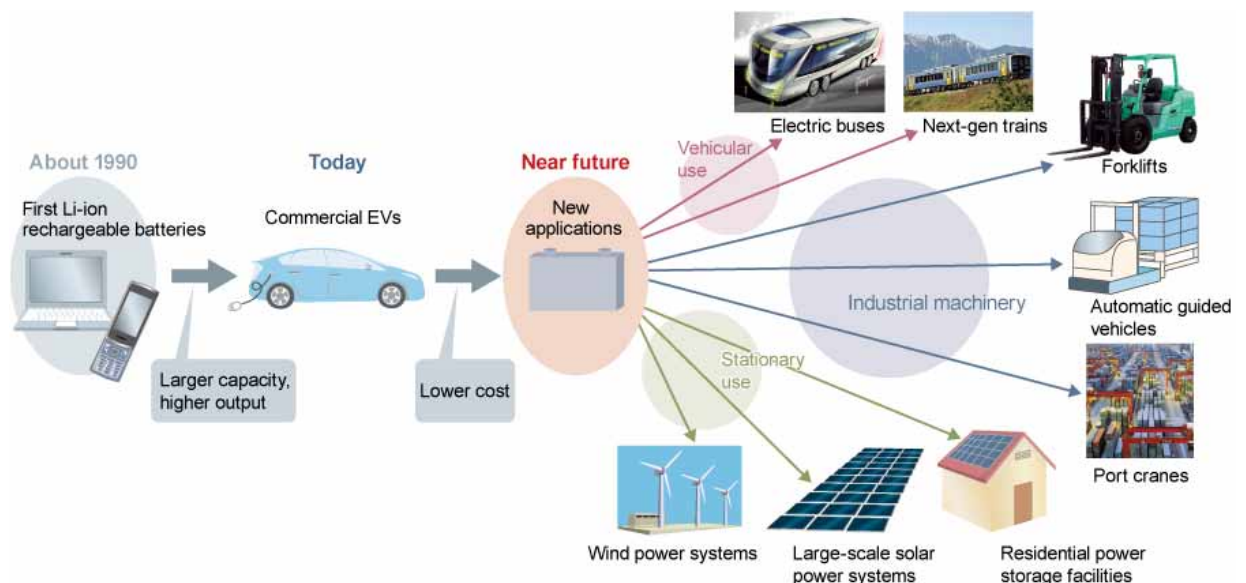
Vuonna 2010 litium-akkuja aletaan käyttää merkittävässä määrin sähköautoissa. Yksi hybridiauto tarvitsee noin 200 matkapuhelimen akkua toimiakseen, ja sähköauto noin 3000 (Kuva 5.1. luvussa 5). Tästä syystä akkujen tarve nousee aivan uudelle tasolle. Keskeinen hiilinanoputkien valmistaja Japanissa – Showa Denko – on vastaamassa tähän haasteeseen moninkertaistamalla hiilinanoputkien valmistuksensa. Paitsi Li-akkujen tehostuminen muutokseen ajaa lyijyakkujen suuret ympäristöongelmat Kiinassa ja

muissa kehitysmaissa. Litium-akut tulevat tästä syystä korvaamaan akkuja paitsi sähköhybridautoissa myös tavallisissa autoissa.

Kun Li-akkuun lisätään moniseinäisiä hiilinanoputkia, niiden käyttöikä kasvaa kaksinkertaiseksi lyijyakkuun verrattuna. Myös luotettavuus on huipputasoa. Vain 2–3 ja tulevaisuudessa vain yksi akku miljoonasta ei toimi kunnolla.

Erittäin lupaava mahdollisuus on kotitalouksien sähkön varastoinnin mahdollisuus erityisesti, jos sähkö tuotetaan ydinvoimalla. Japanissa sähköstä 30 prosenttia tuotetaan ydinvoimalla, joka tuottaa tasaisesti sähköä päivällä ja yöllä. Yöllä tarvitaan sähköä kuitenkin selvästi vähemmän kuin päivällä. Ongelma on kasvamassa yhä suuremmaksi, kun ydinvoiman osuus on kasvamassa 50 prosenttia sähkön tuotannosta eikä tuotantoa tasaavaa vesivoimaa ole lisää käytettävissä. Professori Endon tutkijaryhmä on kehittänyt Li-akkuihin perustuvan järjestelmän, jolla kotitaloudet voivat varastoida yösähköä. Järjestelmän hinnaksi on arvioitu 3000 dollaria ja käyttöikäksi kymmenen vuotta. Jos 20 miljoonaa taloutta Japanissa alkaa käyttää sitä, se vastaa kolmen ydinvoimalan tuotantoa. Nyt tämä energia menee hukkaan jäähdytysvetenä mereen tai järviin.

Yksi tärkeä mahdollisuus on yhdistää aurinkopaneelit ja akut sähkön tuottamiseksi matkapuhelimien tukiasemille haastavissa ympäristöissä kuten Iranissa ja Saudi-Arabiassa tai kehitysmaissa kuten Intiassa, joissa sähkön tuotanto on epävakaa. Kuvassa 6.1. hahmotetaan Li-paristojen monia lähitulevaisuuden mahdollisia sovelluskohteita.



Kuva 6.1. Li-pariston lähitulevaisuuden monet sovellukset (Lähde: Nikkei Electronics Asia February 2010).

Asiantuntija 7 edusti paljon edellisiä asiantuntijoita varovaisempaa tulkintaa nanoputkien mahdollisuuksista akuissa:

Energiantuotannossa lupaavimpia mahdollisuuksia tarjoavat litium-akku, polttokenno ja valosähköiset laitteet. Litium-akku soveltuu erityisesti autoihin ja aurinkoenergian keruuseen. Hiilinanoputkien mahdollisuudet litium-akuissa on hyvin todennettu. Kuitenkaan niillä ei ole vielä selvää kustannusetua muihin hiilimateriaaleihin. Sekä nanoputkien suorituskyvyn on parannettava että hinnan laskettava. Lisäksi materiaalien stabiili-

suus ja luotettavuus energian varastoinnissa on tärkeää ja voi olla haasteellista hiilinanoputkille.

Asiantuntija 6 viittasi hiilinanoputkien mahdollisuuksiin ympäristöystävällisenä energiatekniikkana:

Uudenlaisten energiamuotojen kehittämisen tärkeys on ilmeistä sen vuoksi, että energian kulutus on hälyttävässä määrin lisääntymässä nopean talouskasvun vuoksi maailmassa. Maailman kasvava väestö on yhä riippuvampi energiaa käyttävistä laitteista. Kun olemme yhä tietoisempia kasvihuonekaasujen tuhoisista vaikutuksista planeettaamme, on yhä tarpeellisempaa kehittää puhtaita ja uusiutuvia energiajärjestelmiä kuten akkuja ja superkapasitaattoreita, jotka ovat parempia kuin nykyisten energiajärjestelmien elektrodit. Sekä kysynnän kasvu että tarjonnan mahdollisuudet tukevat hiilinanoputkien käyttöä suurimittakaavaiseen puhtaan ja uusiutuvan energian tuottamiseen.

Koska kohtisuorasti toisiinsa liitetyt hiilinanoputket elektrodina voivat tarjota suuren pinta-alan ja nopean kinetiikan (latautumisen?), tärkein este hiilinanoputkiperusteisille energiajärjestelmille näyttäisi olevan tällaisten nanoputkikimppujen tuottaminen suurimittakaavaisesti edulliseen hintaan.

6.5.2. Polttokennot ja superkapasitaattorit

Akkujen kilpailija kulkuneuvojen energianlähteenä ovat nopeasti latautuvat superkapasitaattorit. Niiden menestys riippuu olennaisesti polttokennojen käytöstä autojen energianlähteinä. Niillä voidaan myös hyödyntää autojen jarrutusenergiaa. Toistaiseksi Li-akku näyttää olevan niskan päällä sovelluksissa, mutta ainakin kaukaisemmassa tulevaisuudessa tilanne voi muuttua. Patentoinnin pohjalta tämä ei tosin vaikuta kuitenkaan kovin uskottavalta, koska käsite ”fuel cell” ei tuottanut erityisen paljon uusia patenteja.

Asiantuntija 11: Professori Endon ryhmä kehitteli yhdessä Hitachi-yhtiön kanssa polttokenno – superkapasitaattori – ratkaisun voiman lähteiksi matkapuhelimille. Litiumparistot kehittyivät kuitenkin niin nopeasti, että Hitachi-yhtiön ohella myös muut japanilaiset yhtiöt lopettivat kannettavien polttokennosysteemien kehittelyn.

Asiantuntija 3: Superkapasitaattorit vaativat läpimitaltaan erityisen suuria putkia. Hiilinanoputkien etu on stabiilisuus verrattuna aktivoituun hiileen, kun jännite on yli 3 V. Nippon Zeon on valmistamassa erityisen suuria yksiseinäisiä nanoputkia superkapasitaattoreihin. Perinteisesti sovelluksissa käytetyn aktiivihiihen hinta on noin 200 \$/g. Komposiittikapasitaattorit tarjoavat lupaavan mahdollisuuden.

Asiantuntija 8: Superkapasitaattorit ovat tarpeen, jotta energiaa voitaisiin varastoida pienempään tilaan. Avainasiana sovelluksissa on luotettavuus.

6.5.3. Taipuisat ja läpinäkyvät kalvot ja transistorit

Tässä sovellusten ryhmässä nanoputkien keskeinen kilpailija vuoden 2020 vaiheilla lienee tämän tuotealueen nykyinen keskeinen materiaali indium ja sen yhdisteenä valmistettu ITO-kalvo. Konsulttiyhtiö NanoMarkets (www.NanoMarkets.com) arvio vuonna 2009 valmistuneessa raportissaan ITO-kalvojen markkinoiden kasvavan vuoden 2009 noin 3.2 miljardista 10.9 miljardiin dollariin vuonna 2016. ITO-kalvon keskeisiksi haastajiksi raportti nimeää läpinäkyvät oksidit (TCO:t) ja

hiilinanoputket. Niiden markkinoiden NanoMarkets arvioi kasvavan 30 miljoonasta 940 miljoonaan dollariin vuosina 2009–2016.

Patentoinnin pohjalta nanoputkikalvot ovat vahvasti tulossa myös uusien patenttien suuren osuuden perusteella. Delfoi-asiantuntijat esittivät sähköä tai lämpöä johtavista kalvoista seuraavia arvioita. Näitä sovelluksia korostivat erityisesti huippuasiantuntija 3 sekä asiantuntija 9.

Asiantuntija 3: Taipuisa elektroniikka on todellinen mahdollisuus yksiseinäisille hiilinanoputkille. NEC-yhtiön vuonna 2009 julkistama menetelmä hiilinanoputkitransistorien valmistamiseksi painamalla muovikalvolle on hyvin lupaava mahdollisuus. Myös aurinkopaneeleihin ja OLED- valaisimiin liittyy paljon mahdollisuuksia. Venyvät hiilinanoputkilla päällystetyt kalvot ovat keskeisiä sensorisovelluksissa ja muistipiireissä.

Asiantuntija 9: Sovelluksissa markkinapotentiaali on erittäin suuri. Mahdollisuuksien toteutuminen riippuu kuitenkin ratkaisevasti kilpailukyvystä toisiin ratkaisuihin verrattuna. Tehokkuus toiminnassa on edelleen pääeste, vaikka jotkut tutkijaryhmät ovat jo ratkaisseet tämän ongelman. Lämmönsäätely on materiaalitieteessä suhteellisesti alikehittynyt alue. Perinteiset lämmön johtimet ovat yleisesti ottaen raskaita ja kalliita. Lämmön hallinta hiilinanoputkilla voi olla sekä halvempaa että tehokkaampaa.

Asiantuntija 8 oli hieman varovaisempi arviossaan:

Haasteena on kehittää äärimmäisen ohut elektrodi, mikä on vielä erittäin vaikeaa erityisesti kierteisyyden hallinnan vaikeuden vuoksi. Tarvetta markkinoilla on kuitenkin hyvin paljon taipuisille ja kannettaville näytöille.

Keskeinen taipuisien ja läpinäkyvien kalvojen sovellus ovat näytöt. Asiantuntija 7 esitti tästä sovel-lusalueesta seuraavan arvion:

Seuraava trendi näyttömarkkinoilla tulevat olemaan joustavat ja läpinäkyvät näytöt. Läpinäkyvää ja taipuisaa kalvoa voidaan käyttää niissä elektrodeina. Toistaiseksi tarjolla olleiden hiilinanoputkikalvojen johtavuus on ollut kymmenen kertaa heikompi kuin ITO- kalvoissa, mikä on hidastanut niiden teollista käyttöönottoa. Sovelluksia voisi kuitenkin jo nyt löytyä kosketusnäytöistä.

Puolijohtavaa yksiseinäistä nanoputkea voidaan käyttää korvaamaan CVD- ja LCD-näyttöjä, jotka on valmistettu painamalla. Ratkaisevaa nopealle kasvulle ovat näyttöjen luotettavuus, valmistuksen yksinkertaisuus ja tasalaatuisuus. Niissä on vielä paljon parannettavaa.

Asiantuntija 1 näki sekä mahdollisuuksia että ongelmia nanoputkien soveltamisessa transistorien valmistukseen:

Panostukset piipohjaisiin tuotteisiin ovat edelleen valtavat verrattuna muihin materiaaleihin. Piipohjaisia CMOS-piirejä ei voi enää tehdä paljoa pienemmiksi, joten uusia kanavatransistoriratkaisuja tarvitaan. Jotta hiilinanoputki voisi lunastaa tämän mahdollisuuden, tulisi saada hallintaan putkien kierteisyys, sijoittaminen, kytkeminen toisiinsa, materiaalikustannukset ja tuotantokustannukset. Yksittäinen SWCNT field effect transistor (SWCNT-FET) on 100 kertaa nopeampi kuin piipohjainen transistori.

(a) Notebook PC with completely flexible display (c) Pen-sized rollup display



(b) Flexible e-book reader and portable music player



(d)



Kuva 6.2. Lähitulevaisuuden taipuisia kannettavia kulutuselektronikan konseptilaitteita (a) ja (b) Sonyn taipuisa näyttö, e-paperi ja musiikkisoitin, (c) Samsungin rullattava näyttö ja (d) Nokian Morph-konsepti. (Lähteet: a-c. Nikkei Electronics Asia February 2010 ja d - Wikipedia kuva-arkisto).

6.5.4. Komposiittimateriaalit kulkuneuvoissa ja muissa sovelluksissa

Komposiitit muodostavat mitä ilmeisimmin erittäin olennaisen sovellusalueen nanoputkille myös tähän sektoriin liittyvien patenttien määrän ja uusien patenttien osuuden perusteella. Jaksossa 6.3. jo viitattiin asiantuntija 11 arvioon komposiittisovellusten nanoputkien hinnasta. Asiantuntijan kommentti oli seuraava:

Moniseinäisten hiilinanoputkien valmistuskustannukset ovat keskeinen kysymys komposiittisovellusten kannalta. Suurimittakaavaiset sovellukset edellyttävät nanoputkien alle 100 USD/kg hintaa.

Kuten jaksossa 6.4. todettiin, ainakin Cnano yhtiön tuotantokustannukset ovat nyt ilmeisesti vain murto-osa kriittisenä pidetystä 100 USD/kg hinnasta. CNano esittelee teknologiaansa kotisivuillaan seuraavasti (www.cnanotechnology.com):

Täällä CNanossa olemme kehittäneet ainutlaatuisen katalyyttiprosessin, jolla hiilinanoputkia voidaan valmistaa jatkuvana prosessina tuhansia kiloja. Tämä patentoitu tuotantomenetelmä voittaa monet perinteiset tavat valmistaa hiilinanoputkia, joiden tuotto on matala ja jotka eivät mahdollista jatkuvaa valmistusta. Jatkuvalla nanoputkien valmistuksella kaupallisessa reaktorissa pystymme valmistamaan suuria määriä hyvin tasalaatuisia nanoputkia. Valmistamamme nanoputket ovat kasaumina, joiden enimmäispituudet ovat parin sadan mikrometrin luokkaa. Suunnittelemlamme prosessilla nanoputket voidaan levittää erilaisiin matriisimateriaaleihin, jotka voivat olla nesteitä, polymeerejä, metalleja, keraamisia materiaaleja jne. Aikaansaadut komposiitit ovat osoittautuneet läpimurroiksi monenlaisissa sovelluksissa.

Asiantuntija 11 totesi edelleen komposiittimateriaalisovelluksista seuraavaa:

MWCNT- polymeerikomposiittejä on jo kehitetty autoja, lentokoneita ja myös avaruussukkulaa varten. Uusien materiaalien valmistuminen lentokoneiden käyttöön vie kuitenkin vähintään 7 vuotta.

Asiantuntija 4:n arvio komposiittisovelluksista oli vapaasti teknisiä tietoja tulkiten seuraava:

MWCNT-metallikomposiiteilla, jossa on MWCNT:tä 1 % painosta, voidaan parantaa magnesiumin lujuutta noin 20% ja lämmönjohtavuutta noin 30%. Jos nanoputkien osuus on 12 % painosta, lujuus lähes kaksinkertaistuu. Kitkan aiheuttamaa kuumenemistä voidaan vähentää joissain metalliyhdisteissä yli puolella.

MWCNT polymeerikomposiittien etuna on myös helpompi käsiteltävyys. Tarjolla on valtavia sovellusmahdollisuuksia lentokoneissa, autoissa, matkapuhelimissa ja kotielektroniikan sovelluksissa. Edellytyksenä on moniseinäisten nanoputkien hinnan laskeminen alle 100\$/kg. Jo hinnalla 50 USD/kg odotettavissa on nopea kasvu.

6.5.5. Valaisulaitteet ja laser

Valaisulaitteet (Field emission lightning) ovat kuuluneet ensimmäisiin hiilinanoputkien kaupallisiin sovelluksiin. Patenttianalyysin perusteella tähän sovellusalueeseen myös uskotaan varsin paljon. Tosin uusien patenttien osuus ei ole erityisen korkea. Asiantuntija 7 näki tällä alueella edelleen hyvin lupaavia mahdollisuuksia:

Hiilinanoputkien hyvin lupaava sovellusala ovat valaisulaitteet. Hiilinanoputkien vahvuus on mahdollisuus tehdä tasomaisia valaisulaitteita sekä sisä- että ulkokäyttöön ja si- nertävää valoa tuottavilla lampuilla voidaan korvata elohopealamppuja. Ratkaisevia ovat kuitenkin sovellusten hinta, tehokkuus ja elinikä/kestävyys. Tähän tarvitaan vielä hiilinanoputkisovellusten kehittelyä edelleen.

Nanoputkia voidaan käyttää myös laser-sovelluksissa, vaikka asiantuntija 1 ei nähnyt tässä lähitu- levaisuudessa kovin mittavia sovellusmahdollisuuksia. Pitkällä tähtäimellä avautunee kuitenkin todennäköisesti merkittäviä sovelluksia:

Laser-sovellukset soveltuvat nyt parhaiten pienille yrityksille, koska käyttöä on nyt lä- hinnä vain tutkimuksissa käytettävissä lasereissa. Pitkällä tähtäimellä mahdollisuutena on kuitenkin kommunikointi olennaisesti nykyistä suuremmin nopeuksin (ns. fem- tosecond pulsing, pulssin pituus vain 10^{-15} sekuntia)

6.5.6. Aistimet tms. sensorisovellukset

Kuten tarkastelut jaksossa 6.2. osoittivat, sensorit kuuluvat nanoputkien sovellusten kärkipäähän sekä patenttien määrällä että uusien patenttien osuudella mitaten. Alue on myös sikäli Suomen kan- nalta kiinnostava, että Nokia yhtiö on kehittämässä matkapuhelimista monin tavoin ympäristöönsä tarkkailevia laitteita. Delfoi-panelistit esittivät seuraavia näkemyksiä sensorisovellutuksista:

Asiantuntija 1: Hiilinanoputkista saadaan erittäin herkkiä sensoreita, joita voidaan käyt- tää lääketieteen sovelluksissa, kaasujen tunnistamisessa jne. Markkinat ovat kehittymäs- sä. Mm. Osaka U./Matsumoto –yhtiön biosensorit omaavat suuren potentiaalin.

Asiantuntija 2: Sensoreilla tulee olemaan tärkeitä sovelluksia. Sensorit eivät vielä yllä ihmisten ja eläinten havaintokyvyn tasolle, mutta nanoputket voivat mahdollistaa tämän.

Asiantuntija 3: Venyvät hiilinanoputkilla päällystetyt kalvot ovat keskeisiä sensoriso- velluksissa ja muistipiireissä.

Asiantuntija 9: Yksittäiset putket sensoreina ovat jo käytössä mikroskoopeissa. Markki- nat ovat kasvamassa 2020 50–100 milj. USD.

6.5.7. Lääkkeiden kuljetus kehossa tms. lääketieteen sovellukset

Patentoinnin perusteella ainakin lääkkeiden kuljetukseen liittyvät sovellukset ovat vielä varsin vä- häisiä. Siitä päätellen, että monet asiantuntijat kommentoivat tätä sovellusaluetta, johtopäätös voi kuitenkin olla myös väärä.

Asiantuntija 3: Biologiset ja lääketieteelliset sovellukset ovat tärkeitä tulevaisuudessa.

Asiantuntija 8: Odotettavissa on sovelluksia syöpien hoitoon (mm. hyperthermia). Myös lääkkeiden kuljetus nanoputkien sisällä on lupaava mahdollisuus. Näissä sovellutuksissa on kuitenkin tärkeää varmistaa niiden turvallisuus.

Asiantuntija 9: Kehitteillä on erikoislaitteita mittauksiin ja tarkkoihin diagnooseihin. Kehitteillä on myös tarkkaan kohdennettua syöpien käsittelyä. Nanoputkien käyttö lääkkeiden kuljetukseen ja syöpien hoitoon vaatii kuitenkin vielä testauksia. Paljon tämän alan tutkimusta on tehty, vaikka vasta muutama toimiva lähinnä sensorisovellus on onnistuttu kehittämään. Tällä sektorilla kilpailu on kovaa ja lääkeyhtiöt tekevät kehitystyötä salaten tuloksiaan muilta.

Asiantuntija 11: Implanttisovelluksia on kehitteillä.

6.5.8. Muita sovelluksia

Delfoi-panelistit eivät kommentoineet muita patenttianalyyysillä esiin nousseita sovelluskohteita. Patenttien määrän perusteella olisi voinut ennakoida enemmän viittauksia muistisovelluksiin, jotka tosin lienevät vielä varsin kaukana kaupallisista sovelluksista. Ainoa muisteihin liittyvä kommentti oli seuraava:

Asiantuntija 3: Venyvät hiilinanoputkilla päällystetyt kalvot ovat keskeisiä sensorisovelluksissa ja muistipiireissä.

Varsin nopeasti patentoinniltaan lisääntyneet sovellukset liittyen suodattimiin eivät saaneet asiantuntijoilta lainkaan mainintoja.

7. Nanohiilten merkitys Suomen tulevaisuudelle

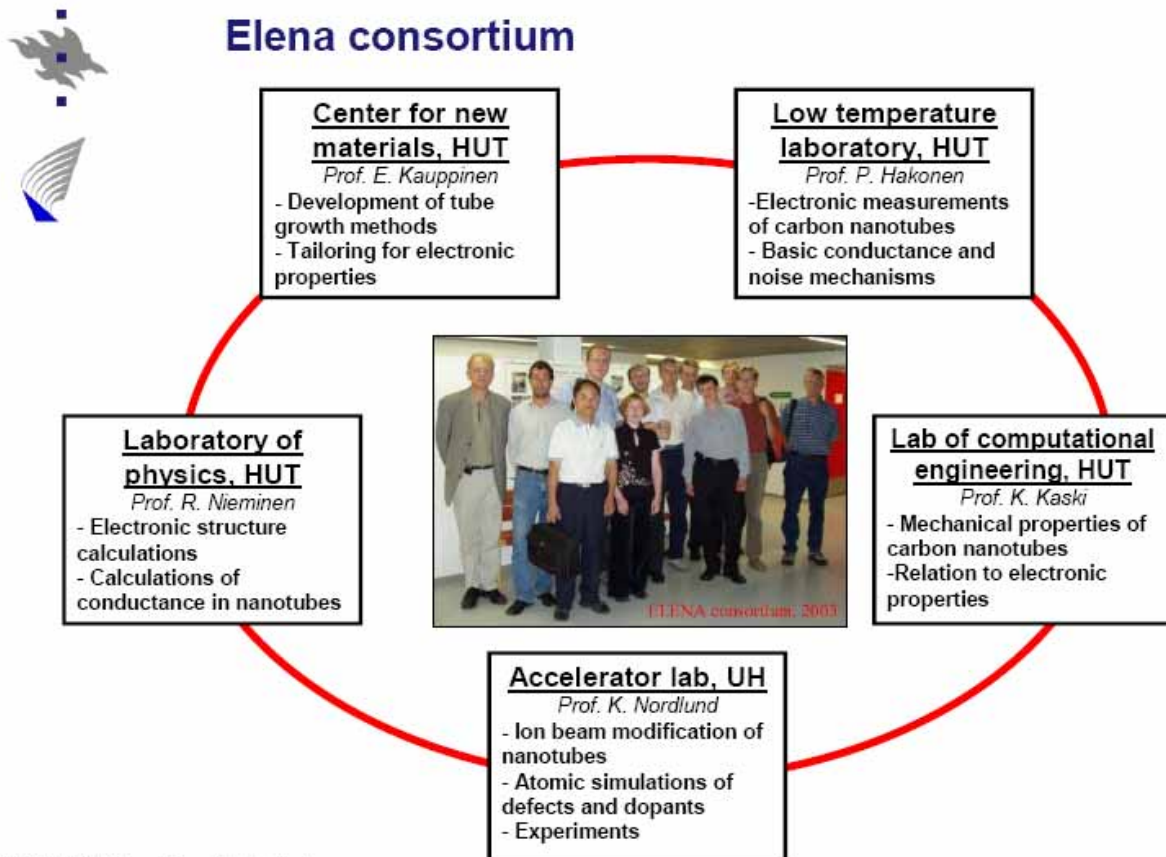
Hiilen nanoputkien laajamittainen teollinen soveltaminen on juuri alkamassa. Tähän viittaa asiantuntija-arvioiden ohella nanoputkien teollisen tuotannon kasvu sekä sovellutusten kypsyminen patenteista kaupallisiksi tuotteiksi. Moniseinäisiä putkia (MWCNT) on jo usean vuoden käytetty litiumioniparistoissa. Tämä sovellus on merkittävässä kasvussa hybridi- ja sähköautojen vaatimien keveiden ja kestävien akkujen vuoksi. Moniseinäisten putkien komposiittisovellukset ovat samoin nopeasti tulossa markkinoille. Nanoputkien tuotannon tehostuminen ja tuottajien määrän kasvu ovat laskemassa putkien hintoja merkittävästi alle 100 USD/kg. Tätä pidetään yleisesti ”kipurajana” nanoputkien kaupallisesti kannettaville komposiittisovelluksille. Vuonna 2020 ja erityisesti 2030 moniseinäiset nanoputket ovat ilmeisesti laajasti käytössä muovi-, metalli- ja muissa komposiittimateriaaleissa. Nanoputket parantavat näiden materiaalien mekaanisia ominaisuuksia sekä sähkön- ja lämmönjohtokykyä. Uudet materiaalit ovat erittäin tärkeitä myös energia- ja laivanrakennusteollisuudessa.

Yksiseinäisten putkien ohutkalvojen elektroniikkasovellukset ovat tulollaan. Taipuisan elektronikan (mm. Nokian Morph-konsepti) merkittävä läpilyönti edellyttää uusia materiaaleja läpinäkyviksi johteiksi ja puolijohteiksi. SWCNT ja grafeeni lienevät jo 2020 laajamittaisessa käytössä kannettavissa päätelaitteissa.

Suomen pitää nyt rohkeasti tarttua nanohiilien tarjoamiin mahdollisuuksiin ja kehittää niihin perustuvasta osaamisesta kansallinen vahvuus, eräänlainen nanohiiliklusteri. Tähän tarjoaa aidon mahdollisuuden se, että Suomeen on jo kehittynyt Euroopan mittakaavassa ainutlaatuinen nanoputkien ”osaamisklusteri”. Sen ytimenä on kuvan 7.1. Espoon Otaniemessä vaikuttava ”Elena consortium”. Ei ole pelkkä sattuma, että EU:n rahoittaman erityisesti nanoputkiin keskittyneen Carbon Nanotube Devices at Quantum Limit eli CARDEQ-projektin koordinaattorina toimi Aalto yliopiston

Kylmälaboratorio. Jotain kertoo myös se, että Googlessa haku sanoilla ”EU nanotube” tuotti maaliskuun 2010 alussa ensimmäisenä professori Hakosen haastattelun CARDEQ-projektista. Aalto yliopiston teknillisen fysiikan laitos koordinoi myös EU-hanketta ”BNC Tubes”, jossa kehitetään menetelmiä lisätä hiili- ja booriatomeja hiilinanoputkiin, näiden putkien ominaisuuksia ja ohutkalvosovelluksia ja myös teollisia valmistusmenetelmiä. Otaniemestä johdettuun hankkeeseen osallistuvat Oxfordin, Oulun ja Namurin yliopistot, ONERA Pariisista, Prokhorov fysiikan instituutti Moskovasta sekä yritykset Arkema Ranskasta ja Beneq Suomesta. Nokian tutkimuskeskus on aktiivisesti osallistunut nanohiiliä käsittelevien julkaisujen laadintaan yhdessä Aalto yliopiston tutkimusryhmien kanssa (mm. Zavodchikova & Ermolov et al., 2009⁷).

Espoon ydinjoukon ohella aktiivisia nanoputkitutkijoita löytyy mm. Helsingin, Jyväskylän, Joensuun, Oulun ja Turun yliopistoista. Prof. Nordlundin ryhmä Helsingin yliopistosta tutkii laskennallisesti nanohiilirakenteita. Jyväskylän yliopistossa tutkitaan mm. nanohiilten optisia ominaisuuksia sekä transistorisovelluksia. Prof. Jorma Virtasen tutkimustuloksiin perustuen nanoputkien komposiittisovelluksia kaupallistaa Amroy Oy. Joensuun yliopistossa tutkitaan mm. nanohiilten käyttöä uusina valon lähteinä. Oulun yliopistossa kehitetään niin ikään nanohiilien elektroniikkasovelluksia dos. Kordasin vetämissä hankkeissa.



Kuva 7.1. Aalto yliopiston ja Helsingin yliopiston nanoputkisovelluksiin suuntautunut Elena -konsortio.

⁷ Zavodchikova, M. Y., T. Kulmala, A. G. Nasibulin, V. Ermolov, S. Franssila, K. Grigoras, E. I. Kauppinen (2009) Carbon nanotube thin film transistors based on aerosol methods. *Nanotechnology* **20**, 08520.

Kuten edellä on jo todettu, Suomessa on myös kehitetty ja patentoitu uusi hiilen nanomateriaali. Elena-konsortion puitteissa keksityllä hiilen nanonupulla voi olla merkittäviä etuja komposiittisovelluksissa verrattuna nanoputkiin ja grafeeniin. Nanonuppumateriaalin ja sen komposiittien teollinen valmistus tarjoavat Suomelle mahdollisuuden olla eturintamassa kehittämässä uusia komposiittimateriaaleja mm. energian varastointiin. Näin ollen panostus moniseinäisen nanonuppumateriaalin tuotantotekniikan ja sovellusten kehittämiseen on perusteltua.

Uudet hiilen nanomateriaalit tarjoavat Suomen materiaali-, kone- ja energiateollisuudelle mahdollisuuden merkittävästi kehittää omia tuotteitaan, ja toisaalta niiden käyttöönotto on välttämätöntä kilpailukyvyyn säilyttämiseksi. Uudet hiilimateriaaleihin perustuvat komposiitit ja elektroniikan komponentit otetaan väistämättä käyttöön myös uusissa päätelaitteissa, joiden globaalisti johtaviin valmistajiin Nokia kuuluu. Nokian kaltaisen korkean teknologian yrityksen on oltava uusien materiaalien sovellusten kehityksen eturintamassa pysyäkseen kilpailukykyisenä. Näin ollen hiilen nanomateriaalien kotimainen tuottaminen ja niiden sovellusten hallitseminen on Nokian kaltaisille globaaleille yrityksille ensiarvoisen tärkeää. Näin on riippumatta siitä kuka ja missä valmistaa uusissa päätelaitteissa käytettävät, uusia nanohiilimateriaaleja sisältävät komponentit. Kun Suomessa on omaa materiaalien ja valmistustekniikoiden osaamista ja toivottavasti myös itse valmistusta, edesauttavat nämä suuryritysten pysymistä maassamme.

Erityisesti Suomessa on kehitetty uusi, yksinkertainen valmistusmenetelmä – kuivapano (CNT dry printing) – tuottaa läpinäkyviä ja taipuisia nanoputkikalvoja elektroniikan sovelluksiin. Menetelmällä tuotetaan jo pilot-mittakaavassa läpinäkyviä elektrodeja taipuisan elektroniikan sovelluksiin. Canatu Oy kaupallistaa menetelmää johtavien kalvojen tuotantoon. Lisäksi menetelmällä on demonstroitu korkealaatuisten ohutkalvotransistorien valmistus tutkimuslaboratorion mittakaavassa. Lisäksi korkeakouluissamme on korkeatasoista hiilen nanoputkiin ja grafeeniin liittyvää perustutkimuksellista osaamista. Sen kaupallistamiseksi on järkevää panostaa jatkossa lisää erityisesti nanonuppu-, nanoputki- ja grafeenimateriaalien perus- ja myös soveltavaan tutkimukseen. Tämä voi tapahtua esimerkiksi hiilen nanomateriaaleihin kohdennetun teknologiaohjelman osana.

8. Nanomateriaalien terveys- ja ympäristövaikutuksista

Nanomateriaalien turvallisuuskysymykset ovat viimeaikoina nousseet erityisen keskustelun kohteeksi. Nanohiilien turvallisuus liittyy laajempaan kysymykseen ilman pienhiukkasten turvallisuudesta. Eduskunnan tulevaisuusvaliokunta kuuluu ensimmäisiin, jotka maassamme kiinnittivät huomiota pienhiukkasten terveysvaikutuksiin. Vuonna 2001 hyväksymässään kannanotossa tekemäänsä Energia 2010 – teknologian arviointiin valiokunta totesi pienhiukkasten terveysvaikutuksista seuraavaa:

Monien selvitysten mukaan polttoprosesseista peräisin olevat pienikokoiset hiukkaset ovat yhdyskuntailman pahimmat terveyshaittojen aiheuttajat. Terveystieteiden kannalta erityisen ongelmallisia ovat pienimmät alle 2,5 mikrometrin (tai 2500 nanometrin) hiukkaset. Näiden hiukkasten ongelmallisuus perustuu siihen, että ne pystyvät tunkeutumaan keuhkorakkuloihin (aveoleihin) saakka. Vaikutusmekanismeja ei kuitenkaan vielä tarkasti tunneta.

Pienhiukkasten aiheuttamista terveysriskeistä on viime vuosina saatu paljon tietoa ja ilmatilassa esiintyvien suurten hiukkaspitoisuuksien tiedetään aiheuttavan lisääntyneitä riskejä sairastua keuhkosyöpään.

Nanohiilet kuuluvat pienhiukkasiin, joita polton yhteydessä joutuu ilmaan. Palamisessa syntyy aina vaihteleva määrä nokihiukkasia, joiden pinnoilla on fullereenimolekyylejä. Eli nanohiilien terveysvaikutukset ovat savuna ja nokena tulleet suomalaisille tutuiksi vuosituhansien kuluessa. Tämä ei toki tarkoita sitä, ettei nanohiilien terveysriskeistä kannattaisi olla huolestunut. Tärkeää on kuitenkin arvioita tehtäessä säilyttää suhteellisuuden taju.

Nanohiukkasten yleisiä terveysvaikutuksia on tarkasteltu tämän arviointihankkeen esiselvityksessä (Itävaara ym. 2008). Nanohiukkasten haitallisuus määräytyy hiukkasten pituuden, leveyden, kemian sekä sen perusteella, kuinka ne poistuvat elimistöstä. Terveysvaikutus on suoraan verrannollinen seuraavien kolmen tekijän tuloon: 1) vapautuminen/päästö (ilma, vesi ja maaperä), 2) kulkeutuminen/altistus ja 3) biologinen vaikutus ja viipymäaika siinä elimistön osassa johon aine kehossa päätyy. Ihminen altistuu nanomateriaaleilla lähinnä niiden ollessa nanokokoluokan hiukkasina joko hengitysilmassa, vedessä tai elintarvikkeissa.

Parantuneista puhdistustekniikoista huolimatta ihminen lisää edelleen monin tavoin pienhiukkasia – ja myös nanohiukkasia – ilmakehään. Energiantuotannon polttoprosessit tuottavat ilmakehään erittäin suuren määrän nanokokoluokan hiukkasia. Pienhiukkasia tuottavia prosesseja ovat kivihiilen, biomassan, öljyn ja maakaasun poltto erilaisilla tekniikoilla. Myös liikenne on merkittävä ilmakehään nanohiukkasten lähde autojen moottoreiden polttaessa bensiiniä ja dieselöljyä. Metallisulatot, öljyn jalostamot ja monet muut korkealämpötilaprosessit päästävät niin ikään ilmakehään suuria määriä nanohiukkasia. Nanohiukkasia joutuu jatkuvasti runsaasti ilmaan myös luonnon omissa prosesseissa kuten metsäpaloissa, tulivuorenpurkauksissa, kasvillisuuden orgaanisten yhdisteiden päästöinä ja merien tyrskeissä.

Jotta nanoputkien aiheuttamat terveysriskit hahmottuisivat oikeassa suuruusluokassaan, seuraavassa esitetään suuruusluokka-arvio palamisen yhteydessä syntyville nano - ja mikronihiukkasten määrille.

Paljonko kivihiilen poltto tuottaa nanohiukkasia? Yksi kivihilikilo tuottaa 100 g oksidihiukkasia olettaen tuhkapitouudeksi 10 %, joista noin 1 % on nanomateriaaleja kooltaan alle 300 nanometriä – siis kilo kivihiltä tuottaa vähintään gramman nanohiukkasia. Vuonna 2007 kivihiilen globaali kulutus oli 3177 miljoonaa öljykvivalenttitonnia. Yksi öljykvivalenttitonni vastaa noin 1.5 tonnia hiiltä. Näin hiilen kulutus vuodessa on noin $1.5 * 3177$ miljoonaa tonnia eli noin $5 * 10^{12}$ kg. Tästä syntyy tuhkaa eli metallioksidiahiukkasia noin $5 * 10^{11}$ kg. Nanohiukkasia syntyy noin $5 * 10^9$ kg eli 5 000 miljoonaa kiloa.

Nanohiukkasista noin 10 % eli 500 miljoonaa kiloa leviää ilmakehään. Loput 4 500 miljoonaa kiloa nanohiukkasia erotetaan savukaasusta puhdistuslaitteilla ja viedään esim. kaatopaikalle tai osaksi esim. sementtiä. Sieltä ne voivat tosin vielä päästä mm. maaperään, vesistöön ja elintarvikkeisiin. Alle 2.5 mikronin eli keuhkoihin vielä tunkeutuvia pienhiukkasia syntyy kivihiilen poltossa ja vapautuu ilmakehään noin kymmenkertainen määrä verrattuna nanohiukkasiin. Näin ollen kivihiilen poltto tuottaa ilmakehään noin 5 000 miljoonaa kiloa keuhkoihin tunkeutuvia hiukkasia, joiden pinnoilla on usein myrkyllisiä yhdisteitä kuten rikkihappoa ja raskasmetalliyhdisteitä.

Hiilen nanoputkien kokonaistuotanto v. 2009 oli noin 500 tonnia eli 0.5 miljoonaa kiloa. Näistä ei aiheudu juuri mitään päästöjä ilmakehään. **Näin ollen todennäköisyys altistua kivihiilen polton nanohiukkasille oli vuonna 2009 noin miljoonakertainen verrattuna altistukseen nanoputkille.** Ottaen huomioon kohta tarkasteltavan tavan, jolla hiilinanoputket liitetään materiaaleihin, sataker- tainenkaan käytön lisääntyminen tuskin johtaisi vastaavaan altistumisen riskin lisääntymiseen.

Riski tulee kuitenkin olemaan olennainen työpaikoissa, joissa nanoputkia – ja muita nanomateriaaleja – käsitellään. Jo yleisesti noudatettujen suositusten mukaisesti teollisesti mm. materiaali- ja elektroniikan sovelluksiin tuotetut nanohiukkaset kuten nanoputket kerätään talteen eikä niitä pääs- tetä ilmakehään. Tuotantoprosessia ohjaavat työntekijät pyritään suojaamaan mahdollisimman hyvin altistukselta. Samoin toimitaan sekoitettaessa nanoputkia komposiittiin tai tehtäessä niistä ohuita kalvoja. Komposiittisovelluksissa hiukkaset sitoutuvat komposiittiin kuten esimerkiksi muoviin, eikä tuotteen käyttäjä altistu nanoputkille.

Nanoputkien ohutkalvosovelluksissa nanoputkikalvo peitetään esim. muovikerroksella, jolloin na- noputket eivät pääse tuotteen käyttäjän elimistöön paitsi mahdollisesti käsiteltäessä kalvoja jätteinä. Nanoputkia sisältävien tuotteiden jätteiden käsittelyssä nanoputkia voi vapautua maaperään ja sitä kautta veteen, jos jätteiden käsittelyä ei tehdä asianmukaisesti. Nanoputket voidaan kuitenkin hel- posti hävittää polttamalla. Tällöin syntyy pelkästään hiilidioksidia, toisin kuin esimerkiksi muoveis- ta, joita polttamalla voi syntyä vaarallisia yhdisteitä. Muoveja poltettaessa syntyy myös aina haital- lisia nanohiukkasia. Edellä esitetyn perusteella voi päätellä, että todennäköisyys altistua teollisesti tuotetuille nanohiukkasille kuten nanoputkille on useita kertaluokkia pienempi kuin altistuminen luonnon ja ihmisen muun toiminnan aiheuttamille nanohiukkaspäästöille.

Tuotettujen pienhiukkasten määrän perusteella hiilinanoputket eivät muodosta olennaista riskiä. Onko nanoputkilla kuitenkin ominaisuuksia, jotka tekevät ne erityisen vaarallisiksi pienhiukkasiksi? Noin kaksi vuotta sitten kohistiin maailmassa uutisesta, jossa nanoputkien terveysriskejä rinnastet- tiin asbestiin. Asbesti on varoittava esimerkki materiaalista, jonka terveyshaittojen vähättely tai suorastaan peittäminen johti vakaviin terveyshaittoihin ja ennenaikaisiin kuolemiin.

Mitä uusimman tutkimuksen perusteella voidaan sanoa rinnastuksesta asbestin ja nanoputken välil- lä?

Helsingissä järjestettiin elokuussa 2009 laaja nanotekniikan turvallisuutta käsitellyt konferenssi 4th International Conference on Nanotechnology – Occupational and Environmental Health. Kokouk- sen järjesti Työterveyslaitos yhteistyössä Tekesin kanssa. Tilaisuudessa esitettiin noin 150 tutki- muspaperia eri puolilta maailmaa joko esityksinä tai postereiden muodossa. Nanohiukkasten terve- ysvaikutukset olivat useimpien papereiden aiheena ja hyvin monissa papereissa käsiteltiin tavalla tai toisella hiilinanoputkien terveysvaikutuksia. Paperien abstraktien perusteella voi muodostaa melko hyvän kuvan siitä, kuinka nanoputkien terveysvaikutuksia nyt tutkitaan ja millaisia alustavia tulok- sia vaikutuksista on saatu. Seuraavassa on lyhyesti kuvattu neljää tutkimusta, joissa on erityisesti tarkasteltu nanoputkien yhteisiä ja poikkeavia piirteitä asbestin kanssa.

Donaldson K, Murphy F ja Poland CA: High aspect ratio nanoparticles; the hazard from long biopersistent fibres (Key note lecture 28.8.2009)

Asbestin ja muiden kuitujen vaarallisuus perustuu pitkiin jäykkiin neulamaisiin muo- toihin ja niiden ominaisuuteen säilyä keuhkoissa. Erityisen haitallinen kuitu on noin 15- 20 mikrometriä, ja se ei saa lyhentyä pätkiksi. Edinburghin yliopiston tutkijat johdatti- vat hiiren keuhkoihin toisaalta jäykkiä, paksujen (luokkaa 100 nm) moniseinäisten hii- linanoputkien muodostamien kimppujen kuituja sekä toisaalta keräjäisiä hiukkasta muistuttavia nanoputkia (yksiseinäiset putket ja normaalit moniseinäiset putket). Vertai- luaineistona käytettiin asbestikuituja ja hiilimustahiukkasia. Pitkät ja jäykät monisei- näisten nanoputkien kimppujen muodostamat kuidut osoittivat asbestiin rinnastuvia vai- kutuksia. Lyhyet tai taipuisat muodot nanoputkista eivät aiheuttaneet haittaa tai vain ai- van pientä haittaa.

Castranova V: Pulmonary response to multi-walled carbon nanotube exposure (Plenary lecture 28.8.2009)

Yhdysvaltojen työterveyslaitoksessa tehdyssä tutkimuksessa selvitettiin 5 mikrometrin pituisten moniseinäisten hiilinanoputkien vaikutuksia keuhkoihin. Nanoputket aiheuttivat hiiren keuhkoihin merkittävän vaurion, mutta vauriot olivat väliaikaisia ollen hui-pussaan 7 päivää annoksen antamisen jälkeen ja palaten sitten normaalille tasolle. Normaali tilanne palautui 1–2 kuukauden kuluttua annoksen saamisesta.

Poland CA ym. Surface modification of carbon nanotubes and their ability to elicit an inflammatory and genotoxic response (Free communication lecture 29.8.2009)

Monien maiden yliopistojen yhdessä tekemässä tutkimuksessa selvitettiin nanoputkille tehtyjen toimintaa parantavien muunnosten terveydellisiä vaikutuksia. Donaldsonin ym. tutkimuksen tuloksien suuntaisesti ratkaisevaksi muodostui kuidun pituus. Jos kuitu piteni muunnoksella, myös vauriot keuhkokudoksessa lisääntyivät.

Catalan J. ym. Introduction of chromosomal aberrations by carbon nanotubes and titanium dioxide nanoparticles in human lymphocytes in vitro (Poster -esitys seminaarissa)

Suomessa tehdyssä tutkimuksessa tutkittiin moni- ja yksiseinäisten hiilinanoputkien vaikutuksia nesteessä kasvatettavaan lymfocyttisoluihin. Tutkimuksessa havaittiin että 48 tunnin käsittelyllä molemmat putkityypit aiheuttivat vaurioita solujen kromosomeissa, mutta vielä 24 tunnin käsittelyllä ei ollut tällaista vaikutusta.

Viitatu tuoreet tutkimustulokset osoittavat, että erityisesti pitkien kuitumaisten ja jäykkien moniseinäisten hiilinanoputkien osalta on perusteltua olla varovainen varsinkin kun jäykkiä moniseinäisiä nanoputkia liitetään osiksi materiaaleja tai jos on uhka niiden irtaantumisesta niitä sisältävistä materiaaleista. Tällaisia putkia tultaneen käyttämään jossain määrin komposiittisovelluksissa, vaikka pääasiassa käytetyt putket tulevat olemaan taipuisia. Vakiintunut käytäntö, jossa nanoputket liitetään kiinteäksi osaksi kalvoa tai muun materiaalin sisään, on jatkossakin turvallisuuden kannalta hyvin perusteltu toimintatapa. Toisaalta on myös tiedostettava, että verrattuna muihin pienhiukkaslähteisiin nanoputket muodostavat kansalaisille hyvin pienen riskitekijän. Näin on vaikka niiden käyttö lisääntyisi sata- tai jopa tuhatkertaiseksi.

Kansainväliset standardointiorganisaatiot tekevät jatkuvasti paljon työtä koskien nanomateriaalien ja yleensä nanotekniikan turvallista käyttöä. OECD:ssä on tehty turvallisuuteen liittyviä teknisiä suosituksia. ISO TC 229 tekninen komitea kehittää nanotekniikan ISO -standardeja kolmessa työryhmässä: terminologia ja määrittelyt (Kanada puheenjohtajamaa); mittaaminen ja karakterisointi (Japani puheenjohtajamaa); sekä terveys, turvallisuus ja ympäristö (USA puheenjohtajamaa). Suomessa on järkevää seurata ja ottaa nopeasti käyttöön OECD suositukset ja ISO -standardit, ja osallistua aktiivisesti komiteatyöskentelyyn.

EU:n komission vuonna 2008 tekemän selvityksen⁸ mukaan jo voimassaolevat säännökset luovat hyvän perustan nanomateriaalien turvalliselle käytölle. Komission – toki jo kahden vuoden ikäisen – selvityksen mukaan ei kuitenkaan ole vielä tarpeeksi tieteellistä tietoa nanomateriaalien terveysvaikutuksista, jotta voitaisiin laatia terveysvaikutuksiin perustuvat säädökset.

⁸ Communication from the Commission to the European parliament, the Council and the European Economic and Social Committee. Regulatory Aspects of Nanomaterials. Brussels, 17.6.)2008. SEC(2008)2036

Naganossa Japanissa järjestettiin 22.6.2009 erityinen nanomateriaalien turvallisuutta käsitellyt kansainvälinen kokous. Myös tässä kokouksessa todettiin, että tutkimustuloksia on kertymässä nopeasti koskien nanoputkien turvallisuuskysymyksiä. Kokouksessa esiteltiin riskien hallintajärjestelmä ihmisten suojaamiseksi nanomateriaalien mahdollisilta terveysvaikutuksilta. Perustuen terveysvaikutustutkimuksiin hallintajärjestelmässä ehdotettiin nanoputkien turvalliseksi työpaikkailman pitoisuudeksi (OEL - occupational exposure limit - jolloin voidaan työskennellä ilman hengityssuojaimia) 0.21 mg/m^3 . Eurooppalainen Bayer-yhtiö esitti vielä tiukempaa vaatimusta $\text{OEL} = 0.05 \text{ mg/m}^3$ moniseinäisille nanoputkille, jolloin vaatimus olisi samaa luokkaa kuin jo laajalti ja kauan teollisesti hyödynnetyn hiilimustan OEL pitoisuus. Vertailun vuoksi todettakoon, että eurooppalaisen kaupunki-ilman pienhiukkaspitoisuus on luokkaa $0.01\text{--}0.05 \text{ mg/m}^3$.

Lopuksi voidaan tarkastella, miten nanoputkisovelluksiin erikoistuneet Delfoi-asiantuntijat arvioivat nanoputkien terveysriskejä:

Asiantuntija 1: Turvallisuudesta on syytä keskustella, mutta on myös tiedostettava, että mm. elektroniikkateollisuudessa käytetään jatkuvasti erittäin myrkyllisiä materiaaleja, jotka päätyvät myös kuluttajatuotteisiin.

Asiantuntija 2: Myrkyllisyyttä on syytä tutkia, vaikka sitä ei olekaan toistaiseksi tunnistettu tärkeäksi. Jos terveysriskejä havaitaan, päästöjä on tarkkaan valvottava. Jos nanoputkia ei polteta, ne saattavat päätyä maahan tai vesistöihin. Polttaminen tuottaa vain vähän hiilidioksidia. Tässä suhteessa hiilinanoputket poikkeavat metalli- ja puolijohdemateriaaleista, joita käytetään yleisesti elektroniikassa.

Asiantuntija 3: Japanissa käynnistyi vuonna 2005 kansallinen ohjelma nanomateriaalien turvallisuuden arvioimiseksi. Tämä ohjelma ei ole johtanut rajoituksiin standardinanoputkien käytössä.

Asiantuntija 4: Turvallisuuskysymykset on ratkaistava ennen hiilinanoputkikomposiittien laajaa kaupallista käyttöä.

Asiantuntija 5: Terveysriskit ovat aina läsnä. Hiilinanoputkien hydrofiilisyyden on sinänsä myrkyllisyyttä aiheuttavaa.

Asiantuntija 8: Ajan myötä hiilinanoputket mielletään ennen kaikkea hyödylliseksi materiaaliksi ja pelot sen haitallisuudesta väistyvät. Tietävästi hiilinanoputkille valmistellaan käyttöohjeita asbestista saatujen kokemusten pohjalta. Toivomme että kaupalliset yritykset toimivat niin, että nämä ohjeet saadaan pian käyttöön. Kun riskit ja hyödyt pannaan vastakkain lopputuloksena hyödyt voittavat.

LIITE: Kyselykaavake:

**Promising applications of nanotube-based products and their markets.
Possible risks for health and environment**

Nanotube product	Applications	Market potential	
Multiwall nanotube materials MWCNT	Lithium ion batteries (e.g. electrodes), structural composites (aerospace, automobile etc.), sporting goods composites, other composites (e.g. 3D, damping), supercapacitators (e.g. electrodes), fuel-cell electrodes (catalyst support), power transmission cables, photovoltaic devices (e.g. solar cells), electrostatic discharge, thermal- management systems etc.	Crude evaluation of the whole global market in the application area in 2008 1 billion \$ Your evaluation 2020: 2030:	
	Especially promising applications in 2020 and 2030:	Market potential billion \$ 2020	Market potential billion \$ 2030

Why do you consider that those applications that you mentioned are especially promising? What are most important barriers of the development?

We now consider that this is especially important development, do you agree?

CNTs are already used as effective additive for the anode of lithium ion battery. Recently, they have also been used as an additive for the cathode. Multi-walled carbon nanotubes are now becoming a key material of lithium ion batteries for next-generation automobiles as plug-in electric vehicles. It seems that CNTs can prevent LiBs from losing their charge capacity.

Nanotube product	Applications	Market potential	
Individual multiwall nanotubes MWCNT (not transistor applications)	E.g. sensor devices, scanning probe tips, field emission electron sources, multitip array X ray sources etc., filtration /separation membranes, field emission lighting	Crude evaluation of the whole global market in the application area in 2008 10 million \$ Your evaluation 2020: 2030:	
	Especially promising applications in 2020 and 2030:	Market potential million \$ 2020	Market potential million \$ 2030
Why you consider that those applications that you mentioned are especially promising? What are most important barriers of the development?			

Nanotube product	Applications	Market potential	
Conducting single wall carbon nanotube networks (SWCNTN)	E.g. transparent and flexible SWCNT films that replace CTO (conducting transparent oxide) films , RFID tags, field emission lighting, electromechanical memories. Ultracapacitors that have the capacity to overcome recent energy limitations. As source, drain and gate electrode material of transparent, flexible field effect thin film transistors (CNTN-TFT) e.g. in flexible displays.	Crude evaluation of the whole global market in the application area in 2008 10 million \$ Your evaluation 2020: 2030:	
		Market potential million \$ 2020	Market potential million \$ 2030
	Especially promising applications in 2020 and 2030:		
<p>Why do you consider that those applications that you mentioned are especially promising? What are most important barriers of the development?</p> <p>We now consider that this is especially important development for this application area, do you agree?</p> <p>The conventional ITO technology is in crisis. The price of the indium metal has increased from around US\$ 100/kg in 2002 to nearly 1000\$/kg in 2008.</p>			

Nanotube product	Applications	Market potential	
Semiconducting single wall carbon nanotube networks (SWCNTN)	E.g. as channel material of flexible, transparent field effect thin film transistors (CNTN-TFT). All applications of transistors.	Crude evaluation of the whole global market in the application area in 2008 10 million \$ Your evaluation 2020: 2030:	
		Market potential million \$ 2020	Market potential million \$ 2030
	Especially promising applications in 2020 and 2030:		
Why do you consider that those applications that you mentioned are especially promising? What are most important barriers of the development?			

Nanotube product	Applications	Market potential	
Individual conducting or semiconducting SWCNT:s or DWCNTs in transistor applications	E.g. interconnects in transistors. Channel material of extremely small, CMOS-type field effect transistor (FET) in integrated circuits, to allow continuation of Moore's law.	Crude evaluation of the whole global market in the application area in 2008 Very small Your evaluation 2020: 2030:	
		Market potential million \$ 2020	Market potential million \$ 2030
	Especially promising applications in 2020 and 2030:		
Why do you consider that those applications that you mentioned are especially promising? What are most important barriers of the development?			

Nanotube product	Applications	Market potential	
Other applications of SWCNTs	E.g. probe array test systems, drug-delivery systems, filtration /separation membranes. Cancer treatment, drug delivery, diagnostics.	Crude evaluation of the whole global market in the application area in 2008 10 million \$ Your evaluation 2020: 2030:	
		Market potential million \$ 2020	Market potential million \$ 2030
	Especially promising application areas in 2020 and 2030:		
Why do you consider that those applications that you mentioned are especially promising? What are most important barriers of the development?			

Health and environment related risks of carbon nanotubes

	Health risk, what?	Risk for environment, what
Risk applications 2020		
Risk applications 2030		

ISBN 978-951-53-3254-7 (nid.)
ISBN 978-951-53-3255-4 (PDF)