

Elvi Sorvari

TITAANIDIOKSIDI VALOKATALYTTINÄ VIHREÄN VEDYN TUOTANNOSSA

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Lokakuu 2024

TIIVISTELMÄ

Elvi Sorvari: Titaanidioksidi valokatalyyttinä vihreän vedyn tuotannossa
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Teknisten tieteiden kandidaattiohjelma, Materiaalitekniikka
Lokakuu 2024

Hiilidioksidipäästöjen ja energiantarpeen kasvu on johtanut vaihtoehtoisten energianlähteiden etsimiseen fossiilisten polttoaineiden tilalle. Hiilineutraalisuuteen pyritään muun muassa lisäämällä uusiutuvan energian, kuten tuulivoiman ja aurinkoenergian tuotantoa, mikä on johtanut siihen, että sähköntuotanto on riippuvaista sääolosuhteista. Vetytaloudella on keskeinen rooli hiilineutraalisuuden saavuttamisessa, sillä se mahdollistaa puhtailla tai vähähiilillä energianlähteillä tuotetun vedyn hyödyntämisen polttoaineena, energian kantajana ja varastointivälineenä. Sen avulla voitaisiin vähentää merkittävästi liikenteen ja teollisuuden prosessien hiilidioksidipäästöjä. Tässä työssä käsitellään veden hajottamiseen perustuvia vihreän vedyn tuotantoteknologioita sekä valokatalyyysissä käytettävän titaanidioksidin ominaisuuksia puolijohdepartikkelina. Työ toteutettiin kirjallisuuskatsauksena.

Vihreää vetyä voidaan tuottaa päästöttömästi veden hajottamiseen perustuvilla teknologioilla, joita ovat elektrolyysi ja fotolyysi. Teknologioita pidetään potentiaalisina energiantuotantotapoina, sillä niissä syntyy tuotteina vedyn lisäksi vain happea. Elektrolyysiteknologiat voidaan jakaa käytetyn elektrolyytin mukaan alkali-, polymeeri- ja kiinteäoksidielektrolyysiin, jotka perustuvat sähkövirran vaikutuksesta elektrodeilla tapahtuviin hapetus-pelkistysreaktioihin, joissa happea ja vetyä muodostuu. Auringon valoa hyödyntävät veden hajottamisteknologiat voidaan puolestaan jakaa aurinkovoimaelektrolyysiin, valosähkökemialliseen elektrolyysiin ja valokatalyyysiin. Aurinkovoimaelektrolyysi perustuu aurinkokennoilla tuotetun sähkövirran hyödyntämiseen elektrolyysissä, valosähkökemiallinen elektrolyysi auringon valoa absorboivan elektrodimateriaalin hyödyntämiseen ja valokatalyyysi katalyyttinä toimivien puolijohdepartikkelien hyödyntämiseen.

Valokatalyyysissä veden hajottaminen tapahtuu puolijohdepartikkelien pinnalla, mikä edellyttää katalyyttimateriaalilta muun muassa stabiiliutta ja sopivaa energiarakoa. Titaanidioksidi täyttää nämä vaatimukset ja on yksi käytetyimmistä valokatalyyttimateriaaleista. Suuren energiarakon takia se pystyy kuitenkin hyödyntämään veden hajottamiseen vain ultraviolettisäteilyä, minkä takia energiarakoa pyritään pienentämään modifioimalla materiaalia. Modifiointimenetelmiin kuuluvat kokatalyyttien lisääminen, pinnan modifiointi väriaineella ja tarkoituksen mukaisten vikojen lisääminen rakenteeseen. Vikojen avulla titaanidioksidiin voidaan muodostaa uusia energiatiloja, jotka voivat estää elektronien-aukko-parien nopean rekombinaation ja kaventaa energiarakoa, mikä parantaa näkyvän valon absorptiota.

Avainsanat: vetytalous, vihreä vety, valokatalyyysi, titaanidioksidi

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ALKUSANAT

Haluan kiittää kandidaatintyöni ohjaajaa Juha Nykästä mielenkiintoisesta ja ajankohtaisesta aiheesta sekä tuesta kirjoitusprosessin aikana. Suuri kiitos myös perheelleni ja ystäväilleni kannustuksesta ja tuesta.

Tampereella, 3.10.2024

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. VETYTALOUS	2
2.1 Hiilineutraalisuus ja energiamurros.....	2
2.2 Vedyn ominaisuudet ja käyttökohteet	3
2.3 Vedyn tuotanto	5
3. VEDEN HAJOTTAMISEEN PERUSTUVAT TEKNOLOGIAT	8
3.1 Elektrolyysi.....	8
3.1.1 Alkalinen elektrolyysi.....	8
3.1.2 Polymeerielektrolyysi	9
3.1.3 Kiinteäoksidgelelektrolyysi	11
3.2 Aurinkovedyn tuotantoteknologiat.....	12
3.2.1 Aurinkovoimaelektrolyysi	13
3.2.2 Valokatalyyysi	14
3.2.3 Valosähkökemiallinen elektrolyysi	15
4. TITAANIDIOKSIDI VALOKATALYTTINÄ	17
4.1 Rakenne ja ominaisuudet.....	17
4.2 Modifiointi.....	18
4.3 Valmistus sooli-geeli-menetelmällä	20
5. YHTEENVETO.....	22
LÄHTEET	24

LYHENTEET JA MERKINNÄT

CB	Johtavuusvyö
CCUS	Hiilidioksidin talteenotto, käyttö ja varastointi
HHV	Ylempi lämpöarvo
LHV	Alempi lämpöarvo
P2X	Power-to-X
PC	Valokatalyysi
PEC	Valosähkökemiallinen elektrolyysi
PEM	Polymeerielektrolyysi
PV-EC	Aurinkovoimaelektrolyysi
SMR	Metaanin höyryreformointi
SOEC	Kiinteäoksidielektrolyysikenno
STH	Solar-to-hydrogen
VB	Valenssivyö
YSZ	Yttriumoksideilla stabiloitu zirkonia

1. JOHDANTO

Puhtaasti tuotettu vety eli vihreä vety on noussut merkittävään asemaan maailmanlaajuisissa pyrkimyksissä kohti kestävämpää ja hiilineutraalia tulevaisuutta. Vedyn käyttö energian varastoinnissa ja uusiutuvan energian tuotannossa tarjoaa mahdollisuuden vähentää riippuvuutta fossiilisista polttoaineista sekä pienentää kasvihuonekaasupäästöjä. Yksi lupaavimmista menetelmistä vedyn tuottamiseen kestäväällä tavalla on auringonvalon hyödyntäminen veden hajottamisessa, erityisesti valokatalyyttisten prosessien avulla.

Vihreää vetyä voidaan tuottaa päästöttömästi vedestä uusiutuvan energian avulla elektrolyytisesti tai hyödyntämällä auringonvaloa. Elektrolyysiteknologioihin kuuluvat alkali-elektrolyysi, polymeerielektrolyysi ja kiinteäoksidielektrolyysi. Auringonvaloa hyödyntäviin teknologioihin kuuluvat puolestaan aurinkovoimaelektrolyysi, valosähkökemiallinen elektrolyysi sekä valokatalyyysi, joka on teknologioista yksinkertaisin. [1]

Valokatalyyysissä tehokkaan valokatalyytin rooli on ratkaisevassa asemassa veden hajottamisessa vedyksi ja hapeksi. Yksi lupaavimmista ja tutkituimmista valokatalyyttimateriaaleista on titaanidioksidi (TiO_2), joka on stabiili, myrkytön ja edullinen. Se pystyy kuitenkin hyödyntämään vain UV-säteilyä, minkä takia valokatalyyttisiä ominaisuuksia pyritään parantamaan useilla modifiointimenetelmillä. [2]

Tämän työn tavoitteena on selvittää, miten vihreää vetyä tuotetaan ja miksi veden hajottamiseen perustuvia teknologioita pyritään kehittämään. Lisäksi työssä tutkitaan, mitä ominaisuuksia valokatalyyysissä käytettäville valokatalyyttimateriaaleilta vaaditaan ja miten titaanidioksidin valokatalyyttisiä ominaisuuksia voidaan parantaa. Ensimmäisenä työssä esitellään vetytalouden tavoitteet, vedyn ominaisuudet ja käyttökohteet sekä tuotantotavat. Tämän jälkeen käydään läpi veden hajottamiseen perustuvat elektrolyysiteknologiat sekä auringonvaloa hyödyntävät teknologiat. Viimeisessä aiheluvussa käsitellään titaanidioksidia valokatalyyttinä sekä sen modifiointia ja valmistusta.

2. VETYTALOUS

2.1 Hiilineutraalisuus ja energiamurros

Ilmastonmuutoksen vaikutusten ja etenkin ilmaston lämpenemisen rajoittaminen hiilineutraalisuuden saavuttamiseksi vuoteen 2050 mennessä ovat keskeisiä tavoitteita. Tavoite hiilineutraalisuudesta vuoteen 2050 mennessä on kirjoitettu Pariisin ilmastosopimukseen ja sen on allekirjoittanut 195 maata. Tavoitteessa pyritään siihen, että hiilidioksidipäästöjä tuotetaan korkeintaan sen verran, kun niitä voidaan sitoa ilmakehästä hiilinieluihin, kuten maaperään, metsiin ja vesistöihin. Myös päästöjen kompensoinnilla tavoitellaan hiilineutraalisuutta. Tämä tarkoittaa yhdellä sektorilla tuotettujen päästöjen vähentämistä jostain muualta, esimerkiksi investoimalla uusiutuviin energianlähteisiin ja puhtaisiin, vähähiilisiin teknologioihin. [3]

Maapallon väestön ja teollisuuden kasvu ovat aiheuttaneet hiilidioksidipäästöjen ja energiantarpeen kasvun, mikä on pakottanut tarkastelemaan energiantuotannon kestävyttä ja etsimään vaihtoehtoisia ratkaisuja perinteisten fossiilisten polttoaineiden tilalle. Vetytaloudella on keskeinen rooli uusiutuvien energianlähteiden lisäksi energiamurroksessa eli siirtymässä kohti fossiilivapaata ja hiilineutraalia energian tuotantoa. Tämä mahdollistaa puhtailla tai vähähiilillä energianlähteillä tuotetun vedyn hyödyntämisen polttoaineena. Uusiutuvilla energianlähteillä, kuten tuuli- ja aurinkoenergialla tuotetun sähkön tuotanto on kasvanut voimakkaasti, ja samalla sähköntuotanto on muuttunut yhä enemmän riippuvaiseksi sääolosuhteista. Tähän ongelmaan vedyn tuotanto tarjoaa ratkaisun, sillä siinä voidaan hyödyntää uusiutuvia energianlähteitä ja syntynyt vety voi toimia polttoaineen lisäksi energian kantajana ja varastointivälineenä [4]. Etenkin teollisuudessa ja liikenteessä on nähty hiilineutraalisti tuotetulle vedylle kansainvälisesti suuri potentiaali, minkä takia Euroopan komissio ja monet maat ovat määritelleet omat vetystrategiansa. [5]

Vetystrategialla tarkoitetaan laajaa suunnitelmaa tai politiikkaa, jonka avulla pyritään edistämään vedyn tuotantoa, jakelua ja käyttöä eri sektoreilla. Euroopan komission julkaisemassa vetystrategiassa tavoitteena on edistää vedyn roolia energiantuotannossa ja teollisuudessa sekä lisätä uusiutuvan vedyn tuotantoa ja käyttöä osana Green Deal -ohjelmaa eli vihreän kehityksen ohjelmaa. Suomen tavoitteena on olla Euroopan johtava vetytalousmaa vuoteen 2030 mennessä, sillä Suomessa on suuri puhtaan sähkön tuotantopotentiaali, joka mahdollistaa kilpailukykyisen vetytalouden kehittymisen Euroopan

ja jopa koko maailman mittakaavassa. Tavoitteena on valmistaa puhdasta vetyä ja sähköpolttoaineita kotimaisen teollisuuden, liikenteen ja energijärjestelmän tarpeisiin sekä teollisuuden uudistuminen, korkea jalostusarvon vientiliikennetoiminnan kasvu ja investointien varmistaminen Suomeen. Tätä varten vuoden 2021 alussa on perustettu kansallinen vetyklusteri, johon kuuluu yli 70 jäsenyritystä ja kuusi toimialajärjestöä. [6]

2.2 Vedyn ominaisuudet ja käyttökohteet

Vety (H) on maailmankaikkeuden yleisin alkuaine, jota on maapallolla eniten vesimolekyyleissä ja orgaanisissa yhdisteissä. Se on kevyin ja yksinkertaisin alkuaine, joka esiintyy huoneenlämpötilassa ja normaalissa ilmanpaineessa kaksiatomisena molekyylinä (H₂). Vetykaasu on väritöntä, hajutonta ja helposti syttyvää sekä paljon kevyempää kuin ilma, joten vapautuessaan se haihtuu nopeasti. Jos vuotoa ei havaita ja kaasu kerääntyy suljettuun tilaan, voi vetykaasu syttyä ja aiheuttaa räjähdyksen. Vaaratilanteiden estämiseksi vedyn, kuten muidenkin polttoaineiden, käytössä keskitytään välttämään tilanteita, joissa sytytin, hapetin ja polttoaine olisivat läsnä. [7]

Koska vetyä ei esiinny luonnossa helposti saatavana fossiilisten polttoaineiden tavoin, sitä tuotetaan primäärienergianlähteistä, minkä jälkeen sitä voidaan käyttää polttoaineena esimerkiksi polttokennossa, jolloin tuotteena syntyy vain vettä. Koska vety on ainoa hiilivapaa polttoaine ja sillä on korkein energiasisältö verrattuna muihin taulukossa 1 esitettyihin polttoaineisiin, se on hyväksytty maailmanlaajuisesti ympäristöystävälliseksi uusiutuvan energian sekundääriseksi lähteeksi. [8] Taulukossa 1 esiintyvät polttoaineiden ylemmät lämpöarvot (*higher heating value, HHV*) ja alemmat lämpöarvot (*lower heating value, LHV*) kuvaavat sitä lämpömäärää, joka vapautuu massaa kohti, kun polttoaine palaa täydellisesti. Lämpöarvojen ero on se, että ylemmässä lämpöarvossa palamistuotteet on jäädytetty 25 °C lämpötilaan eli vedyn palamistuotteena syntynyt vesi on nesteinä toisin kuin alemmassa lämpöarvossa, jossa palamistuotteena syntynyt vesi esiintyy vesihöyryinä. Kaasumaisella vedyllä on korkean lämpöarvon lisäksi myös hyvä energiatiheys massan suhteen, mutta huono tilavuuden suhteen, minkä takia vedyn varastointi vaatii suurempia säiliöitä [7].

Taulukko 1. Vedyn lämpöarvot verrattuna muihin yleisimpiin polttoaineisiin. Muokattu lähteestä [8].

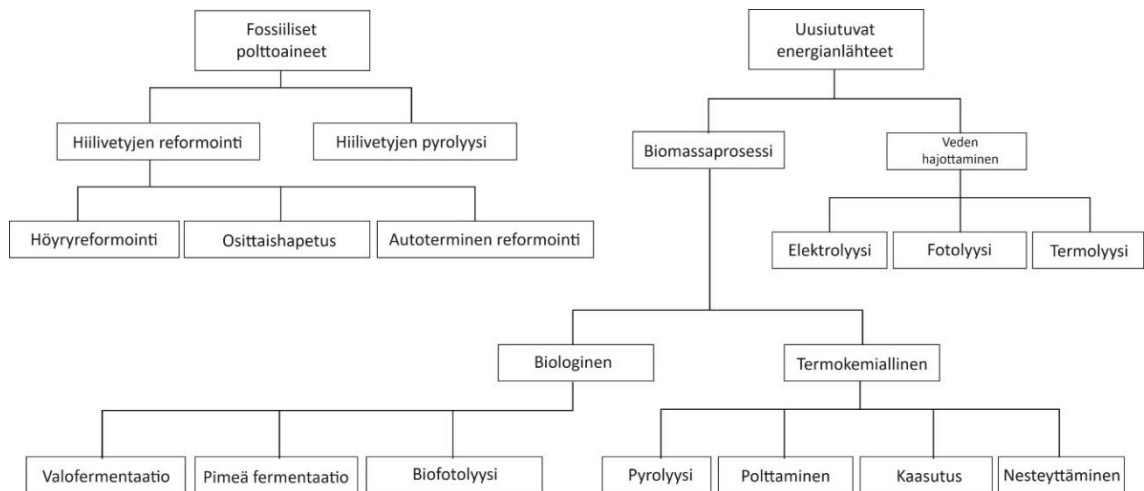
Polttoaine	Olomuoto huoneenlämpötilassa ja normaalissa ilmanpaineessa	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)
Vety	Kaasu	141,9	119,9
Metaani	Kaasu	55,5	50
Etaani	Kaasu	51,9	47,8
Bensiini	Neste	47,5	44,5
Diesel	Neste	44,8	42,5
Metanoli	Neste	20	18,1

Polttokennojen energialähteen lisäksi vetyä hyödynnetään monissa teollisuuden prosesseissa, joissa uusiutuvista lähteistä tuotetulla vedyllä voitaisiin vähentää merkittävästi hiilidioksidipäästöjä. Maailman vedyn tuotannosta noin 55 % käytetään etenkin lannoitteisiin tarvittavan ammoniakkin tuotantoon, 25 % öljyn jalostamiseen ja 10 % monien polymeerien valmistuksessa käytettävän metanolin tuotantoon. Loput 10 % tuotetusta vedystä hyödynnetään muissa sovelluksissa, kuten liikenteessä. [9] Vedyn avulla voitaisiin myös pienentää raudan ja teräksen tuotannon aiheuttamia kasvihuonepäästöjä, jotka ovat 7 % maailman kasvihuonepäästöistä. Korvaamalla masuunien pelkistimenä toimiva koksi uusiutuvista energialähteistä tuotetulla vedyllä, prosessista saadaan hiilidioksidivapaa ja päästöinä syntyy vain vettä. [10] Esimerkiksi Pohjoismaiden suurimman teräksen valmistajan SSAB:n tavoitteena on olla vetyä hyödyntävän HYBRIT®-teknologian avulla maailman ensimmäinen teräsyhtiö, joka tuo fossiilivapaan teräksen markkinoille jo vuonna 2026 ja pääsee noin vuonna 2030 eroon omien toimintojensa aiheuttamista hiilidioksidipäästöistä [11].

Aurinko- ja tuulivoiman yleistyessä sähköntuotanto on riippuvaista sääolosuhteista, mitä voidaan tasapainottaa vedyn avulla. Kun uusiutuvaa energiaa on saatavilla ylimäärin, energiaa voidaan hyödyntää erilaisten kemiallisten aineiden valmistamiseen, joita voidaan käyttää energian varastointiin. Tätä kutsutaan Power-to-X-teknologiaksi (P2X), jossa X voi tarkoittaa vedyn lisäksi esimerkiksi ammoniakkia tai synteettisiä polttoaineita, kuten metaania tai metanolia. Synteettisiä polttoaineita voidaan valmistaa puhtaasti tuotetun vedyn ja ilmasta talteen otetun hiilidioksidin avulla. P2X:n avulla energiaa voidaan varastoida viikkoja tai jopa kuukausia, mikä mahdollistaa akkuja paremman tavan kaustittaiseen energian varastointiin. [12]

2.3 Vedyn tuotanto

Vedyn tuotantoprosessit voidaan jakaa kuvan 1 mukaisesti kahteen pääkategoriaan käytettyjen raaka-aineiden mukaan, joita ovat fossiiliset polttoaineet ja uusiutuvat energialähteet. Fossiilisia polttoaineita hyödyntäviä tuotantoprosesseja ovat hiilivetyjen pyrolyysi ja reformointi, joka voidaan edelleen jakaa autotermiseen reformointiin, höyryreformointiin ja osittaishapetukseen. Yleisin vedyn tuotantotapa on maakaasun eli metaanin höyryreformointi (*steam methane reforming, SMR*), jossa metaani reagoi vesihöyryn kanssa ja tuotteena syntyy vetyä ja hiilidioksidia. Osittaishapetuksessa höyry, happi ja hiilivedyt reagoivat korkeassa lämpötilassa muodostaen vetyä ja hiilidioksidia. Autotermisen reformointi on näiden kahden menetelmän yhdistelmä, jossa höyryä ja happea tai ilmaa ruiskutetaan reformointilaitteeseen, jolloin reformointi- ja hapetusreaktiot tapahtuvat samanaikaisesti. Pyrolyysissä hiilivedyt puolestaan hajotetaan korkeassa lämpötilassa ja tuotteena syntyy vedyn lisäksi kiinteää hiiltä. [8] Fossiilisia polttoaineita hyödyntävät vedyn tuotantoprosessit ovat kehittyneimpiä ja yleisimmin käytettyjä, sillä esimerkiksi vuonna 2021 tuotetusta vedystä 47 % oli valmistettu maakaasusta, 27 % hiilestä ja 22 % öljystä ja vain noin 4 % elektrolyysillä vedestä [13].



Kuva 1. Vedyn tuotantoteknologiat. Muokattu lähteestä [8].

Uusiutuvia energialähteitä hyödyntäviä tuotantoprosesseja ovat biomassaprosessit sekä veden hajottamiseen perustuvat elektrolyysi, termolyysi ja fotolyysi. Biomassaprosesseihin sisältyvät biologiset ja termokemialliset prosessit hyödyntävät vedyn tuotannossa kasveista peräisin olevaa biomassaa, mistä vapautuu ilmakehään yhtä paljon hiilidioksidia kuin mitä organismit ovat sitoneet eläessään. Biologisiin prosesseihin kuuluvat valofermentaatio ja pimeä fermentaatio sekä biofotolyysi. Fermentaatiot tarkoittavat biokemiallisia käymisprosesseja, joissa bakteerit muodostavat biomassasta ilman happea tai hapen kanssa alkoholeja, asetonia, vetyä sekä hiilidioksidia. Pimeässä fermentaatiossa

bakteerit hajottavat hiilihydraatteja ilman auringonvaloa, kun taas valofermentaatiossa bakteerit vaativat auringonvaloa hajottaakseen biomassan sisältämät orgaaniset hapot vedyksi ja hiilidioksidiksi. [8] Biofotolyysi on fotosynteesin kaltainen biologinen prosessi, mutta se tapahtuu vain hydrogenaasientsyymejä sisältävissä levissä, kuten sinilevissä, jotka pystyvät tuottamaan vetyä tietyissä olosuhteissa [14].

Termokemiallisiin prosesseihin kuuluvat pyrolyysi, polttaminen, kaasutus ja nesteyttäminen, joista pyrolyysi ja kaasutus ovat käytetyimmät. Pyrolyysissä biomassaa hajotetaan korkeassa lämpötilassa ilman happea, jolloin tuotteena syntyy vetyä ja muita kaasuja, kuten metaania ja hiilimonoksidia, joista voidaan höyryreformoinnilla valmistaa lisää vetyä. Myös biomassan kaasutus tapahtuu korkeassa lämpötilassa joko hapen tai höyryn ollessa läsnä, jolloin syntyy vetyä ja muita kaasuja. Veden hajottamiseen perustuvassa elektrolyysissä vettä hajotetaan vedyksi ja hapeksi sähkövirran, termolyysissä lämmön ja fotolyysissä auringon valon avulla. Nämä teknologiat mahdollistavat päästöttömän vedyn tuotannon, sillä vedyn lisäksi tuotteena syntyy vain happea. [8]

Vety voidaan luokitella tuotantoprosessin ja siitä aiheutuvien kasvihuonekaasupäästöjen mukaan eri väreihin taulukon 2 mukaisesti. Eniten päästöjä aiheuttavalla kaasutuksella valmistettua vetyä kutsutaan mustaksi tai ruskeaksi vedyksi riippuen sen energialähteestä. Maakaasusta reformoinnilla valmistettua vetyä kutsutaan harmaaksi vedyksi ja pyrolyysillä valmistettua turkoosiksi vedyksi. Jos reformointiin tai kaasutukseen on yhdistetty hiilidioksidin talteenotto, käyttö ja varastointi (*Carbon capture, utilization and storage, CCUS*), tuotettua vetyä voidaan kutsua siniseksi vedyksi. Eri energialähteistä elektrolyysin avulla tuotettua vetyä kutsutaan keltaiseksi vedyksi, ydinvoimasta peräisin olevan energian avulla tuotettua pinkiksi tai violetiksi vedyksi ja uusiutuvista energialähteistä peräisin olevan energian avulla tuotettua vihreäksi vedyksi. Kasvihuonekaasupäästöt ovat pienimmät pinkillä ja vihreällä vedyllä, minkä takia veden hajottamiseen perustuvien elektrolyysiteknologioiden kehittäminen on ratkaisevassa asemassa päästöjen vähentämisessä. [15]

Taulukko 2. Vedyn luokittelu väreihin tuotantoteknologian ja siitä syntyvien päästöjen mukaan. Muokattu lähteestä [15].

Väri	Tuotantoteknologia	Energianlähde	Hiilijalanjälki
Vihreä	Elektrolyysi	Uusiutuvat	Minimaalinen
Violetti/Pinkki		Ydinvoima	
Keltainen		Eri lähteistä peräisin oleva sähköverkkoenergia	Keskisuuri
Sininen	Reformointi/Kaasutus + CCUS	Maakaasu/Hiili	Alhainen
Turkoosi	Pyrolyysi	Maakaasu	Kiinteää hiiltä sivutuotteena
Harmaa	Reformointi		Keskisuuri
Ruskea	Kaasutus	Ruskea hiili/ Biomassa	Korkea
Musta		Musta hiili	

Puhtaasti tuotetulla, vihreällä vedyllä on tärkeä rooli siirtymässä kohti ympäristöystävällisempää ja hiilineutraalia energiantuotantoa, teollisuutta ja liikennettä. Suomessa pyritään vähentämään ilmastolle haitallisia hiilidioksidipäästöjä kasvattamalla vihreän vedyn tuotantoa merkittävästi lähitulevaisuudessa. Tällä hetkellä on käynnissä useita kymmeniä erilaisia hankkeita, joilla pyritään vähentämään hiilidioksidipäästöjä noin 15,6 megatonnia. [16] Yhtenä esimerkkinä Harjavaltaan on vuoden 2024 aikana valmistumassa P2X Solutions -tuotantolaitos, joka on Suomen ensimmäinen vihreän vedyn tuotantolaitos. P2X Solutions valmistaa Power-to-X-teknologian avulla vihreää vetyä elektrolyysillä ja jalostaa siitä synteettistä polttoainetta. [17]

3. VEDEN HAJOTTAMISEEN PERUSTUVAT TEKNOLOGIAT

3.1 Elektrolyysi

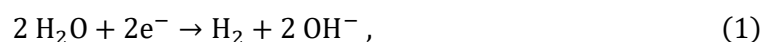
Elektrolyysi on tunnetuin veden hajottamiseen perustuva vedyn tuotantoteknologia, jolla voidaan tuottaa vihreää vetyä ilman syntyviä hiilidioksidipäästöjä. Se on sähkökemiallinen menetelmä, joka perustuu elektrodeilla sähköön vaikutuksesta tapahtuviin hapetus-pelkistysreaktioihin. [18] Tyypillinen elektrolyysikemmo koostuu virtalähteestä, sähkönsiirtimistä, kahdesta elektrodista (anodista ja katodista) sekä elektrolyytistä.

Elektrolyysimenetelmät voidaan luokitella käytetyn elektrolyytin mukaan, joka erottaa anodilla ja katodilla tapahtuvat puolireaktiot. Yleisimmät vedyn tuotannossa käytettävät elektrolyysimenetelmät ovat alkalinen elektrolyysi, polymeerielektrolyysi ja kiinteäoksidielektrolyysi. [1]

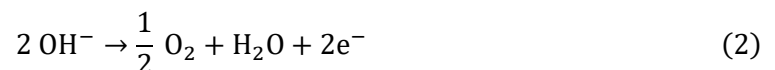
3.1.1 Alkalinen elektrolyysi

Alkalinen elektrolyysi on yleisin vedyn tuotantoon käytettävä elektrolyysimenetelmä, jossa metalliset anodi ja katodi on upotettu elektrolyyttiliuokseen, joka on yleensä kaliumhydroksidia tai natriumhydroksidia. Elektrolyysikemmassa elektrodien erottamiseen käytetään huokoista elektrolyyttiliuoksella kyllästettyä kalvoa, jonka kautta hydroksidi-ionit pääsevät kulkemaan katodilta anodille. [1], [19] Elektrodien ja kalvon välissä on muutaman millimetrin kokoinen rako, jossa kehittyä kaasumaista vetyä ja happea [4]. Alkalielektrolyysikemman rakenne on esitetty kuvassa 2.

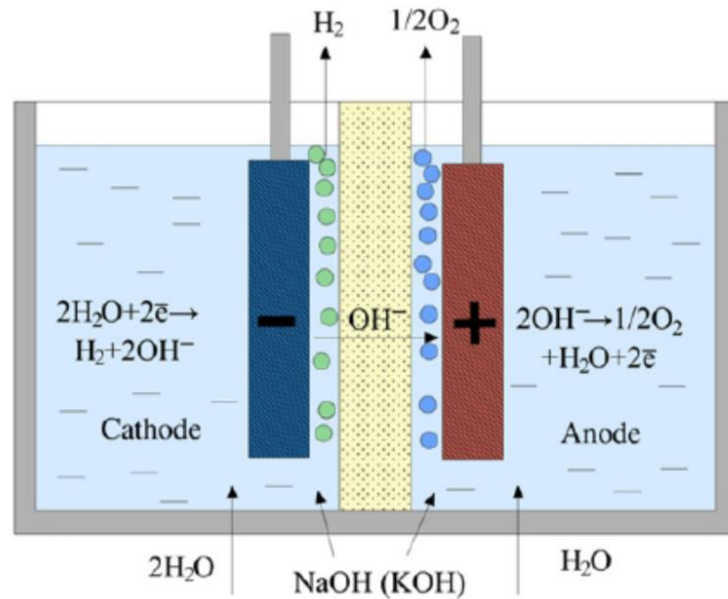
Alkalielektrolyysissä katodilla tapahtuu puolireaktio



jossa vesi hajoaa vedyksi ja hydroksidi-ioneiksi. Katodilta anodille kulkeutuneet hydroksidi-ionit puolestaan hapettuvat anodilla muodostaen vettä ja happea reaktion (2)



mukaisesti. [5] Veden hajoamisreaktio tapahtuu alkalielektrolyysissä tyypillisesti 60–80 °C:n lämpötilassa ja normaalissa ilmanpaineessa. Koska reaktiossa kuluu vain vettä, sitä on syötettävä elektrolyysikemmoon jatkuvasti, jotta reaktio tapahtuu ja elektrolyyttiliuoksen pitoisuus pysyy optimaalisena. [19]



Kuva 2. Alkalielektrolyysikennon rakenne [19].

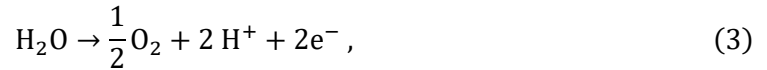
Alkalielektrolyysillä vedyn tuottamiseen liittyy haasteita, jotka vaikuttavat menetelmän tehokkuuteen ja käyttökelpoisuuteen. Yksi menetelmän merkittävä ongelma on elektrolyyttiliuoksella kyllästetyn kalvon aiheuttama ohminen häviö, joka tarkoittaa elektrolyysikennossa esiintyvää jännitehäviötä. Se johtuu kalvon aiheuttamasta vastuksesta sähkövirran kululle, mikä aiheuttaa energian hajoamisen lämmöksi ja rajoittaa maksimivirrantiheyttä elektrolyysissä. Kalvo ei myöskään pysty johtamaan tarpeeksi virtaa, joka estäisi vedyn ja hapen sekoittumisen, minkä takia hyödyllistä korkeaa painetta ei voida saavuttaa ja Faradayn hyötysuhde heikentyy. Faradayn hyötysuhde kuvaa sitä, kuinka tehokkaasti sähköenergiaa muunnetaan kemialliseksi reaktioksi elektrolyysissä. Alkalielektrolyysikennossa ilmenevistä haitoista huolimatta menetelmä on yleisin, sillä sen emäksiset olosuhteet eivät vaadi kalliita materiaaleja, vaan mahdollistavat edullisten metallien, kuten nikkelin, käyttämisen. [1]

3.1.2 Polymeerielektrolyysi

Toinen yleinen vedyn tuotantoon käytettävä elektrolyysimenetelmä on polymeerielektrolyysi (*Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis, PEM*), joka koostuu anodista ja kato-
dista sekä niitä erottavasta protoneja johtavasta polymeerielektrolyyttikalvosta [1]. PEM:n materiaalina käytetään usein Nafionia, joka on sulfonihapporyhmiä sisältävä perfluorattu polymeerimateriaali [19]. Se soveltuu PEM-elektrolyysiin, koska sulfonihapporyhmien ansiosta kalvolla on riittävä protoninjohtavuus, jotta se voisi saavuttaa yli 2

A/cm²:n sähkövirrantiheyden. Tämä mahdollistaa sen, että elektrolyysissä voidaan tuottaa suuri määrä vetyä ja happea suhteellisen pienellä pinta-alalla. PEM-elektrolyysikennon rakenne on esitetty kuvassa 3.

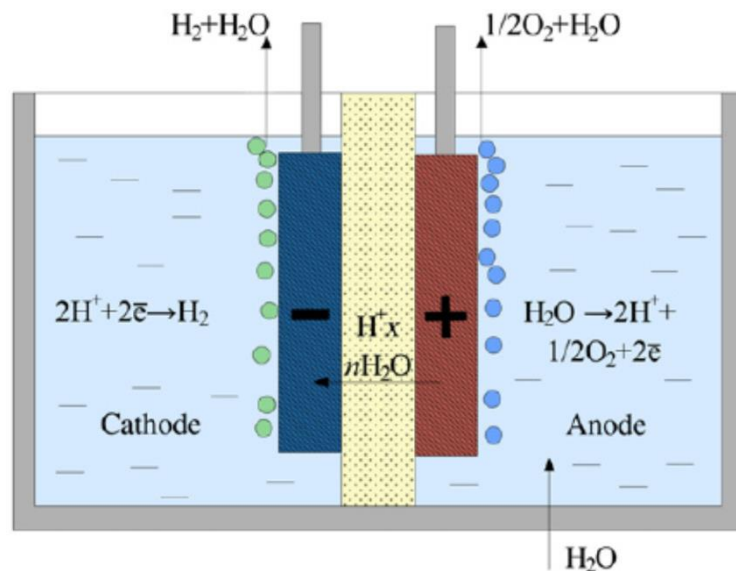
PEM-elektrolyysissä anodilla tapahtuu hapetusreaktio



jossa vesimolekyylit hajoavat muodostaen happea ja protoneja. Katodilla tapahtuu pelkistysreaktio

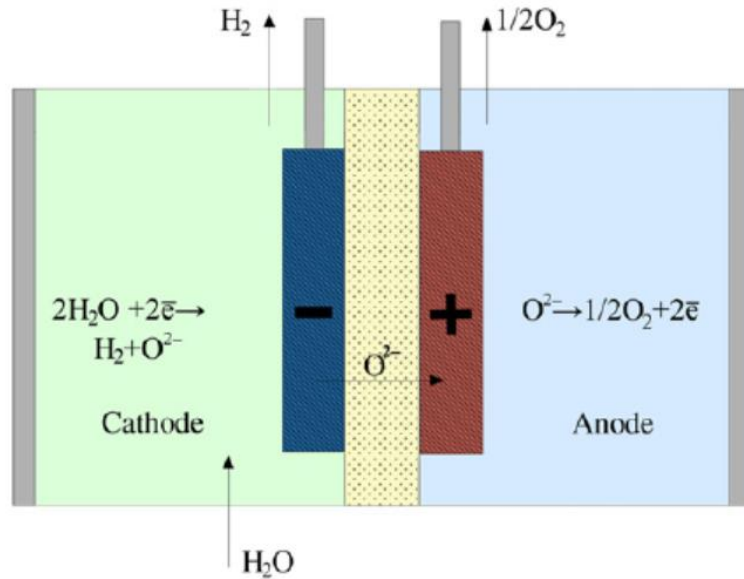


jossa anodilta katodille polymeerielektrolyyttikalvon läpi kulkeutuneet protonit pelkistyvät muodostaen kaasumaista vetyä. Veden hajoaminen tapahtuu PEM-elektrolyysissä alkali-elektrolyysin tavoin alhaisemmassa, noin 100 °C:n lämpötilassa. [1]



Kuva 3. PEM-elektrolyysikennon rakenne [19].

PEM-elektrolyysin etu alkali-elektrolyysiin verrattuna on sen kyky erottaa tuotteena syntyvät happi- ja vetykaasut, mikä nostaa sen Faradayn hyötysuhteen lähes 100 %:iin. Lisäksi PEM-elektrolyysi mahdollistaa korkeapainetoiminnan, joka soveltuu vetykaasun skaalaukseen ja puristamiseen kuljetusta varten, sillä käyttöpaine voidaan nostaa noin 100 bar:iin. [1] Kuvasta 3 voidaan huomata, että PEM-elektrolyysissä elektrodit ovat kiinni polymeerielektrolyyttikalvossa, mitä kutsutaan "zero-gap"-rakenteeksi, kun taas alkali-elektrolyysissä elektrodien ja elektrolyytin välissä on rako kaasujen muodostumista varten. "Zero-gap"-rakenne mahdollistaa ohmisen vastuksen minimoinnin ja tehokkuuden parantamisen, sillä tuotekaasukuplat eivät peitä elektrodin reaktiivista pintaa [19].



Kuva 4. Kiinteäoksidi-elektrolyysikennon rakenne [19].

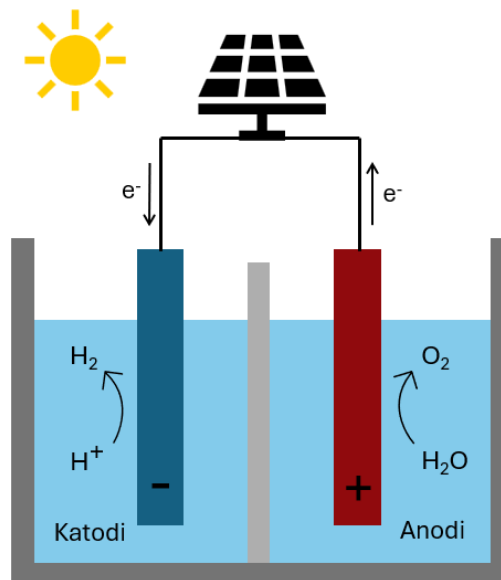
Kiinteäoksidi-elektrolyysikello pystyy korkean lämpötilan ansiosta hyödyntämään termodynaamisesti enemmän lämpöä ja kuluttaa vähemmän sähköä, mikä mahdollistaa vedyn tuotannon lähes 100 %:n Faradayn hyötysuhteella. Tämä aiheuttaa kuitenkin merkittäviä haasteita elektrodien materiaalien stabiiliudelle, sillä korkea osapaine anodin rajapinnassa, jossa happikaasuja tuotetaan, aiheuttaa anodin delaminaatiota eli kerrosten irtoamista toisistaan. Delaminaatio lyhentää merkittävästi SOEC:n käyttöikää ja vaikeuttaa teknologian kaupallistamista. [1], [20]

3.2 Aurinkovedyn tuotantoteknologiat

Vihreän vedyn tuotannossa voidaan hyödyntää myös auringon valoa veden hajottamisessa, jolloin ulkoista virtalähdettä ei välttämättä tarvita. Auringon valoa hyödyntävät veden hajottamisteknologiat voidaan jakaa kolmeen kategoriaan, jotka ovat aurinkovoima-elektrolyysi (*photovoltaic-electrochemical, PV-EC*), valosähkökemiallinen elektrolyysi (*photoelectrochemical, PEC*) ja valokatalyysi (*photocatalysis, PC*) [1]. Aurinkovedyn tuotantoteknologioiden tehokkuuden kuvaamiseen käytetään yleisesti STH- eli solar-to-hydrogen -hyötysuhdetta, joka kuvaa sitä, kuinka tehokkaasti aurinkoenergiaa voidaan muuntaa vedyksi [21].

3.2.1 Aurinkovoimaelektrolyysi

Aurinkovoimaelektrolyysi (*Photovoltaic-electrolysis, PV-EC*) on teknologia, jossa aurinkokennoilla tuotettu sähköenergia ohjataan suoraan elektrolyysilaitteistoon veden hajottamiseksi vedyksi ja hapeksi. PV-EC-teknologiassa aurinkokennot absorboivat auringonvaloa ja muuntavat sen sähköksi, joka syötetään elektrolyysiin, joka voi olla joko alkalielektrolyysiin tai polymeerielektrolyysiin (PEM) perustuva elektrolyysi. Alkalielektrolyysi ja PEM tarjoavat erilaisia etuja, kuten korkean hyötysuhteen ja joustavuuden, ja niiden yhdistäminen aurinkokennoihin mahdollistaa tehokkaan ja ympäristöystävällisen vedyn tuotannon ilman fossiilisia polttoaineita. Aurinkovoimaelektrolyysissä aurinkokenno on yhdistetty suoraan elektrolyysin katodiin ja anodiin kuvan 5 mukaisesti, mutta se ei ole kosketuksessa veden kanssa, mikä estää korroosion syntymisen. [21]

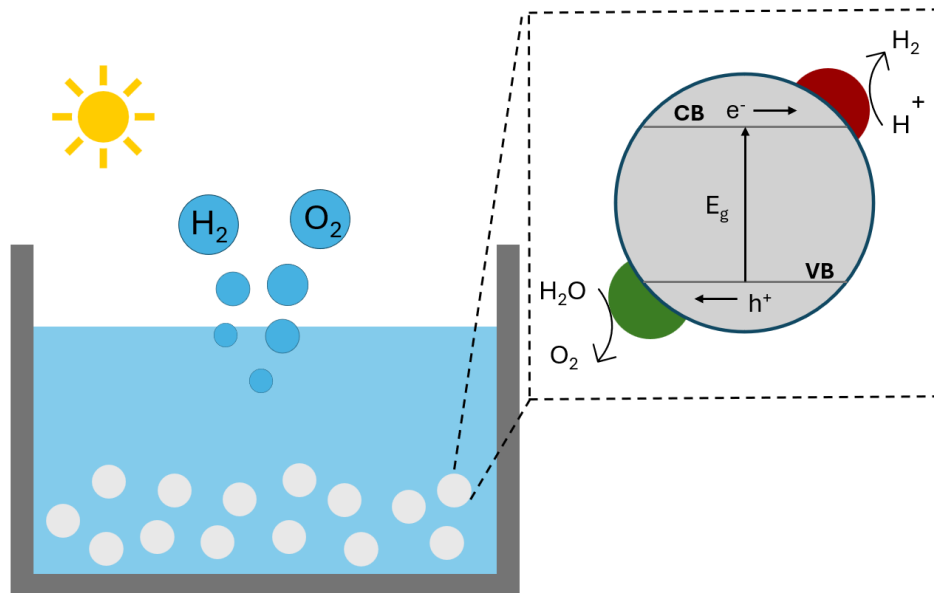


Kuva 5. Aurinkovoimaelektrolyysin rakenne.

Koska sekä aurinkokennot että elektrolyysilaitteistot ovat teknisesti kypsiä ja kaupallistettuja, lähes kaikissa aurinkovoimaelektrolyysijärjestelmissä STH-hyötysuhde on yli 15 % ja joidenkin jopa yli 20 %. Lisäksi useimpien PV-EC-järjestelmien suorituskyvyssä ei havaita selvää heikkenemistä jatkuvan pitkäaikaisen käytön jälkeen, mikä osoittaa aurinkovoimaelektrolyysin suuren potentiaalin vihreän vedyn tuotantoon. [21]

3.2.2 Valokatalyysi

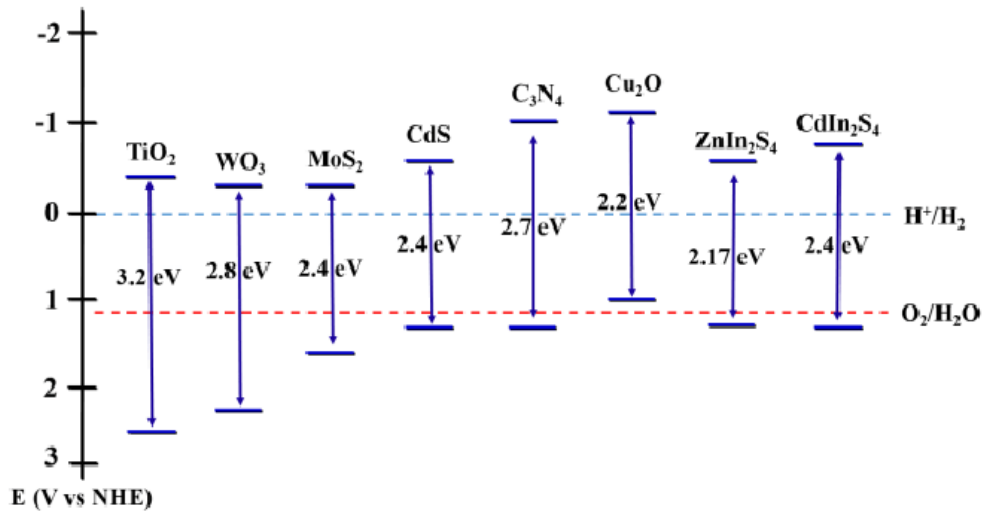
Valokatalyysi (*Photocatalysis, PC*) on prosessi, jossa vettä hajotetaan valon ja katalyytteinä toimivien puolijohdepartikkelien avulla. Vedyn tuotanto valokatalyysissä perustuu kuvan 6 mukaisesti siihen, että puolijohdepartikkelit absorboivat fotoneja, joiden energia ylittää katalyytin valenssivyön (*valence band, VB*) ja johtavuusvyön (*conduction band, CB*) välisen energiaraon. Tällöin johtavuusvyölle syntyy elektroneja ja valenssivyölle aukkoja, jotka diffundoituvat puolijohdepartikkelin pinnalle, mikä saa aikaan pelkistys- ja hapetusreaktiot, joissa vetyä ja happea muodostuu. [21] Valokatalyysiä pidetään yksinkertaisimpana ja halvimpana aurinkovedyn potentiaalisena tuotantotapana, mutta sen alhainen STH-tehokkuus ja tarve erotella syntyvät kaasut rajoittavat sen soveltamista suuremmissa mittakaavoissa [1].



Kuva 6. Valokatalyytin rakenne ja toiminta.

Jotta puolijohdepartikkeli soveltuu veden valokatalyyttiseen hajottamiseen vedyksi ja hapeksi, sen johtavuusvyön minimipotentiaalin tulee olla matalampi kuin vedyn pelkistysreaktion potentiaali 0 V ja valenssivyön maksimipotentiaalin korkeampi kuin hapen muodostusreaktion +1,23 V. Lisäksi katalyyttimateriaalin täytyy olla kemiallisesti kestävä reaktio-olosuhteissa ilman, että se itse hajoaa tai menettää katalyyttisiä ominaisuuksiaan. Nämä vaatimukset tekevät sopivien puolijohdemateriaalien valinnasta haastavaa valokatalyyttisessä veden hajottamisessa, koska materiaalin täytyy täyttää tarkat energiapotentiaalivaatimukset ja olla samalla kemiallisesti kestävä koko prosessin ajan. [21] Tutkimuksissa tehokkaimmiksi valokatalyyttimateriaaleiksi vedyn tuotantoon ovat osoittautuneet muun muassa titaanidioksidi (TiO_2), volframitrioksidi (WO_3), molybdeenidisulfidi (MoS_2), kadmiumsulfidi (CdS) sekä kupari(I)oksidi (Cu_2O). Näiden puolijohdekatalyyttien

energiarako sekä johtavuus- ja valenssivöiden sijainnit veden hapetus- ja pelkistyspotentiaaleihin nähden esitetään kuvassa 7.



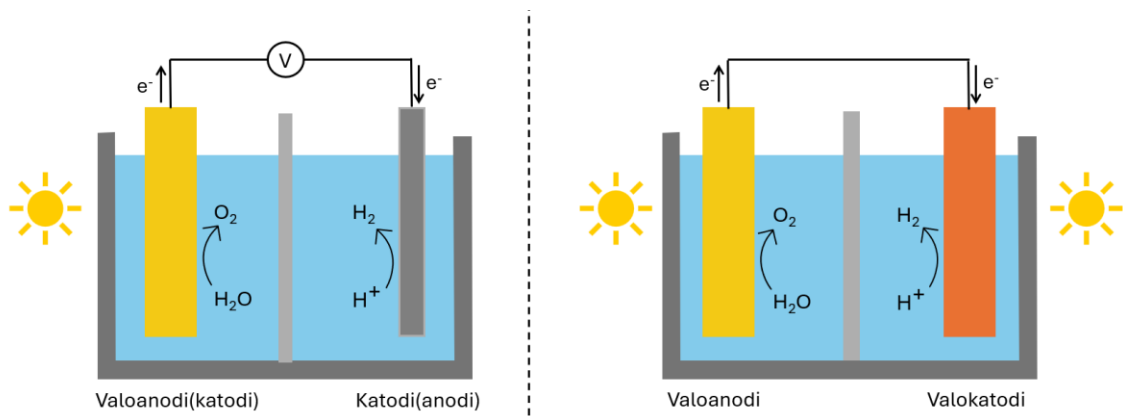
Kuva 7. Valokatalyyttien energiarako sekä valenssi- ja johtavuusvöiden sijainnit veden hapetus- ja pelkistyspotentiaaleihin nähden. [22]

Kuvasta 7 nähdään, että titaanidioksidilla ja volframitrioksidilla on suurimmat energiarat, minkä vuoksi ne pystyvät absorboimaan auringonvalosta vain UV-säteilyä. Tämä johtaa niiden alhaiseen STH-hyötysuhteeseen. Kuparioksidilla on puolestaan kapea energiarako, minkä mahdollistaa tehokkaan näkyvän valon absorboinnin, mutta sillä on heikko hapetuskyky. Vaikka kahdella puolijohdteella olisikin samat CB- ja VB-tasot, elektronirakenne ja energiarakojen ominaisuudet voivat vaikuttaa valon absorptioon ja varauksensiirtoon. Teoriassa valokatalyytit, joilla on riittävän positiivinen valenssivyö ja negatiivinen johtavuusvyö, pystyisivät hajottamaan vettä vedyn tuotantoa varten. Käytännössä monet näistä materiaaleista eivät kuitenkaan kykene vedyn tuotantoon, koska niiden varauksensiirto on tehotonta ja hapetus-pelkistysreaktio vaatii korkean energiakynnyksen. Optimaalinen energiarako tehokkaaseen veden hajottamiseen tulisi olla yli 1,9 eV. [22]

3.2.3 Valosähkökemiallinen elektrolyysi

Valosähkökemiallinen (*Photoelectrochemical, PEC*) elektrolyysi on kolmas aurinkovedyntuotantoteknologia, jossa hyödynnetään auringonvalon energiaa veden hajottamiseksi vedeksi ja hapeksi, yhdistäen valokatalyytin ja elektrolyysin periaatteet. PEC-elektrolyysin toiminta perustuu valoelektrodiin, joka on valmistettu puolijohdemateriaalista ja upotettu elektrolyyttiin. Kun valon fotonit, joiden energia ylittää puolijohdteen energiaraon (E_g), absorboituvat valoelektrodiin, syntyy johtavuusvyölle (CB) elektroneja ja valenssivyölle (VB) aukkoja, kuten valokatalyyssissä. Nämä varauksenkuljettajat erottu-

vat ja kulkeutuvat puolijohteen läpi vastakkaisiin suuntiin, kulkeutuen elektrodien pinnalle, joissa vetyä ja happea muodostuu kuvan 8 mukaisesti pelkistys- ja hapetusreaktioissa. [1]



Kuva 8. Valosähkökemiallisen elektrolyysin rakenne.

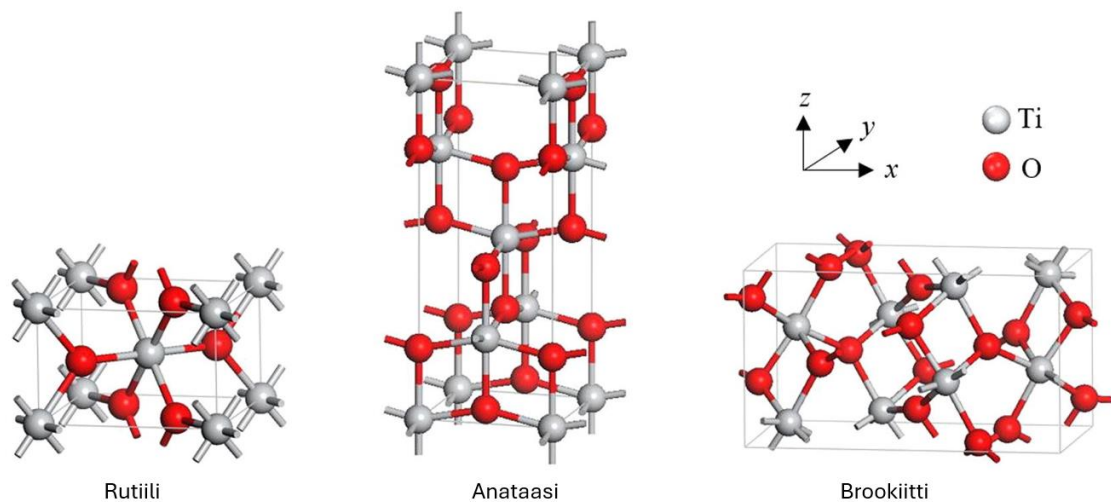
PEC-elektrolyysi voi koostua kuvan 8 mukaisesti joko yhdestä tai kahdesta valoelektrodista. Jos järjestelmässä on vain yksi valoelektrodi, se toimii joko anodina tai katodina, ja toinen elektrodi on valmistettu materiaalista, joka ei ole valoherkkä. Tällaisessa elektrolyysissä valoelektrodi, yleensä anodi, absorboi valoa ja käynnistää hapetusreaktion ja toinen elektrodi toimii pelkistysreaktiossa, jossa syntyy vetyä. Tällöin elektrolyysissä voidaan myös käyttää ulkoista virtalähdettä reaktioiden edistämiseksi. Jos elektrolyysissä on kaksi valoelektrodia, muodostuu tandemkenno, joka mahdollistaa auringonvalon tehokkaamman hyödyntämisen, eikä ulkoista virtaa välttämättä tarvita. Kummassakin elektrodissa tapahtuu valon absorptiota, jolloin elektronit ja aukot erottuvat tehokkaammin. [21]

Valokatalyysiin verrattuna PEC-elektrolyysillä on useita etuja. Ulkoinen tai "self-bias"-jännite voi edistää elektroni-aukko-parien erottelua ja kuljetusta tehokkaasti. Tämä parantaa merkittävästi STH-hyötysuhdetta, sillä se vähentää varauksenkuljettajien rekombinaatiota ja lisää reaktioiden tehokkuutta. Menetelmän etuna on myös se, että vetyä ja happea tuotetaan erillisillä elektrodeilla, mikä vähentää tarvetta kaasun erottelulle ja lisää prosessin turvallisuutta ja tehokkuutta. Valoelektrodit valmistetaan tyypillisesti kerrostamalla puolijohdteita johtaville alustoille, mikä edistää niiden skaalautuvuutta teollisiin sovelluksiin. [1]

4. TITAANIDIOKSIDI VALOKATALYTTINÄ

4.1 Rakenne ja ominaisuudet

Titaanidioksidi (TiO_2) on epäorgaaninen metallioksidi, joka kuuluu keraamisiin materiaaleihin ja on yksi maailman laajimmin käytetyistä ja tutkituista materiaaleista sen erinomaisten ominaisuuksiensa vuoksi. Titaanidioksidia esiintyy luonnossa kuvan 9 mukaisesti kolmena polymorfina: anataasi, rutiili ja brookiitti. Näistä rutiili on stabiili, kun taas anataasi ja brookiitti ovat metastabiileja. Jokaisella polymorfilla on omat rakenteelliset ja elektroniset ominaisuudet, jotka vaikuttavat sen toiminnallisuuteen eri sovelluksissa. [2]



Kuva 9. Titaanidioksidin kidemuotojen rakenteet [23]

Rutiili ja anataasi ovat rakenteeltaan tetragonaalisia, kun taas brookiitilla on ortorombinen kiderakenne. Nämä rakenteelliset erot vaikuttavat merkittävästi polymorfien soveltuvuuteen eri käyttötarkoituksissa, erityisesti valokatalyysissä, sillä valokatalyyttinen aktiivisuus riippuu suuresti faasirakenteesta, kiteen koosta, ominaispinta-alasta ja huokosrakenteesta. Vaikka anataasi absorboi valoa heikommin kuin rutiili sen suuremman energiaroon (3,2 eV) vuoksi, sen valokatalyyttinen aktiivisuus on selvästi parempi. Tämä johtuu siitä, että anataasilla on korkeampi hydroksyyliyhmiin pinta-adsorptiokyky ja sen varauksenkantajien, eli elektroni-aukko-parien, rekombinaationopeus on alhaisempi kuin rutiililla. Rutiilin heikompaan valokatalyyttistä aktiivisuutta selittävät myös sen suurempi raekoko, pienempi ominaispinta-ala ja heikompi pinta-adsorptiokyky. Lisäksi anataasissa fotogeneroitujen elektronien ja aukkojen elinikä on merkittävästi pidempi kuin rutiilissa, mikä lisää huomattavasti mahdollisuutta, että fotogeneroidut elektronit ja aukot osallistuvat pintakemiallisiin reaktioihin. [2]

Titaanidioksidilla on erinomaisia ominaisuuksia, kuten sopivat valenssi- ja johtavuusvyötasot, pitkäaikainen stabiilius, myrkyttömyys, edullisuus ja voimakas hapetuskyky [2]. Näiden fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksiensa ansiosta se on yksi käytetyimmistä valokatalyyteistä [24]. Fujishima ja Honda havaitsivat sen soveltuvuuden valokatalyyttiseen veden hajottamiseen UV-valon avulla jo vuonna 1972, minkä jälkeen TiO₂-materiaalia on tutkittu laajasti ja materiaali on sittemmin ollut keskeisessä asemassa monissa lupaavissa sovelluksissa. Näihin sovelluksiin kuuluvat muun muassa aurinkosähkö, valokatalyyysi, valo- ja elektrokromiikka sekä anturit. [25] Titaanidioksidin valokatalyyttisiä ominaisuuksia on hyödynnetty erityisesti ympäristön puhdistusteknologioiden, kuten veden ja ilman puhdistuksessa, sekä antibakteerisissa pinnoitteissa, jotka estävät haitallisten bakteerien ja solujen kasvua [26].

Koska titaanidioksidin energiarako on niin suuri, se pystyy hyödyntämään vain UV-säteilyä, jota on vain 5 % auringon säteilystä. Titaanidioksidin ominaisuuksia valokatalyyttinä pyritään parantamaan modifioimalla partikkeleita, sillä suuren energiarakon ja elektroniaukko-parien nopean uudelleen yhdistymisen takia sen aurinkoenergian muuntotehokkuus on rajallinen. [27]

4.2 Modifiointi

Titaanidioksidin valokatalyyttisiä ominaisuuksia vedyn tuotannossa voidaan kehittää modifioinnilla, jolla pyritään parantamaan elektroni-aukko-parien erottelua sekä laajentamaan valon absorptiota UV-säteilystä näkyvään valoon. Modifiointimenetelmiin kuuluvat kokatalyyttien lisääminen, pinnan modifiointi väriaineella sekä vikojen lisääminen kiderakenteeseen.

Kokatalyyttien lisääminen on yksi yleisimmistä modifiointimenetelmistä titaanidioksidin valokatalyyttisten ominaisuuksien parantamiseksi. Nanopartikkelit eli kokatalyytit, kuten platina (Pt), kulta (Au), hopea (Ag) ja kupari (Cu), edistävät varausten, eli elektronien ja aukkojen, erottumista ja siirtymistä katalyytin pinnalla oleville aktiivisille alueille, joissa vedyn ja hapen muodostumisreaktiot tapahtuvat. Tehokas varausten erottuminen on välttämätöntä valokatalyyttisten reaktioiden maksimoimiseksi, sillä uudelleen yhdistyneet elektroni-aukko-parit eivät osallistu reaktioihin, vaan ne vapauttavat energiansa lämpönä. Kulta, hopea ja kupari voivat lisäksi hyödyntää pintaplasmonia (*surface plasmon*), jotka ovat valon vuorovaikutuksesta metallin pinnalle syntyneitä elektronivärähteilyitä. Tämä ilmiö tehostaa valon absorptiota ja tuottaa korkealla energiatasolla olevia,

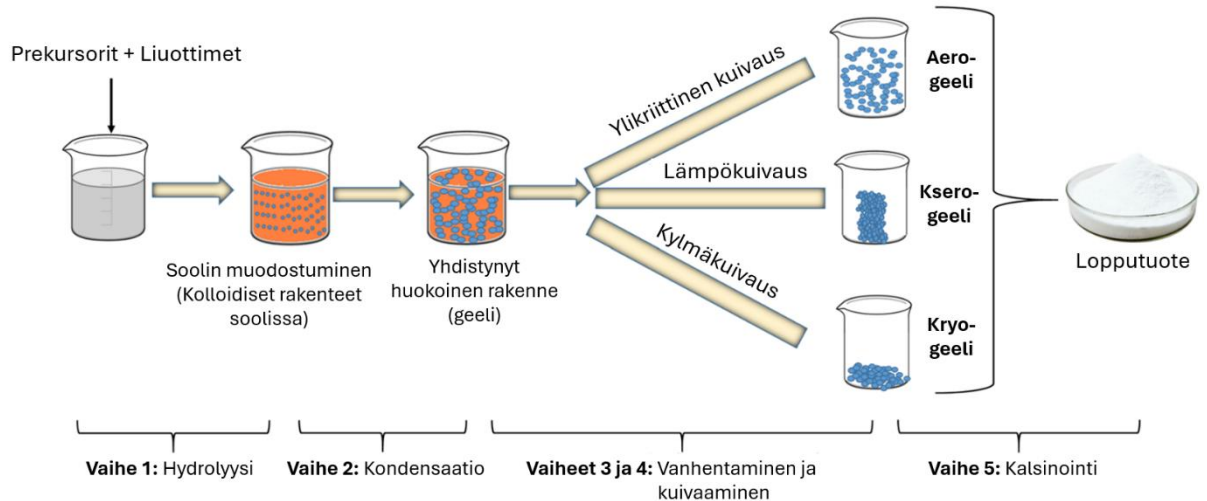
niin kutsuttuja kuumia elektroneja (*hot electron*), jotka voivat osallistua kemiallisiin reaktioihin ennen kuin ne menettävät ylimääräisen energiansa. Pintaplasmoniresonanssi tehostaa erityisesti näkyvän valon absorptiota, mikä laajentaa titaanidioksidin käyttömahdollisuuksia valokatalyyysissä. [28]

Toinen tapa parantaa titaanidioksidin valokatalyyttisiä ominaisuuksia on pinnan modifiointi väriaineella, joka laajentaa titaanidioksidin valon absorptiokykyä näkyvän valon alueelle. Titaanidioksidipartikkelit voidaan pinnoittaa orgaanisilla tai epäorgaanisilla väriaineilla, jotka absorboivat näkyvää valoa ja siirtävät fotogeneroidut elektronit titaanidioksidin johtavuusvyölle, jossa vetyä muodostuu pelkistysreaktiossa. Väriaineet voidaan kiinnittää titaanidioksidin pinnalle kovalenttisilla sidoksilla, ioniparien muodostamisella, fyysikaalisella adsorptiolla tai vangitsemalla ne huokosiin [29]. Näiden menetelmien avulla väriaineet pysyvät titaanidioksidin pinnalla ilman, että sen puolijohdeominaisuudet heikenevät. Pinnan modifiointi väriaineella on tehokas tapa tehostaa näkyvän valon absorptiota, mutta väriaineiden käyttö voi myös aiheuttaa elektronien ja aukkojen rekombinaatiota. Tämä ilmiö heikentää titaanidioksidin valokatalyyttistä suorituskkykyä, sillä ne kilpailevat reaktioista kohdemolekyylien eli vesimolekyylien kanssa. [28]

Vikojen luominen (*defect engineering*) titaanidioksidin kiderakenteeseen on kolmas merkittävä tapa parantaa sen valokatalyyttisiä ominaisuuksia. Tämä modifiointimenetelmä kattaa titaanidioksidin kiderakenteen, morfologian ja vakanssien hallinnan sekä dopingin, eli vieraiden atomien tai aineiden lisäämisen kidehiltaan. Vieraat atomit eli dopantit voidaan jakaa metalleihin ja epämetalleihin. Metallidopanteista siirtymämetallit ovat tutkituimpia materiaaleja titaanidioksidin valokatalyyttisten ominaisuuksien kehittämisessä. Yksi yleisimmin käytetyistä siirtymämetalleista on rauta (Fe). Lisäksi molybdeenin (Mo) ja vanadiinin (V) on havaittu parantavan titaanidioksidin valokatalyyttisiä ominaisuuksia. Epämetalleista dopanteina on puolestaan käytetty esimerkiksi typpeä (N), hiiltä (C), booria (B) ja rikkiä (S), joista typpi on yleisin ja tutkituin. Epämetallit eivät kuitenkaan ole yhtä tehokkaita kuin metallidopantit. Vakanssien hallinnalla voidaan luoda vapaita paikkoja titaani- tai happiatomien tilalle, mikä on yksi keskeinen tapa tuottaa rakenteellisia vikoja materiaaliin. Näin voidaan vaikuttaa titaanidioksidin valokatalyyttisiin ominaisuuksiin. Vikojen avulla voidaan muodostaa uusia energiatiloja, jotka voivat toimia varauksenkuljettajien loukkuina, mikä parantaa fotogeneroitujen elektronien ja aukkojen elinikää, estäen niiden nopean takaisin yhdistymisen. Lisäksi vikojen luominen voi kaventaa titaanidioksidin energiarakoa, mikä parantaa valon absorptiokykyä laajemmalla aallonpituusalueella. [28]

4.3 Valmistus sooli-geeli-menetelmällä

Sooli-geeli-menetelmä on yksi yleisimmin käytetyistä kemiallisista menetelmistä titaani-dioksidinanopartikkelien valmistuksessa sen edullisuuden ja matalan lämpötilan ansiosta. Menetelmä mahdollistaa materiaalin tekstuurin ja pinnan ominaisuuksien erinomaisen kontrolloimisen, jolloin partikkeleista saadaan korkealaatuisia. Se voidaan yleisesti jakaa viiteen vaiheeseen, jotka ovat hydrolyysi, polykondensaatio, vanhentaminen, kuivaaminen ja terminen hajoaminen/kalsinointi. Vaiheet on esitetty kuvassa 10. [26], [30]



Kuva 10. Sooli-geeli-menetelmän vaiheet nanopartikkelien valmistuksessa. Muokattu lähteestä [28].

Ensimmäisessä vaiheessa prekursorit, kuten titaani-alkoksidit, liuotetaan sopivaan liuottimeen, kuten veteen tai alkoholiin. Lähtöaineet reagoivat hydrolyysireaktiossa, jota voidaan katalysoida happojen tai emästen avulla. Reaktiossa muodostuu kolloidisia metalli-hydroksidipartikkeleita, jotka jakautuvat tasaisesti nesteeseen muodostaen soolin. Toisessa vaiheessa tapahtuu kondensaatioreaktio, jossa vettä tai alkoholia lohkeaa vierekäisten molekyylien väliltä, ja syntyy metallioksidisidoksia. Kondensaatioissa muodostuu huokoinen ja viskositeetiltaan soolia korkeampi rakenne, jota kutsutaan geeliksi. Kolmannessa vaiheessa geeliä vanhennetaan, mikä vähentää huokoisuutta ja lisää kolloidisten hiukkasten välistä paksuutta. Kuivausvaiheessa geeliä käsitellään ylikriittisellä kuivatuksella, lämpökuivatuksella tai kylmäkuivatuksella, jotka vaikuttavat eri tavoin lopputuotteen rakenteeseen. Kun huokoinen geeli kuumennetaan korkeassa lämpötilassa, geelissä tapahtuu tiivistymistä ja huokokset voidaan poistaa, jolloin saadaan kserogeeliä, jonka pinta-ala ja huokostilavuus ovat suhteellisen pienet, ja geeli kutistuu voimakkaasti. Ylikriittisessä kuivauksessa muodostuu aergeeliä, jolla on suuri huokostilavuus ja pinta-ala, mutta geeliverkosto säilyy lähes ennallaan. Kylmäkuivauksessa liuottimet jäädyte-

tään, jolloin muodostuu kryogeeliä, jonka verkostorakenteen kutistuminen on suhteellisen vähäistä. Viimeisessä vaiheessa kuivatut geelit kalsinoidaan, jossa ylijäämäaineet ja vesimolekyylit poistetaan lopullisesta tuotteesta. [26], [30]

Sooli-geeli-menetelmässä on monia reaktioparametreja, joilla voidaan vaikuttaa lopullisena tuotteena syntyvän titaanidioksidipartikkelin morfologiaan. Reagenssien erilaiset moolisuhteet johtavat esimerkiksi erilaisiin hydrolyysinopeuksiin, mikä tuottaa rakenteellisesti erilaisia TiO_2 -katalyyttipartikkeleita. Lisäksi hapon valinnalla voidaan vaikuttaa TiO_2 -partikkelin polymorfiaan, sillä etikkahapon käyttö katalyyttinä hydrolyysissä edistää anataasi-rakenteen syntymistä, kun taas suolahapon käyttö suosii brookiitti- ja rutiili-rakenteiden sekoituksen muodostumista. [31] Kuivausprosessissa käytetty suhteellinen kosteus puolestaan vaikuttaa nanomateriaalien stabiilisuuteen ja suorituskykyyn. Viimeisessä vaiheessa käytetty kalsinointilämpötila on erittäin tärkeä parametri materiaalin huokoskoon ja tiheyden säätelyssä. [30]

5. YHTEENVETO

Vihreän vedyn tuotanto on keskeisessä roolissa pyrkimyksissä kohti hiilineutraalia tulevaisuutta, sillä se mahdollistaa uusiutuvan energian hyödyntämisen vedyn tuotannossa ilman kasvihuonekaasupäästöjä. Vihreää vetyä voidaan tuottaa hajottamalla vettä uusiutuvien energianlähteiden avulla. Elektrolyysiin perustuviin vedyn tuotantoteknologioihin kuuluu alkali-elektrolyysi, polymeerielektrolyysi ja kiinteäoksidielektrolyysi. Näistä alkali-elektrolyysi on yleisin menetelmä, mutta myös polymeerielektrolyysiin perustuvia teknologioita on markkinoilla sen tehokkuuden ansiosta. Auringonvaloa hyödyntäviä menetelmiä pidetään lupaavina vedyn tuotantoteknologioina, sillä ne eivät tarvitse ulkoista virtalähdettä veden hajottamiseen. Näihin menetelmiin kuuluvat aurinkovoimaelektrolyysi, valosähkökemiallinen elektrolyysi sekä valokatalyyysi, joka on teknologioista yksinkertaisin. Sen toiminta perustuu katalyyttinä toimiviin puolijohdepartikkeleihin, jotka pystyvät absorboimaan auringonvaloa. Tällöin johtavuusvyölle syntyy elektroneja ja valenssi-vyölle aukkoja, jotka diffundoituvat puolijohdepartikkelin pinnalle ja reagoivat hapetus- ja pelkistysreaktioissa, joissa vetyä ja happea muodostuu vedestä.

Valokatalyyseissä käytettäviltä valokatalyyttimateriaaleilta vaaditaan useita keskeisiä ominaisuuksia. Niiden tulee pystyä absorboimaan auringonvaloa mahdollisimman laajalla spektrialueella, erityisesti näkyvällä alueella, jotta aurinkoenergian hyödyntäminen olisi tehokasta. Tämä edellyttää, että johtavuusvyön minimipotentiaali on matalampi kuin vedyn pelkistysreaktion potentiaali 0 V ja valenssi-vyön maksimipotentiaalin korkeampi kuin hapen muodostusreaktion +1,23 V. Lisäksi niiden on edistettävä varauksenkuljettajien, eli elektronien ja aukkojen, erottumista ja siirtymistä katalyytin pinnalle, jotta veden hajottaminen vedyksi ja hapeksi tapahtuu tehokkaasti. Materiaalin on myös oltava stabiili ja kestävä reaktio-olosuhteita pitkäaikaisessa käytössä.

Titaanidioksidi on yksi lupaavimmista valokatalyyteistä sen kemiallisen stabiiliuden, myrkyttömyyden ja edullisuuden vuoksi. Se voi kuitenkin absorboida ainoastaan UV-säteilyä suuren energiarakon takia, mikä rajoittaa sen tehokkuutta vedyn tuotannossa. Tämän takia valokatalyyttisiä ominaisuuksia pyritään parantamaan useilla modifiointimenetelmillä. Kokatalyyttien, kuten kullin, hopean tai kuparin, lisääminen edistää elektroni-aukko-parien erottumista ja siirtymistä katalyytin pinnalle, mikä tehostaa valokatalyyttisiä reaktioita ja laajentaa valon absorptiota näkyvän valon alueelle. Pinnan modifiointi väriaineella

puolestaan parantaa näkyvän valon absorptiota ja siirtää fotogeneroidut elektronit titaanidioksidin johtavuusvyölle, mikä lisää vedyn tuotantoa. Vikojen luominen kiderakenteeseen dopanttien, kuten rautaionien, avulla tai vakanssien hallinnalla, tuottaa uusia energiatiloja ja kaventaa titaanidioksidin energiarakoa, mikä parantaa varauksenkuljettajien elinikää ja valon absorptiokykyä laajemmalla aallonpituusalueella.

Kestävän ja hiilineutraalin tulevaisuuden saavuttamisessa vetytaloudella ja vihreällä vedyllä on merkittävä rooli, minkä takia tehokkaiden ja ympäristöystävällisten vedyn tuotantomenetelmien kehittäminen on tärkeää. Valokatalyysi on potentiaalinen menetelmä, mutta sen laajamittainen käyttöönotto vaatii tehokkaampia valokatalyyttimateriaaleja. Titaanidioksidi on yksi lupaavimmista vaihtoehdoista valokatalyytiksi vihreän vedyn tuotantoon ominaisuuksiensa vuoksi. Sen käytön tehostamiseksi ratkaisevaa on kuitenkin suorituskyvyn parantaminen, erityisesti näkyvän valon hyödyntämisessä. Sopivilla modifiointimenetelmillä titaanidioksidista voidaan kehittää tehokas valokatalyytti, jolla on potentiaalia laajamittaiseen vihreän vedyn tuotantoon.

LÄHTEET

- [1] L. Zhang, H. Zhao, D. P. Wilkinson, X. Sun, ja J. Zhang, Toim., *Electrochemical Water Electrolysis: Fundamentals and Technologies*. Boca Raton: CRC Press, 2020. doi: 10.1201/9780429447884.
- [2] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, ja J. Yu, "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vsk. 16, nro 38, ss. 20382–20386, syys 2014, doi: 10.1039/C4CP02201G.
- [3] "Mitä hiilineutraalius tarkoittaa ja miten se saavutetaan 2050 mennessä?", Aiheet | Euroopan parlamentti. Viitattu: 27. toukokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.europarl.europa.eu/topics/fi/article/20190926STO62270/mita-hiilineutraalius-tarkoittaa-ja-miten-se-saavutetaan-2050-menessa>
- [4] H. Ishaq, I. Dincer, ja C. Crawford, "A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities", *Int. J. Hydrog. Energy*, vsk. 47, nro 62, ss. 26238–26264, heinä 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.149.
- [5] AFRY Management Consulting Oy, "Vetytalous – mahdollisuudet ja rajoitteet", Valtioneuvoston kanslia, 2022, <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-383-413-2> .
- [6] Työ- ja elinkeinoministeriö, "Valtioneuvoston periaatepäätös vedystä", Valtioneuvoston kanslia, 2023, <https://urn.fi/URN:ISBN:978-952-383-990-8>.
- [7] F. Dawood, M. Anda, ja G. M. Shafiullah, "Hydrogen production for energy: An overview", *Int. J. Hydrog. Energy*, vsk. 45, nro 7, ss. 3847–3869, helmi 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.059.
- [8] P. Nikolaidis ja A. Poullikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vsk. 67, ss. 597–611, tammi 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [9] "Tech descriptions", Hydrogen Europe. Viitattu: 5. kesäkuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://hydrogeneurope.eu/tech-descriptions/>
- [10] M. Amin, H. H. Shah, B. Bashir, M. A. Iqbal, U. H. Shah, ja M. U. Ali, "Environmental Assessment of Hydrogen Utilization in Various Applications and Alternative Renewable Sources for Hydrogen Production: A Review", *Energies*, vsk. 16, nro 11, Art. nro 11, tammi 2023, doi: 10.3390/en16114348.
- [11] "HYBRIT®. Uusi vallankumouksellinen teräksenvalmistuksen teknologia.", SSAB. Viitattu: 5. kesäkuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.ssab.com/fi-fi/fossiilivapaa/oivallus/hybrit-uusi-vallankumouksellinen-teraksenvalmistuksen-teknologia>
- [12] Z. Cesaro, R. M. Nayak-Luke, ja R. Bãnares-Alcántara, "Energy Storage Technologies: Power-to-X", teoksessa *Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as an Energy Vector*, 2020, ss. 15–26. doi: 10.1016/B978-0-12-820560-0.00002-3.
- [13] "Hydrogen". Viitattu: 16. kesäkuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Hydrogen>

- [14] D. Das ja T. N. Veziroğlu, "Hydrogen production by biological processes: a survey of literature", *Int. J. Hydrog. Energy*, vsk. 26, nro 1, ss. 13–28, tammi 2001, doi: 10.1016/S0360-3199(00)00058-6.
- [15] W. Cheng ja S. Lee, "How Green Are the National Hydrogen Strategies?", *Sustainability*, vsk. 14, s. 1930, helmi 2022, doi: 10.3390/su14031930.
- [16] "Projects - h2cluster.fi". Viitattu: 1. lokakuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://h2cluster.fi/projects/>
- [17] "P2X Solutions – Muutamme maailmaa puhtaammaksi yhdessä". Viitattu: 1. lokakuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <https://p2x.fi/>
- [18] S. Shiva Kumar ja H. Lim, "An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production", *Energy Rep.*, vsk. 8, ss. 13793–13813, marras 2022, doi: 10.1016/j.egyr.2022.10.127.
- [19] L. M. Gandia, G. Arzamedi, ja P. M. Dieguez, *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*. San Diego, NETHERLANDS, THE: Elsevier Science & Technology, 2013. Viitattu: 23. toukokuuta 2024. [Verkossa]. Saatavissa: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?docID=1187143>
- [20] Z. Pan *ym.*, "On the delamination of air electrodes of solid oxide electrolysis cells: A mini-review", *Electrochem. Commun.*, vsk. 137, s. 107267, huhti 2022, doi: 10.1016/j.elecom.2022.107267.
- [21] H. Song, S. Luo, H. Huang, B. Deng, ja J. Ye, "Solar-Driven Hydrogen Production: Recent Advances, Challenges, and Future Perspectives", *ACS Energy Lett.*, vsk. 7, nro 3, ss. 1043–1065, maaliskuu 2022, doi: 10.1021/acsenergylett.1c02591.
- [22] J. Pan *ym.*, "0001-0009 1 National Natural Science Foundation of China", *ACTA Phys.-Chim. Sin.*, vsk. 36, ss. 1–17, tammi 2020, doi: 10.3866/PKU.WHXB201905068.
- [23] M. H. Samat, A. M. M. Ali, M. F. M. Taib, O. H. Hassan, ja M. Z. A. Yahya, "Hubbard U calculations on optical properties of 3d transition metal oxide TiO₂", *Results Phys.*, vsk. 6, ss. 891–896, tammi 2016, doi: 10.1016/j.rinp.2016.11.006.
- [24] M. Rafique *ym.*, "Hydrogen Production Using TiO₂-Based Photocatalysts: A Comprehensive Review", *ACS Omega*, vsk. 8, nro 29, ss. 25640–25648, heinä 2023, doi: 10.1021/acsomega.3c00963.
- [25] X. Chen ja S. S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications", *Chem. Rev.*, vsk. 107, nro 7, ss. 2891–2959, heinä 2007, doi: 10.1021/cr0500535.
- [26] Ş. Sungur, "Titanium Dioxide Nanoparticles", teoksessa *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, O. V. Kharissova, L. M. Torres-Martínez, ja B. I. Kharisov, Toim., Cham: Springer International Publishing, 2021, ss. 713–730. doi: 10.1007/978-3-030-36268-3_9.
- [27] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, ja S. C. Pillai, "Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments", *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vsk. 25, ss. 1–29, joulu 2015, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003.

- [28] J.-P. Jeon, D. H. Kweon, B. J. Jang, M. J. Ju, ja J.-B. Baek, "Enhancing the Photocatalytic Activity of TiO₂ Catalysts", *Adv. Sustain. Syst.*, vsk. 4, nro 12, s. 2000197, 2020, doi: 10.1002/adsu.202000197.
- [29] "Dye sensitization of TiO₂ relevant to photocatalytic hydrogen generation: Current research trends and prospects - ScienceDirect". Viitattu: 30. syyskuuta 2024. [Verkkossa]. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556723000527#tbl0005>
- [30] M. Parashar, V. K. Shukla, ja R. Singh, "Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vsk. 31, nro 5, ss. 3729–3749, maaliskuu 2020, doi: 10.1007/s10854-020-02994-8.
- [31] S. Al Jitan, G. Palmisano, ja C. Garlisi, "Synthesis and Surface Modification of TiO₂-Based Photocatalysts for the Conversion of CO₂", *Catalysts*, vsk. 10, nro 2, Art. nro 2, helmikuu 2020, doi: 10.3390/catal10020227.