



PUOLIKENNOMITTAUKSIEN KÄYTTÖ VEDEN ALKALIELEKTROLYYSIKENNON STAATTISEN JA DYNAA- MISEN TOIMINNAN ANALYSOINNISSA

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Sähkötekniikan koulutusohjelma, Kandidaatintyö

2025

Erno Karkia

Tarkastaja: Tutkija Lauri Järvinen

Tiivistelmä

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUTin energiajärjestelmien tiedekunta

Sähkötekniikan koulutusohjelma

Erno Karkia

Puolikenno- mittauksien käyttö veden alkalielektrolyysikennon staattisen ja dynaami- sen toiminnan analysoinnissa

Kandidaatintyö

2025

32 sivua, 11 kuvaa ja 1 taulukko

Tarkastaja: Tutkija Lauri Järvinen

Avainsanat: vety, veden alkalielektrolyysi, puolikeno, dynaaminen toiminta

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on selvittää, voidaanko veden alkalielektrolyysin puolikenno-
mittauksien avulla tutkia koko alkalielektrolyysikennon stabiilia ja dynaamista toiminta-
ta tarkemmin. Työssä analysoidaan alkalielektrolyysikennolle tehtyjä stabiilin tilan polari-
saatiokäyrämittauksia ja dynaamisen toiminnan aaltomuotomittauksia, joissa kennon virta
sisältää vaihtovirtakomponentin. Puolikenno-
mittauksia verrataan samanaikaisesti tehtyihin
koko kennon mittauksiin, jotta niiden paikkansapitävyyttä voidaan arvioida.

Puolikenno-
mittauksien avulla onnistuttiin arvioimaan työssä koko alkalielektrolyysikennon
toimintaa stabiilissa tilassa. Sen sijaan työn dynaamisen toiminnan puolikenno-
mittausjärjes-
tely havaittiin rajoitteiseksi, eikä puolikenno-
mittauksien avulla voitu luotettavasti tutkia ko-
ko kennon dynaamista toimintaa. Työn menetelmin ratkaistuna kennon resistanssi osoittautui
liian pieneksi ja kennon kapasitanssin vaikutus jännitteen aaltomuotoon ei näkynyt dynaa-
misen toiminnan puolikenno-
mittauksista muodostetussa kennon aaltomuodossa.

Abstract

Lappeenranta–Lahti University of Technology LUT

LUT School of Energy Systems

Degree Programme in Electrical Engineering

Erno Karkia

Utilization of half-cell measurements in the analysis of alkaline water electrolysis cell under static and dynamic operation

Bachelor's thesis

2025

32 pages, 11 figures and 1 table

Examiner: Researcher Lauri Järvinen

Keywords: hydrogen, alkaline water electrolysis, half-cell, dynamic operation

The aim of this bachelor's thesis is to find out whether the half-cell measurements of an alkaline water electrolysis cell can be used to research the static and dynamic operation of whole electrolysis cell in greater detail. In this thesis, half-cell polarization curve measurements and dynamic ripple current measurements from an alkaline water electrolysis cell are analyzed. The half-cell measurements are then compared with whole cell measurements to determine the accuracy of the measurements.

Based on the results, the polarization curve of the whole cell can be reproduced from the half-cell measurements. When it comes to dynamic operation, the proposed half-cell measurement methodology was found to be limited, and it cannot be used to reliably determine the dynamic operation of the whole cell. The measured resistance of the cell turned out to be too low by using the methodology proposed in this thesis, and the effect of the cell capacitance didn't appear correctly in the voltage waveform generated from the half-cell measurements.

Symboli- ja lyhenneluettelo

Latinalaiset aakkoset

A	pinta-ala	cm^2
a	aktiivisuus	
G	Gibbsin energia	J/mol
j	virrantiheys	A/cm^2
p	paine	bar
r	pinta-alakohtainen resistanssi	$\Omega \text{ cm}^2$
T	lämpötila	K, °C
U^0	Standardipotentiaali	V
U_{act}	Aktivointiyli potentiaali	V
U_{con}	Konsentraatioyli potentiaali	V
U_{ohm}	Ohminen yli potentiaali	V
U_{rev}	Tasapainopotentiaali	V
z	elektronien lukumäärä	

Kreikkalaiset aakkoset

α	varauksensiirtokerroin
----------	------------------------

Alaindeksit

a	anodi
c	katodi
DC	tasavirta
el	elektrolyytti
g	kaasu
l	neste
sv	kylläinen höyry

Lyhenteet

EIS	sähkökemiallinen impedanssispektroskopia (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
HgO	elohopeaoksidi
KOH	kaliumhydroksidi

LDH	kaksoiskerrosyhdroksidi (Layered Double Hydroxide)
NaOH	natriumhydroksidi
PEM	protoninvaihtokalvo (Proton Exchange Membrane)
RE	referenssielektrodi

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Abstract

Symboli- ja lyhenneluettelo

Sisällysluettelo	6
1 Johdanto	7
2 Kirjallisuuskatsaus	9
3 Teoria	11
3.1 Alkalielektrolyysi	11
3.2 Puolikennot	15
3.3 Dynaaminen toiminta	16
4 Menetelmät	18
4.1 Mittausjärjestelyt	18
4.2 Numeeriset menetelmät	20
5 Tulokset	23
6 Analyysi	28
7 Johtopäätökset	29
Lähdeluettelo	30

1 Johdanto

Ilmastonmuutos ja sen haitalliset vaikutukset, kuten sään ääri-ilmiöt ovat alati kasvava uhka ihmiskunnalle ja luonnon monimuotoisuudelle. Pariisin ilmastopöytäkirjassa (2015) on asetettu tavoitteeksi estää ilmaston lämpeneminen yli 1,5 asteella esiteolliseen aikaan verrattuna. Ilmastotavoitteiden saavuttamiseksi on maailmanlaajuisesti siirryttävä käyttämään yhä enemmän uusiutuvia energialähteitä. Uusiutuvien energialähteiden käytön lisääntyessä energian varastoinnin merkitys kasvaa, sillä monien uusiutuvien energialähteiden tuotannon vaihtelu on suurempaa ja säätäminen vaikeampaa kuin uusiutumattomien energialähteiden. Uusiutuvalla energialla tuotettua vetyä voidaan hyödyntää sellaisenaan energian varastoinnissa, sekä hiilineutraalina raaka-aineena ja energiankuljettimena teollisuuden prosesseissa (Breyer et al., 2024). Vety tulee siis todennäköisesti olemaan tärkeä osa tulevaisuuden hiilineutraaleja energiajärjestelmiä ja teollisuutta.

Tulevaisuudessa vetyä tullaan käyttämään todennäköisesti muun muassa teräksen valmistuksessa, lähtöaineena kemianteollisuudessa, sekä lukuisissa muissa power-to-X-prosesseissa. Power-to-X-prosesseilla on perinteisesti tarkoitettu uusiutuvalla sähköenergialla tuotettavia kaasuja, mutta käsite on laajentunut kattamaan muun muassa polttoaineet, sekä muut kemikaalit ja materiaalit. Terästeollisuuden ja kemianteollisuuden lisäksi esimerkiksi pitkän matkan kuljetuskalusto ja lentoliikenne ovat hankalia sähköistää, ja näin ollen vety sekä siitä valmistettavat kemikaalit voivat edesauttaa näiden toimintojen siirtymää uusiutuvan energian käyttöön. (Breyer et al., 2024)

Elektrolyysiin perustuvista vedyn tuotantomenetelmistä veden alkalielektrolyysi on yksi teknisesti pisimmälle kehittyneimpiä ja siihen perustuvia megawattikokoluokan järjestelmiä on käytössä (Järvinen, Puranen, Ruuskanen et al., 2024). Alkalielektrolyysikennon hyviä puolia ovat niiden vakaa toiminta, muodostuvan vedyn puhtaus ja se, että kennon rakentamiseen ei tarvita harvinaisia metalleja. Huonoja puolia alkalielektrolyysikenoissa ovat muun muassa niiden verrattain matala hyötysuhde ja matalat virrantiheydet (Emam et al., 2024.) Alkalielektrolyysin matalan virrantiheyden takia saman teholuokan alkalielektrolyyserien täytyy siis olla suurempia, kuin muiden teknologioiden vastaavat elektrolyysit. Eräs ongelma alkalielektrolyysissä on myös hajavirrat, eli tilanne, jossa kennon virta kulkee elektrolyyttijärjestelmän kautta epäedullista reittiä aiheuttaen ylimääräisiä häviöitä (Dogan et al., 2024). Veden alkalielektrolyysin tutkiminen on siis tärkeää, jotta elektrolyysiprosessin hyötysuhdetta ja teknisiä ominaisuuksia voidaan parantaa. Puolikenno- ja virta- ja jännite- mittausten avulla voidaan muun muassa tutkia tarkemmin häviöiden syntyä alkalielektrolyysikennon eri osissa.

Työn tavoitteena on selvittää, voidaanko puolikenno- ja virta- ja jännite- mittausten avulla tutkia koko alkalie-

lektrolyysikennon stabiilia ja dynaamista käyttäytymistä tarkemmin. Työssä analysoidaan alkalielektrolyysikennolle tehtyjä stabiilin tilan polarisaatiokäyrämittauksia sekä dynaamisen toiminnan aaltomuotomittauksia. Tässä työssä tutkittava dynaaminen toiminta tarkoittaa teollisen kokoluokan tasavirtalähteiden toiminnasta aiheutuvaa korkeataajuisia häiriötä. Dynaamisen toiminnan mittauksissa kennon virta koostuu tasavirtapoikkeamasta ja vaihtovirtaisesta rippelikomponentista. Puolikennomittauksien paikkansapitävyyden arvioimiseksi niiden tuloksia verrataan samanaikaisesti samasta kennosta mitattaviin koko kennon mittauksiin. Koska koko kennon mittaukset ovat yleisesti luotettavia, voidaan vertailun avulla löytää sopiva menetelmä suorittaa puolikennomittauksia.

Työ on rakenteeltaan jaettu seitsemään päälukuun. Toisessa luvussa tehdään kirjallisuuskatsaus, jossa esitellään veden alkalielektrolyysiin, elektrolyysin dynaamiseen toimintaan sekä puolikennomittauksiin liittyviä viimeaikaisia tutkimuksia ja niiden keskeisimpiä tuloksia. Kolmannessa luvussa esitetään keskeisin alkalielektrolyysiin liittyvä sähkökemiallinen teoria. Neljännessä luvussa esitellään työn menetelmät, eli miten mittaukset suoritetaan ja miten niiden tulokset käsitellään työssä numeerisesti. Viidennessä luvussa esitetään työn tulokset ja verrataan puolikennomittauksia koko kennon mittauksiin. Lopuksi kuudennessa ja seitsemännessä luvussa analysoidaan tuloksia ja tehdään yhteenveto tuloksien pohjalta sekä esitetään jatkotutkimusideoita.

2 Kirjallisuuskatsaus

Monet viimeaikaiset tutkimukset tutkivat veden elektrolyysikennojen dynaamista toimintaa, kun niitä käytetään tuotannoltaan vaihtelevalla uusiutuvalla sähköenergialla. Esimerkiksi Brauns & Turek (2022) tutkivat veden alkalielektrolyysin toimintaa keinotekoisilla virrantiheyden profiileilla, jotka vastaavat tilannetta, jossa elektrolyyseriä käytettäisiin tuulitai aurinkosähköllä. Näin ollen elektrolyyseri toimii ajoittain vain osateholla. Tutkimuksessa havaittiin, että matalilla virrantiheyksillä kaasujen sekoittuminen lisääntyy, mikä rajoittaa elektrolyyserin käyttöä osateholla. Toisaalta esitettiin myös, että esimerkiksi elektrolyyttijärjestelmän yhdistämisellä ja erottamisella voidaan laajentaa osatehokäyttöaluetta, mikä tarvittavien lisäkomponenttien takia kasvattaa kustannuksia. Myös Ren et al. (2022) suorittivat kokeita alkalielektrolyyserillä muuttuvalla teholla ja kehittivät elektrolyyserin suorituskykyä kuvaavan mallin. He käyttivät kokeissaan 45 kennon kaupallista 250 kW:n elektrolyyseriä ja suorittivat sillä muun muassa kylmäkäynnistyskokeen ja dynaamista tuulivoimakäyttöä esittävän kokeen. Niin ikään elektrolyyserin käytön rajoitteisuus havaittiin osateholla käytettäessä, sillä matalilla virrantiheyksillä kaasujen sekoittuminen lisääntyy.

Uusiutuvien energialähteiden vaihtelevan tuotannon lisäksi elektrolyyserien virranlaatuun vaikuttaa myös tasasuuntaukseen käytetty tehoelektroniikka. Tätä ilmiötä ovat tutkineet muun muassa Amireh et al. (2023). He kehittivät tutkimuksessaan alkalielektrolyyserin simulaatiomallin, joka ottaa huomioon kennon lisäksi myös tasasuuntaukseen käytettävän tyristorisillan. Simulaatiomalli osoitettiin kelvolliseksi suorittamalla mittauksia alkalielektrolyysikennolle, kun siihen syötetään rippelikomponentin sisältävää virtaa. Simulaatioissa havaittiin, että pienillä virrantiheyksillä käytettäessä tyristorisillan rippeli heikentää elektrolyyserin hyötysuhdetta jopa noin 2–4%. Harmonisten suodattimien avulla hyötysuhteen heikkeneminen oli vain 0,8–1,2% 20%:n käyttöteholla, mutta suodattimet lisäävät laitteiston kustannuksia ja aiheuttavat itsessään lisää tehohäviöitä.

Dobó & Palotás (2017) esittivät tutkimuksessaan virran vaihtelun yhteyden alkalielektrolyysin hyötysuhteeseen. Dynaamista toimintaa kuvatakseen he syöttivät alkalielektrolyysikennoon virtaa, joka sisälsi sini-, kolmio-, ramppi- tai kanttiaallon muotoisen vaihtovirtakomponentin. Vaihtovirtakomponentin taajuutta vaihdettiin 1 Hz–10kHz välillä ja amplitudia vaihdettiin nolasta koko tasavirtakomponentin suuruuteen. Mittauksissa havaittiin, että vaihtovirtakomponentit heikensivät elektrolyysin hyötysuhdetta kaikissa tapauksissa. Vaihtovirta ja tasavirtakomponenttien suhteen, eli rippelikertoimen havaittiin olevan merkittävin dynaamisen toiminnan hyötysuhteeseen vaikuttava parametri. Myös virran aaltomuodon tasavirta-poikkeaman ja vaihtovirtakomponentin taajuuden havaittiin vaikuttavan hyötysuhteeseen.

Vastaavaa dynaamisen toiminnan hyötysuhteen tutkimusta on tehty myös muille veden elektrolyysiteknologioille. Esimerkiksi Buitendach et al. (2021) selvittivät tutkimuksessaan ripelin sisältävän virran vaikutuksia protoninvaihtokalvoelektrolyysin, eli PEM-elektrolyysin (Proton Exchange Membrane) hyötysuhteeseen. Tutkimuksessa tehtiin kokeellisia mittauksia, joissa PEM-elektrolyyseriä käytettiin vaihtovirtakomponentin sisältävällä virralla. Vaihtovirtakomponentin aaltomuotoa, amplitudia ja taajuutta vaihdettiin kokeiden välillä. Myös PEM-elektrolyysin tapauksessa elektrolyysin hyötysuhteen havaittiin pienenevän, jos rippe-
likerrointa kasvatetaan.

Elektrolyysikennojen puolikennomittauksia taas on käytetty muun muassa elektrodimateriaalien karakterisointiin liittyvissä tutkimuksissa. Esimerkiksi Leuaa, Kraglund & Chatzichristodoulou (2023) esittivät tutkimuksessaan puolikennomittausmenetelmän, jolla voidaan erottaa koko kennon potentiaalista puolikennojen potentiaalit, sekä galvaaniset häviöt anodilla ja katodilla. Mittauksia suoritettiin eri paksuisille ja eri tavoin huokoisille nikkelielektrodeille alkalielektrolyysikennossa. Puolikennomittauksien avulla pystyttiin erottamaan eri elektrodimateriaaleista vähiten häviöitä aiheuttavia anodi- ja katodimateriaaleja. Mittauksien mukaan häviöiden pienentämiseksi anodilla tulisi käyttää erityisesti huokoisia materiaaleja ja katodilla taas suuri pinta-ala tilavuutta kohden on eduksi.

Tutkimuksia, joissa analysoitaisiin elektrolyysikennon dynaamista toimintaa puolikennomittauksien avulla ei löydetty tämän työn puitteissa. Elektrolyysikennon dynaamiset puolikennomittaukset ovat kuitenkin tärkeitä, koska niiden avulla voidaan esimerkiksi analysoida ja erotella dynaamisen toiminnan aiheuttamia häviöitä eri materiaaleista valmistetuilla anodeilla ja katodeilla.

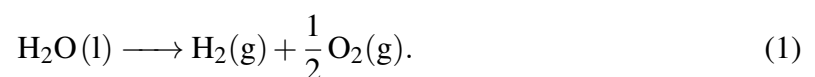
3 Teoria

Tässä luvussa esitellään työn keskeisimmät aiheet teoriassa. Alaluvussa 3.1 esitetään tarkemmin veden alkalielektrolyysi ilmiönä ja kennon jännitteen yhtälöt. Alaluvussa 3.2 taas esitetään puolikennot ja alaluvussa 3.3 elektrolyysikennon dynaaminen toiminta sekä sen merkitys tämän työn puitteissa.

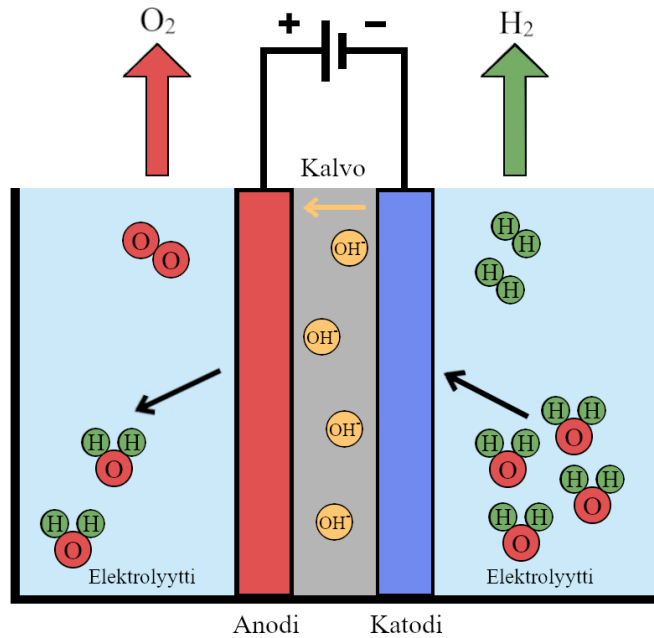
Veden elektrolyysi on alun perin keksitty jo 1800-luvun alussa ja 1900-luvun alkuun mennessä ilmiö oli jo hyvin tunnettu. Yli 400 elektrolyyseriä oli käytössä teollisuudessa 1900-luvun alussa, eli tekniikka oli tuolloin jo laajalti teollisessa käytössä. 1900-luvun alkupuolella ammoniakille oli paljon kysyntää muun muassa lannoitteiden ja räjähteiden lähtöaineeksi, mikä edisti tuolloin vedyn valmistamisen kasvua ja kehitystä. 1950-luvulta alkaen fossiilisten polttoaineiden käytön lisääntyessä hiilen kaasuttamisesta ja maakaasun höyryreformaatiosta tuli edullisia vedyn tuotantomenetelmiä. Veden elektrolyysistä tuli taloudellisesti kannattamaton vedyn tuotantomuoto ja suuren kokoluokan tuotantolaitoksia suljettiin 1990-luvulla. Uusiutuvien energialähteiden kehittyminen ja lisääntynyt käyttö on kasvattanut uudelleen kiinnostusta veden elektrolyysiä kohtaan 2000-luvulla. (Godula-Jopek & Stolten, 2015)

3.1 Alkalielektrolyysi

Veden elektrolyysissä vesimolekyylejä hajotetaan vety- ja happikaasuiksi oheisen kokonaisreaktioyhtälön mukaisesti:



Veden alkalielektrolyysissä anodi ja katodi ovat upotettuna nestemäiseen emäksiseen elektrolyyttiin, joka useimmiten on KOH:n tai NaOH:n vesiliuos (M. Sankir & N. D. Sankir, 2017). Elektrodienvälille johdetaan tasajännite, jonka avulla yhtälön 1 mukainen reaktio käynnistyy. Elektrodienvälillä käytetään huokoista erotinkalvoa, joka estää reaktiossa muodostuvien kaasujen sekoittumisen. Tyypillisen alkalielektrolyysikennon toimintaperiaate on nähtävissä kuvassa 1.



Kuva 1: Alkalielektrolyysikennon toimintaperiaate.

Vedyn muodostumisnopeus elektrolyysissä on suoraan verrannollinen kennon virran suuruuteen ja se voidaan laskea Faradayn elektrolyysilain avulla:

$$n_{\text{H}_2} = \eta_F \frac{jA}{zF}, \quad (2)$$

missä η_F on kennon Faraday-hyötysuhde, j on kennon virrantiheys, A on kennon pinta-ala, z on reaktiossa siirtyvien elektronien lukumäärä yhtä muodostuvaa molekyyliä kohti (veden elektrolyysissä $z = 2$) ja F on Faradayn vakio (96485 C/mol).

Elektrolyysikennon jännite U_{cell} muodostuu seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$U_{\text{cell}} = U_{\text{rev}} + U_{\text{act}} + U_{\text{ohm}} + U_{\text{con}}, \quad (3)$$

jossa U_{rev} on tasapainopotentiaali, U_{act} on aktivointiyliipotentiaali, U_{ohm} on ohminen yliipotentiaali ja U_{con} on konsentraatioyliipotentiaali.

Standardiolosuhteissa pienin tarvittava jännite, jolla elektrolyysi käynnistyy on standardipo-

tentiaali U^0 . Sen arvo voidaan määrittää termodynaamisesti seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$U^0 = \frac{\Delta G}{zF}, \quad (4)$$

jossa ΔG on Gibbsin vapaaenergia, z reaktiossa siirtyvien elektronien lukumäärä yhtä muodostuvaa molekyyliä kohti ja F on Faradayn vakio.

Tasapainopotentiaali U_{rev} on pienin tarvittava jännite elektrolyysin käynnistymiseksi reaktioolosuhteet huomioiden. Tasapainopotentiaalın arvo tietyissä olosuhteissa voidaan ratkaista Nernstin yhtälöllä:

$$U_{\text{rev}} = U^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \right), \quad (5)$$

jossa R on kaasuvakio, T on lämpötila, a_{H_2} ja a_{O_2} ovat reaktiotuotteiden aktiivisuudet ja $a_{\text{H}_2\text{O}}$ on veden aktiivisuus.

Ideaalikaasujen aktiivisuudet voidaan ratkaista niiden osapaineiden avulla, suhteessa standardiolosuhteiden paineeseen ($p_0 = 1$ bar) (Järvinen, Puranen, Kosonen et al., 2022):

$$a_X = \frac{p_X}{p_0} \quad (6)$$

Veden aktiivisuus alkali-elektrolyysissä voidaan laskea kylläisen höyryn paineen elektrolyytissä $p_{\text{sv,el}}$ ja kylläisen höyryn paineen vedessä p_{sv} suhteena (Järvinen, Puranen, Kosonen et al., 2022):

$$a_{\text{H}_2\text{O,el}} = \frac{p_{\text{sv,el}}}{p_{\text{sv}}}. \quad (7)$$

Veden alkali-elektrolyysissä kaasujen voidaan olettaa olevan samassa paineessa molemmilla elektrodeilla, joten reaktiotuotteiden osapaineet ovat:

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = p - p_{\text{sv,el}}. \quad (8)$$

Näin ollen Nernstin yhtälö (5) saa muodon:

$$U_{\text{rev}} = U^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{(p - p_{\text{sv,el}})^{3/2} p_{\text{sv}}}{p_0^{3/2} p_{\text{sv,el}}} \right). \quad (9)$$

Likiarvo veden kylläiselle höyrynpaineelle voidaan ratkaista Antoine'n yhtälön avulla:

$$\log_{10} p_{sv} = A - \frac{B}{T + C}, \quad (10)$$

missä parametrit $A = 5,0768$, $B = 1659,793$ ja $C = -45,854$ lämpötilavälillä 334...363 K.

Emäksisen elektrolyytin höyrynpaine tietyssä lämpötilassa voidaan ratkaista puhtaan veden höyrynpaineen, avulla seuraavan yhtälön mukaisesti (Järvinen, Puranen, Kosonen et al., 2022):

$$p_{sv,el} = 10^a p_{sv}^b. \quad (11)$$

Edellä mainitun yhtälön parametrit a ja b ovat m molaalisen kaliumhydroksidin vesiliuokselle vastaavasti:

$$a = -0,01508m - 1,6788 \times 10^{-3}m^2 + 2,25887 \times 10^{-5}m^3 \quad \text{ja} \quad (12)$$

$$b = 1 - 1,2062 \times 10^{-3}m + 5,6024 \times 10^{-4}m^2 - 7,8288 \times 10^{-6}m^3. \quad (13)$$

Aktivointiyli potentiaali U_{act} aiheutuu elektrodien ja elektrolyytin välillä tapahtuvaan varauksensiirtoon tarvittavasta energiasta, jonka suuruus riippuu pitkälti elektrodimateriaaleista. Aktivointiyli potentiaalın suuruus on myös kennon virran suuruuteen verrannollinen. (Ursua, Gandia & Sanchis, 2012.) Puolikennojen elektrodien ja elektrolyytin väliset aktivointiyli potentiaalit voidaan määrittää Butler-Volmer-yhtälön avulla olettaen määrittäväksi reaktiovaiheeksi yhden elektronin siirtymä (Noren & Hoffman, 2005):

$$j = j_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha z F}{RT} U_{act} \right) - \exp \left(-\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} U_{act} \right) \right], \quad (14)$$

jossa j_0 on ominaisvirrantiheys ja α on varauksensiirtokerroin.

Jotta aktivointiyli potentiaali voidaan yksikäsitteisesti määrittää, on aiemmassa tutkimuksessa usein käytetty Butler-Volmer-yhtälöstä johdettua hyperbolista siniapproksimaatiota (Choi, Bessarabov & Datta, 2004; Ruuskanen et al., 2020; Järvinen, Puranen, Ruuskanen et al., 2024):

$$U_{act} = \frac{RT}{\alpha z F} \operatorname{arsinh} \frac{j}{2j_0} \quad (15)$$

Ohminen yli potentiaali U_{ohm} johtuu kennossa tapahtuvista ohmisista häviöistä. Kennon osilla on resistanssia ja kennon läpi kulkeva virta aiheuttaa näin jännitehäviötä. (Ursua, Gandia

& Sanchis, 2012.) Ohminen yli potentiaali voidaan laskea Ohmin lain avulla:

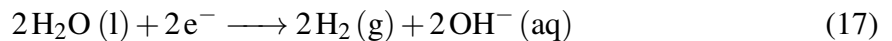
$$U_{\text{ohm}} = rj, \quad (16)$$

jossa r on kennon pinta-alakohtainen resistanssi ja j kennon virrantiheys.

Konsentraatioylijipotentiaali U_{con} aiheutuu elektrolyytin konsentraatioeroista, kun reaktanttien konsentraatiot elektrodien pinnoilla laskevat ja vastaavasti reaktiotuotteiden konsentraatiot nousevat (Ursua, Gandia & Sanchis, 2012). Toisin sanoen reaktiota ei välttämättä tapahdu, sillä lähtöaineita ei ole, tai reaktiotuotteille ei ole riittävästi tilaa. Kennojännitteen laskennassa konsentraatioylijipotentiaali voidaan jättää huomiotta, sillä alkalielektrolyysikennoissa käytettävillä matalilla virrantiheyksillä konsentraatioylijipotentiaali on usein merkityksettömän pieni (Järvinen, Puranen, Ruuskanen et al., 2024).

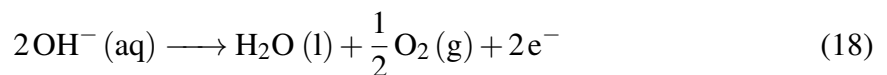
3.2 Puolikennot

Veden alkalielektrolyysissä puolikennoilla anodilla ja katodilla tapahtuvat puolireaktiot, joista kokonaisreaktioyhtälö voidaan johtaa. Katodilla tapahtuu puolireaktio:



Reaktioyhtälöstä nähdään, että katodilla vesimolekyyleistä muodostuu hydroksidi-ioneja ja vetykaasua.

Vastaavasti anodilla tapahtuu seuraava puolireaktio:



Anodilla hydroksidi-ioneista muodostuu vettä ja happea ja vapautuu kaksi elektronia.

Koko elektrolyysikennon tasapainopotentiaali muodostuu puolikennojen tasapainopotentiaaleista seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$U_{\text{rev}} = U_{\text{rev,a}} - U_{\text{rev,c}}, \quad (19)$$

missä $U_{\text{rev,a}}$ on anodin tasapainopotentiaali ja $U_{\text{rev,c}}$ katodin tasapainopotentiaali.

Anodin ja katodin tasapainopotentiaalien ratkaisemiseen voidaan käyttää Nernstin yhtälöä vastaavalla tavalla kuin koko kennon tasapainopotentiaalin ratkaisemisessa. Nernstin yhtälöt

alkalielektrolyysin puolikennoille, eli katodille (yhtälö 20) ja anodille (yhtälö 21) ovat:

$$U_{\text{rev,c}} = U_{\text{c}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2} a_{\text{OH}^-}^2} \right) \text{ ja} \quad (20)$$

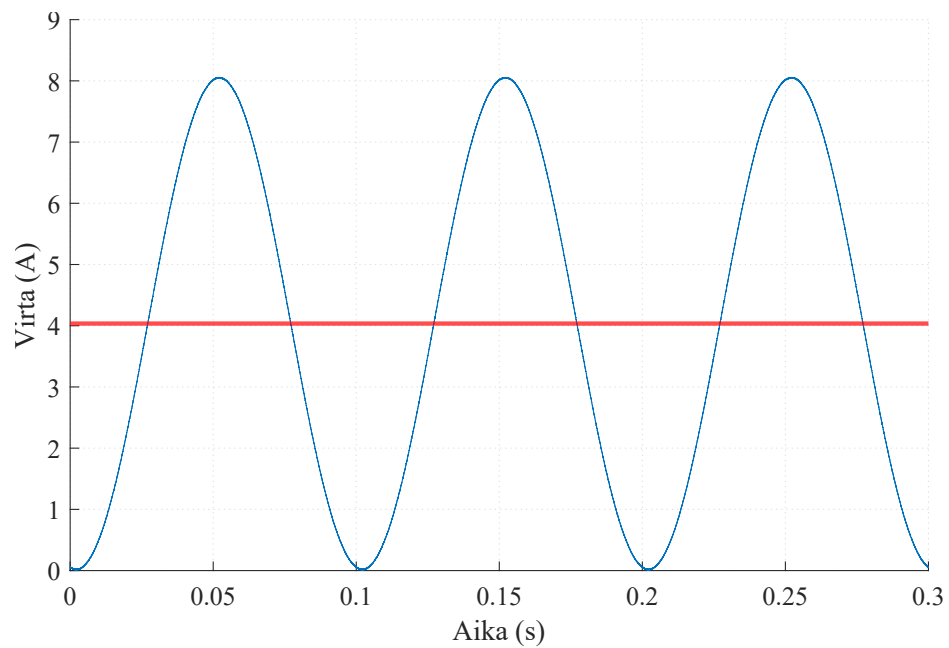
$$U_{\text{rev,a}} = U_{\text{a}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{OH}^-}^2} \right). \quad (21)$$

Luvussa 3.1 esitettyjä yhtälöitä 6–8 ja 10–13 aktiivisuuden ja osapaineiden yhtäläisyydestä, sekä höyrynpaineiden yhtälöitä voidaan käyttää myös puolikennojen Nernstin yhtälöiden ratkaisuun. Puolikennomittauksien anodin ja katodin mitatuissa jännitteissä ei ole mukana kennon aktivointiylipotentiaalia, ohmista ylipotentiaalia tai konsentraatioylipotentiaalia, koska elektrodin ja referenssielektrodin välillä ei kulje virtaa.

3.3 Dynaaminen toiminta

Elektrolyysiin tarvittava tasavirta luodaan teollisuudessa usein tyristoreihin perustuvilla tasa-suuntaajilla, koska ne ovat kustannustehokas vaihtoehto ja pystyvät syöttämään isoissa elektrolyyseissä tarvittavia useiden kiloampeerien virtoja. Tyristorisuuntaajien ongelma on niiden käytössä syntyvä virran rippeli, eli toisin sanoen virran vaihtovirtakomponentti. (Chen et al., 2022)

Dynaamisen toiminnan keskeinen mittari on virran rippelikerroin, eli virran vaihtovirta- ja tasavirtakomponenttien suhde. Virran rippeli aiheuttaa ylimääräisiä tehohäviöitä elektrolyytikennossa suhteessa pelkkään tasavirtaan, mikä johtaa elektrolyyysin hyötysuhteen heikkenemiseen. Rippelikertoimen onkin myös havaittu olevan hyvä indikaattori kuvaamaan elektrolyytikennon häviöitä dynaamisen toiminnan suorituskyvyssä. (Dobó & Palotás, 2016.) Täten on siis tärkeää tutkia myös elektrolyytikennon dynaamista toimintaa, jossa kennon virta on rippelöitynyt.



Kuva 2: Dynaaminen virtasignaali, jossa 100% amplitudin rippeli ja 4 A tasavirtapoikkeama.

Kuvassa 2 nähdään esimerkki elektrolyysikennon virran kuvaajasta aikatasossa, kun virta sisältää 10 Hz rippelin. Kuvassa voidaan nähdä punaisella kuvattuna virtasignaalin keskiarvo noin 4 A, joka on siis signaalin tasavirtapoikkeama. 100% amplitudin rippelillä tarkoitetaan sitä, että rippelin amplitudi on 100% tasavirtapoikkeaman suuruudesta, eli 4 ampeeria.

4 Menetelmät

Työn kokeelliset mittaukset suoritettiin Tanskan teknillisessä yliopistossa (DTU) yliopiston omavalmisteisella veden alkali-elektrolyysikennolla. Kennolle tehtiin stabiilin tilan polarisatiokäyrämittauksia ja dynaamista toimintaa kuvaavia aaltomuotomittauksia, joissa kennoa käytettiin rippeliä sisältävällä virralla. Sähköisten ominaisuuksien tarkastelemiseksi kennolle tehtiin myös sähkökemiallista impedanssipetrokopiaa (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) hyödyntäviä mittauksia.

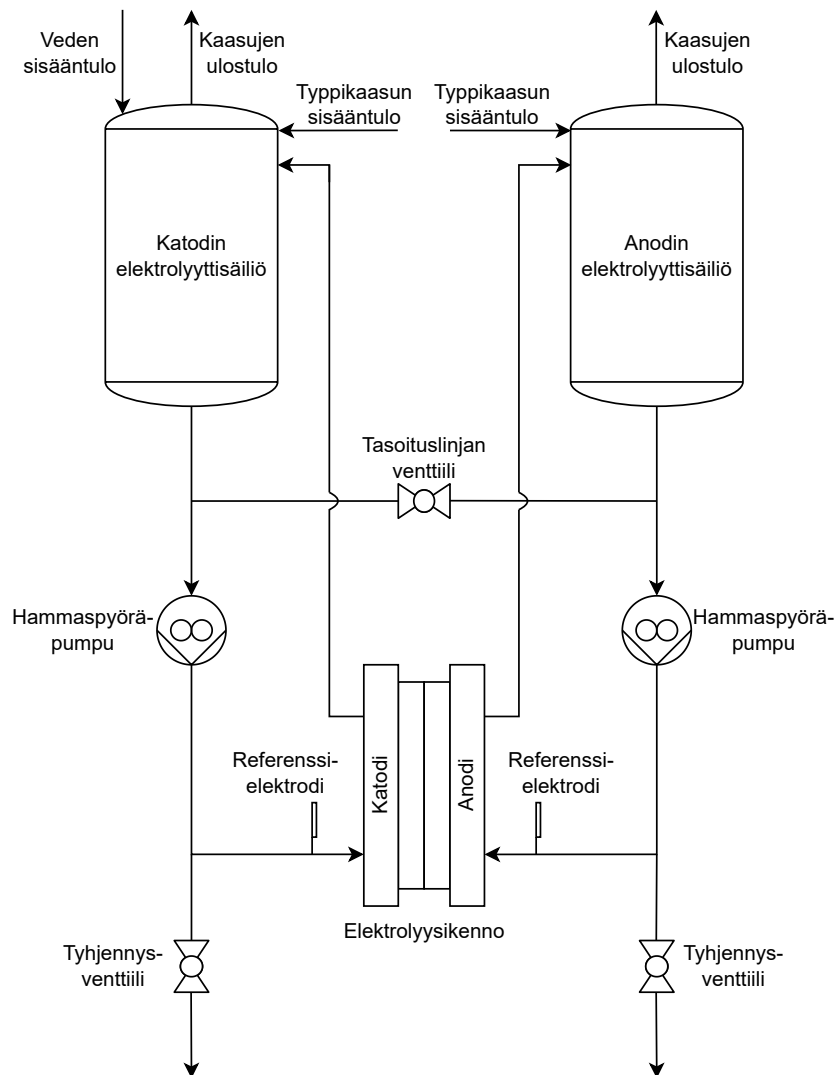
4.1 Mittausjärjestelyt

Mittaukset suoritettiin kuvassa 3 nähtävän PI-kaavion mukaisella mittausjärjestelmällä. Kuvasta voidaan nähdä, että katodin ja anodin nestejärjestelmät ovat samanlaiset ja koostuvat kahdesta elektrolyyttisäiliöstä, kahdesta hammaspyöräpumpusta, sekä tasoituslinjasta. Elektrolyyttien konsentraatioita voidaan tarvittaessa säätää tasoituslinjan avulla. Elektrolyyttisäiliöt toimivat kaasunerotussäiliöinä ja säiliöiden yläpäissä on sisääntulot typpikaasulle. Typpihuuhtelun avulla elektrolyysissä muodostuvat vety- ja happikaasut poistuvat kaasujen ulostuloista ja niitä ei ala kertyä erotussäiliöihin. Typen virtauksen ollessa suurempi kuin muodostuvien kaasujen määrä estetään samalla myös räjähtävien kaasuseoksien muodostumista. Järjestelmää käytettiin mittausten aikana ilmakehän paineessa, ja järjestelmässä ei ollut painemittausta tai paineensäätöä. Elektrolyysikennon päätylevyissä on lovi lämpötila-anturille lämpötilamittausta varten ja lämpötilaa säädettiin päätylevyihin upotettujen lämmitysvastusten avulla.

Mittauksissa käytetyn elektrolyysikennon tekniset tiedot on nähtävissä taulukossa 1. Katodi on suuren pinta-alan (HSA, High Surface Area) Ni/Ni-reikälevy ja anodi NiFe kaksoiskerroshydroksidi (LDH, Layered Double Hydroxide) 3-1/Ni-verkko. Puolikennomittauksia varten järjestelmässä käytettiin myös erillisiä referenssielektrodeja anodin ja katodin jännitteiden mittaamiseen. Anodilla käytettiin ALS:n RE-61AP Hg/HgO-referenssielektrodia ja katodilla Gaskatelin mini-hydroflex vetyreferenssielektrodia.

Taulukko 1: Alkali-elektrolyysikennon tekniset tiedot.

Aktiivinen pinta-ala	10 cm ²
Rungon materiaali	Nikkelöity ruostumaton teräs
Erotinkalvo	Zirfon®UTP 500
Elektrolyytti	30 wt-% KOH
Katodi	HSA Ni/Ni-reikälevy, 440 μm
Anodi	NiFe LDH 3-1/Ni-verkko, 180 μm



Kuva 3: Veden alkalielektrolyysimittausjärjestelmän PI-kaavio.

Mittausjärjestelmän tehollähteenä käytettiin Tektronix AFG 31000-signaaligeneraattoria, joka oli yhdistettynä Toellner TOE-7621-vahvistimeen. Elektrolyysikennon voidaan syöttää tämän tehollähdekokoonpanon avulla erilaisia mittauksissa tarvittavia sinisignaalien aaltomuotoja eri taajuuksilla, amplitudeilla ja tasavirtapoikkeamilla.

Mittaukset suoritettiin Hioki PW6001-tehoanalysaattorilla, johon oli yhdistettynä Hikoki CT6862-05-virtamittapää mittaamaan vahvistimelta lähtevää virtaa. Koko kennon jännite ja puolikennojen jännitteet voidaan mitata samanaikaisesti, koska tehoanalysaattorissa on käytävissä useita kanavia.

Signaaligeneraattorin ohjauksessa ja tehoanalysaattorin mittausdatan tallennuksessa käytettiin LabVIEW-pohjaista ohjelmistoa. Ohjelmiston avulla järjestelmä voitiin ohjelmoida suorittamaan ja toistamaan eri mittausarjot automaattisesti.

Polarisaatiokäyrämittauksissa järjestelmää käytettiin 1 minuutin ajan jokaisella virrantiheyden arvolla ja kunkin mittausjakson lopussa suoritettiin jännite- ja virtamittaukset. Kaikki mittaussarjat mitattiin kahdesti, jotta voitiin varmistua tuloksien toistettavuudesta. Ennen mittausjakson alkua järjestelmän lämpötilan annettiin asettua $\pm 0,1$ °C halutusta lämpötilasta.

Elektrolyysin dynaamista toimintaa simuloivissa mittauksissa kennoon syötettiin virtaa eri rippelikertoimilla ja eri taajuisilla rippeillä. Syötetty rippeli oli aaltomuodoltaan sinisignaali. Virran ja jännitteen aaltomuodot tallennettiin 1 MHz:n näytteenottotaajuudella 1 sekunnin ajalta, eli mitaten miljoona mittapistettä kullakin rippelikertoimella ja taajuudella. Myös dynaamisen toiminnan mittauksissa koko kennon jännite ja puolikennojen jännitteet mitattiin samanaikaisesti.

EIS-mittaukset tehtiin koko kennolle, eli rippelin sisältävä virta syötettiin anodin ja katodin välille ja suoritettiin mittaus. EIS-mittauksissa käytettiin 500–3000 milliampeerin tasavirtakomponentteja ja 10%:n vaihtovirtakomponenttia taajuusalueella 100 mH–100 kHz.

4.2 Numeeriset menetelmät

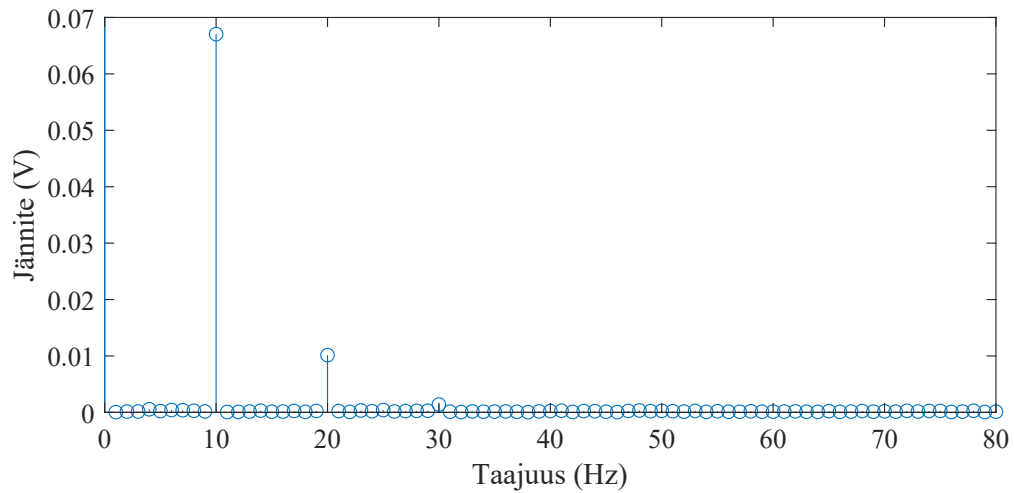
Elektrolyysin dynaamisen toiminnan puolikennomittauksien taajuussisältöä analysoidaan työssä Fourier-muunnoksen avulla. Fourier-muunnokset tehdään käyttäen MATLAB:in fft-funktiota, joka suorittaa signaalille diskreettiaikaisen Fourier-muunnoksen.

Olkoon $Y(k)$ nyt $X(j)$:n Fourier-muunnos. Tällöin voidaan n pituisen diskreettiaikaisen signaalin X Fourier-muunnos määrittää seuraavan yhtälön mukaisesti:

$$Y(k) = \sum_{j=1}^n X(j) W_n^{(j-1)(k-1)}, \quad (22)$$

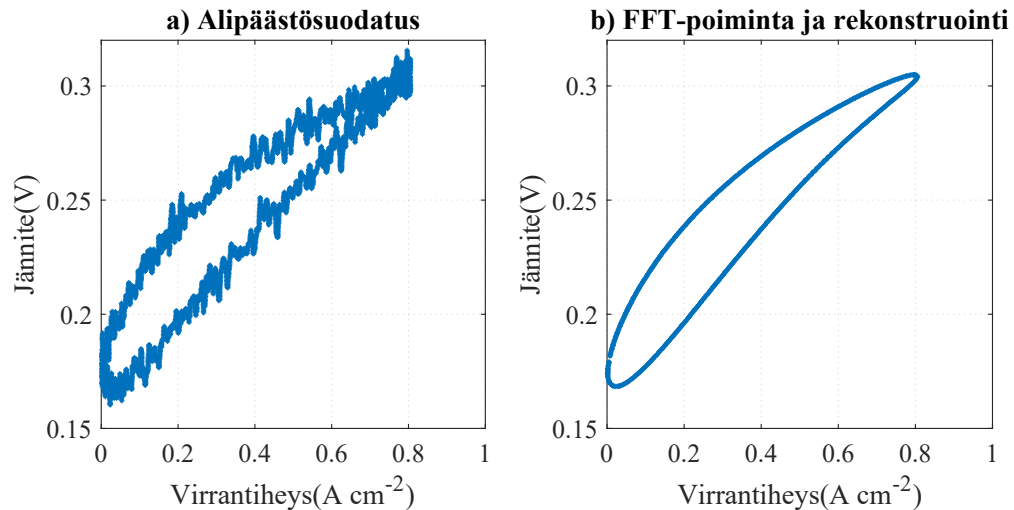
missä $W_n = e^{(-2\pi)/n}$ on yksi n :nnes yksikköjuuri.

Puolikennomittauksissa esiintyvän laajakaistaisen häiriön poistamiseksi poimitaan mittaus-tuloksista FFT-taajuusanalyysin avulla signaalin amplitudit, sekä vaihesiirrot rippelin taajuudella, sekä kahdella rippelin taajuuden harmonisella taajuudella. Kaksi rippelin taajuuden monikertaa poimitaan, koska FFT-analyysien mukaan useimmissa mitatuissa signaaleissa kaksi harmonista taajuutta erottuu amplitudillaan taustakohinasta. Myös 0 Hz komponentti, eli tasajännitekomponentin suuruus poimitaan. Poimituista amplitudeista ja vaihesiirroista eri taajuuksilla rekonstruoidaan sinisignaali ja nämä summataan yhteen analysoitavaksi signaaliksi.



Kuva 4: Katodin jännitteen FFT, kun virta sisältää 10 Hz rippelin.

Kuvassa 4 nähdään erään 10 Hz rippelin sisältävän dynaamisen puolikennomittauksen katodin jännitteen FFT. Kuvasta voidaan havaita taustakohinasta erottuvat 10 Hz:n harmoniset taajuudet 20 Hz ja 30 Hz, joiden amplitudi (jännite) ja vaihesiirto poimitaan 10 Hz:n rippelin tapauksessa.



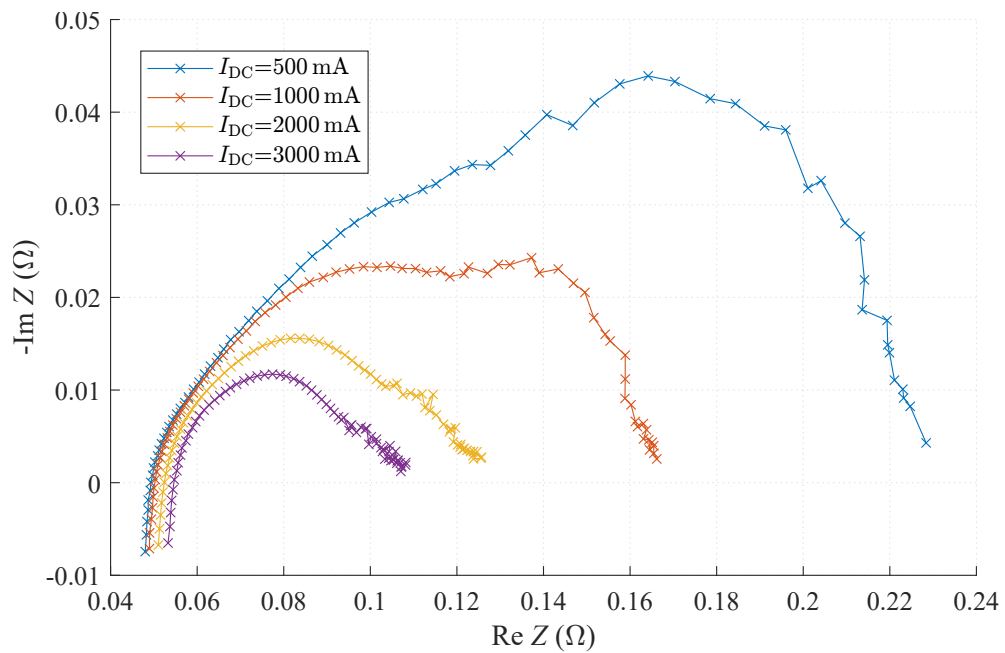
Kuva 5: Suodatusmenetelmien vertailu 10 Hz rippelin jännitesignaali, jossa a) on suodatettu 100 Hz rajataajuuden alipäästösuodattimella ja b) on rekonstruoitu signaali FFT:stä poimituista harmonisista taajuuksista.

Kuvassa 5 nähdään ensin a-kuvaajassa MATLAB:n lowpass-funktiolla 100 Hz rajataajuudella alipäästösuodatettu dynaaminen katodin jännitteen aaltomuoto. Alipäästösuodatus tarvitaan myös poistamaan noin 0,01 V amplitudinen häiriö noin taajuudella 11 kHz. Jännitesignaali on kuitenkin paljon häiriötä alipäästösuodatuksen jälkeen, joten puolikenttien dynaamisen toiminnan rippeleitä sisältävien aaltomuotojen analysoimiseksi on poimittava mitatusta signaalista vain tarvittavien taajuuksien sisältö. Kuvaajan 5b jännitteen aaltomuoto

on rekonstruoitu poimimalla FFT:stä tarvittava data ja rekonstruoimalla signaali edellä mainitulla tavalla. Näin jänniteen aaltomuodosta saadaan poistettua kaikki häiriöt. MATLAB:n lowpass-funktiolla suodatetaan myös koko kennosta mitatuista aaltomuodoista pois 11 kHz:n häiriö. 100 Hz ja korkeampitaajuisia rippeleitä sisältäviä mittauksia varten täytyy alipäästön rajataajuudeksi asettaa esimerkiksi 5 kHz. Näin aaltomuodon signaalista ei vaimenneta analysoitavia taajuuksia ja 11 kHz:n taajuus vaimenee noin 60 dB.

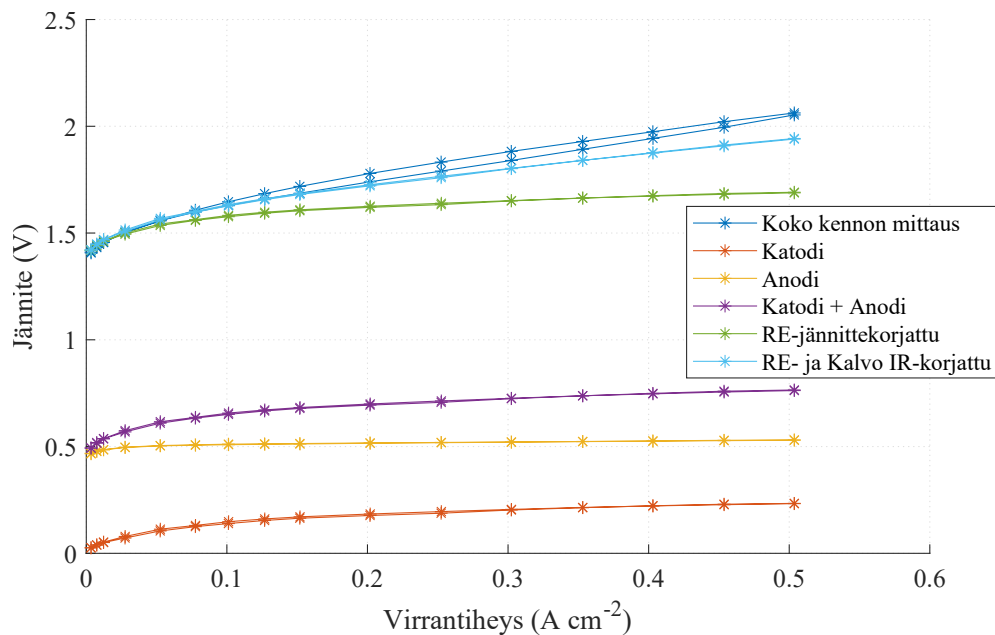
5 Tulokset

Tässä luvussa esitetään työn tulokset ja alkalielektrolyysierin puolikennomittauksia verrataan koko kennon mittauksiin, jotta niiden pätevyyttä voidaan arvioida. Tuloksista tuodaan esille myös keskeisimmät ja työn kannalta tärkeimmät havainnot.



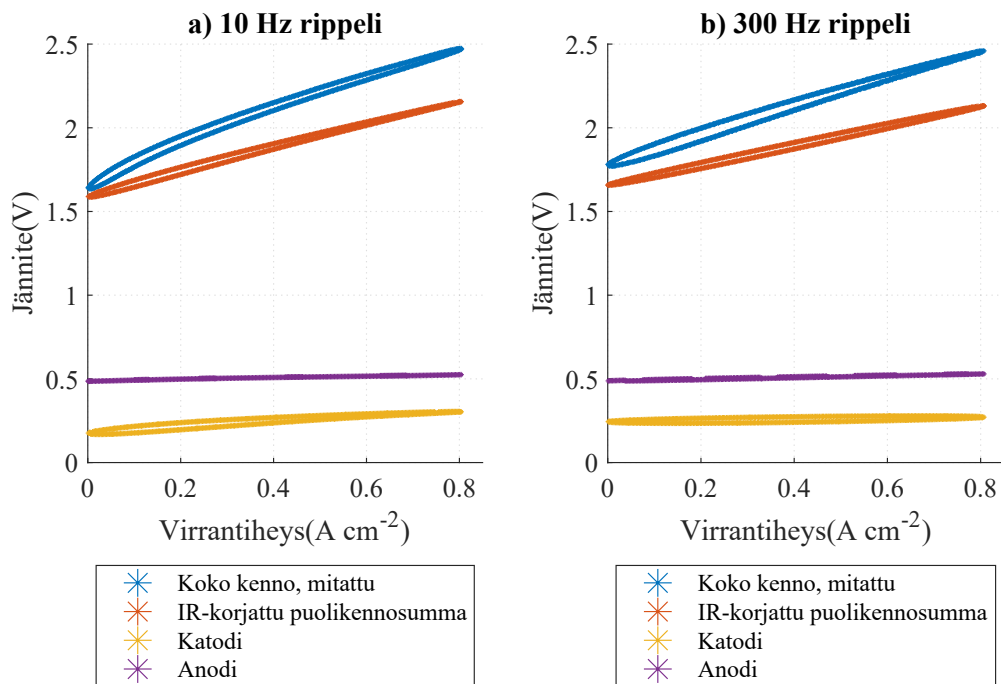
Kuva 6: Alkalielektrolyysierin EIS-mittauksen Nyquist-kuvaaja.

Kuvassa 6 nähdään elektrolyysierin tehtyjen EIS-mittausten Nyquist-kuvaajat. Kuvaajien reaaliakselin leikkauspisteistä voidaan lukea erotinkalvon resistanssi, joka tässä tapauksessa on noin 0,05 Ω. Erotinkalvon resistanssia käytetään myöhemmin työssä puolikennomittauksien jännitteiden korjaamiseen, sillä erotinkalvon aiheuttama jännitehäviö ei näy puolikennomittauksissa. Ohminen jännitehäviö, eli ohminen ylipotentiaali ei näy puolikennomittauksissa, jotka mitataan yksittäisen elektrodin ja referenssielektrodin väliltä.



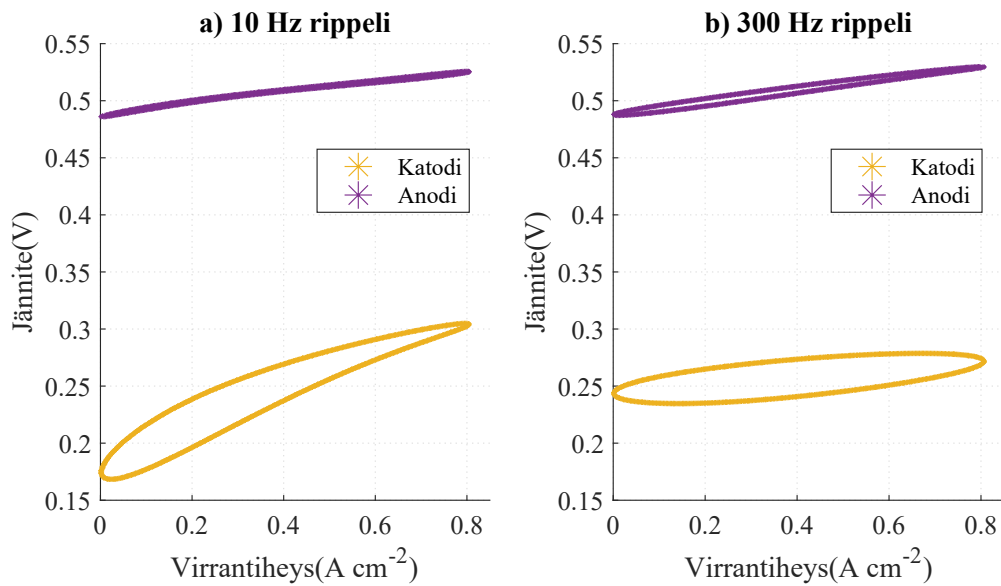
Kuva 7: Alkalielektrolyysikennon polarisaatiokäyrä 80°C lämpötilassa ja 60 sekunnin stabiilointiajalla kullakin virrantiheydellä.

Alkalielektrolyysikennon polarisaatiokäyrä mitattuna koko kennosta ja puolikennomittauksien avulla muodostettuna nähdään kuvassa 7. Puolikennojen jännitteet on summattu yhteen ja tämä yhdistetty jännite on esitetty kuvassa violetilla värillä. Kuvasta kuitenkin nähdään, että yhdistetty jännite on noin 1 V pienempi kuin koko kennon mitattu jännite. Tämä erotus johtuu referenssielektrodien (RE) standardipotentiaaleista suhteessa puolireaktioiden potentiaaleihin. Koska katodilla käytettiin vetyreferenssielektrodiä, jännitettä ei tarvitse korjata, sillä vetyreferenssielektrodin standardipotentiaali on sama kuin vedynmuodostusreaktiolla. Anodilla käytetyn Hg/HgO-referenssielektrodin standardipotentiaali suhteessa vedynmuodostusreaktioon on $-0,926$ V (Nickell et al., 2006). Puolikennojen summaan on siis lisätty $+0,926$ V ja referenssielektrodien potentiaalit ovat näin ollen korjattu tulokseen. Lopulta erotinkalvon $0,05 \Omega$ resistanssin aiheuttama jännitehäviö on ratkaistu kertomalla resistanssi mitatulla kennon virralla ja summattu puolikennojen avulla ratkaistuun polarisaatiokäyrään. Nähdään, että puolikennomittauksien avulla muodostettu polarisaatiokäyrä noudattaa melko hyvin koko kennosta mitattua polarisaatiokäyrää, varsinkin pienillä alle $0,25 \text{ A/cm}^2$ virrantiheyksillä. Tätä suuremmilla virrantiheyksillä käyrän lineaarisen osan kulmakerroin vaikuttaa olevan liian pieni, mikä viittaa liian pieniin ohmisiin häviöihin. Kennon resistanssi on siis todennäköisesti arvioitu liian pieneksi.



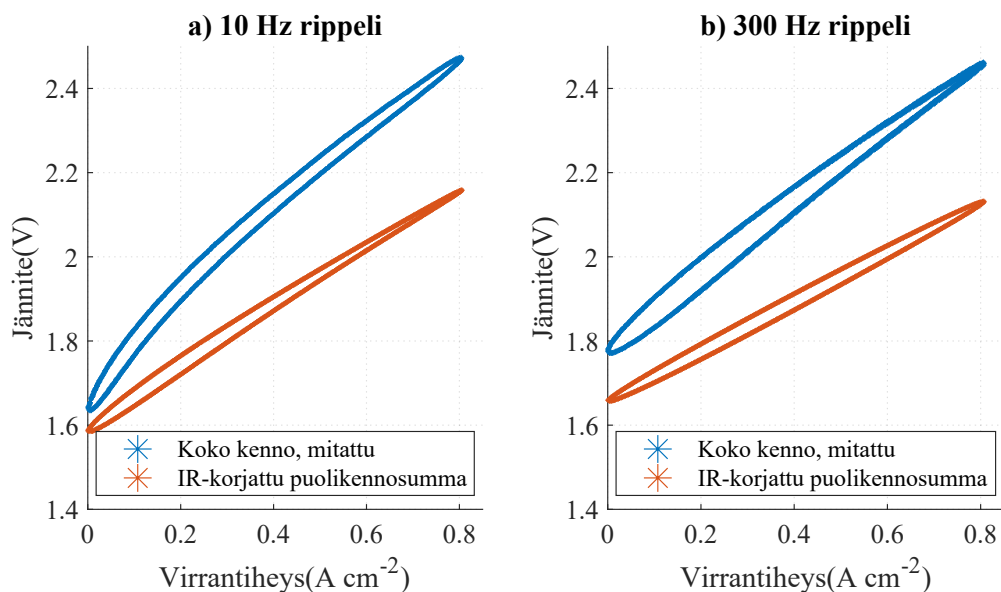
Kuva 8: Alkalielektrolyysikennon ja puolikentöjen jännitteiden aaltomuodot, kun virta sisältää 100% amplitudin rippelin, $I_{dc} = 0,4 \text{ A/cm}^2$ ja $T = 80^\circ\text{C}$.

Kuvassa 8 nähdään puolikentöjen, koko kennon mitattu sekä puolikentömittauksien avulla ratkaistu koko kennoa vastaava jännitteen aaltomuoto. Kuvaajan 8a tapauksessa elektrolyysikentöä käytettiin $0,4 \text{ A/cm}^2$ tasavirtapisteisellä virralla, joka sisälsi 10 Hz:n 100% amplitudin rippelin. Kuvaajan 8b tapauksessa ainoa ero oli rippelikomponentin taajuus, joka oli tässä tapauksessa 300 Hz. Myös dynaamisen tilan rippelimitauksissa on summattuihin puolikentöjen jänniteisiin korjattu referenssielektrodien standardipotentiaaleista aiheutuva jännite-ero sekä erotinkalvon resistanssista aiheutuva jännitehäviö. Tämä on esitetty kuvaaajissa nimellä IR-korjaus. Jännitekorjaukset on tehty samalla tavalla, kuin aiemmin esitetyille stabiilin tilan polarisaatiokäyrille. Voidaan havaita, että puolikentöjen avulla muodostettu aaltomuoto ei vastaa koko kennon mitattua aaltomuotoa kummallakaan taajuudella. Vaikka puolikentöistä muodostettu aaltomuotokuvaaja lähtee lähes samansuuruisesta jännitepisteestä virrantiheydellä 0 A/cm^2 , on se silti huomattavasti lineaarisempi ja loivempi kuin koko kennon mitattu aaltomuotokuvaaja. Lineaarisuudesta voidaan päätellä, että kennon kapasitanssin vaikutus ei jostain syystä erotu oikealla tavalla puolikentömittauksista muodostetussa aaltomuodossa. Kulmakertoimen pienuus taas kuvastanee liian pieniä ohmisia häviöitä, kuten polarisaatiokäyränkin kohdalla.



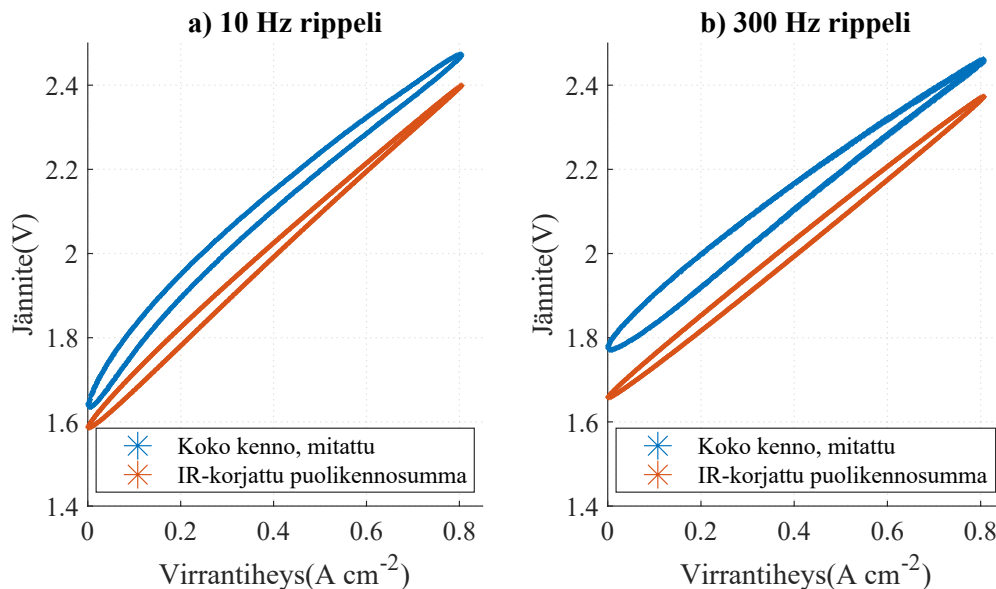
Kuva 9: Puolikennon jännitteiden aaltomuodot, kun virta sisältää 100% amplitudin rippe-
lin, $I_{dc} = 0,4 \text{ A/cm}^2$ ja $T = 80^\circ\text{C}$.

Puolikennomittauksien avulla voidaan myös tutkia erikseen puolikennon aaltomuotoja dynaamisessa toiminnassa ja kuvassa 9 nähdään suurennettuna katodin ja anodin jännitteiden aaltomuodot rippe-
lin taajuuksilla 10 Hz ja 300 Hz. Katodin aaltomuoto on 10 Hz:n taajuudella selvästi pisaran muotoinen ja hieman kaareutuva, kuten myös aiemmin nähty koko kennon aaltomuotokuvaaja. Anodien aaltomuodot puolestaan ovat lähestulkoon lineaariset molemmilla taajuuksilla. Molemmilla taajuuksilla katodien aaltomuodot ovat pyöreitä, josta voidaan päätellä katodin kapasitanssin olevan suurempi kuin anodin.



Kuva 10: Alkalielektrolyysikennon jännitteen aaltomuodot mitattuna ja puolikennomittauk-
sista muodostettuna, kun virtariippelin amplitudi on 100%, $I_{dc} = 0,4 \text{ A/cm}^2$ ja $T = 80^\circ\text{C}$.

Kuvassa 10 nähdään koko kennon mitattu ja puolikenno-omittauksien avulla muodostettu koko kennon jännitteen aaltomuoto rippelin taajuuksilla 10 Hz ja 300 Hz. Nyt elektrolyysikennoa käytettiin $0,4 \text{ A/cm}^2$ tasavirtapisteen virralla, joka sisälsi 100%:n amplitudin rippelin. Puolikenno-omittauksista ratkaistu aaltomuoto on 300 Hz rippelin tapauksessa muodoltaan lähellä koko kennon mitattua aaltomuotoa, sillä myös mitattu aaltomuoto on melko lineaarinen. Puolikenno-omittauksista ratkaistu 300 Hz aaltomuoto on jänniteakselilla kauttaaltaan noin 0,15 V pienempi ja kulmaltaan loivempi. Myös 10 Hz rippelin tapauksen aaltomuoto on kulmakertoimeltaan pienempi, kuin koko kennosta mitattu vastine. Suurennetusta kuvasta nähdään myös tarkemmin jo aiemmin havaittu ilmiö, jossa 10 Hz:n rippelin mitatussa aaltomuodossa nähtävä kaarevuus ei näy juuri lainkaan puolikenno-omittauksista muodostetussa aaltomuodossa.



Kuva 11: Alkali-elektrolyysikennon jännitteen aaltomuodot mitattuna ja puolikenno-omittauksista muodostettuna, kun virtariippelin amplitudi on 100%, $I_{\text{dc}} = 0,4 \text{ A/cm}^2$, $T = 80^\circ\text{C}$ ja kun kennon resistanssiksi oletetaan $R = 0,08 \Omega$.

Kuvassa 11 nähdään kennon mitattu ja puolikenno-omittauksien avulla muodostettu koko kennon jännitteen aaltomuoto rippelin taajuuksilla 10 Hz ja 300 Hz, kun oletetaan kennon resistanssiksi $R = 0,08 \Omega$. Kuva ei siis ole varsinainen mittauksiin perustuva tulos, vaan simulaatio, jonka avulla voidaan osoittaa mittauksista arvioidun resistanssin olleen liian pieni. Nähdään, että esimerkiksi 300 Hz:n rippelin tapauksessa puolikenno-omittauksista muodostettu aaltomuoto on kulmakertoimeltaan lähes identtinen koko kennon mitattuun verrattaessa. Myös 10 Hz:n rippelin puolikenno-omittauksista muodostettu aaltomuoto on kulmakertoimeltaan selvästi lähempänä koko kennon mittausta. Nyt voidaan havaita selkeämmin myös puolikennoista muodostetun aaltomuodon kaareutuneisuuden puute koko kennosta mitattuun aaltomuotoon verrattaessa.

6 Analyysi

Tuloksien perusteella voidaan todeta, että puolikennomittauksien avulla voidaan karkeasti arvioida alkali-elektrolyysikennon stabiilin tilan toimintaa. Stabiilin tilan puolikennomittauksien avulla tämän työn menetelmillä muodostetusta polarisaatiokäyrästä voidaan tulkita puuttuvan jokin virran suuruuteen verrannollinen komponentti, sillä virrantiheyden kasvaessa arvot ovat pienempiä kuin koko kennosta mitatun polarisaatiokäyrän. Tämä johtunee liian pieneksi arvioidusta erotinkalvon resistanssista. Resistanssin aiheuttamat ohmiset yli-potentiaalit ovat suoraan virran suuruuteen verrannollisia, ja näin ollen resistanssin suurempi arvo kasvattaa käyrän kulmakerrointa. Osin syy liian matalille jännitteille voi olla myös puuttuva aktivointiyli-potentiaalin tarkastelu, jonka lisääminen tuloksiin olisi vaatinut paljon monimutkaisempaa mittaustuloksien mallinnusta ja sovitusta.

Dynaamista toimintaa kuvaavissa rippelimitauksissa puolikennomittauksien hyödyntäminen ei tuota tässä työssä käytetyillä menetelmillä koko kennon mittausta vastaavaa tulosta. Esimerkiksi 10 Hz:n rippelin sisältävässä mittauksessa koko kennon mitattu jännitteen aaltomuoto on selvästi pisaran muotoinen ja epälineaarinen. Puolikennomittauksien katodin aaltomuoto on pisaran muotoinen ja hieman kaareva ja anodin aaltomuoto melko lineaarinen. Kun puolikennomittauksien aaltomuodot yhdistetään ja kalvon resistanssin jännitehäviö lisätään aaltomuotoon, on muodostuva aaltomuoto sangen lineaarinen. Aaltomuoto ei siis juurikaan vastaa koko kennosta mitattua kaareutunutta aaltomuotoa. Rippelimitauksien aaltomuodoista on vaikea arvioida, mitä puolikennomittauksien avulla muodostetusta aaltomuodosta tarkalleen puuttuu. Jännitteen ja virran välinen vaihesiirto aiheuttaa aaltomuodon kaareutumista, joten ainakin 10 Hz tapauksessa vaihesiirtoa tulisi olla enemmän. Puolikennomittauksien avulla muodostetut aaltomuodot eivät myöskään ole yhtä pyöreitä kuin koko kennosta mitatut aaltomuodot, mikä tarkoittaa kennon kapasitanssin vaikutuksien osittaista puuttumista aaltomuodosta.

Korkeampitaajuuden dynaamisen toiminnan, eli esimerkiksi 300 Hz:n rippelin sisältävän virran tapauksessa myös koko kennon mitatut aaltomuodot ovat lineaarisia. Tällöin puolikennojen avulla ratkaistu aaltomuoto on karkeasti oikean muotoinen, mutta silti jännitepisteiden arvot ovat noin 0,15–0,4 V pienempiä kuin koko kennon mitatut vastineet. Molempien taajuuksien kohdalla voidaan todeta, että mittauksien avulla arvioitu resistanssin arvo on todennäköisesti liian pieni. Kun resistanssiksi oletettiin 0,08 Ω , jännitteen aaltomuodot olivat kulmakertoimeltaan vastaavat kuin koko kennon mitatut aaltomuodot. Voidaan siis todeta, että tämän työn menetelmillä dynaamisten puolikennomittauksien avulla ei voida luotettavasti tutkia koko kennon dynaamista toimintaa.

7 Johtopäätökset

Työssä esitettyjen puolikennomittauksien menetelmien avulla voidaan tutkia karkeasti koko alkali-elektrolyysikennon stabiilia toimintaa. Selvitettiin myös, että tämän työn mittausjärjestelyjen ja menetelmien mukaisesti puolikennomittauksilla ei voida tutkia koko elektrolyysikennon dynaamista toimintaa. Puolikennomittauksista ratkaistut stabiilin tilan polarisaatiokäyrät noudattavat hyvällä tarkkuudella koko kennosta mitattua polarisaatiokäyrää alle $0,25\text{A}/\text{cm}^2$ virrantiheyksillä ja tätä suuremmilla virrantiheyksillä käyrän kulmakerroin on pienempi. Kulmakertoimen pienuus johtunee pitkälti siitä, että EIS-mittauksen perusteella ratkaistu resistanssi on todennäköisesti liian pieni. Dynaamisen toiminnan puolikennorippelimitauksista muodostetut jännitteiden aaltomuodot eivät ole muodoltaan täysin koko kennosta mitattuja vastaavia ja niiden suuruusluokissa on heittoa. Muun muassa elektrolyysikennon kapasitanssin aiheuttama aaltomuodon pyöreys ei näy täydellisenä puolikennomittauksista muodostetuissa aaltomuodoissa ja vaihesiirron aiheuttama käyryys ei myöskään näy aaltomuodoissa juuri lainkaan.

Dynaamisen toiminnan rippelimitauksien osalta voitaneen todeta, että mittausjärjestely itsessään ei ole tarkoitukseen sopiva. Rippelimitauksien puolikennojen jännitesignaaleissa oli laajakaistaista kohinaa, jonka poistaminen aiheuttaa lisää työtä ja pahimmassa tapauksessa myös tarpeellisia osia signaaleista häviää taustakohinaan.

Stabiilin tilan toimintaa on tutkittu onnistuneesti myös aiemmassa tutkimuksessa, mutta tämä työ esittää yksityiskohtaisesti yhden puolikennomittausmenetelmän, jolla voidaan saada suuntaa antavia tuloksia koko kennon toiminnasta. Vaikka dynaamisen tilan puolikennomittauksista ei työn puitteissa saatu kovinkaan päteviä tuloksia, toimii tämä työ osaltaan hyvänä lähtökohtana mahdolliselle jatkotutkimukselle. Mittauksien osalta jatkotutkimuksessa olisi erityisesti kiinnitettävä huomiota dynaamisen toiminnan mittauksien laajakaistaisen häiriön estämiseen. Toisaalta tutkimustyötä voitaisiin jatkaa myös esimerkiksi mallintamalla mitaustuloksia ja tekemällä sovituksia, joiden avulla voitaisiin mahdollisesti määrittää yksityiskohtaisemmin kennon ominaisuuksia ja parannella mitaustuloksia laskennallisesti.

Lähdeluettelo

- Amireh, S. F., Heineman, N. N., Vermeulen, P., Barros, R. L. G., Yang, D., Schaaf, J. van der & Groot, M. T. de (2023). Impact of power supply fluctuation and part load operation on the efficiency of alkaline water electrolysis. *Journal of Power Sources* 560, s. 232629. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.232629. (Viitattu 01. 12. 2024).
- Brauns, J. & Turek, T. (2022). Experimental evaluation of dynamic operating concepts for alkaline water electrolyzers powered by renewable energy. *Electrochimica Acta* 404, s. 139715. ISSN: 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.139715. (Viitattu 04. 12. 2024).
- Breyer, C., Lopez, G., Bogdanov, D. & Laaksonen, P. (2024). The role of electricity-based hydrogen in the emerging power-to-X economy. *International Journal of Hydrogen Energy* 49, s. 351–359. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.08.170. (Viitattu 10. 11. 2024).
- Buitendach, H. P. C., Gouws, R., Martinson, C. A., Minnaar, C. & Bessarabov, D. (2021). Effect of a ripple current on the efficiency of a PEM electrolyser. *Results in Engineering* 10, s. 100216. ISSN: 2590-1230. DOI: 10.1016/j.rineng.2021.100216. (Viitattu 04. 12. 2024).
- Chen, M., Chou, S.-F., Blaabjerg, F. & Davari, P. (2022). Overview of Power Electronic Converter Topologies Enabling Large-Scale Hydrogen Production via Water Electrolysis. en. *Applied Sciences* 12(4). Number: 4 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute, s. 1906. ISSN: 2076-3417. DOI: 10.3390/app12041906. (Viitattu 30. 10. 2024).
- Choi, P., Bessarabov, D. G. & Datta, R. (2004). A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis. *Solid State Ionics*. Fourteenth International Conference on Solid State Ionics 175(1), s. 535–539. ISSN: 0167-2738. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.01.076. (Viitattu 20. 11. 2024).
- Dobó, Z. & Palotás, Á. B. (2016). Impact of the voltage fluctuation of the power supply on the efficiency of alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 41(28), s. 11849–11856. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.141. (Viitattu 01. 12. 2024).
- Dobó, Z. & Palotás, Á. B. (2017). Impact of the current fluctuation on the efficiency of Alkaline Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 42(9), s. 5649–5656. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.142. (Viitattu 03. 12. 2024).
- Dogan, D., Hecker, B., Schmid, B., Kungl, H., Tempel, H. & Eichel, R.-A. (2024). Experimental determination of stray currents in parallel operated cells exemplified on alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta* 500, s. 144767. ISSN: 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2024.144767. (Viitattu 03. 02. 2025).
- Emam, A. S., Hamdan, M. O., Abu-Nabah, B. A. & Elnajjar, E. (2024). A review on recent trends, challenges, and innovations in alkaline water electrolysis. *International Journal*

- of Hydrogen Energy* 64, s. 599–625. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.03.238. (Viitattu 03. 02. 2025).
- Godula-Jopek, A. & Stolten, D. (2015). *Hydrogen Production: By Electrolysis*. Newark, GERMANY: John Wiley & Sons, Incorporated. ISBN: 978-3-527-67652-1. URL: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/lut/detail.action?docID=1956440> (viitattu 16. 10. 2024).
- Järvinen, L., Puranen, P., Kosonen, A., Ruuskanen, V., Ahola, J., Kauranen, P. & Hehemann, M. (2022). Automated parametrization of PEM and alkaline water electrolyzer polarization curves. *International Journal of Hydrogen Energy* 47(75), s. 31985–32003. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.07.085. (Viitattu 19. 11. 2024).
- Järvinen, L., Puranen, P., Ruuskanen, V., Kosonen, A., Kauranen, P., Ahola, J. & Chatzichristodoulou, C. (2024). Experimental study of alkaline water electrolyzer performance and frequency behavior under high frequency dynamic operation. *International Journal of Hydrogen Energy* 67, s. 50–61. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.04.093. (Viitattu 15. 10. 2024).
- Leuaa, P., Kraglund, M. R. & Chatzichristodoulou, C. (2023). Decoupling of Reaction Overpotentials and Ionic Transport Losses within 3D Porous Electrodes in Zero-Gap Alkaline Electrolysis Cells. *Electrochimica Acta* 470, s. 143306. ISSN: 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.143306. (Viitattu 07. 12. 2024).
- Nickell, R. A., Zhu, W. H., Payne, R. U., Cahela, D. R. & Tatarchuk, B. J. (2006). Hg/HgO electrode and hydrogen evolution potentials in aqueous sodium hydroxide. *Journal of Power Sources* 161(2), s. 1217–1224. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.05.028. (Viitattu 16. 01. 2025).
- Noren, D. A. & Hoffman, M. A. (2005). Clarifying the Butler–Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models. *Journal of Power Sources* 152, s. 175–181. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.174. (Viitattu 18. 11. 2024).
- Paris Agreement* (2015). URL: https://treaties.un.org/pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mtdsg_no=XXVII-7-d&chapter=27&clang=_en (viitattu 17. 10. 2024).
- Ren, Z., Wang, J., Yu, Z., Zhang, C., Gao, S. & Wang, P. (2022). Experimental studies and modeling of a 250-kW alkaline water electrolyzer for hydrogen production. *Journal of Power Sources* 544, s. 231886. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231886. (Viitattu 05. 12. 2024).
- Ruuskanen, V., Koponen, J., Kosonen, A., Hehemann, M., Keller, R., Niemelä, M. & Ahola, J. (2020). Power quality estimation of water electrolyzers based on current and voltage measurements. *Journal of Power Sources* 450, s. 227603. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227603. (Viitattu 20. 11. 2024).

- Sankir, M. & Sankir, N. D. (2017). *Hydrogen Production Technologies*. Newark, UNITED STATES: John Wiley & Sons, Incorporated. ISBN: 978-1-119-28366-9. URL: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/lut/detail.action?docID=4829162> (viitattu 16. 10. 2024).
- Ursua, A., Gandia, L. M. & Sanchis, P. (2012). Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE* 100(2). Conference Name: Proceedings of the IEEE, s. 410–426. ISSN: 1558-2256. DOI: 10.1109/JPROC.2011.2156750. (Viitattu 11. 10. 2024).