



Vaasan yliopisto
UNIVERSITY OF VAASA

Eelis Rousu

Polttokennojen ominaisuudet ja sähkötekninen mallintaminen

Tekniikan ja innovaatiojohtamisen yksikkö
Sähkötekniikan diplomityö
Energia- ja informaatiotekniikka, DI

Vaasa 2022

VAASAN YLIOPISTO**Tekniikan ja innovaatiojohtamisen yksikkö**

Tekijä:	Eelis Rousu	
Tutkielman nimi:	Polttokennojen ominaisuudet ja sähkötekniinen mallintaminen	
Tutkinto:	Diplomi-insinööri	
Oppiaine:	Sähkötekniikka	
Työn valvoja:	Kimmo Kauhaniemi	
Työn ohjaaja:	Juha Arminen	
Työn tarkastaja:	Hannu Laaksonen	
Valmistumisvuosi:	2022	Sivumäärä: 116

TIIVISTELMÄ:

Uusiutuvan energiantuotannon tarpeen ja uusiutuvan vedyn tuotannon kasvaessa kiinnostus polttokennoihin on lisääntynyt. Tämä näkyy myös meriliikenteessä, jossa polttokennoja voidaan jo käyttää joko pääenergiantuotannossa tai lisätehona. Polttokennot eivät ole monien muiden uusiutuvien energiantuotantotapojen tapaan riippuvaisia säästä tai vuorokaudenajasta. Niillä voidaan siis tuottaa energiaa teoriassa niin kauan kuin polttoainetta syötetään. Polttokennoteknologioita on useita ja niiden toimintalämpötilat vaihtelevat suuresti. Niiden tuottamaa lämpöä voidaan myös hyödyntää monin eri tavoin käyttökohteesta riippuen. Polttokennot yhdistetään sähköverkkoon yleensä DC/DC-muuntimella ja vaihtosuuntaajalla. Tasajännitteisessä verkossa vaihtosuuntaajaa ei tarvita.

Diplomityö tehtiin Yaskawa Environmental Energy/The Switchille. Työn tavoitteena oli tehdä laaja kirjallisuuskatsaus eri polttokennoteknologioista ja polttokennojärjestelmistä. Tämän lisäksi tavoitteena oli selvittää polttokennojärjestelmien niin yleisiä kuin myös sähköisiä ominaisuuksia, polttokennojen käyttöä meriliikenteessä ja tutkia DC/DC-muuntimia ja virtasäroä polttokennojärjestelmässä. Kirjallisuuskatsauksen lisäksi työssä mallinnettiin erään ammoniakilla toimivan kiinteäoksidipolttokennopinon dynaamista toimintaa polttoaineensyötön ja kuormituksen muutoksissa.

Työn tuloksena saatiin selville nykymarkkinoiden potentiaalisimmat polttokennoteknologiat ja käsiteltiin syvällisemmin nopeammin reagoivia matalan lämpötilan protoninvaihtopolttokennoja ja paremman hyötysuhteen omaavia korkean lämpötilan kiinteäoksidipolttokennoja. Lisäksi tarkasteltiin lyhyesti myös protoninvaihtopolttokennoista johdettuja teknologioita. Polttokennojärjestelmät todettiin osittain kilpailukykyisiksi muille markkinoilla oleville energiantuotantotavoille ja energiavarastoille muun muassa suorituskyvyn ja hyötysuhteen osalta. Polttokennoilla on kuitenkin yleisesti erittäin vaihteleva jännitealue ja ne ovat hitaita käynnistymään sekä reagoimaan tehontarpeen muutoksiin. Tästä syystä esimerkiksi laivoissa käytetäänkin niiden rinnalla akustoja vastaamaan nopeisiin tehomuutoksiin. DC/DC-muuntimen tutkimisessa perehdyttiin sen eri toteutustapoihin ja polttokennokäytössä tarvittaviin ominaisuuksiin. Virtasärön tutkimisessä selvisi, että polttokennot ovat herkkiä pääasiassa vaihtosuuntaajan aiheuttamalle matalataajuiselle (alle kilohertsin) virtasärölle. DC/DC-muunnin tuottaa pääasiassa korkeataajuisista (useiden kilohertsien) virtasäröä, joka on matalataajuisista virtasäröä harmittomampaa. Kiinteäoksidipolttokennopinon dynaamisen toiminnan mallinnuksessa todettiin, että viiveettömät muutokset aiheuttavat jännite- ja virtapiikkejä, mutta normaalissa toiminnassa ilmevillä muutosnopeuksilla ei synny merkittäviä jännite- tai virtapiikkejä.

AVAINSANAT: Polttokenno, polttokennojärjestelmä, protoninvaihtopolttokenno, kiinteäoksidipolttokenno, virtasäro, DC/DC-muunnin

UNIVERSITY OF VAASA**School of Technology and Innovations**

Author:	Eelis Rousu		
Topic of the Thesis:	Polttokennojen ominaisuudet ja sähkötekniinen mallintaminen		
Degree:	Master of Science		
Major:	Electrical Engineering		
Supervisor:	Kimmo Kauhaniemi		
Instructor:	Juha Arminen		
Evaluator:	Hannu Laaksonen		
Year of Completing the Thesis:	2022	Pages:	116

ABSTRACT:

As the need for renewable energy production and the production of renewable hydrogen increases, the interest towards fuel cells is also increasing. This is also seen in maritime transport, where fuel cells can already be used for either main energy production or as additional power. Fuel cells, like many other renewable energy production methods, are not dependent on weather or time of the day. They can thus theoretically produce energy as long as fuel is supplied. There are several fuel cell technologies and their operating temperatures vary greatly. The heat they generate can also be utilized in many different ways depending on the application. Fuel cells are connected to electrical network usually with a DC/DC converter and an inverter. In a DC network, an inverter is not required.

This thesis was done for Yaskawa Environmental Energy/The Switch. The aim of the work was to make an extensive literature review of different fuel cell technologies and systems. Also, the aim was to investigate both the general and electrical properties of fuel cell systems, the use of fuel cells in maritime transport, and to study DC/DC converters and current ripple in a fuel cell system. In addition to the literature review, the dynamic operation of an ammonia fed solid oxide fuel cell stack in changes of both fuel supply and load was modeled.

As a result of the work, the most potential fuel cell technologies on the present market were identified, and faster-reacting low-temperature proton exchange fuel cells and higher-efficiency high-temperature solid oxide fuel cells were discussed in more depth. In addition to the discussion, technologies derived from proton exchange fuel cells were also briefly reviewed. Fuel cell systems were found to be partially competitive with other energy production methods and energy storages on the market, inter alia, in terms of performance and efficiency. However, fuel cells generally have a very variable voltage range and are slow to start and respond to changes in power demand. For this reason, in maritime applications, for example, batteries are used alongside them to meet rapid power needs. The study of the DC/DC converter looked at its different topologies and properties required in fuel cell applications. Examination of current ripple revealed that fuel cells are sensitive to low frequency (less than a kilohertz) current ripple caused mainly by the inverter. The DC/DC converter mainly produces high frequency (several kilohertz) current ripple, which is less harmful than low frequency current ripple. In the modeling of dynamic operation of solid oxide fuel cell stack, it was found that instant changes cause voltage and current spikes, but the rates of change occurring in normal operation do not cause significant voltage or current spikes.

KEYWORDS: Fuel cell, fuel cell system, proton exchange fuel cell, solid oxide fuel cell, current ripple, DC/DC converter

Sisällys

1	Johdanto	13
1.1	Työn tausta	13
1.2	Työn tavoitteet	14
1.3	Työn rakenne	15
2	Polttokennojen toimintaperiaate ja polttokennojärjestelmä	16
2.1	Polttokennojen rakenne ja toimintaperiaate	16
2.2	Polttokennojärjestelmä	17
2.2.1	Polttokennopino ja polttokennomoduuli	18
2.2.2	Tehoelektroniikka	19
2.2.3	Sähköisten häiriöiden ehkäisy ja suodatus	19
2.2.4	Polttoaineen syöttö- ja käsittelyjärjestelmä	20
2.2.5	Lämmönsäätelyjärjestelmä ja hukkalämmön hallinta	20
2.2.6	Ilmanhallintajärjestelmä ja ilmankostuttimet	21
2.2.7	Energianhallintajärjestelmä ja polttokennojärjestelmän ohjaus	21
3	Polttokennoteknologiat	23
3.1	Eri polttokennoteknologiat	23
3.2	Protoninvaihtopolttokennot	24
3.2.1	Protoninvaihtopolttokennojen vahvuudet	26
3.2.2	Protoninvaihtopolttokennojen heikkoudet	27
3.3	Protoninvaihtopolttokennoista johdetut teknologiat	29
3.3.1	Korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennot	29
3.3.2	Suorametanolipolttokennot	31
3.4	Kiinteäoksidipolttokennot	33
3.4.1	Kiinteäoksidipolttokennojen polttoaineet	37
3.4.2	Kiinteäoksidipolttokennojen vahvuudet	39
3.4.3	Kiinteäoksidipolttokennojen heikkoudet	40
3.5	Polttokennoteknologioiden yhdistäminen	43

4	Polttokennojärjestelmän ominaisuudet ja valmistuskustannukset	45
4.1	Polttokennojärjestelmän yleiset ominaisuudet	45
4.1.1	Hyötysuhde	45
4.1.2	Polttokennojen tehontiheys ja polttoaineiden energiatiheys	46
4.1.3	Käyttöikä	48
4.1.4	Viat ja niiden havaitseminen polttokennojärjestelmässä	49
4.2	Polttokennojärjestelmän sähköiset ominaisuudet	49
4.2.1	Polttokennopinon polarisaatiokäyrä ja häviöt	49
4.2.2	Polttokennopinon dynaaminen toiminta	53
4.2.3	Polttokennopinon tuottaman tehon vaikutus sen hyötysuhteeseen	55
4.2.4	Käynnistyminen ja reagointikyky tehontarpeen muutoksiin	56
4.2.5	Tehontuotannon säätö	59
4.2.6	Polttokennopinoiden tehon ja jännitteen mitoittaminen	60
4.3	Polttokennojärjestelmän valmistuskustannukset	63
5	Polttokennojen käyttö meriliikenteessä	65
5.1	Polttoaineet meriliikenteessä	67
5.2	Standardointi ja luokituslaitokset	68
5.3	Polttokennoilla toimivien laivojen tutkimus- ja demonstraatiohankkeet	70
5.4	Polttokennojen yhdistäminen laivan sähköverkkoon	72
5.5	Polttokennoilla toimivien laivojen energianhallintajärjestelmä	74
6	DC/DC-muunnin polttokennojärjestelmässä	76
6.1	DC/DC-muunnin ja sen eri toteutustavat	76
6.2	Virtasärö	80
6.2.1	DC/DC-muuntimen aiheuttama virtasärö	81
6.2.2	Virtasärön vaikutukset polttokennopinolle	82
6.2.3	Virtasärön vähentäminen polttokennojärjestelmässä	83
7	Kiinteäoksidipolttokennopinon dynaaminen mallintaminen	85
7.1	Polttokennopinon simulointilohko	86
7.2	Polttoaineen vaikutus polttokennopinon dynaamiseen toimintaan	91
7.3	Simulointilohkon dynaaminen toiminta polttoaineensyötön muutoksissa	92

7.4	Simulointilohkon dynaaminen toiminta kuorman muuttuessa	94
8	Yhteenveto	96
	Lähteet	99

Kuvat

Kuva 1.	Polttokennon toimintaperiaate.	17
Kuva 2.	Vaihtojännitteistä kuormaa syöttävän polttokennojärjestelmän lohkoakaavio.	18
Kuva 3.	Erään kiinteäoksidipolttokennopinon käynnistysprosessin eri vaiheet ja käynnistymisen aikainen a) lämpötila ja virta sekä b) syötettävän vesihöyryn ja polttoaineen syöttönopeus.	41
Kuva 4.	Vedyn ja muiden yleisten polttoaineiden energiatiheys massan ja tilavuuden suhteen.	47
Kuva 5.	Polttokennopinon tuottama jännite ja tehontiheys virrantiheyden funktiona.	50
Kuva 6.	Polttokennon a) dynaamista toimintaa kuvaava Randlesin piiri ja b) ulostulojännitteen dynaaminen toiminta virrantiheyden kasvaessa.	54
Kuva 7.	Polttokennopinon hyötysuhde tehon funktiona.	56
Kuva 8.	Polttokennopinon a) käynnistyminen ja b) reagointi tehontarpeen kasvuun.	57
Kuva 9.	Polttokenno/akusto hybridijärjestelmän tehojen käyttäytyminen.	58
Kuva 10.	Lämpötilan, polttoaineen ja ilman paineen ja syöttönopeuden muutoksien vaikutus polttokennopinon ulostulojännitteeseen.	59
Kuva 11.	Useiden polttokennopinujen asennustavat yhteen polttokennojärjestelmään a) sarjaan kytkennällä, b) rinnan kytkennällä, c) sarjaan-rinnan kytkennällä ja d) kaskadikytkennällä.	61
Kuva 12.	Kolmen polttokennopinon ohitettava sarjaan kytkentä kolmella katkaisijalla ja diodilla.	63
Kuva 13.	Tulevaisuuden meriliikenteen polttoaineet ja niiden käytännölliset meriliikennealueet.	68
Kuva 14.	Kaaviokuva a) vaihtojännitteisen ja b) tasajännitteisen laivan sähköverkosta.	73
Kuva 15.	Periaatekuva polttokennojärjestelmän tehoelektronisista liityntälaitteista.	76

Kuva 16.	DC/DC-muuntimen eri toteutustapojen sukupuu.	78
Kuva 17.	Kolmesta rinnakkaisesta hakkuripiiristä, kuudesta kytkinparista koostuva, DC/DC-muunnin.	79
Kuva 18.	Simuloidun 25 kW:n kiinteäoksidipolttokennopin parametrit ja polarisaatiokäyrä.	85
Kuva 19.	Käytetty simulointimalli Matlab Simulink -ympäristössä.	87
Kuva 20.	Yksityiskohtaisen polttokennopin simulointilohkon vastinpiiri.	88
Kuva 21.	Polttokennopin vasteajan, jännitteen alituksen ja hapen huippukäyttöasteen empiirinen määrittäminen.	90
Kuva 22.	Polttokennopin dynaaminen toiminta polttoaineensyötön a) viiveettömissä ja b) normaalissa toiminnassa ilmenevissä muutoksissa.	93
Kuva 23.	Polttokennopin dynaaminen toiminta kuorman a) viiveettömissä ja b) normaalissa toiminnassa ilmenevissä muutoksissa.	95

Taulukot

Taulukko 1.	100 kW:n ja 250 kW:n protoninvaihto- ja kiinteäoksidipolttokennojärjestelmien valmistuskustannukset (Battelle, 2017).	64
Taulukko 2.	Merkittävimpiä polttokennoilla toimivien laivojen tutkimus- ja demonstraatiohankkeita.	71
Taulukko 3.	Polttokennojen käyttökohteet eri alustyypeillä, niiden teho vaatimukset sekä käytännöllisimmät polttokennoteknologiat.	71
Taulukko 4.	Sääntöpohjaisen polttokenno/akusto hybridilaivan energianhallintajärjestelmän toimintasäännöt.	75
Taulukko 5.	Diplomityössä tutkittujen polttokennoteknologioiden keskeisimmät ominaisuudet sekä vahvuudet ja heikkoudet.	96

Merkinnät ja lyhenteet

A	Tafelin yhtälön kulmakerroin
b	Empiirinen kerroin
c	Empiirinen kerroin
E	Polttokennon teoreettinen tyhjäkäyntijännite
E_{oc}	Polttokennopinon teoreettinen tyhjäkäyntijännite
E_n	Nernstin jännite
F	Faradayn vakio
f	Taajuus
ΔG	Aktivaatioesteen koko
h	Planckin vakio
I	Virta
K_c	Polttokennopinon vakiojännite nimelliskäyttötilassa
k	Boltzmannin vakio
N	Polttokennopinossa olevien polttokennojen lukumäärä
n	Muuntajan muuntosuhde
P	Jonkin aineen osapaine polttokennopinon sisällä tai absoluuttinen syöttöpaine
p	DC/DC-muuntimen rinnakkaisten hakkuripiirien lukumäärä
q	Yhden DC/DC-muuntimen rinnakkaisessa hakkuripiirissä olevien rinnakkaisten kytkimien lukumäärä
R	Resistanssi
R_{kv}	Yleinen kaasuvakio
T	Toimintalämpötila
T_d	Polttokennopinon vasteaika

U	Jännite
U_f	Jonkin aineen käyttöaste
U_u	Jännitteen alitus
V_{ipm}	Jonkin aineen syöttönopeus
Δv	Aktivointiasteen tilavuuskerroin
w	Vesihöyryn prosentuaalinen osuus ilmassa
$x\%$	Vedyn prosentuaalinen osuus polttoaineessa
$y\%$	Hapen prosentuaalinen osuus ilmassa
z	Siirtyvien elektronien lukumäärä
α	Varauksensiirtokerroin
<i>AFC</i>	Alkaline Fuel Cell, alkalipolttokenno
<i>AEMFC</i>	Anion Exchange Membrane Fuel Cell, anioninvaihtopolttokenno
<i>BoP</i>	Balance of Plant, polttokennopinoa ympäröivä polttokennojärjestelmä
<i>CCHP</i>	Combined Cooling, Heating, and Power, sähkön, lämmön ja kylmän yhteistuotanto
<i>CHP</i>	Combined Heat and Power, sähkön ja lämmön yhteistuotanto
<i>CL</i>	Catalyst Layer, polttokennon katalyyttitaso
<i>DAFC</i>	Direct Alcohol Fuel Cell, suora-alkoholipolttokenno
<i>DMFC</i>	Direct Methanol Fuel Cell, suorametanolipolttokenno
<i>DOE</i>	Department of Energy, Yhdysvaltain energiaministeriö
<i>FCH JU</i>	Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking, eurooppalainen polttokennoja ja vetyenergiaa tutkiva ja kehittävä organisaatio
<i>GDL</i>	Gas Diffusion Layer, polttokennon kaasudiffuusiotaso

<i>HES</i>	Hydrogen Energy Storage, vetyenergiavarasto
<i>HT-PEMFC</i>	High-Temperature PEMFC, korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokenno
<i>LT-PEMFC</i>	Low-Temperature PEMFC, matalan lämpötilan protoninvaihtopolttokenno
<i>MCFC</i>	Molten Carbon Fuel Cell, sulakarbonaattipolttokenno
<i>MPL</i>	Microporous Layer, polttokennon mikrohuokoistaso
<i>PAFC</i>	Phosphoric Acid Fuel Cell, fosforihappopolttokenno
<i>PBI</i>	Polybenzimidazole, polybentsimidatsoli, korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennojen elektrolyyttikalvomateriaali
<i>PEMFC</i>	Proton Exchange Membrane Fuel Cell, protoninvaihtopolttokenno
<i>PFSA</i>	Perfluorinated sulfonic acid, perfluorinoitu sulfonihappo, protoninvaihtopolttokennojen elektrolyyttikalvon materiaali, toiselta nimeltään Nafion
<i>PrOx</i>	Preferential Oxidation, ensisijainen hapettaminen, polttoaineen muuntajan sisäinen reaktio hiilimonoksidipitoisuuden vähentämiseksi
<i>PSA</i>	Pressure Swing Adsorption, paineenvaihteluadsorptio, fyysinen kaasun erittelyprosessi, joka perustuu eri kaasujen yksilölliseen käyttäytymiseen eri paineenvaihdoksissa
<i>RFC</i>	Reversible Fuel Cell, reversiibelipolttokenno
<i>SoC</i>	State of Charge, akuston varaustaso
<i>SOFC</i>	Solid Oxide Fuel Cell, kiinteäoksidipolttokenno
<i>THD</i>	Total Harmonic Distortion, kokonaissärö, kuvaa harmonisten yliaaltojen suhteellista amplitudia perusaaltoon nähden
<i>TSA</i>	Temperature Swing Adsorption, lämmönvaihteluadsorptio, kaasujen erittelyprosessi, jossa kaasut adsorboituvat eri metalliseoksiin, josta ne voidaan vapauttaa lämmittämällä
<i>VOC</i>	Volatile Organic Compound, haihtuva orgaaninen yhdiste

<i>WGS</i>	Water Gas Shift, vesikaasun siirtoreaktio, polttoaineen muuntajan sisäinen reaktio hiilimonoksidipitoisuuden vähentämiseksi
<i>YSZ</i>	Yttria-stabilized zirconia, yttriumoksidilla seostettu zirkoniumoksidiksi, yleinen elektrolyyttimateriaali kiinteäoksidipolttokenoissa

1 Johdanto

1.1 Työn tausta

Uusiutuvan energiantuotannon tarve maailmalla kasvaa jatkuvasti niin mantereiden sähköverkoissa kuin myös liikenteessä. Euroopan komissio on heinäkuussa 2021 julkaisemassaan säädösehdotuspaketissaan asettanut tavoitteeksi vähentää EU:n kasvihuonepäästöjä vähintään 55 % vuoteen 2030 mennessä verraten vuoden 1990 tasoon (Työ- ja elinkeinoministeriö, 2021). Vedyn osalta vuoteen 2030 mennessä on tavoitteena kasvat-
taa uusiutuvan vedyn tuotannon määrä EU:ssa kymmenen miljoonaan tonniin sekä yleis-
tää vetyperäisten polttoaineiden käyttöä erityisesti teollisuudessa sekä meriliikenteessä
(European Commission, 2021).

Polttokennot ovat yleistyneet markkinoilla huomattavasti, koska niillä voidaan tuottaa energiaa ympäristöystävällisesti eivätkä ne ole riippuvaisia säästä tai vuorokaudenajasta (Noponen, 2004, s. 1–4). Niillä voidaan siis tuottaa energiaa silloin, kun sitä eniten tarvitaan ja samalla auttaa pitämään sähköverkon energiankulutusta ja tuotantoa tasapainossa pidemmällä aikavälillä. Polttokennoteknologioita on useita ja ne jaetaan tyyppillisesti niiden toimintalämpötilan mukaan matalan ja korkean lämpötilan polttokennoihin. Polttokennot eivät siis tuota ainoastaan sähköenergiaa, vaan myös niiden tuottamaa lämpöenergiaa voidaan hyödyntää. Tällöin puhutaan sähkön ja lämmön yhteistuotannosta (eng. Combined Heat and Power, CHP), jossa korkean lämpötilan polttokennot ovat luonnollisesti matalan lämpötilan polttokennoja parempia. Toisaalta matalan lämpötilan polttokennoteknologiat pystyvät esimerkiksi käynnistymään ja reagoimaan tehontarpeen muutoksiin korkean lämpötilan polttokennoteknologioita nopeammin (Bose, 2019, s. 447). Polttokennoja on jo nykyisin pääenergiantuotannossa tai lisätehona muun muassa trukeissa, pakettiautoissa, busseissa, junissa, laivoissa ja jopa lentokoneissa (WHA, n. d.). Tämän lisäksi niitä käytetään myös hajautetussa energiantuotannossa ja varavoimantuotannossa.

1.2 Työn tavoitteet

Tämä diplomityö on tehty Yaskawa Environmental Energy/The Switchille. Yritys on erikoistunut kestopagneettigeneraattoreihin, täystehokonverttereihin ja teollisuuden suurnopeusmoottoreihin muun muassa meri- ja tuuliteollisuuden sektoreilla. Yritys on tulevaisuudessa toimittamassa täystehokonverttereita polttokennojärjestelmiin ja täten tarvitsee tutkimustietoa eri polttokennoteknologioista ja niiden asettamista erityisvaatimuksista esimerkiksi tehoelektroniikan ja virtasärön (eng. current ripple) osa-alueilta. Tästä syystä diplomityössä tehdään laaja kirjallisuuskatsaus aiheeseen. Tämän lisäksi yritystä kiinnostaa polttokennojen dynaaminen toiminta polttoaineensyötön ja kuorman muutoksissa. Dynaamista toimintaa tutkitaan syvällisemmin tämän diplomityön empiirisessä osassa käyttäen Matlab Simulink -ympäristöä.

Yrityksen keskeisimpien toimialojen takia tässä työssä keskitytään polttokennojärjestelmiin meriliikenteessä. Polttokennoteknologioiden osalta tässä työssä käsitellään matalan lämpötilan teknologioista protoninvaihtopolttokennoja (eng. Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) sekä korkean lämpötilan teknologioista kiinteäoksidipolttokennoja (eng. Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), koska ne ovat nykyarkkinoilla kehittyneimpiä ja potentiaalisimpia teknologioita (Teo, 2019; Shulga & Putilova, 2019). Myös Cigolottin ja muiden (2021) mukaan protoninvaihtopolttokennot ja kiinteäoksidipolttokennot ovat olleet ylivoimaisesti suosituimpia polttokennoteknologioita viime vuosien aikana. Matalan lämpötilan polttokennoteknologioiden toimintalämpötila on yleensä alle 200 °C, kun taas korkean lämpötilan polttokennoteknologioiden toimintalämpötila on 500–1000 °C (Bose, 2019, s. 447–453). Työssä käsitellään lyhyesti myös tehoelektroniikkaa ja sen ohjausta, mutta kyseisiin asioihin yrityksellä on jo entuudestaan runsaasti tietotaitoa, joten niihin ei syvennyttä tarkasti. Työn tavoitteena on kerätä ja esittää työn tilanneen yrityksen tarvitsemaa tuoretta tutkimustietoa polttokennoihin liittyen sekä tutkia polttokennojen, erityisesti kiinteäoksidipolttokennojen, dynaamista toimintaa simuloinnin avulla.

1.3 Työn rakenne

Työn sisältö ja tavoitteet esitellään luvussa 1. Luvussa 2 käsitellään ensin polttokennojen rakennetta ja toimintaperiaatteita sekä polttokennojärjestelmää ja sen eri osia. Luvussa 3 käsitellään eri polttokennoteknologioita ja syvennytään tarkemmin protoninvaihtopolttokennoihin ja kiinteäoksidipolttokennoihin. Luvussa 4 käsitellään polttokennojärjestelmän yleisiä ja sähköisiä ominaisuuksia sekä eri polttokennojärjestelmien valmistuskustannuksia.

Luvussa 5 esitellään polttokennojen käyttöä meriliikenteessä, meriliikenteeseen soveltuvia polttoaineita, meriliikenteen luokitusvaatimuksia ja polttokennoilla toimivien laivojen tutkimus- ja demonstraatioprojekteja. Luvun 5 loppupuolella käsitellään polttokennojen yhdistämistä laivan sähköverkkoon ja polttokennoilla toimivien laivojen energianhallintajärjestelmiä sekä lämpöenergian hyödyntämistä laivoissa. Luvussa 6 syvennytään polttokennojärjestelmän DC/DC-muuntimeen ja sen eri toteutustapoihin. Tämän lisäksi luvussa 6 syvennytään polttokennojärjestelmän sähkön laatuun, tarkemmin ottaen virtasäeroon. Luku 7 sisältää tämän diplomityön empiirisen osion, jossa tutkitaan polttokennojen dynaamista toimintaa ja muutosilmiöitä. Luvussa 8 on esitetty tämän diplomityön yhteenveto.

2 Polttokennojen toimintaperiaate ja polttokennojärjestelmä

Tässä luvussa käsitellään aluksi lyhyesti polttokennojen rakennetta ja toimintaperiaatetta. Yksittäisen polttokennon tuottama teho on kuitenkin suhteellisen pieni ja toimiakseen se vaatii polttokennojärjestelmän, joka vaikuttaa oleellisesti sen toimintaan. Tästä syystä tässä luvussa käsitellään myös polttokennojärjestelmää sekä sen osia ja niiden tehtäviä.

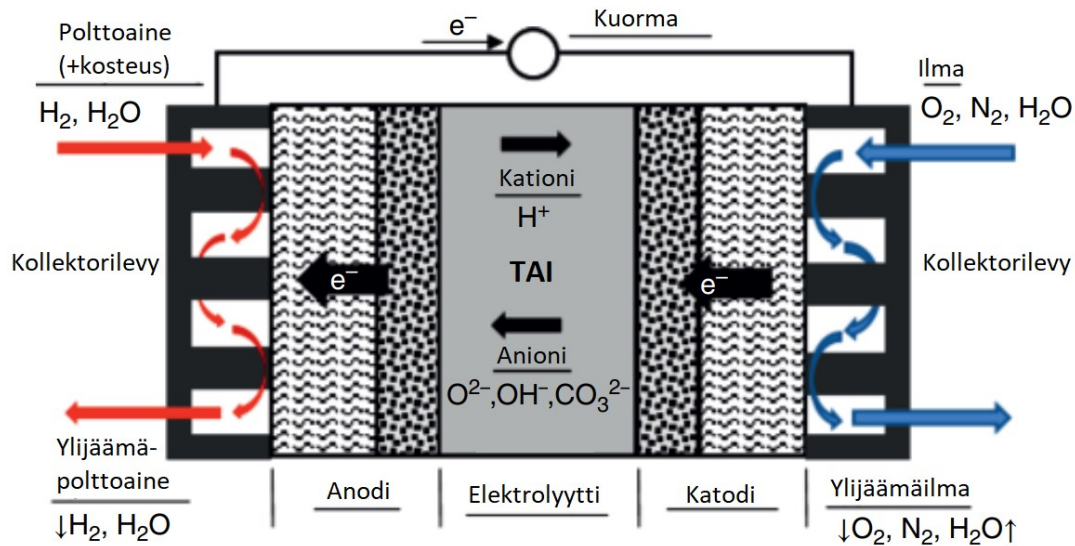
2.1 Polttokennojen rakenne ja toimintaperiaate

Polttokenno muuttaa polttoaineeseen varastoitunutta kemiallista energiaa sähköenergiaksi (Mustonen, 2009, s. 4–6). Polttokennon polttoaineena käytetään yleensä joko vetyä tai polttokennoteknologiasta ja polttokennojärjestelmästä riippuen erilaisia hiilivety-yhdisteitä, alkoholeja tai esimerkiksi ammoniakkia (Maiyalagan & Saji, 2017, s. 35; Bose, 2019, s. 452). On kuitenkin huomioitava, että yleensä hiilivety-yhdisteiden käyttäminen polttoaineena ei ole päästötöntä (Mustonen, 2009, s. 4–6). Ainoastaan puhtaan vedyn käyttäminen polttokennon polttoaineena on päästötöntä, koska sen reaktion lopputuotteena muodostuu vain vettä. Vedyn palamisreaktio on esitetty kaavassa:



Polttokenno koostuu kahdesta elektrodista eli anodista ja katodista sekä niitä yhdistävästä elektrolyytistä (Mustonen, 2019, s. 4–6). Usein polttokennoissa käytetään myös katalyytteja nopeuttamaan kemiallisia reaktioita. Yleisesti polttokennon toimintaperiaatteessa polttoaine kuljetetaan anodille, jossa polttoaine hapettuu. Hapettumisessa vapautuu elektroneja, jotka kulkeutuvat ulkoisen kuorman kautta katodille. Elektronien liike luo sähkövirran. Polttokennoteknologiasta riippuen elektrolyytin läpi kulkeutuu joko positiivisia ioneja eli kationeja tai negatiivisia ioneja eli anioneja (Bose, 2019, s. 446). Siirtyviä ioneja kutsutaan yleisnimityksellä varauksenkuljettajiksi (eng. charge carrier). Polttokennon toimintaperiaate ja komponentit on esitetty kuvassa 1. Ylijäämäpolttoaineen ja -ilman kohdalle merkityt ylös- ja alaspäin osoittavat nuolet tarkoittavat suurempaa ja pienempää pitoisuutta eli esimerkiksi ylijäämäpolttoaine sisältää edelleen vetyä, mutta

pienemmissä määrin kuin kollektorilevyllä syötettävä polttoaine. Vastaavasti ylijäämäilma sisältää vähemmän happea ja enemmän vettä kuin kollektorilevyllä syötettävä ilma.



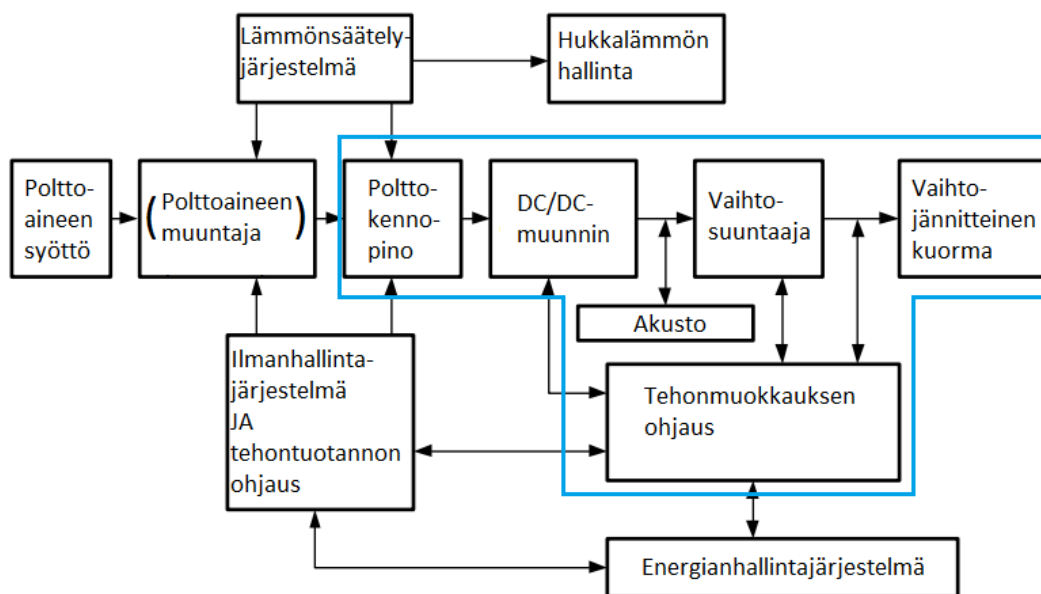
Kuva 1. Polttokennon toimintaperiaate (Bose, 2019, s. 446). Kuvaa on muokattu alkuperäisestä.

Polttokennojen toiminta ei rajoitu Carnotin-hyötysuhteen mukaisesti kuten lämpövoimakoneilla (Maiyalagan & Saji, 2017, s. 35). Polttokennojen hyötysuhde määräytyy pääosin sen polttoaineen ja reaktion lopputuotteiden kemiallisten ominaisuuksien perusteella. Polttokennon termodynaaminen hyötysuhde on Gibbsin vapaan energian muutoksen ja kokonaisentalpian muutoksen suhde. Kaavassa 1 esitetylle vedyn palamiesreaktiolle ideaalinen termodynaaminen hyötysuhde on 83 %. Todellisuudessa polttokennon hyötysuhteeseen vaikuttaa kuitenkin monet muutkin asiat.

2.2 Polttokennojärjestelmä

Polttokennoja ei voida kytkeä sellaisenaan esimerkiksi laivan sähköverkkoon, vaan ne tarvitsevat ympärilleen kuvassa 2 esitetyn polttokennojärjestelmän. Järjestelmään kuuluu polttokennoilla toteutettu tehontuotanto, tehon muokkaus, polttoaineen syöttö ja käsittelyjärjestelmä sekä erilaisia hallintajärjestelmiä, jotka huolehtivat esimerkiksi ilman

ja lämmön sekä tehontuotannon ja -muokkauksen ohjauksesta (Sievänen, 2011, s. 26–27). Tämän diplomityön kannalta oleelliset polttokennojärjestelmän osat on ympäröity kuvassa 2 sinisellä viivalla.



Kuva 2. Vaihtojännitteistä kuormaa syöttävän polttokennojärjestelmän lohkokaavio (EG&G Technical Services, 2004, s. 275). Kuvaa on muokattu alkuperäisestä.

2.2.1 Polttokennopino ja polttokennomoduuli

Yksittäisen polttokennon tuottama tasajännite määräytyy muun muassa polttokennon polttoaineen sekä anodi- ja katodimateriaalien mukaan, mutta on parhaimmillaankin vain noin yhden voltin luokkaa (Mustonen, 2009, s. 4–6). Useita polttokennoja on siis kytkettävä sarjaan, jotta saavutetaan esimerkiksi tehoelektronikan vaatima lähtöjännite. Vaadittu lähtöjännite vaihtelee muun muassa käyttökohteen ja DC/DC-muuntimen ominaisuuksien mukaan. Sarjaan kytkettyjä polttokennoja kutsutaan polttokennopinoiksi (eng. fuel cell stack), jotka voivat koostua jopa sadoista yksittäisistä polttokennoista (EERE, n.d.). Polttokennopinon tuottama jännite ja teho riippuvat muun muassa polttokennoteknologiasta, polttokennon pinta-alasta, toimintalämpötilasta sekä polttoaineen olomuodosta ja paineesta. Maiyalagan ja Sajin (2017, s. 35) mukaan polttokennopinon sarjaan kytkettyjen polttokennojen lukumäärä määrittää pinon jännitteen ja

polttokennojen pinta-ala pinon virran. Polttokennomarkkinoilla useat valmistajat myyvät niin sanottuja polttokennomoduuleja (eng. fuel cell module). Polttokennomoduuli-nimitystä kuitenkin harvemmin käytetään kirjallisuudessa. Polttokennomoduuli voi sisältää valmistajasta riippuen polttokennopinon lisäksi esimerkiksi tehoelektroniikkaa ja suotimia (Azzano ja muut, 2019; Bazin ja muut, 2020).

2.2.2 Tehoelektroniikka

Polttokennopinon ulostulojännite vaihtelee suuresti muun muassa sen virrantiheyden mukaan (Sievänen, 2011, s. 27). Tämän lisäksi ulostulojännite on yleensä liian vaihteleva ja matala, jotta sitä voitaisiin yhdistää suoraan suuritehoiseen vaihtosuuntaajaan (Hamad ja muut, 2019). Niinpä yleensä polttokennopinon ulostulojännitettä nostetaan DC/DC-muuntimella, jonka jälkeen tasajännite vaihtosuunnataan vaihtosuuntaajalla kuorman jännitetasoon, vaihesiirron ja taajuuden mukaiseksi (Chaudhari ja muut, 2015). Mikäli polttokennojärjestelmä on yhdistetty tasajännitteiseen kuormaan tai esimerkiksi tasajännitteisen laivan sähköverkkoon, ei vaihtosuuntaajaa tarvita.

2.2.3 Sähköisten häiriöiden ehkäisy ja suodatus

Polttokennojärjestelmän tehoelektroniikka aiheuttaa usein järjestelmään sähkön laatua heikentäviä sähköisiä häiriöitä (Vukojičić ja muut, 2019). Eri häiriöiden osalta tässä työssä keskitytään pääasiassa virtasäröön, joka tarkoittaa virrassa esiintyviä eri taajuisia häiriöitä. Virtasäröä voidaan ehkäistä hyvällä tehoelektroniikan suunnittelulla ja ohjauksella. Sen vaikutuksia voidaan myös vähentää erilaisten suotimien avulla. Suotimet voivat olla passiivisia eli koostua rinnan ja sarjaan kytketyistä keloista, kondensaattoreista ja vastuksista tai ne voivat olla aktiivisia eli koostua ohjattavista tehoelektroniikkakomponenteista. Passiivisia ja aktiivisia suotimia voidaan käyttää myös yhdessä. Polttokennojärjestelmän suotimia ei ole merkitty kuvaan 2, mutta tyypillisesti passiivisia suotimia on polttokennopinon ja tehoelektroniikan sekä tehoelektroniikan ja kuorman välissä (Hawke ja muut, 2012; Hamad ja muut, 2019).

2.2.4 Polttoaineen syöttö- ja käsittelyjärjestelmä

Polttoaineen käsittelyjärjestelmä muuntaa polttoaineen polttokennolle sopivaksi (EERE, n.d.). Polttoaineen käsittelyjärjestelmä voi yksinkertaisimmillaan olla pelkkä aktiivihiih-suodatin, joka poistaa polttoaineesta mahdollisia epäpuhtauksia. Mikäli polttokenno käyttää polttoaineenaan hiilivety-yhdisteitä, polttoaineen käsittelyjärjestelmä voi sisältää polttoaineen muuntajan (eng. fuel reformer), joka tyypillisesti muuntaa hiilivety-yhdisteet vedyn ja hiiliyhdisteiden kaasuseokseksi. Yleinen muodostuva hiiliyhdiste on hiilimonoksidi eli häkä. Kaasuseosta käsitellään erilaisilla suodattimilla, jotka muuntavat hiilimonoksidia hiilidioksidiksi ja keräävät kaasuseoksesta muun muassa rikkiyhdisteitä. Polttoaineen epäpuhtaudet halutaan pitää mahdollisimman vähäisinä, koska ne voivat myrkyttää polttokennon, mikä muun muassa heikentää polttokennon tehokkuutta sekä käyttöikä. Korkean lämpötilan polttokennot eivät välttämättä tarvitse polttoaineen muuntajia, koska ne pystyvät niin sanottuun sisäiseen polttoaineen muuntamiseen (eng. internal fuel reforming) niiden korkean toimintalämpötilansa ansiosta. Hiilivety-yhdisteet voivat siis muuntua vedyn ja hiiliyhdisteiden kaasuseokseksi itsestään, kunhan niiden lämpötila on tarpeeksi korkea. Hiiliyhdisteet täytyy kuitenkin yleensä kuljettaa suodattimien läpi, jotta enimmiltä epäpuhtauksilta vältytään.

2.2.5 Lämmönsäätelyjärjestelmä ja hukkalämmön hallinta

Lämmönsäätelyjärjestelmä on tärkeä osa polttokennojärjestelmän energiatasapainon suunnittelua (Kare ja muut, 2019). Se esimerkiksi huolehtii, että polttokennojärjestelmän osien lämpötilat pysyvät niille sopivissa rajoissa. Tämän lisäksi se huolehtii myös hukkalämmön hallinnasta. Luonnollisesti polttokennojärjestelmän polttokennoteknologia vaikuttaa suuresti sen lämmönsäätelyn suunnitteluun. Matalan lämpötilan polttokennot tuottavat huomattavasti vähemmän lämpöä kuin korkean lämpötilan polttokennot. Yleensä lämmönsäätelyjärjestelmä perustuu vesikiertoiseen jäähdytykseen, koska vettä on helposti saatavilla polttokennon palamistuotteesta. Lämmönsäätelyjärjestelmä voi sisältää polttokennojärjestelmästä ja asennuspaikasta riippuen myös tuulettimia ja lämmittämiä. Hukkalämpöä voidaan johtaa esimerkiksi laivan tai asutuksen

lämmitysjärjestelmiin. Farhatin ja muiden (2021) mukaan lämpöenergiaa voidaan hyödyntää kaasuturbiineilla, lämmönvaihtimilla ja lämpösähköisillä generaattoreilla (eng. Thermoelectric Generator, TEG). Mendonçan ja muiden (2021) mukaan polttokennojärjestelmiin on usein myös mahdollista lisätä haihdutuskoneita, joita voidaan käyttää jäähdytykseen ja täten vähentää ylimääräisiä jäähdytyskoneita. Tällöin puhutaan energian kolmoistuotannosta (eng. trigeneration) tai sähkön, lämmön ja kylmän yhteistuotannosta (eng. Combined Cooling, Heating, and Power, CCHP).

2.2.6 Ilmanhallintajärjestelmä ja ilmankostuttimet

Polttokennojärjestelmä voi sisältää polttokennoteknologiasta riippuen myös kompressoreita ja ilmankostuttimia (EERE, n.d.). Tyypillisesti polttokennon suorituskyky parantuu reagoivien kaasujen paineen kasvaessa. Tästä syystä moniin polttokennojärjestelmiin lisätään kompressoreita, jotka nostavat polttokennoon sisään syötettävän ilman paineen 2–4 kertaa ympäröivän ilmanpaineen suuruiseksi. Polttokennon kaasujen paineiden kasvaessa polttokennon tuottama teho kasvaa, mutta samalla koko polttokennojärjestelmän hyötysuhde voi kääntyä laskuun kompressoreiden kasvavan energiankulutuksen myötä (Tan ja muut, 2015). Kompressoreita voidaan käyttää myös polttokennojen vapauttamien korkeapaineisten pakokaasujen energian talteenotossa (EERE, n. d.). Jotkin polttokennoteknologiat eivät toimi hyvin kuivissa olosuhteissa, joten polttokennon sisään menevän ilmansyötön yhteyteen lisätään ilmankostutin. Ilmankostutin saa vetensä yleensä polttokennon palamistuotteesta eikä ulkoista vedensyöttöä tarvita.

2.2.7 Energianhallintajärjestelmä ja polttokennojärjestelmän ohjaus

Energianhallintajärjestelmä tarkkailee esimerkiksi koko laivan sähköverkon tilaa ja energiantarvetta ja havaintojensa pohjalta ohjaa polttokennojärjestelmän tehontuotantoa sekä tehonmuokkausta (D'Agostino ja muut, 2019). Esimerkiksi jos laiva kiihdyttää nopeuttaan, jolloin laivan hetkellinen energiankulutus ylittää tuotannon, energianhallintajärjestelmä käskee tehontuotantoa lisäämään polttokennopinolle kuljetettavan polttoaineen määrää ja täten kasvattamaan sen tuottamaa tehoa. Vastaavasti jos

energianhallintajärjestelmä havaitsee, että energiantuotanto kasvaa yli kulutuksen, voi se vähentää polttokennojärjestelmän tuottamaa tehoa. Yleensä energianhallintajärjestelmä kuitenkin tasaa hetkellistä energiankulutusta ja -tuotantoa purkamalla tai lataamalla akustoa. Polttokenno/akusto hybridijärjestelmän energianhallintajärjestelmää käsitellään tarkemmin luvussa 5.5.

3 Polttokennoteknologiat

Tässä luvussa käsitellään aluksi eri polttokennoteknologioita sekä niiden jakautumista matalan ja korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennoihin. Tämän jälkeen syvennytään tarkemmin protoninvaihtopolttokennoihin ja kiinteäoksidipolttokennoihin, joita käsitellään lähinnä vahvuuksien, heikkouksien ja mahdollisten polttoaineiden näkökulmasta. Myös protoninvaihtopolttokennoista johdetut korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennot (eng. High-Temperature PEMFC, HT-PEMFC) ja suorametanolipolttokennot (eng. Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) käsitellään lyhyesti. Luvun loppupuolella mainitaan eri polttokennoteknologioiden yhdistämismahdollisuuksista samassa polttokennojärjestelmässä. Työssä tutkittujen polttokennoteknologioiden keskeisimmät ominaisuudet sekä vahvuudet ja heikkoudet on kerätty luvussa 8 esitettyyn taulukkoon.

3.1 Eri polttokennoteknologiat

Polttokennoteknologiat jaotellaan perinteisesti kahteen pääluokkaan niiden toimintalämpötilan mukaan (Hoogers, 2003, s. 3–5). Nämä pääluokat ovat matalan ja korkean lämpötilan polttokennoteknologiat. Kummankin pääluokan teknologiat jaotellaan edelleen yleensä niiden elektrolyytin mukaan. Tunnetuimpia matalan lämpötilan polttokennoteknologioita ovat alkalipolttokennot (eng. Alkaline Fuel Cell, AFC), protoninvaihtopolttokennot ja fosforipolttokennot (eng. Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC). Korkean lämpötilan polttokennoteknologioista tunnetuimpia ovat kiinteäoksidipolttokenno ja sulakarbonaattipolttokennot (eng. Molten Carbon Fuel Cell, MCFC).

Perinteisten teknologioiden lisäksi on kuitenkin olemassa myös muutamia vähän harvinaisempia, perinteistä teknologioista johdettuja sekä kehitteillä olevia teknologioita. Esimerkiksi protoninvaihtopolttokennosta on olemassa myös korkean lämpötilan variantti ja suorametanolipolttokenno. Anioninvaihtopolttokenno (eng. Anion Exchange Membrane Fuel Cell, AEMFC) muistuttaa tekniikaltaan alkalipolttokennon ja protoninvaihtopolttokennon yhdistelmää, ja on erittäin potentiaalinen tulevaisuuden polttokennoteknologia (Hren ja muut, 2020). Perinteisesti polttokennot pystyvät ainoastaan

muuttamaan kemiallista energiaa sähköenergiaksi eivätkä varastoimaan sitä takaisin vedyksi, joten vetyenergiavarastossa (eng. Hydrogen Energy Storage, HES) on täytynyt hyödyntää sekä polttokennoja että elektrolyysiä. Tulevaisuudessa vetyenergiavarastoissa voidaan mahdollisesti hyödyntää reversiibelipolttokennoja (eng. Reversible Fuel Cell, RFC), jotka pystyvät sekä muuttamaan kemiallista energiaa sähköksi että varastoimaan sähköenergiaa takaisin vedyksi (Ito ja muut, 2016). Edellä mainittujen polttokennoteknologioiden lisäksi on kuitenkin olemassa myös muita polttokennoteknologioita.

3.2 Protoninvaihtopolttokennot

Tyypillisesti protoninvaihtopolttokennoilla tarkoitetaan matalan lämpötilan protoninvaihtopolttokennoja (eng. Low-Temperature PEMFC, LT-PEMFC), mutta on myös olemassa korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennoja (Beer ja muut, 2012). Tässä luvussa käsitellään matalan lämpötilan protoninvaihtopolttokennoja, joiden toimintalämpötila on tyypillisesti välillä 50–100 °C (Wan ja muut, 2020). Korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennoja ja niiden eroja matalan lämpötilan protoninvaihtopolttokennoihin käsitellään syvällisemmin luvussa 3.3.1.

Protoninvaihtopolttokennot ovat yksi nykymarkkinoiden yleisimmistä matalan lämpötilan polttokennoteknologioista. Maiyalagan ja Sajin (2017, s. 38–41) mukaan niitä pidetään yhtenä lupaavimmista polttokennoteknologioista sekä paikallaan olevassa että liikkuvassa tehontuotannossa. Töplerin ja Lehmannin (2016, s. 275) mukaan niitä voidaan käyttää hajautetussa energiantuotannossa, varavoimantuotannossa, henkilöautoissa, raskaassa liikenteessä, laivoissa sekä jopa lentokoneissa ja sukellusveneissä. Protoninvaihtopolttokennoja käytetäänkin markkinoilla jo useissa näissä kohteissa. Nykymarkkinoilla olevien yksittäisten protoninvaihtopolttokennopinojen ja -moduulien teho voi olla jopa 120 kW (Shakeri ja muut, 2020). Wanin ja muiden (2020) mukaan tyypillisen protoninvaihtopolttokennojärjestelmän kokonaisteho on kuitenkin alle 250 kW.

Rakenteeltaan protoninvaihtopolttokennot ovat tasomaisia ja vastaavat kuvaa 1 (s. 17). Molemmat elektrodit koostuvat katalyyttitasosta (eng. Catalyst Layer, CL),

mikrohuokoistasosta (eng. Microporous Layer, MPL) ja kaasudiffuusiotasosta (eng. Gas Diffusion Layer, GDL) (Wang ja muut, 2019). Yleensä protoninvaihtopolttokennoissa käytetään katalyytteinä platinaryhmän metalleja. Elektrodienvälissä on kiinteä polymeerielektrolyyttikalvo (eng. proton electrolyte membrane), joka on tyypillisesti tehty niin sanotusta Nafionista. Nafion on perfluorinoidusta sulfonihaposta (eng. perfluorinated sulfonic acid, PFSA) koostuva kemiallisesti reagoimaton protoneja johtava aine (Smith & Novy, 2018). Wangin ja muiden (2019) mukaan Nafion on tämän hetken protoninvaihtopolttokennoissa ylivoimainen elektrolyytti sen korkean protoninjohtavuuden, kestävyys- ja vakauden ansiosta. Nafionin heikkoutena on kuitenkin sen korkea hinta. Tämän lisäksi Smithin ja Novyn (2018) mukaan Nafion toimii heikosti yli 100 °C:n lämpötilassa. Näistä syistä johtuen polttokennovalmistajat ovat alkaneet tutkia vaihtoehtoisia elektrolyyttejä protoninvaihtopolttokennoille, mutta syrjäyttävää materiaalia ei ole vielä löytynyt (Wang ja muut, 2019).

Protoninvaihtopolttokenno pystyy käyttämään polttoaineenaan ainoastaan puhdasta vetyä (Maiyalagan & Saji, 2017, s. 37–39). Polttokennon anodilla tapahtuu vedyn hapetusreaktio, kun taas katodilla tapahtuu vedyn pelkistysreaktio seuraavien kaavojen mukaisesti:



Protoninvaihtopolttokennon varauksenkuljettaja H^+ -kationi siirtyy polymeerielektrolyttikalvon läpi anodilta katodille.

Nykyisin protoninvaihtopolttokennojen yleiset kehityskohdat keskittyvät pääasiassa niiden kolmeen heikkouteen, joita ovat hinta, suorituskyky ja kestävyys (Maiyalagan & Saji, 2017, s. 65). Käytännössä kehityksessä keskitytään erityisesti elektrodien ja polymeerielektrolyttikalvon kestävyteen, katodin veden hallintaan sekä edullisempien valmistusmateriaalien löytämiseen (Bose, 2019, s. 448). Erityisesti platinaryhmän

katalyyttimateriaaleista haluttaisiin päästä eroon niiden korkean hinnan ja vaikean saatavuuden vuoksi (Bose, 2019, s. 448). Kaikki kirjallisuuslähteet eivät kuitenkaan ole yhtä mieltä platinaryhmän katalyyttien aiheuttamista kustannuksista, sillä esimerkiksi Battelen (2017, s.120) mukaan niillä ei ole merkittävää vaikutusta protoninvaihtopolttokennojärjestelmän kokonaiskustannuksiin. Heidän mukaansa 50 %:n lasku platinan hinnassa laskisi koko järjestelmän valmistuskustannuksia vain 4 %:a.

3.2.1 Protoninvaihtopolttokennojen vahvuudet

Matalan lämpötilan polttokennoteknologioiden yleisiä vahvuuksia ovat niiden korkea tehontiheys, nopea käynnistyminen ja reagointikyky tehontarpeen muutoksiin, melko yksinkertainen rakenne ja kokoamisprosessi sekä polttokennojärjestelmän yksinkertaisuus kun polttoaineena käytetään vetyä (Bose, 2019, s. 447). Protoninvaihtopolttokennoilla on kuitenkin myös uniikkeja vahvuuksia, joita muilla matalan lämpötilan polttokennoteknologioilla ei ole.

Protoninvaihtopolttokennojen sähköntuotannon hyötysuhde vaihtelee, mutta on tyypillisesti noin 40–60 % (Wan ja muut, 2020). Guaitolinin ja muiden (2018) mukaan protoninvaihtopolttokennoilla on matalan toimintalämpötilansa takia polttokennoiksi suhteellisen vähän lämpöhäviöitä, joten niitä ei voida juurikaan käyttää sähkön ja lämmön yhteistuotannossa. Toisaalta useissa käyttökohteissa korkeasta lämpötilasta on enemmän haittaa kuin hyötyä. Tämän lisäksi matalamman lämpötilan polttokennot käynnistyvät ja reagoivat tehontarpeen muutoksiin korkeamman lämpötilan polttokennoja nopeammin (Bose, 2019, s. 453). Matala toimintalämpötila on siis protoninvaihtopolttokennojen vahvuus. Shekhawatin ja muiden (2011, s. 22) mukaan yksittäisen protoninvaihtopolttokennon teoreettinen ideaali ulostulojännite on 1,23 V, mutta tähän ei kuitenkaan ikinä päästä. Heidän mukaansa todellisen protoninvaihtopolttokennon ulostulojännite ilman kuormaa on noin 1,1 V, joka on hieman muita yleisiä polttokennoteknologioita suurempi. Niitä täytyy siis kytkeä yhteen polttokennopinoon vähemmän kuin muita yleisiä polttokennoteknologioita saman ulostulojännitteen saavuttamiseksi. Korkeampi kennokohtainen jännite on siis myös yksi protoninvaihtopolttokennojen vahvuuksista.

Protoninvaihtopolttokennot voittavat nykyisin kiinteäoksidipolttokennot tehontiheyden ja käyttöiän suhteen (Ma ja muut, 2021). Tehontiheys vaihtelee kuitenkin erittäin suuresti eri valmistajien tekemien protoninvaihtopolttokennopinojen ja -järjestelmien välillä. Nykymarkkinoiden protoninvaihtopolttokennopinojen tehontiheys massan suhteen voi olla jopa miltei 3 kW/kg ja tilavuuden suhteen jopa miltei 3500 kW/m³. Vaikka polttokennojen käyttöikä yleisesti onkin FCH JU:n (2018) mukaan yksi niiden merkittävimmistä yleisistä kehityskohteista, on protoninvaihtopolttokennojen käyttöikä muita yleisiä polttokennoteknologioita pidempi. Nykyisin protoninvaihtopolttokennojen käyttöikä on tyyppillisesti yli 20 000 tuntia (Ma ja muut, 2021). Hajautetussa tuotannossa niiden käyttöikä voi kuitenkin olla jopa 40 000 tuntia (Xing ja muut, 2021a). Protoninvaihtopolttokennot ovat myös huomattavasti kiinteäoksidipolttokennoja nopeampia käynnistymään ja reagoimaan tehontarpeen muutoksiin. Nopeat matalan lämpötilan protoninvaihtopolttokennot pystyvät käynnistymään ja reagoimaan tehontarpeen muutoksiin jopa alle 10 sekunnissa.

3.2.2 Protoninvaihtopolttokennojen heikkoudet

Matalan lämpötilan polttokennoteknologioiden yleisiä heikkouksia ovat niiden kalliit, tyyppillisesti platinaryhmän metalleista valmistetut, katalyytit ja suppea polttoainevalikoima (Bose, 2019, s. 447). Tämän lisäksi matalan toimintalämpötilansa vuoksi niitä ei voida juurikaan käyttää sähkön ja lämmön yhteistuotannossa. Protoninvaihtopolttokennot ovat heikon polttoainevalikoiman lisäksi myös erittäin herkkiä polttoaineiden epäpuhtauksille, erityisesti hiilimonoksidille (Shekhawat, 2011, s. 22–23). Jo pieni määrä, vain muutama milligramma yhtä kiloa vetyä kohden, pystyy myrkyttämään platinaryhmän metallien katalyytit sekä heikentämään täten niiden suorituskykyä merkittävästi. Katalyyttien myrkytyksen aiheuttamia vahinkoja voidaan jälkikäteen vähentää kuljettamalla hiilimonoksidivapaata kaasua polttokennon elektrodin yli. Protoninvaihtopolttokennojärjestelmät pystyvät kuitenkin käyttämään polttoaineenaan myös muita polttoaineita, mikäli polttoaine muunnetaan vedyksi erillisellä polttoaineen muuntajalla (Maiyalagan & Saji, 2017, s. 38–41).

Shekhawatin (2011, s. 22–23) mukaan polttoaineen muuntajan käyttäminen protoninvaihtopolttokennojärjestelmässä ei kuitenkaan ole järkevää, koska protoninvaihtopolttokennon tuottama lämpöenergia ei ole riittävä polttoaineen muuntajan lämpötilan ylläpitoon, joten polttoaineen muuntaja tarvitsisi erillisen lämmittimen, joka luonnollisesti aiheuttaa polttokennojärjestelmään lähäviöitä. Tämän lisäksi yleensä polttoaineen muuntajien tuottama vety voi sisältää jopa useita grammoja hiilimonoksidia yhtä kiloa vetyä kohden, mikä on liian epäpuhdasta protoninvaihtopolttokennoille. Protoninvaihtopolttokennojärjestelmä tarvitsisi siis polttoaineen muuntajan lisäksi perusteellisen polttoaineen käsittelyjärjestelmän. Polttoaineen muuntajalta tulevan vetykaasun hiilimonoksidipitoisuutta pystytään vähentämään esimerkiksi hyödyntämällä ensisijaista hapettamista (eng. Preferential Oxidation, PrOx) tai vesikaasun siirtoreaktiota (eng. Water Gas Shift, WGS). Ensisijaisessa hapettamisessa polttoaineen muuntajalta tuleva hiilimonoksidipitoinen vetykaasu kuljetetaan jollekin metallille, esimerkiksi platinalle, kuparille, hopealle tai kullalle, jonka kanssa hiilimonoksidi hapettuu ja täten poistuu vetykaasuvirrasta (Beck ja muut, 2018). Vesikaasun siirtoreaktiossa hiilimonoksidi ja vesihöyry reagoivat keskenään synnyttäen hiilidioksidia ja vetyä (LeValley ja muut, 2014).

Tarkkojen polttoainevaatimuksien lisäksi protoninvaihtopolttokennojen toinen uniikki heikkous on niiden vaatimat ilmankostuttimet. Protoninvaihtopolttokennon polymeerielektrolyyttikalvo ei yleensä toimi hyvin kuivana, joten yleensä protoninvaihtopolttokennojärjestelmien ilmansyöttöön lisätään ilmankostutin (EERE, n.d.). Vaisalan (2019) mukaan pienitehoisemmat protoninvaihtopolttokennopinot eivät välttämättä tarvitse erillisiä ilmankostuttimia, mutta pinon virran ja tehon kasvaessa, polymeerielektrolyyttikalvot tarvitsevat ulkoista kosteutusta. Polymeerielektrolyyttikalvon protoninjohtavuus on heidän mukaansa suoraan verrannollinen kalvon kosteuteen. Kuiva kalvo siis rajoittaa reaktioiden nopeutta ja täten kasvattaa polttokennon lähäviöitä. Spiegel (2021) on tutkinut erään protoninvaihtopolttokennon polarisaatiokäyrän käyttäytymistä 10:n, 30:n, 50:n, 70:n ja 100 %:n ilmankosteuksilla. Hänen tutkimansa protoninvaihtopolttokenno toimi parhaiten 70 %:n ilmankosteudessa. Ero 30 %:n ja 100 %:n välillä ei kuitenkaan

ollut valtava. 10 %:n ilmankosteudella polttokennon toiminta heikkeni kuitenkin huomattavasti.

3.3 Protoninvaihtopolttokennoista johdetut teknologiat

Nykyisin markkinoilla on olemassa useita protoninvaihtopolttokennoista johdettuja teknologioita. Tunnetuimmat teknologiat ovat korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokenno ja suora-alkoholipolttokennot (Quartarone ja muut, 2017). Suora-alkoholipolttokennoja (eng. Direct Alcohol Fuel Cell, DAFC) on myös useita, joista jokaista voidaan syöttää eri polttoaineella. Mahdollisia polttoaineita ovat muun muassa metanoli, etanoli, glyseroli ja muurahaishappo (Maiyalagan & Saji, 2017, s. 65). Bosen (2019, s. 452) mukaan myös ammoniakki on mahdollinen polttoaine suora-alkoholipolttokennoille. Tässä diplomityössä käsitellään tarkemmin ainoastaan korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennoja ja suorametanolipolttokennoja, koska ne ovat Teon (2019) mukaan potentiaalisia tulevaisuudessa yleistäviä polttokennoteknologioita.

3.3.1 Korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennot

Korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennot toimivat matalan lämpötilan polttokennoteknologioiden toimintalämpötilojen ylärajoissa, yleensä noin 160–200 °C:ssa (Waller ja muut, 2015). Lähtökohtaisesti lämpötilan ja paineen nostaminen parantaa korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennon suorituskykyä. Niiden sähköntuotannon hyötysuhde on Shakerin ja muiden (2020) mukaan samaa luokkaa matalan lämpötilan protoninvaihtopolttokennojen kanssa. Keskeisin rakenteellinen ero matalan ja korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennoilla on niiden elektrolyyttikalvon materiaali. Korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennojen elektrolyyttikalvo on tehty yleensä polybenzimidatsolistista (eng. polybenzimidazole, PBI), johon on seostettu fosforihappoa (Guaitolini ja muut, 2018). Wallerin ja muiden (2015) mukaan toinen mahdollinen elektrolyyttikalvomateriaali on polyeetterisulfonia sisältävä pyridiini, toiselta nimeltään TPS. Heidän testiensä mukaan PBI:stä valmistetut elektrolyyttikalvot ovat kuitenkin parempia.

Guaitolinin ja muiden (2018) mukaan korkeampi toimintalämpötila mahdollistaa polttokennopinon tuottaman lämpöenergian käytön esimerkiksi polttoaineen muuntajan lämmityksessä sekä sähkön ja lämmön yhteistuotannossa. Tällöin korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennon kokonaishyötysuhde voi olla jopa 70 % (Gwak ja muut, 2018). Korkeammassa lämpötilassa protoninvaihtopolttokennon sisäiset reaktiot, erityisesti katodilla tapahtuva vedyn pelkistyminen, tapahtuvat nopeammin, jolloin polttokenno toimii tehokkaammin (Chandan ja muut, 2012). Shekhawatin ja muiden (2011, s. 23) mukaan hiilimonoksidin aiheuttama polttokennon katalyyttien myrkytys vähenee huomattavasti lämpötilan ylittäessä 120 °C hiilimonoksidin kemiallisen reagoinnin vähentyessä. Korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennot kestävätkin huomattavasti enemmän polttoaineen epäpuhtauksia kuin matalan lämpötilan protoninvaihtopolttokennot. Devrimin ja muiden (2018) mukaan ne voivat kestää jopa viisi grammaa hiilimonoksidia yhtä kiloa vetyä kohden. Näistä syistä johtuen korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennojärjestelmissä on mahdollista käyttää erillistä polttoaineen muuntajaa, jolloin polttoaineena voidaan käyttää esimerkiksi maakaasua (Guaitolini ja muut, 2018). Tämän lisäksi korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennopinujen veden hallinta on yksinkertaisempaa, koska vesi on höyrynä eikä ulkoisia ilmankostuttimia tarvita (Shakeri ja muut, 2020; Guaitolini ja muut, 2018).

Korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokenno ei kuitenkaan ole kaikilla osa-alueilla matalan lämpötilan protoninvaihtopolttokennoa parempi, vaan luonnollisesti niillä molemmilla on omat vahvuutensa ja heikkoutensa. Quartaronen ja muiden (2017) mukaan korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennojen keskeisimmät heikkoudet verrattuna matalan lämpötilan protoninvaihtopolttokennoihin on niiden pidempi käynnistysaika ja yleinen kestävyys. Pidempi käynnistysaika johtuu siitä, että polttokennopinoa täytyy lämmitellä ennen kuin se voidaan käynnistää (Kannan ja muut, 2015). Polttokennon kestävyysliittävät ongelmat esiintyvät yleensä polttokennon sisällä ja aiheutuvat luonnollisesti korkeammasta toimintalämpötilasta ja esimerkiksi PBI:stä tehdyn elektrolyyttikalvon fosforihapon aiheuttamasta materiaalien syöpymisestä (Haider ja muut, 2021). Myös käynnistys ja sammutus vaikuttavat negatiivisesti korkean lämpötilan

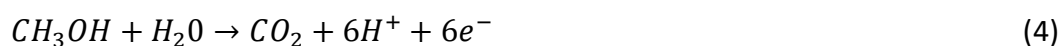
protoninvaihtopolttokennon kestävyys. Niiden aiheuttamaa vahinkoa voidaan kuitenkin pienentää välttämällä polttokennopinon käyttöä ilman kuormaa eli irrotettuna kuormasta käynnistyksen ja sammutuksen aikana (Kannan ja muut 2015). Polttokennopino voidaan esimerkiksi kytkeä käynnistyksen ja sammutuksen aikana keinokuormaan (eng. dummy load) oikean kuorman sijaan, jolloin kyseisen ajan aikaiset vahingot vähenvät. Briceno-Menan ja muiden (2020) mukaan korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennojen yleistymistä markkinoilla rajoittaa myös se, että niiden tehontiheys on huonompi kuin matalan lämpötilan protoninvaihtopolttokennoilla.

3.3.2 Suorametanolipolttokennot

Suorametanolipolttokennot ovat rakenteeltaan melko samanlaisia protoninvaihtopolttokennojen kanssa (Bose, 2019, s. 451–452). Keskeisin ero niiden toiminnassa on, että vetykaasun sijaan polttokennon anodille syötetään laimeaa metanoli-vesiliuosta. Tyypillisesti liuoksen metanolipitoisuus on alle 10 %. Metanoli on energiatihedeltään tilavuuden suhteen parempi kuin vety, mutta energiatihedeltään painon suhteen huonompi. Metanoli on siis potentiaalinen polttoaine polttokennoille, kun polttoaineen tilavuutta halutaan minimoida. Nestemäisen polttoaineen varastointi ja tankkaus on myös helpompaa kuin kaasumaisen vedyn. Koska metanolia syötetään polttokennoille sekoitettuna veteen, varastoidun metanoli-vesiliuoksen energiatiheys on heikkoa. Tätä ongelmaa voidaan minimoida varastoimalla korkeampipitoista metanoli-vesiliuosta ja laimentamalla sitä polttokennon katodilta poistuvalla vedellä ennen syöttämistä anodille. Tällöin polttokennojärjestelmän rakenne monimutkaistuu hieman, mutta useissa tapauksissa laimentaminen voidaan toteuttaa passiivisesti eli ilman pumppuja tai muita komponentteja.

Toimintalämpötilaltaan suorametanolipolttokennot pystyvät käynnistymään jo poikkeuksellisen alhaisissa lämpötiloissa. Niiden toimintalämpötila on Maiyalaganin ja Sajin (2017, s. 37) mukaan 20–90 °C, joka on tässä diplomityössä käsitellyistä polttokennoteknologioista alhaisin. Matalan toimintalämpötilansa takia niitä ei voida käyttää sähkön ja lämmön yhteistuotannossa. Suorametanolipolttokennon sähköntuotannon hyötysuhde

vaihtelee huomattavasti polttokennolle syötettävän metanoli-vesiliuoksen konsentraation, lämpötilan ja paineen mukaisesti (Ovidiu, 2014). Tyypillisesti hyötysuhde on kuitenkin luokkaa 35–60 % (Yasar ja muut, 2021). Vaikka suorametanolipolttokenno muistuttaakin rakenteeltaan ja materiaaleiltaan protoninvaihtopolttokennoa, poikkeaa sen kemiallinen toiminta protoninvaihtopolttokennoista huomattavasti (Mallick ja muut, 2016). Maiyalaganin ja Sajin (2017, s. 115) mukaan suorametanolipolttokennojen anodilla metanoli ja vesi reagoivat keskenään synnyttäen hiilidioksidia samalla vapauttaen elektroneja ja H^+ -kationeja, jotka siirtyvät elektrolyytin läpi anodilta katodille. Katodilla vastavasti sinne syötettävä happi reagoi H^+ -kationien kanssa synnyttäen vettä. Kokonaisreaktioltaan suorametanolipolttokennon toimintaperiaate vastaa kuitenkin metanolin palamisreaktiota. Edellä mainitut reaktioyhtälöt on esitetty seuraavissa kaavoissa:



Sähköisiltä ominaisuuksiltaan suorametanolipolttokenno poikkeaa hieman protoninvaihtopolttokennoista. Shakerin ja muiden (2020) mukaan nykymarkkinoilla olevien yksittäisten suorametanolipolttokennopinnojen ja -moduulien teho on tyypillisesti alle 5 kW. Niitä täytyy siis olla lukumäärällisesti enemmän kuin esimerkiksi protoninvaihtopolttokennoja, jotta päästäisiin samoihin teholumkeisiin. Matalan toimintalämpötilansa ja alhaisten tehojensa takia suorametanolipolttokennot soveltuvat hyvin pienempiin liikuteltaviin järjestelmiin (Maiyalagan & Saji, 2017, s. 37). Suorametalipolttokennojen jännitekäyttäytyminen on samankaltainen protoninvaihtopolttokennojen kanssa, mutta tyypillisesti suorametanolipolttokennoilla voidaan saada hieman korkeampia tehoja pienemmillä jännitteen arvioilla (Sajgure ja muut, 2016).

Keskeisin suorametanolipolttokennojen vahvuus on niiden alhainen toimintalämpötila sekä metanolin helppo tankkaus ja varastointi (Joshi, 2014). Tämän lisäksi Hacquardin (2005, s. 15) mukaan ne eivät tarvitse monimutkaista polttoaineenkäsittelyjärjestelmää

tai ilmastokostuttimia. Tällöin järjestelmä pysyy yksinkertaisempänä ja kompaktimpänä. Tästä syystä suorametanolipolttokennoja pidetäänkin mahdollisina polttokennoina tulevaisuuden autoteollisuudessa. Suorametanoliipolttokennot pystyvät käyttämään polttoaineenaan metanolin lisäksi myös etanolia (Wang, 2014). Maiyalaganin ja Sajin (2017, s. 47) mukaan etanoli on metanolia turvallisempi, vakaampi ja energiatihedeltään hieman metanolia parempi.

Nykyisin suorametanolipolttokennoilla on kuitenkin vielä huomattavan paljon heikkouksia. Ne eivät pärjää muille polttokennoteknologioille tehontihedessä, hyötysuhteessa eikä hinnassa (Bose, 2019, s. 452). Heikkoa tehontihyettä on yritetty parantaa muun muassa syöttämällä metanolia nesteen sijaan kaasuna, mutta läpimurtoa ei olla vielä pystytty tekemään (Mallick ja muut, 2016). Tämän lisäksi suorametanolipolttokennojen kennokohtainen jännite on muita polttokennoteknologioita pienempi (Yasar ja muut, 2021). Keskeisimmät suorametanolipolttokennojen ongelmat liittyvät kuitenkin anodilla syntyvään hiilidioksidiin ja sen hallintaan sekä polttoaineen eli metanolin vuotamiseen elektrolyytin läpi.

3.4 Kiinteäoksidipolttokennot

Kiinteäoksidipolttokennot ovat nykyisin potentiaalisin korkean lämpötilan polttokennoteknologia (Bose, 2019, s. 453–457). Niiden toimintalämpötila vaihtelee suuresti, mutta on yleensä välillä 500–1000 °C. Rakenteeltaan kiinteäoksidipolttokennot ovat joko putkitaivä tasorakenteisia. Lähtökohtaisesti putkirakenteisten kiinteäoksidipolttokennojen toimintalämpötila on korkeampi kuin tasorakenteisten, koska putkimainen rakenne on muun muassa helpompi tiivistää. Toisaalta putkimainen rakenne on luonnollisesti heikompi tehontihedden suhteen, joten kummallakin rakenteella on omat hyvät ja huonot puolensa. Xingin ja muiden (2021a) mukaan tasorakenteiset kiinteäoksidipolttokennot ovat kuitenkin hieman putkirakenteisia parempia niiden korkeamman tehontihedden ja helpomman valmistusprosessinsa takia. Korkean toimintalämpötilan johdosta kiinteäoksidipolttokennoja käytetään pääasiassa hajautetussa energiantuotannossa. Niitä voidaan kuitenkin käyttää myös meriteollisuudessa.

Toimintaperiaatteeltaan, rakenteeltaan ja sähköisiltä ominaisuuksiltaan kiinteäoksidi-polttokennot kuitenkin poikkeavat hieman muista tässä diplomityössä käsiteltävistä polttokennoteknologioista (Faheem ja muut, 2021). Ne pystyvät korkean toimintalämpötilansa vuoksi sisäiseen polttoaineen muuntamiseen, jolloin ne eivät tarvitse erillistä polttoaineen muuntajaa, vaan polttokennolle voidaan syöttää suoraan esimerkiksi metaania tai metanolia sellaisenaan. Kiinteäoksidipolttokenojärjestelmissä voidaan kuitenkin käyttää myös erillistä polttoaineen muuntajaa, jolla esimerkiksi metaani tai metanoli hajotetaan vedyksi. Käytettäessä erillistä polttoaineen muuntajaa, kannattaa kuitenkin säilyttää hieman sisäistä polttoaineen muuntamista, koska se on endoterminen reaktio ja täten jäähdyttää polttokennopinoa (Halinen, 2015). Sisäisen polttoaineen muuntamisen hyödyntämisellä erillisen polttoaineen muuntajan sijaan saadaan myös seuraavia etuja (Faheem ja muut, 2021):

1. Polttokennon toiminnasta ja virran kulkeutumisesta aiheutuva lämpö voidaan hyödyntää suoraan polttoaineen muuntamisessa polttokennon sisällä eikä sitä tarvitse siirtää erilliselle polttoaineen muuntajalle, jolloin osa lämpöenergiasta menetettäisiin lämpöhäviöiden seurauksena.
2. Polttoaineen muuntaminen voi toimia termodynaamisen toimintarajan yläpuolella, koska vetyä on aina saatavilla riittävästi.
3. Polttokennon toiminnasta vapautuva vesihöyry voidaan hyödyntää suoraan polttoaineen muuntamisessa.
4. Tasainen lämpötilagradientti voidaan saavuttaa kontrolloidulla polttoaineen muuntanopeudella, jolloin anodin terminen rasitus on vähäisempää ja käyttöikä pidempi.
5. Polttokennojärjestelmä on halvempi ja yksinkertaisempi, koska ulkoista polttoaineen muuntajaa ei tarvita.

Sisäinen polttoaineen muuntaminen ei kuitenkaan ole aina paras vaihtoehto, vaan eri tapauksissa ja eri polttoaineilla voi olla järkevää käyttää ulkoista polttoaineen muuntajaa, vaikka polttokenno pystyisikin käyttämään polttoainetta sellaisenaan (Faheem ja muut,

2021). Sisäistä polttoaineen muuntamista käyttäessä tulee huomioida, että polttoaineessa ei saa olla liikaa epäpuhtauksia. Polttokennon katalyyttimateriaalit ja toimintaolosuhteet on myös syytä ottaa huomioon. Tämän lisäksi vesihöyryn ja hiilen suhde tulee olla mahdollisimman pieni, jotta polttoaine ei ole liian laimeaa. Sisäinen polttoaineen muuntaminen voi myös lisätä polttokennon termistä rasitusta ja täten heikentää sen käyttöikä. Termistä rasitusta voidaan minimoida kontrolloimalla sisäisen polttoaineen muuntamisen reaktionopeutta ja hyvällä lämmönsäätelyjärjestelmällä.

Luonnollisesti kiinteäoksidipolttokennon sisäiset kemialliset reaktiot vaihtelevat käytetävän polttoaineen ja polttoaineen käsittelyjärjestelmän mukaan. Vaikka kiinteäoksidipolttokenno pystyy käyttämään useita eri polttoaineita, polttokennon sisäinen toiminta perustuu silti vedyn ja hapen reaktioihin. Kiinteäoksidipolttokennon kemialliset reaktiot vedyn ja hapen välillä poikkeavat kuitenkin muiden polttokennoteknologioiden kemiallisista reaktioista. Singhin ja muiden (2013) mukaan kiinteäoksidipolttokennojen toiminta on seuraava: anodille syötetään vetyä ja katodille happea kuten muissakin tässä diplomityössä käsitellyillä polttokennoteknologiolla. Anodille syötetty vety hajoaa H^+ -protoniksi samalla vapauttaen elektroneja, jotka kiertävät ulkoisen kuorman kautta katodille, jossa ne reagoivat happimolekyylien kanssa hajottaen osan niistä O^{2-} -kationeiksi. Nämä varauksenkuljettajakationit kulkeutuvat elektrolyytin läpi anodille ja reagoivat siellä olevan vedyn kanssa synnyttäen vettä. Vesi siis muodostuu kiinteäoksidipolttokennoilla anodilla. Vedyn ja hapen kokonaisreaktioyhtälö on kuitenkin edelleen vedyn palamisreaktio, joka esitettiin kaavassa 1. Edellä mainitut anodilla ja katodilla tapahtuvat reaktioyhtälöt on esitetty seuraavissa kaavoissa:



Rathoren ja muiden (2021) mukaan on kuitenkin olemassa myös kiinteäoksidipolttokennoja, joiden toiminta muistuttaa protoninvaihtopolttokennoa eli H^+ -kationit kulkeutuvat elektrolyytin läpi anodilta katodille O^{2-} -kationien sijaan. Tällöin polttokennon

reaktiotuotteena syntyvä vesi muodostuu katodille. Heidän mukaansa tällaiset kiinteäoksidipolttokennot eivät kuitenkaan pärjää perinteiselle kiinteäoksidipolttokennolle. Edellä mainituista reaktioyhtälöistä nähdään, että mikäli kiinteäoksidipolttokennojen polttoaineena käytetään puhdasta vetyä, ei polttokennon reaktiotuotteena vapaudu esimerkiksi hiilidioksidipäästöjä.

Pääpiirteiseltä rakenteeltaan kiinteäoksidipolttokennot vastaavat kuvaa 1 (s. 17). Rakennemateriaaleiltaan kiinteäoksidipolttokennot kuitenkin vaihtelevat keskenään suuresti (Dwivedi, 2020). Tämä johtuu muun muassa kiinteäoksidipolttokennojen kyvystä käyttää useita eri polttoaineita ja toimia useissa eri lämpötiloissa. Eri materiaalit toimivat luonnollisesti paremmin eri polttoaineilla ja eri lämpötiloissa. Protoninvaihtopolttokennojen tapaan myös kiinteäoksidipolttokennojen elektrolyytti on kiinteä. Korkeiden lämpötilojen takia elektrolyytti on yleensä keraaminen. Nykyisissä kiinteäoksidipolttokennoissa yleinen elektrolyyttimateriaali on yttriumoksidilla seostettu zirkoniumoksidi (eng. Yttria-stabilized zirconia, YSZ). Yksi nykyisistä kehityskohteista kiinteäoksidipolttokennojen materiaaleihin liittyen on nanomateriaalien hyödyntäminen, jotka voivat parantaa muun muassa materiaalien johtavuutta ja mahdollistaa polttokennon toimimisen alhaisemmissa lämpötiloissa.

Nykymarkkinoiden yksittäisten kiinteäoksidipolttokennojen ja -moduulien teho on pienempi kuin protoninvaihtopolttokennoilla. Shakerin ja muiden (2020) mukaan niiden tehot ovat yleensä 20–60 kW. Kiinteäoksidipolttokennojärjestelmien tehot voivat kuitenkin olla hyvinkin suuria. Shulgan ja Putilovan (2019) mukaan niiden kokonaistehot voivat olla korkeatehoisessa hajautetussa tuotannossa jopa 3 MW. Nykyisin kiinteäoksidipolttokennoteknologian kehityksessä keskitytään pääasiassa uusiin materiaaleihin ja parempiin valmistusprosesseihin, joilla pyritään laskemaan kiinteäoksidipolttokennojen toimintalämpötilaa, pienentämään valmistuskustannuksia ja pidentämään käyttöikää (Bose, 2019, s. 455). Laskemalla kiinteäoksidipolttokennon toimintalämpötilaa polttokennon mahdollisten materiaalien valikoima kasvaa, polttokenno pystyy käynnistymään nopeammin, materiaalien termien rasitus vähenee sekä polttokennojärjestelmän

rakennevaatimukset löysentyvät (Mendonça ja muut, 2021). Kiinteäoksidipolttokennon toimintalämpötila on saatu laskettua jopa 500 °C:een (Shulga & Putilova, 2019). Toisaalta kiinteäoksidipolttokennon toimintalämpötilaa ei kannata laskea liikaa, koska Bosen (2019, s. 455) mukaan toimintalämpötilan laskiessa alle 600 °C:n kiinteäoksidipolttokennon sisäinen polttoaineenmuuntokyky alkaa heikkenemään.

3.4.1 Kiinteäoksidipolttokenttien polttoaineet

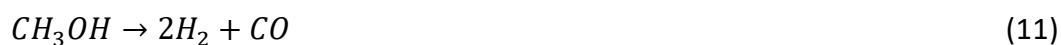
Yksi kiinteäoksidipolttokenttien vahvuuksista on niiden laaja polttoainevalikoima (Weber, 2021). Ne pystyvät polttoaineen sisäiseen muuntamiseen ja täten niihin voi syöttää suoraan useita eri polttoaineita, jotka korkean lämpötilan johdosta muuntuvat kiinteäoksidipolttokennon hyödyntämiskelpoisiksi polttoaineiksi. Tällaisia polttoaineita ovat esimerkiksi vety, pääosin metaania oleva maakaasu, nestekaasu (eng. LPG, liquefied petroleum gas), etanoli, metanoli, ammoniakki sekä jopa urea. Tämän lisäksi kiinteäoksidipolttoainejärjestelmissä, joissa on erillinen polttoaineen muuntaja, voidaan käyttää polttoaineena muun muassa dieseliä ja propaania. Luonnollisesti esimerkiksi metaanin tai dieselin käyttäminen polttoaineena ei ole päästötöntä, vaan niiden reaktiotuotteina vapautuu muun muassa hiilidioksidia. Micoli ja muut (2021) ovat verranneet dieselin ja nesteytetyn maakaasun sekoituksella toimivan generaattorin ja nesteytetyllä maakaasulla toimivan kiinteäoksidipolttokenttienjärjestelmän päästöjä. Heidän vertailun tuloksien mukaan kiinteäoksidipolttokenttien rikin oksidi-, typen oksidi-, hiilimonoksidi- ja pienhiukaspäästöt ovat miltei olemattomia. Tämän lisäksi kiinteäoksidipolttokenttien hiilidioksidipäästöt ovat noin 50 % dieselin ja nesteytetyn maakaasun sekoituksella toimivaa generaattoria pienempiä.

Metaani on yksi yleisimmistä kiinteäoksidipolttokenttien polttoaineista (Zhou ja muut, 2021). Metaania voidaan syöttää polttokenttöle suoraan tai käyttää erillistä polttoaineen muuntajaa, joka muuntaa metaanin vedyksi ja hiilimonoksidiksi. Kiinteäoksidipolttokenttä pystyy nimittäin käyttämään polttoaineenaan myös hiilimonoksidia, jota usein sisältyykin useisiin polttoaineisiin. Metaani ja hiilimonoksidi reagoivat kiinteäoksidipolttokenttien sisällä vesihöyryn kanssa korkeassa lämpötilassa vapauttaen vetyä ja

hiilidioksidia. Metaanin ja veden sekä hiilimonoksidin ja veden reaktioyhtälöt on esitetty seuraavissa kaavoissa:



Suorametanolipolttokennojen tapaan myös kiinteäoksidipolttokennot pystyvät käyttämään polttoaineenaan metanolia. Metanolilla toimivassa polttokennojärjestelmässä on jopa hyödyllistä käyttää kiinteäoksidipolttokennoja suorametanolipolttokennojen sijaan. Xun ja Nin (2020) mukaan metanolia käyttävien kiinteäoksidipolttokennojen tehontiheys voi olla jopa yli 10 kertaa suorametanolipolttokennoja parempi. Korkeampi toimintalämpötila kuitenkin luonnollisesti tuo mukanaan myös heikkouksia esimerkiksi termisen rasituksen ja hitaamman käynnistymisen muodoissa. Metanoli voi muuntua kiinteäoksidipolttokennon sisällä joko pelkän korkean lämpötilan johdosta vedyksi ja hiilimonoksidiksi tai reagoidessaan vesihöyryn kanssa synnyttäen vetyä ja hiilidioksidia (Zhou ja muut, 2021). Hiilimonoksidi reagoi kiinteäoksidipolttokennon sisällä vesihöyryn kanssa synnyttäen vetyä ja hiilidioksidia. Metanolin muuntuminen vedyksi ja hiilimonoksidiksi sekä metanolin ja veden reaktioyhtälö on esitetty seuraavissa kaavoissa:



Ammoniakki on yksi maailman tuotetuimmista kemikaaleista ja sitä pidetäänkin yhtenä potentiaalisena polttoaineena tulevaisuuden polttokennojärjestelmissä (Ilbas ja muut, 2021). Ammoniakkia voidaan valmistaa hiilineutraalisti ja sillä on useita vahvuuksia verrattuna esimerkiksi vetyyn. Ammoniakkia on muun muassa huomattavasti helpompi varastoida ja kuljettaa nesteinä kuin vetyä, koska huoneenlämmössä ammoniakki esiintyy nesteinä jo 8–10 bar:n paineessa. Kaasuna ammoniakki on kuitenkin ihmisille myrkyllistä, mikä on otettava huomioon sen varastointitiloissa. Ihmisen on kuitenkin yleensä helppo tunnistaa mahdollinen ammoniakkivuoto helposti sen vahvan hajun takia.

Ammoniakki on yksi kiinteäoksidipolttokeinojen polttoaineista. Verrattuna hiilivedyillä toimiviin kiinteäoksidipolttokeinoihin ammoniakilla toimivilla polttokeinoilla on vähemmän ongelmia esimerkiksi ilmankosteuden ja hiilikerrostumien muodoissa. Verrattuna vedyllä toimiviin kiinteäoksidipolttokeinoihin ammoniakilla toimivat polttokeinoet tarvitsevat vähemmän jäähtymistä, koska osa vapautuneesta lämmöstä kuluu ammoniakin hajottamiseen. Sitä voidaan syöttää polttokeinoelle sellaisenaan tai käyttää erillistä polttoaineen muuntajaa. Ammoniakki hajoaa korkeassa lämpötilassa vedyksi ja typeksi. Kyseinen reaktioyhtälö on esitetty kaavassa:



3.4.2 Kiinteäoksidipolttokeinojen vahvuudet

Laajan polttoainevalikoiman lisäksi kiinteäoksidipolttokeinoilla on samoja vahvuuksia muiden korkean lämpötilan polttokeinoetknologioiden, esimerkiksi sulakarbonaattipolttokeinojen kanssa. Bosen (2019, s. 453) mukaan korkean lämpötilan takia polttokeinoet eivät tarvitse ollenkaan katalyyttiä tai katalyyttimateriaalit ovat huomattavasti halvempia kuin matalan lämpötilan polttokeinoetknologioilla. Tämän lisäksi korkeampi lämpötila mahdollistaa lämmön hyötykäytön, jolloin polttokeinojärjestelmän kokonaishyötysuhde on huomattavasti matalan lämpötilan polttokeinojärjestelmiä suurempi.

Keskeisin kiinteäoksidipolttokeinojen vahvuus on kuitenkin niiden korkea sähköntuotannon hyötysuhde. Ne voittavatkin hyötysuhteen osalta kaikki tässä diplomityössä mainitut polttokeinoetknologiat. Niiden sähköntuotannon hyötysuhde on yleensä 50–65 % (Wan ja muut, 2020). Sähkön ja lämmön yhteistuotannossa niiden hyötysuhde voi Zhongin ja muiden (2021) mukaan olla yhdessä kaasuturbiinin kanssa jopa miltei 90 %. Muita kiinteäoksidipolttokeinojen vahvuuksia ovat useat halvat katalyyttivaihtoehdot ja kiinteä elektrolyytti, joka tekee niiden hallinnasta helpompaa ja parantaa niiden kestävyyttä (Wan ja muut, 2020). Tämän lisäksi ne ovat erittäin sietokykyisiä polttoaineen epäpuhtauksille. Ne voivat esimerkiksi käyttää polttoaineenaan hiilimonoksidia, joka on monille muille polttokeinoetknologioille myrkyä. Kiinteäoksidipolttokeinoet eivät kuitenkaan

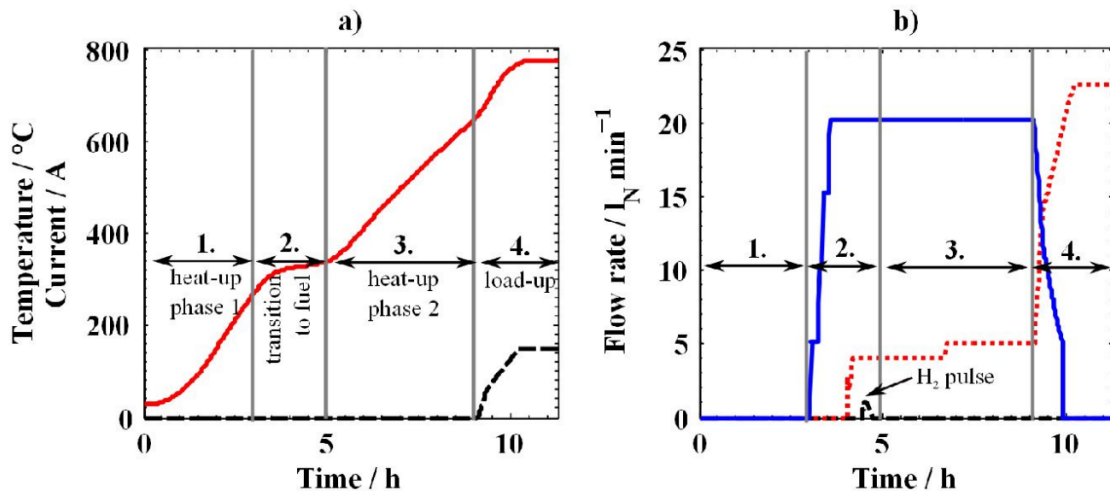
kestä kaikkia epäpuhtauksia. Niiden toiminta voi heiketä tai jopa lakata jos polttoaineessa on liikaa rikkiyhdisteitä, klooria tai fosforia (Sasaki ja muut, 2011). Keskeisimpiä kiinteäoksidipolttokennoille haitallisista epäpuhtauksista ovat kuitenkin erilaiset rikkiyhdisteet. Faheemin ja muiden (2021) mukaan vain yksi milligramma yhtä kiloa polttoainetta kohden pystyy myrkyttämään perinteisen kiinteäoksidipolttokennon. Tähän voidaan kuitenkin vaikuttaa huomattavasti oikeilla elektrodimateriaaleilla. Escudero ja Fuerte (2016) huomasivat, että volframin ja nikkelin seos toimii hyvin rikkiyhdisteitä kestävänä anodimateriaalina. Heidän kiinteäoksidipolttokenno pystyi toimimaan jopa 500 kertaa korkeammilla rikkipitoisuuksilla kuin perinteinen kiinteäoksidipolttokenno.

3.4.3 Kiinteäoksidipolttokennojen heikkoudet

Yleisesti korkean lämpötilan polttokennoteknologioilla on matalan lämpötilan polttokennoteknologioihin verrattuna alhaisempi tehontiheys, korkeammat valmistuskustannukset ja hitaampi käynnistyminen (Bose, 2019, s. 453–454). Alhaisemman tehontiheyden takia kiinteäoksidipolttokennojärjestelmät ovat kooltaan suurempia. Suurempi koko taas johtaa suurempiin materiaalikustannuksiin. Korkeampi toimintalämpötila myös lisää polttokennon termistä rasitusta, joka näkyy matalan lämpötilan polttokennoteknologioita lyhyempänä käyttöikänä. Li ja muut (2011) ovat tutkineet kiinteäoksidipolttokennojärjestelmän käynnistys- ja sammutusstrategioita. Heidän mukaan erityisesti käynnistämisen ja sammutuksen aiheuttama suuri lämpötilavaihtelu rasittaa polttokennopinoja, joten turhaa käynnistämistä ja sammuttamista tulisi välttää.

Kiinteäoksidipolttokennojärjestelmän käynnistäminen ja sammuttaminen on myös erittäin hidasta. Lin ja muiden (2011) tutkiman 150 kW:n kaasuturbiini-kiinteäoksidipolttokennohybridijärjestelmän käynnistäminen ja sammutus kestivät kumpikin yli 10 tuntia, joka on tyypillinen käynnistys- ja sammutusaika kiinteäoksidipolttokennoille. Nopeimmillaan jotkin kiinteäoksidipolttokennot pystyvät käynnistymään noin 15 minuutissa (Xing ja muut, 2021a). Halinen (2015) on jakanut metaanilla ja erillisellä polttoaineen muuntajalla toimivan 10 kW:n kiinteäoksidipolttokennopinon käynnistämisen neljään kuvassa 3 esitettyyn vaiheeseen. Vaiheet ovat seuraavat:

1. Ensimmäinen lämmitysvaihe. Tässä vaiheessa polttokennopino lämmitetään yli 200 °C:een ilman polttoainetta. Lämmitys toteutetaan erillisellä lämmittimellä.
2. Siirtyminen polttoaineeseen. Aluksi polttokennopinolle syötetään pelkkää vesihöyryä. Lämpötilan noustessa 300 °C:een aloitetaan polttoaineen syöttö.
3. Toinen lämmitysvaihe. Tässä vaiheessa polttokennopino lämmitetään 700 °C:een.
4. Polttokennopinon yhdistäminen kuormaan. Vasta tässä vaiheessa polttokennopinolta aletaan ottamaan tehoa. Polttokennopinon polttoaineensyöttöä lisätään lämpötilan kasvaessa polttokennopinon nimelliseen lämpötilaan. Tämän kyseisen polttokennopinon nimellinen lämpötila on melkein 800 °C. Vesihöyryn syöttö lopetetaan, kun polttokennopinon tuottama vesihöyry on riittävä.



Kuva 3. Erään kiinteäoksidipolttokennopinon käynnistysprosessin eri vaiheet ja käynnistymisen aikainen a) lämpötila ja virta sekä b) syötettävän vesihöyryn ja polttoaineen syöttönopeus. (Halinen, 2015).

Kuvassa 3a yhtenäinen punainen viiva esittää polttokennopinon lämpötilaa ja musta katkoviiva polttokennopinon virtaa. Kuvassa 3b yhtenäinen sininen viiva esittää polttokennopinolle syötettävää vesihöyryä, musta katkoviiva vetypulssia ja punainen pisteviiva polttoainetta. Vetypulssilla käynnistetään erillisen polttoaineen muuntajan vedyntuotanto. Hitaan käynnistymisen ja sammutuksen lisäksi kiinteäoksidipolttenojen heikoutena on niiden hidas reagointikyky tehontarpeen muutoksiin ja niiden sammuttamisen kannattamattomuus. Vladin ja muiden (2021) mukaan tyypillinen

kiinteäoksidipolttokennopino pystyy muuttamaan tuottamaansa tehoa vain noin 5 % sen maksimitehosta viiden minuutin aikana eikä sitä kannata sammuttaa vaan käyttää sitä sen minimiteholla, joka on yleensä noin 20 % sen maksimitehosta. Kiinteäoksidipolttokennojärjestelmän käynnistymistä voidaan nopeuttaa niin sanotulla hybridikäytöllä, jossa järjestelmään asennetaan jokin toinen energiantuotantomuoto, joka ei vaadi käynnistykseen yhtä paljon lämmitystä kuin kiinteäoksidipolttokenno (Deng ja Yang, 2019). Toinen energiantuotantomuoto voi olla esimerkiksi kaasuturbiini, jonka tuottamaa lämpöä voidaan hyödyntää kiinteäoksidipolttokennon lämmittämisessä ja täten nopeuttaa sen käynnistymistä huomattavasti. Dengin ja Yangin (2019) simuloima kaasuturbiini-kiinteäoksidipolttokennojärjestelmä pystyi käynnistymään jopa alle tunnissa. Nopeampi käynnistäminen eli lämmittäminen lisää kuitenkin polttokennon termistä rasitusta ja täten heikentää sen käyttöikää (Beney, 2018, s. 6).

Käynnistämisen ja reagoitakyvyn hitauden sekä termisen rasituksen vähentämisen takia kiinteäoksidipolttokennojen rinnalle asennetaan yleensä akustoja (Xing ja muut, 2021a). Akustoja asennetaan kuitenkin yleisesti myös muiden polttokennoteknologioiden rinnalle. Kiinteäoksidipolttokennojen hitaan käynnistymisen ja reagoitakyvyn takia niiden akustojen energiavarastokapasiteetin on kuitenkin oltava suurempi kuin esimerkiksi protoninvaihtopolttokennoilla, jotka pystyvät käynnistymään ja reagoimaan tehontarpeen muutoksiin huomattavasti kiinteäoksidipolttokennoja nopeammin (Battelle, 2017, s. 15).

Kiinteäoksidipolttokennot eivät pärjää tehontiheydeltään tai käyttöikänsä esimerkiksi protoninvaihtopolttokennoille (Ma ja muut, 2021). Erot eri kiinteäoksidipolttokennopinovalmistajien välillä ovat kuitenkin valtavia. Nykymarkkinoilla olevien kiinteäoksidipolttokennopinoiden tehontiheys massan suhteen on yleensä alle 0,1 kW/Kg ja tilavuuden suhteen alle 500 kW/m³. Niiden käyttöikä vaihtelee myös suuresti valmistajien, toimintalämpötilan ja käyttökohteen mukaan, mutta on tyypillisesti noin 10 000 tuntia. Hajautetussa tuotannossa niiden käyttöikä voi kuitenkin olla jopa 30 000 tuntia (Xing ja muut, 2021a). Käyttöikää pyritään parantamaan laskemalla kiinteäoksidipolttokennon toimintalämpötilaa ja kehittämällä uusia kestävämpiä materiaaleja (Ma ja muut, 2021).

3.5 Polttokennoteknologioiden yhdistäminen

Protoninvaihtopolttokennot ja kiinteäoksidipolttokennot kilpailevat osittain samoilla markkinoilla ja niillä on omat vahvuutensa ja heikkoutensa. Yksi kiinteäoksidipolttokennojen keskeisimmistä vahvuuksista on niiden laaja polttoainevalikoima, kun taas protoninvaihtopolttokennot ovat vahvoilla niiden dynaamisemman käyttöalueen ja käyttöikänsä puolesta (Töpler ja Lehmann, 2016, s. 278). Aina ei kuitenkaan tarvitse valita joko protoninvaihtopolttokennoilla tai kiinteäoksidipolttokennoilla toimivaa polttokennokennojärjestelmää vaan niitä molempia on myös mahdollista käyttää samanaikaisesti samassa järjestelmässä, jolloin niiden molempien vahvuuksia voidaan hyödyntää tehokkaammin (Tan ja muut, 2015). Tällaisessa järjestelmässä käytetään polttoaineena yleensä jotain muuta kuin vetyä, esimerkiksi maakaasua, jolloin pystytään hyödyntämään kiinteäoksidipolttokennojen sisäistä polttoaineen muuntamista. Järjestelmän rakenteessa polttokennoteknologiat asennetaan yleensä peräkkäin, jolloin kiinteäoksidipolttokennot ovat järjestelmän kärjessä sekä tuottamassa sähköä että muuntamassa polttoainetta vedyksi, joka voidaan syöttää protoninvaihtopolttokennoille, jotka tuottavat pääasiassa sähköä.

Kiinteäoksidipolttokennon sisäinen polttoaineen muuntaminen ei kuitenkaan välttämättä riitä esimerkiksi maakaasun muuntamiseen protoninvaihtopolttokennoille riittävän puhtaaksi vedyksi (Wu ja muut, 2018). Tästä syystä kiinteäoksidipolttokennojen ja protoninvaihtopolttokennojen välissä voidaan käyttää vesikaasun siirtoreaktion reaktoria ja paineenvaihteluadsorptiota (eng. Pressure Swing Adsorption, PSA) tai lämmönvaihteluadsorptiota (eng. Thermal Swing Adsorption, TSA). Paineenvaihteluadsorptio on fyysinen erittelyprosessi, joka perustuu siihen, että eri kaasut käyttäytyvät eri tavoin eri paineenvaihdoissa. Lämmönvaihteluadsorptiossa sen sijaan tiettyjä kaasuja saadaan adsorboitua eri metalliseosten pinnalle, joista ne voidaan vapauttaa puhtaana kaasuna lämmittämällä. Lämmönvaihteluadsorptiolla pystytään saavuttamaan huomattavasti puhtaampaa vetyä protoninvaihtopolttokennoille.

Edellä mainitulla kiinteäoksidipolttokennon ja protoninvaihtopolttokennon hybridijärjestelmällä voidaan saavuttaa parempi sähköntuotannon hyötysuhde kuin esimerkiksi kiinteäoksidipolttokennon ja kaasuturbiinin hybridijärjestelmällä, sisäisellä polttoaineen muuntamisella toimivalla kiinteäoksidipolttokennolla tai erillisellä polttoaineen muuntajalla toimivalla protoninvaihtopolttokennolla (Tan ja muut, 2015). Wun ja muiden (2018) mukaan kiinteäoksidipolttokennon ja protoninvaihtopolttokennon hybridijärjestelmän hyötysuhde voi olla jopa 8–16 % parempi kuin pelkällä kiinteäoksidipolttokennolla tai protoninvaihtopolttokennolla. Tämän lisäksi myös siinä voidaan hyödyntää sähkön ja lämmön yhteistuotantoa, jolloin hybridijärjestelmän kokonaishyötysuhde voi olla Tanin ja muiden (2015) mukaan jopa 91 %.

4 Polttokennojärjestelmän ominaisuudet ja valmistuskustannukset

Tässä luvussa käsitellään aluksi polttokennojärjestelmien yleisiä ominaisuuksia, kuten esimerkiksi hyötysuhdetta, tehontiheyttä ja käyttöikää. Myös polttokennojärjestelmien vikoja ja niiden havaitsemista käsitellään lyhyesti. Polttokennojen ominaisuuksia verrataan muihin markkinoilla kilpaileviin energiavarastoihin ja energiantuotantotapoihin. Yleisten ominaisuuksien jälkeen luvussa käsitellään syvällisemmin polttokennojärjestelmän ja polttokennopinojen sähköisiä ominaisuuksia, kuten jännitekäyttäytymistä ja häviöitä. Luvun lopussa käsitellään protoninvaihtopolttokennoihin ja kiinteäoksidivaihtopolttokennoihin perustuvien polttokennojärjestelmien valmistuskustannuksia.

4.1 Polttokennojärjestelmän yleiset ominaisuudet

Polttokenno pystyy teoriassa tuottamaan energiaa niin kauan kuin polttoainetta syötetään anodille (Bešenić, 2016, s. 2–4). Polttokennojärjestelmät ovat siis helposti mitoitettavia, sillä polttoainevaraston koolla voidaan säätää energianvarastointikykyä ja polttokennojen määrällä voidaan säätää polttokennojärjestelmän tehoa. Helppo mitoittaminen, yksinkertainen rakenne ja alhaiset päästöt ovatkin yksiä keskeisimpiä polttokennojen etuja verrattaessa niitä esimerkiksi polttomoottoreihin. Tämän lisäksi polttokennoissa itsessään ei ole liikkuvia osia, mikä pidentää niiden käyttöikä ja parantaa luotettavuutta. Davisin (2018) mukaan ideaalisissa olosuhteissa polttokennoilla on jopa 99,9999 %:n luotettavuus, mikä tarkoittaa, että kuuden vuoden aikana niillä olisi keskimäärin minuutin verran seisona-aikaa. Polttokennojärjestelmä sisältää kuitenkin liikkuvia osia, jotka tarvitsevat polttokennoja enemmän huoltoa. Tämän takia polttokennojärjestelmä ei pysty käytännössä ikinä edellä mainittuun luotettavuuteen.

4.1.1 Hyötysuhde

Kirjallisuuden (esim. Wan ja muut, 2020) mukaan polttokennojen yksi keskeisimmistä heikkouksista on niiden heikko sähköntuotannon hyötysuhde, joka on teknologiasta

riippuen noin 40–65 %. Verrattuna kuitenkin perinteisiin polttomoottoreihin, joiden hyötysuhde on tyypillisesti alle 50 %, ovat polttokennot hyötysuhteen osalta kilpailukykyisiä perinteisille polttomoottoreille (Mustonen, 2009, s. 5). Polttokennot pystyvät siis teoriassa korvaamaan polttomoottoreita esimerkiksi hajautetussa energiantuotannossa sekä meriliikenteessä.

Moni voisi kuvitella, että polttokennon korkeampi toimintalämpötila kasvattaisi sen häviöitä ja täten heikentäisi sen sähköntuotannon hyötysuhdetta. Tämä ei kuitenkaan pidä paikkaansa, sillä korkeampi toimintalämpötila lisää polttokennon elektrodien sähkökemiallista aktiivisuutta, mikä parantaa polttokennon hyötysuhdetta (Kare ja muut, 2019). Tämän lisäksi polttokennon sisäinen resistanssi pienenee huomattavasti lämpötilan kasvaessa (Cimen ja muut, 2021). Polttokennopinon hetkellinen hyötysuhde riippuu kuitenkin huomattavasti polttokennopinon senhetkisestä tehosta (Shakeri ja muut, 2020). Tätä ilmiötä käsitellään syvällisemmin luvussa 4.2.3.

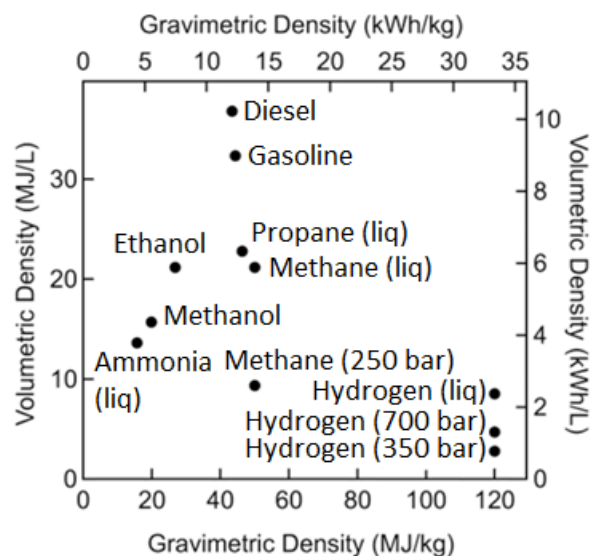
Polttokennojärjestelmän kokonaishyötysuhdetta määritettäessä täytyy kuitenkin ottaa huomioon myös muiden polttokennojärjestelmän osien, esimerkiksi polttoainevaraston ja tehoelektroniikan, hyötysuhteet (Shakeri ja muut, 2020). Polttokennojärjestelmän kokonaishyötysuhde saadaan kertomalla osien yksittäiset hyötysuhteet keskenään. Polttokennot tuottavat polttokennoteknologiastaan riippuen myös enemmän tai vähemmän lämpöä, jota voidaan käyttää polttokennojärjestelmän kokonaishyötysuhteen nostamiseksi.

4.1.2 Polttokennojen tehontiheys ja polttoaineiden energiatiheys

Koohi-Fayegh ja Rosen (2020) ovat verranneet polttokennoja litiumioniakustoihin muun muassa niiden tehontiheyden ja energiatheyden suhteen. Heidän mukaan litiumioniakustojen tehontiheys on noin 1000–10000 kW/m³, kun taas polttokennojärjestelmien vastaava arvo on noin 500 kW/m³. Polttokennot ovat kuitenkin huomattavasti litiumioniakustoja parempia energiatheyden osalta. Polttokennojärjestelmän energiatiheys tilavuuden suhteen on 500–3000 kWh/m³ ja vastaavasti massan suhteen 800–10000 Wh/kg,

kun taas litiumioniakustojen vastaavat energiatihedysten arvot ovat noin 200–700 kWh/m³ ja 100–300 Wh/kg. Polttokennovalmistajien ja polttokennoteknologioiden välillä on kuitenkin suuria eroja tehontihedysten osalta (Ma ja muut, 2021). Lähtökohtaisesti matalan lämpötilan polttokennoteknologioiden tehontiheys on parempi kuin korkean lämpötilan polttokennoteknologioiden.

Vetyä varastoidaan tyypillisesti joko korkeapaineisena kaasuna joko huoneenlämpötilassa tai jäädytettynä tai erittäin kylmässä lämpötilassa nesteinä (EERE, 2017). Yleensä korkeapaineisten vetykaasuvarastojen paine on 350 tai 700 bar. Vedyn kiehumispiste normaalissa ilmanpaineessa on -252,9 °C, joten vedyn varastointi nesteinä normaali-ilmanpaineessa vaatii tätä alemman lämpötilan (MAOL, 2013, s. 154). Vety on perinteisiä polttoaineita parempi energiatihedeltään massan suhteen, mutta heikompi energiatihedeltään tilavuuden suhteen (EERE, 2017). Vedyn energiatiheys massan suhteen on 120 MJ/kg, kun taas esimerkiksi bensiinin vastaava arvo on 44 MJ/kg. Toisaalta vedyn energiatiheys tilavuuden suhteen on varastointitavasta riippuen noin 3–8 MJ/dm³, kun taas bensiinin vastaava arvo on 32 MJ/dm³. Vedyn ja muiden yleisten polttoaineiden energiatiheys massan ja tilavuuden suhteen on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Vedyn ja muiden yleisten polttoaineiden energiatiheys massan ja tilavuuden suhteen (EERE, 2017; Aziz ja muut, 2020). Kuvaa on muokattu alkuperäisestä.

Vetyä voidaan varastoida kuitenkin myös muihin materiaaleihin kiinnitettynä, jolloin vetyä voidaan varastoida jopa huoneenlämmössä ja normaali-ilmanpaineessa (EERE, 2017). Näitä niin sanottuja materiaalipohjaisia varastointitapoja on useita. Vetyä voidaan varastoida muiden aineiden pinnalle, jolloin kyse on adsorptiosta tai sisälle, jolloin kyse on absorptiosta. Vedyn eri varastointimuodoilla on erisuuret häviöt. Luonnollisesti esimerkiksi nestemäiseen varastointiin tarvitaan jokin ulkoinen jäähdytysjärjestelmä, joka pitää nestemäisen vedyn lämpötilan riittävän alhaisena. Vedyn varastointimuoto ja sen hyötysuhde tuleekin ottaa huomioon määritettäessä koko polttokennojärjestelmän hyötysuhdetta. Shakerin ja muiden (2019) mukaan 350 bar:n paineessa varastoidun vedyn hyötysuhde on 88 %, kun taas 700 bar:n paineessa varastoidun vedyn hyötysuhde on 85 %. Heidän mukaansa nestemäisen vedyn hyötysuhde on kaikista huonoin, noin 60 %. Sidomateriaaliin varastoidun vedyn hyötysuhde on noin 70 %.

4.1.3 Käyttöikä

Euroopan komissio kuuluu Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU) nimiseen organisaatioon, joka keskittyy polttokennojen ja vetyenergian tuotekehitykseen. FCH JU:n (2018) tavoitteiden mukaan vuoteen 2030 mennessä polttokennojen käyttöikä tulisi olla kevyessä liikenteessä 7000 tuntia ja raskaassa liikenteessä 28 000 tuntia. Yhdysvaltain energiaministeriö (Department of Energy, DOE) on asettanut samankaltaisia tavoitteita. DOE:n (2016) tavoitteiden mukaan vuoteen 2020 mennessä liikenteessä polttokennojen käyttöikä tulisi olla 5000 tuntia ja hajautetussa tuotannossa jopa 80 000 tuntia. Nykymarkkinoilla olevien polttokennojen käyttöikä on noin 10 000–20 000 tuntia (Ma ja muut, 2021). On kuitenkin tärkeää huomioida, että polttokennojen käyttötapa ja toimintalämpötila vaikuttavat huomattavasti niiden käyttöikään. Polttokennopinon käynnistys, sammutus sekä tehontuotannon säätäminen ja säätönopeus vaikuttavat merkittävästi sen käyttöikään (Chen ja muut, 2019). Lähtökohtaisesti korkean lämpötilan polttokennojen käyttöikä on hieman matalan lämpötilan polttokennoja heikompi (Bose, 2019, s. 453). Tyypillisesti polttokennopinon ikääntyessä sen tuottama jännite ja täten myös teho laskevat (Phaon ja muut, 2021).

4.1.4 Viat ja niiden havaitseminen polttokennojärjestelmässä

Yang ja muut (2021) ovat koonneet yleisimpiä polttokennojärjestelmissä esiintyviä vika-tilanteita ja etsineet ratkaisuja niiden välttämiseen. He ovat jakaneet viat polttokennon sisäisiin ja ulkoisiin vikoihin. Sisäiset viat sisältävät esimerkiksi elektrodien kuluminen ja myrkyttymisen, kun taas ulkoiset viat liittyvät esimerkiksi polttoaineen ja ilman syöttöön sekä lämmönhallintajärjestelmään. Heidän mukaansa ulkoisista vioista valtaosa liittyy järjestelmien putkien vuotamiseen. Toinen yleinen vianaiheuttaja on polttoaineen muuntaja ja sen mahdolliset suodattimet. Näiden vikojen myötä polttoaineeseen voi jäädä liikaa epäpuhtauksia, jotka voivat myrkyttää polttokennon ja täten aiheuttaa sisäisiä vikoja. Ulkoiset viat voidaan yleensä havaita ja ennaltaehkäistä helpommin esimerkiksi mittaamalla polttoaineen ja ilman virtausnopeuksia, paine-eroja ja niin edelleen. Sisäisiä vikoja on yleensä huomattavasti vaikeampi havaita suorilla mittauksilla, koska polttokennon sisältä on vaikea mitata esimerkiksi lämpötilavaihteluita, elektrodien impedanssia tai kaasujen suhteita. Tästä johtuen polttokennon sisäisiä vikoja pyritään usein ennakoimaan mittaamalla esimerkiksi sen virtaa ja jännitettä pitkällä aikavälillä (Dolenc ja muut, 2017).

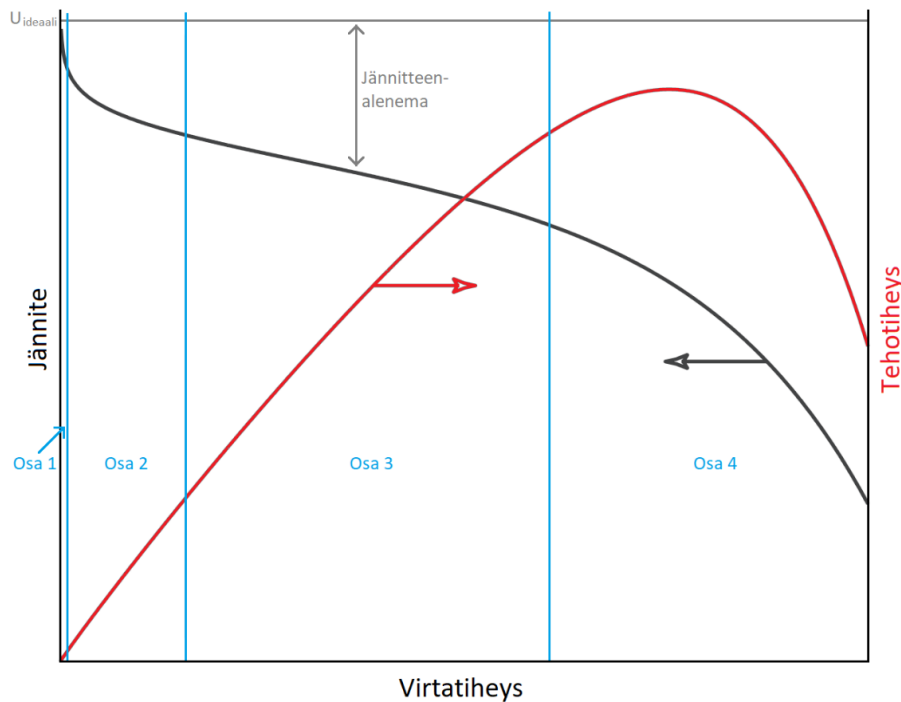
4.2 Polttokennojärjestelmän sähköiset ominaisuudet

Polttokennojärjestelmän sähköiset ominaisuudet poikkeavat merkittävästi esimerkiksi akustojen sähköisistä ominaisuuksista (Shang ja muut, 2016). Suurimmat eroavaisuudet esiintyvät kuormittamisen ja jännitekäyttämisen osa-alueilla. Seuraavissa kappaleissa käsitellään polttokennojärjestelmien keskeisimpiä sähköisiä ominaisuuksia, kuten esimerkiksi jännitekäyttämistä, häviöitä, tehontuotannon vaikutusta hyötysuhteeseen ja sen säätöä. Tämän lisäksi tässä luvussa käsitellään useiden polttokennopinoiden asentamista samaan polttokennojärjestelmään.

4.2.1 Polttokennon polarisaatiokäyrä ja häviöt

Ideaalisen polttokennon tuottama jännite voidaan laskea sen kemiallisten ominaisuuksien perusteella, mutta todellisen polttokennon tuottama jännite poikkeaa ideaalisesta

jännitteestä huomattavasti (Sievänen, 2011, s. 19). Yksittäisen polttokennon ja täten myös polttokennopinin jännite ja tehontiheys riippuvat suuresti polttokennopinin virrantiheydestä. Kuvassa 5 on esitetty erään protoninvaihtopolttokennopinin jännitteen ja tehontiheyden käyttäytyminen virrantiheyden suhteen. Kyseistä kuvaajaa kutsutaan usein sähkökemiassa polarisaatiokäyräksi (Zenith & Skogestad, 2007). Virrantiheyden kasvaessa nolasta jännite putoaa aluksi erittäin nopeasti, mutta jännitteen putoaminen hidastuu pian miltei lineaarisesti. Virrantiheyden kasvaessa tiettyyn pisteeseen jännite romahtaa. Tehontiheys kasvaa miltei lineaarisesti virrantiheyden kasvaessa, mutta kääntyy laskuun suurilla virrantiheyksillä. Kuvassa 5 on myös esitetty ideaalin polttokennon tuottama jännite, johon ei päästä millään virrantiheyden arvolla.



Kuva 5. Polttokennopinin tuottama jännite ja tehontiheys virrantiheyden funktiona (Sievänen, 2011, s. 19). Kuvaa on muokattu alkuperäisestä.

Polttokennopinin tuottaman jännitteen aleneminen aiheutuu polttokennon sisäisistä häviöistä (Sievänen, 2011, s. 20). Polttokennon keskeisimmät sisäiset häviöt ovat:

1. Elektrolyytin vuotohäviöt (eng. fuel crossover and internal currents)
2. Aktivaatiohäviöt (eng. activation losses)

3. Ohmiset johtumishäviöt (eng. ohmic losses)
4. Massansiirtohäviöt (eng. mass-transport-related losses). Toiselta nimeltään myös konsentraatiohäviöt (eng. concentration losses) (Azzano ja muut, 2019).

Kuvan 5 osalla 1 tapahtuva erittäin nopea jännitteenalenema aiheutuu elektrolyytin vuotohäviöistä. Polttokennon elektrolyytin eli anodin ja katodin yhdistävän materiaalin tarkoituksena on kuljettaa pelkästään varauksenkuljettajajoneja, mutta todellisen polttokennon toiminnassa sen läpi vuotaa myös hieman polttoainetta ja elektroneja. Tarpeettomien aineiden vuotaminen kuluttaa energiaa ja jännitekäyrä alenee nopeasti. Osalla 2 tapahtuva jännitteenalenema johtuu aktivaatiohäviöistä. Aktivaatiohäviöt tapahtuvat nimensä mukaisesti polttokennon aktivoituessa eli sen tuottaman virrantiheyden kasvaessa nolasta. Aktivaatiohäviöt aiheutuvat elektrodeilla tapahtuvan sähkökemiallisen reaktion käynnistämiseen ja ylläpitämiseen kuluva energiasta.

Kuvassa 5 osan 3 miltei lineaarinen jännitteenalenema johtuu pääasiassa ohmisista häviöistä, jotka syntyvät polttokennon anodin, katodin ja elektrolyytin ionisten resistanssien sekä polttokennon liitosten ja virrankeruuereittien sähköisten resistanssien takia (Sievänen, 2011, s. 20). Ohmisten häviöiden suuruuteen vaikuttavat muun muassa virrantiheyden suuruus, polttokennoteknologia sekä polttokennon paine. Osalla 4 jännitteenaleneman muutos kiihtyy virrantiheyden kasvaessa. Kiihtyminen aiheutuu pääasiassa massansiirtohäviöistä, jotka syntyvät, kun polttokennossa reagoivat aineet (esimerkiksi vety ja happi) eivät ehdi siirtymään anodin tai katodin läpi elektrolyyttille ja reaktion lopputuotteet (esimerkiksi vesi) eivät ehdi siirtymään pois elektrolyyttiltä riittävän nopeasti. Osalla 4 polttokenno ei saa siis tarpeeksi reaktiossa tarvittavia aineita, jolloin polttokennon tuottama jännite laskee nopeasti. Kokonaisjännitteenalenema on esitetty kuvassa 5 harmaalla nuolella.

Tehontiheys kasvaa kuvassa 5 melko lineaarisesti osilla 1,2 ja 3, mutta osalla 4 se saavuttaa huippuarvonsa, jonka jälkeen se kääntyy jyrkkään laskuun. Kuvasta 5 nähdään, että polttokennopinon tuottama jännite ja tehontiheys riippuvat erittäin voimakkaasti

polttokennopinon virrantiheydestä ja yksittäistä optimaalista toimintapistettä ei voida määrittää. Käytännössä optimaalinen käyttöalue sijoittuu jännitteen mustan nuolen ja tehontiheyden punaisen nuolen välimaastoon (Sievänen, 2011, s. 20). Optimaalista käyttöaluetta käsitellään syvällisemmin luvussa 4.2.3.

Osa kirjallisuuslähteistä ei kuitenkaan erottele alueita 1 ja 2 erillisiksi alueiksi, vaan sisällyttää elektrolyytin vuotohäviöt aktivaatiohäviöihin (Azzano ja muut, 2019). Azzano ja muut (2019) ovat artikkelissaan esittäneet yhtälöt erään protoninvaihtopolttokennon ja -polttokennopinon ulostulojännitteen sekä jännitehäviöiden laskemiseen. Yksittäisen polttokennon ulostulojännite U_{cell} saadaan määritettyä vähentämällä polttokennon teoreettisesta tyhjäkäyntijännitteestä E (eng. open circuit voltage) sen häviöt yhtälön

$$U_{cell} = E - \Delta U_{act} - \Delta U_{ohm} - \Delta U_{conc} \quad (14)$$

mukaisesti. Polttokennon teoreettista tyhjäkäyntijännitettä kutsutaan kirjallisuudessa myös Nernstin jännitteeksi (Chen ja muut, 2019). Se riippuu vahvasti muun muassa polttokennon lämpötilasta ja polttoaineen sekä ilman paineesta (Azzano ja muut, 2019). Yhtälössä 16 ΔU_{act} tarkoittaa elektrolyytin vuotohäviöitä ja aktivaatiohäviöitä, ΔU_{ohm} ohmisia johtumishäviöitä ja ΔU_{conc} konsentraatiohäviöitä eli toiselta nimeltään massansiirtohäviöitä. Aktivaatiohäviöitä kuvataan usein niin sanotulla Tafelin yhtälöllä. Kun polttokennon lämpötilan ja paineen oletetaan säilyvän muuttumattomina, voidaan polttokennopinon ulostulojännite tietyllä virran $u_{fc}(i_{fc})$ arvolla määrittää yhtälön

$$u_{fc}(i_{fc}) = N \cdot E_{nl} - u_{act}(i_{fc}) - u_{conc}(i_{fc}) - R_{ohm} \cdot i_{fc} \quad (15)$$

mukaisesti, jossa N on polttokennopinossa olevien polttokennojen lukumäärä ja E_{nl} polttokennon teoreettinen tyhjäkäyntijännite kyseisessä muuttumattomassa lämpötilassa ja paineessa. Aktivaatiohäviöt ja konsentraatiohäviöt ovat epälineaarisesti riippuvaisia polttokennon virran suuruudesta. Kyseiset häviöt voidaan määrittää yhtälöiden

$$u_{act}(i_{fc}) = N \cdot A \cdot \ln(i_{fc}) \quad (16)$$

$$u_{conc}(i_{fc}) = N \cdot b \cdot e^{(c \cdot i_{fc})} \quad (17)$$

mukaisesti, joissa A on Tafelin yhtälön kulmakerroin ja b sekä c ovat empiirisiä kertoimia. Yhtälössä 15 esiintyvä polttokennopin resistanssi polarisaatiokäyrän osalla 3 eli ohmisten johtumishäviöiden alueella R_{ohm} voidaan määrittää yhtälön

$$R_{ohm} = N \cdot r_{ohm} \quad (18)$$

mukaisesti, jossa r_{ohm} on yksittäisen polttokennon resistanssi.

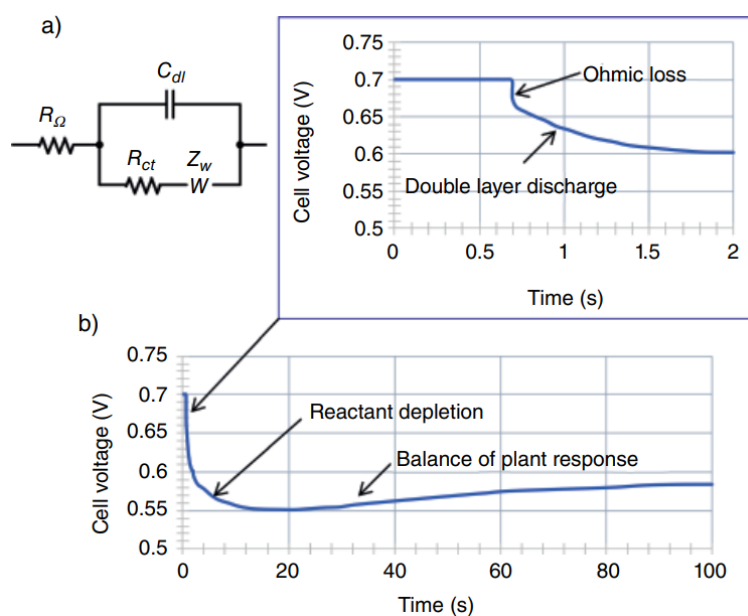
Kuvassa 5 esitettiin erään protoninvaihtopolttopin polarisaatiokäyrä, mutta myös muiden polttokennoteknologioiden polarisaatiokäyrät ovat pääpiirteittäin samankaltaisia. Zhan ja muut (2008) ovat verranneet tyypillisen kiinteäoksidipolttokennon ja protoninvaihtopolttokennon polarisaatiokäyriä keskenään. Heidän mukaansa kiinteäoksidipolttokennojen aktivaatiohäviöt ovat vähäisempiä kuin protoninvaihtopolttokennoilla, mutta ideaalin kiinteäoksidipolttokennon jännite on alhaisempi kuin ideaalin protoninvaihtopolttokennon. Tämän lisäksi kiinteäoksidipolttokennot tyypillisesti pystyvät toimimaan laajemmalla virrantiheysalueella sekä niiden jatkuvan tilan suorituskyky on vakaampi kuin protoninvaihtopolttokennoilla.

4.2.2 Polttokennopin dynaaminen toiminta

Polttokennopin sisällä tapahtuu monia erilaisia ja erikestoisia dynaamisia ilmiöitä ja prosesseja, jotka kaikki vaikuttavat polttokennopin toimintaan (Bose, 2019, s. 465–467). Kaksikerroksinen lataus (eng. double layer charging) tarkoittaa polttokennon elektrodissa tapahtuvia sähkökemiallisia reaktioita, jotka muodostavat varauksia ja ioneja johtavat kanavat. Kanavat toimivat kondensaattoreiden tapaan erittäin nopeasti jopa mikrosekunneissa. Massansiirtoprosessi tarkoittaa elektronien ja eri varauksenkuljettajien fyysistä siirtymistä anodien ja katodien välillä. Massansiirtoprosessit tapahtuvat laajalla aikavälillä millisekunneista sekunteihin (Maiyalagan & Saji, 2017, s. 42). Samalla

aikavälillä polttokennopinon sisällä tapahtuu myös eri kaasujen diffuusioreaktioita. Aikavälillä minuuteista tunteihin polttokennopinon sisällä tapahtuu myös muun muassa erilaisia kosteuteen liittyviä reaktioita, veden siirtymistä ja lämpötilan muutoksia.

Keskeisimpiä polttokennopinon dynaamiseen toimintaan vaikuttavia prosesseja ja ilmiöitä ovat erittäin nopeasti tapahtuvat kaksikerroksiset lataukset, hieman hitaammin tapahtuvat massansiirtoprosessit ja hitaimmin tapahtuva ympäröivän polttokennojärjestelmän reagointi (Bose, 2019, s. 465–467). Polttokennon lyhyen ajan dynaamista toimintaa voidaan mallintaa niin sanotulla Randlesin piirillä, joka on esitetty kuvassa 6a. Kuvassa 6b on esitetty yksittäisen polttokennon ulostulojännitteen dynaamista toimintaa virrantiheyden kasvaessa.



Kuva 6. Polttokennon a) dynaamista toimintaa kuvaava Randlesin piiri ja b) ulostulojännitteen dynaaminen toiminta virrantiheyden kasvaessa (Bose, 2019, s. 466).

Kuvassa 6a esitettyssä Randlesin piirissä R_{ct} kuvaa varauksensiirtokanavan varauksensiirtoresistanssia (eng. charge transfer resistance), Z_w kuvaa ylimääräistä massansiirtoimpedanssia, joka voi käyttäytyä tavallisen vastuksen tapaan tai olla monimutkaisempi epälineaarinen Warburgin impedanssi (Bose, 2019, s. 465–467). R_{Ω} kuvaa elektronien ja

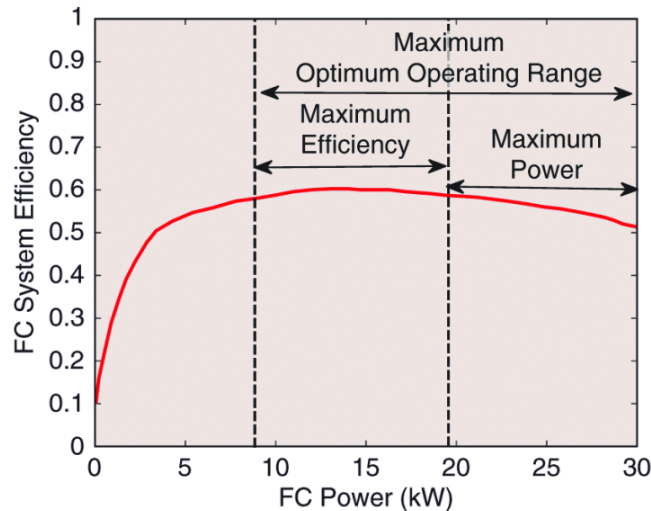
varauksenkuljettajien johtumisesta syntyviä häviöitä. Kaksikerroksisen kennon pinta-ala muodostaa suuren kapasitanssin C_{dl} Randlesin piiriin. Randlesin RC-piirin aikavakio on yleensä pieni, alle sekunnin luokkaa protoninvaihtopolttokennoille. Kuva 6b kuvaa erään protoninvaihtopolttokennon jännitteen dynaamista toimintaa sen virrantiheyden nousun yhteydessä. Ensin jännite tippuu nopeasti ohmisten häviöiden ja kaksikerroksisten latausten purkautumisen johdosta. Polttokennon sisäiset reaktiot tapahtuvat nopeammin korkeammalla virrantiheydellä ja täten polttokennon sisällä reagoivat aineet alkavat loppua ja jännite jatkaa laskuaan. Polttokennoja ympäröivä polttokennojärjestelmä (eng. Balance of Plant, BoP) reagoi jännitteen laskuun ja lisää muun muassa polttoaineen syöttönopeutta ja polttokennon lämpötilaa, jolloin polttokennon tuottama jännite nousee hieman. Polttokennopinon tehontuotannon säätöä on käsitelty tarkemmin luvussa 4.2.5. Virrantiheyden pienentäminen saa aikaan päinvastaisen dynaamisen vasteen polttokennon dynaamisessa toiminnassa.

4.2.3 Polttokennopinon tuottaman tehon vaikutus sen hyötysuhteeseen

Polttokennopinon käytössä ei kannata seurata vain sen tuottamaa virtaa, vaan seurata polttokennopinon tuottamaa tehoa (Shakeri ja muut, 2020). On myös hyvä huomioida, että polttokennopinoa ei käytännössä ikinä kannata käyttää sen maksimiteholla. Polttokennopinolle voidaan määrittää sen virrantiheyden ja jännitekäyttötymisen perusteella maksimaalinen optimikäyttöalue (eng. maximum optimum operating range), maksimaalisen hyötysuhteen käyttöalue (eng. maximum efficiency) sekä maksimaalisen tehon käyttöalue (eng. maximum power).

Käyttöalueet on esitetty kuvassa 7, jossa erään polttokennopinon hyötysuhde on esitetty tehon funktiona. Kyseisen polttokennopinon maksimiteho on 30 kW. Polttokennopinon teho riippuu muun muassa polttokennojen määrästä ja polttokennoteknologiasta, joten kuvan 7 tehon akselia kannattaa kW:n sijaan tutkia prosentuaalisesti. Polttokennopinoja käytetään yleensä niiden maksimaalisen hyötysuhteen käyttöalueella, joka on yleensä noin 30–60 % niiden maksimitehosta. Polttokennopinoja voidaan käyttää tarvittaessa tilapäisesti maksimaalisen tehon käyttöalueella, mutta tällöin on hyvä tiedostaa, että

silloin polttokennopinon hyötysuhde laskee. Polttokennoina ei myöskään käytännössä ikinä käytetä alle kolmasosalla niiden maksimitehosta.

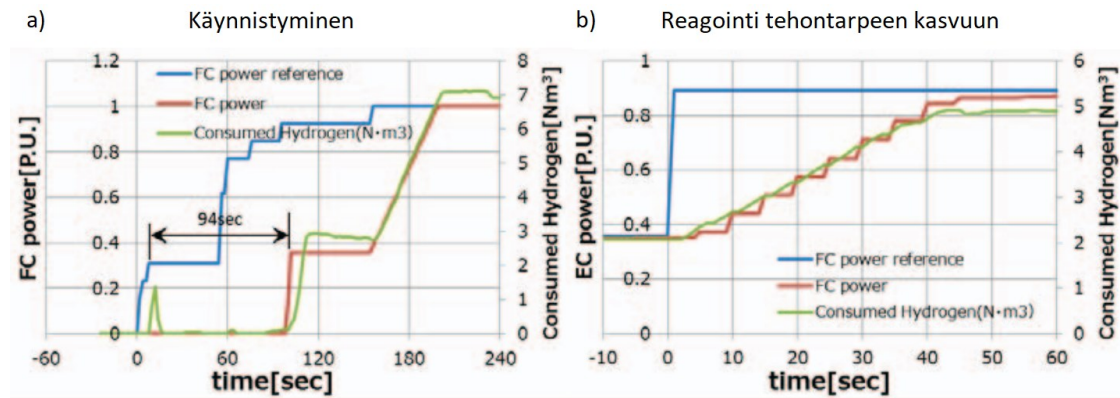


Kuva 7. Polttokennopinon hyötysuhde tehon funktiona (Shakeri ja muut, 2020). Kuvaa on muokattu alkuperäisestä

4.2.4 Käynnistyminen ja reagointikyky tehontarpeen muutoksiin

Polttokennot eivät kuitenkaan ole kaikilta osa-alueilta kilpailukykyisiä perinteisille polttomoottoreille (Mizutani ja muut, 2016). Polttokenno ei esimerkiksi pysty lähtökohtaisesti reagoimaan tehontarpeen muutoksiin tai käynnistymään yhtä nopeasti kuin polttomoottori. Polttokennon reagointinopeus ja käynnistysaika riippuvat vahvasti polttokennon toimintalämpötilasta. Lähtökohtaisesti matalan lämpötilan polttokennot käynnistyvät nopeammin kuin korkean lämpötilan polttokennot. Kuvassa 8 on esitetty erään protoninvaihtopolttokennopinon käynnistyminen ja reagointikyky tehontarpeen kasvuun ajan suhteen samalla esittäen tehontuotannon ohjauksen asettama tehoreferenssi ja polttokennopinon kuluttaman vedyn määrä. Kuvan 8 kuvaajissa polttokennon tuottama teho on esitetty punaisella käyrällä, tehoreferenssi sinisellä käyrällä ja kuluvan vedyn määrä vihreällä käyrällä. Kuvasta 8a huomataan, että polttokenno käynnistetään portaittain nostamalla tehoreferenssiä. Kuluvan vedyn määrä seuraa käynnistysprosessin yhteydessä pääasiassa polttokennopinon tehoa, mutta käynnistysprosessin alussa, tehon tasaantuessa 40 %:iin ja tehon saavuttaessa nimellisarvonsa vetyä kuluu enemmän. Kuvasta 8b

huomataan, että polttokennopinon ollessa käynnissä ja tehontarpeen kasvaessa tehoreferenssi voidaan nostaa suoraan haluttuun arvoon, jolloin polttokennopinon teho kasvaa portaittain.



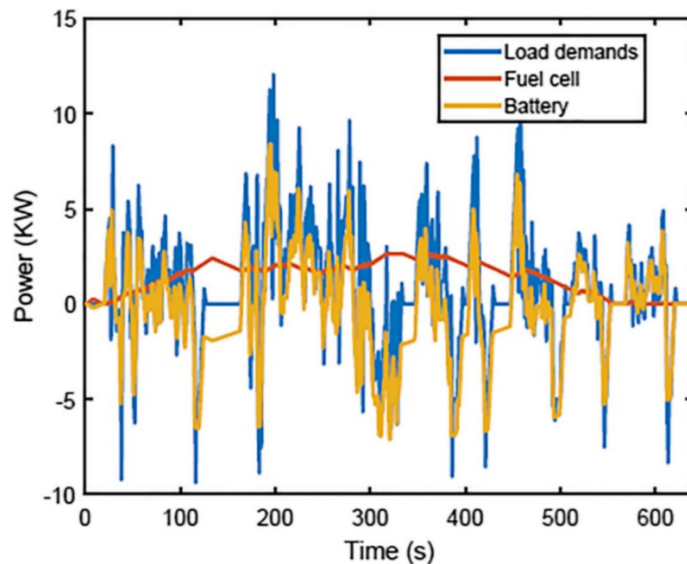
Kuva 8. Polttokennopinon a) käynnistyminen ja b) reagointi tehontarpeen kasvuun (Mizutani ja muut, 2016). Kuvaa on muokattu alkuperäisestä.

Tyypillisesti polttokennon käynnistyminen on siis tehontarpeen muutokseen reagointia hitaampaa (Mizutani ja muut, 2016). Kuvan 8 polttokennopino käynnistyy hieman alle kahdessa minuutissa ja pystyy nostamaan tuotetun tehon 40 %:sta nimellistehoon noin minuutissa. Amamou ja muut (2016) ovat tutkineet erään protoninvaihtopolttokennopinon käynnistämisen nopeuttamista kylmissä olosuhteissa. He yrittivät nopeuttaa käynnistämistä lämmittämällä polttokennopinoa sisäisesti ja ulkoisesti, mukauttamalla polttokennon sammutusta esimerkiksi kuivaamalla sitä esimerkiksi kompressorilla sekä käyttämällä jäätymistä estäviä nesteitä ja lämmönvaihtimia. Heidän tuloksiensa mukaan polttokennopinon sammutuksen yhteydessä tehtävä nesteiden kuivaus sekä sisäinen lämmitys käynnistyksessä nopeuttavat käynnistysaikaa sekä lisäävät käynnistymisen luotettavuutta. Polttokennopinon käynnistymistä voidaan tämän lisäksi nopeuttaa esimerkiksi lämmittämällä sitä akustosta otettavalla energialla (Amamou ja muut, 2016).

Lähtökohtaisesti akustot pystyvät käynnistymään ja reagoimaan tehontarpeen muutokseen huomattavasti polttokennoja nopeammin (Ma ja muut, 2021). Näistä syistä järjestelmiin, joiden pääenergiantuotanto perustuu polttokennoihin, asennetaan

polttokennopinoiden rinnalle yleensä akustoja. Akustojen suurena heikkoutena on kuitenkin niiden heikko energianvarastointikyky, mikä ei lähtökohtaisesti ole yksistään riittävä esimerkiksi avomerenlaivalle. Akustojen lisäksi myös superkondensaattorit käynnistyvät ja pystyvät reagoimaan tehontarpeen muutoksiin nopeasti, joten myös niitä voi asentaa polttokennopinoiden rinnalle (Zhang ja muut, 2020). Viime vuosina myös vauhtipyörien käyttö lisäenergiavarastona on herättänyt kiinnostusta (Nuchturee ja muut, 2020).

Chen ja muut (2019) ovat simuloineet polttokenno/akusto hybridijärjestelmää, jonka pääenergiantuotantotapa on polttokennot ja akusto toimii sitä avustavana energiantuotantotapana. Kuvassa 9 on esitetty heidän simuloimansa hybridijärjestelmän tehontarve (sininen käyrä), polttokennojärjestelmän tuottama teho (punainen käyrä) ja akuston tuottama teho (keltainen käyrä) noin kymmenen minuutin ajalta. Kyseisen polttokennojärjestelmän suurin sallittu teho on 3 kW.



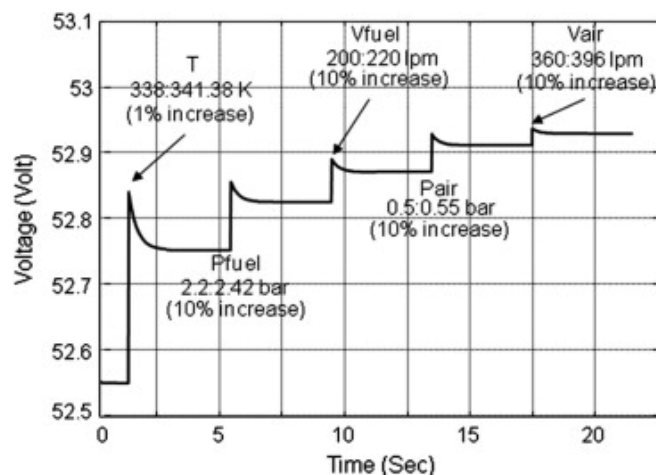
Kuva 9. Polttokenno/akusto hybridijärjestelmän tehojen käyttäytyminen (Chen ja muut, 2019).

Kuvassa 9 esitetyn simuloinnin alussa hybridijärjestelmän tehontarve kasvaa ja polttokennojärjestelmän teho alkaa kasvamaan miltei lineaarisesti. Akuston teho seuraa hybridijärjestelmän tehontarvetta. Akustosta ei kuitenkaan voida ottaa tehoa loputtomasti, vaan sitä täytyy ladata aina kun mahdollista. Esimerkiksi aikavälillä 130–160 s

hybridijärjestelmän tehontarve on 0 kW ja polttokennojärjestelmän teho on 3 kW. Polttokennojärjestelmä ei pysty reagoimaan tehontarpeen muutoksiin riittävän nopeasti, joten tällä aikavälillä polttokennojärjestelmä lataa akustoa. Polttokennojärjestelmän tehontuotantoa ei kannata myöskään muuttaa liian nopeasti sillä nopeat muutokset heikentävät polttokennopinon käyttöikä (Chen ja muut, 2019).

4.2.5 Tehontuotannon säätö

Yksittäisen polttokennopinon tuottamaa tehoa voidaan säätää usealla eri tavalla (Barhoumi ja muut, 2018). Polttokennopinon toimintalämpötila on kuitenkin kaikista merkittävien ulostulojännitteeseen vaikuttava tekijä (Monem ja muut, 2014). Tämän lisäksi polttokennopinon ulostulojännitettä voidaan säätää muuttamalla polttokennopinolle syötettävän polttoaineen syöttönopeutta tai painetta. Polttokennopinolle syötettävän ilman syöttönopeudella ja paineella ei ole merkittävää vaikutusta pinon ulostulojännitteeseen, joten niitä ei voida juurikaan hyödyntää polttokennopinon tehontuotannon säädössä. Kuvassa 10 on esitetty erään protoninvaihtopolttokennopinomallin ulostulojännitteen reagointi lämpötilan, polttoaineen paineen, polttoaineen syöttönopeuden, ilman paineen ja ilman syöttönopeuden muutoksiin. Lämpötilaa kelvineinä nostetaan 1 % ja muita tekijöitä 10 %.

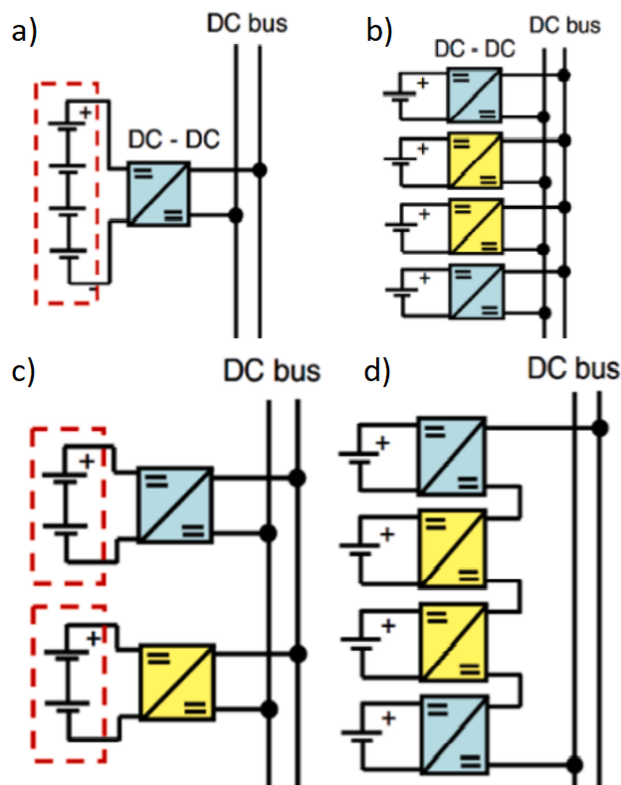


Kuva 10. Lämpötilan, polttoaineen ja ilman paineen ja syöttönopeuden muutoksien vaikutus polttokennopinon ulostulojännitteeseen (Monem ja muut, 2014).

Kuvasta 10 nähdään, että lämpötilan nostamisella on merkittävin vaikutus polttokennopinon ulostulojännitteeseen. On kuitenkin tärkeää tiedostaa, että kuvassa 10 esitetty jännitekäyrä on aikaansaatu simuloinnilla ja todellisuudessa esimerkiksi lämpötilaa ei voida nostaa useita asteita viiveettömästi. Tällöin todellisen polttokennopinon jännitteessä ei tapahdu näin nopeita muutoksia. Myös DC/DC-muunnin ja sen ohjaus on oleellinen osa polttokennopinon tehontuotannon ohjausta (Zenith & Skogestad, 2007). Tässä diplomityössä keskitytään kuitenkin tehontuotannon säätöön vain polttokennopinojen näkökulmasta.

4.2.6 Polttokennopinojen tehon ja jännitteen mitoittaminen

Yhden polttokennopinon tuottama teho ei ole riittävä esimerkiksi laivalle. Tästä syystä polttokennojärjestelmään asennetaan yleensä useita polttokennolinoja toimimaan samanaikaisesti, jolloin pystytään saavuttamaan suurempia tehoja. Polttokennojärjestelmään voidaan asentaa useita polttokennolinoja kuitenkin monin eri tavoin ja täten mitoittaa polttokennojärjestelmän tehoa ja polttokennopinojen ulostulojännitettä. Zhoun ja muiden (2022) mukaan asennustapoja on neljä, jotka ovat sarjaan kytkentä, rinnan kytkentä, sarjaan-rinnan kytkentä ja kaskadikytkentä. Eri asennustavat on esitetty kuvassa 11.



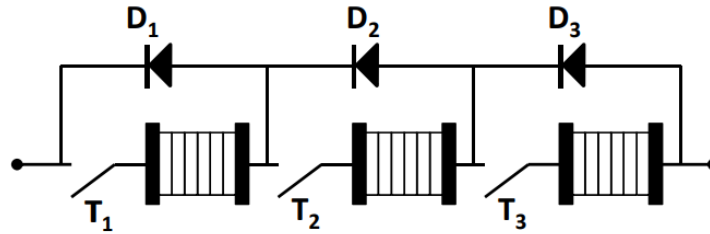
Kuva 11. Useiden polttokennopinojen asennustavat yhteen polttokennojärjestelmään a) sarjaan kytkennällä, b) rinnan kytkennällä, c) sarjaan-rinnan kytkennällä ja d) kaskadikytkennällä (Zhou ja muut, 2022). Kuvaa on muokattu alkuperäisestä.

Sarjaan kytkennän asennustapa on esitetty kuvassa 11a ja siinä useita polttokennopinoja asennetaan sarjaan yhden DC/DC-muuntimen alle (Zhou ja muut, 2022). Sarjaan kytkennän etuja ovat rakenteen halvempi hinta ja sarjaan kytkettyjen polttokennopinojen korkeampi ulostulojännite, joka mahdollistaa DC/DC-muuntimen pienemmän muuntosuhteen. Haittana on kuitenkin luotettavuuden lasku, sillä yksittäisen polttokennopinon tai DC/DC-muuntimen rikkoutuminen kaataa koko järjestelmän. Tämän lisäksi myös yksittäisten polttokennopinojen ohjaaminen on hankalampaa. Rinnan kytkennän asennustapa on esitetty kuvassa 11b ja siinä jokainen polttokennopino kytketään erillisten DC/DC-muuntimien alle. Rinnan kytkennän etuja ovat yksittäisten polttokennopinojen itsenäinen ohjaaminen ja hyvä luotettavuus, koska yksittäisen polttokennopinon rikkoutuminen ei kaada koko järjestelmää. Tämän lisäksi yksittäinen polttokennopino ja sen DC/DC-muunnin voidaan irrottaa järjestelmästä esimerkiksi huoltotöiden ajaksi.

Haittoina ovat rakenteen korkeampi hinta ja polttokennopinojen matalampi ulostulojännite, jolloin DC/DC-muuntimien muuntosuhteen on oltava korkeampi.

Sarjaan-rinnan kytkennän asennustapa on esitetty kuvassa 11c ja se on yhdistelmä kahta edellistä asennustapaa (Zhou ja muut, 2022). DC/DC-muuntimia voi siis olla rinnakkain useita ja niiden alla voi olla useita sarjaan kytkettyjä polttokennopinoja. Sarjaan-rinnan kytkennällä saadaan siis sekä sarjaan että rinnan kytkennän etuja. Kaskadikytkentä on esitetty kuvassa 11d ja siinä jokainen polttokennopino on kytketty erilliseen DC/DC-muuntimeen, jotka on kytketty sarjaan. Kaskadikytkennän etuja ovat mahdollisuus ohjata yksittäisiä polttokennopinoja ja käyttää pienemmän muuntosuhteen DC/DC-muuntimia. Haittana on kuitenkin sen heikko luotettavuus sillä yksittäisen polttokennopinon tai DC/DC-muuntimen rikkoutuminen kaataa koko järjestelmän. Hamadin ja muiden (2019) mukaan samaan polttokennojärjestelmään on mahdollista asentaa useita eri polttokennoteknologioiden polttokennopinoja, mikäli ne on yhdistetty erillisiin rinnakkaisiin DC/DC-muuntimiin. Tasajännitteisessä verkossa DC/DC-muuntimet voidaan yhdistää suoraan verkkoon, kun taas vaihtojännitteisessä verkossa DC/DC-muuntimet voidaan yhdistää yhden suuritehoisen vaihtosuuntaajan välipiiriin.

Useiden polttokennopinojen sarjaan kytkennässä yksittäisten polttokennopinojen ohjaaminen ja hallinta voi olla hankalaa (Beardinis ja muut, 2012). Ongelmia voi esiintyä esimerkiksi polttoaineen syötön ja ilmanhallinnan tasaisen jakautumisen kanssa. Sarjaan kytkettyjen polttokennopinojen yksittäinen hallinta on kuitenkin mahdollista. Yksittäinen polttokennopino voidaan myös kytkeä irti samalla pitäen loput sarjaan kytketyistä polttokennopinoista toiminnassa niin sanotulla ohituskytkennällä (eng. by-pass concept). Kuvassa 12 on esitetty kolmen polttokennopinon ohitettava sarjaan kytkentä kolmella katkaisijalla T_1 – T_3 ja diodilla D_1 – D_3 .



Kuva 12. Kolmen polttokennopinon ohitettava sarjaan kytkentä kolmella katkaisijalla ja diodilla (Beardinis ja muut, 2012).

Kuvassa 12 esitettyä kolmen polttokennopinon sarjaan kytkentää voidaan käyttää joko yhdellä, kahdella tai kolmella polttokennopinolla, jolloin sarjaan kytkennän teho on vastaavasti 33,3 %, 66,7 % tai 100 % kokonaistehosta. Katkaisijat T_1 – T_3 mahdollistavat polttokennoinojen yksittäisen irrottamisen, kun taas diodit D_1 – D_3 varmistavat virran oikean kulkusuunnan. Battellen (2017, s. 15) mukaan polttokennoinojen sarjaan kytkentää käytetään etenkin polttokennoinoilla, joiden ulostulojännite on yksistään liian matala DC/DC-muuntimelle. Duanin ja muiden (2022) mukaan sarjaan ja rinnan kytkettyjä polttokennoinoja voidaan kuitenkin kytkeä myös esimerkiksi akustoon ilman DC/DC-muuntimia, mutta tällöin on syytä kiinnittää huomiota virran oikeaan kulkusuuntaan ja varautua suurempaan jännitevaihteluun. Keskeisin hyöty DC/DC-muuntimien pois jättämisestä on järjestelmäkustannusten pieneneminen.

4.3 Polttokennojärjestelmän valmistuskustannukset

Battelle (2017) on tutkinut perinteisten protoninvaihto- ja kiinteäoksidipolttokennojärjestelmien valmistuskustannuksia eri tuotantomäärillä 100 kW:n ja 250 kW:n teholuokissa. Valmistuskustannuksia on tutkittu 100–50 000 järjestelmän tuotantomäärillä. Heidän kustannustutkimuksensa keskeisimmät tulokset on esitetty taulukossa 1. Heidän mukaansa protoninvaihtopolttokennojärjestelmän kustannukset tehoyksikköä kohti on noin 2500–3000 \$/kW, kun taas kiinteäoksidipolttokennojärjestelmän vastaava arvo on noin 1500–2000 \$/kW. Vertailukohtana voidaan pitää esimerkiksi perinteisen polttomoottorin kustannuksia tehoyksikköä kohti, jotka ovat noin 1500–2000 \$/kW (Bose, 2019, s. 457).

Taulukko 1. 100 kW:n ja 250 kW:n protoninvaihto- ja kiinteäoksidipolttockennojärjestelmien valmistuskustannukset (Battelle, 2017).

Hinta	Protoninvaihtopolttockenno (PEMFC)		Kiinteäoksidipolttockenno (SOFC)	
	100 kW	250 kW	100 kW	250 kW
Tehoyksikköä kohti	2500–3000 \$/kW		1500–2000 \$/kW	
Järjestelmän polttokennopinot	2x60 kW sarjassa (yhteensä 2 kpl)	3 rinnankytkettyä 2x50kW sarjaa (yhteensä 6 kpl)	4x30 kW sarjassa (yhteensä 4 kpl)	5 rinnankytkettyä 2x30 kW sarjaa (yhteensä 10 kpl)
Polttokennopinojen osuus	≈ 12–17 %		≈ 26–29 %	
Polttokennopinot	20 000–30 000 \$	50 000–70 000 \$	25 000–40 000 \$	65 000–85 000 \$
Polttokennopinojen kuluosuudet	Polymeerielektrolyyttikalvo ≈ 65 % Elektrodit ≈ 3 % Elektrodien kalvot ≈ 24 % Kollektorilevyt ≈ 1 % Valmistustyökustannukset ≈ 5 % Testaaminen ≈ 2 %		Keraamiset solut ≈ 48 % Elektrodit ≈ 12 % Liitoskohdat ja hitsit ≈ 9 % Keraamiset tiivisteet ≈ 5 % Kollektorilevyt ≈ 8 % Juotokset ≈ 1 % Solujen kehykset ≈ 2 % Valmistustyökustannukset ≈ 5 % Testaaminen ≈ 10 %	
Muut järjestelmän osat	150 000–200 000 \$	250 000–350 000 \$	70 000–100 000 \$	130 000–200 000 \$
Eri osien kuluosuudet	Polttoaineen syöttöjärjestelmä ≈ 5 % Vedenhallintajärjestelmä ≈ 2 % Polttoaineen käsittelyjärjestelmä ≈ 28 % Ilmanhallintajärjestelmä ≈ 6 % Lämmön talteenotto ≈ 19 % Tehoelektroniikka ja akusto ≈ 26 % Järjestelmänhallinta ≈ 1 % Valmistuskustannukset ≈ 7 % Lisätyöarvio ≈ 6 %		Polttoaineen syöttöjärjestelmä ≈ 4 % Polttoaineen käsittelyjärjestelmä ≈ 7 % Ilmanhallintajärjestelmä ≈ 6 % Lämmön talteenotto ≈ 21 % Tehoelektroniikka ja akusto ≈ 49 % Järjestelmänhallinta ≈ 2 % Valmistuskustannukset ≈ 5 % Lisätyöarvio ≈ 6 %	

Taulukkoa 1 tutkiessa on hyvä huomioida, että Battellen (2017) vertailemat polttokennojärjestelmät käyttävät molemmat polttoaineenaan maakaasua, jolloin protoninvaihtopolttokennojärjestelmä vaatii huomattavasti kattavamman polttoaineen käsittelyjärjestelmän. Tämä luonnollisesti näkyy polttokennopinoja ympäröivän järjestelmän korkeampana hintana. Tilanne olisi toinen polttoaineena käytettäisiin maakaasun sijaan puhdasta vetyä. Yleensä polttokennojärjestelmän kokonaiskustannuksista polttokennopinot kattavat vain noin 20–30 %, joten polttokennojärjestelmien kilpailukykyisyyttä parantamassa ei tule ainoastaan keskittyä sokeasti polttokennopinojen kustannusten pienentämiseen vaan myös muihin järjestelmän osiin. Erityisesti polttokennojärjestelmän tehoelektroniikka kattaa erittäin suuren osan ympäröivän järjestelmän kokonaiskustannuksista. Halisen (2015, s. 72) mukaan polttokennojärjestelmien osien hinnat ovat vielä korkeita niiden pienien tuotantomäärien takia.

5 Polttokennojen käyttö meriliikenteessä

Tässä luvussa ensin kerrotaan taustaa polttokennojen lisääntymisestä meriliikenteessä ja kerrotaan lyhyesti eri polttokennoteknologioista ja niiden mahdollisuuksista meriliikenteessä. Tämän jälkeen luvussa käsitellään eri polttoaineita meriliikenteessä, eri luokituslaitosten vaatimuksia polttokennoille meriliikenteessä ja mainitaan polttokennoilla toimivien laivojen tutkimus- ja demonstraatiohankkeita. Luvun loppupuolella käydään läpi polttokennojen yhdistämistä laivan sähköverkkoon ja laivojen energianhallintajärjestelmää.

Viime vuosikymmenten vahvasta teknisestä kehityksestä huolimatta meriliikenne on edelleen yksi suurimmista kasvihuonekaasujen, haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (eng. Volatile Organic Compound, VOC), pienhiukkasten ja muiden haitallisten päästöjen tuottajista (Shakeri ja muut, 2020). Vuonna 2018 Kansainvälinen merenkulkujärjestö hyväksyi pakolliset tekniset ja toiminnalliset energiatehokkuustoimenpiteet kansainvälisen merenkulun päästöjen vähentämiseksi. Meriliikenteen kasvihuonekaasujen tuotantoa tulisi vähentää vuoteen 2050 mennessä vähintään 50 % vuoteen 2008 verrattuna.

Laivanomistajien täytyy siis muokata laivojaan ympäristöystävällisemmiksi korvaamalla fossiilisilla polttoaineilla toimivia polttomoottoreita esimerkiksi akustoilla tai polttokennoilla (Shakeri ja muut, 2020). Akustot ovat toimivia lyhyillä matkoilla, mutta nykyaikaisten akustojen energianvarastointikyky ei riitä kansainväliseen avomerenkulkuun. Avomerenkulussa joudutaankin yleensä käyttämään energiavarastona vaihtoehtoisia polttoaineita kuten esimerkiksi ammoniakkaa tai nesteytettyä maakaasua (Liquid Natural Gas, LNG). Tällöin energiantuotanto voi perustua esimerkiksi polttokennoihin. Vaihtoehtoisten polttoaineiden varastointi vähentää kuitenkin luonnollisesti laivan lastikapasiteettia ja muun muassa niiden energiatiheys on syytä ottaa huomioon.

Polttokennojen reagoitokyky on kuitenkin usein liian hidas täyttämään kaikkia laivan teho-ontarpeita yksinään (Sun ja muut, 2020). Tästä syystä polttokennojen rinnalla käytetään laivoissa esimerkiksi akustoja. Usein laivoihin jätetään kuitenkin myös perinteisiä

dieselgeneraattoreita varavoimantuotannoksi (Chen ja muut, 2020). Useamman energiantuotantomuodon säilyttäminen laivassa parantaa sen luotettavuutta (Sun ja muut, 2020). Laivaa pyritään kuitenkin käyttämään pelkästään polttokennoilla ja akustoilla. Akuston ja polttokennon energianvarastointikapasiteetin sekä tehon suhteen mitoittaminen riippuu laivasta, reitistä ja aikataulusta (Ballard, 2019; Inal ja muut, 2021). Lähtökohtaisesti polttokennot mitoitetaan siten, että niiden tuottama teho on hieman laivan risteilyteho vaatimusta suurempi, jolloin niillä pystytään lataamaan akustoa laivan kuljessa vakionopeudella. Polttokennoja pyritään käyttämään tasaisesti niiden maksimaalisen hyötysuhteen käyttöalueella ja akustolla pyritään vastaamaan laivan nopeisiin teho tarpeisiin, joita esiintyy yleensä sataman läheisyydessä (Balestra & Schjøberg, 2021; Han ja muut, 2014).

Xingin ja muiden (2021a) mukaan matalan ja korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennot sekä kiinteäoksidipolttokennot ovat potentiaalisia polttokennoteknologioita meriliikenteessä. Heidän mukaansa suorametanolipolttokennot eivät kuitenkaan sovellu meriliikenteeseen muun muassa niiden alhaisten tehojen takia. Lähtökohtaisesti protoninvaihtopolttokennot ovat parempia lyhyitä matkoja tekevissä pienissä ja keskikokoisissa laivoissa, kun taas kiinteäoksidipolttokennot ovat parempia pidempiä matkoja tekevissä suuremmissa laivoissa (Wu & Xie, 2021; Huang ja muut, 2021).

Meriliikennekäytössä matalan lämpötilan protoninvaihtopolttokennot voivat vahingoittua, mikäli niiden katodit altistuvat liian suolapitoiselle meri-ilmalle (Xing ja muut, 2021a). Tästä syystä matalan lämpötilan protoninvaihtopolttokennojen kanssa tulee kiinnittää huomiota niiden tuloilman suolapitoisuuteen ja tarvittaessa suodattaa sitä. Korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennoilla ei yleensä ole ongelmaa liian suolapitoisen tuloilman suhteen. Kiinteäoksidipolttokennojen kanssa kannattaa hyödyntää niiden tuottamaa lämpöenergiaa. Baronen ja muiden (2021) mukaan polttokennojen synnyttämää kuumaa vesihöyryä voidaan hyödyntää muun muassa laivan juomaveden ja saniteettiveden tuotannossa. Kiinteäoksidipolttokennojen toimintaolosuhteita, erityisesti lämpötilaa, tulisi pitää mahdollisimman vakaina välttääkseen ylimääräistä termistä rasitusta.

Nopeisiin ja lyhytaikaisiin kuormitusmuutoksiin kannattaa vastata mieluummin esimerkiksi akustoilla tai matalan lämpötilan protoninvaihtopolttokennoilla (Baldi ja muut, 2020).

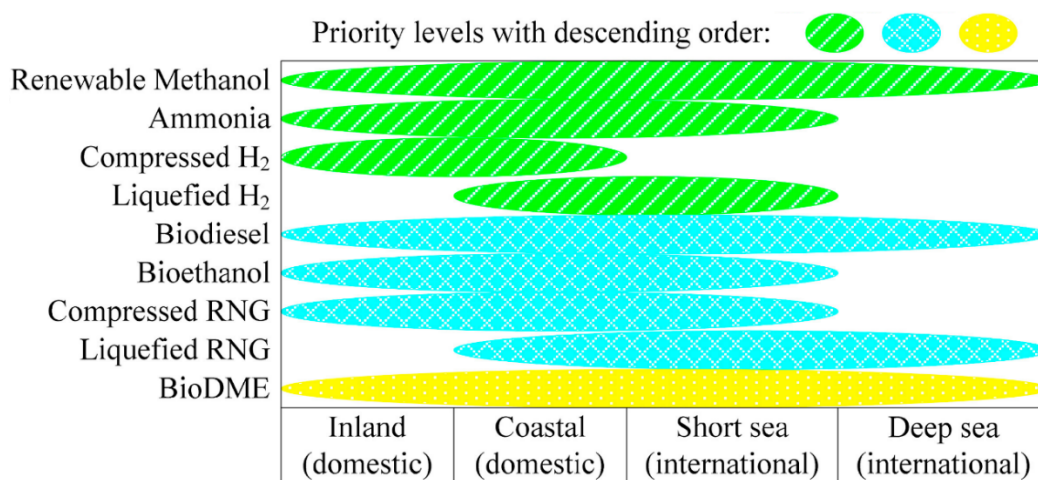
Xingin ja muiden (2021a) mukaan polttokennoilla toimivien laivojen tekninen toteutettavuus tehokapasiteetin, turvallisuuden, luotettavuuden, kestävyden ja käytettävyyden osalta on varmistettu merkittävällä määrällä tutkimus- ja demonstraatiohankkeita. Heidän mukaansa polttokennojen hyödyt meriliikenteessä ovat niiden vähäiset päästöt, korkea hyötysuhde ja hiljaisuus. Niiden heikkouksia ovat kuitenkin niiden alhaiset tehokapasiteetit ja taloudelliset kustannukset. Polttokennoilla toimivien laivojen käytännön sovelluskenaarioiden kestävyystestit ovat kuitenkin edelleen melko vähäisiä. Shakerin ja muiden (2020) mukaan polttokennot ovat erittäin potentiaalisia tulevaisuuden meriliikenteessä, mutta nykyisin polttokennoteknologiat eivät ole vielä riittävän kehittyneitä maailmanlaajuiseen käyttöön.

5.1 Polttoaineet meriliikenteessä

Rysten ja muiden (2019, s. 16) mukaan meriliikenteen polttoaineita arvioidessa on hyvä tarkastella neljää eri osa-aluetta. Nämä neljä osa-aluetta ovat käyttökelpoisuus, taloudellisuus, ympäristöystävällisyys ja skaalattavuus. Käyttökelpoisuuden osa-alueessa kiinnostavia tekijöitä ovat energiatiheys massan ja tilavuuden suhteen, teknologian kehittyneisyys sekä luokituslaitosten antamat säännöt ja ohjeet esimerkiksi varastoinnin ja suoja-alueiden osalta. Taloudellisuuden osa-alueessa keskitytään energian hintaan ja erilaisiin pääomakustannuksiin. Ympäristön osa-alueessa tulee tarkastella polttoaineen kasvihuonekaasupäästöjä ja esimerkiksi pienhiukkaspäästöjä. Skaalattavuuden osa-alueessa tarkastellaan muun muassa polttoaineen tuotantomahdollisuuksia, saatavuutta ja kuljetettavuutta.

Protoninvaihtopolttokennot pystyvät toimivat tunnetusti vain puhtaalla vedyllä tai ne vaativat erillisen polttoaineen muuntajan. Puhtaan vedyn varastointi suurissa määrissä on kuitenkin haastavaa. Baldin ja muiden (2020) mukaan keskikokoisen polttokennoilla

toimivan laivan merimatkan ylittäessä 100 tuntia kannattaa polttoaineena käyttää jotain muuta polttoainetta kuin vetyä. Muita potentiaalisia polttokennojen polttoaineita meriliikenteessä ovat heidän mukaansa muun muassa metaani, etanoli, metanoli, nestekaasu, dimetyylieetteri ja ammoniakki. Xing ja muut (2021b) ovat arvioineet useita tulevaisuuden meriliikenteen polttoaineita käyttäen apunaan muun muassa Rysten ja muiden (2019) mainitsema osa-alueita. Arvioinnissaan he asettivat potentiaalisimmat polttoaineet paremmuusjärjestykseen ja samalla esittivät niiden käytännölliset meriliikennealueet. Heidän mukaansa uusiutuva metanoli on potentiaalisin tulevaisuuden polttoaine kansainvälisessä avomerenkulussa, kun taas esimerkiksi vety ja ammoniakki soveltuvat paremmin sisämaan vesiliikenteeseen ja lähimerenkulkuun. Biodiesel, bioetanoli, uusiutuva maakaasu ja biodimetyylieetteri soveltuvat myös meriliikenteeseen, mutta niiden prioriteettitaso on metanolia, ammoniakkia ja vetyä alhaisempia. Polttoaineiden paremmuusjärjestys ja niiden käytännölliset meriliikennealueet on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. Tulevaisuuden meriliikenteen polttoaineet ja niiden käytännölliset meriliikennealueet (Xing ja muut, 2021b). Kuvaa on muokattu alkuperäisestä.

5.2 Standardointi ja luokituslaitokset

Kuten kaikkien meriliikenteen tehonlähteiden, myös polttokennojärjestelmien on oltava luokitusstandardien mukaisia (Biert ja muut, 2016). Meriliikenteen luokitusstandardit yleensä poikkeavat mantereella sijaitsevista järjestelmistä ja niiden tarkoituksena on

varmistaa meriliikenteen turvallisuus ja luotettavuus. Luokitusstandardeilla pyritään välttämään esimerkiksi yksittäisestä viasta johtuva koko laivan sammuminen. Luokitusstandardit käsittelevät polttokennojärjestelmien osalta muun muassa ilmanvaihtoa, paloturvallisuutta sekä valvontajärjestelmiä. Useat polttokennojen polttoaineet ovat nimitäin haihtuvia ja myrkyllisiä sekä suljetuissa tiloissa räjähdysherkkiä. Tästä syystä esimerkiksi suuri osa polttokennojärjestelmän putkistoista, ilmanvaihtokanavista ovat kaksiseinäisiä tai niiden ympärillä on kaasutiiviit kotelot. Nykyisin luokituslaitosten standardit perustuvat edelleen vähäisiin polttokennoilla toimivien laivojen tutkimus- ja demonstraatiohankkeisiin, mistä johtuen standardit ovat vielä hyvinkin tapauskohtaisia. Järjestelmäsuunnittelijoiden ja luokituslaitosten välisen viestinnän pitäisi johtaa turvallisiin, mutta ei liian tiukkoihin sääntöihin tulevaisuuden polttokennojärjestelmiä varten.

Useat eri meriliikenteen luokituslaitokset ovat kehittäneet omia luokitusstandardeja polttokennojärjestelmille (Tronstad ja muut, 2017, s. 59–62). American Bureau of Shipping (ABS), Bureau Veritas (BV), DNV GL, Korean Register of Shipping (KR) ja Lloyds Register (LR) ovat kaikki julkaisseet omia luokitusstandardejaan. Tämän lisäksi myös kansainväliset standardointiorganisaatiot ovat julkaisseet omia standardejaan liittyen polttokennoihin yleisesti kaikissa eri käyttökohteissa, mukaan lukien myös laivoissa. Suuri osa meriliikenteen luokituslaitoksen standardeista pohjautuvat kansainvälisten standardointiorganisaatioiden laatimiin standardeihin. Tällaisia polttokennojärjestelmiä käsitteleviä standardeja ovat esimerkiksi IEC 62282 ja ISO 16110. Tässä diplomityössä keskitytään kuitenkin pääasiassa DNV GL:n laatimiin meriliikenteen luokitusstandardeihin.

DNV GL:n meriliikenteen polttokennojärjestelmiä käsittelevä luokitusstandardi on laivojen luokittelustandardin kuudennen osan toisen luvun kolmannessa osiossa (DNV-RU-SHIP-Pt6-Ch2, 2021, s. 75–95). Kyseisen luokitusstandardin tavoitteena on asettaa läpäisykriteerit polttokennojärjestelmän valmistukselle, testaukselle ja turvalliselle käytölle. Tämän lisäksi polttokennojärjestelmän ympäröivälle tilalle ja sen ilmanvaihdolle sekä paloturvallisuudelle asetetaan vaatimuksia. Luokittelustandardi jakautuu kahteen osaan, jotka ovat FC(Power) ja FC(Safety). FC(Power) käsittelee laivaa, jonka

pääenergiantuotanto perustuu polttokennoihin, kun taas FC(Safety) käsittelee laivaa, jossa pääenergiantuotanto ei perustu polttokennoihin vaan niitä käytetään esimerkiksi laivan lisätehona. Keskeisin ero osien välillä on, että FC(Power):n mukaan polttokennojärjestelmässä tapahtuva yksittäinen vika ei saa johtaa hyväksymättömään tehon menetykseen. Polttokennojärjestelmän sähköjärjestelmän eli pääasiassa tehoelektroniiikan vaatimukset ovat laivojen luokittelustandardin neljännen osan kahdeksannen luvun mukaisia (DNV-RU-SHIP-Pt4-Ch8, 2021). Ainoat lisävaatimukset kyseiselle standardille ovat seuraavat:

- Sähkölaitteita ja johtoja ei tule asentaa vaarallisille alueille, ellei se ole toiminnallisten tarkoitusten takia välttämätöntä.
- On varmistettava, että polttokennot voidaan kytkeä irti sähkökuormasta missä tahansa kuormitustilassa.
- Tehoelektroniiikka on suunniteltava siten, että käänteistä tehoa ei pääse kulkeutumaan polttokennopinolle.
- Polttokennopinoilta lähtevät piirit on varustettava erotuskytkimillä, jotta erottaminen huoltoa varten on mahdollista. Kontaktorit eivät käy erotuslaitteiksi.

5.3 Polttokennoilla toimivien laivojen tutkimus- ja demonstraatiohankkeet

Polttokennoja on käytetty jo parin viime vuosikymmenen aikana lukuisissa eri tutkimus- ja demonstraatiohankkeissa (Xing ja muut, 2021a). Valtaosa kyseisistä laivoista toimii sisämaan vesiliikenteessä tai rannikkomerenkulussa. Laivoissa polttokennojen rinnalla on yleensä joko akustoja tai sitten perinteisiä polttomoottoreita. Viime vuosina myös sula-karbonaattipolttokennot ovat herättäneet kiinnostusta meriliikenteessä ja myös niille on tehty omia tutkimus- ja demonstraatiohankkeita. Taulukossa 2 on esitetty merkittävimmät parin viime vuosikymmenen aikana toteutettuja tutkimus- ja demonstraatiohankkeita, joissa on käytetty matalan ja korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennoja sekä kiinteäoksidipolttokennoja.

Taulukko 2. Merkittävimpiä polttokennoilla toimivien laivojen tutkimus- ja demonstraatiohankkeita (Ma ja muut, 2021; Xing ja muut, 2021a).

Laivan nimi	Vuosi	Polttokennoteknologia	Teho	Polttoaine
ZemShip	2006–2010	Protoninvaihtopolttokenno (PEMFC)	100 kW	Vety
SF-BREEZE	2015–	Protoninvaihtopolttokenno (PEMFC)	120 kW	Vety
Nemo H ₂	2008–2011	Protoninvaihtopolttokenno (PEMFC)	60 kW	Vety
RiverCell	2017–2021	Korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokenno (HT-PEMFC)	250 kW	Metanoli
SchIBZ	2009–2016	Kiinteäoksidipolttokenno (SOFC)	100 kW	Diesel
FELICITAS 2	2005–2008	Kiinteäoksidipolttokenno (SOFC)	250 kW	Nesteytetty maakaasu
Nautilus	2020–2024	Kiinteäoksidipolttokenno (SOFC)	60 kW	Nesteytetty maakaasu

Polttokennoja voidaan hyödyntää meriliikenteessä aina pienistä veneistä suuriin laivoihin (Ma ja muut, 2021). Tästä johtuen polttokennojärjestelmän teho voi vaihdella suuresti. Taulukossa 3 on esitetty polttokennojen käyttökohteita eri alustyypeillä, niiden tehovaatimuksia sekä eri käyttökohteiden käytännöllisintä polttokennoteknologiaa.

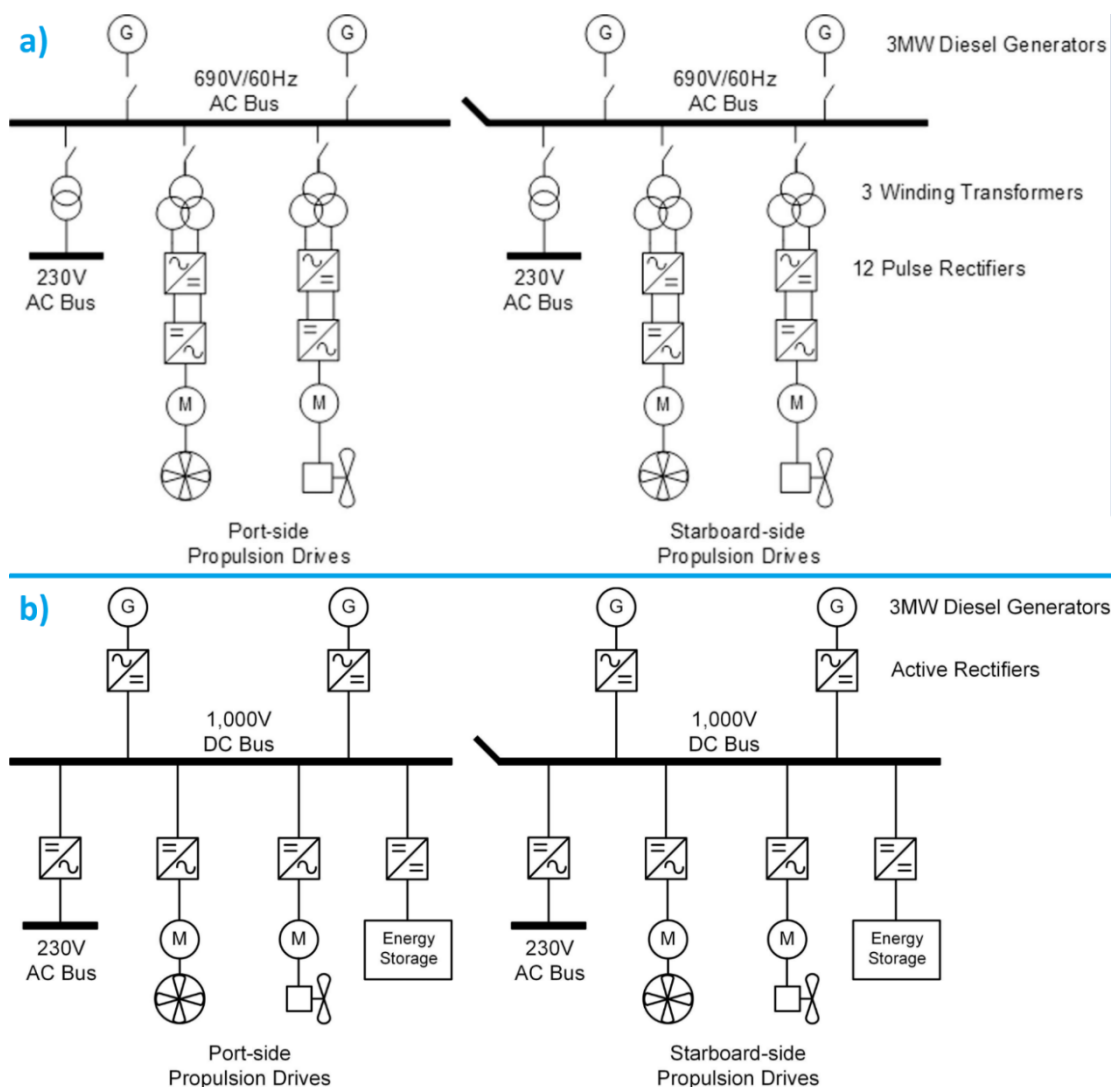
Taulukko 3. Polttokennojen käyttökohteet eri alustyypeillä, niiden tehovaatimukset sekä käytännöllisimmät polttokennoteknologiat (Ma ja muut, 2021).

Teho [kW]	Käyttökohteet ja alustyyppi	Polttokennoteknologia
1–50	Vapaa-ajan veneet (moottoriveneet, purjehveneet)	Protoninvaihtopolttokenno (PEMFC)
	Jokien ja järvien matkustajalautat	Protoninvaihtopolttokenno (PEMFC)
50–500	Lisäteho avomerenlaivoille	Protoninvaihtopolttokenno (PEMFC), Kiinteäoksidipolttokenno (SOFC)
	Sisämaan laivaliikenne	Kiinteäoksidipolttokenno (SOFC)
> 500	Sähköntuotanto avomerenlaivoille	Kiinteäoksidipolttokenno (SOFC)
	Propulsio avomerenlaivoille	Kiinteäoksidipolttokenno (SOFC)

5.4 Polttokennojen yhdistäminen laivan sähköverkkoon

Perinteisten ja vanhempien polttomoottoreilla toimivien laivojen sähköverkko on yleensä vaihtojännitteinen (Chai ja muut, 2018). Tämä tarkoittaa, että laivan sähköverkossa on yhtenäinen vaihtojännitekiskosto. Viime vuosina laivojen sähköistymisen ja erilaisten energiavarastojen yleistymisen johdosta laivoissa on alettu siirtymään kohti tasajännitteistä sähköverkkoa ja yhtenäistä tasajännitekiskostoa. Lähtökohtaisesti tasajännitteisen laivan sähköverkon sähkönlaatu on parempi, koska sen tehoelektroniikalla on helpompi ohjata pätötehon ja loistehon kulkeutumista. Parempi sähkönlaatu näkyy muun muassa korkeampana tehokertoimena ja alempana kokonaissärönä (eng. Total Harmonic Distortion, THD). Kokonaissärö kuvaa harmonisten yliaaltojen suhteellista amplitudia perusaaltoon nähden. Yhtenäisen tasajännitekiskoston jännite pysyy yleensä myös huomattavasti vaihtojännitekiskostoa vakaampana.

Tämän lisäksi tasajännitteisessä sähköverkossa generaattorit voivat toimia vaihtelevalla nopeudella helpommin, mikä muun muassa antaa niille lisävapautta ja parantaa niiden polttoainetehokkuutta (Nuchturee ja muut, 2020). Nykyisin keskeisin ongelma vaihtojännitteisestä sähköverkosta tasajännitteiseen sähköverkkoon siirtymisessä liittyy tasajännitteisten komponenttien puutteellisuuteen ja kehittymättömyyteen. Ongelmana ovat erityisesti tasajännitteiset suojalaitteet, keskijännitetasasuuntaajat ja täystehokonverterit. Kuvassa 14a on esitetty erään vaihtojännitteisen laivan sähköverkon kaaviokuva ja kuvassa 14b vastaava kaaviokuva tasajännitteisen laivan sähköverkosta. Kuvasta 14 nähdään, että tasajännitteisessä sähköverkossa ei tarvita muuntajia eikä peräkkäisiä tasa- ja vaihtosuuntaajia.



Kuva 14. Kaaviokuva a) vaihtojännitteisen ja b) tasajännitteisen laivan sähköverkosta (Chei ja muut, 2018). Kuvaa on muokattu alkuperäisestä.

Tasajännitteisen laivan sähköverkon hyötynä on myös se, että niihin on helpompi yhdistää erilaisia tasajännitteisiä energiavarastoja, joita ovat esimerkiksi polttokennot, akustot ja superkondensaattorit (Nuchturée ja muut, 2020). Polttokennojen yhdistäminen laivan sähköverkkoon poikkeaa kuitenkin hieman akustoista ja superkondensaattoreista. Polttokennot pystyvät nimittäin vain tuottamaan tehoa sähköverkkoon toisin kuin akustot ja superkondensaattorit, joita voidaan myös ladata. Tästä syystä polttokennot yhdistetään sähköverkkoon yksisuuntaisella DC/DC-muuntimella, kun taas akustojen ja superkondensaattoreiden yhdistämisessä käytetään kaksisuuntaisia DC/DC-muuntimia (Gilbert ja muut, 2019). Nykyisin yhä useammassa satamissa on mahdollisuus yhdistää laivan

sähköverkko osaksi mantereen sähköverkkoa (eng. cold ironing), jolloin laivan ei tarvitse käyttää esimerkiksi omia dieselgeneraattoreitaan tai polttokennojaan vaan se saa tarvitsemansa energian mantereen sähköverkosta (Zis, 2019). Tällöin laiva pystyy myös lataamaan akustojaan. Tästä syystä yhä useampien laivojen sähköverkkoihin lisätään yhdistämismahdollisuus mantereen sähköverkkoon.

5.5 Polttokennoilla toimivien laivojen energianhallintajärjestelmä

Energianhallintajärjestelmä on keskeinen osa polttokennoilla toimivan laivan toimintaa ja tehokkuutta (Gaber ja muut, 2020). Se hallitsee tehonkulkua laivan eri tehonlähteiden välillä. Polttokennoilla toimivissa laivoissa energianhallintajärjestelmä tarkkailee muun muassa akuston varaustasoa (eng. State of Charge, SoC), polttoaineen määrää, eri tehonlähteiden hetkellisiä tehoja sekä sähköverkon jännitettä. Laivojen reitit ovat yleensä hyvin samankaltaisia ja ne toistavat itseään, joten energianhallintajärjestelmä pystyy ennakoimaan tulevia tehontarpeita ja muun muassa ohjaamaan polttokennojen tuottamaa tehoa ennakoivasti. Laivan kuormaprofiililla on yleensä neljä eri päätoimintavaihetta, jotka ovat risteily, telakointi, valmiustila ja liikkeellelähtö (Zhang ja muut, 2020). Risteilyssä laiva liikkuu vakionopeudella ja tehontarve on melko vakio, telakoinnissa laiva kiihdyttää ja hidastaa toistuvasti ja tehontarve vaihtelee suuresti, valmiustilassa laivan tehontarve on myös melko vakio, liikkeellelähdössä laivan tehontarve on aluksi korkea, mutta laskee lopulta risteilytehon tasalle. Mikäli satamassa laivan sähköverkko pystytään liittämään mantereen sähköverkkoon, on energianhallintajärjestelmän luonnollisesti otettava tämä huomioon (Wu ja muut, 2020).

Strategioita energianhallintajärjestelmän toteuttamiselle on monia (Yuan ja muut, 2020). Strategiat voivat perustua yksinkertaisiin sääntöihin tai käyttää monimutkaisempia optimointimalleja. Optimointimallit voivat hyödyntää esimerkiksi erilaisia dynaamisia algoritmeja tai neuroverkkoja. Hyvin toteutettu energianhallintajärjestelmä pystyy parantamaan laivan hyötysuhdetta, säästämään energiaa ja vähentämään sen päästöjä. Tämän lisäksi sillä voidaan myös vaikuttaa huomattavasti akustojen ja polttokennojen

käyttöikäen (Balestra & Schjøberg, 2021). Taulukossa 4 on esitetty erään sääntöpohjaisen polttokenno/akusto hybridilaivan energianhallintajärjestelmän toimintasäännöt.

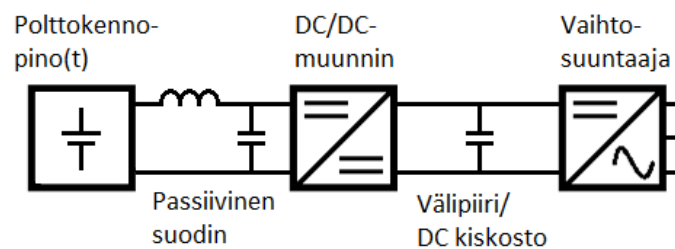
Taulukko 4. Sääntöpohjaisen polttokenno/akusto hybridilaivan energianhallintajärjestelmän toimintasäännöt (Balestra & Schjøberg, 2021).

Käytettävissä oleva teho	Akuston varaustaso (SoC)	Akuston toiminta	Polttokennon toiminta
$P_{laiva} + P_{lataus} \leq P_{fc-rajaa}$	$SoC \leq 80\%$	Lataaminen	$P_{fc-ref} = P_{laiva} + P_{lataus}$
$P_{laiva} + P_{lataus} \leq P_{fc-rajaa}$	$SoC > 80\%$	Ei toimintaa	$P_{fc-ref} = P_{laiva}$
$P_{laiva} + P_{lataus} > P_{fc-rajaa}; P_{laiva} \leq P_{fc-rajaa}$	$SoC \leq 80\%$	Lataaminen	$P_{fc-ref} = P_{OL}$
$P_{laiva} + P_{lataus} > P_{fc-rajaa}; P_{laiva} \leq P_{fc-rajaa}$	$SoC > 80\%$	Ei toimintaa	$P_{fc-ref} = P_{laiva}$
$P_{laiva} > P_{fc-rajaa}$	$SoC > 20\%$	Purkaminen	$P_{fc-ref} = P_{OL}$
$P_{laiva} > P_{fc-rajaa}$	$SoC \leq 20\%$	Ei toimintaa	$P_{fc-ref} = P_{laiva}$

Taulukossa 4 esitetyn laivan polttokennot on mitoitettu siten, että 80 % polttokennojen maksimitehosta vastaa matkareitin keskimääräistä kulutusta eli pätötehoa (P_{OL}) (Balestra & Schjøberg, 2021). Polttokennojen teho on rajattu 80 %:iin sen maksimitehosta ($P_{fc-rajaa}$) käyttöiän pidentämisyistä. Tämän lisäksi polttokennojen teho halutaan pitää mahdollisimman vakaana. Akustosta puretaan tehoa silloin kun polttokennojen teho eri riitä kattamaan laivan teho vaatimusta eli pätötehon kulutusta (P_{laiva}). Vastaavasti akustoa ladataan silloin kun polttokennojen teho on laivan teho vaatimusta suurempi. Polttokennojen tehoreferenssi (P_{fc-ref}) on joko matkareitin keskimääräisen tehon, laivan sen hetkisen kulutuksen eli tehontarpeen tai laivan sen hetkisen kulutuksen ja lataustehon (P_{lataus}) summa.

6 DC/DC-muunnin polttokennojärjestelmässä

Tässä luvussa käsitellään aluksi DC/DC-muunninta ja sen eri toteutustapoja. Tämän jälkeen luvussa käsitellään virtasäröä, sen syntymistä ja vaikutuksia polttokennopinoille. Luvun lopussa käydään läpi eri tapoja vähentää virtasäröä muun muassa passiivi- ja aktiivisuotimien avulla. Kuvassa 15 on esitetty periaatekuva polttokennojärjestelmän tehoelektronisista liityntälaitteista.



Kuva 15. Periaatekuva polttokennojärjestelmän tehoelektronisista liityntälaitteista.

6.1 DC/DC-muunnin ja sen eri toteutustavat

DC/DC-muunnin on laite, joka nostaa, laskee tai kääntää tasajännitettä (Nandankar ja muut, 2021). Sen toiminta perustuu korkeataajuisiin kytkimiin, keloihin, muuntajiin ja kondensaattoreihin. DC/DC-muuntimen toteutustapoja on useita, mutta lähtökohtaisesti muuntosuhdetta ohjataan muuttamalla kytkimien pulssisuhdetta (eng. duty cycle). Nykyisin DC/DC-muuntimien hyötysuhteet ovat yleensä yli 95 %. Tyypilliset DC/DC-muuntimien kytkimien kytkentätaajuuudet ovat kasvaneet merkittävästi viime vuosina. Bosen (2019, s. 474) mukaan suuremman teholuokan DC/DC-muuntimien kytkentätaajuuudet voivat olla nykyisin jopa kymmenissä kilohertseissä, ja pienemmän teholuokan jopa sadoissa kilohertseissä.

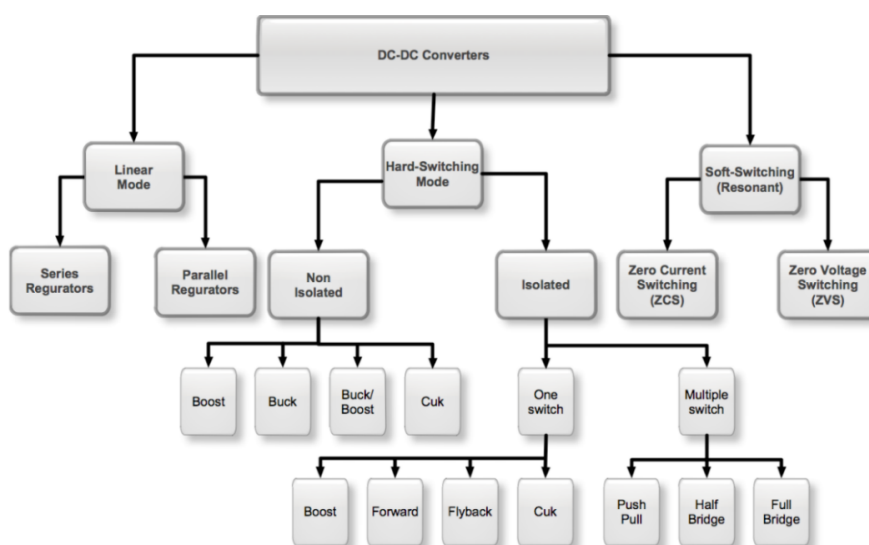
DC/DC-muunnin on keskeinen osa polttokennojärjestelmää. Sen tärkeimpänä roolina on polttokennopinon ulostulojännitteen nostaminen ja vakauttaminen (Guilbert ja muut, 2018). Polttokennojärjestelmän DC/DC-muuntimet ovat yksisuuntaisia, koska kaksisuuntaisuuden ei ole tarvetta. Hyvän DC/DC-muuntimen ominaisuuksia ovat korkea

hyötysuhde, vähäiset sähkömagneettiset häiriöt, alhainen hinta, käyttötarkoitukseen so-
piva muuntosuhde sekä vähäinen virtasärö. Polttokennojärjestelmään perinteiset
DC/DC-muuntimet ovat yleensä liian yksinkertaisia eivätkä ne ole yleensä tarpeeksi mu-
kautuvaisia polttokennopinon muuttuvalle jännitealueelle ja niiden muuntosuhde on
liian pieni. DC/DC-muuntimen muuntosuhde ei kuitenkaan saa olla liian suuri, koska sil-
loin sen komponenttien rasitus kasvaa, virtasärön syntyminen lisääntyy ja hyötysuhde
laskee (Naik & Samuel, 2016). DC/DC-muunnin pystyy myös vaikuttamaan polttokenno-
pinon käyttöikään kontrolloimalla polttokennopinon ulostulojännitettä käynnistyksen ja
sammutuksen yhteydessä (Bose, 2019, s. 448).

Tyypillisen polttokennopinon ulostulojännite on matala ja vaihtelee välillä 50–100 % sen
tyhjäkäyntijännitteestä (Valdez-Resendiz ja muut, 2017). Mikäli DC/DC-muunnin on yh-
distetty vaihtosuuntaajaan, tulee DC/DC-muuntimen nostaa polttokennopinon ulostulo-
jännite vaihtosuuntaajan vaihtojännitteen huippuarvoa korkeammaksi (Bose, 2019, s.
473). Näistä syistä polttokennojärjestelmän DC/DC-muuntimen täytyy pystyä mukautu-
maan suuriin jännitevaihteluihin ja olla kykenevä riittävän korkeaan muuntosuhteeseen
(Hamad ja muut, 2019). DC/DC-muuntimen komponenttien jännitekestoisuus on mitoi-
tettava polttokennopinon tyhjäkäyntijännitteen mukaan. Polttokennojärjestelmän
DC/DC-muuntimen valinnassa on myös tärkeää ottaa huomioon sen tuottama virtasärö.
Virtasärön tuotantoon voidaan vaikuttaa muun muassa DC/DC-muuntimen toteutusta-
valla (Thounthong ja muut, 2021).

Ei ole olemassa yhtä oikeaa tapaa toteuttaa DC/DC-muunnin vaan eri toteutustapoja on
useita (Outeiro & Carvalho, 2013). Mahdollisia toteutustapoja ovat lineaarinen, kovan
kytkennän (eng. hard-switching) ja pehmeän kytkennän (eng. soft-switching) eli reso-
nanssin toteutustapa. DC/DC-muuntimen eri toteutustapojen sukupuu on esitetty ku-
vassa 16. Yksi keskeisimmistä eroista eri toteutustapojen välillä on niiden hyötysuhde.
Eri toteutustavoilla on luonnollisesti omat vahvuutensa ja heikkoutensa. Esimerkiksi peh-
meän kytkennän toteutustavan vahvuus lineaariseen toteutustapaan verrattuna on sen
korkeampi kytkentätaajuus. Korkeampi kytkentätaajuus voi kuitenkin lisätä häiriöitä.

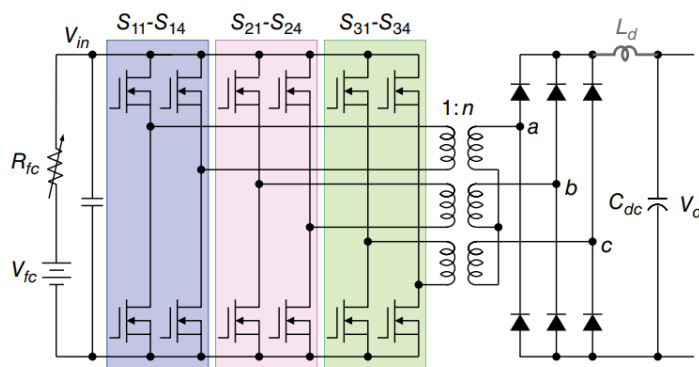
Tämän lisäksi pehmeän kytkennän toteutustavan ohjaus on myös hankalampaa. Kovan kytkennän toteutustavat jakautuvat galvaanisesti erottamattomiin ja erotettuihin toteutustapoihin. Monissa käyttökohteissa DC/DC-muuntimen sisääntulo ja ulostulo on erotettava toisistaan. Bosen (2019, s. 471) mukaan sisääntulon ja ulostulon erottaminen muuntajalla on yleistä käyttökohteissa, joissa DC/DC-muuntimelle tulevan jännitteen ja sieltä lähtevän jännitteen ero on suuri. Joissain käyttökohteissa erottaminen on pakollista määräysten johdosta. Erotetut toteutustavat jakautuvat yhden kytkimen ja usean kytkimen toteutustapoihin, mutta lähtökohtaisesti yhden kytkimen toteutustavat eivät ole käyttökelpoisia suuremman teholuokan DC/DC-muuntimissa, koska silloin DC/DC-muunnin tarvitsee suuremman teholuokan muuntajan (Outeiro & Carvalho, 2013). Kovan kytkennän toteutustavoissa kytkentäsiirtymien äärellinen kesto aiheuttaa korkeapulssisia tehohäviöitä laitteissa ja voi heikentää DC/DC-muuntimen hyötysuhdetta sekä vahingoittaa kytkimiä. Edellä mainittuja ongelmia voidaan vähentää käyttämällä kytkentäsuojajipiirejä (eng. snubber). Pehmeän kytkennän toteutustavoissa kytkimien ympärille asennetaan resonanssikomponentteja, joilla voidaan poistaa kytkentähäviöt. Kamarudin ja muiden (2014) mukaan pehmeän kytkennän toteutustavat vähentävät DC/DC-muuntimen aiheuttamia häiriöitä ja virtasäröä.



Kuva 16. DC/DC-muuntimen eri toteutustapojen sukupuu (Outeiro & Carvalho, 2013).

Outeiron ja Caravallhon (2013) mukaan DC/DC-muuntimen toteutustavan valinnassa tulisi kiinnittää huomiota seuraaviin asioihin: ulostulojännitteen ohjaus tietyn ohjeen mukaan, virtasärö ja harmoninen sisältö, hyötysuhde ja toimivuus koko toiminta-alueella, sisäänrakennetut suotimet ja energianvarastointikapasiteetti. Kuvassa 16 ei ole kuitenkaan esitetty kaikkia mahdollisia DC/DC-muuntimen toteutustapoja. Eri toteutustapoja on tämän lisäksi mahdollista yhdistää keskenään. Barhoumin ja muiden (2021) mukaan kaksi eri toteutustavan DC/DC-muunninta on myös mahdollista asentaa sarjaan. Tällöin toinen DC/DC-muunnin voi huolehtia virtasärön syntyminen minimoinnista ja optimin pulssisuhteen määrittämisestä, kun taas toinen DC/DC-muunnin voi huolehtia ulostulojännitteen tasaamisesta.

Bosen (2019, s. 478) mukaan polttokennopinon tehojen kasvaessa suuriksi ja jännitteen pysyessä matalana DC/DC-muuntimen kytkimien virtarasitus on suuri. Vaikka rasiusta voidaan vähentää esimerkiksi kytkentäsuojapiirien avulla, ei se aina ole järkevää, koska ne muun muassa kasvattavat DC/DC-muuntimen häviöitä. Tällaisissa tilanteissa hänen mukaansa voi olla järkevää käyttää useista rinnakkaisista hakkuripiireistä koostuvia erotettuja DC/DC-muuntimia. Kyseisen toteutustavan DC/DC-muuntimissa on rinnakkaisia monihaaraisia muuntimia, jotka voivat perustua joko kovan tai pehmeän kytkennän toteutustapoihin. Kuvassa 17 on esitetty Bosen (2019, s. 478) ehdottama kolmesta rinnakkaisesta hakkuripiiristä, kuudesta kytkinparista koostuva, DC/DC-muunnin.



Kuva 17. Kolmesta rinnakkaisesta hakkuripiiristä, kuudesta kytkinparista koostuva, DC/DC-muunnin (Bose, 2019, s. 478).

Kuvan 17 DC/DC-muuntimen kytkimet S_{11} – S_{14} muodostavat ensimmäisen rinnakkaisen hakkuriipiirin, kytkimet S_{21} – S_{24} toisen rinnakkaisen hakkuriipiirin ja kytkimet S_{31} – S_{34} kolmannen rinnakkaisen hakkuriipiirin (Bose, 2019, s. 478–479). Jokainen rinnakkainen hakkuriipiiri toimii kokoaaltoisiltamuuntimen tavoin (eng. full-bridge). Muuntajien toisio-
käämit on kytketty tähteen. Muuntajien toisiopuolella rinnakkaisten hakkuriipiirien välinen jännite on kaksi kertaa DC/DC-muuntimen sisääntulojännitteen ja muuntajien muuntosuhteen tulo. Toisin sanoen DC/DC-muuntimen pulssisuhteen ollessa 100 % sen ulostulojännite U_{out} voidaan laskea yhtälön

$$U_{out} = 2 \cdot n \cdot U_{in} \quad (19)$$

mukaisesti, jossa U_{in} on DC/DC-muuntimen sisääntulojännite ja n sen muuntajien muuntosuhde. Kaksinkertainen jännitteen muuntosuhde mahdollistaa muuntajien pienemmän kierrossuhteen, joka auttaa vähentämään niiden hajainduktansseja ja häviöitä. Kun rinnakkaisten hakkuriipiirien vaihe-ero on 120° , todellinen kytkentätaajuus on kolminkertainen, jolloin DC/DC-muuntimen puskurikelaa L_d voidaan pienentää huomattavasti. Useasta rinnakkaisesta hakkuriipiiristä koostuvalla DC/DC-muuntimella voidaan tämän lisäksi huomattavasti vähentää sen aiheuttamaa virtasäröä.

6.2 Virtasärö

Virtasärö tarkoittaa virrassa esiintyviä eri taajuuksilla aaltoilevia häiriökomponentteja (Zhan ja muut, 2020). Polttokennojärjestelmässä virtasäröä aiheuttaa pääasiassa sen tehoelektronikka eli DC/DC-muuntimet ja mahdolliset vaihtosuuntaajat. Virtasäröä tarkastellessa on tärkeää huomioida sen suuruuden lisäksi myös sen taajuus. Yleisesti voisi ajatella, että suurin osa polttokennopinolle saapuvasta virtasäröstä olisi peräisin DC/DC-muuntimelta, koska se on suoraan yhteydessä polttokennopinoon. Tämä ei kuitenkaan pidä paikkaansa, sillä myös vaihtosuuntaaja aiheuttaa merkittävää virtasäröä, joka voi kulkeutua polttokennopinolle (Ganeshan ja muut, 2019). Ferreron ja muiden (2012) mukaan DC/DC-muuntimet tuottavat lähtökohtaisesti enemmän korkeataajuisia virtasäröä, kun taas vaihtosuuntaajat tuottavat enemmän matalataajuisia virtasäröä, erityisesti

toisen yliaallon kerrannaista eli 50 Hz:n järjestelmässä 100 Hz:n taajuutta. Ei ole ole-massa mitään yksiselitteistä rajaa, jonka ylittäessä matalataajuinen virtasärö muuttuu korkeataajuiseksi virtasäröksi. Lähtökohtaisesti voidaan kuitenkin sanoa, että matalataajuinen virtasärö on yleensä alle kilohertsin ja korkeataajuinen virtasärö mitataan kilohertseissä.

6.2.1 DC/DC-muuntimen aiheuttama virtasärö

DC/DC-muuntimen aiheuttava virtasärö ja sen taajuus riippuvat suurilta osin DC/DC-muuntimen toteutustavasta ja kytkentätaajuudesta (Naik & Samuel, 2016). Toteutustavan tapauksessa erityisesti DC/DC-muuntimen rinnakkaisten hakkuripiirien ja niissä olevien rinnakkaisten kytkimien lukumäärä vaikuttavat huomattavasti syntyvän virtasärön taajuuteen. Zhanin ja muiden (2019) mukaan matalataajuinen virtasärö on huomattavasti korkeataajuista virtasäröä haitallisempaa eli DC/DC-muuntimen aiheuttavan virtasärön taajuutta kasvattamalla voidaan myös ehkäistä virtasärön aiheuttamia ongelmia. Naikin ja Samuelin (2016) mukaan DC/DC-muuntimen aiheuttaman virtasärön taajuus f_{i_ripple} voidaan laskea yhtälön

$$f_{i_ripple} = p \cdot q \cdot f_{switch} \quad (20)$$

mukaisesti, jossa p on DC/DC-muuntimen rinnakkaisten hakkuripiirien lukumäärä, q yhdessä rinnakkaisessa hakkuripiirissä olevien rinnakkaisten kytkimien lukumäärä ja f_{switch} kytkimien kytkentätaajuus. Rinnakkaisia kytkimiä on harvoin enemmän kuin kaksi. DC/DC-muuntimen rinnakkaisten hakkuripiirien lukumäärä kasvaa polttokennopinon tehon kasvaessa. Suuritehoisten polttokennopinojen DC/DC-muuntimissa kannattaa siis käyttää useita rinnakkaisia hakkuripiirejä. Kollin ja muiden (2015) mukaan suuritehoisissa polttokennojärjestelmän DC/DC-muuntimissa voi olla jopa kuusi rinnakkaista hakkuripiiriä. Tehot voivat olla suuria erityisesti tilanteissa, joissa useita polttokennolinoja on kytketty rinnan tai sarjaan yksittäiseen DC/DC-muuntimeen.

6.2.2 Virtasärön vaikutukset polttokennopinolle

Virtasärö on haitallista polttokennopinolle ja heikentää sen toimintaa monin eri tavoin. Erityisesti matalataajuinen virtasärö on polttokennopinolle haitallista, mutta myös korkeataajuinen virtasärö voi heikentää polttokennopinon toimintaa (Fardoun ja muut, 2017). Zhanin ja muiden (2019) mukaan protoninvaihtopolttokennoille matalataajuisen virtasärön tulisi olla alle 5 %:a niiden nimellisestä virrasta. EG&G Technical Servicen (2004, s. 274) mukaan National Energy Technology Laboratory on asettanut seuraavanlaiset vaatimukset virtasärölle polttokennojärjestelmässä: polttokennopinon kuormituksen ollessa 10–100 % sen nimelliskuormasta perusaallon eli 50 Hz:n virtasärön suuruus tulisi olla alle 10 %:a, toisen yliaallon eli 100 Hz:n virtasärön suuruus alle 15 %:a ja yli 10 kHz:n virtasärön suuruus alle 60 %:a. Bosen (2019, s. 484) mukaan polttokennopinoin ei yleensä kuitenkaan häiriinny virtasärön taajuuden ollessa alle yhden hertsin tai yli 10 kHz. Tämän lisäksi Zhanin ja muiden (2019) mukaan alle 10 %:n kuormalla perusaallon virtasärön suuruus tulisi olla alle 0,4 A ja toisen yliaallon alle 0,6 A.

Matalataajuinen virtasärö lyhentää polttokennojen käyttöikä, vähentää niiden tuottamaa tehoa, pienentää hyötysuhdetta, kasvattaa lämpötilaa, lisää polttoaineen kulutusta sekä pienentää polttoaineen käyttöastetta (Zhan ja muut, 2019). Virtasärö heikentää polttokennojen toimintaa niiden koko toiminta-alueella, mikä ilmenee esimerkiksi polarisaatiokäyrän jännitteen laskuna. Polttokennopinon käyttöikä voi jopa puolittua liiallisen matalataajuisen virtasärön johdosta. Käyttöiän lyhentyminen johtuu mekaanisen, kemiallisen ja termisen rasituksen kasvamisesta. Tehon ja hyötysuhteen heikkeneminen johtuu pääosin virtasärön aiheuttamasta polttokennopinon kasvavasta sisäisestä impedanssista, joka luonnollisesti lisää sen häviöitä ja kasvattaa sen lämpötilaa. Korkeampi lämpötila myös kasvattaa polttokennojärjestelmän jäähdytyksen energiankulutusta ja täten lisää polttokennojärjestelmän häviöitä.

6.2.3 Virtasärön vähentäminen polttokennojärjestelmässä

Tapoja vähentää ja estää virtasäröä on useita. Kimin ja muiden (2011) mukaan virtasärön pääsemistä polttokennopinolle voidaan vähentää asentamalla polttokennopinon ja DC/DC-muuntimen välille sarjaan diodi, joka estää virran kulkeutumisen polttokennopinon suuntaan. Zhanin ja muiden (2019) mukaan virtasäröä voidaan kompensoida passiivisesti, aktiivisesti tai näiden yhdistelmällä niin sanotulla hybridikompensaatiolla. Lähtökohtaisesti passiivinen kompensointi on rakenteeltaan ja toiminnaltaan yksinkertaisempi, kun taas aktiivinen kompensointi on passiivista kompensointia kompaktimpi, mahdollisesti halvempi ja tehokkaampi, mutta samalla toteutukseltaan monimutkaisempi (Zhu & Zhan, 2020). Virtasärön vähentämisessä tulee kiinnittää huomiota erityisesti matalataajuiseen virtasäröön, koska se on korkeataajuista virtasäröä haitallisempaa (Zhan ja muut, 2019).

Passiivinen virtasärön kompensointi toteutetaan keloista ja kondensaattoreista koostuvilla kompensointiverkoilla tai resonanssiipiireillä (Zhan ja muut, 2020). Passiivisen kompensoinnin keskeisin heikkous on polttokennojärjestelmän koon kasvaminen ja häviöiden lisääntyminen. Kimin ja muiden (2011) mukaan passiivisella kompensoinnilla on vaikea vähentää matalataajuista virtasäröä, koska sen taajuus on liian matala. Aktiivinen kompensointi toteutetaan lähtökohtaisesti tehoelektroniikan eli DC/DC-muuntimen ja vaihtosuuntaajan ohjauksella (Zhan ja muut, 2020). Eri tapoja toteuttaa aktiivinen kompensointi ovat itsesäätyvä tehonmuunnos (eng. power conversion self-regulating approach) ja virtasärön syötön säätö (eng. current ripple injecting control approach). Molemmat tavat käyttävät hyödyksi erilaisia säätötapoja, joita ovat esimerkiksi PI-säätö (eng. proportional integral control), PR-säätö (eng. proportional resonant control) ja aaltomuodonsäätö (eng. waveform control technology). Hybridikompensaatio on nimensä mukaisesti yhdistelmä passiivista ja aktiivista virtasärön kompensointia.

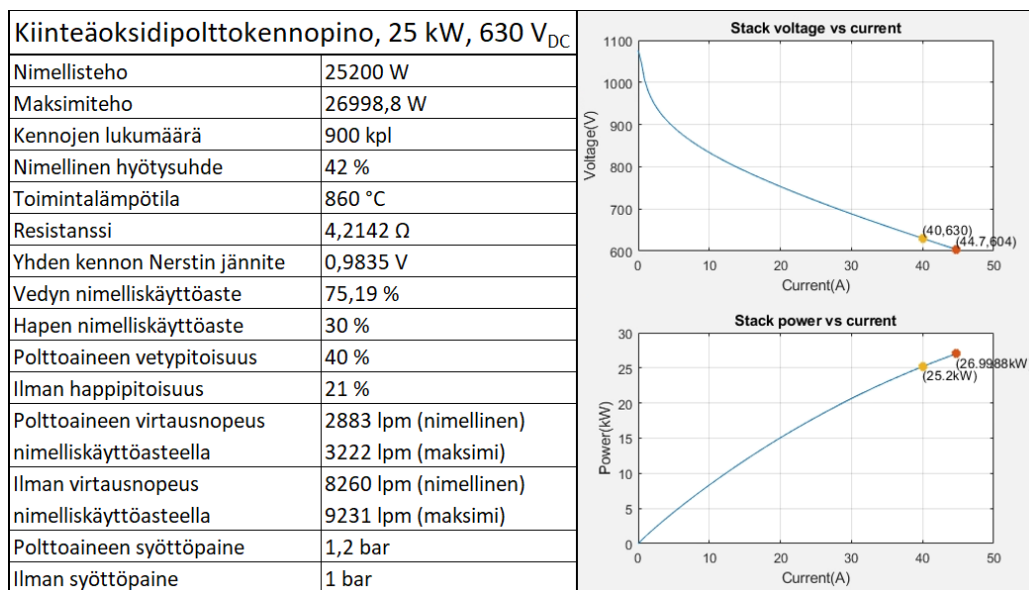
Ganeshanin ja muiden (2019) mukaan vaihtosuuntaajan aiheuttamaa matalataajuista virtasäröä voidaan estää kulkeutumasta DC/DC-muuntimelle ja polttokennopinolle asentamalla välipiiriin niin sanottu aaltoiluenergiapuskuri (eng. ripple energy buffer), joka on

käytännössä ohjattu resonanssiipiiri. Shireenin ja Nenen (2012) mukaan polttokennojärjestelmässä tulisi kuitenkin mieluummin pyrkiä estämään virtasärön syntyminen kuin kompensoida sitä passiivisesti tai aktiivisesti. Kimin ja muiden (2011) mukaan matalataajuisen virtasärön syntymistä polttokennojärjestelmässä, jossa on DC/DC-muunnin ja vaihtosuuntaaja, voidaan estää tehoelektronikan ohjauksella. Ohjauksella toteutettu virtasärön syntymisen esto voidaan saavuttaa esimerkiksi siirtämällä välipiirin jännitteen säätäminen DC/DC-muuntimelta vaihtosuuntaajalle.

Thounthongin ja muiden (2021) mukaan DC/DC-muuntimen aiheuttamaa virtasäröä voidaan kumota myös tehokkaasti luomalla ja syöttämällä 180° :een vaihe-eron virtasäröä, jolloin virtasäröt kumoavat toisensa. Diaz-Saldiernan ja muiden (2021) mukaan DC/DC-muuntimen ohjauksella voidaan vähentää sen aiheuttamaa virtasärön suuruutta. Esimerkiksi Huanfun ja muiden (2021) mukaan joillakin DC/DC-muuntimen toteutustavoilla virtasäröä voidaan vähentää vaiheohjauksella (eng. phase-shift control). Toisaalta DC/DC-muunnin aiheuttaa pääasiassa korkeataajuisia virtasäröä, jota voidaan melko helposti ja tehokkaasti vähentää yksinkertaisella tulopuolen kondensaattorilla (eng. input capacitor). Kyseinen kondensaattori asennetaan polttokennopinon rinnalle eikä se juurikaan vaikuta polttokennojärjestelmän hyötysuhteeseen (Zhan ja muut, 2019).

7 Kiinteäoksidipolttokennopin dynaaminen mallintaminen

Tässä luvussa tutkitaan polttokennojen kiinteäoksidipolttokennojen lyhyen aikavälin dynaamista toimintaa polttokennopinon polttoaineensyötön muuttuessa. Tämän lisäksi dynaamista toimintaa tutkitaan pidemmällä aikavälillä polttokennopinon kuorman muutoksissa. Erityishuomiota kiinnitetään mahdollisiin jännite- ja virtapiikkeihin. Kiinteäoksidipolttokennojärjestelmän käynnistäminen on erittäin hidasta ja voi viedä jopa tunteja (Halinen, 2015). Tästä syystä simuloinnissa keskitytään jo käynnissä olevan kiinteäoksidipolttokennopinon jännitteen ja virran muutoksiin. Kaikki simuloinnit toteutetaan ilman DC/DC-muunninta, jotta voidaan tutkia pelkän polttokennopinon toimintaa eikä tarvitse valita yhtä tiettyä DC/DC-muuntimen toteutustapaa. Simuloinneissa yritetään jäljitellä erästä ammoniakilla toimivaa, noin 50 kW:n kiinteäoksidipolttokennopinoa. Polttokennopinon toimittaja ei kuitenkaan halua julkaista tarkkoja tuotetietojaan, joten simuloinnissa käytetään Matlabin Simscape kirjastosta löytyvää valmista 25 kW:n kiinteäoksidipolttokennopinon simulointilohkoa. Kyseisen polttokennopinon keskeisimmät parametrit ja polarisaatiokäyrä on esitetty kuvassa 18.



Kuva 18. Simuloidun 25 kW:n kiinteäoksidipolttokennopinon parametrit ja polarisaatiokäyrä.

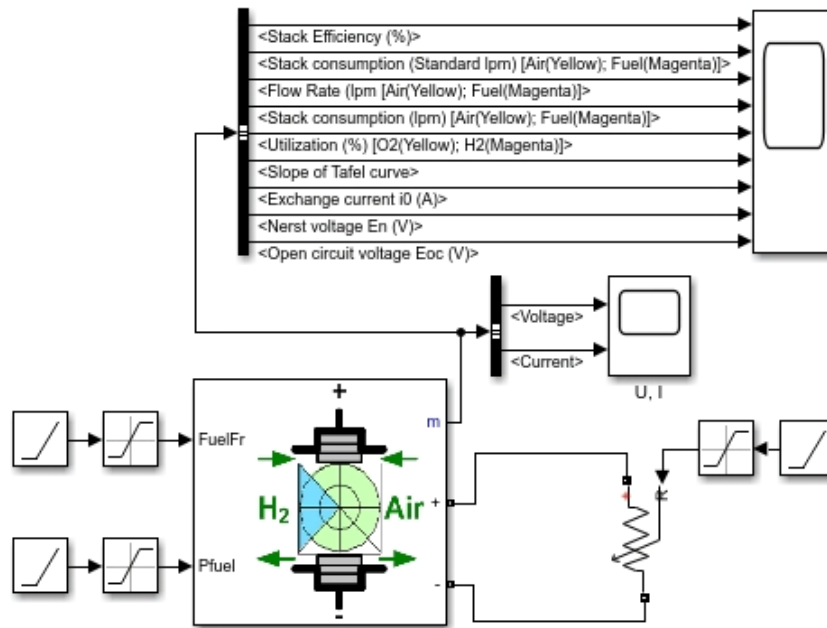
Polttokennot ovat teknologiasta riippumatta hitaita reagoimaan tehontarpeen muutoksiin, joten kirjallisuudessa käsitellyt dynaamiset simulointimallit tutkivat muutosilmiöitä tyypillisesti aikavälillä sekunneista minuutteihin (Ferrero ja muut, 2012). DC/DC-muuntimen ohjaustaajuus riippuu muun muassa sen kytkentätaajuudesta, joka on lähtökohtaisesti aina useita kilohertsejä (Bose, 2019, s. 474). Tästä johtuen DC/DC-muuntimen suunnittelun ja ohjauksen kannalta on siis tärkeää tarkastella polttokennopinon jännitteen ja virran muutoksia huomattavasti sekuntia pienemmillä aikaväleillä. Monem ja muut (2014) ovat tutkineet polttokennopinon dynaamista toimintaa sen prosessiparametrien muuttuessa. Heidän mukaansa polttokennopinon tehoa voidaan säätää sen toimintalämpötilalla sekä polttoaineen syöttönopeuden ja paineen muutoksilla. He käsittelivät kuitenkin ainoastaan protoninvaihtopolttokennoja eivätkä ottaneet huomioon prosessiparametrien muutosnopeuksia. Reaktiiviiveen mallinnuksessa he ovat käyttäneet sarjainduktanssia, joka muuttaa virran aikavakiota.

Kiinteäoksidipolttokennojen dynaaminen toiminta poikkeaa kuitenkin huomattavasti protoninvaihtopolttokennoista (Wu ja muut, 2019). Tämä johtuu muun muassa korkeammasta toimintalämpötilasta. Kiinteäoksidipolttokennojen dynaaminen toiminta perustuu kolmeen eri osa-alueeseen, jotka ovat nopeusjärjestyksessä nopeimmasta hitaimpaan, sähkökemialliset reaktiot, polttoaineen käsittely ja polttokennon lämpötilan muutos. Sähkökemiallisten reaktioiden aikavakio voi olla jopa 0,1 sekuntia, kun taas polttoaineen käsittelyn noin 1–10 sekuntia riippuen polttoaineesta ja polttoaineen syöttö- ja käsittelyjärjestelmästä. Lämpötilan muutoksen reaktiot ovat huomattavasti muita osa-alueita hitaampia. Kiinteäoksidipolttokennopinon toimintalämpötilaa muutetaan yleensä noin 1 °C/min (Jia ja muut, 2015). Korkeimmillaan toimintalämpötilan muutosnopeus on noin 5 °C/min.

7.1 Polttokennopinon simulointilohko

Matlab Simscape kirjastosta löytyvää polttokennopinon simulointilohkoa on mahdollista käyttää yksinkertaistettuna tai yksityiskohtaisena versiona (MathWorks, 2022). Yksinkertaistetussa mallissa polttokennopino toimii nimelliskäyttötilassa, kun taas

yksityiskohtaisessa mallissa polttokennon prosessiparametreja voi muuttaa. Prosessiparametreja ovat polttokennon toimintalämpötila, polttoaineen ja ilman syöttönopeudet ja paineet. Näiden lisäksi myös polttoaineen vetytitoisuutta ja ilman happipitoisuutta voidaan muuttaa. Simulointilohko laskee annettujen parametrien pohjalta polttokennon jännitteen, virran, hyötysuhteen, sekä polttoaineen että ilman kulutukset ja käyttöasteet, Tafelin yhtälön kulmakertoimen, Nernstin jännitteen ja polttokennon tyhjäkäyntijännitteen. Tässä työssä tarkastellaan kuitenkin ainoastaan polttokennon jännitettä ja virtaa. Kuvassa 19 on esitetty käytetty simulointimalli, jolla tutkitaan prosessiparametrien ja kuorman muutoksen vaikutuksia. Muutokset toteutetaan joko rampein tai askelin.



Kuva 19. Käytetty simulointimalli Matlab Simulink -ympäristössä.

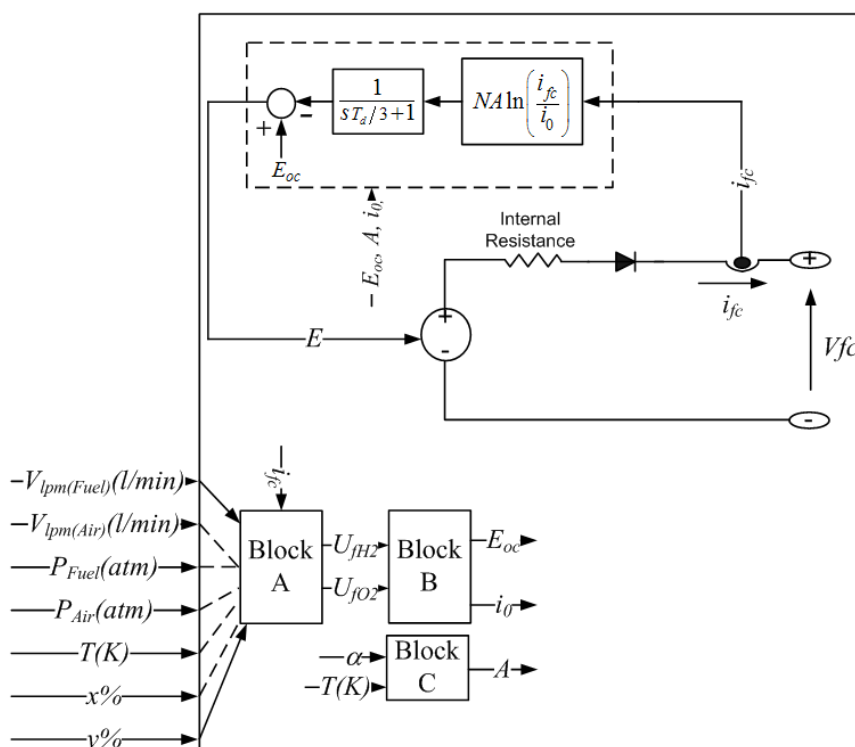
Prosessiparametrien muutos vaikuttaa polttokennon tyhjäkäyntijännitteeseen E_{oc} , virtaan i_0 ja Tafelin yhtälön kulmakertoimeen A seuraavien yhtälöiden mukaisesti:

$$E_{OC} = K_c \cdot E_n \quad (21)$$

$$i_0 = \frac{z \cdot F \cdot k (P_{H_2} + P_{O_2}) \Delta v}{R_{kv} \cdot h} \cdot e^{\frac{-\Delta G}{R_{kv} \cdot T}} \quad (22)$$

$$A = \frac{R_{kv} \cdot T}{z \cdot \alpha \cdot F} \quad (23)$$

Yhtälössä 21 K_c tarkoittaa vakiojännitettä nimelliskäyttötilassa ja E_n Nernstin jännitettä. Yhtälössä 23 z tarkoittaa siirtyvien elektronien lukumäärää, F Faradayn vakiota, k Boltzmannin vakiota, P_{H_2} vedyn osapainetta polttokennopinon sisällä, P_{O_2} hapen osapainetta polttokennopinon sisällä, Δv aktivointiasteen tilavuuskerrointa, R yleistä kaasuvakiota, h Planckin vakiota, ΔG aktivointiasteen kokoa, joka riippuu polttokennon elektrodien ja katalyytin tyypistä ja T toimintalämpötilaa. Yhtälössä 23 α tarkoittaa varauksensiirtokerrointa, joka myös riippuu polttokennon elektrodien ja katalyytin tyypistä. Kuvassa 20 on esitetty polttokennopinon simulointilohkon vastinpiiri.



Kuva 20. Yksityiskohtaisen polttokennopinon simulointilohkon vastinpiiri (MathWorks, 2022).

Kuvassa 20 esitetyt lohkot A, B ja C vastaavat polttokennopinon tyhjäkäyntijännitteen, virran ja Tafelin yhtälön kulmakertoimen päivityksestä simuloinnin aikana (Mathworks, 2022). Lohko A laskee vedyn ja hapen käyttöasteet yhtälöiden

$$U_{fH_2} = \frac{n_{H_2}^r}{n_{H_2}^{in}} = \frac{60000 \cdot R_{kv} \cdot T \cdot N \cdot i_{fc}}{z \cdot F \cdot P_{fuel} \cdot V_{lpm(fuel)} \cdot x\%} \quad (24)$$

$$U_{fO_2} = \frac{n_{O_2}^r}{n_{O_2}^{in}} = \frac{60000 \cdot R_{kv} \cdot T \cdot N \cdot i_{fc}}{2 \cdot z \cdot F \cdot P_{air} \cdot V_{lpm(air)} \cdot y\%} \quad (25)$$

mukaisesti. Yhtälössä 24 P_{fuel} tarkoittaa polttoaineen absoluuttista syöttöpainetta, $V_{lpm(fuel)}$ polttoaineen syöttönopeutta ja $x\%$ vedyn prosentuaalista osuutta polttoaineessa. Yhtälössä 25 P_{air} tarkoittaa ilman absoluuttista syöttöpainetta, $V_{lpm(air)}$ ilman syöttönopeutta ja $y\%$ hapen prosentuaalista osuutta ilmassa. Yhtälöissä 24 ja 25 esiintyvä vakio 60000 tulee virtausnopeuden muuntamisesta litraa minuutissa muotoon kuutiota sekunnissa. Lohko B laskee vedyn, veden ja hapen osittaispaineet P_{H_2O} yhtälöiden

$$P_{H_2} = (1 - U_{fH_2}) \cdot x\% \cdot P_{fuel} \quad (26)$$

$$P_{O_2} = (1 - U_{fO_2}) \cdot y\% \cdot P_{air} \quad (27)$$

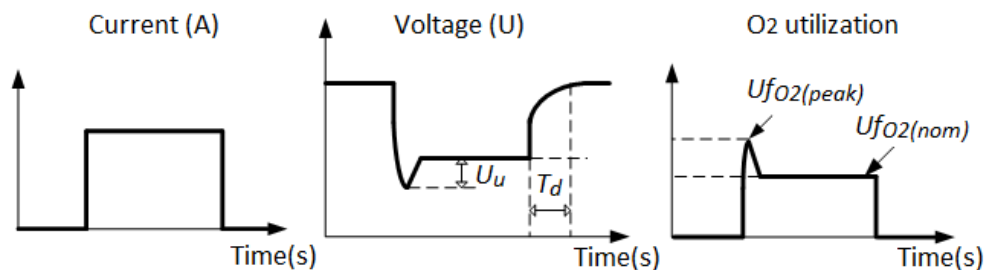
$$P_{H_2O} = (w + 2 \cdot y\% \cdot U_{fO_2}) \cdot P_{air} \quad (28)$$

mukaisesti. Yhtälössä 28 w tarkoittaa vesihöyryn prosentuaalista osuutta ilmassa. Tämän lisäksi lohko B laskee Nernstin jännitteen seuraavan yhtälön

$$E_n = \begin{cases} 1,229 + (T - 298) \frac{-44.43}{z \cdot F} + \frac{R_{kv} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \right), & \text{kun } T \leq 100^\circ C \\ 1,229 + (R - 298) \frac{-44.43}{z \cdot F} + \frac{R_{kv} \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right), & \text{kun } T > 100^\circ C \end{cases} \quad (29)$$

mukaisesti. Lohkon B laskemien osittaispaineiden ja Nernstin jännitteen avulla voidaan laskea tyhjäkäyntijännitteen ja virran päivitetty arvot. Lohko C laskee päivitetyn arvon Tafelin kulmakertoimelle, mutta sen määrittäminen vaatii empiirisiä kertoimia. Tämän lisäksi myös polttokennopin dynamiikan määrittämiseen tarvitaan empiirisiä kertoimia. Empiiriset kertoimet saadaan lähtökohtaisesti ainoastaan kokeilemalla todellisen polttokennopin jännitekäyttäytymistä dynaamisissa tilanteissa. Empiirisiä kertoimia ovat

esimerkiksi polttokennopinon vasteaika T_d , jännitteen alitus U_u (eng. voltage undershoot) sekä hapen huippukäyttöaste $U_{fO_2(peak)}$. Vasteaika annetaan yleensä polttokennopinon datalehdessä, kun taas jännitteen alitus ja hapen huippukäyttöaste riippuvat vahvasti polttokennojärjestelmästä. Jännitteen alitus on tyypillisesti noin 2–5 % polttokennopinon nimellisjännitteestä ja hapen huippuaste noin 60–70 %. Kyseisten empiiristen kertoimen määrittäminen polttokennopinon virtaa muuttamalla on esitetty kuvassa 21. Kiinteäoksidipolttokennopinojen tyypilliset vasteajat vaihtelevat suuresti, mutta esimerkiksi Wangin ja muiden (2022) sekä Menonin ja muiden (2012) mukaan ne ovat yleensä välillä 500–1500 sekuntia. Simulointilohkon kaavat vastaavat luvussa 4.2.1 käsitellyjä kaavoja, mutta ne eivät käsittele eri häviöalueiden jännitteenalennemia erikseen. Sekä simulointilohkon että luvussa 4.2.1 käsitellyt kaavat sisältävät empiirisiä kertoimia, mikä tarkoittaa sitä, että ei ole olemassa yksiselitteisiä kaavoja, jotka toimisivat kaikille polttokennoinoille. Simulointilohkon kaavoilla on kuitenkin mahdollista laskea polttokennopinon jännite ja virta eri toimintaolosuhteissa.



Kuva 21. Polttokennopinon vasteajan, jännitteen alituksen ja hapen huippukäyttöasteen empiirinen määrittäminen (MathWorks, 2022). Kuvaa on muokattu alkuperäisestä.

Käytetty polttokennopinon simulointilohko ei kuitenkaan ole täydellinen vaan se perustuu seuraaviin oletuksiin (MathWorks, 2022):

- Kaasut ovat ideaalisia.
- Polttokennopinolle syötetään vetyä ja happea.
- Polttokennopinolla on riittävä jäähdytysjärjestelmä ja vedenhallintajärjestelmä, jotka pitävät lämpötilan tasaisena koko pinossa ja kosteuden sopivana.

- Polttokennojen jännitehäviöt johtuvat reaktiokinetiikasta ja varauksensiiirrosta, koska useimmat polttokennot eivät yleensä toimi massansiirtohäviöiden alueella.
- Virtauskanavien painehäviöt ovat merkityksettömiä.
- Polttokennopinon resistanssi pysyy vakiona.

Edellä mainittujen olettamuksien lisäksi sillä on myös seuraavia rajoituksia:

- Polttokennojen sisäisten reagoivien aineiden painemuutoksien aiheuttamaa reaktiodynamiikkaa ei oteta huomioon.
- Polttokennopinon tehoa rajoittavat polttoaineen ja ilman virtausnopeudet.
- Polttokennopinon elektrolyytin lämpötilan ja kosteuden vaikutusta sen sisäiseen resistanssiin ei oteta huomioon.
- Kaasujen tai veden virtausta elektrolyytin läpi ei oteta huomioon.

Chakrabortyn (2019) mukaan miltei kaikki kirjallisuudesta löytyvät polttokennopinon simulointimallit perustuvat edellä mainittuihin olettamuksiin ja rajoituksiin. Kyseistä polttokennopinon simulointilohkoa käytetään kuitenkin laajasti mallinnettaessa polttokennopinon toimintaa. Muun muassa Khan ja muut (2013) ovat käyttäneet kyseistä polttokennopinon simulointilohkoa simuloidessaan erään protoninvaihtopolttokennopinon jännitteen ja virran käyttäytymistä polttoaineen syöttönopeuden muuttuessa. Heidän mukaansa simulointilohko saatiin vastaamaan todellista polttokennopingoa melko hyvin ja simulointilohko todettiin toimivaksi.

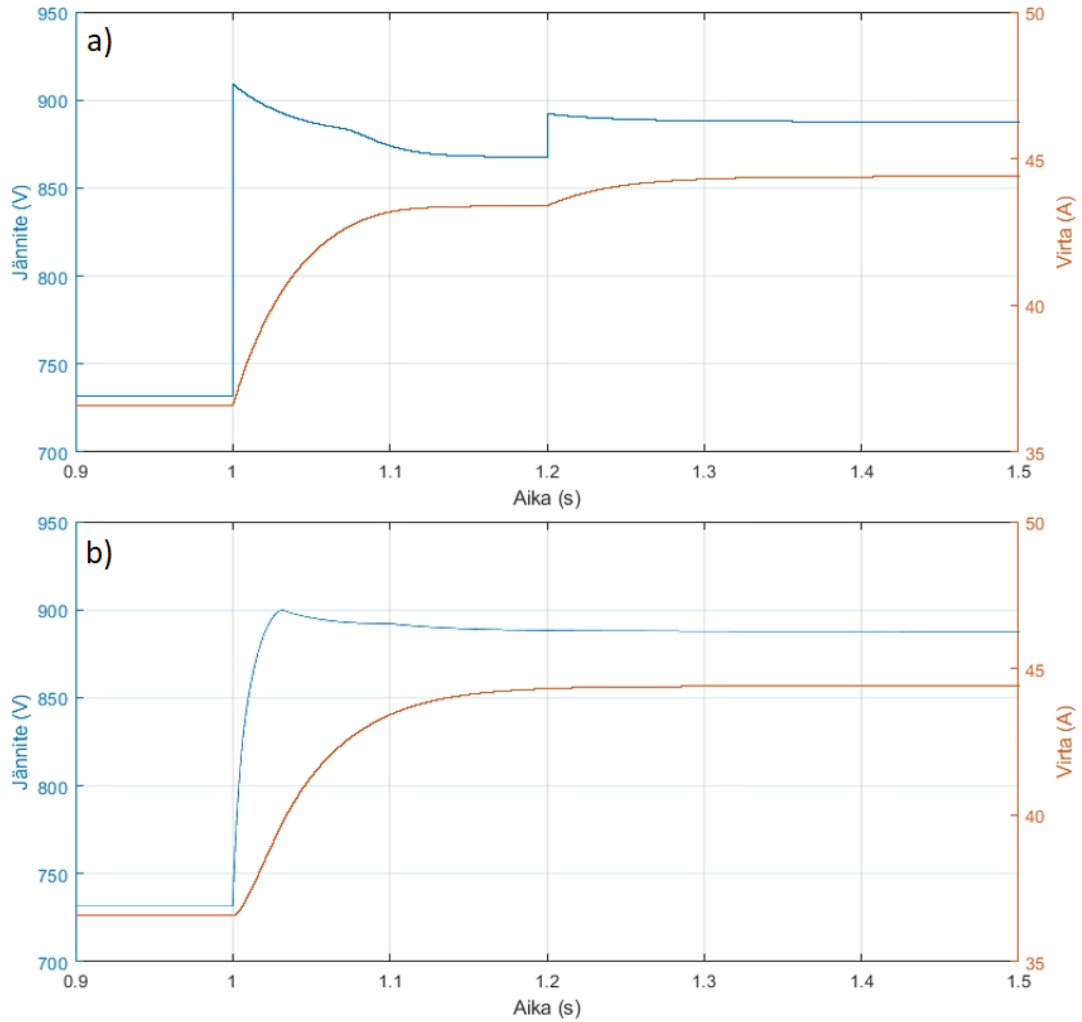
7.2 Polttoaineen vaikutus polttokennopinon dynaamiseen toimintaan

Polttokennopinon simulointilohkossa oletetaan, että polttokennopinolle syötetään vain vetyä ja happea eikä sisäistä polttoaineen muuntamista oteta huomioon, jos polttoaineena käytetään jotain muuta polttoainetta. Wun ja muiden (2020b) mukaan sisäisen polttoaineen muuntamisen huomioidulla ei kuitenkaan ole merkittävää vaikutusta polttokennopinon dynaamiseen toimintaan, kun polttoaineena käytetään hiilivety-yhdisteitä. Dekkerin ja Rietveldin (2006) mukaan myöskään ammoniakkin käyttö polttoaineena ei vaikuta merkittävästi kiinteäoksidipolttokennopinon dynaamiseen toimintaan. Tämä

johtuu pääosin siitä, että kiinteäoksidipolttokennon polttoaineet muuntuvat endotermisten reaktioiden johdosta kuitenkin vedyksi ja muiksi aineiksi. Eri polttoaineilla ja niiden vetypitoisuuksilla on kuitenkin luonnollisesti vaikutuksia muun muassa polttokennojärjestelmän toimintaan, hyötysuhteeseen ja polttoaineen käyttöasteeseen. Esimerkiksi puhtaan metaanin massasta on noin 25 % vetyä perustuen sen molekyyliarakenteeseen ja moolimassaan. Kaupallinen maakaasu sisältää Carruthersin ja muiden (2021) mukaan yleensä noin 80–90 % metaania. Chatterjeen ja muiden (2021) mukaan ammoniakkin massasta 17,65 % ja metanolin massasta 12,5 % on vetyä.

7.3 Simulointilohkon dynaaminen toiminta polttoaineensyötön muutoksissa

Polttoaineensyötön muutoksia tutkiessa polttokennopino on yhdistetty RL-kuormaan, jonka resistanssi on 20Ω ja induktanssi 1 H. Kuorman induktanssi kuvaa DC/DC-muuntimen induktanssia. Monemin ja muiden (2014) mukaan polttokennopinon tehoa voidaan säätää muuttamalla sen toimintalämpötilaa, polttoaineen syöttönopeutta tai painetta. Polttokennopinon toimintalämpötilan muuttaminen on kuitenkin todella hidasta, joten sillä ei ole merkitystä polttokennopinon dynaamiseen toimintaan lyhyellä aikavälillä. Tästä syystä simuloinnissa tutkitaan vain polttoaineen syöttönopeuden ja paineen muutoksia. Polttoaineen syöttönopeus ja paine nostetaan simuloinnin aikana 80 %:sta 100 %:iin niiden nimellisarvoista. Polttokennopinon muut prosessiparametrit ovat niiden nimellisarvoissa. Kuvassa 22a polttoaineen syöttönopeus nostetaan viiveettömästi arvosta 2306 l/min arvoon 2883 l/min ajanhetkellä 1 s ja polttoaineen paine nostetaan viiveettömästi arvosta 0,96 bar arvoon 1,2 bar ajanhetkellä 1,2 s. Todellisuudessa syöttönopeutta tai painetta ei kuitenkaan nosteta viiveettömästi, jolloin muutokset eivät tapahdu yhtä nopeasti kuin viiveettömässä muutoksessa. Kuvassa 22b polttokennopinon syöttönopeus ja paine nostetaan samanaikaisesti 0,1 sekunnin aikana alkaen ajanhetkestä 1 s. Muutos tapahtuu 0,1 sekunnin aikana. Tällöin polttokennopinon jännite nousee huomattavasti hitaammin kuin viiveettömien muutoksien tapauksessa eikä jännitepiikkejä synny.



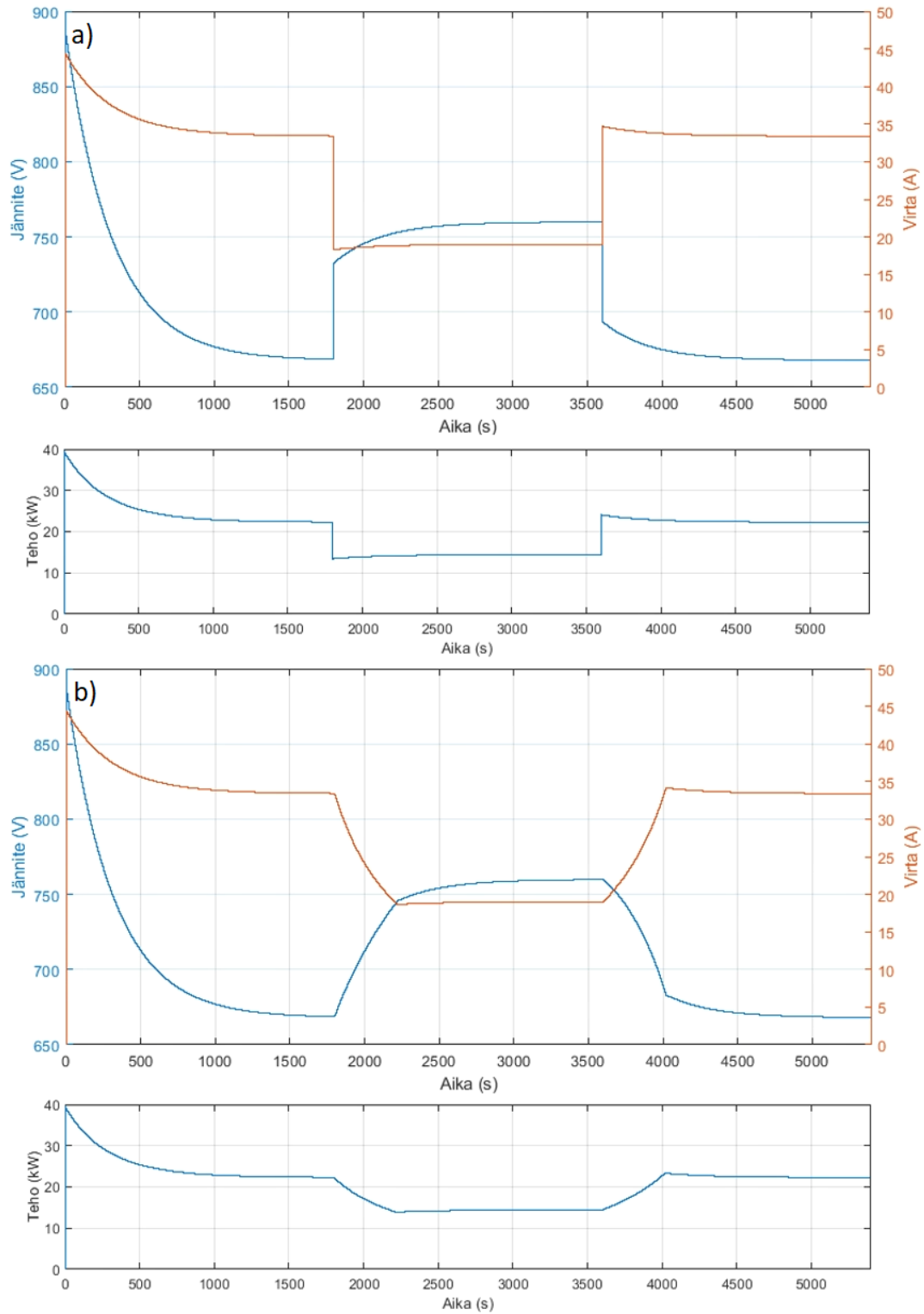
Kuva 22. Polttokennopinon dynaaminen toiminta polttoaineensyötön a) viiveettömissä ja b) normaalissa toiminnassa ilmenevissä muutoksissa.

Pengin ja muiden (2021) mukaan polttoaineen syöttönopeus ja paine muuttuvat yleensä kuitenkin sekunneissa, jolloin polttokennopinon dynaaminen toiminta on vielä huomattavasti hitaampaa kuin kuvassa 22 esitettiin. Polttoaineen syötön lyhyen aikavälin muutoksissa kiinteäoksidipolttokennopinot ovat siis dynaamisesti hitaita eikä niistä tule merkittäviä jännitepiikkejä, joita tulisi ottaa huomioon esimerkiksi DC/DC-muuntimen ohjauksessa.

7.4 Simulointilohkon dynaaminen toiminta kuorman muuttuessa

Kuorman muutoksen vaikutuksia tutkitaan pidemmällä aikavälillä, koska kuorman muuttuessa ulostulojännitteen tasoittuminen kestää huomattavasti kauemmin entä prosessiparametrien muuttuessa. Kuormana simuloinnissa käytetään säätövastusta. Tasoittumisaika riippuu pääasiassa polttokennopinon vasteajasta. Tässä diplomityössä mallinnettavan kiinteäoksidipolttokennopinon vasteaika on toimittajan mukaan noin 1000 sekuntia, joka nähdään myös kuvasta 23, jossa jännitteen tasoittuminen kestää noin 1000 sekuntia. Polttokennopinon prosessiparametrejä ei muuteta simuloinnin aikana, joten polttokennon simulointilohkosta valitaan sen yksinkertaistettu versio. Simuloinnissa polttokennopinon dynaamista toimintaa seurataan 90 minuutin ajalta. Jännitteen ja virran lisäksi simuloinnissa tarkastellaan myös polttokennopinon tehoa. Kuorman resistanssi on simuloinnin alussa 20Ω . Ajanhetkellä 30 min kuorman resistanssi nostetaan 40Ω :iin ja ajanhetkellä 60 min resistanssi lasketaan takaisin 20Ω :iin.

Kuvassa 23 esitetyn simuloinnin alussa simulointilohkon prosessiparametrit eivät vastaa polttokennopinon kuormitusta, joka näkyy jännitteen ja virran tasoittumisena ensimmäisen 30 minuutin ajan. Kuvassa 23a säätövastuksen resistanssia muutetaan viiveettömästi, jolloin myös polttokennopinon virta ja teho muuttuvat välittömästi. Jännite muuttuu kuorman muuttuessa ensin välittömästi, jonka jälkeen jännite vielä tasaantuu noin 30 minuutin ajan. Polttokennopinon normaalissa toiminnassa kuormitusta ei kuitenkaan muuteta viiveettömästi, jolloin ei tapahdu välittömiä muutoksia polttokennopinon jännitteessä, virrassa tai tehossa. Toimittajan mukaan mallinnettavan kiinteäoksidipolttokennopinon kuormitusvirtaa muutetaan yleensä enimmillään noin 2 A/min . Kuvassa 23a nähdään, että virta pienenee 33 A :sta 19 A :iin. Täten normaalissa toiminnassa simuloitu kuorma muuttuisi noin seitsemässä minuutissa. Kuvassa 23b säätövastuksen resistanssi muutetaan lineaarisesti 7 minuutin aikavälillä. Tällöin polttokennopinon jännite ja virta muuttuvat huomattavasti hitaammin kuin kuvassa 23a eikä jännite- tai virtapiikkejä synny.



Kuva 23. Polttokennopinon dynaaminen toiminta kuorman a) viiveettömissä ja b) normaalissa toiminnassa ilmenevissä muutoksissa.

8 Yhteenveto

Työn tavoitteena oli tehdä laaja kirjallisuuskatsaus eri polttokennoteknologioista ja polttokennojärjestelmistä. Eri polttokennoteknologioista tutkittiin tarkemmin matalan lämpötilan protoninvaihtopolttokennoja ja korkean lämpötilan kiinteäoksidipolttokennoja. Myös protoninvaihtopolttokennoista johdettuja korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokennoja ja suorametanolipolttokennoja käsiteltiin lyhyesti. Taulukossa 5 on esitetty luvusta 3 poimittujen keskeisimpien polttokennoteknologioiden ominaisuudet sekä vahvuudet ja heikkoudet.

Taulukko 5. Diplomityössä tutkittujen polttokennoteknologioiden keskeisimmät ominaisuudet sekä vahvuudet ja heikkoudet.

Polttokennoteknologia	Lämpötila	Poltto-aineet	Tyypillinen teho (moduuli)	Hyötysuhde		Vahvuudet	Heikkoudet
				Sähkö	Kokonais		
Protoninvaihtopolttokenno (PEMFC)	50–100 °C	Vety	< 120 kW	40–60 %	-	Korkea tehontiheys, nopea käynnistyminen ja reagoitukyky, korkea kenno-kohtainen jännite	Kallis (erityisesti katalyytit), syöpymisongelmat, herkkyys polttoaineen epäpuhtauksille, vaatii ilmankostuttimen
Korkean lämpötilan protoninvaihtopolttokenno (HT-PEMFC)	160–200 °C	Vety (Poltto-aineen muuntajalla myös muita)			< 70 %	Sähkön ja lämmön yhteistuotanto, laajempi poltto-ainevalikoima, ei niin herkkä polttoaineen epäpuhtauksille, ei tarvitse ilmankostutinta	Hitaampi käynnistyminen ja reagoitukyky, heikompi tehontiheys ja kestävyys kuin matalan lämpötilan protoninvaihtopolttokennoilla
Suorametanolipolttokenno (DMFC)	20–90 °C	Metanoli-vesiliuos	< 5 kW	35–60 %	-	Alhainen toimintalämpötila, metanolin helppo tankkaus ja varastointi, yksinkertainen polttoaineenkäsittely, ei tarvitse ilmankostutinta,	Huono tehontiheys ja hyötysuhde, pieni teho, hiilidioksidipäästöt
Kiinteäoksidipolttokenno (SOFC)	500–1000 °C	Vety, metaani, hiilimonoksidi, etanoli, metanoli, ammonikki, urea	20–60 kW	50–65 %	< 90 %	Sisäinen polttoaineen muuntaminen, korkea hyötysuhde, sähkön ja lämmön yhteistuotanto, laaja poltto-ainevalikoima, halvat katalyytit, kiinteä elektrolyytti, sietokyky polttoaineen epäpuhtauksille	Alhainen tehontiheys, korkeat valmistuskustannukset, hidas käynnistyminen ja reagoitukyky, terminen rasitus, lyhyt käyttöikä, hiilidioksidipäästöt, herkkä rikkiyhdisteille, vaatii rinnalleen isomman energia-varaston

Polttokennojärjestelmien ominaisuuksien osalta polttokennot ovat jo osittain kilpailukykyisiä muille nykymarkkinoiden energiantuotantotavoille ja energiavarastoille muun muassa suorituskyvyn ja hyötysuhteen osalta. Sähköisten ominaisuuksien käsittelyn keskiössä olivat niiden erittäin vaihteleva jännitealue, hidas dynamiikka, käynnistyminen ja reagointikyky tehontarpeen muutoksiin sekä tehontuotannon säätäminen lämpötilan ja polttoaineensyötön muutoksilla. Näiden asioiden lisäksi työssä tutkittiin polttokennojen käyttöä meriliikenteessä sekä DC/DC-muunninta ja virtasäröä polttokennojärjestelmässä. Polttokennot osoittautuivat potentiaalisiksi energianlähteiksi tulevaisuuden meriliikenteessä. Ne eivät kuitenkaan lähtökohtaisesti pysty olemaan laivan ainoa energianlähde niiden yleisesti hitaan reagointikyvyn takia. Tästä johtuen niiden rinnalla käytetään yleensä muun muassa akustoja. DC/DC-muuntimen osalta tutkittiin sen eri toteutustapoja ja polttokennokäytössä tarvittavia ominaisuuksia, joita ovat muun muassa kyky muokautua suuriin jännitevaihteluihin ja riittävän korkea muuntosuhde. Näihin asioihin voidaan vaikuttaa huomattavasti DC/DC-muuntimen toteutustavalla. Virtasäröä tutkittaessa keskityttiin sen syntymiseen, vaikutuksiin, vaatimuksiin ja ehkäisytapoihin. Virtasärö voidaan jakaa matala- ja korkeataajuiseen virtasäröön, joista matalataajuinen virtasärö on huomattavasti haitallisempaa polttokennon toiminnalle. Lähtökohtaisesti DC/DC-muunnin aiheuttaa korkeataajuisia virtasäröä ja vaihtosuuntaaja matalataajuisia virtasäröä.

Työn loppupuolella tutkittiin simuloinnin avulla erään ammoniakilla toimivan kiinteäoksidipolttokennon dynaamista toimintaa polttoaineensyötön ja kuormituksen muutoksissa. Simulointi toteutettiin Matlab Simscape kirjastosta löytyvän polttokennon simulointilohkon avulla. Polttoaineensyötön muutokset toteutettiin kahden sekunnin aikavälillä, kun taas kuormituksen muutoksia tutkittiin 90 minuutin aikavälillä. Viiveettömillä muutoksilla syntyi jännite- ja virtapiikkejä, mutta normaalissa toiminnassa ilmenevillä muutosnopeuksilla jännite- ja virtapiikkejä ei syntynyt. Työssä tehdyn mallin toiminta vaikuttaa realistiselta ja eri suureiden käyttäytyminen muutostilanteissa vastaa teoriaa.

Mahdolliset jatkotutkimusaiheet tämän diplomityön pohjalta voisivat suuntautua työn rajoituksen ulkopuolelle. Tällaisia aiheita ovat muun muassa elektrolyysi, vaihtosuuntaajan aiheuttama matalataajuinen virtasärö ja sen ehkäiseminen. Tämän lisäksi työn empiirisen osan simuloinnit voitaisiin toistaa mallintamalla todellinen kiinteäoksidipolttokennopino, jolloin voitaisiin varmistaa simulointilohkon toimivuus. Myös dynaamista toimintaa polttokennojärjestelmän vikatilanteissa voitaisiin tutkia.

Lähteet

- Ali, M., Kamarudin, S., Masdar, M. & Mohamed, A. (2014). An overview of power electronics applications in fuel cell systems: DC and AC converters. *The Scientific World Journal*. <https://doi.org/10.1155/2014/103709>
- Amamou, A., Kelouwani, S., Boulon, L. & Agbossou, K. (2016). A comprehensive review of solutions and strategies for cold start of automotive proton exchange membrane fuel cells. *IEEE Access*, 4, 4989–5002. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2016.2597058>
- Aziz, M., Wijayanta, A. & Nandiyanto, A. (2020). Ammonia as effective hydrogen storage: A review on production, storage and utilization. *Energies*, 13(12). <https://doi.org/10.3390/en13123062>
- Azzano, J., Moré, J. & Puleston, P. (2019). Design and stability analysis of a super-twisting controller for a PS-FBC-based fuel cell module. *Advanced Control for Applications: Engineering and Industrial Systems*, 1(1). <https://doi.org/10.1002/adc2.19>
- Baldi, F., Moret, S., Tammi, K. & Maréchal, F. (2020). The role of solid oxide fuel cells in future ship energy systems. *Energy*, 194. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116811>
- Balestra, L. & Schjøberg, I. (2021). Energy management strategies for a zero-emission hybrid domestic ferry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(77), 38490–38503. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.091>
- Ballard. (2019). *Fuel Cell Applications for Marine Vessels*. Ballard. Noudettu 20.1.2022 osoitteesta https://www.ballard.com/docs/default-source/default-document-library/marine-informational-paper-final.pdf?sfvrsn=c1cec080_2
- Barhoumi, E., Belgacem, I., Khiareddine, A., Zghaibeh, M. & Tlili, I. (2018). A neutral network-based four phases interleaved boost converter for fuel cell system applications. *MDPI. Energies*, 11(12). <https://doi.org/10.3390/en11123423>
- Barhoumi, E., Farhani, S. & Bacha, F. (2021). High efficiency power electronic converter for fuel cell system application. *Ain Shams Engineering Journal*, 12(3), 2655–2664. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2021.01.010>

- Barone, G., Buonomanu, A., Forzano, C. & Palombo, A. (2021). Implementing the dynamic simulation approach for the design and optimization of ships energy systems: Methodology and applicability to modern cruise ships. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 150. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111488>
- Battelle Memorial Institute. (2017). *Manufacturing Cost Analysis of 100 and 250 kW Fuel Cell Systems for Primary Power and Combined Heat and Power Applications*. U.S. Department of Energy. Noudettu 23.11.2021 osoitteesta https://www.energy.gov/sites/prod/files/2018/02/f49/fcto_battelle_mfg_cost_analysis_100_250kw_pp_chp_fc_systems_jan2017.pdf
- Bazin, P., Beranger, B., Ecrabey, J., Garnier, L. & Mercier, S. (2020). Smart fuel cell module (6.5 kW) for a range extender application. *2020 22nd European Conference on Power Electronics and Applications (EPE'20 ECCE Europe), Lyon, France, 7–11.9.2020*. <https://doi.org/10.23919/EPE20ECCEEurope43536.2020.9215856>
- Beardinis, A., Frappé, E., Béthoux, O., Marchand, C. & Coquery, G. (2012). Multi-port power converter for segmented PEM fuel cell in transport application. *The European Physical Journal Applied Physics (EPJ AP)*, 58(2), 1–15. <https://doi.org/10.1051/epjap/2012120056>
- Beck, A., Yang, A., Leland, A., Riscoe, A., Lopez, F., Goodman, E. & Cargnello, M. (2018). Understanding the preferential oxidation of carbon monoxide (PrOx) using size-controlled Au nanocrystal catalyst. *AIChE Journal*, 64(8), 3159–3167. <https://doi.org/10.1002/aic.16206>
- Beer, C., Barendse, P. & Khan, A. (2012). Development of an HT PEM fuel cell emulator using a multiphase interleaved DC-DC converter topology. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 28(3), 1120–1131. <https://doi.org/10.1109/TPEL.2012.2208481>
- Beney, A. (2018). *Investigation into the Heat Up Time for Solid Oxide Fuel Cells in Automotive Applications* [master's thesis, The University of Guelph]. The Atrium. <http://hdl.handle.net/10214/14136>

- Bešenić, T. (2016). *Implementation and Validation of the Two-Potential Electrolyte Assembly Equations in the Computational Fuel Cell Model*. [master's Thesis, University of Zagreb]. Dabar. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:200762>
- Biert, L., Godjevac, M., Visser, K. & Aravind, P. (2016). A review of fuel cell systems for maritime applications. *Journal of Power Sources*, 327, 345–364. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.007>
- Bose, B. (2019). *Power Electronics in Renewable Energy Systems and Smart Grid: Technology and Applications*. Wiley-IEEE Press.
- Briceno-Mena, L., Venugopalan, G., Romagnoli, J. & Arges, C. (2020). Machine learning for guiding high-temperature PEM fuel cells with greater power density. *Patterns*, 2(2). <https://doi.org/10.1016/j.patter.2020.100187>
- Carruthers, J., Solomon, L., Atwater, G., Riva, J. & Maddams, A. (2021). *Composition and properties of natural gas*. Britannica. Noudettu 24.3.2022 osoitteesta <https://www.britannica.com/science/natural-gas/Composition-and-properties-of-natural-gas>
- Chai, M., Bonthapalle, D., Sobrayen, L., Panda, S., Wu, D. & Chen, X. (2018). Alternating current and direct current-based electrical systems for marine vessels with electric propulsion drives. *Applied Energy*, 231, 747–756. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.064>
- Chakraborty, U. (2019). A new model for constant fuel utilization and constant fuel flow in fuel cells. *Applied Sciences*, 9(6). <https://doi.org/10.3390/app9061066>
- Chandan, A., Hattenberger, M., El-kharouf, A., Du, S., Dhir, A., Self, V., Pollet, B., Ingram, A. & Bujalski, W. (2012). High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review. *Journal of Power Sources*, 231, 264–278. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.126>
- Chatterjee, S., Parsapur, R. & Huang, K. (2021). Limitations of ammonia as a hydrogen energy carrier for the transportation sector. *ASC Energy Letters*, 6(12), 4390–4394. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c02189>
- Chaudhari, P., Rane, P., Bawankar, A., Shete, P., Kalange, K., Moghe, A., Panda, J., Kadrolkar, A., Gaikwad, K., Bhor, N., Nikam., V. (2015). Design of control systems for grid

- interconnection and power control of a grid tie inverter for microgrid application. *2015 IEEE International Conference on Signal Processing, Informatics, Communication and Energy Systems (SPICES), Kozhikode, India, 19–21.2.2015.* <https://doi.org/10.1109/SPICES.2015.7091528>
- Chen, H., Chen, J., Liu, Z. & Lu, H. (2019). Real-time optimal energy management for a fuel cell/battery hybrid system. *Asian Journal of Control*, 21(4), 1847–1856. <https://doi.org/10.1002/asjc.2065>
- Chen, W., Tai, K., Lau, M., Abdelhakim, A., Chan, R., Ådnanes, A. & Tjahjowidodo, T. (2020). On the modelling of fuel cell-fed power system in electrified vessels. *2020 IEEE 21st Workshop on Control and Modeling for Power Electronics (COMPEL), Aalborg, Denmark, 9–12.11.2020.* <https://doi.org/10.1109/COMPEL49091.2020.9265831>
- Cigolotti, V., Genovese, M. & Fragiaco, P. (2021). Comprehensive review on fuel cell technology for stationary applications as sustainable and efficient poly-generation energy systems. *Energies*, 14(16). <https://doi.org/10.3390/en14164963>
- Cimen, F., Kumuk, B. & Ilbas, M. (2021). Simulation of hydrogen and coal gas fueled flat-tubular solid oxide fuel cell (FT-SOFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, Saatavissa verkossa. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.231>
- D’Agostino, F., Schiapparelli, G., Silvestro, F. & Grillo, S. (2019). DC shipboard microgrid modeling for fuel cell integration study. *2019 IEEE Power & Energy Society General Meeting (PESGM), Atlanta, GA, USA, 4–8.8.2019.* <https://doi.org/10.1109/PESGM40551.2019.8973461>
- Davis, S. (2018, 24. syyskuuta). Power Management Chapter 22: Fuel Cells. *Power Electronics*. Noudettu 20.10.2021 osoitteesta <https://www.powerselectronics.com/technologies/power-management/article/21864232/power-management-chapter-22-fuel-cells>
- Dekker, N. & Rietveld, B. (2006). Highly efficient conversion of ammonia in electricity by solid oxide fuel cells. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 3(4), 499–502. <https://doi.org/10.1115/1.2349536>

- Devrim, Y., Albostan, A. & Devrim, H. (2018). Experimental investigation of CO tolerance in high temperature PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(40). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.085>
- Diaz-Saldierna, L., Leyva-Ramos, J., Langarica-Cordoba, D. & Ortiz-Lopez. (2021). Energy processing from fuel-cell systems using a high-gain power DC-DC converter: Analysis, design, and implementation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(49), 25264–25276. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.046>
- DNV-RU-SHIP-Pt4-Ch8. (2021). Systems and Components: Electrical Installations. DNV GL. Noudettu 27.1.2022 osoitteesta <https://rules.dnv.com/docs/pdf/DNV/RU-SHIP/2021-07/DNV-RU-SHIP-Pt4Ch8.pdf>
- DNV-RU-SHIP-Pt6-Ch2. (2021). *Additional Class Notations: Propulsion, Power Generation and Auxiliary Systems*. DNV GL. Noudettu 27.1.2022 osoitteesta <https://rules.dnv.com/docs/pdf/DNV/RU-SHIP/2021-07/DNV-RU-SHIP-Pt6Ch2.pdf>
- DOE. (2016). *Fuel Cell Technologies Office: Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan*. U.S. Department of Energy. Noudettu 2.11.2021 osoitteesta https://www.energy.gov/sites/default/files/2017/05/f34/fcto_myrrdd_fuel_cells.pdf
- Dolenc, B., Boškosc, P., Stepančič, M., Pohjoranta, A. & Juričić, Đ. (2017). State of health estimation and remaining useful life prediction of solid oxide fuel cell stack. *Energy Conversion and Management*, 148, 993–1002. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.06.041>
- Duan, H., Zhang, C., Wang, G., Chen, Y., Liu, Z., Xie, X. & Shuai, Q. (2022). Experimental study of the dynamic and transient characteristics of sub-health fuel cell multi-stack systems without DC/DC. *Energy*, 238(C). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122007>
- Duan, L., Huang, K., Yang, Y., Chen, X. & Song, X. (2014). Study on zero CO₂ emission atmospheric pressure SOFC hybrid power system integrated with OTM. *International Journal of Energy Research*, 38(11), 1403–1415. <https://doi.org/10.1002/er.3154>

- Dwivedi, S. (2020). Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(44), 23988–24013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.234>
- EERE. (2017). *Hydrogen Storage*. U.S. Department of Energy. Noudettu 22.10.2021 osoitteesta <https://www.energy.gov/sites/default/files/2017/03/f34/fcto-h2-storage-fact-sheet.pdf>
- EERE. (n.d.). *Fuel Cell Systems*. U.S. Department of Energy. Noudettu 14.10.2021 osoitteesta <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cell-systems>
- EG&G Technical Services. (2004). *Fuel Cell Handbook* (Seventh Edition). National Energy Technology Laboratory. Morgantown, West Virginia.
- European Commission. (2021). *The Role of Hydrogen in Meeting our 2030 Climate and Energy Targets*. European Union. <https://doi.org/10.2775/833>
- Fardoun, A., Hejase, H., Al-Marzouqi, A. & Nabag, M. (2017). Electric circuit modeling of fuel cell system including compressor effect and current Ripples. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(2), 1558–1564. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.093>
- Farhat, O., Faraj, J., Hachem, F., Castelain, C. & Khaled, M. (2021). A recent review on waste heat recovery methodologies and applications: Comprehensive review, critical analysis and potential recommendations. *Cleaner Engineering and Technology*, 6. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100387>
- Faheem, H., Abbas, S., Tabish, A., Fan, L. & Maqbool, F. (2021). A review on mathematical modelling of direct internal reforming – Solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 520. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230857>
- FCH JU. (2018). *Addendum to the Multi – Annual Work Plan 2014 – 2020*. Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking. Noudettu 2.11.2021 osoitteesta https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/MAWP%20final%20version_endorsed%20GB%2015062018%20%28ID%203712421%29.pdf
- Ferrero, R., Marracci, M., Prioli, M. & Tellini, B. (2012). Simplified model for evaluating ripple effects on commercial PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(18), 13462–13469. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.036>

- Gaber, M., El-Banna, S., El-Dabah, M. & Hamad, M. (2021). Intelligent energy management system for an all-electric ship based on adaptive neuro-fuzzy interference System. *Energy Reports*, 7, 7989–7998. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.06.054>
- Ganeshan, A., Holmes, D., Meegahapola, L. McGrath, B. (2019). Ripple energy buffer for microgrid connected hydrogen energy storage system. *2019 IEEE 10th International Symposium on Power Electronics for Distributed Generation (PEDG), Xi'an, China*, 3–6.6.2019. <https://doi.org/10.1109/PEDG.2019.8807461>
- Guilbert, D., Yodwong, B., Kaewmanee, W. & Phattanasak, M. (2018). Power converters for hybrid renewable energy systems with hydrogen buffer storage: A short review. *2018 International Conference on Smart Grid (icSmartGrid), Nagasaki, Japan*, 4–6.12.2018. <https://doi.org/10.1109/ISGWCP.2018.8634562>
- Gwak, G., Kim, M., Kim, D., Faizan, M., Oh, K., Lee, J., Choi, J., Lee, N., Lim, K. & Ju, H. (2018). Performance and efficiency analysis of an HT-PEMFC system with absorption chiller for tri-generation applications. *Energies* 2019, 12(5). <https://doi.org/10.3390/en12050905>
- Hacquard, A. (2005). *Improving and Understanding Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Performance* [master's thesis, Worcester Polytechnic Institute]. Digital WPI. <https://digital.wpi.edu/concern/etds/5x21tf52z?locale=en>
- Haider, R., Wen, Y., Ma, Z., Wilkinson, D., Zhang, L., Yuan, X., Song, S. & Zhang, J. (2021). High temperature proton exchange membrane: Progress in advanced materials and key technologies. *Chemical Society Reviews*, 2, 1138–1187. <https://doi.org/10.1039/D0CS00296H>
- Halinen, M. (2015). *Improving the Performance of Solid Oxide Fuel Cell Systems* [väitöskirja, Aalto yliopisto]. Aaltodoc. Noudettu 6.1.2022 osoitteesta <https://aaltodoc.aalto.fi/handle/123456789/15748?show=full>
- Hamad, K., Taha, M., Almaktoof, A. & Khan, M. (2019). Modelling and Analysis of a Grid-connected Megawatt Fuel Cell Stack. *2019 International Conference on the Domestic Use of Energy (DUE), Wellington, South Africa*, 25–27.3.2019. Noudettu 19.10.2021 osoitteesta https://www.researchgate.net/publication/340062145_

Modelling_and_analysis_of_a_grid-connected_multi-phase_power_conditio-
ning_system_for_high_megawatt_fuel_cell_stacks

- Han, J., Charpentier, J. & Tang, T. (2014). An energy management system of a fuel Cell/battery hybrid boat. *Energies*, 7(5), 2799–2820. <https://doi.org/10.3390/en7052799>
- Hawke, J., Krishnamoorthy, H. & Enjeti, P. (2012). A new utility-scale power converter for large fuel cell power plants with individual stack power control. *2012 Twenty-Seventh Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC), Orlando, USA, 5–9.2.2012*. <https://doi.org/10.1109/APEC.2012.6166016>
- Hoogers, G. (2003). *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press 2003.
- Hren, M., Božič, M., Fakin, D., Kleinscheck, K. & Gorgieva, S. (2020). Alkaline membrane fuel cells: Anion exchange membranes and fuels. *Royal Society of Chemistry, Sustainable Energy & Fuels*, 3, 604–637. <https://doi.org/10.1039/D0SE01373K>
- Huang, M., He, W., Incecik, A., Cichon, A., Królczyk, G. & Li, Z. (2021). Renewable energy storage and sustainable design of hybrid energy powered ships: A case study. *Journal of Energy Storage*, 43. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103266>
- Huangfu, Y., Bai, Y., Xu, L., Wang, A. & Ma, R. (2021). A family of high gain fuel cell front-end converters with low input current ripple for PEMFC power conditioning systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(53), 27156–27172. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.174>
- Ilbas, M., Alemu, M. & Cimen, F. (2021). Comparative performance analysis of a direct ammonia-fuelled anode supported flat tubular solid oxide fuel cell: A 3D numerical study. *International Journal of Hydrogen Energy*, Saatavissa verkossa. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.080>
- Inal, O., Charpentier, F. & Deniz, C. (2021). Hybrid power and propulsion systems for ships: Current status and future challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 156. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111965>
- Ito, H., Miyazaki, N., Ishida, M. & Nakano, A. (2016). Efficiency of unitized reversible fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy*. 41(13), 5803–5815. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.150>

- Jaspers, B., Kuo, P., Amladi, A., Neerbos, W. & Aravind, P. (2021). Negative CO₂ emissions for transportation. *Frontiers in Energy Research*, 9. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.626538>
- Jia, Z., Sun, J., Dobbs, H. & King, J. (2015). Feasibility study of solid oxide fuel cell engines integrated with sprinter gas turbines: Modeling, design and control. *Journal of Power Sources*, 275, 111–125. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.203>
- Joshi, N. (2014). Development in direct methanol – Oxygen fuel cell (DMFC). *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, 7(9), 24–26. <https://doi.org/10.9790/5736-07922426>
- Kannan, A., Kabza, A. & Scholta, J. (2015). Long term testing of start–stop cycles on high temperature PEM fuel cell stack. *Journal of Power Sources*, 277, 312–316. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.115>
- Kare, K., Chormal, S., Choudhari, V., Dhaktode, S. & Markad, R. (2019). Design and development in thermal management of fuel cell. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 8(10), 158–162. Noudettu 11.11.2021 osoitteesta <https://www.ijert.org/design-and-development-in-thermal-management-of-fuel-cell>
- Khan, F., Nawaz, A., Muhammad, M. & Ali, M. (2013). Review and analysis of MATLAB® Simulink model of PEM fuel cell stack. *International Journal of Engineering & Computer Science IJECS-IJENS*, 13(3), 31–34. Noudettu 23.3.2022 osoitteesta http://ijens.org/Vol_13_I_03/137003-9292-IJECS-IJENS.pdf
- Kim, J., Choe, G., Kang, H. & Lee, B. (2011). Robust low frequency current ripple elimination algorithm for grid-connected fuel cell systems with power balancing technique, *Renewable Energy*, 36(5), 1392–1400. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.10.023>
- Kolli, A., Haillard, A., Bernardinis, A., Bethoux, O., Hissel, D. & Khatir, Z. (2015). A review on DC/DC converter architectures for power fuel cell applications. *Energy Conversion and Management*, 105, 716–730. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.060>

- Koohi-Fayegh, S. & Rosen, M. (2020). A review of energy storage types, applications and recent developments. *Journal of Energy Storage*, 27. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>
- LeValley, T., Richard, A. & Fan, M. (2014). The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(30), 16983–17000. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.041>
- Li, Y., Weng, Y. & Weng, S. (2011). Part-load, startup, and shutdown strategies of a solid oxide fuel cell-gas turbine hybrid system. *Frontiers in Energy*, 5, 181–194. <https://doi.org/10.1007/s11708-011-0149-7>
- Ma, S., Lin, M., Lin, T., Lan, T., Liao, X., Maréchal, F., Van herle, J., Yang, Y., Dong, C. & Wang, L. (2021). Fuel cell-battery hybrid systems for mobility and off-grid applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110119>
- Maiyalagan, T. & Saji, V. (2017). *Electrocatalysts for Low Temperature Fuel Cells: Fundamentals and Recent Trends*. John Wiley & Sons, Incorporated.
- Mallick, R., Thombre, S. & Shirivastava, N. (2016). Vapor feed direct methanol fuel cells (DMFCs): A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 51–74. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.039>
- MAOL. (2013). *MAOL taulukot* (1. painos). Otavan Kirjapaino Oy. Keuruu.
- Marlin, D., Sarron, E. & Sigurbjörnsson, Ó. (2018). Process advantages of direct CO₂ to methanol synthesis. *Frontiers in Chemistry*, 6. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00446>
- MathWorks. (2022). *Fuel Cell Stack*. Noudettu 22.3.2022 osoitteesta <https://se.mathworks.com/help/physmod/sps/powersys/ref/fuelcellstack.html>
- Mendonça, C., Ferreira, A. & Santos, D. (2021). Towards the commercialization of solid oxide fuel cells: Recent advances in materials and integration strategies. *Fuels*, 2(4), 393–419. <https://doi.org/10.3390/fuels2040023>

- Menon, V., Janardhanan, V., Tischer, S. & Deutschmann, O. (2012). A novel approach to model the transient behavior of solid-oxide fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 214, 227–238. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.114>
- Micoli, L., Copola, T. & Turco, M. (2021). A case study of a solid oxide fuel cell plant on board a cruise ship. *Journal of Marine Science and Application*, 20, 524–533. <https://doi.org/10.1007/s11804-021-00217-y>
- Mizutani, M., Monden, Y., Sato, J., Kono, T. & Nakajima, R. (2016). Energy management for hydrogen energy storage system. *IET, CIRED Workshop 2016, Helsinki, Finland*, 14–15.6.2016. <https://doi.org/10.1049/cp.2016.0613>
- Monem, A., Azmy, A. & Mahmoud, S. (2014). Effect of process parameters on the dynamic behavior of polymer electrolyte membrane fuel cells for electric vehicle applications. *Ain Shams Engineering Journal*. 5(1), 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2013.05.001>
- Mustonen, P. (2009). *Tasajännitetason nosto polttokennosovelluksessa* [diplomityö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto]. LUTPub. <http://urn.fi/URN:NBN:fi-fe201003221543>
- Naik, M. & Samuel, P. (2016). Analysis of ripple current, power losses and high efficiency of DC-DC converters for fuel cell power generating systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 1080–1088. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.029>
- Nandankar, P., Bedekar, P. & Dhawas, P. (2021). Efficient DC-DC converter with optimized switching control: A comprehensive review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 48. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101670>
- Noponen, M. (2004). *Current Distribution Measurements and Modeling of Mass Transfer in Polymer Electrolyte Fuel Cells* [väitöskirja, Helsingin yliopisto]. Aaltodoc. Noudettu 13.10.2021 osoitteesta <https://aaltodoc.aalto.fi/handle/123456789/2400?show=full>
- Nughturee, C., Li, T. & Xia, H. (2020). Energy efficiency of integrated electric propulsion for ships – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110145>

- Outeiro, M. & Carvalho, A. (2013). Methodology of designing power converters for fuel cell based systems: A resonant approach. *New Developments in Renewable Energy*. <https://doi.org/10.5772/54674>
- Ovidiu, P. (2014). The study of the efficiency of a direct methanol fuel cell. *Journal of Electrical and Electronics Engineering*, 7(2), 31–34. Noudettu 20.12.2021 osoitteesta https://www.researchgate.net/publication/286098921_The_Study_of_the_Efficiency_of_a_Direct_Methanol_Fuel_Cell
- Peng, J., Huang, J., Wu, X., Xu, Y., Chen, H. & Li, X. (2021). Solid oxide fuel cell (SOFC) performance evaluation, fault diagnosis and health control: A review. *Journal of Power Sources*, 505. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230058>
- Phaon, E., Jemei, S., Chabriat, J. & Hissel, D. (2021). Impact of the temperature on calendar aging of an open cathode fuel cell stack. *Journal of Power Sources*, 488. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229436>
- Quartarone, E., Angioni, S. & Mustarelli, P. (2017). Polymer and composite membranes for proton-conducting, high-temperature fuel cells: A critical review. *Materials*, 10(7). <https://doi.org/10.3390/ma10070687>
- Rathore, S., Biswas, S., Fini, D., Kulkarni, A. & Giddey, S. (2021). Direct ammonia solid-oxide fuel cells: A review of progress and prospects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(71), 35365–35384. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.092>
- Ryste, J., Wold, M. & Sverud, T. (2019). *Comparison of Alternative Marine Fuels*. DNV GL. Noudettu 24.1.2022 osoitteesta https://sea-lng.org/wp-content/uploads/2020/04/Alternative-Marine-Fuels-Study_final_report_25.09.19.pdf
- Sajgure, M., Kachare, B., Gawhale, P., Waghmare, S. & Jagadale, G. (2016). Direct methanol fuel cell: A review. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 6. Noudettu 20.12.2021 osoitteesta <https://inpressco.com/direct-methanol-fuel-cell-a-review/>
- Sasaki, K., Haga, K., Yoshizumi, T., Minematsu, D., Yuki, E., Liu, R., Uryu, C., Oshima, T., Ogura, T., Shiratori, Y., Ito, K., Koyama, M. & Yokomoto, K. (2011). Chemical

- durability of solid oxide fuel cells: Influence of impurities on long-term performance. *Journal of Power Sources*, 196(22), 9130–9140. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.122>
- Shakeri, N., Zadeh, M. & Nielsen, J. (2020). Hydrogen fuel cells for ship electric propulsion: Moving toward greener ships. *IEEE Electrification Magazine*, 8(2). <https://doi.org/10.1109/MELE.2020.2985484>
- Shang, J., Kendall, K. & Pollet, B. (2016). Hybrid hydrogen PEM fuel cell and batteries without DC-DC converter. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 11(2), 205–216. <https://doi.org/10.1093/ijlct/ctt070>
- Shekhawat, D., Spivey, J. & Berry, D. (2011). *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*. Elsevier.
- Shireen, W. & Nene, H. (2012). Input ripple current compensation using DSP control in reliable fuel cell power systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(9), 7807–7813. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.140>
- Shulga, R. & Putilova, I. (2019). Multi-agent direct current systems using renewable energy sources and hydrogen fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(11), 6982–6993. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.226>
- Sievänen, J. (2011). *Kytöntäsuojapiirien vertailu erään polttokennojärjestelmän koko-aaltosiltamuuntimen tasasuuntaajassa* [diplomityö, Vaasan yliopisto]. Osuva. Noudettu 19.10.2021 osoitteesta <https://osuva.uwasa.fi/handle/10024/5303>
- Singh, T., Bolisetty, S. & Sreedhar, I. (2013). A review on solid oxide fuel cell – A key to noise-free power generation. *National Conference on Innovations in Chemical Engineering, Hyderabad, India*, 15–16.11.2013. Noudettu 22.12.2021 osoitteesta https://www.researchgate.net/publication/267864470_A_Review_on_Solid_Oxide_Fuel_Cell-A_Key_to_Noise-free_Power_Generation
- Smith, J. & Novy, M. (2018). Design of a modern proton-exchange membrane fuel cell module for engineering education. *2018 IEEE Conference on Technologies for Sustainability (SusTech), Long Beach, CA, USA*, 11–13.11.2018. <https://doi.org/10.1109/SusTech.2018.8671369>

- Spiegel, C. (2021). *Fuel Cell Operating Conditions*. Fuel Cell Store. Noudettu 9.12.2021 osoitteesta <https://www.fuelcellstore.com/blog-section/fuel-cell-operating-conditions>
- Sun, Y., Xu, Q., Yuan, Y. & Yang, B. (2020). Optimal energy management of fuel cell hybrid electric ships considering fuel cell aging cost. *2020 IEEE/IAS Industrial and Commercial Power System Asia (I&CPS Asia), Weihai, China*, 13–15.7.2020. <https://doi.org/10.1109/ICPSAsia48933.2020.9208534>
- Tan, L., Yang, C. & Zhou, N. (2015). Performance of the solid oxide fuel cell (SOFC)/proton-exchange membrane fuel cell (PEMFC) hybrid system. *Chemical Engineering Technology*, 39(4), 689–698. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500424>
- Teo, A. (2019, 11. syyskuuta). *DNV GL Perspective – Regulations, Codes and Standards*. Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. H2@Ports Workshop. Noudettu 11.10.2021 osoitteesta <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2019/10/f68/fcto-h2-at-ports-workshop-2019-vii3-teo.pdf>
- Thounthong, P., Mungporn, P., Guilbert, D., Takorabet, N., Pierfederici, S., Nahid-Morabkeh, B., Hu, Y., Bizon, N. & Huangfu, Y. (2021). Design and control of multi-phase interleaved boost converters-based on differential flatness theory for PEM fuel cell multi-stack applications. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 124. <https://doi.org/10.1016/j.ijepes.2020.106346>
- Tronstad, T., Åstrand, H., Haugom, G. & Langfeldt, L. (2017). *Study on the Use of Fuel Cells in Shipping*. EMSA European Maritime Safety Agency, DNV GL. Noudettu 26.1.2022 osoitteesta <http://www.diesel-duck.info/machine/01%20prime%20movers/2016%20EMSA%20Study%20on%20the%20use%20of%20Fuel%20Cells%20in%20Shipping.pdf>
- Työ- ja elinkeinoministeriö. (2021, 14. heinäkuuta). *EU:n Fit for 55 -ilmastopaketti tiukentaisi uusiutuvan energian ja energiatehokkuuden tavoitteita*. Valtioneuvosto. Noudettu 11.10.2021 osoitteesta <https://valtioneuvosto.fi/-/1410877/eu-n-fit>

for-55-ilmastopaketti-tiukentaisi-uusiutuvan-energian-ja-energiatehokkuuden-tavoitteita

- Töpler, J., Lehmann, J. (2016). *Hydrogen and Fuel Cell: Technologies and Market Perspectives*. Springer.
- Vaisala. (2019). *Maximizing the Efficiency and Lifetime of Fuel Cells with Optimum Humidification*. Vaisala. Noudettu 9.12.2021 osoitteesta <https://www.vaisala.com/sites/default/files/documents/VIM-G-FuelCell-AppNote-B211405EN.pdf>
- Valdez-Resendiz, J., Sanchez, V., Rosas-Caso, J., Mayo-Maldonado, J., Sierra, J. & Barbosa, R. (2017). Continuous input-current buck-boost DC-DC converter for PEM fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(51), 30389–30399. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.077>
- Vlad, A., Tirnowan, R., Sabou, D., Maris, I., Blidar, O. & Muresan, A. (2021). A review of residential micro-combined heat and power systems based on renewable energy. *2021 9th International Conference on Modern Power Systems (MPS), Cluj-Napoca, Romania*, 16–17.6.2021. <https://doi.org/10.1109/MPS52805.2021.9492580>
- Vukojičić, S., Pavlović, S. & Ristić, L. (2019). Passive, active and hybrid filters as a part of the energy efficient electrical drives curriculum. *2019 20th International Symposium on Power Electronics (Ee), Novi Sad, Serbia*, 23–26.10.2019. <https://doi.org/10.1109/PEE.2019.8923030>
- Waller, M., Walluk, M. & Rabold, T. (2015). Performance of high temperature PEM fuel cell materials. Part 1: Effects of temperature, pressure and anode dilution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4), 2944–2954. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.069>
- Wan, L., Zhang, W. & Xu, Z. (2020). Overview of key technologies and applications of hydrogen energy storage in integrated energy systems. *2020 12th IEEE PES Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference (APPEEC), Nanjing, China*, 20–23.9.2020. <https://doi.org/10.1109/APPEEC48164.2020.9220454>
- Wang, J. (2014). Barriers of scaling-up fuel cells: cost, durability and reliability. *Energy*, 80, 509–521. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.12.007>

- Wang, X., Lv, X., Mi, X., Spatru, C. & Weng, Y. (2022). Coordinated control approach for load following operation of SOFC-GT hybrid system. *Energy*, 248. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123548>
- Wang, Y., Diaz, D., Chen, K., Wang, Z. & Adroher, X. (2019). Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review. *Materials Today*, 31, 178–203. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.005>
- Weber, A. (2021). Fuel flexibility of solid oxide fuel cells. Special Issue: 24th EFCF “Solid Oxide Technologies, Fuel Cells, Electrolyzers, Membrane Reactors, CO₂ Emission Reduction & Reuse” (EFC2020), 21(5), 440–452. <https://doi.org/10.1002/fuce.202100037>
- WHA International. (n.d.) *10 Hydrogen Fuel Cell Applications You Might Not Know*. WHA International. Noudettu 13.1.2022 osoitteesta <https://wha-international.com/10-hydrogen-fuel-cell-applications-you-might-not-know/>
- Wu, J. & Xie, J. (2021). The assessment of fuel cell for a 100-seat ferry power application. *2021 3rd Asia Energy and Electrical Engineering Symposium (AEEES), Chengdu, China*, 26–29.3.2021. <https://doi.org/10.1109/AEEES51875.2021.9403158>
- Wu, P., Partridge, J. Bucknall, R. (2020a). Cost-effective reinforcement learning energy management for plug-in hybrid fuel cell and battery ships. *Applied Energy*, 275. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115258>
- Wu, Z., Tan, P., Chen, B., Cai, W., Chen, M., Xu, X., Zhang, Z. & Ni, M. (2019). Dynamic modeling and operation strategy of an NG-fueled SOFC-WGS-TSA-PEMFC hybrid energy conversion system for fuel cell vehicle by using MATLAB/SIMULINK. *Energy*, 175, 567–589. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.03.119>
- Wu, Z., Zhang, Z. & Ni, M. (2018). Modeling of a novel SOFC-PEMFC hybrid system coupled with thermal swing adsorption for H₂ purification: Parametric and exergy analyses. *Energy Conversion and Management*, 174, 802–813. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.08.073>
- Wu, Z., Zhu, P., Yao, J., Tan, P., Xu, H., Chen, B., Yang, F., Zhang, Z., Porpatham, E. & Ni, M. (2020b). Dynamic modeling and operation strategy of natural gas fuelcel SOFC-

- Engine hybrid power system with hydrogen addition by metal hydride for vehicle applications. *eTransportation*, 5. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2020.100074>
- Xing, H., Stuart, C., Spence, S. & Chen, H. (2021a). Fuel cell power systems for maritime applications: Progress and perspectives. *Sustainability*, 13(3). <https://doi.org/10.3390/su13031213>
- Xing, H., Stuart, C., Spence, S. & Chen, H. (2021b). Alternative fuel options for low carbon maritime transportation: Pathways to 2050. *Journal of Cleaner Production*, 297. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126651>
- Xu, Q. & Ni, M. (2020). Modelling of high temperature direct methanol solid oxide fuel cells. *International Journal of Energy Research*, 45(2), 3097–3112. <https://doi.org/10.1002/er.6003>
- Yang, B., Guo, Z., Wang, J., Wang, J., Zhu, T., Shu, H., Qiu, G., Chen, J., Zhang, J. (2021). Solid oxide fuel cell systems fault diagnosis: Critical summarization, classification, and perspectives. *Journal of Energy Storage*, 34. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102153>
- Yasar, O., Ozbek, E., Ekici, S., Yalcin, E., Midilli, A. & Karakoc, T. (2021). Assessment of fuel cell studies with particle image velocimetry applications: A key review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(57), 29568–29582. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.027>
- Yuan, Y., Wang, J., Yan, X., Shen, B. & Long, T. (2020). A review of multi-energy hybrid power system for ships. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 132. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110081>
- Zenith, F. & Skogestad, S. (2007). Control of fuel cell power output. *Journal of Process Control*, 17(4), 333–347. <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2006.10.004>
- Zhan, Y., Guo, Y., Zhu, J., Li, L., Yang, B & Liang, B. (2020). A review on mitigation technologies of low frequency current ripple injected into fuel cell and a case study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(46), 25167–25190. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.204>
- Zhan, Y., Guo, Y., Zhu, J., Liang, B. & Yang, Biao, Y. (2019). Comprehensive influences measurement and analysis of power converter low frequency current ripple on

- PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(59), 31352–31359.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.231>
- Zhan, Y., Zhu, J., Guo, Y. & Wang, H. (2008). Performance analysis and evaluation of proton membrane exchange fuel cells. *2008 Australasian Universities Power Engineering Conference, Sydney, NSW, Australia*, 14–17.12.2008. Noudettu 28.12.2021 osoitteesta <https://ieeexplore.ieee.org/document/4813080>
- Zhang, Z., Guan, C. & Liu, Z. (2020). Real-time optimization energy management strategy for fuel cell hybrid ships considering power sources degradation. *IEEE Access*, 8, 87046–87059. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.2991519>
- Zhong, L., Yao, E., Hu, Y., Zhao, C. & Xi, G. (2021). Thermo-economic analysis of a novel system integrating compressed air and thermochemical energy storage with solid oxide fuel cell-gas turbine. *Energy Conversion and Management*, 252. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.115114>
- Zhou, J., Wang, Z., Han, M., Sun, Z. & Sun, K. (2021). Optimization of a 30 kW SOFC combined heat and power system with different cycles and hydrocarbon fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, Saatavissa verkossa. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.049>
- Zhou, S., Fan, L., Zhang, G., Gao, J., Lu, Y., Zhao, P., Wen, C., Shi, L. & Hu, Z. (2022). A review on proton exchange membrane multi-stack fuel cell systems: Architecture, performance, and power management. *Applied Energy*, 310. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.118555>
- Zhu, R. & Zhan, D. (2020). Fuel cell high efficiency power converter for suppressing low frequency current ripple. *Procedia Computer Science*, 166, 296–300. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2020.02.096>
- Zis, T. (2019). Prospects of cold ironing as an emissions reduction option. *Transportation Research Part A: Policy and Practice*, 119, 82–95. <https://doi.org/10.1016/j.tra.2018.11.003>