

Aada Tiainen

**FOTOKATALYTTISESTI TUOTETUN  
VEDYN POTENTIAALI**  
Teknitaloudellinen vertailu

Kandidaatintyö  
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Tarkastaja: Jukka Konttinen  
Joulukuu 2022

# TIIVISTELMÄ

Aada Tiainen: Fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn potentiaali – Teknistaloudellinen vertailu  
The potential of photocatalytically produced hydrogen – Techno-economic comparison  
Kandidaatintyö  
Tampereen yliopisto  
Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-tutkinto-ohjelma, ympäristö- ja energiatekniikka  
Joulukuu 2022

---

Ilmaston lämpenemisen ja ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden jatkuvasti noustessa on siirryttävä puhtaisiin energianlähteisiin. Vihreällä energialla tuotetut energialähteet kuitenkin horjuttavat nykyisen energiantuotantojärjestelmän tehotasapainoa niiden kausittaisen vaihtelun takia. Sektori-integraation yleistyessä tarvitaan toimiva energianvarastointijärjestelmä, joka pystyy vastaamaan tähän ongelmaan. Yksi ratkaisu tähän varastointijärjestelmään on fotokatalyyttisesti tuotettu vety. Fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn suurimmat mahdollisuudet liittyvät sen hiilidioksidipäästöttömään tuotantoon ja kulutukseen sekä tuotantoketjun sähköttömyyteen. Työn tavoitteena on selvittää, mikä on vihreän vedyn rooli sektori-integratiivisessa energiantuotannossa vuoteen 2050 mennessä, millaisia haasteita ja mahdollisuuksia fotokatalyyysiin ja fotokatalyytteihin tällä hetkellä liittyy sekä millaiset ovat fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn kustannukset aurinkoenergian avulla elektrolyyttisesti tuotettuun vetyyn nähden.

Fotokatalyyysi on valokemiallinen reaktio, jossa auringon valon avulla aktivoidaan reaktiossa esiintyvä katalyytti. Tällä hetkellä suurin haaste fotokatalyyttien suunnittelussa on niiden heikko näkyvän valon aallonpituuden absorptio ja korkeat katalyyttikustannukset. Monet fotokatalyytit pystyvät hyödyntämään vain ultraviolettisäteilyn aallonpituutta. Teknistaloudellisen vertailun perusteella voidaan sanoa, että fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn ei kuitenkaan tarvitse saavuttaa kaikkea innovaatiopotentiaaliaan ollakseen kustannuskilpailukykyinen höyryreformoinnin avulla tuotettuun vetyyn nähden. Suurimmat kehitysaskeleet täytyy ottaa fotokatalyytin konsentraation pienentämisessä ja STH-tehokkuuden (solar-to-hydrogen efficiency) kasvattamisessa, jotta fotokatalyyttisen vedyn tavoitekustannusväli 1,5–1,6 \$/kg (H<sub>2</sub>) saavutetaan. Tällä hetkellä fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn kustannukset ovat perustapauksessa yli 100 \$/kg (H<sub>2</sub>).

Fotokatalyyttejä on kolmenlaisia: heterogeenisiä, homogeenisiä ja hybridimuotoisia fotokatalyyttejä. Tällä hetkellä potentiaalisimpia tutkittavia heterogeenisiä fotokatalyyttejä ovat titaanidioksidi, kadmiumsulfidi ja grafiittinen hiilinitridi. Fotokatalyyttejä on myös toimintaperiaatteiltaan sekä yksivaiheisia että kaksivaiheisia järjestelmiä. Suurimmat mahdollisuudet liittyvät täällä hetkellä kaksivaiheisen järjestelmän, fotokatalyyttisen Z-skenaario (Z-scheme) hyödyntämiseen, joka perustuu kahden eri komposiitin heterojunktionaalisen rakenteen hyödyntämiseen.

Tulevaisuudessa vetytalouden suurimpana kehityskohteena on vihreän vedyn tuotantokapasiteetin lisääminen globaalilla tasolla vuoteen 2050 mennessä, jotta Pariisin ilmastopöytäkirjan mukaiset ilmastotavoitteet saavutetaan. Vihreällä vedyllä tarkoitetaan sekä uusiutuvalla energialla elektrolyyttisesti tuotettua vetyä että fotokatalyyttistä vetyä. EU:n alueella on tarkoitus kasvattaa elektrolyysikapasiteettia 20 miljoonaa tonnia vuodessa sekä tuottaa vihreää vetyä 5,6 miljoonaa tonnia vuodessa vuoteen 2030 mennessä. Vuoteen 2050 mennessä EU:ssa on tarkoitus ottaa uusiutuvilla teknologioilla tuotettu vety käyttöön kattavassa mittakaavassa myös niillä aloilla, joilla hiilestä on vaikea irtaantua. Fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn osuutta uusiutuvan vedyn tuotannosta on vielä varhaista ennustaa.

Avainsanat: fotokatalyyysi, fotokatalyytti, fotokatalyyttinen vety, sektori-integraatio, titaanidioksidi

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

# ABSTRACT

Aada Tiainen: The potential of photocatalytically produced hydrogen – Techno-economic comparison  
Bachelor's thesis  
Tampere University  
Faculty of Engineering and Natural Sciences  
Environmental and energy engineering  
12/2022

---

With global warming and atmospheric carbon dioxide levels constantly rising, we need to switch to clean energy sources. However, green energy sources destabilize the efficiency balance of the current energy production system due to their seasonal variability. As sector integration becomes more widespread, a functioning energy storage system is needed to address this problem. One solution for this storage system is photocatalytically imported hydrogen. The main potential of photocatalytically produced hydrogen is related to its carbon dioxide-free production and consumption and the electricity-free production. The aim of this work is to investigate the role of green hydrogen in sector-integrative energy production by 2050, the current challenges and opportunities of photocatalysis and photocatalysts, and the costs of photocatalytically produced hydrogen compared to electrolytically produced hydrogen from solar energy.

Photocatalysis is a photochemical reaction in which sunlight is used to activate a catalyst in the reaction. Currently, the main challenge in designing photocatalysts is their poor absorption of visible light wavelengths and high catalyst costs. Many photocatalysts can only use ultraviolet wavelengths. However, based on a techno-economic comparison, it can be said that hydrogen produced by photocatalysis does not need to reach its full innovative potential to be cost-competitive with hydrogen produced by steam reforming. The main developments will have to be in reducing the concentration of photocatalyst and increasing the solar-to-hydrogen efficiency (STH) to reach the target cost range of 1.5-1.6 \$/kg (H<sub>2</sub>) for photocatalytic hydrogen. Currently, the cost of photocatalytically produced hydrogen is above \$100/kg (H<sub>2</sub>) in the base case.

There are three types of photocatalysts: heterogeneous, homogeneous and hybrid photocatalysts. The most potential heterogeneous photocatalysts currently under investigation are titanium dioxide, cadmium sulfide and graphitic carbon nitride. Photocatalysts are also available in both single-phase and two-phase systems. The greatest potential here lies in the exploitation of the two-phase system, the photocatalytic Z-scheme, which is based on the heterojunctional structure of two different composites.

In the future, the biggest development challenge for the hydrogen economy will be to increase the production capacity of green hydrogen on a global scale by 2050 to meet the climate targets of the Paris Agreement. Green hydrogen refers to both hydrogens produced electrolytically with renewable energy and photocatalytic hydrogen. In the EU, the aim is to increase electrolysis capacity by 20 million tons per year and to produce 5.6 million tons of green hydrogen per year by 2030. By 2050, the EU is set to deploy hydrogen from renewable technologies on a large scale, including in sectors where coal is difficult to phase out. It is still too early to predict the share of photocatalytically produced hydrogen in renewable hydrogen production.

Keywords: photocatalysis, photocatalyst, photocatalytic hydrogen, sector-integration, titanium dioxide

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
2. FOTOKATALYYSI .....	4
2.1 Fotokatalyysin mekanismi .....	4
2.1.1 Yksivaiheinen järjestelmä.....	6
2.1.2 Fotokatalyyttinen Z-skenaario .....	9
2.2 Fotokatalyytin ominaisuuksia .....	9
2.2.1 Energia-aukko.....	10
2.2.2 Erotusmekanismit ja kokatalyytit .....	10
2.2.3 Liuoksen pH.....	12
2.2.4 Lämpötila ja stabiilisuus .....	12
2.2.5 Uhreagenssit.....	13
2.3 Potentiaalisia fotokatalyyttejä .....	15
2.3.1 Grafiittinen hiilinitridi (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ).....	15
2.3.2 Kadmiumsulfidi (CdS) .....	16
2.3.3 Titaanidioksidi (TiO <sub>2</sub> ).....	17
2.3.4 TiO <sub>2</sub> -Ag-Ni- ja Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> -nanokomposiitit .....	18
2.3.5 Hyötysuhteet.....	20
3. VETY SEKTORI-INTEGRATIIVISESSA ENERGIAN TUOTANNOSSA .....	22
3.1 Globaali tilanne .....	22
3.2 Euroopan Unionin alue.....	24
3.3 Suomen vetystrategia .....	26
4. FOTOKATALYTTISESTI TUOTETUN VEDYN HYÖDYNTÄMINEN .....	28
4.1 Energiavarasto.....	28
4.2 Käyttökohteet.....	30
4.3 Kaupallistaminen ja hintakehitys .....	31
5. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU.....	32
6. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET .....	39
LÄHTEET .....	41
LIITE A: TAULUKKO FOTOKATALYYSIN OMINAISUUKSISTA.....	47
LIITE B: VERTAILU HYÖTYSUHTEISTA JA KUSTANNUKSISTA.....	49

# LYHENTEET JA MERKINNÄT

AQE	näennäinen kvanttitehokkuus (apparent quantum efficiency)
CB	johtavuusvyö (conduction band)
EU	Euroopan Unioni
$E_g$	energia-aukko (energy gap)
eV	elektronivoltti
GW	gigawatti
GWh	gigawattitunti
IEA	International Energy Agency
LCOH <sub>2</sub>	vedyn tasoitetut kustannukset (levelized cost of hydrogen)
MJ	megajoule
Mt	miljoona tonnia
MW	megawatti
MWh	megawattitunti
RTE	säteilykuljetusyhtälö (radiation transport equation)
P2X	power-to-X
STH	aurinkoenergialla tuotetun vedyn tehokkuus (solar-to-hydrogen)
TWh	terawattitunti
UHSP	varastointi huokoiseen väliaineeseen (underground hydrogen storage in porous media)
VB	valenssivyö (valence band)

# 1. JOHDANTO

Pariisin ilmastopöytäkirjan tavoitteena on hillitä maapallon keskilämpötilan nousua ja rajoittaa lämpeneminen selvästi alle kahteen asteeseen suhteessa esiteolliseen aikaan. Sopimuksen tavoitteena on luoda sellaiset toimet, joiden avulla maapallon keskilämpötilan nousu pystyttäisiin hillitsemään kuitenkin alle 1,5 asteessa. (Agency, 2021; *Pariisin ilmastopöytäkirja*, 2016) Se ei pidä sisällään määrällisiä tai yksityiskohtaisia päästövähennysvelvoitteita, mutta kaikki jäsenmaat ovat sitoutuneet saavuttamaan kansalliset päästövähennystavoitteensa ilmastopöytäkirjan mukaisesti ja sitoutuneet ilmoittamiinsa kansallisiin toimiin tavoitteiden saavuttamiseksi. (*Pariisin ilmastopöytäkirja*, 2016) IEA:n toukokuussa 2021 julkaisemassa Net zero by 2050-raportissa esitetään ensimmäistä kertaa yksityiskohtaisesti, mitä energiasektorilta vaaditaan, jotta hiilidioksidipäästöt saataisiin nollatasolle vuoteen 2050 mennessä Pariisin ilmastopöytäkirjan mukaisesti. (Agency, 2021)

Energian jakeluverkoston rakenne on muuttumassa uusiutuvien energialähteiden lisääntymisen myötä sektori-integratiiviseksi. (Kharel & Shabani, 2018) Sektori-integratiivinen energiantuotantojärjestelmä tarkoittaa yhteen liitettyä älykästä energiantuotantojärjestelmää, jossa ei ole enää toisistaan riippumattomia tuotantolaitoksia. (Haanpää, 2022; Työ- ja elinkeinoministeriö, 2020) Vihreiden energialähteiden integrointi osaksi nykyistä energiajärjestelmää on ongelmallista, koska se horjuttaa nykyistä energiantuotantoverkostoa ja sen tehotasapainoa niiden kausittaisen vaihtelun takia. (loopy, 2020) Sen avulla sähkö siirtyy kahteen suuntaan: voimalaitoksista kulutukseen ja kuluttajilta jakeluverkkoon. (Leukkunen et al., 2020; loopy, 2020)

Yksi ratkaisu tähän tehotasapainon ylläpitämiseen on energian varastointijärjestelmän perustaminen. Se edellyttää kuitenkin sellaista varastointijärjestelmää, joka usein vaatii toimiakseen sähköä. Sähköä taas on vaikea varastoida ja välittää pitkiä matkoja, ja sen jakelu on kallista. (Polat & Sahiner, 2022) Yksi mahdollinen ratkaisu näiden uusiutuvien energialähteiden tuottaman ylimääräisen energian varastointitekniikaksi on fotokatalyyttinen vety. Vety varastoidaan varastosäiliöön, ja sitä voidaan hyödyntää, kun kysyntä ylittää hetkellisen tuotantokapasiteetin. (Kharel & Shabani, 2018)

Sen jälkeen, kun Fujishima ja Honda löysivät veden fotolyysin vuonna 1972, fotokatalyyttinen veden hajottaminen auringonvalon, veden ja puolijohteiden avulla vetykaasuksi on herättänyt paljon mielenkiintoa. Fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn tuotannon avulla on mahdollista luoda sähkötön ja puhdas energiantuotantovaihtoehto, joka ottaa huomioon globaalit energiantuotanto- ja ympäristökysymykset. (Lin et al., 2016) Tällä hetkellä 95 % kaikesta tuotetusta vedystä saadaan fossiilisten polttoaineiden, pääasiassa metaanin, höyryreformoinnilla. (Corredor et al., 2019) Vaikka tiedemaailma on ponnistellut intensiivisesti fotokatalyyysin parissa, on tämä energialähde kuitenkin vielä melko uusi ja kaupallisesta näkökulmasta tarkasteltuna edelleen vaikeasti hyödynnettävissä. (Talebi et al., 2021) Suomessa Oulun yliopistossa elektronispektroskopian professori Marko Huttulan johtama tutkimusyksikkö on tutkinut tätä 50 vuotta vanhaa ideaa todella tiiviisti, mutta kehitystyötä etenkin fotokatalyyttien hyötysuhteen ja näkyvän valon absorption kanssa on vielä paljon jäljellä. (Sipola, 2021)

Suomen tavoitteena on olla hiilineutraali yhteiskunta vuoteen 2035 mennessä ja hiilinegatiivinen vuonna 2050. (Haanpää, 2022; Laurikko et al., 2020) Tämä tavoite vaatii runsaasti muutoksia energiantuotannon sektorilla ja edellyttää toimivan energian varastointijärjestelmän hyödyntämistä. Sektori-integraatiolla on paljon potentiaalia tämän tavoitteen saavuttamisessa, sillä sen avulla on mahdollista irtautua fossiilisista energialähteistä. (Haanpää, 2022; loopy, 2020) Tässä työssä vetyä käsitellään käsitteillä vihreä ja harmaa vety. Vihreä vety tarkoittaa sekä fotokatalyyttistä, että uusiutuvaa vetyä. (*Vetystrategia ilmastoneutraalille Euroopalle*, 2020) Harmaalla vedyllä tarkoitetaan fossiilisista polttoaineista tuotettua vetyä. (Laurikko et al., 2020)

Tässä työssä tarkastellaan kolmea tutkimuskysymystä:

1. Mikä on vihreän vedyn rooli sektori-integratiivisessa energiantuotannossa vuoteen 2050 mennessä?
2. Minkälaisia haasteita ja mahdollisuuksia fotokatalyyysiin ja fotokatalyytteihin tällä hetkellä liittyy?
3. Millaiset ovat fotokatalyyttisesti tuotettu vedyn kustannukset verrattuna aurinkoenergian avulla elektrolyyttisesti tuotettuun vetyyn?

Luvussa 2 käsitellään fotokatalyyysiä käsitteenä ja pohditaan erilaisia vaihtoehtoja parantaa katalyytin hyötysuhdetta. Luvussa 3 pohditaan fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn roolia sektori-integratiivisessa energiantuotantojärjestelmässä globaalilla, EU:n ja Suomen tasolla. Luvussa 4 syvennytään tarkastelemaan fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn tuotantokapasiteettia tulevaisuudessa. Luvussa 5 tarkastellaan fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn kustannuksia elektrolyyttisesti tuotettuun vetyyn verrattuna. Tässä

työssä keskitytään heterogeenisten fotokatalyyttien reaktiomekanismeihin. Homogeenisiä ja hybridimuotoisia fotokatalyyttien reaktiomekanismeja tarkastellaan suppeammin.

## 2. FOTOKATALYYSI

Fotokatalyysillä tarkoitetaan valokemiallista reaktiota, jossa valon avulla aktivoidaan reaktiossa esiintyvä fotokatalyytti. Fotokatalyysin aikana samanaikaisesti tapahtuu kaksi reaktiota: fotogeneroitujen aukkojen hapettuminen ja fotogeneroitujen elektronien pelkistyminen. Sekä hapettumis- että pelkistymisreaktion tulee olla stoikiometrisessä tasapainossa keskenään, jotta reaktioon osallistuva fotokatalyytti ei itsessään kulu. (Fujishima et al., 2008) Reaktioon osallistuvalla katalyytillä on merkittävä rooli suunniteltaessa fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn laaja-alaista tuotantoa. Fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn läpimurto vaatii vakaita ja tehokkaita katalyyttejä, jotka toimivat näkyvän valon spektrillä (Lin et al., 2016) aallonpituusalueella 380–750 nm (Ismail & Bahnemann, 2014).

### 2.1 Fotokatalyysin mekanismi

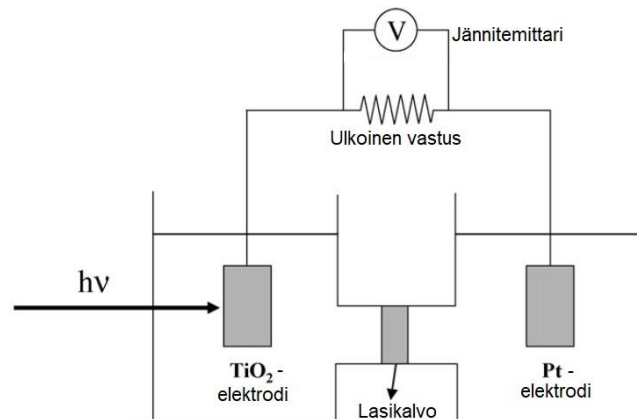
Fotokatalyyttisessä prosessissa elektroneja ja protoneja muodostuu puolijohdeiden johtavuus- ja valenssivöille. (Christoforidis & Fornasiero, 2019) Puolijohdeiden elektroninen vyö rakenne on yksi kriittisimmistä ominaisuuksista koko fotokatalyysiprosessissa: sen energia-aukko säätelee sitä, kuinka laajalla alueella puolijohde voi absorboida auringon valoa. Energia-aukolla tarkoitetaan valenssi- ja johtavuusvyön välistä potentiaaliero, joka ilmaistaan yksikössä eV. (Colón, 2016) Puolijohdeiden absorptioalue voi olla ultraviolettisäteilyn tai näkyvän valon aallonpituuden alueella. (Polat & Sahiner, 2022) Ultraviolettisäteilyn osuus maahan tulevasta Auringon säteilystä on kuitenkin niin pieni, että reaktion tehokkuuden kannalta on hyödyllisempää, jos onnistutaan kehittämään puolijohde, jonka absorptioalue sijaitsee näkyvän valon alueella. Maahan tulevasta auringon valosta noin 50 % on infrapunasäteilyä, näkyvää valoa noin 45 % ja ultraviolettisäteilyä noin 5 % (Leukkunen et al., 2020; Polat & Sahiner, 2022).

Auringon sähkömagneettisen säteilyn sisältämää energiaa, fotonien liike-energiaa, tarvitaan elektronin virittämiseen valenssivyöltä johtavuusvyölle. (Christoforidis & Fornasiero, 2019) Fotonin sisältämä liike-energia siis muunnetaan fotokatalyysissä puolijohdeiden sisältämien elektronien viritystilaksi. Valenssivyöllä sijaitsevat elektronit absorboivat fotonien sisältämän liike-energian ja virittyvät ylemmälle energiatasolle johtavuusvyölle. Fotonit, joilla on yhtä suuri tai suurempi energia kuin puolijohdeiden

energia-aukko virittävät siis elektroneja valenssivyöltä johtavuusvyölle. (Fujishima & Zhang, 2006) Ihannetapauksessa fotogeneroidut elektronit ja reiät siirtyvät puolijohteen pintaan ja toimivat pelkistäjinä ja hapettimina elektronien luovuttajille. (Polat & Sahiner, 2022). Fotokatalyysissa elektronit ovat siis varauksenkuljettajia. (Qiang et al., 2021)

Honda ja Fujishima tekivät urauurtavan työn löytäessään veden heterogeenisen ftohajoamisen puolijohteiden fotoelektrolyysin avulla. Ennen Hondan ja Fujishiman havaintoja veden hajoamisen oli ajateltu olevan mahdollista ainoastaan sellaisissa olosuhteissa, joissa näytettä säteilytetään ultraviolettivalolla. Se tarkoittaa aallonpituusalueita, joka on alle 190 nm. (Matsuoka et al., 2007; Polat & Sahiner, 2022; Corredor et al., 2019) Teoriassa tähän veden fotokemialliseen hajoamiseen tarvitaan yli 1,23 eV:n suuruinen potentiaaliero anodin ja katodin välille, jotta veden ftohajoaminen on mahdollista. Tämä 1,23 eV:n suuruinen potentiaaliero vastaa fotonin sisältämää energiaa aallonpituudella 1010 nm. (Matsuoka et al., 2007) Näkyvän valon spektri on siis energisesti riittävällä tasolla veden ftohajottamiseen.

Kuvassa 1 on esitetty Hondan ja Fujishiman koejärjestelyitä havainnollistava kuva. Se havainnollistaa sähkökemiallisen kennoa, jossa  $\text{TiO}_2$ -elektrodi ja Pt-elektrodi ovat kytketty toisiinsa ulkoisen jännitteen avulla. Tällä koejärjestelyllä Honda ja Fujishima huomasivat, että  $\text{TiO}_2$ -elektrodin valosäteilytys pienen ulkoisen jännitteen avulla johti vedyn kehittymiseen Pt-elektrodin pinnalla ja hapen kehittymiseen  $\text{TiO}_2$ -elektrodin pinnalla. (Fujishima & Zhang, 2006; Matsuoka et al., 2007)



**Kuva 1. Sähkökemiallinen kenno, jossa  $\text{TiO}_2$ -elektrodi on yhdistetty Pt-elektrodiin. Muokattu lähteestä (Matsuoka et al., 2007).**

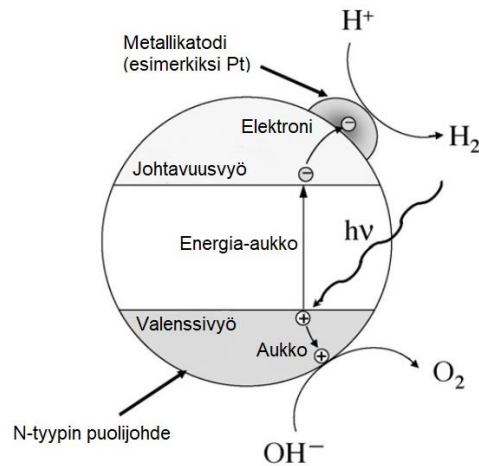
Sähkökemiallisen kennoston kennoreaktiot voidaan jakaa kahteen osaan: anodi- ja katodireaktioon. Hondan ja Fujishiman tutkimus herätti maailmanlaajuisesta kiinnostusta, koska se osoitti, että vedyn tuottaminen puhtaana energialähteenä vedestä ja auringon säteilystä on mahdollista. (Matsuoka et al., 2007) Näitä kennoreaktioita kuvataan kaavoissa (1) – (4):



Kaavalla (1) kuvataan auringon valon sisältämien fotonien ( $h\nu$ ) absorboitumista anodille (Polat & Sahiner, 2022). Reaktiossa syntyy fotogeneroituja elektroneja ( $e^-$ ) ja protoneita ( $h^+$ ).  $\text{TiO}_2$ -anodilla tapahtuvaa reaktiota kuvataan kaavassa (2). Positiivisella anodilla vesimolekyylit hapettuvat happimolekyyleiksi ja syntyy positiivisia vetyioneja ( $\text{H}^+$ ). Katodireaktiota Pt-elektrodilla kuvataan kaavalla (3). Reaktiossa negatiivisella katodilla olevat vetyionit pelkistyvät vetymolekyyleiksi ( $\text{H}_2$ ). Sähkökemiallisen kennon kokonaisreaktiota kuvataan kaavalla (4).

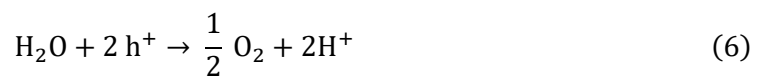
### 2.1.1 Yksivaiheinen järjestelmä

Bardin konsepti soveltaa sähkökemiallisen kennoston toimintaperiaatetta. Se tarkoittaa fotokatalyyttistä lähestymistapaa, jossa hyödynnetään fotosähkökemialla ilman ulkoista jännitelähdettä. (Matsuoka et al., 2007; Fujishima & Zhang, 2006) Veden yksivaiheinen fotokatalyyttinen hajottaminen toteutetaan auringon valon ja puolijohdehiukkasten tai -jauheiden muodostamien fotokatalyyttien avulla. Tällaista fotokatalyyttia, jossa fotokatalyytti on jauhemaisena liuoksessa, kutsutaan heterogeeniseksi fotokatalyyksiksi. (Fujishima & Zhang, 2006) Ilmiötä havainnollistetaan kuvassa 2. N-tyyppisen puolijohdefotoanodin tapauksessa  $\text{O}_2$  muodostuu fotoanodilla ja  $\text{H}_2$  syntyy metallikatodilla. N-tyyppinen puolijohde tarkoittaa siis sellaista seosta, jossa valenssielektroneita on enemmän kuin runkoatomeja. (Fujishima et al., 2008) Homogeeninen fotokatalyytti puolestaan tarkoittaa, että fotokatalyyssissä fotokatalyytti on hajotettavien komponenttien kanssa samassa olomuodossa esimerkiksi nesteinä (Segler, 2013).



**Kuva 2. Bardin konsepti. Muokattu lähteestä (Matsuoka et al., 2007).**

Termodynaamisesta näkökulmasta veden hajoamisreaktio on epäsuotuisa. Se ei ole spontaani reaktio ja vaatii tapahtuakseen sähköenergiaa Gibbsin vapaaenergian mukaisen määrän. Veden tapauksessa NTP-olosuhteissa (1 atm, 293,15 K) Gibbsin vapaaenergian teoreettinen suuruus on  $\Delta G^\circ = 237 \text{ kJ/mol}$ . (Colón, 2016; Polat & Sahiner, 2022) Hajoamisreaktioita kuvataan kaavoilla (5) – (8):



Fotokatalyyttisessä veden hajoamisessa anodille eli valenssivyölle muodostuneet positiiviset aukot ovat hapettavia ja puolestaan katodille eli johtavuusvyölle siirtyneet elektronit pelkistäviä. (Fujishima & Zhang, 2006) Kaavalla (5) kuvataan fotonien absorboitumista anodille. Kaavoilla (6) ja (7) kuvataan anodilla ja katodilla tapahtuvia hapettumis- ja pelkistymisreaktioita. Kennon kokonaisreaktiota kuvataan kaavalla (8).

$$\text{Energia - aukko } (E_g^0) = \frac{hc}{\lambda}, \quad (9)$$

jossa  $h$  tarkoittaa Plancin vakiota,  $c$  valonnopeutta ja  $\lambda$  aallonpituutta. Valenssi- ja johtavuusvyön väliin muodostuvaa aluetta nimitetään energia-aukoksi  $E_g$  (Miseki & Sayama, 2019). Fotokatalyyttien valenssi- ja johtavuusvyöiden sijainti määrittelee fotokatalyytin hyödynnettävyyden fotokatalyyttisessä prosessissa ja sen valintaan vaikuttavat sekä sen pelkistys- että hapettumisprosessien redoxpotentiaalit. Redoxpotentiaali tarkoittaa hapettumis- ja pelkistymispotentiaalia. (Matsuoka et al., 2007; Fujishima & Zhang, 2006) Fotokatalysaattorin tulisi energiaukon suuruudeltaan

siis osua veden hapettumis- ja pelkistymisprosessien redoxpotentiaalien välille. Näkyvän valon aallonpituudella energia-aukon tulisi olla kaavan (9) mukaan välillä  $1,23 \text{ eV} < E_g < 3,26 \text{ eV}$ . (Colón, 2016; Navarro et al., 2009; Polat & Sahiner, 2022)

Jotta fotokatalyyttinen reaktio voi tapahtua, on neljän ehdon täytyttävä: Katalyytin valenssi- ja johtavuusvöiden redoxpotentiaalien on oltava yhteensopivat veden hajoamispotentiaalien kanssa, pintareaktion on oltava kiihtyvä, taaksepäin suuntautuvia reaktioita on pyrittävä tukahduttamaan ja fotokatalyyttisin on oltava stabiili. (Miseki & Sayama, 2019; Corredor et al., 2019)

Ensimmäisen edellytyksen mukaan reaktiossa käytettävän katalyytin on siis sovelluttava redoxpotentiaaleiltaan reaktioon: valenssi- ja johtavuusvöiden tulisi sijaita niin, että johtavuusvyön tulisi olla negatiivisempi kuin  $\text{H}^+/\text{H}_2$  redoxpotentiaali ja valenssivyön pitäisi olla puolestaan positiivisempi kuin  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  redoxpotentiaalin (1,23 eV). (Miseki & Sayama, 2019; Ismail & Bahnemann, 2014) Toinen edellytys veden fotokatalyyksille on, että katalyyttipinnalla on oltava sellaisia katalyyttisiä ominaisuuksia, jotka edistävät sekä veden pelkistämistä että hapettumisreaktioita. Näitä ovat esimerkiksi kyky absorboida auringon säteilyn näkyvää aallonpituutta. (Leukkunen et al., 2020) Kolmas ehto on, että erilaisten taaksepäin suuntautuvien veden regenerointireaktioiden on oltava mahdollisimman vähäisiä. Mahdolliset regenerointireaktiot on reaktion hyötysuhteen parantamiseksi estettävä. (Colón, 2016) Neljäs ehto on, että katalyyttimateriaalin on oltava fotokatalyyttisen reaktion aikana stabiili. Lisäksi vety- ja happikaasujen muodostumisnopeuksien seuraaminen on tärkeää, jotta tiedetään, tapahtuuko fotokatalyyttinen veden hajoaminen todellisuudessa. Vety- ja happikaasujen hajoamisnopeuksien tulisi ideaalisessa tilanteessa olla toisiinsa suhteessa  $\text{H}_2/\text{O}_2 = 2$ . (Miseki & Sayama, 2019; Colón, 2016)

Termodynaamisesta näkökulmasta tarkasteltuna veden fotokatalyyttisen hajoamisreaktion pitäisi olla helposti saavutettavissa käyttämällä fotoindusoitua katalyyttistä prosessia millä tahansa materiaalilla, joka täyttää vaadittavat reunaehdot. Reaktion on kuitenkin endoterminen eli lämpöenergiaa sitova reaktio ja tällaisia puolijohteita ja reaktioratkaisuja, jotka täyttävät kaikki neljä ehtoa on hyvin rajallinen määrä. (Miseki & Sayama, 2019; Colón, 2016) Lisäksi katalyytin hyötysuhteen tulisi olla kaupallisesta näkökulmasta tarkasteltuna samaa suuruusluokkaa kuin aurinkokennoston avulla tuotetun elektrolyyttisen vedyn tapauksessa eli noin 5–15 %. (Schneidewind, 2022; Miseki & Sayama, 2019)

### 2.1.2 Fotokatalyyttinen Z-skenaario

Toinen lähestymistapa fotokatalyyttisen veden hajoamiseen on soveltaa kaksivaiheista valoherkistymismekanismia kahden fotokatalyytin välillä. Prosessi on saanut innoituksensa vihreiden kasvien luonnollisesta fotosynteesistä, ja se tunnetaan nimellä fotokatalyyttinen Z-skenaario (Z-scheme). (Ismail & Bahnemann, 2014) Fotokatalyyttinen Z-skenaario perustuu siihen, että fotogeneroituja elektroneja siirretään komposiittien välillä epäsuorasti erisuuruisia energia-aukkoja hyödyntäen. (Qiang et al., 2021) Siinä siis hyödynnetään kahden eri komposiitin heterojunktionaalista rakennetta. Se tarkoittaa sellaista fotokatalyyttiä, joka koostuu sekä hapettavasta että pelkistävästä fotokatalyytistä. Näillä kummallakin on erilainen viritysaallonpituus ja niiden välille luodaan liitoskohdassa heteroristeys. (Polat & Sahiner, 2022) Liitoskohdalla tarkoitetaan valenssi- ja johtavuusvyön liitoskohtaa. (Qiang et al., 2021)

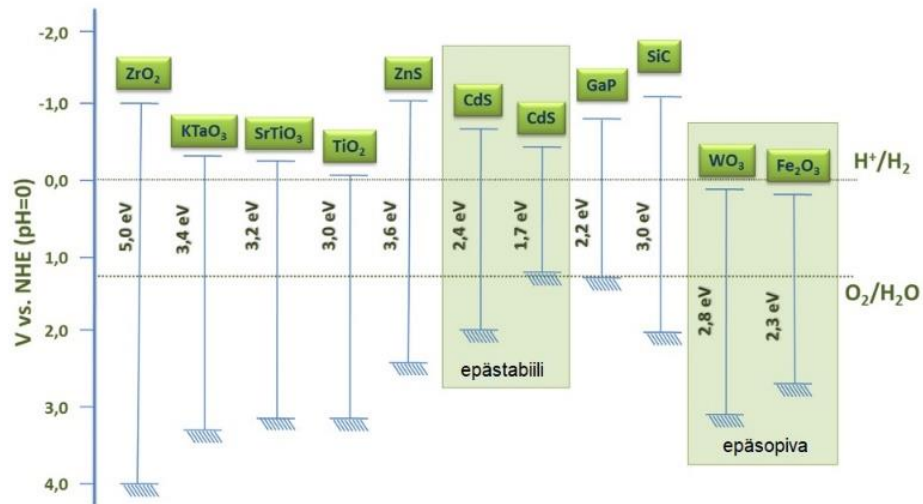
Fotokatalyyttisen Z-skenaario haittapuolena on siihen tarvittava fotonien määrä: veden hajoamisen aikaansaamiseksi fotonien määrän on oltava kaksi kertaa suurempi kuin yksivaiheisessa järjestelmässä. (Ismail & Bahnemann, 2014) Toisaalta heterojunktionaalinen rakenne parantaa fotogeneroitujen elektronien erottamista ja siirtymistä puolijohteen pintaa. Rakenteen avulla pystytään ehkäisemään elektronien rekombinaatiota ja hyödyntämään laajempaa fotonispektriä esimerkiksi kytkemällä toisiinsa ultraviolettivalolla virittyvä puolijohde ja näkyvän valon virittämä puolijohde. (Corredor et al., 2019; Polat & Sahiner, 2022)

## 2.2 Fotokatalyytin ominaisuuksia

Fotokatalyytin päätehtävä on mahdollistaa pelkistys- ja hapettumisreaktioiden tapahtuminen säteilytyksen aikana (Polat & Sahiner, 2022) eli katalysoida fotokatalyyttistä veden hajoamista. Toimintaperiaatteen mukaan fotokatalyytit voidaan jakaa kolmeen osaan: heterogeenisiin ja homogeenisiin fotokatalyytteihin, sekä hybrideihin fotokatalyytteihin. Hybridimuotoiset fotokatalyytit on kehitetty hyödyntämällä sekä heterogeenisten että homogeenisten fotokatalysaattoreiden ominaisuuksia. Homogeenisten fotokatalyyttien ja hybridimuotoisten fotokatalyyttien suurimmat haasteet ovat kemiallinen aikastabiilisuus, prosessien heikko kvanttituotto (kaava (11)), sekä fotokatalyyttien heikko vesiliukoisuus. (Corredor et al., 2019) Käytännön sovellutuksissa käytettävän fotokatalyytin tärkeimmät ominaisuudet ovat laaja absorptioalue, pitkäaikainen stabiilisuus, tehokas varauksen erottaminen sekä vahva redox-kyky. (Polat & Sahiner, 2022) Ideaalisessa tapauksessa fotokatalyytti olisi myös kemiallisesti ja biologisesti inertti prosessissa. (Carp et al., 2004)

## 2.2.1 Energia-aukko

Kuten jo luvussa 2.1 on todettu, katalyytin energia-aukon suuruus on ratkaisevassa roolissa katalyytin hyödynnettävyyden kannalta. Ensimmäisten fotokatalyyttistä veden hajoamista kuvaavien havaintojen jälkeen on tutkittu hyvin paljon erilaisia fotokatalyyttivaihtoehtoja (Colón, 2016). Kuvassa 3 on esitetty erilaisia puolijohdevaihtoehtoja ja niiden energia-aukkoja verrattuna veden redoxpotentiaaleihin fotokatalyysissä.



**Kuva 3. Valittujen puolijohdevaihtoehtojen energia-aukot ja niiden sijainnit suhteessa veden hajoamisreaktion redoxpotentiaaleihin. Muokattu lähteestä (Colón, 2016).**

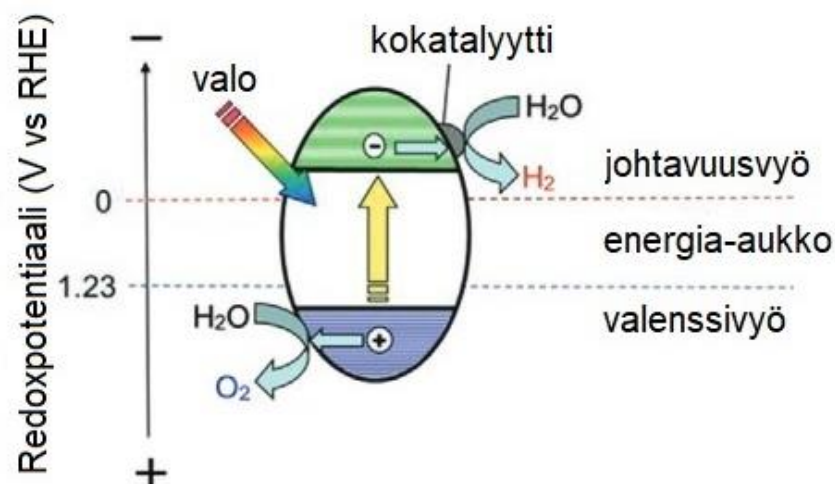
Kuvassa 3 olevista fotokatalyyteistä tutkituimmat fotokatalyytit ovat TiO<sub>2</sub> ja SrTiO<sub>3</sub>, vaikka ne absorboivatkin auringon valoa vain sen spektrin ultraviolettilueella (Colón, 2016; Leukkunen et al., 2020). Kuvassa olevat WO<sub>3</sub> ja Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ovat sopimattomia fotokatalyyteiksi, koska niiden johtavuusvyön redoxpotentiaalit ovat liian positiiviset verrattuna H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>-elektrodipintaan. Ne siis hapettavat veden hapeksi, eivätkä vedyksi. (Carp et al., 2004) Saatavilla olevista sulfideista CdS, jonka E<sub>g</sub> on 2,4 eV, on luultavasti tutkituin metallisulfidifotokatalyytti fotokatalyysissä sen näkyvän valon absorptio ansiosta. (Colón, 2016; Christoforidis & Fornasiero, 2017)

## 2.2.2 Erotusmekanismit ja kokatalyytit

Fotokatalyyttisen vedyn tuotannossa on haasteena myös syntyneiden kaasujen, vedyn ja hapen erottaminen toisistaan. Erotuskustannukset ovat korkeat, joka osoittaa, että vety- ja happikaasut ovat erotettava toisistaan fotokatalyysin alusta asti. Erotusmekanismeja varten on tutkittu Z-skenaariota hyödyntäviä nanorakenteisia kiteisiä materiaaleja, joiden avulla vety- ja happikaasut voidaan tuottaa kahdessa eri paikassa. Yksi esimerkki tällaisesta nanorakenteisesta materiaalista on InGaN/GaN-

nanopiiri mutta sen hyötysuhde ja tehokkuus on vielä hyvin alhaisella tasolla. (Idriss, 2021; Ismail & Bahnemann, 2014)

Kokatalyytin käyttäminen neste-kiinteä-fotokatalyysissä parantaa hyötysuhdetta merkittävästi, ja käytännössä ilman kokatalyyttiä toimivat fotokatalyytit ovat H<sub>2</sub>-tuotannon suhteen passiivisia. (Christoforidis & Fornasiero, 2017) Kokatalyytti tarkoittaa reaktioon osallistuvaa, usein metallipohjaista katalyyttiä. Se toimii reaktiossa elektronin kuljettajana puolijohteen rajapintaan (Colón, 2016) ja siten siis mahdollistaa tehokkaamman varauksen erottumisen valenssivyöltä johtavuusvyölle. Se vähentää reaktion rekombinaationopeutta ja parantaa siten yleistä reaktion hyötysuhdetta. (Colón, 2016; Fujishima et al., 2008) Rekombinaatiolla tarkoitetaan ilmiötä, jossa varauksenkuljettajat kulkevat liitoskohdan läpi lämpöliikkeen vaikutuksesta ja reaktiotuotteet palautuvat lähtöaineikseen. (Christoforidis & Fornasiero, 2017; Matsuoka et al., 2007; Miseki & Sayama, 2019) Jalometallipohjaiset kokatalyytit (esimerkiksi Pt, Au ja Pd) ovat korkean aktiivisuutensa takia tällä hetkellä käytetyimpiä kokatalyyttejä (Colón, 2016), joista Pt vaikuttaa yhdeltä parhaalta vaihtoehdolta titaanidioksidin pariin. H<sub>2</sub>-tuotannon perusteella jalometallipohjaiset kokatalyytit voidaan laittaa seuraavaan järjestykseen: Pt/TiO<sub>2</sub> > Au/TiO<sub>2</sub> > Pd/TiO<sub>2</sub> > Rh/TiO<sub>2</sub> > Ag/TiO<sub>2</sub> > Ru/TiO<sub>2</sub>. (Christoforidis & Fornasiero, 2017) Kuvassa 4 esitetään reaktiomekanismi veden hajoamiselle hapeksi ja vedyksi fotokatalyysissä, jossa on jauhemaisen fotokatalyytin lisäksi katodilla kokatalyytti. (Miseki & Sayama, 2019; Fujishima et al., 2008) Kuvassa 3 V tarkoittaa valenssivyön redoxpotentiaalia ja RHE tarkoittaa johtavuusvyön redoxpotentiaalia.



**Kuva 4. Yksinkertaistettu kuva reaktiomekanismeista, joilla vesi hajoaa vety- ja happikaasuksi jauhemaisessa fotokatalyysissä. Muokattu lähteestä (Miseki & Sayama, 2019).**

Jalometallipohjaisten kokatalyyttien aktiivisuudesta huolimatta tarvitaan tehokkaita jalometallittomia vaihtoehtoja, jotta vedyn tuotannosta saataisiin tehtyä ekologisempi prosessi. Viimeaikainen tutkimus näyttääkin, että fotokatalyyttisessä vedyn tuotannossa on onnistuttu hyödyntämään erilaisia siirtymämetallipohjaisia kokatalyyttejä, kuten oksideja, hydroksideja ja sulfideja. (Christoforidis & Fornasiero, 2017) Tutkimukset osoittavat myös, että elektronireseptorien, kuten vetyperoksidin, otsoni ja persulfaatin lisääminen toimii hyvin reaktionopeuden parantajana: nämä elektronireseptorit ovat pelkistyspotentiaaliiltaan suurempia kuin pelkkä molekulaarinen happi. (Fujishima et al., 2008)

### 2.2.3 Liuoksen pH

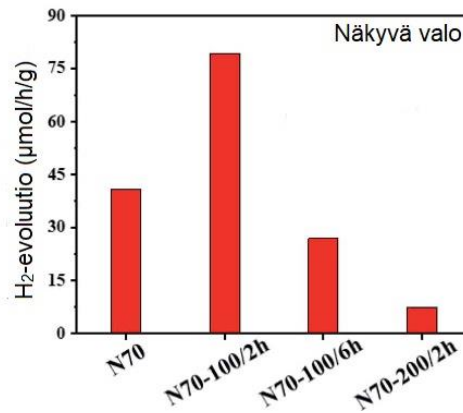
Liuoksen pH vaikuttaa useilla tavoilla fotokatalyyttisessä prosessissa (Miseki & Sayama, 2019; Christoforidis & Fornasiero, 2017). Reaktion hyötysuhdetta voidaan parantaa optimoimalla järjestelmän toimintaolosuhteet, joista yksi tärkein on liuoksen pH. Käytetyn katalyytin isoelektrinen piste (IPE) vaikuttaa liuoksessa olevien aineiden absorboitumiseen katalyytin pinnalle. Isoelektrinen piste tarkoittaa kunkin aineen pH arvoa, jossa aineen pinnan nettovarauksena on nolla. (Corredor et al., 2019)

Vedyn tuotantonopeus riippuu voimakkaasti liuoksen pH-arvosta. (Miseki & Sayama, 2019; Christoforidis & Fornasiero, 2017) Tämä johtuu siitä, että korkeammassa pH:ssa molekyylit hajoaa ja sen anioninen muoto pystyy kaappaamaan fotogeneroidut, positiivisesti varautuneet reiät tehokkaammin. Emäksisessä liuoksessa hapen absorptio on negatiivisesti varautuneella  $\text{TiO}_2$ -elektrodipinnalla, kun taas happamissa olosuhteissa absorptiota ei tapahdu johtuen pinnan deprotonoitumisesta. Neutraaleissa tai happamissa olosuhteissa protoneilla on siis alhaisempi protonikonsentraatio jolloin negatiivisesti varautunut pinta vetää puoleensa anioneja (Christoforidis & Fornasiero, 2017; Corredor et al., 2019). Lisäksi voidaan todeta, että fotokatalyyttisen prosessin vedyn tuotantonopeutta parantaa työskentely pH-arvolla, joka on lähellä katalyytiin osallistuvan liuoksen reaktioväliaineen  $\text{pK}_a$ -arvoa. (Corredor et al., 2019)

### 2.2.4 Lämpötila ja stabiilisuus

Fotokatalyyttistä aktiivisuutta on pystytty kasvattamaan myös säätämällä lämmitysprosessin lämpötilaa. (Talebi et al., 2021) Simulointi osoittaa, että lämpötilalla on monimutkainen vaikutus fotokatalyyttisen veden hajoamisen aktiivisuuteen, koska se voi samanaikaisesti muuttaa elektronien aktivoitumista, reikien rajapinnan siirtoa ja elektronien rajapinnansiirtoa. (Liu, 2016) Lämpötilan kasvattamisen on havaittu laskevan reaktionopeutta (Colón, 2016) ja kuvan 5 mukaisesti nähdään, että suurimmat vetykaasun muodostumisnopeudet saavutetaan kyseisen fotokatalyytin tapauksessa

lämpötilan ollessa 100 °C ja pienimmät reaktionopeudet kun lämpötila on 200 °C. Lämpötilan ollessa 100 °C vetykaasun muodostumisnopeus on noin kaksinkertainen verrattuna standardiolosuhteissa tehtyihin mittauksiin. (Talebi et al., 2021)



**Kuva 3. Hyötysuhteita lämpötilan funktiona (Talebi et al., 2021).**

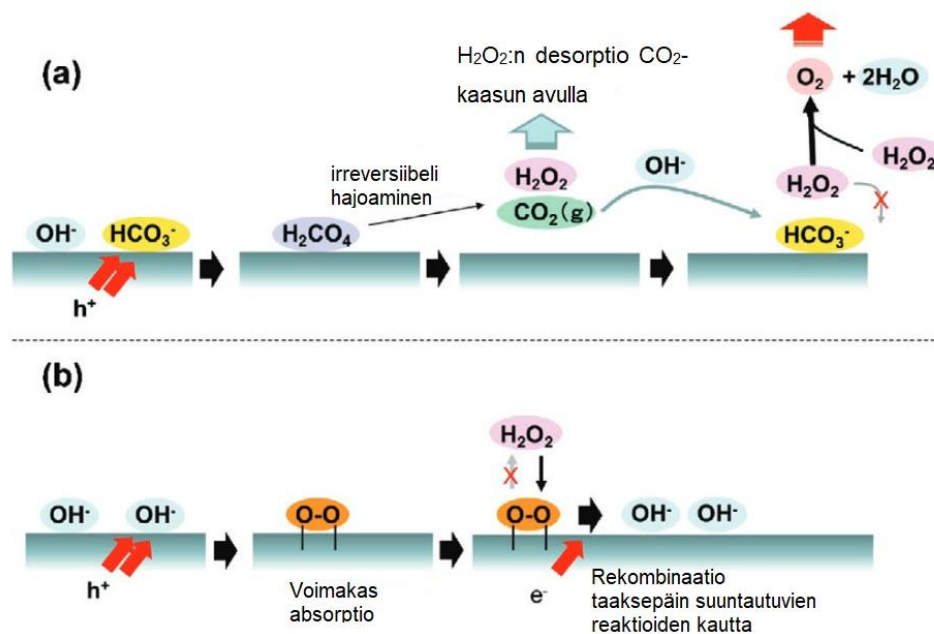
Lämpötilan kasvattaminen ei siis paranna reaktionopeutta, mutta pienillä lämpötilan muutoksilla ei juuri ole vaikutusta. Tämä johtuu siitä, että fotokatalyyttisessä prosessissa on hyvin alhaiset aktivointienergiat verrattuna muihin termodynaamisiin reaktioihin (Carp et al., 2004). Joidenkin kokatalyyttien käyttö, esimerkiksi NiO<sub>x</sub>:in käyttöä rajoittaa sen korkeat aktivaatiolämpötilat. (Ismail & Bahnemann, 2014)

Yksi kriittinen parametri fotokatalyyttiä suunniteltaessa on sen fysikaalinen ja kemiallinen stabiilisuus. (Polat & Sahiner, 2022) Käytännön sovellutuksia varten fotokatalyytin on oltava sekä tehokas vedyn tuottaja että stabiili katalyytti. Stabiilisuustestejä fotokatalyytille voidaan tehdä koejärjestelyllä, jossa on pitkäaikaisia katalyyttisiä reaktiota. Katalysaattorin stabiilisuuden indikaattori on saatujen reaktiotuotteiden konsentraation jatkuva kasvu tai vakaa reaktionopeus pidemmällä säteilytysajalla. Stabiilisuus on yleinen ongelma etenkin metallisulfideille. (Christoforidis & Fornasiero, 2017) Taulukossa 1 on esitelty muutamien fotokatalyyttien stabiilisuuksia tunnin aikayksikköä kohden.

### 2.2.5 Uhrireagenssit

Erilaiset uhrireagenssit fotokatalyytin vesiliuoksessa pystyvät kasvattamaan fotokatalyytin hyötysuhdetta ja vedyn tuotannon tehokkuutta. (Guo et al., 2021; Polat & Sahiner, 2022) Uhrireagenssi tarkoittaa reaktioon osallistuvaa, vesiliuoksessa olevaa reagenttia, joka toimii elektroninluovuttajana ja helpottaa veden pelkistämistä. (Polat & Sahiner, 2022) Useimmat fotokatalyytit eivät edes pysty hapettamaan vettä ilman uhrireagenssin käyttöä. (Corredor et al., 2019) Selvästi tutkituin fotokatalyytti erilaisten uhrireagenssien suhteen on Pt/TiO<sub>2</sub> -elektrodipari.

Tyypillisesti Pt/TiO<sub>2</sub> -elektrodipari on NaOH-liuoksessa (Miseki & Sayama, 2019) sillä on todettu, että vedyn tuotantonopeutta on pystytty kasvattamaan lisäämällä vesiliuokseen alkoholeja. Vedyn tuotantonopeuksien kasvu johtuu siitä, että OH-ryhmien lisääminen liuokseen johtaa vedyn ja hiilidioksidin lisääntymiseen Pt/TiO<sub>2</sub>-katalyytillä: se parantaa absorptiota ja toimii pelkistimenä. Etanoli on alkoholeista tehokkain uhrireagenssi. (Christoforidis & Fornasiero, 2017) Toisaalta on myös havaittu, että vaihtamalla pelkän NaOH:n tilalle karbonaatti-ionin sisältävän liuoksen esimerkiksi Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> tai K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> saadaan reaktioastetta kasvatettua merkittävästi. Fotokatalyysissä, jossa oli mukana karbonaatti-ioni, syntyi kaasuja yhteensä 36,4 mmol (24,3 mmol H<sub>2</sub> ja 12,1 mmol O<sub>2</sub>). NaOH:n liuoksessa, jossa ei ollut karbonaatti-ioniä vastaava kaasujen kokonaismäärä oli 3,8 mmol. (Miseki & Sayama, 2019) Tilannetta havainnollistetaan kuvassa 6.



**Kuva 4. Karbonaatti-ionin vaikutus fotokatalyyttiseen reaktiomekanismiin a) karbonaatti-ionin kanssa b) ilman karbonaatti-ioniä. Muokattu lähteestä (Miseki & Sayama, 2019).**

Kuvassa 6b havainnollistetaan Pt/TiO<sub>2</sub>-elektrodiparilla tapahtuvaa välituotteiden palautumista lähtöaineiksi. Vedessä oleva vetyperoksidi absorboituu voimakkaasti erilaisten oksidien, esimerkiksi titaanidioksidin pinnalle. Anodilla muodostunut happi pelkistyy siis takaisin hydroksyyli-ioniksi sen reagoidessa vetyperoksidin kanssa. (Miseki & Sayama, 2019) Tämä rekombinaatioprosessi on vakava ongelma, ja yksi ratkaisu sen välttämiseen voisi olla välituotteiden nopea desorptio pinnalta. Kuvassa 6a havainnollistetaan karbonaatti-ionin vaikutusta fotokatalyyttiseen reaktioon. Karbonaatti-ionin katalysoimassa reaktiossa välituotteet desorptoituvat nopeasti. Desorptio tarkoittaa absorptioon vastakohtaa eli esimerkiksi molekyylien

irtaantumisprosessia katalyytipinnalta. (Miseki & Sayama, 2019) Karbonaatti-ionilla on siis tärkeä rooli prosessin palautuvien reaktioiden vähentämisessä ja välttämässä. Liuoksessa oleva karbonaatti-ioni hajoaa edelleen epästabiilisuutensa vuoksi vetyperoksidi- ja hiilidioksidikaasuksi. (Miseki & Sayama, 2019) Kuvan 6a mukaisesti vetyperoksidin desorptio pinnalta kiihtyy. Veteen muodostunut hiilidioksidikaasu muodostaa hydroksyyli-ionin kanssa uudelleen karbonaatti-ionin ja vedessä oleva vetyperoksidi hajoaa spontaanisti hapeksi ja vedeksi. (Miseki & Sayama, 2019) Menetelmällä saadaan siis parannettua katalyytin hyötysuhdetta, kun uhriaineena käytetään NaOH:n lisäksi karbonaatti-onia sisältävää liuosta.

Vedyn tuotantonopeudet riippuvat kuitenkin voimakkaasti uhriagenssin konsentraatiosta. Yleisesti voidaan todeta, että käytettävän uhriagenssin tulisi sisältää OH-ryhmä, olla rakenteeltaan yksinkertainen, olla hyvin affiinen katalyytin pintaan sekä olla tehokas elektroninluovuttaja. (Christoforidis & Fornasiero, 2017) Nykytiedon mukaan sopivimman uhriagenssin ja sen konsentraation valinta mihin tahansa fotokatalyyttiseen vedyn tuotantojärjestelmään on kuitenkin enimmäkseen empiiristä ja riippuu valittavasta fotokatalyytistä. (Corredor et al., 2019) Sen käyttöön liittyy kuitenkin kaksi heikkoutta: uhriagenssia käyttämällä voidaan toteuttaa vain toinen fotokatalyyysiin puolireaktioista, joko hapen tai vedyn tuottaminen ja lisäksi prosessin jatkuminen edellyttää sen jatkuvaa syöttöä. (Polat & Sahiner, 2022)

## 2.3 Potentiaalisia fotokatalyyttejä

Potentiaalisia näkyvän valon aallonpituudella toimivia fotokatalyyttejä on tutkittu paljon, mutta useimmilla niistä on kuitenkin alhainen hyötysuhde. (Polat & Sahiner, 2022) Taulukkoon 1 on koottu erilaisten fotokatalyyttien hyötysuhteita (AQE). AQE (kaava (11) tarkoittaa näennäistä kvanttitehokkuutta. Fotokatalyyttejä tutkivan tutkimusalan yleinen prioriteetti on kehittää fotokatalyyttimateriaaleja sellaisiksi, joiden avulla voidaan päästä aurinkoenergian muuntamisessa yllettäviin hyötysuhteisiin. (Miseki & Sayama, 2019; Ismail & Bahnemann, 2014)

### 2.3.1 Grafiittinen hiilinitridi (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

Grafiittisen hiilinitridin tapauksessa hyödynnetään fotokatalyyttistä Z-skenaariota ja se on yksi esimerkki fotokatalyytistä, jossa yhdistetään kahden eri materiaalin heterojunktionaalinen rakenne (Polat & Sahiner, 2022): hiilinanorakenteet (CNS) yhdistetään epäorgaanisiin nanomateriaaleihin ja saadaan nanohybridi. (Christoforidis & Fornasiero, 2017) Grafiittinen hiilinitridi on saanut paljon huomiota helpon synteesin, korkean kemiallisen ja fysikaalisen stabiilisuuden, runsauden sekä sopivan energia-

aukon ansiosta (Christoforidis & Fornasiero, 2017; Corredor et al., 2019; Polat & Sahiner, 2022). (Corredor et al., 2019) Se on hiilen allotroopeista vakain sen vahvojen kovalenttisten sidosten ansiosta: ne antavat sille sekä sen kemiallisen että fysikaalisen stabiilisuuden. Lisäksi se koostuu sellaisista alkuaineista, hiilestä ja timestä, joita on maankuoressa runsaasti saatavilla ja se on helppo syntetisoida (Polat & Sahiner, 2022). Nämä tekevät siitä yhdessä sekä myrkyttömän, että halvan materiaalin. (Christoforidis & Fornasiero, 2017)

Grafiittisen hiilinitridin energia-aukko on suuruudeltaan 2,7 eV ja se vastaa aallonpituutta 460 nm (Polat & Sahiner, 2022). Sen energia-aukko on suuruudeltaan sopivampi verrattuna esimerkiksi taulukossa 1 esitettyyn CdS:ään. (Corredor et al., 2019) ja olisi aallonpituusalueensa puolesta sopiva näkyvän valon aallonpituudelle. Monissa tapauksissa myös tällaisten orgaanisten ja epäorgaanisten materiaalien kytkentä toisiinsa on myös parantanut fotokatalyyttistä hyötysuhdetta. (Christoforidis & Fornasiero, 2017) Esimerkiksi grafiittisella hiilinitridillä (g-CN-1) on saavutettu 50,7 % näennäinen kvanttituotto 405 nm:ssä, mikä on korkein koskaan raportoitu arvo konjugoitujen hiilinitridien osalta. Se on saavutettu lisäämällä reaktioon fosfaattia jäljittelemään luonnollista fotosynteesin ympäristöä. g-CN-1-fotokatalyytillä tarkoitetaan melamiinista ( $C_3H_6N_6$ ), kaliumkloridista (KCl) ja litiumkloridista (LiCl) valmistettua fotokatalyyttimateriaalia. (Lin et al., 2016)

Grafiittinen hiilinitridi on kuitenkin hyötysuhteeltaan heikko fotokatalyytti, vaikka se soveltuukin näkyvän valon alueelle ja sillä on raportoitu korkeita yksittäisiä AQE-arvoja. Tämä johtuu pääasiassa sen fotogeneroitujen elektronien ja aukkojen korkeasta rekombinaatiosta ja sen alhaisesta absorptiokertoimesta. Alhaista hyötysuhdetta korjataan kolmella tapaa, jotta grafiittinen hiilinitridi olisi mahdollista kaupallistaa: näkyvän valon alueen laajentaminen, rekombinaationopeuden vähentäminen ja reaktiotuotteiden lisääminen. (Polat & Sahiner, 2022; Christoforidis & Fornasiero, 2017) Grafiittisen hiilinitridin haasteiden ratkaisemiseksi on käytetty kahta keinoa: muuttamalla g- $C_3N_4$ -heterojunktoiden suunnittelunäkökulmia ja lisäämällä fotokatalyysiin fotokatalyytin lisäksi kokatalyytti. (Polat & Sahiner, 2022) Grafiittisen hiilinitridin yksi ratkaisukeino voi olla kiteisessä rakenteessa tai konjukoituissa alayksiköissä. (Lin et al., 2016)

### 2.3.2 Kadmiumsulfidi (CdS)

Sulfidifotokatalyyttejä, erityisesti kadmiumsulfidia CdS, on tutkittu paljon niiden näkyvän valon absorption vuoksi ja se on yksi potentiaalisimmista fotokatalyyttivaihtoehdoista. (Corredor et al., 2019; Ismail & Bahnemann, 2014) Sen energia-aukko on suhteellisen

kapea, 2,4 eV, ja se absorboi näkyvää valoa aallonpituuksilla <510 nm. (Ismail & Bahnemann, 2014)

CdS:n haasteena on sen heikko stabiilisuus. Se on aktiivisuudeltaan poikkeuksellinen fotokatalyytti H<sub>2</sub>-tuotannossa, mutta se on altis rekombinaatioprosessille, jolla on haitallisia vaikutuksia ympäristölle. (Christoforidis & Fornasiero, 2017) Tätä rekombinaatioilmiötä voidaan välttää käyttämällä sellaista uhrireagenssia, joka vie tehokkaasti fotogeneroidut reiät pois CdS:n valenssikaistalta. Parhaita tuloksia on saatu Na<sub>2</sub>S:llä ja Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>:lla. Niiden stabiilisuuden on havaittu olevan yli 100 tuntia. (Corredor et al., 2019; Navarro et al., 2009) CdS:n näennäistä kvanttitehokkuutta (kaava (11)) on saatu kasvatettua myös metallisilla nanohiukkasilla, joilla on korkea kemiallinen ja termien stabiilisuus. Kun ne on kapseloitu hiilikuoreen ja yhdistetty CdS:n kanssa, on näennäiseksi kvanttitehokkuudeksi saatu jopa 20,5 % aallonpituudella 420 nm. (Christoforidis & Fornasiero, 2017)

### 2.3.3 Titaanidioksidi (TiO<sub>2</sub>)

Titaanidioksidi (TiO<sub>2</sub>) on noussut tehokkaimmaksi markkinoilla olevaksi fotokatalyyttimateriaaliksi (Fujishima & Zhang, 2006) ja erityisesti Pt/TiO<sub>2</sub> -elektrodipari on tehokas fotokatalyytti veden hajoamisreaktiossa. (Colón, 2016; Matsuoka et al., 2007) Pt/TiO<sub>2</sub> -elektrodiparin energia-aukon suuruus on 3,2 eV (Leukkunen et al., 2020) ja se vastaa ominaisuuksiltaan hyvin veden hapettumis- ja pelkistymisprosessien redoxpotentiaaleja. Titaanidioksidi on noussut keskeiseen rooliin puolijohdekatalyyttien joukossa myös sen fotokemiallisen stabiilisuuden, myrkyttömyyden ja korkean reaktiivisuuden vuoksi. (Carp et al., 2004; Leukkunen et al., 2020)

Titaanidioksidin hyödyntämiseen liittyy kuitenkin vielä haasteita. (Colón, 2016) Ensimmäinen haaste liittyy fotogeneroitujen aukkojen ja elektroneiden rekombinaatioon: tässä häviöprosessissa valenssi- ja johtavuusvyön varaukset katoavat törmäämällä toisiinsa ja menettävät energiaa lämpönä tai säteilevinä fotoneina (Polat & Sahiner, 2022). Toinen haaste liittyy fotokatalyysin palautuviin reaktioihin: veden hajoaminen vedyksi ja hapeksi on endoterminen reaktio, ja taaksepäin palautuva reaktio on eksoterminen. Veden hajoaminen siis sitoo lämpöenergiaa, eikä siten ole spontaani reaktio. Kolmas haaste on titaanidioksidin kyvyttömyys absorboida näkyvän valon aallonpituuden fotoneita: se pystyy absorboimaan vain UV-säteilyä (Carp et al., 2004). UV-säteilyn osuus auringon säteilyenergiasta on vain 5 % ja fotokatalyyttisen prosessin hyötösuhde heikkenee merkittävästi, jos se pystyy hyödyntämään ainoastaan ultraviolettisäteilyä. Esimerkiksi CdS, joka pystyy hyödyntämään näkyvän valon aallonpituutta, on yltänyt 28,5 %:in

hyötysuhteeseen, kun  $\text{TiO}_2$ -pohjaisilla fotokatalyyteillä hyötysuhteet jäävät taulukon 1 mukaisesti useimmilla alle 15 %:iin. (Colón, 2016; Leukkunen et al., 2020) Titaanidioksidin hyötysuhde ei siis ole vielä riittävällä tasolla kaupallistamisen näkökulmasta (Colón, 2016).  $\text{TiO}_2$ -pohjaisten fotokatalyyttien hyötysuhdetta pystytään parantamaan, jos niiden energia-aukko pystytään fotokatalyyttisessä prosessissa virittämään näkyvän valon tai infrapunasäteilyn alueelle esimerkiksi heterojuntionaalisia rakenteita hyödyntämällä (Leukkunen et al., 2020).

Kokatalyytin osallistumista titaanidioksidin katalysoimaan fotokatalyysiin on tutkittu paljon.  $\text{TiO}_2$  -elektrodipinnalla tapahtuvaa palautumisreaktiota, hapen pelkistymistä, voidaan todennäköisesti vähentää lisäämällä elektrodipinnalle jalometalli-kokatalyytti (Pt, Au, Pd) (Colón, 2016). Yleensä tämän lisääminen myös mahdollistaa heterogeenisen fotokatalyysin reaktioiden kiihdyttämisen. Jalometalli-kokatalyyttien käyttö parantaa vedyn tuotantonopeutta, mutta niihin liittyvät korkeat kustannukset sekä alhainen saatavuus rajoittavat niiden käyttöä. (Corredor et al., 2019)

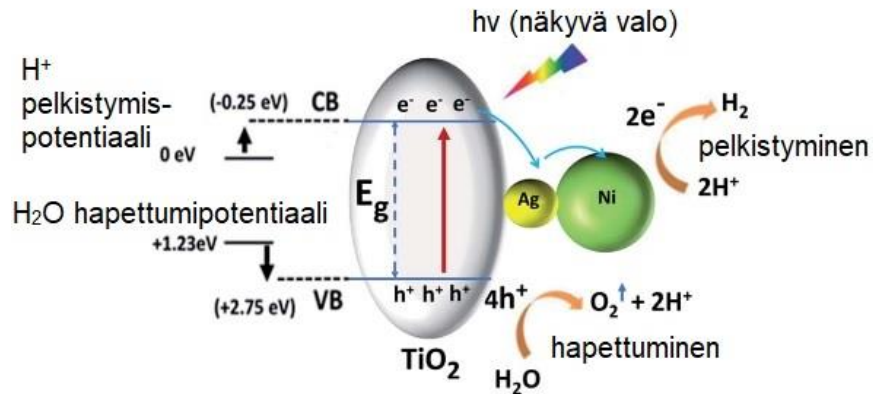
### 2.3.4 $\text{TiO}_2$ -Ag-Ni- ja $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -nanokomposiitit

Oulun yliopiston NANOMO-tutkimusyksikössä on tehty fotokatalyyttien kehittämis- ja tutkimustyötä, ja yksikkö on saanut Euroopan aluekehitysrahaston myöntämää rahoitusta fotokatalyyttien hyötysuhteen kehittämiseen. (*Uusia tehokkaita nanokatalyyttejä auringonvalolla valmistetun vetyenergian tuottamiseksi* | Oulun yliopisto, 2020) Tutkimusyksikön johtavat professorit, Wei Cao ja Marko Huttula, ovat kehittäneet kolme fotokatalyyttiä vetykaasun tuottamiseen: nämä kaikki kolme vaihtoehtoa ovat heteroliitoskomposiitteja. (Leukkunen et al., 2020; Qiang et al., 2021)

$\text{TiO}_2$ -Ag-Ni- ja  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -nanokomposiitit ovat esimerkkejä hybridimuotoisista fotokatalyyteistä ja ne koostuvat kahdesta toisiinsa liitetystä puolijohteesta: myös näissä hyödynnetään fotokatalyyttistä Z-skenaariota. (Corredor et al., 2019; Leukkunen et al., 2020; Ismail & Bahnemann, 2014)  $\text{TiO}_2$ -Ag-Ni-nanokomposiitin fotokatalyyttisten ominaisuuksien huomattava aktiivisuuden ja hyötysuhteen parantuminen johtuvat sen heterojunktionaalisesta rakenteesta. Se mahdollistaa tehokkaan varauksen erottamisen näkyvän valon aallonpituuden alueella, välillä 500–700 nm.  $\text{TiO}_2$ -Ag-Ni-nanokomposiitin suurin absorptiohuippu on 535 nm kohdalla. Kun energia-aukon suuruus on 2,67 eV, fotokatalyyttinen aktiivisuus on suurimmillaan,  $86 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ . (Leukkunen et al., 2020)

Kuvassa 7 havainnollistetaan kahta Ag-nanohiukkasen tärkeää roolia reaktiossa. Ensimmäinen tärkeä rooli on fotogeneroitujen elektronien sieppaaminen  $\text{H}^+$ -ionien vähentämiseksi. Toinen Ag-nanohiukkasen merkittävä rooli on siirtää nämä siepatut

elektronit Ni-nanohiukkasiin, jossa  $H^+$ -ionit pelkistyvät vetykaasuksi  $H_2$ . Näin ollen havaittu  $H_2$ -evoluution kasvu saattaa johtua alhaisemmasta energia-aukosta, joka mahdollistaa suuremman fotokatalyyttisen aktiivisuuden (Leukkunen et al., 2020). Kuvassa VB:llä tarkoitetaan valenssivyötä (valence band) ja CB:llä johtavuusvyötä (conduction band).



**Kuva 7. Kaavamainen havainnollistus  $TiO_2$ -Ag-Ni-nanokomposiitin fotokatalyyttisestä vedyn tuotannosta simuloidussa näkyvän valon säteilytyksessä. Muokattu lähteestä (Leukkunen et al., 2020).**

Toinen Huttulan ja Caon kehittämä fotokatalyytti liittyy jodiseostettuihin  $Bi_2O_2CO_3/Bi_2WO_6$ -heterojunktioihin. Näkyvän valon aallonpituusalueella toimivan fotokatalyytin hyötysuhteeksi saatiin koejärjestelyissä 14,9 %. (Qiang et al., 2021) Tämä vastaa aurinkosähköllä elektrolyyttisesti tuotetun vedyn hyötysuhteita, joiden teoreettinen ja maksimaalinen hyötysuhde on noin 30 %. (Rantanen, 2022)

Koejärjestelyissä simuloidun auringon valon alla sekä  $Bi_2O_2CO_3$ -komposiitin että  $Bi_2WO_6$ -komposiitin fotogeneroidut elektronit ovat virittyneet valenssivöiltä johtavuusvöille.  $Bi_2WO_6$ -johtavuusvöyön elektronit yhdistetään  $Bi_2O_2CO_3$ -valenssivyölle rajapinnan kautta. Tämä asteittainen siirto johtuu pääasiassa kahdesta syystä:  $Bi_2O_2CO_3$ -komposiitin valenssivyön on matalammalla energiatasolla kuin  $Bi_2WO_6$ -komposiitin. Toisekseen komposiittien välille muodostuu säännöllinen kaksikulotteinen heterojunktiorakenne samalaisten soluparametrien takia. Näin  $Bi_2O_2CO_3$ -valenssivyölle saadaan jatkuvasti  $Bi_2WO_6$ -faasin elektroneja, jotka edelleen viritetään  $Bi_2O_2CO_3$ -johtavuusvöille ja muodostetaan vetykaasua. (Qiang et al., 2021)

Fotokatalyyttinen reaktio suoritettiin aallon pituusalueella 380–780 nm.  $Bi_2O_2CO_3/Bi_2WO_6$ -nanokomposiitin absorbanssireunat ovat spektrialueella 350–600 nm. Näytteet osoittavat voimakasta luminesenssia aallonpituudella 420 nm. Luminesenssi tarkoittaa ilmiötä, jossa atomin viritystila purkautuu ja atomi palaa alemmalle viritystasolle samalla palauttaen ylimääräisen energian valona.  $Bi_2O_2CO_3$ -

komposiitin energia-aukko on välillä -1,47 eV-1,79 eV ja Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-komposiitin energia-aukko on välillä 0,05 eV-2,70 eV. (Qiang et al., 2021) Energia-aukkojensa puolesta Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-nanokomposiitti siis sopii hyvin fotokatalyytiksi.

### 2.3.5 Hyötysuhteet

Taulukkoon 1 on koottu erilaisia fotokatalyyttivaihtoehtoja. Niiden mahdolliset hyötysuhteet, vetykaasun muodostumisnopeudet sekä fotokatalyytin stabiilisuus on myös kirjattu taulukkoon. Niiden tietojen kohdalla, joita ei ole ollut saatavilla on merkintä (-). Titaanidioksidista on taulukoitu sen erilaiset kokatalyyttivaihtoehdot ja niiden aktiivisuudet.

**Taulukko 1. Fotokatalyyttien tuotantonopeuksia [ $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ], AQE arvoja [%] ja fotokatalyyttien stabiilisuuksia [h]. AQE (apparent quantum efficiency) tarkoittaa fotokatalyytin näennäistä kvanttitehokkuutta eli hyötysuhdetta. Perustuu lähteisiin (Leukkunen et al., 2020)<sup>[1]</sup>, (Qiang et al., 2021)<sup>[2]</sup>, (Uusia tehokkaita nanokatalyyttejä auringonvalolla valmistetun vetyenergian tuottamiseksi | Oulun yliopisto, 2020)<sup>[3]</sup>, (Polat & Sahiner, 2022)<sup>[4]</sup>, (Corredor et al., 2019)<sup>[5]</sup>, (Lin et al., 2016)<sup>[6]</sup>, (Colón, 2016)<sup>[7]</sup>, (Shi et al., 2022)<sup>[8]</sup>, (Han et al., 2017)<sup>[9]</sup>**

Fotokatalyytti	H <sub>2</sub> [ $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ]	AQE [%]	Katalyytin stabiilisuus [h]
TiO <sub>2</sub> -Ag-Ni <sup>[1]</sup>	86	5,29	-
TiO <sub>2</sub> /Au <sup>[5], [7]</sup>	90	7	24
TiO <sub>2</sub> /Pt <sup>[7]</sup>	250	19,5	-
TiO <sub>2</sub> /Pd <sup>[7]</sup>	170	12,5	4
Pt/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>[4]</sup>	42,6	0,23	-
g-CN-1 <sup>[6]</sup>	-	50,7	-
CdS/MoS <sub>2</sub> <sup>[9]</sup>	493,1	28,5	-
Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> <sup>[2]</sup>	664,5	14,9	-
MoS <sub>2</sub> -Ag-Ni <sup>[3], [8]</sup>	73	7	2064

Jotta eri fotokatalyyttien vertailu olisi mahdollista samankaltaisissa koeolosuhteissa, on kaasujen kehittymisnopeuksille kehitetty niiden hyötysuhdetta kuvaava kaava. Kaavat (10) ja (11) kuvaavat vetykaasun muodostumisnopeutta esimerkiksi yksikössä [ $\mu\text{mol/h}$ ]. (Ismail & Bahnemann, 2014) Kaavat määrittävät fotokatalyytin näennäisen kvanttitehokkuuden (AQE) eli hyötysuhteen. Vaikka kaikki ultraviolettivalo 400 nm:iin asti hyödynnettäisiin, hyötysuhde olisi vain 2 %. Jos näkyvää valoa olisi kuitenkin

mahdollista hyödyntää 600 nm:iin asti hyötysuhde paranisi 16 %:iin ja jos sitä laajennettaisiin vielä 800 nm:iin asti nousisi se 32 %:iin. (Ismail & Bahnemann, 2014)

$$AQE = \frac{2 \cdot n \cdot N_A}{E \cdot A \cdot T \cdot \lambda} \cdot 100\%, \quad (10)$$

$$\frac{h \cdot C}{h \cdot C}$$

jossa  $n$  on H<sub>2</sub>-saanto,  $N_A$  Avogadron luku,  $E$  valon intensiteetti,  $A$  säteilytysalue,  $T$  säteilytysaika,  $\lambda$  aallonpituus,  $h$  Plankin vakio ja  $C$  valonnopeus. (Guo et al., 2021)

$$AQE = \frac{2 \cdot \text{muodostunut } H_2[\text{mol}]}{\text{viitteellinen fotonien lukumäärä}} \cdot 100\%, \quad (11)$$

jossa  $AQE$  lasketaan jakamalla muodostuneen vetykaasun moolimäärä reaktioon osallistuneiden fotonien viitteellisellä lukumäärällä. (Corredor et al., 2019; Guo et al., 2021) Saadun kvanttituoton arvioidaan olevan pienempi kuin kokonaiskvanttituoton, koska absorboituneiden fotonien määrä on yleensä pienempi kuin osuvassa valossa olevien fotonien määrä. (Ismail & Bahnemann, 2014)

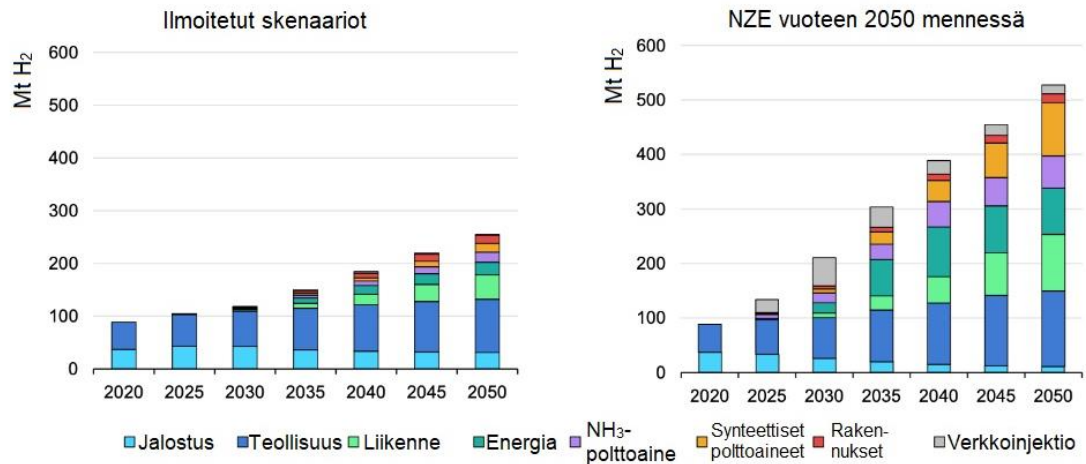
## 3. VETY SEKTORI-INTEGRATIIVISESSA ENERGIANTUOTANNOSSA

Sektori-integratiivisella energiantuotannolla tarkoitetaan sellaista energiantuotantojärjestelmää, jossa eri energiasektorit on yhdistetty niin, että ne voivat tasata toistensa tuotanto- ja kulutushuippuja. Sektori-integraation myötä tarve toimivalle energianvarastointijärjestelmälle tulee kasvamaan. Sekä uusiutuvasti että fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn rooli sähkön, lämmön, kaasun ja liikenteen yhdistämisessä toisiaan tukeviksi sektoreiksi on merkittävä. (loopy, 2020)

Uusiutuvalla vedyllä tarkoitetaan elektrolyyttisesti tuotettua vetyä, joka on tuotettu uusiutuvan sähköenergian avulla. (Polat & Sahiner, 2022)

### 3.1 Globaali tilanne

Nykyään 17 hallitusta on julkaissut omat vetystrategiansa, kun vuonna 2019 vain Ranskalla, Japanilla ja Korealla on ollut sellaiset. Eri maiden hallitusten vetystrategiat ja lupaukset viittaavat vedyn käytön lisääntymiseen, mutta ilmoitetut lisäykset ovat liian vähäisiä. (Agency, 2021) Kuvassa 8 nähdään, että vuosille 2020–2050 suunnitellut globaalit lisäykset vetytaloudessa eivät tule riittämään, jos halutaan saavuttaa nollapäästöskenaarioiden mukaiset tavoitteet vuoteen 2050 mennessä. Kuvassa 8 on myös esitetty vaadittavat lisäykset nollapäästötavoitteiden saavuttamiseksi sektoreittain. Esimerkiksi Kiina on kääntynyt uusiutuvien energialähteiden puoleen vastatakseen kasvavaan energiantarpeeseen ja vähentääkseen päästöjä ilmaan. Kiina on myös asettanut tavoitteekseen vähentää hiilidioksidipäästöjään BKT:n yksikköä kohti 60–65 % vuoteen 2030 mennessä vuoden 2005 tasosta. (Gielen et al., 2019) Sen energiasektori on kuitenkin edelleen riippuvainen fossiilisista polttoaineista, jotka tuottavat 85 % sen primääripolttoaineista. (Biol, 2022) Myös Intian hallitus on asettanut kunnianhimoiseksi uusiutuvan energian tavoitteeksi 227 GW:a vuoteen 2021 mennessä. (Gielen et al., 2019)



**Kuva 8. Vedyn kysyntä sektoreittain ilmoitettujen sitoumusten ja nollapäästöskenaarioiden mukaan vuosina 2020–2050. ”NH<sub>3</sub>-polttoaineella” tarkoitetaan vedyn käyttöä ammoniakkin tuottamiseksi polttoaineena käytettäväksi. Muokattu lähteestä (Agency, 2021).**

Vedyn globaali kysyntä kasvaa nopeasti: se on yli kolmikertaistunut vuoden 1975 tasoon verrattuna. (Laurikko et al., 2020; Työ- ja elinkeinoministeriö, 2020) Vihreä vety ja sen tuotantoon yhdistetty hiilidioksidin hyötykäyttö voivat olla tarvittava teknologiakombinaatio, jolla voidaan korvata fossiilisten hiilivetyjen hyödynnettävyyden suuri volyyymi ja laaja-alaiset käyttökohteet. (Työ- ja elinkeinoministeriö, 2020) Lisäksi Venäjän hyökkäys Ukrainaan helmikuussa 2022 pahensi energia-alan paineita huomattavasti. Riippuvuus venäläisestä maakaasusta on strateginen heikkous: Venäjän osuus Euroopan kaasun kysynnästä on kasvanut vuosien 2005–2010 tasosta, 30 %, 40 %:iin ajanjaksolla 2015–2020. (Biol, 2022) Energiamurroksen ajoituksen ja vetytalon läpimurron ennustaminen ei kuitenkaan ole yksinkertaista. Kokemus on osoittanut, että energiamurros vie tyypillisesti aikaa noin puoli vuosisataa ensimmäisestä markkinoille tulosta valtaosan markkinaosuuteen. (Gielen et al., 2019) Hyvä esimerkki onnistuneesta energiamurroksesta on kuitenkin Yhdysvallat: vuotta 2017 koskevien tietojen mukaan 11 % Yhdysvaltojen energian kokonaiskysynnästä tuotettiin uusituvilla energialähteillä (Biol, 2022; Gielen et al., 2019).

Elektrolyysikapasiteetin kasvaessa tarvitaan myös lisää sähkötuotantokapasiteettia: vuoteen 2050 mennessä tarvitaan yli 1000 GW tuuli- ja aurinkosähköä. (Biol, 2022) Sekä uusiutuvaan vetyyn että fotokatalyyttisesti tuotettuun vetyyn perustuvat teknologiat ovat kuitenkin vielä alhaisella tasolla ja ne vaativat suurimmat vuotuiset kasvuvauhdit. (Gielen et al., 2019) Ne ovat myös energialähteitä, jotka helpottavat siirtymistä sektori-integraatioon. (Polat & Sahiner, 2022) Vaikka onnistuneen muutoksen kohti sektori-integratiivista energiantuotantoa on todettu olevan teknisesti

mahdollista se edellyttää sitä tukevan politiikan ja perustavanlaatuisten poliittisten muutosten nopeaa käyttöönottoa. (Gielen et al., 2019)

Vuonna 2021 elektrolyytisesti tuotettu vety kattoi vain 0,1 % vedyn 94 Mt:n kokonaistarpeesta (Agency, 2021; Birol, 2022) loput tuotettiin lähinnä fossiilisista polttoaineista höyryreformoinnin avulla. Vedyn arvioidaan laajenevan useisiin energiasektorin osa-alueisiin ja sen käytön arvioidaan kuusinkertaistuvan nykyisestä tasosta, niin että se kattaa 10 % globaalista energian kokonaisloppukulutuksesta vuoteen 2050 mennessä. (Agency, 2021) Vuoteen 2030 mennessä, jolloin vedyn kokonaistuotanto on yli 200 Mt, 70 % siitä tuotetaan vähähiilisillä teknologiolla. Vuoteen 2050 mennessä vedyn tuotannon on tarkoitus kasvaa yli 500 Mt:iin, ja sen on tarkoitus perustua käytännössä kokonaan vähähiilisiin teknologioihin. (Agency, 2021; Birol, 2022) Vuoteen 2050 mennessä uusiutuvan vedyn arvioidaan myös täyttävän 24 % maailman energiantarpeesta. (*Vetystrategia ilmastoneutraalille Euroopalle*, 2020) Näiden tavoitteiden saavuttaminen edellyttää sitä, että asennettu elektrolyysikapasiteetti kasvaa nykyisestä 0,3 GW:sta lähes 850 GW:iin vuoteen 2030 mennessä ja lähes 3600 GW:iin vuoteen 2050 mennessä. (Agency, 2021)

### 3.2 Euroopan Unionin alue

Euroopan Unionin on sitoutunut saavuttamaan hiilineutraaliuden vuoteen 2050 mennessä ja Euroopan komissio ennakoi vuonna 2018, että vedyn osuus Euroopan energiapaletissa tulee kasvamaan merkittävästi vuoteen 2050 mennessä. Vedyn nykyinen alle 2 % osuus koko energiapaletista tulee nousemaan 13–14 % vuoteen 2050 mennessä. (*Vetystrategia ilmastoneutraalille Euroopalle*, 2020)

Uusiutuva vety tulee olemaan merkittävässä roolissa, jotta EU voi saavuttaa ilmastoneutraalius- ja saasteettomuustavoitteensa vuoteen 2030 mennessä. (*Vetystrategia ilmastoneutraalille Euroopalle*, 2020) Euroopan Unionin alueella erilaisia vetyinvestointeja tuetaan laaja-alaisesti, jotta teollisuuden käynnistymistä pystyttäisiin vauhdittamaan ja kansallisesti asetetut ilmastotavoitteet voitaisiin saavuttaa. (Fingrid & Gasgrid, 2022b) Ukrainan sodan myötä Euroopassa on havahduttu riippuvuuteen venäläisestä maakaasusta: Euroopan komissio tukee uusiutuvan vedyn tuotannon lisäksi kokonaisvaltaisesti vihreän vedyn tuotantoa ja se aikoo tehdä EU:n naapurialueiden kanssa yhteistyötä etenkin koskien vihreästi tuotettua vetyä käsitteleviä kumppanuuksia. (*REPowerEU: Joint European Action for More Affordable, Secure and Sustainable Energy*, 2022)

Vuonna 2020 Euroopan komissio on antanut tiedonantonsa Euroopan parlamentille koskien ilmastoneutraalin Euroopan vetystrategiaa. Tämä vetyekosysteemisiirtymä on tarkoitus toteuttaa kolmessa portaittaisessa vaiheessa ja se osaltaan tukee EU:n pyrkimyksiä Pariisin sopimuksen mukaisiin täytäntöönpanoihin ja saasteettomuustavoitteisiin. (Agency, 2021; *Vetystrategia ilmastoneutraalille Euroopalle*, 2020) Mielenkiinto vetyä kohtaan on herännyt etenkin sen hiilidioksidipäästöttömästä käytöstä energialähteenä. (Agency, 2021)

Ensimmäisen vaiheen strategisena tavoitteena vuosina 2020–2024, on saada käyttöön vähintään 6 GW uusiutuvan vedyn elektrolyysikapasiteettia EU:ssa. Uusiutuvan vedyn tuotannon on siis tarkoitus ulottua vähintään 1 miljoonaan tonniin. (*Vetystrategia ilmastoneutraalille Euroopalle*, 2020) Vuonna 2020 vedyn kysyntä Euroopassa on ollut yhteensä 260 TWh (Fingrid & Gasgrid, 2022b) ja vetyä tuotettiin lähes 7 miljoonaa tonnia, pääasiassa maakaasusta (Agency, 2021). Ensimmäisen vaiheen tavoitteena on myös luoda politiikan avulla toimivat vetymarkkinat ja kannustaa EU-maita suuriin aurinko- ja tuulivoimalahankkeisiin. (*Vetystrategia ilmastoneutraalille Euroopalle*, 2020) Tällä hetkellä asennettua tuulivoima- ja aurinkosähkökapasiteettia on 18 % kaikesta sähköntuotannosta. (Biol, 2022) Ensimmäisessä vaiheessa fotokatalyyttisen vedyn tuotantokapasiteetin lisäämistä ei siis ole vauhditettu politiikalla.

Toisen vaiheen, vuosien 2025–2030, strategisena tavoitteena on valjastaa sektori-integroidun energiajärjestelmän käyttöön vähintään 40 GW uusiutuvan vedyn elektrolyysikapasiteettia. Vetystrategian mukaisesti uusiutuvan vedyn tuotantokapasiteetin osuuden on tarkoitus kattaa 10 miljoonaa tonnia vuoteen 2030 mennessä. (Agency, 2021; *Vetystrategia ilmastoneutraalille Euroopalle*, 2020) Lisäksi tuulivoima- ja aurinkosähkökapasiteetin on tarkoitus nousta 42 %:iin sähkön kokonaistuotannosta. (Biol, 2022) Ukrainan sodan seurauksena riippuvuutta venäläisestä tuontikaasusta pyritään kuitenkin vähentämään merkittävästi jo ennen vuotta 2030. RePowerEU-strategian mukaisesti uusiutuvan vedyn osuutta on tarkoitus nostaa 20 Mt vuodessa ja lisäksi vuoteen 2030 mennessä on myös tarkoitus tuottaa 5,6 Mt vihreää vetyä vuodessa. (*REPowerEU: Joint European Action for More Affordable, Secure and Sustainable Energy*, 2022) Toisen vaiheen tavoitteena on siis luoda vedystä olennainen osa sektori-integroitua energiajärjestelmää ja fotokatalyyttisesti tuotetulle vedylle on myös suunniteltua tuotantokapasiteettia.

Kolmannessa vaiheessa, vuosina 2030–2050, uusiutuvan vedyn teknologiaa on määrä ottaa käyttöön kattavassa mittakaavassa myös niillä aloilla, joilla hiilestä on vaikea irtaantua. Myös uusiutuvan sähköenergian tuotannon on määrä kasvaa huomattavasti, sillä vuoteen 2050 mennessä uusiutuvasta sähköenergiasta noin 25 % on tarkoitus

kohdistaa uusituvan vedyn tuotantoon. (*Vetystrategia ilmastoneutraalille Euroopalle*, 2020) Tuulivoima- ja aurinkosähkökapasiteetin on tarkoitus täyttää 56 % kaikesta sähköntuotannosta. (Biol, 2022) Vuonna 2050 vedyn kysynnän arvioidaan olevan 1500–2300 TWh/a.

### 3.3 Suomen vetystrategia

Suomella on mahdollisuudet olla vetytalouden edelläkävijä, koska Suomesta löytyy riittävästi resursseja uusiutuvasti tuotetun vedyn kaupallistamiseen. (Fingrid & Gasgrid, 2022b) Erityisiä valttikortteja Suomella ovat niin kustannustehokkaat uusiutuvan energian resurssit, monipuolinen energiainfrastrukturi kuin korkealaatuinen tekninen ammattitaito. (Väliraportti: Energian siirtoverkot vetytalouden ja puhtaan energiajärjestelmän mahdollistajina, 2022) Siihen, että fotokatalyyttisesti tuotettu vety saataisiin markkinoille ja se olisi kustannuskilpailukykyistä fossiilisista polttoaineista tuotetun vedyn kanssa, menee kuitenkin vielä aikaa. Tällä hetkellä fotokatalyyttisen vedyn kustannukset ovat 18,32 \$/kg (H<sub>2</sub>) kun höyryreformoidun vedyn kustannukset ovat 2,8 \$/kg (H<sub>2</sub>). (Frowijn & van Sark, 2021; Schneidewind, 2022) Esimerkiksi Huttulan johtamalla tutkimusyksiköllä on edessään vielä useamman vuoden työ fotokatalyyysin hyötysuhteen kehittämisessä, mutta askeleita oikeaan suuntaan fotokatalyyttisen vedyn kaupallistamisessa on otettu. (Sipola, 2021) Lisäksi Oulun yliopiston yliopistotutkija, Associate Professor Wei Cao, on saanut Euroopan tutkimusneuvoston (ERC) myöntämän tutkimusrahoituksen. Tämä ERC-rahoitus on tarkoitettu fotokatalyyttien kehittämiseen ja niiden kemiallisten reaktioiden aikakäyttäytymisen tutkimiseen. (*Arvostettu kahden miljoonan euron ERC-rahoitus fotokatalyyttien tutkimukseen Oulun yliopistossa | Oulun yliopisto*, 2021)

Fingrid ja muut eurooppalaiset kantaverkkoyhtiöt tekevät yhteistyötä sektori-integratiivista energiantuotantojärjestelmää kehittäessä. Suomessa on tehty kattavaa tutkimusta sektori-integratiivisen energiantuotannon saralla ja Suomi on yksi johtavista maista myös sähkömarkkinoiden kehittämisessä. (loopy, 2020) Yksi hanke tästä kokonaisvaltaisen yhteissuunnittelun kehittämisestä pohjoismaisella tasolla on Suomen kantaverkkoyhtiö Fingridin ja kaasun siirtoverkkoyhtiö Gasgrid suorittama tutkimus liittyen vetytalouden tulevaisuuden mahdollisuuksiin. Fingridin ja Gasgridin keväällä 2021 aloittama yhteistyö käsittelee vetytalouden mahdollista kehityskulkua ja sen vaikutuksia energiajärjestelmään. (Fingrid & Gasgrid, 2022b; Haanpää, 2022)

Uusiutuvan vedyn rooli ja tuotantopotentiaali osana Suomen energiajärjestelmää on merkittävä. Vetymarkkinat pohjautuvat elektrolyysereillä ja tuulivoimalla tuotettuun vetyyn ja myös Suomen nykyisen hallituksen kesäkuussa 2022 julkaisemassa

vetystrategiassa painottuu vahvasti elektrolyyttisesti tuotettu vety. Vedyn tuotannon on kirjattu tapahtuvan jo olemassa olevaa teknologiaa hyödyntämällä eli elektrolyysin avulla. (Rantanen, 2022; Sivill et al., 2022) Huttula toteaa, että ainoastaan elektrolyyttisesti tuotettuun vetyyn perustuva vetystrategia ei tule olemaan kestävä ratkaisu, koska sen ajatellaan tapahtuvan ainoastaan sähkön avulla. Se vaatii toimiakseen Suomen tuulivoimakapasiteetin nostamista ja vedyn siirtoinfrastruktuurin luomista. (Fingrid & Gasgrid, 2022b)

EU:n komission hyväksymän ”Fit for 55”-paketin tavoitteena vähentää EU:n kasvihuonekaasujen nettopäästöjä vähintään 55 % vuoteen 2030 mennessä vuoden 1990 tasoon verrattuna. (*EU Economy and Society to Meet Climate Ambitions*, 2021) ”Fit for 55”-paketin myötä on selvää, että myös Suomen tulisi olla mukana kehittämässä vetytaloutta. (*Vetyklusteri haluaa Suomesta vetyliiketoiminnan globaalil veturin*, 2021) Suomessa noin kolmekymmentä suomalaisyhtiötä ovat helmikuussa 2021 perustaneet ”kansallisen vetyklusterin” lisätäkseen vetytalouteen uskoviin yhtiöiden yhteistyötä. (Parviala, 2021) Tässäkin hankkeessa on kyseessä uusiutuva, elektrolyyttisesti tuotettu vety. Suomen vetyklusterin tavoitteena on tehdä vetytaloudesta yksi Suomen viennin tukijaloista vuoteen 2030 mennessä. (*Vetyklusteri haluaa Suomesta vetyliiketoiminnan globaalil veturin*, 2021)

Vihreän vedyn tuotantopotentiaali Suomessa on kilpailukykyinen. Jos kaikki suunnitellut tuulivoimahankkeet toteutuisivat Suomessa vuoteen 2030 mennessä, vastaisi se 500 TWh sähkön tuotantoa vuodessa. Se vastaisi 300 TWh vihreän vedyn tuotantoa ja riittäisi kattamaan kotimaisen tarpeen. (Fingrid & Gasgrid, 2022b) Suomessa on yksi mainittava hanke fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn markkinoilla. Oulun yliopiston prosessimetallurgian tutkimusyksikön vetäjän, professori Timo Fabritiuksen mukaan Perämeren rannikkoalueilla on suuri merkitys sekä Suomen että Ruotsin vetytaloudessa. Perämeren kaarella, Suomesta Ruotsiin ulottuvalla alueella, Kokkolan ja Uumajan välissä on vetytalouden kannalta merkittäviä raskasta teollisuutta hyödyntäviä paikkakuntia. Esimerkiksi Raahessa sijaitseva terästehdas tuottaa 7 % kaikista Suomen hiilidioksidipäästöistä (Sipola, 2021) ja fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn avulla raudan pelkistyksestä voitaisiin tehdä päästötöntä.

## 4. FOTOKATALYTTISESTI TUOTETUN VEDYN HYÖDYNTÄMINEN

Kaasun ei-toivottu häviäminen varastointitoiminnan aikana on huolenaihe sen varastointitoimintojen turvallisuus-, ympäristö- ja taloudellisuusnäkökulmista. Vaikka vetyä onkin tuotettu, varastoitu ja hyödynnetty turvallisesti teollisissa sovellutuksissa vuosikymmenien ajan, tarvitaan laajaa kokeellista työtä eristys- ja vikaantumisprosesseista ja muista kaasun varastointitoimista tunnetuista riskeistä. (Heinemann et al., 2021) Varastoinnin lisäksi fotokatalyyttisellä vedyllä on laaja-alaiset hyödyntämismahdollisuudet etenkin synteettisten polttoaineiden ja harmaan vedyn korvaajana. Se edellyttää kuitenkin sen kokonaiskustannusten laskua ja höyryreformoidun vedyn kustannustason saavuttamista. (Gielen et al., 2019; Rantanen, 2022)

### 4.1 Energiavarasto

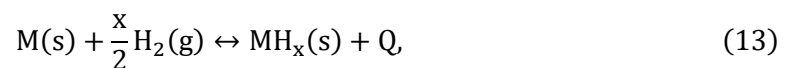
Vedyn energiatiheys massaa kohden (120 MJ/kg) on suurempi kuin hiilivetyjen. Sen alhainen tiheys (0,084 kg/m<sup>3</sup>) siis tarkoittaa, että se vaatii maakaasuun verrattuna suuremman tilavuusvarastointikapasiteetin, jotta voidaan toimittaa sama määrä energiaa. (Heinemann et al., 2021) Esimerkiksi maakaasun tiheys on 0,73 kg/m<sup>3</sup>. (*Turvallisuus on Gasumin kivijalka*, 2017) Vedyn varastoinnista onkin keskusteltu jo 1980-luvulta lähtien (Heinemann et al., 2021). Siinä voidaan hyödyntää muutamia tekniikoita: kaasu-, neste- ja metallihybridivarastointia. Vedyn pintavarastointilaitosten, kuten putkistojen ja säiliöiden varastointi- ja purkauskapasiteetti on rajallinen (luokkaa MWh; purkauksen kesto- tuntia/päivä). Sitä vastoin GWh/TWh -luokan (viikkoja/kuukausia) energiantoimituksiin tarvitaan vedyn maanalaista varastointia suolaluolastoihin, tyhjentyneisiin hiilivetyvarastoihin ja/tai syviin suolaisiin pohjavesikerrostumiin. (Heinemann et al., 2021)

Suuren mittakaavan UHSP-järjestelmä (underground hydrogen storage in porous media) tarjoaa kapasiteettia tasapainottaa kysynnän ja tarjonnan välisiä kausittaisia eroja siirryttäessä sektori-integroituun energiantuotantojärjestelmään. Se tarkoittaa vedyn varastointia huokoiseen väliaineeseen. (Heinemann et al., 2021) UHSP-järjestelmissä vety varastoidaan kaasuna ja niissä sen varastointikapasiteetti voi olla yli 15 paino-% materiaalista 77 K:n lämpötilassa ja paineessa 50 bar (Zivar et al., 2021).

Tulevina vuosina vedyn varastoinnissa huokosiin materiaaleihin keskitytään tilavuus- ja työkapasiteetin, käyttölämpötilan ja lämmönjohtavuuden parantamiseen. (Hirscher et al., 2020) Jotta vetyä voitaisiin toimittaa hiilidioksidipäästöttömän tulevaisuuden edellyttämässä mittakaavassa, se on varastoitava huokosiin geologisiin muodostumiin, kuten suolaisiin pohjavesikerrostumiin tai tyhjentyneisiin hiilivetyvarastoihin. Kuten luvussa 3.1 sanotaan, on vuoteen 2050 mennessä tarkoitus tuottaa globaalisti yli 500 Mt vähäpäästöistä vetyä. Lisäksi se tekee energiantuotannon kysynnästä riippumattomaksi ja vähentää liikenteen ja lämmityksen hiilidioksidipäästöjä, mikä tukee koko energijärjestelmän hiilidioksidipäästöjen vähentämistä. USHP:hen liittyy kuitenkin useita epävarmuustekijöitä, joita ovat syövyttävän rikkivedyn muodostuminen, mikrobien toiminnasta aiheutuva vedyn häviäminen sekä geokemiallisista vuorovaikutuksista johtuvat läpäisevyyden muutokset, jotka vaikuttavat vedyn virtaukseen huokoisessa väliaineessa. (Heinemann et al., 2021) Tavoitteena on luoda palautuva ja staattinen energiavarastojärjestelmä, joka soveltuu Power-to-Hydrogen-sovellutuksiin. (Hirscher et al., 2020)

Yksi varastointimahdollisuus on Power-to-X (P2X). Suomessa ensimmäinen P2X-vetyjärjestelmä rakennetaan Vaasaan. Elinkeino- ja työministeriö on myöntänyt hankkeelle 14 miljoonan euron investointituen. Hankkeen tarkoituksena on tuottaa vetyä uusiutuvista energialähteistä ja varastoida sitä myöhempää käyttöä varten sähköntuotannon polttoaineeksi. (Suutarinen, 2021) Sen uutuusarvona on uusiutuvan vedyn tuotannon, varastoinnin ja käytön yhdistäminen moottorivoimalaitokseen. Järjestelmä voidaan siten integroida osaksi sähkömarkkinoita ja paikallista kaukolämpöverkkoa. (Suutarinen, 2021)

Vetyä voidaan varastoida myös metallihydrideihin. Metallihydridien vetysäiliöt ovat kemiallisiin reaktioihin perustuvia järjestelmiä, jotka mahdollistavat vedyn varastoinnin. Yhtälössä (13) kuvataan prosessin luonnetta. (Stolten & Grube, 2010; Hirscher et al., 2020)



jossa M on yksittäinen metalli. Seuraava askel niiden kaupallistamisessa on näiden järjestelmien laajentaminen lämmön varastointiin (Hirscher et al., 2020). Erityisesti magnesiumhybridi on houkutteleva materiaali vedyn varastointiin (Stolten & Grube, 2010), koska sitä on runsaasti ja se on kohtuuhintaista. Sen tiheys on 1,45 g/cm<sup>3</sup> ja energiatiheys 13,22 MJ/L. Esimerkiksi metallibooriyhdisteillä vastaava arvo vaihtelee välillä 9,8-17,6 MJ/L. (Hirscher et al., 2020; Rivard et al., 2019) Ongelmana metallihybrideissä on niiden matala tehokkuus: korkeat lämpötilat polttoaineen

tankkauksessa ja käytön aikana aiheuttavat runsaasti energiahäviöitä. (Rivard et al., 2019)

Vedyn varastointiin nesteinä liittyy kaksi merkittävää tutkimussuuntaa. Vedyn varastointiin orgaanisiin nesteisiin ja ammoniakkin tuotantoon. (Hirscher et al., 2020; Wijayanta et al., 2019) Niillä kummallakin on alhaisemmat kuljetus- ja varastointikustannukset kuin nestemäisellä vedyllä, joka vaatii 20 Kelvinin lämpötilan. Orgaanisiin nesteisiin keskittyvä tutkimussuunta sisältää molekyylejä, jotka voivat vapauttaa ja vastaanottaa vetyä. Ammoniakin tuotannossa on tarkoituksena varastoida ja kuljettaa vety ammoniakkin muodossa ja myöhemmin pilkkoa se takaisin vedyksi ja typeksi. (Hirscher et al., 2020) Sen ennustetaan myös olevan kokonaisenergiatehokkuudeltaan paras vaihtoehto. (Wijayanta et al., 2019) Orgaaniset nesteet, etenkin sykloalkaanit ja niiden johdannaiset, ovat houkuttelevia vaihtoehtoja vedyn varastointiin. Ne ovat kaupallisesti saatavilla, tuottavat hiilidioksidivapaata vetyä ja ovat yhteensopivia jo olemassa olevan bensiini-infrastruktuurin kanssa. Lisäksi orgaaniset nesteet ovat lupaavia vedynkuljettajia sekä ajoneuvoissa, että laajamittaisessa pitkän matkan vetikuljetuksessa. (Makepeace et al., 2019)

## 4.2 Käyttökohteet

Fotokatalyyttisen vedyn tuotannosta pilottilaitosmittakaavassa on raportoitu vain hyvin vähän töitä ja kaikki raportoidut työt koskevat heterogeenisillä fotokatalyyteillä toimivia järjestelmiä. (Corredor et al., 2019) Alalle kaivataan rahoitusta, sillä potentiaalisia ja perusteltuja käyttökohteita fossiilisten polttoaineiden korvaajalle on paljon: teollisuudessa etenkin energia- ja hiili-intensiivisten toimintamuotojen korvaaminen, automaatio, robotiikka, tekoäly sekä pienet ydinreaktorit. (Gielen et al., 2019; Rantanen, 2022) Yksi uusiutuvan vedyn uusista potentiaalisimmista käyttökohteista on teräksen tuotanto. Terästeollisuuden osuus maailman hiilidioksidipäästöistä on tällä hetkellä noin 7 %, ja suurin osa päästöistä aiheutuu koksen käytöstä masuunissa rautamalmin pelkistämiseen. (Laurikko et al., 2020) Vihreän vetytalouden avulla siitä saataisiin tehtyä siis hiilidioksidipäästötöntä.

Fotokatalyyttisesti tuotettu vety on myös hyvä vaihtoehto nestemäisten jätteiden hajottamiseen. (Li et al., 2009) Esimerkiksi monet jäteveden orgaaniset yhdisteet ovat hyviä elektronin luovuttajia, joten on taloudellista yhdistää fotokatalyyttinen vedyn tuotanto ja pilaavan aineen tuhoaminen käyttämällä sitä elektronina. (Badawy et al., 2011; Li et al., 2009) Käyttämällä saastunutta jätevedettä raaka-aineena saavutetaan siis kaksi tavoitetta: jäteveden puhdistaminen ja vedyn tuottaminen energiankantajana. Myös tässä sovellutuksessa titaanidioksidi on todettu soveltuvimmaksi fotokatalyytiksi

sen korkean aktiivisuuden, myrkyttömyyden ja matalien kustannusten ansioista. (Badawy et al., 2011; Leukkunen et al., 2020)

### 4.3 Kaupallistaminen ja hintakehitys

Fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn kustannustehokas tuotanto on merkittävä haaste vetytalouden maailmanlaajuiselle käytölle. Sen, sekä minkään muunkaan uusituvan vedyn teknologia ei ole vielä kilpailukykyistä fossiilisista polttoaineista peräisin olevan vedyn kanssa. (Schneidewind, 2022) Fotokatalyyttisen vedyn tapauksessa sen kustannuksiin vaikuttavat parametrit ovat katalyytin konsentraatio, katalyytin hinta, katalyytin käyttöikä sekä STH-tehokkuus (solar-to hydrogen efficiency). STH-tehokkuudella tarkoitetaan siis aurinkoenergialla tuotetun vedyn tehokkuutta. Fotokatalyyttisen vedyn tapauksessa sekä STH-tehokkuuden, että katalyyttikonsentraation parantaminen vähentävät kustannuksia monikertaisesti. (Colón, 2016; Schneidewind, 2022) Näitä vaikutuksia kustannuksiin tarkastellaan yksityiskohtaisemmin luvussa 5. Myös tuotantoketjun kokonaiskustannukset ovat vielä liian suuret, jotta fotokatalyyttinen vety voisi olla kustannuskilpailukykyistä. Laboratorioissa tehdyissä tutkimuksissa ei oteta huomioon tuotannon, kierrätyksen, tarjonnan, jätteen kierrätyksen, ympäristövaikutusten ja tuotannon energiankulutuksen kustannuksia. Tutkimusten tavoitteena on vain osoittaa fotokatalyyttisen prosessin saavutettavuus ja siihen vaadittavat mekanismit. (Polat & Sahiner, 2022)

Fotokatalyyttisessä veden hajoamisessa käytettävän fotokatalyytin on hyvä olla reaktiossa kulumaton (Carp et al., 2004). Tällä hetkellä fotokatalyyttien käyttöikä on vielä matalalla tasolla, taulukon 1 arvojen mukaisesti monien katalyyttien stabiilisuus kestää vain muutamia tunteja. Oulun tutkimusyksikkö on kuitenkin saanut lupaavia tuloksia, kun molybdeenisulfidi-nanokatalyytti toimii laboratorio-olosuhteissa 86 vuorokautta heikentymättä. (Rantanen, 2022) Stabiili fotokatalyytti laskee fotokatalyyttikustannuksia merkittävästi, kun käyttöikä on pidempi.

Fotokatalyyttien hintaan vaikuttaa myös niissä käytetyt mineraalit ja metallit. Niiden tulisi sisältää helposti saatavia mineraaleja, joita esiintyy luonnossa runsaasti. Esimerkiksi molybdeenisulfidi-nanokatalyytti valmistetaan graniitista. Vaikka tämän heteroliitoksiin tarvitaan nikkeliä ja hopeaa, on niitä niin pienet määrät, että fotokatalyytti pysyy kustannustehokkaana. (Aurinkovedyn edistysaskel, 2022)

## 5. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Tällä hetkellä höyryreformoidusti tuotetun vedyn kustannukset ovat välillä 1,3–2,8 \$/kg(H<sub>2</sub>), ja samaan hintaluokkaan pitäisi pyrkiä myös fotokatalyyttisen vedyn tapauksessa. (Idriss, 2021) Aiemmin on arvioitu, että STH-hyötysuhteen ollessa 10 % ja fotokatalyytin käyttöikä ollessa 10 vuotta, vedyn hinnaksi tulisi 1,6 \$/kg (H<sub>2</sub>). (Colón, 2016) Fotokatalyyttisen vedyn tapauksessa hyötysuhteen on kuitenkin oltava vähintään 6 %, jotta se on järkevää kaupallistaa. (Schneidewind, 2022) Tällä hetkellä hyötysuhde on useimmissa tapauksissa tämän alle, esimerkiksi TiO<sub>2</sub>-Ag-Ni:n hyötysuhde on 5,29 %. Lisäksi fotokatalyytin konsentraation alentaminen (<0,2 g L<sup>-1</sup>) parantamalla absorptio-ominaisuuksia on lupaava tapa edulliseen vedyn tuotantoon. (Schneidewind, 2022)

Taulukossa 2 on esitelty kunkin fotokatalyyysiin vaikuttavan parametrin perus- ja raja-arvot. Perusarvoilla tarkoitetaan sellaisia arvoja, joilla teknologinen kehitys tällä hetkellä on ja raja-arvoilla sellaisia arvoja, jotka fotokatalyyttisen vedyn tulisi saavuttaa ollakseen kustannuskilpailukykyisiä. Valittuja parametreja ovat katalyytin pitoisuus, katalyyttikustannukset, STH-tehokkuus ja katalyytin käyttöikä. Teknistaloudellisen vertailun avulla voidaan saada tietoa siitä, miten eri prosessiparametrit vaikuttavat fotokatalyyttisen vedyn tasoitettuihin kustannuksiin. Tässä ne ovat ilmaistu yksikössä \$/kg(H<sub>2</sub>). (Schneidewind, 2022)

**Taulukko 2. Fotokatalyyysin parametrien perus- ja raja-arvot. Perustuu lähteeseen (Schneidewind, 2022).**

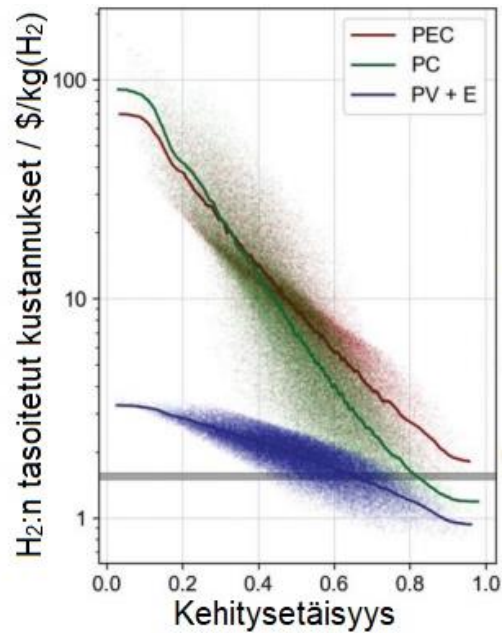
Parametri	Perusarvo	Raja-arvo
g (katalyytti) /L	0,533	0,01
\$ / kg (katalyytti)	3000	100
STH-tehokkuus	0,02	0,2
katalyytin ikä [a]	0,5	1

Fotokatalyyttisesti tuotetulle vedylle löytyy todella vähän teknistaloudellisia vertailuja, samoin pilottivaiheen tutkimuksia. Tässä työssä kustannuskilpailukyyn arvioimiseen käytetään Monte Carlo -kehitysetäisyysmenetelmää, jonka avulla pyritään

mallintamaan, miten teknologian useiden parametrien kehitys vaikuttaa vedyn tasoitettuihin kustannuksiin, LCOH<sub>2</sub>:een (levelized cost of hydrogen). Monte Carlo -kehitysetäisyysmenetelmä tapahtuu neljässä vaiheessa, ja nyt sitä sovelletaan fotokatalyyttisen vedyn teknologiaan:

1. Valitaan parametrit (katalyytin pitoisuus, katalyyttikustannukset, STH-tehokkuus ja katalyytin käyttöikä), jotka paranevat teknologisen kehityksen myötä. Kullekin parametrille määritetään perusarvo, joka edustaa uusinta tekniikkaa. Lisäksi määritetään raja-arvo, joka edustaa rajaa, joka voidaan mahdollisesti saavuttaa tulevan kehityksen myötä.
2. Luodaan suuri määrä satunnaisia parametrien yhdistelmiä (tässä tapauksessa 50 000). Kaikki parametrit ovat siis välillä [perusarvo, raja-arvo]. Saadaan siis 50 000 erilaista alkuperäisen teknistaloudellisen mallin esimerkkiä, joissa jokaisessa on satunnaiset arvot valituille parametreille.
3. Kullekin tapaukselle lasketaan sen parametriarvojen normalisoitu etäisyys perustapauksesta. Perustapaus tarkoittaa, että kaikki parametriarvot ovat yhtä suuria kuin niiden perusarvot ja rajatapaus tarkoittaa sitä, että kaikki parametriarvot ovat yhtä suuria kuin niiden raja-arvot. Tästä etäisyydestä käytetään nimitystä "kehitysetäisyys", joka osoittaa, kuinka paljon teknologista kehitystä tietty esimerkki edustaa.
4. Kullekin tapaukselle suoritetaan täydellinen diskontatun kassavirran laskenta, jotta saadaan vastaavasti LCOH<sub>2</sub>.

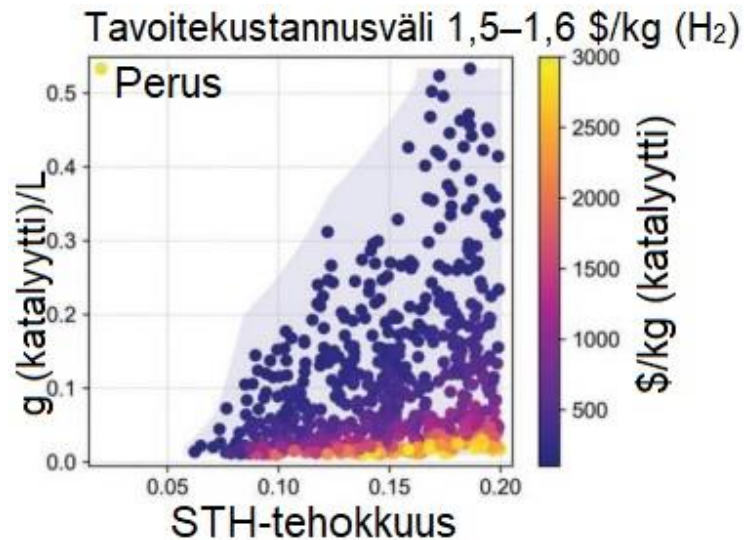
Tällä menetelmällä saadaan 50 000 tapauksen tietokokonaisuus fotokatalyyttisen vedyn teknologiasta. Kuvassa 9 on merkitty harmaalla raja-arvolla tavoitekustannusväli 1,5–1,6 \$/kg (H<sub>2</sub>) fotokatalyyttiselle vedylle. Kuvasta voidaan nähdä, että fotokatalyyttinen vety saavuttaa tavoitekustannusalueen hieman pienemmillä kehitysetäisyyksillä kuin elektrolyyttisesti tuotettu vety, joka on merkitty kuvassa punaisella värillä. (Schneidewind, 2022) Fotokatalyyttisesti tuotetulle vedylle on saatu laboratorio-olosuhteissa kokonaiskustannuksiksi 18,32 \$/kg (H<sub>2</sub>). Tulevaisuudessa näiden kustannusten odotetaan laskevan merkittävästi, alle 3,12 \$/kg (H<sub>2</sub>). (Frowijn & van Sark, 2021) Tällä hetkellä kuitenkin fotokatalyyttisen vedyn LCOH<sub>2</sub> on perustapauksessa erittäin korkea, yli 100 \$/kg (H<sub>2</sub>). (Schneidewind, 2022)



**Kuva 9.** Kuvassa vihreällä värillä on kuvattu fotokatalyyttisen vedyn kehitysetäisyyden ja  $\text{LCOH}_2$ :n suhde (logaritmisesti). Harmaa raja-arvo osoittaa tavoitekustannusten vaihteluvälin (1,5–1,6  $\$/\text{kg}(\text{H}_2)$ ). Muokattu lähteestä (Schneidewind, 2022).

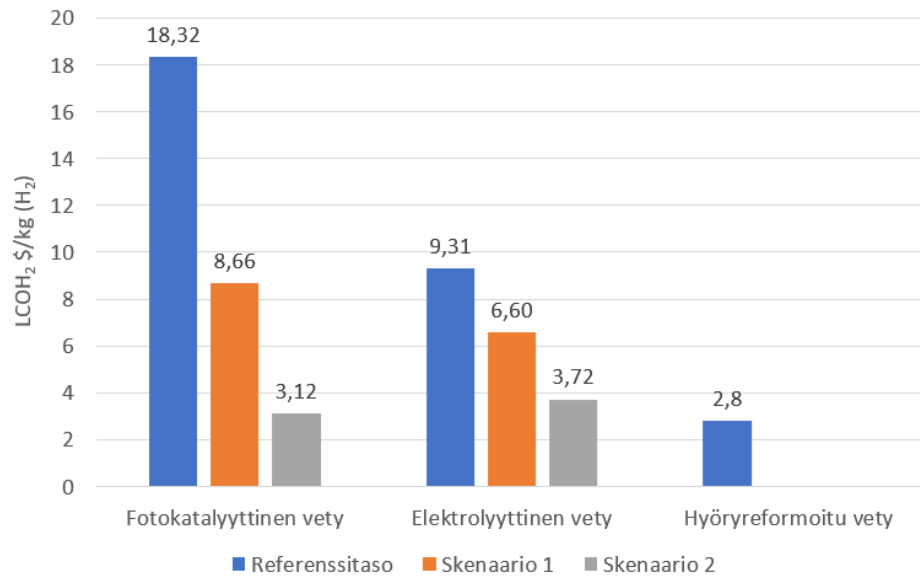
Fotokatalyyttisellä vedyllä on pieni kehitysetäisyys eli sen ei tarvitse edes saavuttaa kaikkea innovaatiopotentiaaliaan, jotta se saavuttaisi tavoitekustannuksensa. Teknologista kehitystä tarvitaan kuitenkin merkittävästi, jotta tavoitekustannusalue saavutetaan. (Schneidewind, 2022)  $\text{TiO}_2$  ja  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  pohjaisilla fotokatalyyteillä on onnistuttu pääsemään vedyntuotannon kokonaiskustannuksissa jo välille 4,9–7,8  $\$/\text{kg}(\text{H}_2)$ . Kustannukset koostuvat viidestä pääkustannuskomponentista: pääomakustannuksista, materiaalikustannuksista, käyttökustannuksista, ylläpitokustannuksista ja työvoimakustannuksista. Näistä merkittävimmät ovat pääoma-, työvoima- ja materiaalikustannukset: pääomakustannusten osuus kokonaiskustannuksista on 30–37 %, työvoimakustannusten 32–46 % ja materiaalikustannusten 13–29 %. (Maurya, 2022) Käyttökustannukset ovat melko alhaiset, sillä fotokatalyyttisen vedyn tapauksessa fotokatalyytin vaihtaminen on suoraviivaista. Sen kanssa ei tarvitse vaihtaa muita komponentteja: se voidaan poistaa veden ja fotokatalyytin seoksesta esimerkiksi nanosuodatuksella ja lisätä uusi fotokatalyytti veteen. (Schneidewind, 2022)

Kuvasta 10 nähdään, että fotokatalyyttisen vedyn tapauksessa esimerkkitapauksia syntyy melko laajalla alueella parametriavaruudessa.



**Kuva 10. Värillinen hajontakuvi, joka osoittaa fotokatalyyttisen vedyn mallien parametriarvot tavoitekustannusalueella. Vasemmalla ylhäällä on esitetty perustapaus. Vaaleansininen alue kuvaa suurinta mahdollista aluetta, jolle tapaukset voivat sijoittua. Muokattu lähteestä (Schneidewind, 2022).**

Kuvassa 11 on vertailtu fotokatalyyttisesti ja elektrolyyttisesti tuotetun vedyn kustannuksia höyryreformoidusti tuotettuun vetyyn. Referenssitaso kuvaa tarkasteluhetkeä ja tasoa, jolla kustannukset tällä hetkellä ovat. Skenaario 1 kuvaa kustannuksia pienimmällä potentiaalisella STH-tehokkuudella ja skenaario 2 kuvaa kustannuksia suurimmalla potentiaalisella STH-tehokkuudella. Niiden toteutumisaikajankohdalla on vaikea ennustaa, koska ne kuvaavat ainoastaan kokonaiskustannuksia tilanteessa, jossa pystyttäisiin hyödyntämään joko pienintä mahdollista tai suurinta mahdollista STH-tehokkuutta. Pienin potentiaalinen STH-tehokkuus fotokatalyyttisesti tuotetulle vedylle on 1,80 % ja suurin 5,0 %. Elektrolyyttisesti tuotetulle vedylle pienin arvo on 18,0 % ja suurin 24,4 %. (Frowijn & van Sark, 2021) Aurinkoenergian avulla tuotetulle elektrolyyttiselle vedylle voidaan tehdä ekstrapoloitujen funktioiden perusteella arvio sen kustannuskilpailukykyisestä kehityksestä. Optimistisen lineaarisen funktion tapauksessa se voidaan saavuttaa vuosien 2030–2035 välisenä aikana. Konservatiivisen asymptoottisen funktion tapauksessa se voidaan saavuttaa vuosien 2040–2050 välisenä aikana. On kuitenkin huomattava, että fotokatalyyttisen vedyn tapauksessa nämä saadut etäisyyden ja ajan suhteet eivät välttämättä pidä paikkaansa. Sen teknologia on alhaisemmalla teknologisella valmiustasolla ja edistymisen todennäköisesti tapahtuu eri aikajänteellä. (Schneidewind, 2022)



**Kuva 11. Fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn ja elektrolyyttisesti tuotetun vedyn potentiaaliset LCOH<sub>2</sub>:t verrattuna höyryreformoidusti tuotettuun vetyyn. Perustuu lähteisiin (Frowijn & van Sark, 2021; Idriss, 2021; Schneidewind, 2022).**

Katalyyttisen aktiivisuuden vaatimukset eivät ole yhtä tiukat, jotta katalyytin alhaiset pitoisuudet olisivat mahdollisia. Jopa ääritapauksissa (korkein hyötysuhde, pienin pitoisuus) katalyyttisen aktiivisuuden huippuarvon ei tarvitse ylittää  $7 \text{ mol H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Tähän mennessä on jo saavutettu suuruusluokkaa  $1 \text{ mol H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  olevia aktiivisuuksia. Tästä voidaan päätellä, että valon absorptiokyky on todennäköisesti tärkeämpi kuin erittäin aktiiviset katalyytit. Näin ollen korkeat katalyysaattorikustannukset ja alhainen käyttöikä voidaan hyväksyä korkean STH-tehokkuuden ja alhaisen katalyyttipitoisuuden yhdistelmän ansioista. Nämä ominaisuudet viittaavat homogeenisten fotokatalyyttien mahdollisuuksiin, joita voidaan käyttää alhaisilla pitoisuuksilla niiden korkean molaarisen absorptiokyvyn ansioista. Lisäksi hiljattain osoitettiin, että homogeenisilla fotokatalyyteillä on teoreettisesti mahdollista saavuttaa kahden absorbaattorin STH-tehokkuus (20 %) yhdellä katalyytillä (Schneidewind, 2022).

Aiemmin on todettu, että STH-tehokkuuden parantaminen on tärkeää fotokatalyyttisesti tuotetulle vedylle. Katalyysaattorin konsentraatioita on kuitenkin toistaiseksi pidetty suurelta osin liian vähäisenä keskeisenä parametrina kustannustehokkaalle vedyn tuotannolle. Kustannustehokkuuden kannalta on myös tärkeää, että katalyytin pitoisuutta pystytään alentamaan. (Schneidewind, 2022) Alhaisempien katalyyttipitoisuuksien saavuttamiseksi tärkein näkökulma on fotokatalyytin absorptiokäyttäytyminen: absorptioalueen on oltava riittävän suuri, jotta suuri osa auringon valosta absorboituu myös alhaisempia pitoisuuksia käytettäessä. Absorptiokyky on jopa tärkeämpää kuin katalyytin aktiivisuus. Teknistaloudellisen

vertailun perusteella voidaan sanoa, että fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn kehityksessä on siis tärkeää pystyä parantamaan katalyytin konsentraatiota ja STH-tehokkuutta, jotta siitä voi tulla kustannuskilpailukykyinen. Silloin voidaan sietää korkeat katalyyttikustannukset ja katalyytin lyhyt käyttöikä. (Schneidewind, 2022)

Fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn teknologisen kehityksen käyrää on haastava toteuttaa, koska teknologisen kehityksen nopeuden kohtuullisten arvioiden saavuttamiseksi tarvitaan usein historiallisia tietoja. Niitä ei vielä ole, koska fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn teknologiaa ei ole vielä otettu laaja-alaiseen käyttöön (Schneidewind, 2022), ja fotokatalyyttisesti tuotettua vetyä koskevien tutkimusten ja kaupallistamisen välillä on edelleen kuilu (Janczarek & Kowalska, 2021). Olisi tehokasta korreloida kehitysetäisyys ajan kanssa, jotta saataisiin lisätietoa siitä, kuin kauan johdettujen etäisyyssavoitteiden saavuttaminen voi kestää. (Schneidewind, 2022)

Yksi suurimmista haasteita kaupallistamisessa on fotokatalyyttisten reaktoreiden skaalaus: pienistä laboratorioskootteista fotoreaktoreiden mitat kasvavat vähitellen käytännön sovellutuksiin vaadittavaan tavoitekokoon. Tietokoneavusteisten menetelmien jatkuva kehittäminen näyttää olevan välttämätön askel, jotta voidaan lisätä fotokatalyyttisiin prosesseihin perustuvien teknologioiden laajamittaista kaupallistamista. Niiden avulla on mahdollista alentaa kokeellisten töiden kustannuksia ja tutkia järjestelmiä, joissa kokeiden tekeminen on vaikeaa tai mahdotonta. Tietokonemenetelmät ovat differentiaaliyhtälöihin perustuvia numeerisia mallinnuksia, joiden pääpaino on säteilynkuljetusyhtälön (radiation transport equation, RTE) ratkaisemisessa. (Janczarek & Kowalska, 2021)

Fotokatalyyttisen vedyn tuotannosta on hahmoteltu potentiaalinen järjestelmä, jossa vetyä voitaisiin tuottaa huomattavan suurissa mittakaavoissa. Kyseessä on järjestelmä, joka koostuu 10 000 "aurinkovoimalasta", joiden kokonaishyötysuhde on vähintään 10 %, kun otetaan huomioon AM1,5G-säteily ja auringonvalon kulmakorjaus. AM1,5G tarkoittaa ilmassa 1,5 globaalia, jossa 1,5 määrittelee auringonvalon kulkeman reitin suhteessa pystysuoraan ylöspäin kulkevaan reittiin. Globaali tarkoittaa globaalia säteilytystä, joka on hajasäteilytyksen ja suoran auringon säteilyn summa. Tässä aurinkovoimalalla tarkoitetaan fotokatalyyttistä reaktoria, eikä elektrolyttisesti tuotettua vetyä. Hahmotelmassa koko tarvittava pinta-ala olisi 250 000 km<sup>2</sup> eli 1 % maapallon aavikkopinta-alasta, ja sillä pystyttäisiin tyydyttämään 1/3 ihmiskunnan ennustetusta energiatarpeesta vuonna 2050. (Polat & Sahiner, 2022) Päivässä tuotettaisiin siis 570 tonnia vetykaasua. Tämä vetykaasu olisi mahdollista käyttää edelleen reaktanttina polttokennoissa ja raaka-aineena tärkeiden kemikaalien, kuten

metanolin tuotannossa. Tarvittaisiin tietenkin myös sellaista tekniikkaa, jolla samanaikaisesti tuotettu vety- ja happikaasu voidaan erottaa toisistaan. (Ismail & Bahnemann, 2014)

## 6. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä työssä selvitettiin vihreän vedyn roolia sektori-integratiivisessa energiantuotannossa vuoteen 2050 mennessä, fotokatalyysiin ja fotokatalyyttiin liittyviä haasteita ja mahdollisuuksia sekä tarkasteltiin fotokatalyyttisen vedyn tämänhetkisiä kustannuksia verrattuna aurinkoenergian avulla elektrolyyttisesti tuotettuun vetyyn.

Näkyvän valon avulla tapahtuva fotokatalyyttinen vedyn hyötysuhde on yksi suurimmista haasteista, joka estää fotokatalyyttisen veden hajoamisprosessin laajamittaisen soveltamisen ja kaupallistamisen. Fotokatalyyttien kehittämisessä suurimpana haasteena on löytää tehokkaita, fysikaalisesti ja kemiallisesti stabiileja katalyyttejä, jotka voivat hyödyntää näkyvän valon spektriä. Näkyvän valon absorptioon lisäksi materiaaleilla pitäisi pystyä ratkaisemaan useita muitakin kysymyksiä, joista yksi tärkeimmistä on varausten rekombinaatioprosessit ja niiden vähentäminen. Sillä tarkoitetaan varaustenkuljettajien liikettä liitoskohdan yli lämpöliikkeen vaikutuksesta. Kustannustehokkaissa fotokatalyyttistä vetyä tuottavissa järjestelmissä on keskityttävä käyttämään jalometallittomia ja näkyvää valoa absorboivia fotokatalyyttejä, jotta niitä voitaisiin käyttää laaja-alaisesti osana energiantuotantojärjestelmää.

Suurimmat teknologiset mahdollisuudet liittyvät tällä hetkellä kaksivaiheisen järjestelmän, fotokatalyyttisen Z-skenaarion hyödyntämiseen sekä fotokatalyyttien heterojunktionaalisiin rakenteisiin. Sillä tarkoitetaan rakennetta, joka koostuu kahdesta eri fotokatalyyttistä. Menetelmä näyttää erittäin lupaavalta vedyn tuotannossa. Tutkimustyöhön kaivataan rahoitusta, koska potentiaalisia kohteita fotokatalyyttiselle vedylle on useita niin energianvarastoinnin, nestemäisten jätteiden käsittelyn kuin harmaan vedyn korvaajana. Liitteeseen A on koottu tarkemmin fotokatalyysiin ja fotokatalyyttiin liittyviä vahvuuksia, heikkouksia, mahdollisuuksia sekä haasteita.

Heterogeenisissä fotokatalyysijärjestelmissä lupaavimpia fotokatalyyttejä ovat  $\text{TiO}_2$ -CdS- ja g- $\text{C}_3\text{N}_4$ -pohjaiset fotokatalyytit. Niiden etuna ovat etenkin fotokatalyytin helppo talteenotto sekä fotokatalyyttisten järjestelmien suuri aikavakaus ja stabiilisuus. Lisäksi viimeaikaiset tutkimukset ovat osoittaneet, että myös hybridimuotoiset fotokatalyytit etenkin  $\text{TiO}_2$ -Ag-Ni- ja  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ -nanokomposiitit ovat potentiaalisia fotokatalyyttivaihtoehtoja.

Fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn roolia sektori-integratiivisessa energiantuotantojärjestelmässä on vielä hyvin varhaista ennustaa, koska sen kaupallistamiseen liittyy paljon haasteita. Maiden yksityiskohtaisemmat vetystrategiat asettavat tavoitteet, jotta Pariisin ilmastopimuksen mukaiset tavoitteet voidaan saavuttaa. Kuitenkin tällä hetkellä lähes kaikki suunnitteilla oleva vetytalouden kapasiteetti rajoittuu jo olemassa oleviin tekniikoihin, eli elektrolyyttisesti tuotettuun vetyyn. Maiden politiikalla ja vetystrategiolla pystytään kuitenkin ohjailemaan ja kannustamaan fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn tuotantokapasiteetin lisäämiseen, mutta alalle kaivataan ensisijaisesti rahoitusta. EU:n alueella vihreää vetyä on tarkoitus tuottaa 5,6 Mt vuodessa vuoteen 2030 mennessä, kun elektrolyyttisesti tuotetun vedyn osuuden on tarkoitus olla 20 Mt. Vuoteen 2050 mennessä vetytalouden arvioidaan laajenevan useille energiasektorin osa-alueille ja sen käytön arvioidaan kuusinkertaistuvan nykyiseen tasoon nähden. Vetytalouden siis uskotaan kattavan noin 10 % globaalista energian loppukulutuksesta vuoteen 2050 mennessä, mutta yksityiskohtaisia tavoitteita fotokatalyyttisen vedyn tuotannolle ei ole. Suomessa potentiaalisimpia käyttökohteita fotokatalyyttisesti tuotetulle vedylle ovat erityisesti Perämeren kaaren terästeollisuuden kaupungit: raudan pelkistyksessä käytettävä fotokatalyyttinen vety laskisi hiilidioksidipäästöjä merkittävästi.

Huolimatta valtavista ponnisteluista ja lupaavista tuloksista, fotokatalyyttisen vedyn tuotanto on hyötysuhteeltaan kaukana käytännön sovellutuksista ja sen kaupallistamiseen liittyy vielä paljon haasteita. Pilottivaiheen tutkimuksia on globaalisti tehty todella vähän ja fotokatalyysiin liittyvä teknologia on myös niin varhaisessa vaiheessa, että sen kehityskulkua on vaikea ennustaa. Optimistisen arvion mukaan elektrolyyttisesti tuotettu vety voisi saavuttaa kustannuskilpailukykyisen aseman vuosien 2030–2035 välisenä aikana. Konservatiivisemmän arvion mukaan tämä kustannuskilpailukykyyn raja-arvo saavutettaisiin vuosien 2040–2050 välisenä aikana. Tuloksia ei kuitenkaan voida suoraan yhdistää fotokatalyyttisesti tuotettuun vetyyn. Teknistaloudellisen vertailun perusteella voidaan kuitenkin todeta, että fotokatalyyttisesti tuotetun vedyn ei tarvitse saavuttaa kaikkea innovaatiopotentiaaliaan, jotta se ylittäisi tavoitekustannusalueeseensa, 1,5–1,6 \$/kg (H<sub>2</sub>) ja olisi kilpailukykyistä suhteessa höyryreformoidusti tuotettuun vetyyn. Liitteeseen B on koottu tarkemmin fotokatalyytin kustannuksia ja hyötysuhteita verrattuna aurinkoenergian avulla elektrolyyttisesti tuotettuun vetyyn. Teknistaloudellisen vertailu osoittaa myös, että fotokatalyytin konsentraation ja STH-tehokkuuden kehittyessä on fotokatalyyttisellä vedyllä mahdollisuus päästä kustannuksiltaan kilpailukykyiseen vedyn tuotantoon.

## LÄHTEET

- Agency, I. E. (2021). *Global Hydrogen Review 2021* (p. 223). International Energy Agency. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021>
- Arvostettu kahden miljoonan euron ERC-rahoitus fotokatalyyttien tutkimukseen Oulun yliopistossa | Oulun yliopisto.* (2021). Saatavissa (viitattu 10.10.2022): <https://www oulu.fi/fi/uutiset/arvostettu-kahden-miljoonan-euron-erc-rahoitus-fotokatalyyttien-tutkimukseen-oulun-yliopistossa-0>
- Aurinkovedyn edistysaskel: Oulun yliopistossa onnistuttiin tuottamaan vetyä pitkäaikaisella ja halvalla katalyytillä luonnonvedestä auringonvalolla | Oulun yliopisto.* (2022). Saatavissa (viitattu 5.10.2022): <https://www.sttinfo.fi/tiedote/aurinkovedyn-edistysaskel-oulun-yliopistossa-onnistuttiin-tuottamaan-vetya-pitkaaikaisella-ja-halvalla-katalyytilla-luonnonvedesta-auringonvalolla?publisherId=57858920&releaseId=69943486>
- Badawy, M. I., Ghaly, M. Y., & Ali, M. E. M. (2011). Photocatalytic hydrogen production over nanostructured mesoporous titania from olive mill wastewater. *Desalination*, 267(2), 250–255. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.035>
- Biol, D. F. (2022). *World Energy Outlook 2022*. 524.
- Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1), 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>
- Christoforidis, K. C. & Fornasiero, P.: Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply, *ChemCatChem*, 9, 1523–1544, <https://doi.org/10.1002/cctc.201601659>, 2017.
- Christoforidis, K. C. & Fornasiero, P.: Photocatalysis for Hydrogen Production and CO<sub>2</sub> Reduction: The Case of Copper-Catalysts, *ChemCatChem*, 11, 368–382, <https://doi.org/10.1002/cctc.201801198>, 2019.
- Colón, G. (2016). Towards the hydrogen production by photocatalysis. *Applied Catalysis A: General*, 518, 48–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.042>
- Corredor, J., Rivero, M. J., Rangel, C. M., Gloaguen, F., & Ortiz, I. (2019). Comprehensive review and future perspectives on the photocatalytic hydrogen production. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94(10), 3049–3063. <https://doi.org/10.1002/jctb.6123>

- EU economy and society to meet climate ambitions*. (2021). [Text]. European Commission - European Commission. [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip\\_21\\_3541](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_21_3541)
- Vetystrategia ilmastoneutraalille Euroopalle*, (2020) (testimony of Euroopan komissio). KOMISSION TIEDONANTO EUROOPAN PARLAMENTILLE, NEUVOSTOLLE, EUROOPAN TALOUS- JA SOSIAALIKOMITEALLE JA ALUEIDEN KOMITEALLE Vetystrategia ilmastoneutraalille Euroopalle. Document 52020DC0301. COM/2020/301 final. Saatavissa: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/?uri=CELEX:52020DC0301>
- Fingrid & Gasgrid: Vetytaloushankkeen väliraportti esittelee sähkön ja vedyn siirtoinfrastruktuurin mahdollisuuksia energijärjestelmälle, Gasgrid Finl., 2022b.
- Frowijn, L. S. F., & van Sark, W. G. J. H. M. (2021). Analysis of photon-driven solar-to-hydrogen production methods in the Netherlands. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 48, 101631. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101631>
- Fujishima, A. & Zhang, X.: Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *Comptes Rendus Chim.*, 9, 750–760, <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055>, 2006.
- Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2008). TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12), 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
- Gielen, D., Boshell, F., Saygin, D., Bazilian, M. D., Wagner, N., & Gorini, R. (2019). The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews*, 24, 38–50. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.01.006>
- Guo, S., Li, X., Li, J., & Wei, B. (2021). Boosting photocatalytic hydrogen production from water by photothermally induced biphasic systems. *Nature Communications*, 12(1), Article 1. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21526-4>
- Haanpää, S. (2022, August 25). Kohti hiilineutraaliutta sektori-integraatiolla. *Fingrid-lehti*. Saatavissa (viitattu 29.9.2022): <https://www.fingridlehti.fi/kohti-hiilineutraaliutta-sektori-integraatiolla/>
- Han, B., Liu, S., Zhang, N., Xu, Y.-J., & Tang, Z.-R. (2017). One-dimensional CdS@MoS<sub>2</sub> core-shell nanowires for boosted photocatalytic hydrogen evolution under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 298–304. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.023>
- Heinemann, N., Alcalde, J., M. Miocic, J., T. Hangx, S. J., Kallmeyer, J., Ostertag-Henning, C., Hassanpouryouzband, A., M. Thaysen, E., J. Strobel, G., Schmidt-

- Hattenberger, C., Edlmann, K., Wilkinson, M., Bentham, M., Haszeldine, R. S., Carbonell, R., & Rudloff, A. (2021). Enabling large-scale hydrogen storage in porous media – the scientific challenges. *Energy & Environmental Science*, *14*(2), 853–864. <https://doi.org/10.1039/D0EE03536J>
- Hirscher, M., Yartys, V. A., Baricco, M., Bellosta von Colbe, J., Blanchard, D., Bowman, R. C., Broom, D. P., Buckley, C. E., Chang, F., Chen, P., Cho, Y. W., Crivello, J.-C., Cuevas, F., David, W. I. F., de Jongh, P. E., Denys, R. V., Dornheim, M., Felderhoff, M., Filinchuk, Y., ... Zlotea, C. (2020). Materials for hydrogen-based energy storage – past, recent progress and future outlook. *Journal of Alloys and Compounds*, *827*, 153548. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153548>
- Idriss, H. (2021). Toward Large-Scale Hydrogen Production from Water: What Have We Learned and What Are the Main Research Hurdles to Cross for Commercialization? *Energy Technology*, *9*(2), 2000843. <https://doi.org/10.1002/ente.202000843>
- Ismail, A. A. & Bahnemann, D. W.: Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, *128*, 85–101, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.04.037>, 2014.
- Janczarek, M., & Kowalska, E. (2021). Computer Simulations of Photocatalytic Reactors. *Catalysts*, *11*(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/catal11020198>
- Kharel, S. & Shabani, B.: Hydrogen as a Long-Term Large-Scale Energy Storage Solution to Support Renewables, *Energies*, *11*, 2825, <https://doi.org/10.3390/en1102825>, 2018.
- Laurikko, J., Ihonen, J., Kiviaho, J., Himanen, O., Weiss, R., Saarinen, V., Kärki, J., & Hurskainen, M. (2020). *NATIONAL HYDROGEN ROADMAP*. 48.
- Leukkunen, P. M., Rani, E., Devi, A. A. S., Singh, H., King, G., Alatalo, M., Cao, W., & Huttula, M. (2020). Synergistic effect of Ni–Ag–rutile TiO<sub>2</sub> ternary nanocomposite for efficient visible-light-driven photocatalytic activity. *RSC Advances*, *10*(60), 36930–36940. <https://doi.org/10.1039/D0RA07078E>
- Li, M., Li, Y., Peng, S., Lu, G., & Li, S. (2009). Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over Pt/TiO<sub>2</sub>. *Frontiers of Chemistry in China*, *4*(1), 32–38. <https://doi.org/10.1007/s11458-009-0019-6>
- Lin, L., Ou, H., Zhang, Y., & Wang, X. (2016). Tri- s -triazine-Based Crystalline Graphitic Carbon Nitrides for Highly Efficient Hydrogen Evolution Photocatalysis. *ACS Catalysis*, *6*(6), 3921–3931. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00922>
- Liu, B. (2016). Monte-Carlo modelling of nano-material photocatalysis: Bridging photocatalytic activity and microscopic charge kinetics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *18*(16), 11520–11527. <https://doi.org/10.1039/C6CP01065B>

- loopy. (2020, May 15). Sektori-integraatio auttaa tehotasapainon hallinnassa. *Fingrid-lehti*. Saatavissa (viitattu 28.9.2022): <https://www.fingridlehti.fi/sektori-integraatio/>
- Makepeace, J. W., He, T., Weidenthaler, C., Jensen, T. R., Chang, F., Vegge, T., Ngene, P., Kojima, Y., de Jongh, P. E., Chen, P., & David, W. I. F. (2019). Reversible ammonia-based and liquid organic hydrogen carriers for high-density hydrogen storage: Recent progress. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(15), 7746–7767. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.144>
- Matsuoka, M., Kitano, M., Takeuchi, M., Tsujimaru, K., Anpo, M., & Thomas, J. M. (2007). Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. *Catalysis Today*, 122(1), 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.042>
- Maurya, J. O. (2022, Fall). *Life Cycle and Techno-Economic Assessments of Photocatalytic Hydrogen Production*. ERA. <https://doi.org/10.7939/r3-g1cg-fr18>
- Miseki, Y. & Sayama, K.: Photocatalytic Water Splitting for Solar Hydrogen Production Using the Carbonate Effect and the Z-Scheme Reaction, *Adv. Energy Mater.*, 9, 1801294, <https://doi.org/10.1002/aenm.201801294>, 2019.
- Navarro, R. M., Sánchez-Sánchez, M. C., Alvarez-Galvan, M. C., del Valle, F., & Fierro, J. L. G. (2009). Hydrogen production from renewable sources: Biomass and photocatalytic opportunities. *Energy & Environmental Science*, 2(1), 35–54. <https://doi.org/10.1039/B808138G>
- Pariisin ilmastopöytäkirja*. (2016). Ympäristöministeriö. <https://ym.fi/pariisin-ilmastopöytäkirja>
- Parviala, A. (2021, March 19). *Visiot ovat muuttumassa todeksi juuri nyt: Vihreä vety on tuomassa ennennäkemättömää mullistusta Suomen teollisuuteen ja energian tuotantoon*. Yle Uutiset. Saatavissa (viitattu 28.9.2022): <https://yle.fi/uutiset/3-11841773>
- Polat, O. & Sahiner, N.: Recent development in solar-driven photocatalytic hydrogen production utilizing g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Int. J. Energy Res.*, 46, 14587–14608, <https://doi.org/10.1002/er.8181>, 2022.
- Qiang, Z., Liu, X., Li, F., Li, T., Zhang, M., Singh, H., Huttula, M., & Cao, W. (2021). Iodine doped Z-scheme Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photocatalysts: Facile synthesis, efficient visible light photocatalysis, and photocatalytic mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 403, 126327. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126327>
- Rantanen, K. (2022, September 9). *Aurinko valaisee vetytaloutta*. Kemiamedia. Saatavissa: <https://www.kemiamedia.fi/aurinko-valaisee-vetytaloutta/>

- REPowerEU: Joint European Action for more affordable, secure and sustainable energy*, (2022). COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE EUROPEAN COUNCIL, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS REPowerEU Plan. Document 52022DC0108. COM/2022/108 final. Saatavissa: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=COM%3A2022%3A108%3AFIN>
- Rivard, E., Trudeau, M., & Zaghib, K. (2019). Hydrogen Storage for Mobility: A Review. *Materials*, 12(12), Article 12. <https://doi.org/10.3390/ma12121973>
- Schneidewind, J. (2022). How Much Technological Progress is Needed to Make Solar Hydrogen Cost-Competitive? *Advanced Energy Materials*, 12(18), 2200342. <https://doi.org/10.1002/aenm.202200342>
- Segler, J. (2013). *Mangaanioksidit fotokatalyytteinä radioaktiivisten dekontaminointiliuosten käsittelyssä*. 95.
- Shi, X., Zhang, M., Wang, X., Kistanov, A. A., Li, T., Cao, W., & Huttula, M. (2022). Nickel nanoparticle-activated MoS<sub>2</sub> for efficient visible light photocatalytic hydrogen evolution. *Nanoscale*, 14(24), 8601–8610. <https://doi.org/10.1039/D2NR01489K>
- Sipola, T. (2021, October 19). *Oulussa kehitetään menetelmää, joka voisi mullistaa maailman energiatalouden – ratkaisun avaimet ovat auringossa*. Yle Uutiset. Saatavissa (viitattu 28.9.2022): <https://yle.fi/uutiset/3-12135362>
- Sivill, L., Bröckl, M., Semkin, N., Ruismäki, A., Piipola, H., Laukkanen, O., Lehtinen, H., Takamäki, S., Vasara, P., & Patronen, J. (2022). *Vetytalous – mahdollisuudet ja rajoitteet*. 234.
- Stolten, D. & Grube, T.: 18th World Hydrogen Energy Conference 2010 - WHEC 2010: Parallel Sessions Book 4: Storage Systems / Policy Perspectives, Initiatives and Cooperations, 543, 2010.
- Suutarinen, M. (2021, December 23). *The hydrogen solution for electricity generation and storage planned for Vaasa has been granted EUR 14 million in investment aid*. EPV. Saatavissa: <https://www.epv.fi/en/2021/12/23/finlands-first-power-to-x-to-power-hydrogen-system-to-be-built-in-vaasa/>
- Talebi, P., Singh, H., Rani, E., Huttula, M., & Cao, W. (2021). Surface plasmon-driven photocatalytic activity of Ni@NiO/NiCO<sub>3</sub> core-shell nanostructures. *RSC Advances*, 11(5), 2733–2743. <https://doi.org/10.1039/D0RA09666K>
- Turvallisuus on Gasumin kivijalka*. (2017). Gasum. <https://www.gasum.fi/gasum-yrityksena/vastuullisuus/turvallisuus-gasum/>
- Työ- ja elinkeinoministeriö. (2020). *Yhteenveto toimialojen vähähiilitiekartoista*. 136.

- Uusia tehokkaita nanokatalyyttejä auringonvalolla valmistetun vetyenergian tuottamiseksi* | Oulun yliopisto. (2020). Saatavissa (viitattu 25.10.2022): <https://www.oulu.fi/fi/uutiset/uusia-tehokkaita-nanokatalyytteja-auringonvalolla-valmistetun-vetyenergian-tuottamiseksi>
- Vetyklusteri haluaa Suomesta vetyliiketoiminnan globaalin veturin.* (2021). Teknologiateollisuus. <https://teknologiateollisuus.fi/fi/ajankohtaista/uutinen/vetyklusteri-haluaa-suomesta-vetyliiketoiminnan-globaalin-veturin>
- Wijayanta, A. T., Oda, T., Purnomo, C. W., Kashiwagi, T., & Aziz, M. (2019). Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as potential hydrogen storage: Comparison review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(29), 15026–15044. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.112>
- Zivar, D., Kumar, S., & Foroozesh, J. (2021). Underground hydrogen storage: A comprehensive review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(45), 23436–23462. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.138>

# LIITE A: TAULUKKO FOTOKATALYYSIN OMINAISUUKSISTA

**Taulukko 3. Fotokatalyysiin ja fotokatalyyttiin liittyviä vahvuuksia, heikkouksia, mahdollisuuksia ja haasteita.**

Vahvuudet	Heikkoudet
Ei vaadi tuotantoon sähköä	Alhainen AQE*
Helpottamassa siirtymistä sektori-integraatioon	Fotokatalyyttinen Z-skenaario: tarvittava fotonien määrä kaksinkertainen perinteiseen yksivaiheiseen järjestelmään verrattuna
Hiilidioksidipäästötön energialähde	Fotokatalyyttien mahdollinen alttius rekombinaatioprosesseille eli heikentyvä stabiilisuus
Laaja parametriavaruus eli paljon potentiaalisia parametrijohdistelmia	Heterogeenisten fotokatalyyttien rajalliset hyödyntämismahdollisuudet
Pieni LCOH <sub>2</sub> * eli elinkaarikustannuskehitys	Korkeat katalyyttikonsentraatiot ja korkeat katalyyttikustannukset
Suoraviivainen fotokatalyytin vaihto eli käyttökustannukset ovat alhaiset	Monet fotokatalyytit pystyvät hyödyntämään ainoastaan UV-säteilyä
Mahdollista käyttää uhrireagensseja, jotka nostavat reaktiotuotteiden saantoa, etenkin OH-ryhmän sisältävät uhrireagenssit	Teknologia alhaisella tasolla kaupallistamisen näkökulmasta
Vaatii ainoastaan auringon valoa ja fotokatalyyttisiä puolijohdehiukkasia tai -jauheita	Tuotantoketjun korkeat kokonaiskustannukset
Mahdollisuudet	Haasteet
Heterogeeniset TiO <sub>2</sub> - CdS- ja g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - pohjaiset fotokatalyytit: matalat materiaalikustannukset, vedyn tuotantopotentiaaliltaan kiinnostavimpia fotokatalyyttejä	Endoterminen reaktio eli sitoo energiaa
Fotokatalyyttinen Z-skenaario, hybridimuotoiset fotokatalyytit ja heterojunktionaaliset rakenteet, etenkin TiO <sub>2</sub> -Ag-Ni- ja Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> -nanokomposiitit: mahdollistavat laajemman absorptioalueen ja korkeamman vedyntuotannon hyötysuhteen	Fotokatalyyttisten reaktoreiden skaalaus
Jalometallivapaat fotokatalyytit ja kokatalyytit: kalliista materiaaleista luopuminen laskee materiaalikustannuksia	Fotokatalyytin sopivat redoxpotentiaalit suhteessa veden redoxpotentiaaleihin
Kokatalyyttien käyttö: nostavat vedyntuotannon hyötysuhdetta	Homogeenisilla ja hybridimuotoisilla fotokatalyyteillä heikko vesiliukoisuus
Nestemäisten jätteiden hajottaminen	Katalyytin fysikaalinen ja kemiallinen stabiilisuus
Numeerinen mallinnus	Kustannustehokkuus höyryreformointi vetyyn verrattuna
pH:n optimointi	Kalliit kokonaiskustannukset
	STH-tehokkuuden kasvattaminen
	Vedyn ja hapen erottava teknologia

AQE\* näennäinen kvanttitehokkuus (apparent quantum efficiency)  
LCOH<sub>2</sub>\* vedyn tasoitettut kustannukset (levelized cost of hydrogen)

## LIITE B: VERTAILU HYÖTYSUHTEISTA JA KUSTANNUKSISTA

**Taulukko 4. Fotokatalyyttisesti ja aurinkoenergian avulla elektrolyyttisesti tuotetun vedyn hyötysuhteet, materiaalikustannukset, H<sub>2</sub> tuotantokustannukset sekä kaupallistumisen aikataulu. Termit on selitetty taulukon alla. Perustuu lähteisiin (Schneidewind, 2022)<sup>[1]</sup>, (Maurya, 2022)<sup>[2]</sup>, (Frowijn & van Sark, 2021)<sup>[3]</sup>, (Miseki & Sayama, 2019)<sup>[4]</sup>, (REPowerEU: Joint European Action for More Affordable, Secure and Sustainable Energy, 2022)<sup>[5]</sup>, (Han et al., 2017)<sup>[6]</sup>, (Leukkunen et al., 2020)<sup>[7]</sup>, (Corredor et al., 2019)<sup>[8]</sup>, (Polat & Sahiner, 2022)<sup>[9]</sup>.**

	Fotokatalyyttinen vety	Elektrolyyttinen vety
<b>AQE* / STH* [%]</b>	STH (keskimääräinen) 3,45 <sup>[3]</sup>  STH (tavoite) 6–10 <sup>[1]</sup>  AQE (tavoite 5–15) <ul style="list-style-type: none"> <li>• CdS: 28,5<sup>[6]</sup></li> <li>• TiO<sub>2</sub>: 5,29–12,5<sup>[7], [8]</sup></li> <li>• g-C3N4: 0,23<sup>[9]</sup></li> </ul>	STH (keskimääräinen) 22,8 <sup>[3]</sup>  STH (teoreettinen) 35 <sup>[3]</sup>
<b>Materiaalikustannukset</b>	Fotokatalyyttin kustannukset 13–29 % kokonaiskustannuksista. <sup>[2]</sup>  Perustapaus 3000 \$/kg(katalyytti) <sup>[1]</sup>  Tavoite 100 \$/kg(katalyytti) <sup>[1]</sup>  Tällä hetkellä yksittäisille katalyyteille: <ul style="list-style-type: none"> <li>• TiO<sub>2</sub>: 0,69 \$/kg (H<sub>2</sub>) <sup>[2]</sup></li> <li>• g-C3N4: 2,26 \$/kg (H<sub>2</sub>) <sup>[2]</sup></li> </ul>	Materiaalikustannukset 30 % kokonaiskustannuksista. <sup>[3]</sup>  Perustapaus 818 \$/kW (aurinkokennot) <sup>[1]</sup> 784 \$/kW (elektrolyyseri) <sup>[1]</sup>  Tavoite 220 \$/kW (aurinkokennot) <sup>[1]</sup> 200 \$/kW (elektrolyyseri) <sup>[1]</sup>
<b>H<sub>2</sub> tuotantokustannus [\$/kg (H<sub>2</sub>)]</b>	Perustapaus 100 <sup>[1]</sup>  Tämänhetkinen keskiarvo 18,32 <sup>[3]</sup>  Tällä hetkellä yksittäisille katalyyteille: <ul style="list-style-type: none"> <li>• TiO<sub>2</sub>: 4,9–5,7 <sup>[2]</sup></li> <li>• g-C3N4: 5,8–7,8 <sup>[2]</sup></li> </ul>	Perustapaus 3,6 <sup>[1]</sup>  Tämänhetkinen keskiarvo 9,31 <sup>[3]</sup>
<b>Kaupallistumisen aikataulu</b>	EU:ssa vuoteen 2030 mennessä 5,6 Mt vihreän vedyn tuotantoa vuodessa. <sup>[5]</sup>	EU:ssa vuoteen 2030 mennessä 5,6 Mt vihreän vedyn tuotantoa vuodessa. <sup>[5]</sup>  Optimistinen arvio kustannuskilpailukykyiselle uusituvalle vedylle vuosille 2030–2035, konservatiivinen arvio vuosille 2040–2050 <sup>[1]</sup>

AQE\* näennäinen kvanttitehokkuus (apparent quantum efficiency)  
STH\* aurinkoenergialla tuotetun vedyn tehokkuus (solar-to-hydrogen)