



# Polttokennot

## Tämän luennon jälkeen tiedät

- Mikä on polttokenno
- Mitä polttoaineita polttokennoissa voidaan käyttää ja miten ne muutetaan energiaksi
- Eri polttokenno tyypit ja niiden ominaisuudet
- Mitä materiaaleja polttokennojen valmistus vaatii
- Miten polttokennojen voidaan hyödyntää vetytaloudessa ja hiilineutraaliin tulevaisuuteen pääsyssä

# Luennon valmistelussa käytetyt lähteet:

Hydrogen and Fuel Cells: Emerging Technologies and Applications, Bent Sorensen and Giuseppe Spazzafumo

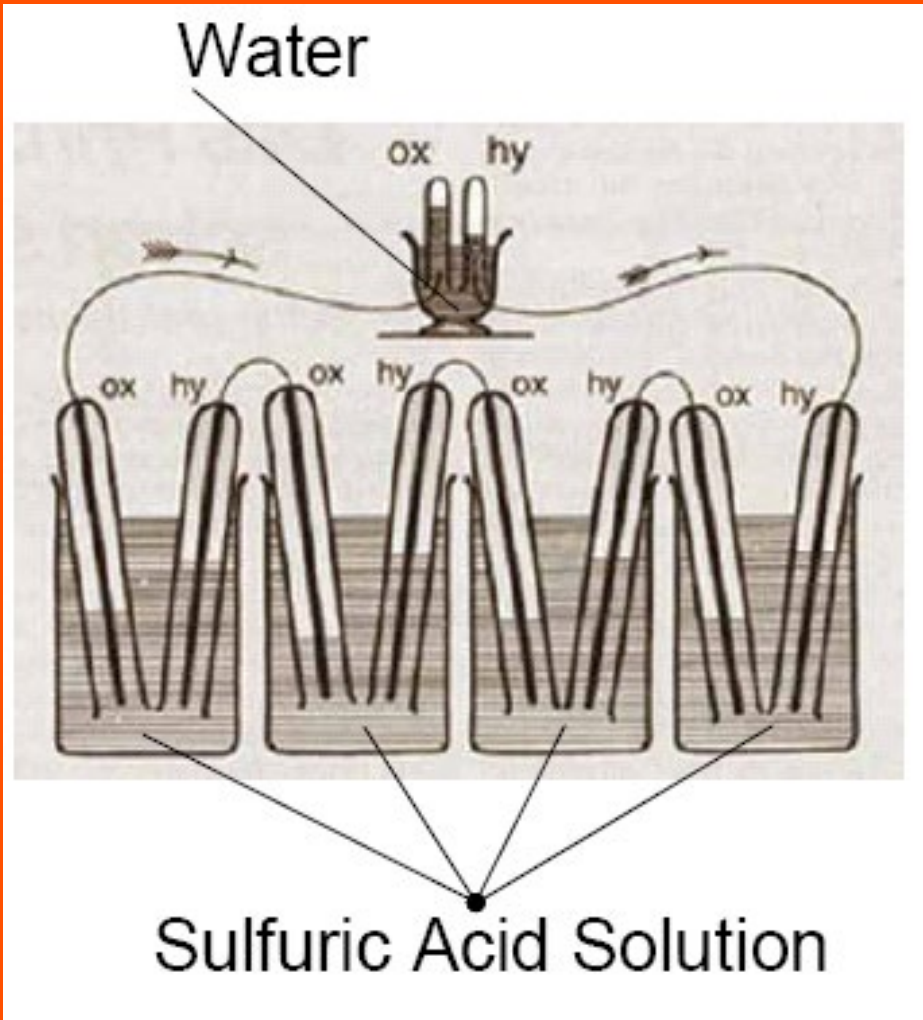
<https://metropolia.finna.fi/Record/nelli15.410000002143971?sid=3534538409#versions>

Introduction to Fuel Cells: Electrochemistry and Materials, Martin David, Stephen M. Lyth, Robert Lindner, George F. Harrington

<https://metropolia.finna.fi/Record/nelli15.4100000012008555?sid=3534538409>

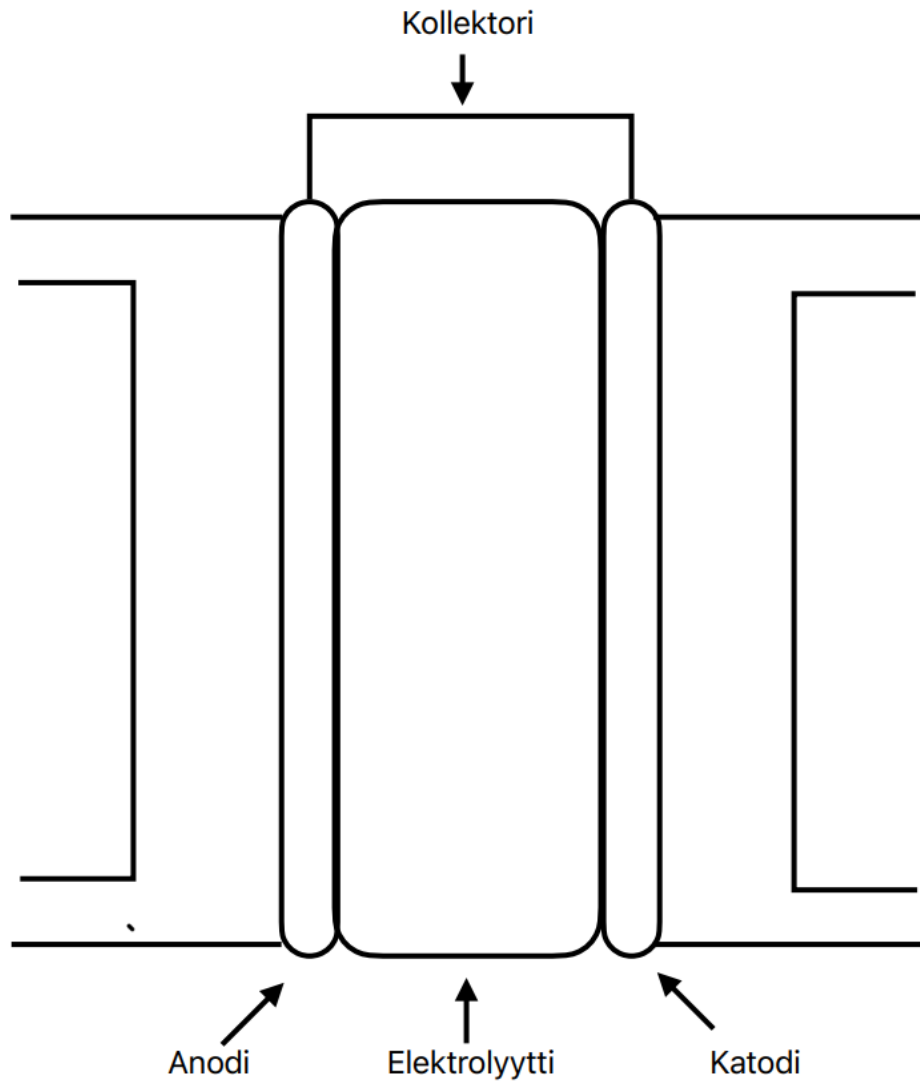
Future-Proofing Fuel Cells: Critical Raw Material Governance in Sustainable Energy, San Ping Jiang, Qingfeng Li

<https://metropolia.finna.fi/Record/nelli15.4100000011979499?sid=3534538409>



- Polttokennot on keksitty jo 1800 luvulla, mutta samoihin aikoihin keksityt polttomoottorit olivat helpompi ja tehokkaampi tapa tuottaa energiaa.
- Polttokennojen toiminta periaatteen juuret voidaan johtaa 1838-1839 vuosille jolloin sekä William Grove että Christian Friedrich Schönbein loivat ensimmäiset polttokennot.
- Vasta nyt polttokennojen kiinnostus alkaa lähentelemään polttomoottoreita ja polttokennoja voi jo omaan käyttöön ostaa.

Polttokennon perus rakenne on yksinkertainen ja se perustuu protonin liikkeeseen elektrolyytin läpi.



Polttokennoja on monenlaisia, mutta aina rakenne on sama, anodi ja katodi oksidoimassa reaktioon tarvittavia molekyylejä, elektrolyytti jonka läpi vain protoni pääsee liikkumaan ja kollektori jonka läpi liikkuvat vapaat elektronit muodostavat sähkövirran

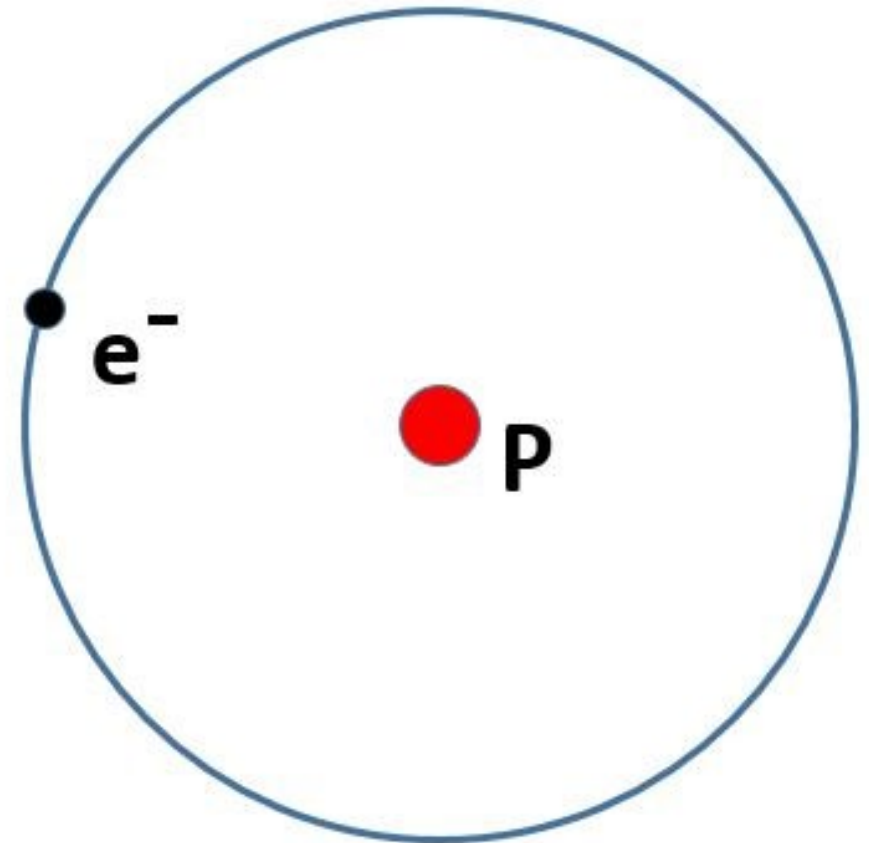
Polttokennoja voidaan yhdistää useampia samaan laitteistoon, nämä ovat niinkutsuttuja fuell cell stacks, eli polttokenno pinot. Näissä siis vieressä olevan kuvan anodi-elektrolyytti- katodi rakenteita laittettaisiin vierekkäin useampia niin että niiden välissä olisi eristävä materiaali jokaiselle anodille ja katodille ohjattaisiin polttoainetta omiin kammioihin. Kaikki anodit ja katodit voitaisiin kytkeä joko sarjaan tai rinnan riippuen halutaanko kasvattaa jännitettä vai virtaa. Kaikki laitteistot, eli monesta polttokennosta koostuvat kokonaisuudet voidaan myös liittää sarjaan tai rinnan.

# Eri polttokenno tyyppejä:

- SOFC - Solid Oxide
  - Elektrolyytti on kiinteä
  - Toiminta lämpötila on n. 600 - 1 000 °C
- PEMFC - Proton-Exchange Membrane
  - Elektrolyyttinä on ohut kalvo jonka läpäisee vain protoni
  - Toiminta lämpötila on n. 20-100 °C
- AFC – Alkaline
  - Reaktioiden tukemiseksi polttokennossa on alkaali tai happo liuosta
- MFC & GFC– Microbial, Glucose
  - Vastaa rakenteeltaan PEM polttokennoa, mutta polttoaineena käytetään esimerkiksi glukoosia
- RFC – Reversible
  - On polttokenno jolla voidaan tuottaa energiaa tai Vetyä
  - Usein eri polttokennotyyppien eteen laitetaan R kuvaamaan kennon kykyä toimia molempiin suuntiin, RPEMFC, RSOFC

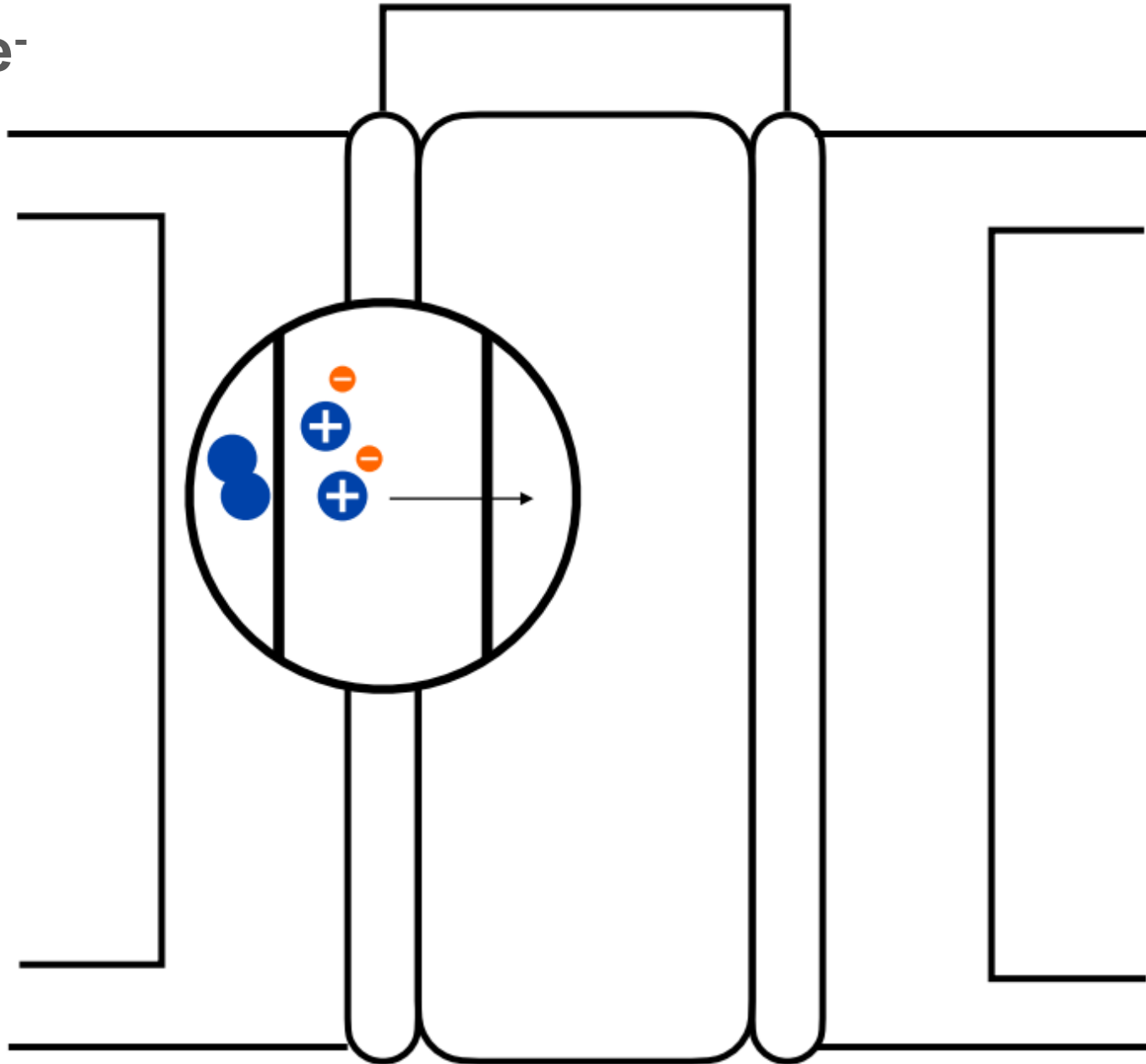
# Vety reaktio polttookennoissa

- Vety  $H_2$  on yleisin polttoaine polttokennoissa ja myös pohjana muiden polttoaineiden reaktiolle.
- Maakaasu  $CH_4$ , Etanoli  $C_2O_6H$ , ovat hyviä esimerkkejä mahdollisista polttokennojen polttoaineista
- Polttokennoissa tapahtuu aina kaksi reaktiota Anodi puolen reaktio ja Katodi puolen reaktio.
- Elektrolyytin läpi pääsee yleensä vain positiivinen  $H^+$  atomi, joissain polttokennoissa ja käänteisesti toimivissa kennoissa elektrolyytin läpi pääsee vain  $O^-$  atomi.
- $H^+$  atomissa ei ole yhtään elektronia ja sitä kutsutaan sen takia myös protoniksi. Tästä tulee myös PEMFC polttokennon nimi, proton exchange membrane fuel cell



**Vetyatomi**

Anodi reaktio:  
 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$



## Anodi reaktio



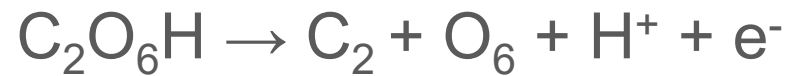
Vety  $\text{H}_2$  oksidoituu anodissa jolloin  $\text{H}_2$  molekyylistä tulee  $2\text{H}^+$  protonia jotka siirtyvät elektrolyytin läpi kohti katodissa oksidoitunutta happi atomia, vedyn oksidaatiossa vapautuneet  $2\text{e}^-$  elektronia matkaavat kollektorin läpi katodiin

Puhtaalla vedyllä ei tässä kohtaa ole mitään päästöjä

Maakaasu

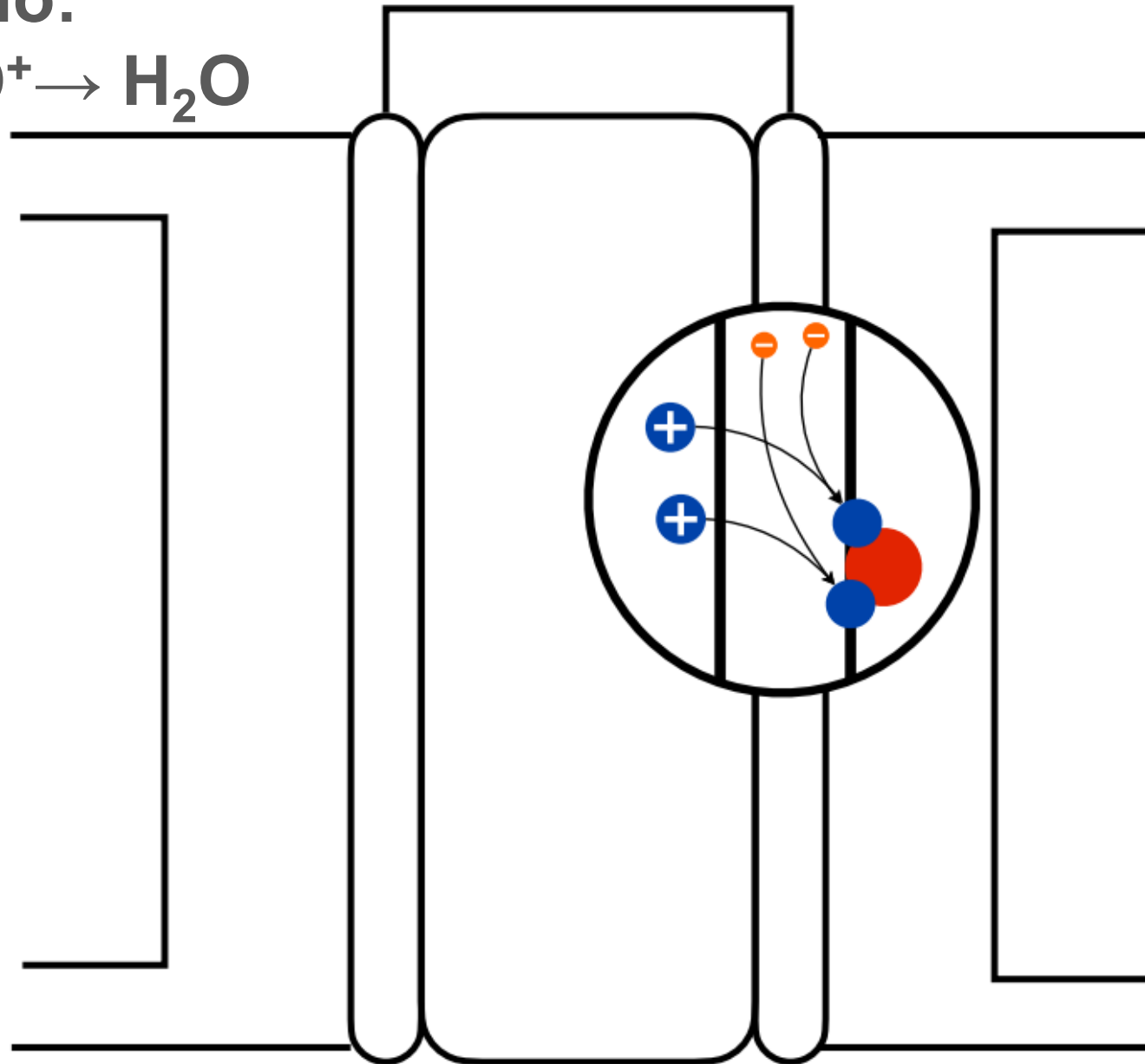


Etanoli

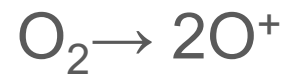


Kuten puoliyhtälöistä näemme on muilla polttoaineilla kuin vedyllä jo anodi reaktiossa päästöjä, jotka riippuvat siis käytetystä polttoaineesta

Katodi reaktio:



## Katodi reaktio



Happi molekyyli oksidoituu katodissa kahdeksi O<sup>-</sup> atomiksi jotka yhdistyvät vapaisiin elektroneihin ja kahteen vety protoniin



Kun reaktioiden lähtöaineina on puhdasta vetyä ja happea saadaan polttokennosta täydellisen puhdasta energiaa.

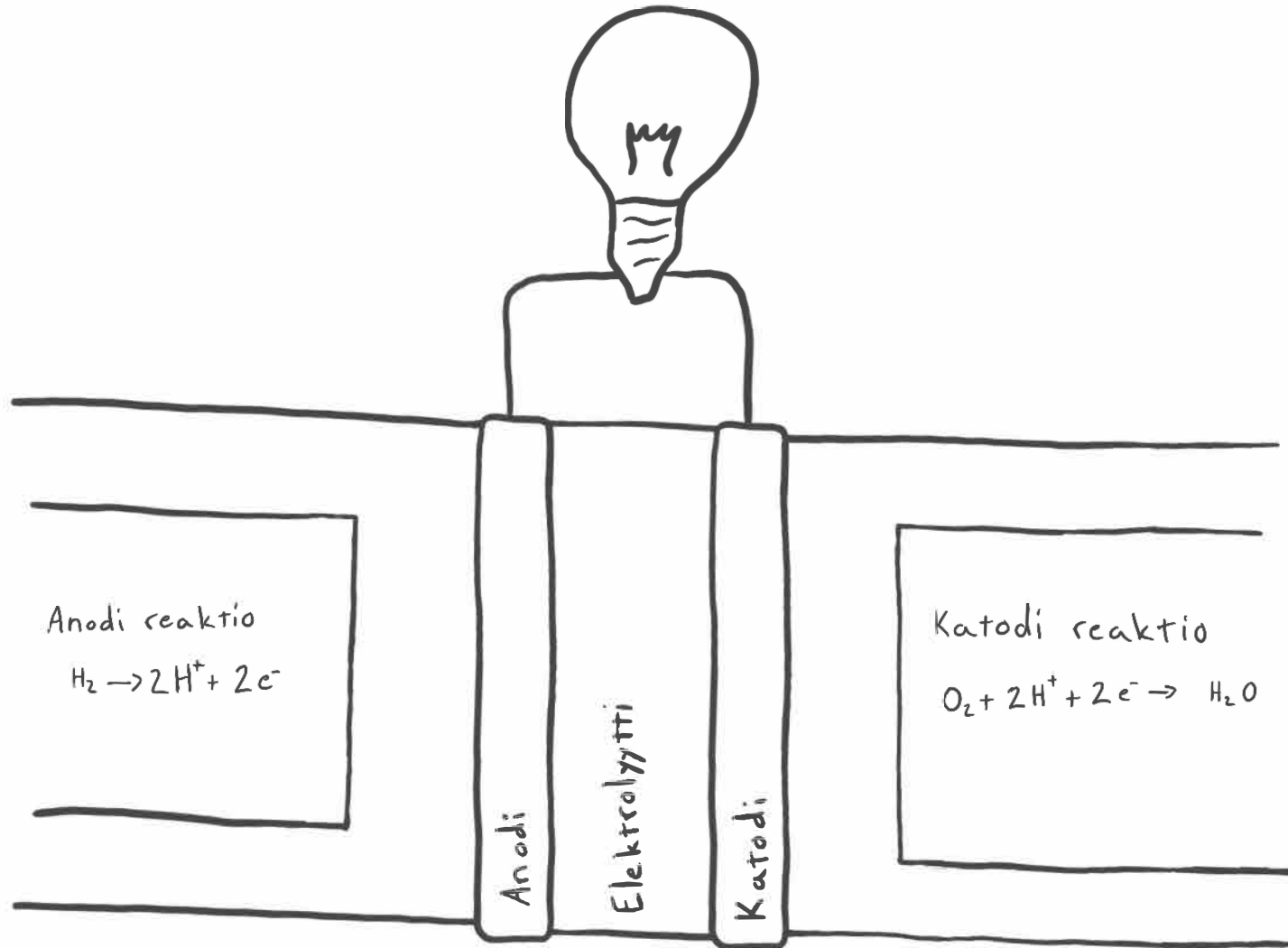
Koska happi ja vety atomit esiintyy ilmassa O<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub> molekyyleinä tasapainoitetaan aikaisemmin käytettyjä puoliyhtälöitä usein muotoon

Anodi reaktio:



Katodi reaktio:

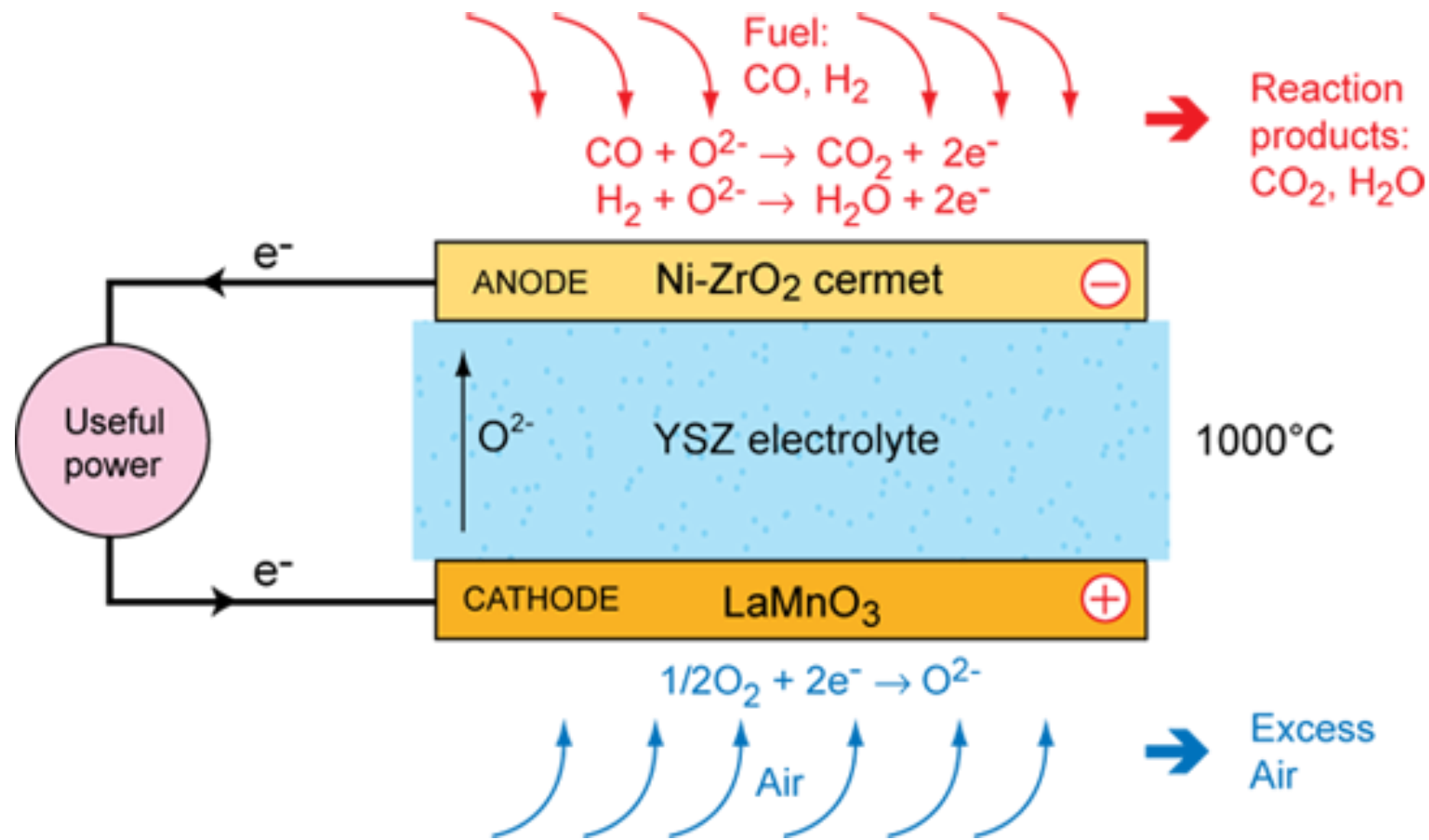




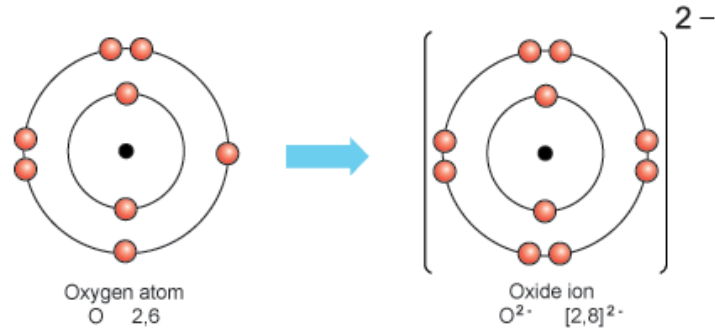
# SOFC

## Solid Oxide Fuel Cell

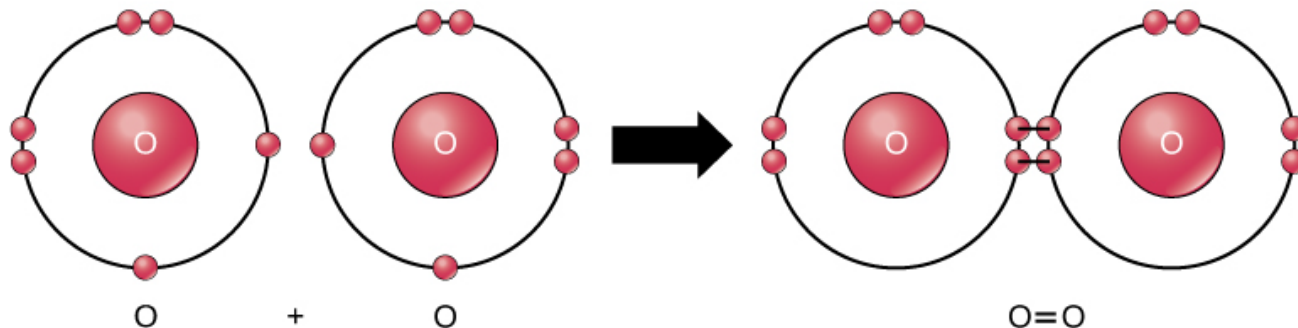
### Kiinteäoksidipolttokenno



Elektrolyytin läpi pääsee siis vain happi-ioni,  $O^{2-}$ , jossa kahden ylimääräisen elektronin negatiivinen varaus. Tästä tulee solid oxide fuel cell nimi.



Kuvassa olevasta  $O_2$  molekyylistä näemme että happi atomilla on ulkokuorella kuusi elektronia. Saavuttaakseen ulkokuorelle 8 elektronia ja muodostaakseen happi molekyylin jakavat happi atomit neljä elektronia keskenään. Tämä sidos hajoaa kun jaettujen elektronien tilalle tulee anodi puolen reaktiossa vapautuneet happi-ionin ylimääräiset elektronit. Näiden reaktioiden tuloksena syntyy siis sähkövirtaa.



SOFC – Solid Oxide Fuel Cell, toimii aikaisempiin esimerkki reaktioihin nähden käänteisesti.

Katodissa happi molekyyli oksidoituu ja jakautuen kahteen happi atomiin ja sitoo neljä elektronia jonka seurauksena negatiiviset happi-ionit  $O^{2-}$  pääsevät liikkumaan elektrolyytin läpi



Anodissa negatiivinen happi-ioni muodostaa kahden vety molekyylin kanssa kaksi vesimolekyyliä vapauttaen katodi reaktioon tarvittavat neljä vapaata elektronia. Tämä luo kollektorin läpi kulkevan sähkövirran.





**Fig. 2.** SOFC geometries: (a) 3D model of the planar and tubular cell, (b) cross-sections of electrolyte-, anode-, and cathode-supported cells for both planar and tubular geometry.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403212002520>

Sivu 4, Fig. 2.

SOFC:n korkea toimintalämpötila vaikuttaa käytettävien materiaalien valintaan. Matalan lämpötilan kiinteä oksidi polttokennot ovat suuren kiinnostuksen kohteita.

Elektrolyytti on usein valmistettu silikaatti mineraali Sirkoni, Zr, pohjaisista yhdisteistä. Yleinen toinen materiaali on harvinainen maametalli Yttrium, Y.

Diassa 16 elektrolyytinä on YSZ – Yttria Stabilized Zirconia, eli yttrium stabiloitu sirkonia

Elektrolyytti voi olla puuterimainen n.10  $\mu\text{m}$  kerros anodin päällä, tällöin sofc rakenne on putkimainen, tai itseään tukeva yli 100  $\mu\text{m}$  levy. Liian paksut kerrokset aiheuttavat häviöitä ja liian ohuet voivat aiheuttaa oikosulkuja.

Anodi ja katodi ovat yleensä eri materiaaleja, ja materiaali valintaan vaikuttaa sekä käytetty polttoaine että käyttölämpötila. Korkean käyttölämpötilan takia harvinaiset maametallit ovat yleisimmin käytetyt materiaalit.

Katodissa käytetään usein Lantaani, La, Strontium, Sr, Mangaani, Mn koostuvia yhdisteitä. Mangaani on mahdollista korvata raudalla, Fe, ja Strontium Kalsiumilla, Ca.

Anodi on usein valmistettu Nikkeli pohjaisista yhdisteistä, näissä on usein mukana YSZ, yttrium stabiloitua sirkonia, tai Gadoliniumia, Gd.

SOFC laitteistojen käyttöikä on n. 40 000 h jos laitteisto on paikallaan ja 5 000 h jos laitteisto on liikkeessä tai muuten kokee paljon ulkopuolista värähtelyä.

Matalamman lämpötilan laitteistot, 600 – 800 °C, ovat yleensä putkimaisia, kun taas korkeamman lämpötilan, 800 - 1 000 °C, laitteistot ovat usein litteitä.

Litteiden SOFC laitteistojen tehokkuuden heikentyminen oli 2003 tehdyissä kokeissa 1,7% 1 000h.

Nykyisten SOFC laitteistojen sähköntuotanto on jo 100 kW luokkaa, sähköntuotannon tehokkuus on n. 55%, mutta niiden tehokkuus oletetaan kasvavan tulevaisuudessa 70-80%.

Korkean käyttölämpötilan takia SOFC voidaan samassa laitteistoissa usein käyttää vedyn lisäksi, maa- ja biokaasua.

Laitteiston tehoa voidaan kasvattaa laittamalla useampia kennoja sarjaan tai rinnan riippuen halutaan koko kasvattaa virtaa vai jännitettä.

SOFC soveltuu hyvin suurempiin sähköntuotanto laitoksiin, kennon kyky käyttää vetyä ja maakaasua on houkutteleva vaihtoehto maakaasu voimalaitoksille. Saksan pyrkimykseen päästä eroon maakaasusta, SOFC sähköntuotanto laitokset ovat tuoneet mahdollisuuden siirtyä maakaasusta joustavasti vetyyn.

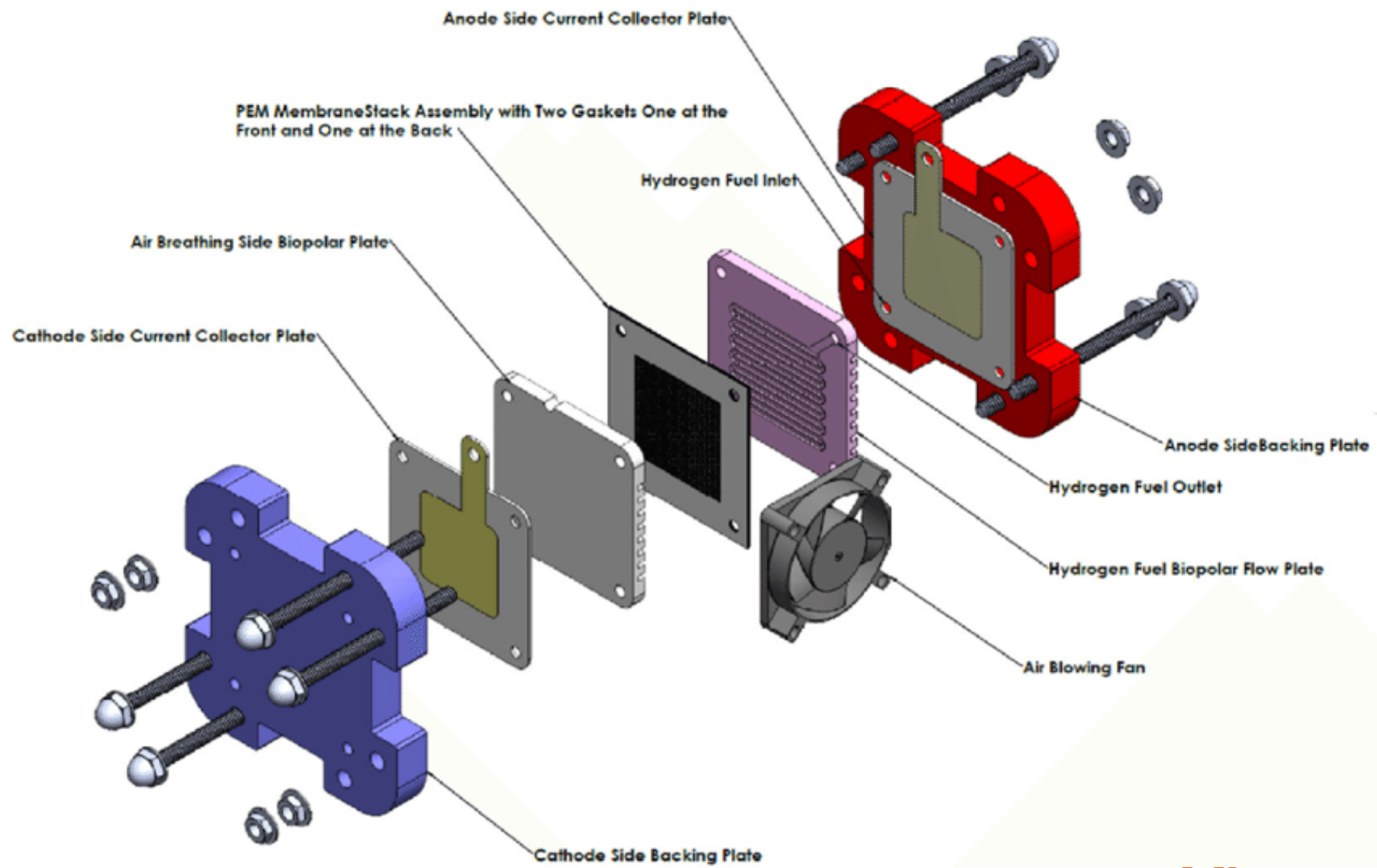
SOFC laitteiston tehokkuus on sidottu käytettyihin materiaaleihin ja niiden optimaalisiin lämpötiloihin. Liian matalat tai korkeat lämpötilat vaikuttavat negatiivisesti sekä laitteiston tehokkuuteen että kestävyYTEEN. Korkea toiminta lämpötila usein tarkoittaa hidasta, useiden tuntien käynnistys aikaa.

SOFC laitteisto toimivat myös hyvin varavirtalähteinä esimerkiksi data keskuksille, joissa on usein polttokenno laitteiston lisäksi akusto jonka tarkoitus on luovuttaa sähköä laitteiston käynnistyksen aikana.

# PEMFC

## Proton-exchange Membrane Fuel Cell

## Protoninvaihtopolttokenno



<https://deepresource.wordpress.com/2019/02/05/fuel-cells-for-a-fraction-of-the-cost-of-platinum/the-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-pemfc/>

PEM polttokennot ovat suuren kiinnostuksen kohteita niiden matalan toiminta lämpötilan n.20-100 °C takia. PEMFC on voimakkaasti etenkin autoteollisuuden tulevaisuuden tähtäimenä.

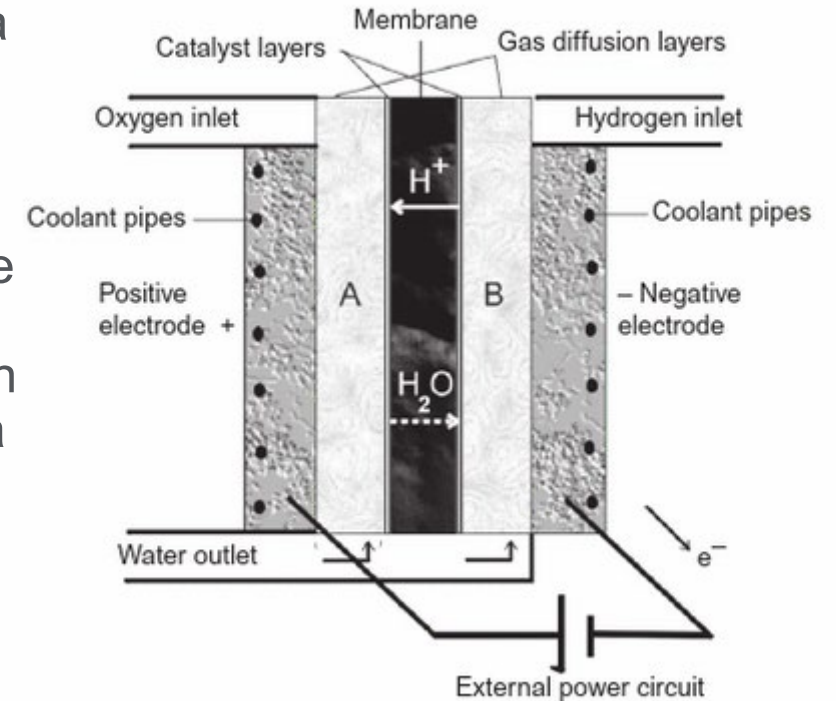
PEMFC rakentuu ohuesta kalvosta, 20 -160 µm, jonka materiaali voi vaihdella. Yleisiä vaihtoehtoja ovat Nafion®, GORE-SELECT®, näiden lisäksi on puukuidusta valmistettu toimivia kalvoja. Näiden kalvojen toiminnalle on tärkeää että kalvon lämpötila pysyy optimissa jonka takia jäähdytystä tarvitaan. Tämän lisäksi kalvojen pinnan pitää olla kostea jonka takia reaktiossa syntynyttä vettä täytyy saada pysymään kalvolla tasaisesti. Tämä veden tarve kalvon pinnassa määrää PEM polttokennojen yleisen toimintalämpötilan 0 °C yläpuolella ja 100 °C alapuolella.

Anododi ja Katodi ovat usein rakennettu hiilestä ja pinnoitettu Platinalla, Pt, platinan kallis hinta ohjaa tutkimuksia selvittämään platinan määrän vähentämistä tai löytämään vaihtoehtoisia aineita. Platina on hyvä katalyytti anodi puolen vety molekyylille, katodi puolen happi molekyylille se on huonoista vaihtoehtoista parhain.

RPEMFC, eli reversible PEM on polttokenno jota voidaan käyttää myös vedyntuotantoon vedestä, eli käänteisesti. Käänteisen polttokennon toiminta on aina toiseen suuntaan merkittävästi tehokkaampaa johtuen valituista materiaaleista.

PEMFC kennojen rakenne vaihtelee hieman valmistajasta riippuen joissain kennoissa polttoaine kammiot sijaitsevat elektrolyytin molemmilla puolilla ennen anodia ja katodia. Oikean toimintalämpötilan ylläpitämiseksi voi anodi ja katodi olla jäähdytetyt esimerkiksi vedellä.

PEM polttokennojen ominaisuuksiin kuuluu ettei kaikki polttokammioon viety vety muutu energiaksi vaan osa päätyy poisto putkessa käyttämättömänä pois järjestelmästä. Tätä voidaan pienentää laittamalla useampi polttokenno samaan pinnoon, kokonaistehokkuuden kannalta voi kuitenkin olla parempi pienentää kenno pinon kokoa ja hyväksyä suurempi häviö polttoaineessa.



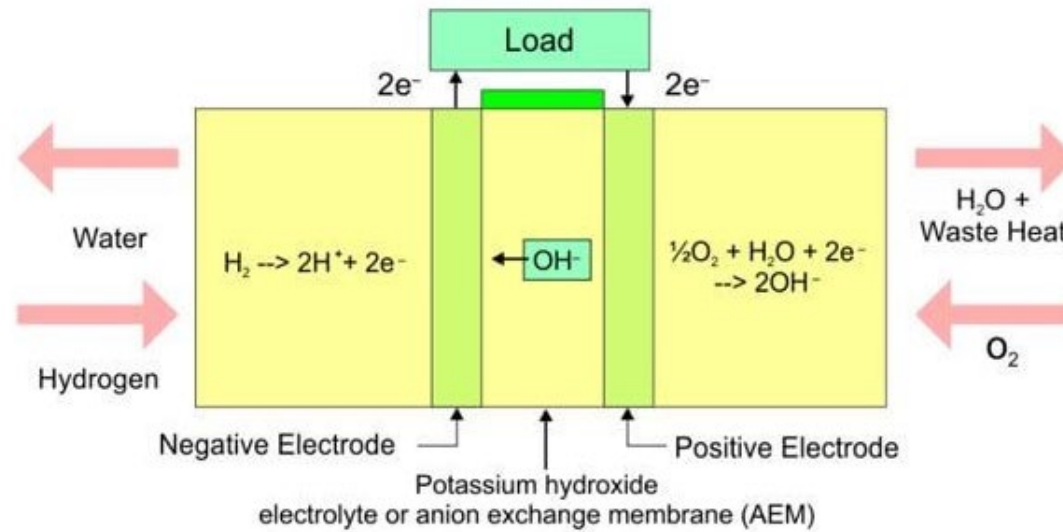
PEM polttokennoissa polttoaineena on usein puhdas vety tai etanoli ja sen johdannaiset.

Alle 100 °C PEM polttokennoissa polttoaine valintaan vaikuttaa paljon anodissa ja katodissa käytetty platina. Jos näiden pinnalle alkaa kertymään hiiltä, C, koko kennoston tuotanto teho merkittävästi. Korkean lämpötilan yli 120 °C PEM polttokennoissa hiili kertyy anodin ja katodin pinnalle merkittävästi hitaammin tämän takia korkean lämpötilan kennot ovat suosittuja tutkimuskohteita.

Nykyisten markkinoilla olevien PEM polttokennojen käyttöikä on n.4000 h jatkuvassa käytössä. Autoteollisuuden tavoitteena on n.5000 h käyttöikä, tavallisessa käytössä. Kiinteissä teollisuus ratkaisuisissa minimi käyttöikä vastaaville laitteistoille on 5 vuotta eli 43800 h.

# AFC

## Alkaline Fuel Cell



AFC eli alkaliini polttokennot, olivat ensimmäisiä polttokennoja joille löytyi käyttötarkoituksia todellisissa käyttö kohteissa. Näistä hyvänä esimerkkinä NASA:n miehitetyillä kuulennoilla käytettiin alkaliini polttokennoja, nämä avaruuslennolla käytetyt polttokennot olivat kuitenkin hyvin kalliita ja lyhyitä käyttö iältään jonka takia niistä ei tullut merkittävää vaihtoehtoa polttomoottorille.

Alkaliini polttokennoissa elektrolyytinä toimii usein kaliumhydroksidi, KOH, liuos josta n.30% on KOH. Anodissa ja Katodissa käytetään materiaalina platinalla pinnoitettua huokoista graphiitti paperia, elektrolyytin emäksisyyden seurauksena korroosio on merkittävä ongelma niin käyttöiässä kuin materiaali valinoissa. Näiden polttokennojen merkittävänä vahvuutena on etenkin happi molekyylin merkittävästi helpompi oksidoiminen.

Alkaliini polttokennojen käyttölämpötila on n. 70 – 100 °C, ja vaatii usein hyvin tarkkaa lämpötila kontrollia käyttöiän maksimoimiseen. Ja polttoaineen pitää olla mahdollisimman puhdasta vetyä jotta elektrolyytin liuoksen pH arvo ei muutu.

PAFC eli fosforihappo polttokenno, jossa elektrolyytinä on fosforihappo,  $H_3PO_4$ , fosforihappo on elektrolyytinä PEM polttokennon kalvoa vastaava rakenne. Kuten PEM kalvo myös PA elektrolyytti päästää lävitseen vain protonin, eli siis  $H^+$  atomin.

PA polttokennon toimintalämpötila on n.150 - 200°C. PAFC eroten AFC laitteisto voi käyttää polttoaineena reformoitua maakaasua jos sen  $CO_2$  pitoisuus on alle 20%. PAFC laitteiston käynnistys aika on useita tunteja.

Moderneissa AFC laitteistoissa käytetään anodeissa ja katodeissa nikkeliä, Ni, rakenteelliseen kestävyteen ja hiilimustaa, C, elektronien kuljettamiseen.

AFC polttokennojen käyttöikä on n. 5000h tuntia, käyttöikää voidaan pidentää poistamalla KOH liuos laitteiston ollessa pois käytöstä. AFC kennoja on niiden korkeasta hinnasta johtuen rajallisesti käytössä, mutta joissain sairaaloissa ja armeija kohteissa niitä on käytössä varavirtalähteinä.



Polttokennoja käytetään laaja-alaisesti, varsin mielenkiintoisia käyttö kohteita on esimerkiksi sydämen tahdistimien virtalähteinä toimivat GFC, veren glukoosia energian lähteenä käyttävät polttokennot. Tai erillaiset MFC, eli mikrobi polttokennot joita voitaisiin käyttää esim jäteveden puhdistamiseen ja energiantuotantoon.

Polttokennojen kehitys on tällä hetkellä hyvin nopeaa ja isotkin hyppäykset tuotanto tehokkuuksissa ja käyttöiässä ovat hyvin mahdollisia.

Suurimmat esteet polttokennojen laajalla käyttöön otolle ovat materiaali riippuvaisia, moni polttokennoissa käytetty mineraali on hyvin harvinaista ja vaikeasti maaperästä irtoavaa.

Kuva: <https://researchfeatures.com/wp-content/uploads/2017/04/Fossilising-fossil-fuels-with-green-alternatives.jpg>

Itse opiskelun tueksi mielenkiintoisia artikkeleita:

Progress and prospects of reversible solid oxide fuel cell materials, Minghai Shen, Fujin Ai, Hailing Ma, Hui Xu, Yunyu Zhang

[https://www.cell.com/iscience/fulltext/S2589-0042\(21\)01435-8](https://www.cell.com/iscience/fulltext/S2589-0042(21)01435-8)

Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells with Exceptionally High Power Density for Range Extender Systems, David Udomsilp, Jurgen Rechberger, Raphael Neubauer, Cornelia Bischof, Florian Thaler, Wolfgang Schafbauer, Norbert H. Menzler, Lambertus G.J. de Haart,

Andreas Nanning, Alexander K. Opitz, Olivier Guillon, Martin Bram

[https://www.cell.com/cell-reports-physical-science/fulltext/S2666-3864\(20\)30067-9](https://www.cell.com/cell-reports-physical-science/fulltext/S2666-3864(20)30067-9)

Analysis of solid oxide fuel and electrolysis cells operated in a real-system environment: State-of-the-health diagnostic, failure modes, degradation mitigation and performance regeneration, Vanja Subotić, Christoph Hochenauer

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036012852200020X>

A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools, Sanaz Zarabi Golkhatmi, Muhammad Imran Asghar, Peter D. Lund

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032122002520>

Towards glucose biofuel cells implanted in human body for powering artificial organs: Review, Serge Cosnier, Alan Le Goff, Michael Holzinger

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248113003640>