



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**UUSIUTUVAN VEDYN
VARASTOINTIMENETELMÄT VEDYN
TUOTANTOPAIKOILLA**

Ossi Karjalainen

YMPÄRISTÖTEKNIikka

Kandidaatintyö

Kesäkuu 2024

TIIVISTELMÄ

Uusiutuvan vedyn varastointimenetelmät vedyn tuotantopaikoilla

Ossi Karjalainen

Oulun yliopisto, Ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2024, 35 s.

Työn ohjaaja yliopistolla: TkT Juha Ahola

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on selvittää tämänhetkisiä vedyn varastointimenetelmiä ja tutkia, että mikä vedyn varastointimenetelmä olisi hyvä uusiutuvan vedyn kannalta sen tuotantopaikoilla. Työssä perehdytään aluksi uusiutuvan vedyn tuotantoon elektrolyysillä. Elektrolyysissä käytettävästä energiasta käsitellään aurinko- ja tuulivoima. Erilaisia vedyn varastointimenetelmiä, joita työssä käsitellään ovat painesäiliöt, maanalaiset varastointimenetelmät, nestemäinen vety, metallihydritit ja kemialliset hydritit. Vedyn varastointimenetelmissä käsiteltiin niiden toimintaa, sekä niiden hyvä ja huonoja puolia. Työ toteutettiin kirjallisuuskatsauksena.

Kirjallisuuskatsauksen perusteella potentiaalisia uusiutuvan vedyn varastointimenetelmiä vedyn tuotantopaikoilla ovat maanalaiset varastot ja kemialliset hydritit. Maanalaiset varastot ovat kustannustehokkaita, turvallisia ja niillä on isot vedyn varastointikapasiteetit. Niitä ei kuitenkaan esiinny kaikkialla. Kemialliset hydritit ovat merkityksellisiä, etenkin kun vetyä ei voida varastoida maanalaisiin varastoihin. Niillä on hyvät vedyn varastointitiheydet ja ne ovat turvallisia. Ne ovat kuitenkin kustannuksiltaan kohtalaisen korkeita, pois lukien LOHC:t, jolla on suurta potentiaalia tulevaisuuden vedyn varastoinnissa. LOHC:t on kuitenkin vielä jatkuvan kehityksen alla.

Työn tarkoituksena on tiivistää vedyn varastointimenetelmät, uusiutuvan vedyntuotanto ja potentiaaliset uusiutuvan vedyn varastointimenetelmät aiheesta kiinnostuneille. Lukija saa työstä yleiskäsityksen edellä mainituista asioista. Työn lukija saa myös tarkempaa tietoa varastointimenetelmien hyvistä ja huonoista puolista vedyn varastoinnissa, sekä uusiutuvan vedyn varastoinnista vedyn tuotantopaikoilla.

Avainsanat: vety, varastointimenetelmät, elektrolyysi, energia

ABSTRACT

The Storage Methods of Green Hydrogen at Hydrogen Production Sites

Ossi Karjalainen

University of Oulu, Degree Programme Environmental engineering

Bachelor's thesis 2024, 35 pp.

Supervisor at the university: TkT Juha Ahola

The aim of this bachelors' thesis is to investigate the current hydrogen storage methods and which hydrogen storage method would be good for renewable hydrogen at its production site. The work will start with an introduction to the production of renewable hydrogen by electrolysis. Solar and wind energy will be discussed as energy sources for electrolysis. The different hydrogen storage methods discussed in the thesis are storage vessels, underground storage, liquid hydrogen, metal hydrides and chemical hydrides. The hydrogen storage methods were discussed in terms of their operation, as well as their pros and cons. The work was made as a literature review.

The literature review identified underground storage and chemical hydrides as potential hydrogen methods at hydrogen production sites. Underground storage is cost-effective, safe and has large capacities. However, they do not occur everywhere. Chemical hydrides are relevant, especially where hydrogen cannot be stored in underground storage facilities. They have good hydrogen storage densities and are safe. However, they are moderately high in cost, excluding LOHCs, which have great potential for future hydrogen storage. However, LOHCs are still under further development.

The aim of this work is to summarize hydrogen storage methods, renewable hydrogen production and potential renewable hydrogen storage methods for those who are interested in the subject. The reader will also get more detailed information in the pros and cons of storage methods for hydrogen storage, as well as on the storage of renewable hydrogen at hydrogen production sites.

Keywords: hydrogen, storage methods, electrolysis, energy

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto	4
2 Uusiutuva vety	5
2.1 Elektrolyysi	5
2.1.1 PEM-elektrolyysi	6
2.1.2 Alkalielektrolyysi	8
2.2 Uusiutuva energia vedyn tuotannossa	10
2.3 Vedyn ominaisuuksia energian varastoinnissa	11
3 vedyn varastointimenetelmät	13
3.1 Painesäiliöt	13
3.2 Maanalaiset varastot	14
3.3 Nestemäinen vety	17
3.4 Metallihydridit	17
3.4.1 Alkuainehydridi Mg	18
3.4.2 Intermetalliset hydridit	19
3.4.3 Kompleksihydridit	20
3.5 Kemiaalliset hydridit	21
4 Uusiutuvan vedyn varastointimenetelmät vedyn tuotantopaikoilla	24
4.1 Varastointimenetelmien soveltuvuus	25
5 Yhteenveto ja johtopäätökset	28

LÄHDELUETTELO

1 JOHDANTO

Energia on olennainen osa meidän jokapäiväistä elämäämme ja sitä käytetään lähes kaikilla sektoreilla toimintojen suorittamiseen. Otamme energian kuitenkin usein itsestäänselvyytenä, energiakriiseistä huolimatta. Fossiiliset polttoaineet tarjoavat yli 80 % kaikesta maailmanlaajuisesta energiasta. Maailman väestö kasvaa ja ihmisillä on halu nostaa omaa elintasoaan, joka johtaa energian kysynnän kasvamiseen. Riippuvuus fossiilisiin polttoaineisiin on muodostunut haasteeksi, sillä niiden varannot hupenevat nopeasti ja ne vapauttavat kasvihuonekaasuja. Tämän vuoksi tarvitaan ympäristöystävällinen, halpa ja kestävämpi energianlähde. Lukuisien harkintojen jälkeen vety onkin osoittautunut ominaisuuksiensa vuoksi potentiaalisesti kestävä tulevaisuuden energialähteeksi. (Abe et al. 2019)

Kandidaatin työn aiheena on uusiutuvan vedyn varastointimenetelmät vedyn tuotantopaikoilla. Työssä käsitellään siis uusiutuvan vedyn tuotantoa ja sen varastointia. Vedyllä on hyvä energiasisältö, joka on noin kolme kertaa massaa kohden suurempi, kuin öljyllä. Se on myös uusiutuvaa, sitä on saatavilla runsaasti ja se on puhdas polttoaine, joka vapauttaa vain vesihöyryä ympäristöön palamisen aikana. (Rusman and Dahari 2016) Yksi vedyn suurimpia haasteita on kuitenkin sen varastointi, sillä sen pitää olla turvallista, luotettavaa ja tehokasta (Zhang et al. 2016).

Kirjallisuuskatsauksen tavoitteena on tuoda esille vedyn varastointimenetelmiä ja tutkia, mikä varastointimenetelmistä olisi paras uusiutuvan vedyn tuotannossa sen tuotantopaikoilla. Työ on rajattu vedyn tuotannon osalta uusiutuvaan vetyyn ja vedyn varastointimenetelmissä tuotantopaikan varastointiin, eli stationäärisiin varastointimenetelmiin. Tässä kirjallisuuskatsauksessa käsitellään ensin uusiutuvan vedyn tuotantoa ja sen ominaisuuksia. Tämän jälkeen esitetään vedyn merkittävimmät varastointimenetelmät, sekä niiden vahvuuksia ja heikkouksia. Lopuksi tutkitaan, että mikä varastointimenetelmistä sopisi parhaiten uusiutuvan vedyn varastointiin sen tuotantopaikoilla.

2 UUSIUTUVA VETY

Vedyn odotetaan tulevaisuudessa olevan avainasemassa ilmastoneutraalissa taloudessa toimien raaka-aineena, polttoaineena ja energian kuljettajana. Tällä hetkellä vetyä käytetään lähinnä kemianteollisuudessa ammoniakkin ja metanolin valmistuksessa. Tulevaisuudessa vetyä voitaisiin käyttää mm. polttoaineena liikenteessä, teollisuudessa korvaamaan hiilen ja maakaasun, sekä energiavarastona. (Erbach with Sara Svensson 2023) Vedyllä on fossiilisia polttoaineita parempi energiasisältö ja sillä on myös vähemmän ympäristövaikutuksia. Vedyn merkitys tulevaisuudessa tulee varmasti olemaan merkittävä, mutta siihen liittyy vielä ongelmia, jotka pitää ratkaista, ennen kuin sen voi ottaa laajamittaiseen käyttöön. Näitä ongelmia ovat mm. vedynkuljetus ja sen varastointi. (Zhou et al. 2022)

Uusiutuva vety on vetyä, jonka elektrolyysiin tuotettu sähkö on peräisin uusiutuvista energialähteistä. Uusiutuvasta vedystä käytetään usein nimitystä vihreä vety ja puhdas vety, joka on harvemmin käytetty nimi. (Erbach with Sara Svensson 2023) Uusiutuvia energialähteitä, joilla vetyä voidaan tuottaa ovat esimerkiksi aurinkovoima, tuulivoima ja vesivoima (Kakoulaki et al. 2021). Vetyä voi tuottaa myös muilla uusiutuvilla energialähteillä, kuten biopolttoaineilla ja biokaasulla, mutta esimerkiksi Nesteen (2023) määritelmän mukaan vihreä vedyn pitää olla myös vähäpäästöistä. Vedyn tuotanto elektrolyysillä, johon sähkö on tuotettu tuuli- tai aurinkovoimalla, on koko tuotannon elinkaarta ajatellen yksi parhaista vaihtoehdoista. (Yu et al. 2021) Elektrolyysillä tuotetulla vedyllä on korkea tuotteen puhtaus ja se on toteutettavissa sekä pienessä että suuressa mittakaavassa. Elektrolyysi aiheuttaa hiilidioksidi päästöjä vain, kun voimalaitokset käyttävät fossiilisia polttoaineita tarvittavan sähköön tuottamiseen. (Kothari et al. 2008)

2.1 Elektrolyysi

Uusiutuvaa vetyä voidaan tuottaa veden elektrolyysin avulla, jossa energialähteenä käytetään uusiutuvia energialähteitä, kuten aurinkovoimaa, maalämpöä, tuulivoimaa tai biomassaa. Veden elektrolyysissä vesi halkaistaan hapeksi (O_2) ja vedyksi (H_2). (Hosseini and Wahid 2016)

Yhtälö kyseisestä reaktiosta (Chi and Yu 2018):

Anodi:



Katodi:



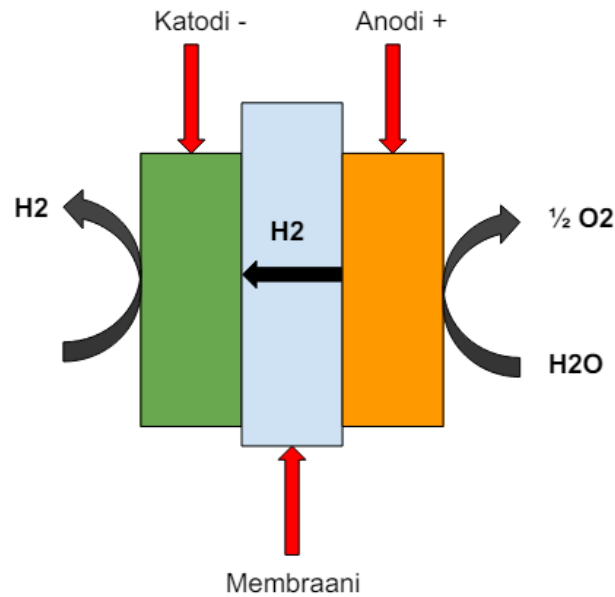
Kokonaisreaktio:



Elektrolyysi on tällä hetkellä lupaavin prosessi uusiutuvan energian tuotannossa, sillä se mahdollistaa ympäristöystävällisen vedyn tuotannon. Elektrolyysityyppjä on paljon erilaisia ja niiden käytöllä on vaihtelevia hyödyllisiä ja haitallisia ominaisuuksia. Elektrolyysityyppjä on mm. PEM-elektrolyysi, Alkalielektrolyysi, SOEC, eli kiinteäoksidielektrolyysikenno ja AEM-elektrolyysi, eli anioninvaihtokalvo. (AtlasCorpo 2024)

2.1.1 PEM-elektrolyysi

PEM-elektrolyysi, eli protoninvaihtokalvoelektrolyysi on elektrolyysimenetelmä, jossa vesi jaetaan hapeksi ja vedyksi polymeerikalvon ja sähkövirran avulla (AtlasCorpo 2024). PEM-elektrolyysissä vesi hajotetaan sähkökemiallisesti vedyksi ja hapeksi, vety katodissa ja happi anodissa. Tähän menetelmään liittyy veden pumppaaminen anodiin, jossa se hajoaa hapeksi, protoneiksi (H^+) ja elektroneiksi (e^-). Protonit siirtyvät protoneita johtavan kalvon läpi katodipuolelle. Elektronit poistuvat anodista ulkoisen virtapiirin kautta, joka tarjoaa reaktion ajamiseen tarvittavan voiman, eli jännitteen. Katodipuolella protonit ja elektronit yhdistyvät uudelleen vedyksi. PEM-elektrolyysi toimii alhaisissa lämpötiloissa, jotka ovat 20–80 °C. (Shiva Kumar and Himabindu 2019)



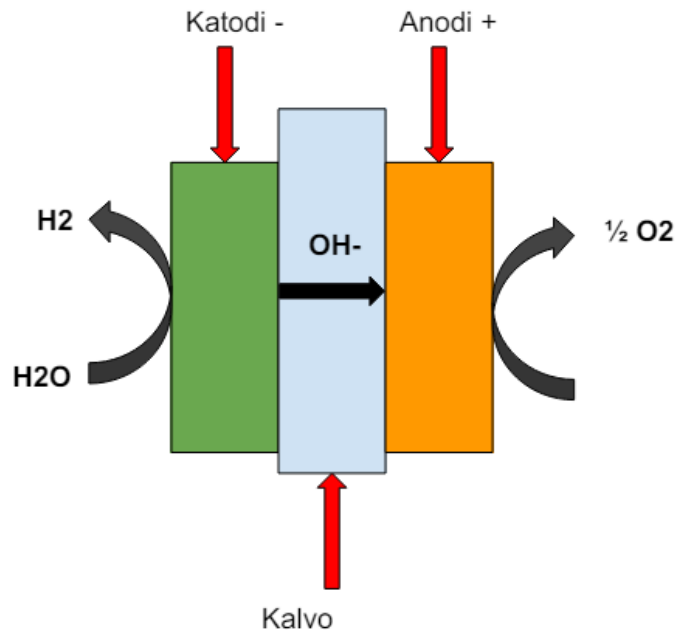
Kuva 1. PEM-elektrolyysi. Mukailleen lähde (Shiva Kumar and Himabindu 2019).

PEM-elektrolyysin käytöllä on useita hyötyjä. Protoninvaihtokalvoilla on alhainen kaasunläpäisevyys, joka mahdollistaa lähes 100 % hyötysuhteen. Kiinteä elektrolyytti mahdollistaa kompaktin järjestelmäsunnittelun, jossa on vahvat ja kestävät rakenteet. Tämä mahdollistaa PEM-elektrolyysin korkeat käyttöpainet, jotka voivat olla jopa 350 baaria. Elektrolysaattorin korkeapaine tarjoaa vedyn toimittamisen loppukäyttäjille korkeassa paineessa, joka edellyttää vähemmän energiaa vedyn puristamiseen ja varastointiin. Lisäksi PEM-elektrolyysilaitosten tasapainottaminen on helppoa, yksinkertaista ja niillä on nopea vaste. (Carmo et al. 2013; Shiva Kumar and Himabindu 2019) PEM-elektrolyysillä on myös korkea kypsyytaso, joka on TRL-asteikolla 7–8 (AtlasCorpo 2024). TRL-asteikko on NASA:n kehittänyt asteikko. TRL tulee sanoista technology readiness levels, joka ilmaisee teknologian kypsyyden tasoa. Jokainen teknologiaprojekti arvioidaan kunkin teknologiatason parametrien perusteella ja sille annetaan siten TRL-asteikko arvosana projektin edistyksen perusteella. TRL-asteikossa on yhdeksän kypsyyden tasoa, joissa 1 on alin ja 9 on ylin. PEM-elektrolyysin kohdalla asteikko tarkoittaa sitä, että sille on valmistettu systeemi, joka on läpäissyt testit ja käytännön esittelyt. (Manning 2023)

PEM-elektrolyysiin alkaa ilmenemään ongelmia korkeissa paineissa. Yli 100 baarin paineet vaativat paksumpien kalvojen käyttämistä ja kaasujen yhdistäjiä, kuten vetyperoksidia ylläpitämään kriittistä pitoisuutta turvallisen kynnyksen alapuolella. Tämän lisäksi PEM-elektrolyysissä esiintyvä korroosioinen happo-olosuhde edellyttää erityisten materiaalien käyttöä alhaisen pH:n vuoksi. (Götz et al. 2016) Korkea paine ja erityisten materiaalien käyttö kasvattaa PEM-elektrolyysin kustannuksia, jotka ovat korkeammat kuin esimerkiksi alkali-elektrolyysissä. PEM-elektrolyysi on myös herkkä veden epäpuhtauksille, jonka vuoksi veden esikäsitely on tarpeellista ennen elektrolyysiä. PEM-polttokennojen ikä on myös melko lyhyt, noin 10 000 käyttötuntia. (AtlasCorpo 2024)

2.1.2 Alkali-elektrolyysi

Tällä hetkellä alkali-elektrolyysi on suosituin kaupallinen elektrolyysitekniikka maailmanlaajuisesti. Se on luonteeltaan kaksielektroditekniikka, jossa kaksi elektrodia on upotettu nestemäiseen emäksiseen elektrolyyttiin, joka koostuu 20–30 % KOH-liuoksesta. Nämä kaksi elektrodia erotetaan toisistaan kalvoilla, joka estää tuotekaasuja sekoittumasta toisiinsa, jotta saavutetaan tehokas ja turvallinen tuotanto. Kalvon on oltava myös läpäisevä hydroksidi-ioneille ja vesimolekyyleille. (Carmo et al. 2013) Alkali-elektrolyysi toimii matalassa lämpötilassa, joka on noin 60–80 °C ja vedyn puhtaudeksi saadaan noin 99 %. Vedyn tuotantoon käytettävä energia alkali-elektrolyysissä on 4,5–5,5 kWh/Nm³, tehokkuuden ollessa 60 %. (Chi and Yu 2018)



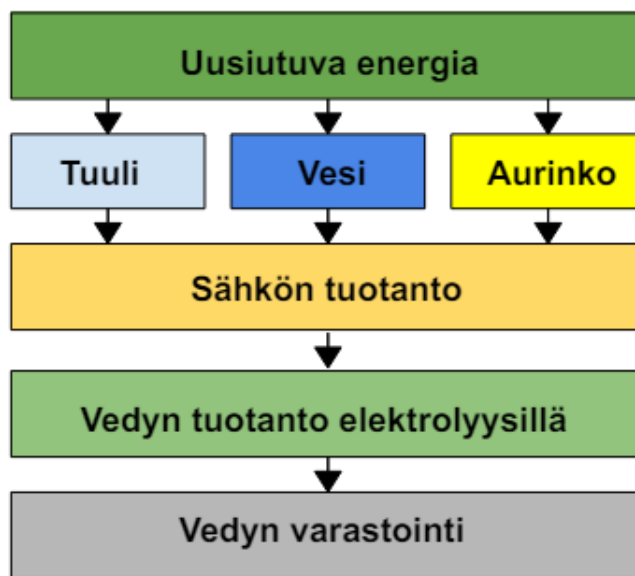
Kuva 2. Alkalielektrolyysi. Mukailten lähdettä (Shiva Kumar and Himabindu 2019).

Tässä menetelmässä on neljä pääetua. Alkalielektrolyysissä on pienemmät kustannukset kuin PEM-elektrolyysissä. Tämä menetelmä kestää myös vedessä olevia epäpuhtauksia ja sillä on melko pitkä käyttöikä, joka on noin 40 000–80 000 käyttötuntia. Alkalielektrolyysillä on myös korkein tekninen kypsyystaso, joka on TRL-asteikolla 8–9. (AtlasCorpo 2024) Tämä tarkoittaa, että alkalielektrolyysi on valmis ja sillä on onnistuttu jo useissa tapauksissa (Catherine G. Manning 2023). Alkalielektrolyysiin liittyy myös ongelmia, jotka liittyvät emäksiseen elektrolyysiin. Elektrolyysissä esiintyvä kalvo ei estä täysin tuotekaasuja läpäisemään sitä. Tämä vähentää elektrolyysin tehokkuutta, sillä happi katalysoituu takaisin vedeksi, kun se pääsee kosketuksiin vedyn kanssa. Jos sekoittuminen on laajaa, se vaikuttaa myös tehokkuuden lisäksi turvallisuuteen, etenkin alhaisella kuormituksella, joka on alle 40 %. Tällöin hapen tuotanto vähenee ja vedyn tuotanto kasvaa vaarallisille tasoille, jolloin ylittyy alempi räjähdysraja. Emäksiselle elektrolyysilaitteistolle on myös ominaista matala saavutettavissa oleva maksimivirtatiheys (alle 400 mA/cm²), johtuen korkeista ohmihäviöistä nestemäisen elektrolyytin ja kalvon läpi. Lisäksi nestemäinen elektrolyytti ei kykene toimimaan korkeissa paineissa, joka voi johtaa tilaa vievään rakenteeseen. (Carmo et al. 2013; Chi and Yu 2018) Alkalielektrolyysin käynnistys on

myös hidasta, joka johtuu hitaasta kuormitusvasteesta. Tämä vaikeuttaa alkalielektrolyysin sopeutumista muuttuvaan energiantuotantoon ja siksi sitä käytetäänkin tasaisella tehonsyötöllä. (Chi and Yu 2018)

2.2 Uusiutuva energia vedyn tuotannossa

Jotta vedyn tuotanto on uusiutuvaa, täytyy elektrolyysissä käyttää uusiutuvaa sähköä. Uusiutuvan vedyn tuotannossa tulee myös välttää suoria hiilidioksidi päästöjä (Neste 2023). Tämän takia tuulivoima, aurinkovoima ja vesivoima ovat potentiaalisimpia vaihtoehtoja, sillä esimerkiksi biomassasähköntuotannon hiilijalanjälki ei saavuta hiilineutraalisuutta (Kakoulaki et al. 2021; Zhou et al. 2022).



Kuva 3. Uusiutuva energia vedyntuotannossa. Mukailten lähteestä (Hosseini and Wahid 2016).

Tuulivoima on yksi uusiutuvan vedyn tuotantoteknologioista. Vetyä voidaan tuottaa elektrolyysillä käyttäen tuuliturbiineja sähköntuotannossa. Tuuliturbiinit muuttavat tuulen liikkeen pyöriväksi mekaaniseksi energiaksi, jota voidaan käyttää generaattorin pyörittämiseen. Generaattori muuttaa mekaanisen energian sähköksi. Tuotettu sähkö voidaan käyttää elektrolyysissä, jolla tuotetaan vetyä. (Zhou et al. 2022)

Tuulivoima teknologia on kypsä ja kilpailukykyinen. Tuulisähkö on lähes päästötöntä, eikä tuota mm. hiilidioksidia, typen oksideja tai rikkidioksidia. Tuulivoiman tämänhetkinen kapasiteetti on melko suurta ja se kasvaa jatkuvasti. Sitä pystytään hyödyntämään myös syrjäisillä ja haastavilla alueilla, kuten vuoristossa. Tuulivoimaan liittyy silti haasteita. Tuulivoiman isoin ongelma on sen epäsäännöllisyys sähkön- ja vedyntuotannossa. (Kothari et al. 2008; Panwar et al. 2011) Ylijäämä sähkö voidaan kuitenkin varastoida vetynä, jolloin se voidaan muuttaa sähköksi silloin, kun tuulivoimapotentialiaali on pientä (Hosseini and Wahid 2016).

Elektrolyysiin käytettävän sähkön voi tuottaa myös aurinkoenergialla. Aurinkoenergia on uusiutuvista energialähteistä runsain ja sitä on saatavilla sekä suorassa että epäsuorassa muodossa. Auringosta tulevaa energiaa voidaan hyödyntää joko auringosta tulevan energian muuttamisena lämmöksi tai sen muuttamisena suoraan sähköksi aurinkopaneeleilla. (Panwar et al. 2011; Hosseini and Wahid 2016)

Aurinkolämpövoimassa hyödynnetään auringonsäteily sähköntuottamiseen muuntamalla aurinkolämpö sähköksi lämpövoimalassa. Aurinkoenergia kerätään kerääjillä, joissa on lämmönsiirtimet. Lämmönsiirtimet muuttavat aurinkosäteilyn energian sisäiseksi energiaksi. Sisäinen energia pystytään muuttamaan sähköksi, joka kyetään hyödyntämään elektrolyysissä. Aurinkoenergiaa hyödyntävät voimalat ovat lähes hiilidioksidi neutraaleja. Aurinkoenergian voi muuttaa sähköksi myös aurinkokennoilla hyödyntämällä valosähköilmiötä. Tämän ilmiön perustana on fotonien vuorovaikutus. Valosähkömoduulit kykenevät tuottamaan sähköä suoraan valosta, ilman päästöjä tai melua. Vaikka auringonvalo on ilmaista, on siitä valmistettavan sähkön kustannukset melko korkeat. Aurinkoenergialla on myös melko matala energiatiheys, jolloin aurinkopaneelien pinta-alan täytyy olla iso, joka lisää kustannuksia. (Panwar et al. 2011; Hosseini and Wahid 2016)

2.3 Vedyn ominaisuuksia energian varastoinnissa

Vedystä odotetaan tulevan avaintekijä fossiilisten polttoaineiden korvaajana. Kiinnostus vetyyn johtuu sen useista positiivisista ominaisuuksista. Vedyn muuttaminen lämmöksi tai energiaksi on yksinkertaista ja puhdasta. Kun vety palaa hapen kanssa, muodostuu

ainoastaan vettä, joka voi palata takaisin luontoon. (Panwar et al. 2011) Kun palamistuotteena syntyy vain vettä, tekee se vedystä myrkyttömän ja ympäristöystävällisen polttoaineen, toisin kuin fossiiliset polttoaineet. Vety on maailman yleisin alkuaine ja se muodostaa noin 90 % kaikista atomeista. Tämän lisäksi vety on kevyin alkuaine ja se sisältää kaikista polttoaineista suurimman energiasisällön massaa kohden. Vedyllä on myös hyvä energianvarastointikapasiteetti, ja laskelmien mukaan 1 kg vetyä sisältää noin 120 MJ energiaa. Tämä luku ylittää useimmat perinteiset polttoaineet kaksinkertaisesti. (Abe et al. 2019)

Edellä mainittujen ominaisuuksien pohjalta vedyn käyttö energialähteenä antaisi useita etuja. Se takaisi energian turvallisuuden öljyntuonnin vähenemisen kautta ja lisäisi ja loisi kestävyyttä kasvattamalla uusiutuvien energialähteiden käyttöä. Vedyn käyttö vähentäisi myös saasteita ja parantaisi kaupunki-ilmanlaatua tuottamalla lähes nolla päästöt hiilidioksidin, kasvihuonekaasujen ja oksidien osalta. (Abe et al. 2019) Vedyn ominaisuuksilla on myös haittavaikutuksia sen käytössä. Vaikka vety onkin yleisin alkuaine, ei sitä esiinny luonnossa alkuaineellisessa muodossaan. Tämä tarkoittaa sitä, että se on erotettava kemiallisista yhdisteistä mm. elektrolyysin avulla, joka nostaa sen käytön kustannuksia. (Panwar et al. 2011) Vedyn alhainen tiheys vaatii myös äärimmäisen kovaa paineistusta, alhaista lämpötilaa tai hydridi muotoa, jotka sisältävät omat ongelmansa (Abe et al. 2019).

3 VEDYN VARASTOINTIMENETELMÄT

Vedyn varastointi on ollut jo useita vuosikymmeniä keskeisenä tutkimuskohteena teknologisesti kehittyneissä maissa. Tämän taustalla on usko siihen, että vety voi auttaa vastaamaan kasvavaan energiantarpeeseen, jonka arvioidaan saavuttavan huippunsa vuonna 2035 ja hillitsemään maailmanlaajuisia ilmastonmuutosta. Vedyn varastointi on keskeinen mahdollistava tekniikka kestäväälle vetyenergialle. (Abe et al. 2019; Moradi and Groth 2019)

Vedyn äärimmäisen alhainen tiheys tekee sen varastoinnista teknisen haasteen, joka on ratkaistava, ennen kuin voidaan siirtyä vetytalouteen. Alhainen tiheys voi johtaa suuriin säiliökokoihin. Tämän välttämiseksi tarvitaan ainakin yksi seuraavista kolmesta varastointimenetelmästä, jotta vety voidaan varastoida: korkea varastointipaine, matala varastointilämpötila tai materiaali, joka vetää puoleensa runsaasti vetymolekyylejä. Yleisesti ottaen vety voidaan varastoida paineistettuna kaasuna, kryogeenisenä nesteenä tai fyysisesti/kemiallisesti sitoutuneena sopivaan kiinteän olomuodon materiaaliin. (Abe et al. 2019)

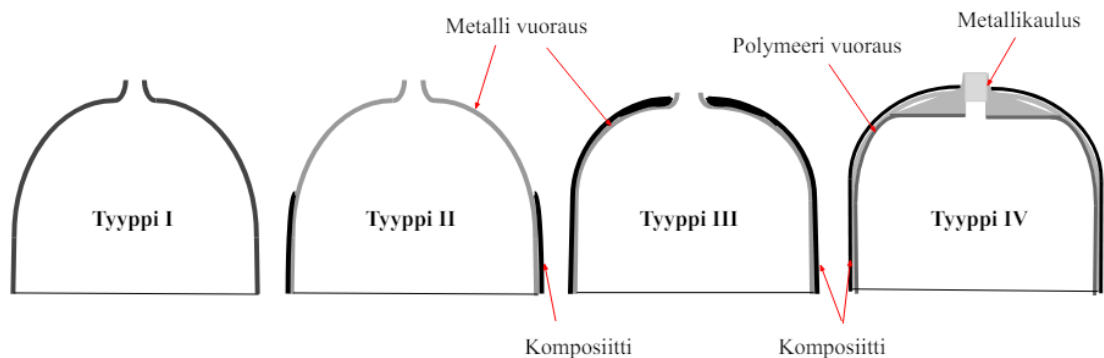
Vedyn varastointi voidaan jakaa kahteen eri ryhmään: stationäärisiin- ja mobiileihin varastointimenetelmiin. Stationääriset varastointimenetelmät tarkoittavat pääasiallisesti paikan päällä tapahtuvaa varastointia joko tuotantopaikalla tai käyttöpaikalla, ja niitä käytetään pääasiallisesti paikallaan olevaan energian tuotantoon. Mobiileja varastointimenetelmiä käytetään puolestaan varastoidun vedyn kuljettamiseen varastointipaikasta käyttökohteeseen tai käytettäväksi ajoneuvoissa. (Moradi and Groth 2019)

3.1 Painesäiliöt

Vetyä voidaan varastoida paineistettuna kaasuna säiliöissä. Tällä hetkellä korkeapaineinen kaasumaisessa muodossa olevan vedyn varastointi on suosituin ja laajalti käytetty menetelmä. Vetyä varastoidaan korkeapaineisena kaasuna sen teknologisen yksinkertaisuuden ja nopean täyttö- ja vapautusnopeuden vuoksi. Kuitenkin paineistetun varastointimenetelmän haittapuolena on, että tilavuustiheys ei

lisäämy suhteellisesti paineen kasvaessa. (Zhang et al. 2016) Lisäksi korkeapaineisissa olosuhteissa on mahdollista, että painesäiliössä alkaa esiintymään vuotoja (Abe et al. 2019).

Vetyä voidaan varastoida neljässä erityyppisessä painesäiliössä, jotka ovat yleensä sylinterimäisiä. Jako eri tyypeihin tapahtuu niiden komponenttien perusteella. Tyypin I-painesäiliöt ovat metallisia ja niissä vetyä voidaan varastoida 20–30 MPa:n paineessa. Tyypin II-painesäiliöt koostuvat paksusta metallisesta vuorauksesta, joka on käärityt sylinterin osaan kuituvahvisteisella muovikomposiitilla. Tyypin II-painesäiliöt kestävät kovempaa painetta, kuin tyypin I-painesäiliöt ja saavuttavat täten hieman korkeamman varastointikapasiteetin. Täysin komposiittimateriaaleihin perustuvat painesäiliöt ovat tyypin III- ja IV-painesäiliöitä ja ne koostuvat muovisesta tai metallisesta vuorauksesta. Kun vuoraus vaikuttaa mekaaniseen vastukseen yli 5 %, on kyseessä tyypin III-painesäiliö, jolla on yleensä metallinen vuoraus. Muussa tapauksessa kyseessä on tyypin IV-painesäiliö, jolla on yleensä polymeerivuoraus. (Barthelemy et al. 2017)



Kuva 4. Tyypin I, II, III ja IV painesäiliöiden rakenne. Mukailten lähteestä (Barthelemy et al. 2017)

3.2 Maanalaiset varastot

Jos vetyä on suuri määrä varastoitavaksi tai sen varastointi aika on pitkä, voidaan vetyä varastoida suurissa maanalaisissa varastoissa, kuten luolissa. Valtavat energianvarastointijärjestelmät ovatkin pian välttämättömiä, sillä uusiutuvista energialähteistä, kuten aurinko- ja tuulivoimasta tulee jatkuvasti suositumpia. Vedyn

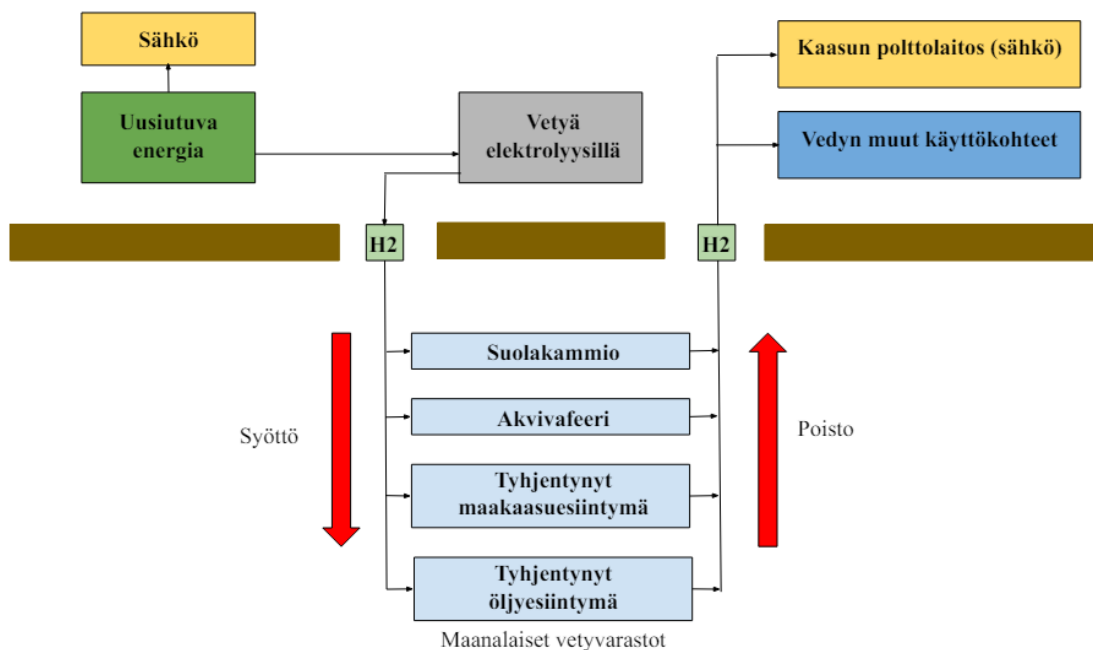
varastointi luolissa on houkutteleva vaihtoehto, sillä sen avulla vetyä voitaisiin varastoida kausittaisesti kohotetussa paineessa ja se voitaisiin vapauttaa sopivana ajankohtana. Tyyninä ja pilvisinä päivinä vety voitaisiin polttaa voimalaitoksessa ja tuottaa sähköä. Tämän vuoksi maanalainen vedyn varastointi vaikuttaa lupaavalta varastointimenetelmältä, etenkin hieman pidempiaikaisempaan varastointiin. Vetyä voidaan varastoida maanalaisesti kolmella eri tavalla: akvifeereihin, tyhjentyneisiin öljy- ja kaasuesiintymiin, sekä suolakammioihin. Vedyn varastoinnista maan alla on kuitenkin vähän käytännön kokemusta ja tämän teknologian kehitys onkin varhaisessa vaiheessa. (Abe et al. 2019; Tarkowski 2019)

Akvifeerit ovat huokoisia ja läpäiseviä kalliomuodostumia, joiden huokoistilaa täyttää makea tai suolainen vesi. Niitä esiintyy yleisesti sedimenttialtaissa ympäri maailmaa ja ne voivat tarjota vaihtoehdon maanalaiselle vedyn varastoinnille paikoissa, joissa ei esiinny tyhjentyneitä öljy- tai hiilivarantoja eikä suolaluolia. Akvifeerejä on käytetty maakaasun varastointiin jo vuosikymmenien ajan. Akvifeerin käyttöön varastoinnissa kuuluu kaksi geologista vaatimusta, jotta sitä voidaan hyödyntää. Näitä ovat kivilajin varastointiominaisuudet ja päällä olevat läpäisemättömät kattokivet, jotta varastoitu kaasu ei pääse karkaamaan. Akvifeeriin siirretty kaasu syrjäyttää siellä esiintyvän veden, joka palaa taas, kun kaasua poistetaan. Varastoitavan kaasun määrä riippuu varaston tilavuudesta, huokoisuudesta, lämpötilasta ja paineesta. Akvifeerien huonona puolena on se, että kaikkea kaasua ei saada pois varastosta sitä tyhjennettäessä. Niihin liittyy myös vaaroja, kuten kaasuvuotoja, biokemiallisia reaktioita ja vedyn reagoitua mineraalien kanssa. Koska akvifeerien tiivyyttä ei tiedetä, täytyy niitä suunniteltaessa tehdä kallioperään testejä ja tutkimuksia, jotka nostavat varastointimenetelmän kustannuksia. (Tarkowski 2019)

Kaasua voidaan varastoida maan alle myös tyhjentyneisiin maakaasuesiintymiin. Tällaiset esiintymät ovat yleensä muokattu, jotta niitä voidaan käyttää maanalaisena vetyvarastona. Tyhjentyneissä kaasuesiintymissä on säiliö osa, ympärillä oleva tiiviste ja niiden pohjalla sijaitsee akvifeeri. Tyhjentyneiden kaasuesiintymien pitää täyttää tietyt kriteerit, jotta niitä voidaan muuttaa maanalaisiksi vetyvarastoiksi. Ympäröivän kiven pitää täyttää vedynvarastoinnin kannalta oleelliset geologiset ominaisuudet. Tyhjentyneet kaasuesiintymät ovat hyödyllisiä, sillä niiden ominaisuudet tunnetaan jo

melko hyvin. Esimerkiksi niiden tiiviys on taattu, sillä niissä on säilynyt kaasua miljoonien vuosien ajan. Tyhjentyneisiin kaasuesiintymiin varastoitavaa uutta kaasua, kuten vetyä, pystytään usein varastoimaan alkuperäistä kaasua vielä suuremmassa paineessa, joka kasvattaa varaston kapasiteettia. Haittana tässä menetelmässä on se, että kaikkea alkuperäistä kaasua ei saada pois, jolloin uusi kaasu ja vanha kaasu sekoittuvat keskenään. Myös tyhjennettyjä öljyesiintymiä voidaan käyttää kaasuvarastoina, mutta tässä menetelmässä korostuu aineiden sekoittuminen keskenään, sillä öljyä on vielä vaikeampaa poistaa kokonaan, kuin kaasua. (Tarkowski 2019)

Suolakammiot soveltuvat hyvin erilaisten korkeapaineisten kaasujen varastointiin. Suolakammiot ovat keinotekoisia maanalaisia varastoja, jotka ovat luotu suolakerrostumiin. Kaasua varastoidaan kammioissa, jonka seinämät ovat kerrostettu suolalla. Suolan ominaisuudet tekevät varastoista tiiviitä, eikä suola reagoi useimpien varastoitavien aineiden kanssa. Vetyä suolakammioissa on jo varastoitu mm. Iso-Britanniassa ja Yhdysvalloissa. Suolakammioita suunniteltaessa tärkeitä kriteerejä ovat sijoituspaikan muoto, syvyys, suolakerrostuman paksuus, oikeanlainen kiven koostumus ja jakautuminen sekä kivien liukoisuus. Suolakammioiden kustannukset ovat kahta muuta maanalaisen varastoinnin menetelmää pienemmät. (Tarkowski 2019)



Kuva 5. Maanalaiset vetyvarastot ja niiden energiajärjestelmä. Mukailten lähteestä (Tarkowski 2019).

3.3 Nestemäinen vety

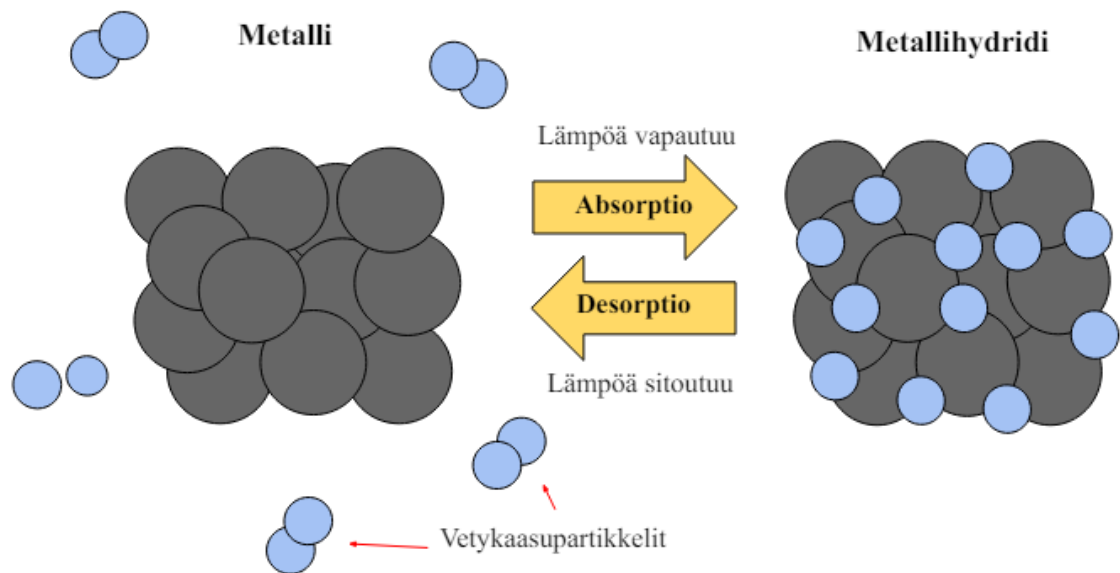
Vetyä voidaan varastoida myös nestemäisessä muodossa, jolloin sillä on suurempi varastointitiheys, kuin kaasumaisessa muodossa. Nestemäisen vedyn varastointitiheys on $70,9 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ ja se vaatii 20 K:n lämpötilan pysyäkseen nesteenä. (Hassan et al. 2021) Nestemäisessä muodossa varastoitavan vedyn säiliöihin ei tarvita yhtä suuria paineita, kuin kaasun varastoinnissa käytetyille painesäiliöille. Nestemäisen vedyn järjestelmille toimii 0,1 MPa paine. (Eberle et al. 2009)

Vedylle käytetään myös kryokompressoitua varastointia. Tässä menetelmässä optimoidaan sekä lämpötilaa että painetta, jotta saavutetaan mahdollisimman korkea varastointikapasiteetti. Esimerkiksi vetykaasun tiheys huoneenlämpötilassa 70 MPa:n paineessa on vain $39,1 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$, kun taas lähellä nesteytyslämpötilaa 20 K paineessa 15 MPa saattaa sen varastointitiheys olla suurempi kuin nesteytetyllä vedyllä. (Hassan et al. 2021)

3.4 Metallihydrit

Metallihydrit koostuvat metalliatomeista ja vetyatomeista. Ne muodostuvat teknisesti kemiallisen reaktion kautta, mutta toimivat kuten fyysinen varastointimenetelmä. Useilla metallipohjaisilla materiaaleilla on kyky absorboida vetyä kohtuullisissa paineissa ja lämpötiloissa. Tämän ansiosta vetyä voidaan varastoida metallihydrideinä kiinteätilaisena. Koska metallihydridejä voidaan varastoida kiinteänä, on niillä turvallisuusetu muihin vedynvarastointi menetelmiin nähden. Metallihydrit, jotka koostuvat kevyistä alkuaineista, kuten litiumista (Li), boorista (B), Typestä (N), magnesiumista (Mg) ja alumiinista (Al), ovat osoittaneet potentiaalia vedynvarastointimateriaalina. Metallihydrideissä muodostuu hydridiristikikko, jossa vety sitoutuu ristikkomaisesti metalliin, joka mahdollistaa suuren vedyn varastointikyvyn. Esimerkiksi magnesiumhydridin varastointitiheys on $(6,5 \text{ H atomia}/\text{cm}^3)$, joka on paljon suurempi, kuin vetykaasulla $(0,99 \text{ H atomia}/\text{cm}^3)$.

Metallihydridi säiliössä vety molekyyli sitoutuvat metalliin kohtuullisessa lämpötilassa ja paineessa, yleensä välillä 3–30 atm, joka on paljon matalampi, kuin paineistetuilla kaasusäiliöillä. Nämä säiliöt ovat kuitenkin suhteellisen painavia, mutta toimivat mm. stationäärisovelluksissa hyvin. Tässä menetelmässä vetyä vapauttaessa syntyy metallista sivutuote, jonka regenerointi saattaa olla haastavaa ja se täytyy käsitellä kemiallisesti sopivalla tavalla. Metallihydrit voidaan jakaa kolmeen erityyppiin, joita ovat: alkuainehydrit eli kovalentit hydritit, intermetalliset hydritit ja kompleksihydritit. (Sakintuna et al. 2007; Barthelemy et al. 2017; Abe et al. 2019)



Kuva 6. Yksinkertaistettu malli metallihydridin toiminnasta vedyn varastoinnissa. Mukailten lähteestä (Abe et al. 2019).

3.4.1 Alkuainehydridi Mg

Alkuainehydritit koostuvat alkuaineesta ja vedystä. Niitä ovat mm. magnesiumhydridi (MgH_2), alumiinihydridi (AlH_3) ja Boorihydridi (BH_4). Monet alkuainehydrideistä vapauttavat vetyä jopa useissa sadoissa asteissa ja voivat vapauttaa jopa 9 painoprosenttia vetyä. Edellä mainituista alkuainehydrideistä lupaavimpana pidetään magnesiumhydridiä, jota on tutkittu vedynvarastoinnin näkökulmasta jo useita kymmeniä vuosia. (Barthelemy et al. 2017)

Magnesiumia ja sen seoksia on tutkittu mm. laivojen vedyn varastointia varten, sillä niillä on suuret vedyn varastointikapasiteetit ja alhainen hinta. Magnesium pohjaisilla hydrideillä on myös hyvä lämmönkestävyys ja kierrätettävyys. Magnesiumhydridillä on korkea energiatiheys (9 MJ/kg Mg) ja sen vetykapasiteetti on 7,7 painoprosenttia. Magnesiumhydridillä on myös haittapuolia, jotka ovat rajoittaneet sen käyttöön ottamista. Näitä haittapuolia ovat korkea vedyn purkautumislämpötila, hidas desorptiotekniikka ja suuri reaktiivisuus ilman sekä hapen kanssa. Näitä haittapuolia on saatu parannettua mm. muuttamalla hydridin mikrorakennetta käyttämällä alkuaineita, jotka vähentävät hydridien stabiilisuutta ja käyttämällä sopivia katalyyttejä. (Sakintuna et al. 2007)

3.4.2 Intermetalliset hydridit

Intermetalliset yhdisteet saadaan yhdistämällä alkuaine, joka muodostaa stabiilin hydridin (A) ja alkuaine, joka muodostaa epästabiilin hydridin (B) (Sakintuna et al. 2007). Vety reagoi intermetallisten yhdisteiden kanssa, tuottaen kiteisiä tai amorfisia kiinteitä liuoksia. Näitä vedystä ja intermetallisista yhdisteistä muodostuneita hydridejä kutsutaan intermetallisiksi hydrideiksi. (Rusman and Dahari 2016) Intermetalliset hydridit ovat olleet tutkimuksen kohteena vedyn varastoinnin osalta jo yli 20 vuotta (Sakintuna et al. 2007). Intermetalliset yhdisteet ovat houkuttelevia metallihydridien kehittämisessä, sillä ne kykenevät sitomaan suuria määriä vetyä. Niitä on myös runsaasti saatavilla ja ne esiintyvät monissa erilaisissa koostumuksissa. Intermetallisten hydridien ominaisuudet määräytyvät interstitiaalisten vetyatomien ja metalliatomien välisen vuorovaikutuksen perusteella, joten niiden ominaisuudet riippuvat usein yhdisteiden kiderakenteesta. Intermetallisten hydridien yleinen kaava on $A_mB_nH_x$, jossa AB kuvastaa intermetallista yhdistettä ja H vetyä. Intermetallisia yhdisteitä on useita, mutta tärkeimpiä ovat AB_5 , AB_2 , AB ja A_2B . Etenkin AB_5 -, AB_2 - ja A_2B -tyyppisillä seoksilla on erinomainen kyky absorboida vetyä. (Rusman and Dahari 2016)

AB_5 -tyyppiset metalliseokset koostuvat maametallien ja d-metallien yhdistelmästä. Niiden vetyvarastointikyvyn ansiosta ne ovat herättäneet paljon kiinnostusta viime vuosikymmenien aikana. Etenkin AB_5 -tyyppiset metalliseokset, joissa on $CaCu_5$ -rakenne on yksi lupaavimmista yhdisteistä vedynvarastointiin niiden korkean absorptio- ja desorptiokykyjen, hyvän syklistyyden, matalien tasapainopaineiden, nopeiden

kineettisten ominaisuuksien sekä hyvän epäpuhtauksien kestävyuden ansiosta. Näiden yhdisteiden vetyvarastointikapasiteetti on kuitenkin melko alhainen, alle 1,5 painoprosenttia. AB₅-tyyppisten intermetallisten yhdisteiden vedynsitomisominaisuuksia voidaan parantaa lisäämällä niihin ruteniumia. Toinen laajalti tutkittu AB₅-tyypin intermetallinen yhdiste on LaNi₅-pohjainen hydridi. Niillä on hyvät kineettiset nopeudet ja ne kykenevät varastoimaan vetyä reversiibelisti ympäristön lämpötilassa. Nämä yhdisteet ovat kuitenkin erittäin kalliita ja niillä on matalat teoreettiset vetyvarastointikapasiteetit. (Sakintuna et al. 2007; Rusman and Dahari 2016)

AB₂-tyypin seoksissa A on joko titaani (Ti) tai zirkonium (Zr) ja B on siirtymämetalli. Toisin kuin AB₅-tyypin seokset, AB₂-tyypin seokset ovat paremmin kykeneviä muodostamaan uusia faaseja korkeissa paineissa. Näiden seosten ominaisuudet heikentyvät kuitenkin kontaminaattien läsnä ollessa. Kontaminaation vuoksi seoksen pintarektioita pyritään parantamaan korvaamalla tietyt alkuaineet muilla alkuaineilla, jotka lisäävät seosten pinta-alaa ja katalyyttisiä ominaisuuksia. (Rusman and Dahari 2016)

A₂B-tyypin seokset koostuvat alkalimetallista ja siirtymämetallista. Tämän tyypin seoksista eniten huomiota on saanut Ti₂Ni-seokset. Niillä on hyvät rakenteelliset ja magneettiset ominaisuudet sekä hyvät vetyvarastointiominaisuudet. Ti₂Ni-seoksissa osittainen titaanin (Ti) korvaaminen zirkoniumilla (Zr) lisää seoksen vedynsitomiskapasiteettia ja laskee seoksen stabiilisuutta, mikä johtaa matalampiin kidelämpötiloihin. Seokseen voidaan lisätä myös ei-metallisia alkuaineita, kuten happea, hiiliä ja typpeä, jotka lisäävät pinta-alaa ja vähentävät hydridien stabiilisuutta. (Rusman and Dahari 2016)

3.4.3 Kompleksihydridit

Kompleksihydridit koostuvat kevyistä alkuaineista kuten litiumista (Li) ja natriumista (Na) ja metallihydridistä, kuten alumiini- tai boorihydridistä. Ne ovatkin paljon kevyempiä, kuin intermetalliset hydridit, joilla on myös alhainen vetyvarastointikapasiteetti. Kompleksihydrideillä on korkea vetyvarastointikapasiteetti, vetytiheys, sekä pienet dehydraus paineet ja lämpötilat. Eniten kiinnostusta

kompleksihydrideistä ovat herättäneet kevyet alkuaineet litium tai natrium liitettynä alumiinihydriidiin, nitridiin tai boorihydriidiin. Kompleksihydridien ongelmana ovat niiden korkea termodynaaminen stabiilisuus ja hidas kinetiikka vetykierron aikana. Näitä ongelmia voidaan kuitenkin kompensoida termodynaamisella epästabiloinnilla tai reaktiivisten hydridiyhdisteiden lisäämisellä. (Sakintuna et al. 2007; Rusman and Dahari 2016)

Kompleksiset alumiinihydridit ovat vetyvarastointimateriaaleja, joissa vedyntuotanto tapahtuu kosketuksessa veden kanssa. Alumiini soveltuu hyvin hydridin epävakauttavaksi komponenteiksi ja se on myös melko laajalti tutkittu metalli kompleksihydrideissä. Vedyn varastoinnin kannalta lupaavimmiksi ovat osoittautuneet alkali- ja maa-alkalimetalleihin perustuvat kompleksiset alumiinihydridit, joissa alumiinin lisäksi on myös natriumia (Na), litiumia (Li) tai kaliumia (K). Näiden hydridien varastointikapasiteetti on jopa 10,4 painoprosenttia. Ne myös vapauttavat vetyä kolmivaiheisen kemiallisen reaktion kautta, toisin kuin perinteiset metallihydridit. Kemiallisen hajotusreaktion vaatima lämpötila saadaan laskettua huoneen lämpötilaan käyttämällä sopivia metallikatalysaattoreita. (Rusman and Dahari 2016)

Kompleksisilla boorihydrideillä on korkea vedyn varastointikapasiteetti. Boorihydridit ovat harvinaisia, sillä ne kyetään liuottamaan veteen ilman, että siitä koituu vaaraa. Tämä ominaisuus on niiden stabiiliuden ansiota. Hyvän vedyn varastointikapasiteetin lisäksi kompleksisilla boorihydrideillä on myös hyvät ominaisuudet säädettävyyden suhteen. Näihin hydrideihin liittyy kuitenkin ongelmia. Niillä on korkea termodynaaminen stabiilisuus ja ne muodostavat ei-haluttua boraania reagoidessaan, jonka takia niitä ei suositella reversiibelille vedynvarastoinnille. Kompleksisten boorihydridien ominaisuuksia voidaan kuitenkin parantaa epästabiloinnilla ja lisäämällä hydrideihin muita materiaaleja. (Rusman and Dahari 2016)

3.5 Kemialliset hydridit

Kemiallisissa hydrideissä vety on sitoutunut kemiallisesti hydriidiin. Niiden ominaisuudet poikkeavat metallihydridien ominaisuuksista, sillä kemialliset hydridit koostuvat kevyemmistä alkuaineista, kuin metallihydridit. Merkittävin ero näiden

hydridien välillä on se, että kemialliset hydridit ovat normaaleissa olosuhteissa nestemäisiä, kun taas metallihydridit ovat kiinteitä. Kemiallisten hydridien nestemäinen olomuoto yksinkertaistaa niiden varastointia, kuljetusta ja niiden tuotanto ei vaadi lisäinfrastruktuuria. Kemialliset hydridit voidaan siis kuljettaa ja varastoida jo olemassa olevissa teollisuuslaitoksissa. Kemiallisia hydridejä, joita käytetään vedyn varastointiin ovat metanoli, ammoniakki, muurahaishappo ja nestemäiset orgaaniset vedynkantajat (LOHC:t, liquid organic hydrogen carriers). (Olabi et al. 2021; Muthukumar et al. 2023)

Metanoli on yksinkertaisin alkoholi, jonka vedyn varastointikapasiteetti on 12,5 painoprosenttia. Kun metanolia käytetään varastointivälineenä, tarvitaan tietyt olosuhteet, joissa paine on 10–80 baaria ja lämpötila 220–280 °C. Metanolia kyetään tuottamaan hiilidioksidia tai erilaisia biomassoja hydraamalla. Hydraus johtaa ylimääräisen lämmön vapautumiseen, joka voidaan hyödyntää. Vedyn erotus metanolista voidaan toteuttaa mm. höyryrefermoinnilla, osittaisella hapettumisella tai termolyysillä. (Olabi et al. 2021; Muthukumar et al. 2023)

Ammoniakin kyky varastoida vetyä on suurempi, kuin metanolilla, jopa 17,7 painoprosenttia. Ammoniakki synteesin suosittu menetelmä on Haber-Bosch-prosessi, joka on eksoterminen reaktio (-30,7 kJ/mol), eikä vaadi lisälämpöä. Haluttujen termodynaamisten ominaisuuksien saavuttamiseksi vaaditaan kuitenkin korkeita painetasoja, jotka ammoniakki synteesissä ovat 300–550 °C lämpötila ja 200–350 baarin paine. Ammoniakin käytössä vedyn varastointimenetelmänä haastavin osa on dehydrausprosessi, joka tapahtuu termolyysin avulla. Termolyysi vaatii korkeita lämpötiloja ja ammoniakki alkaa hajota yli 200 °C lämpötiloissa. Ammoniakiin voidaan lisätä katalyyttejä, jotka laskevat sen hajoamislämpötiloja, mutta esimerkiksi rutenium (Ru), jota käytetään yleisesti ammoniakin katalyyttinä, on kallis. Muita katalyyttejä, joita voidaan käyttää ovat mm. koboltti, nikkeli ja rauta, mutta niiden aktiivisuus on matalampi, kuin ruteniumin. (Olabi et al. 2021)

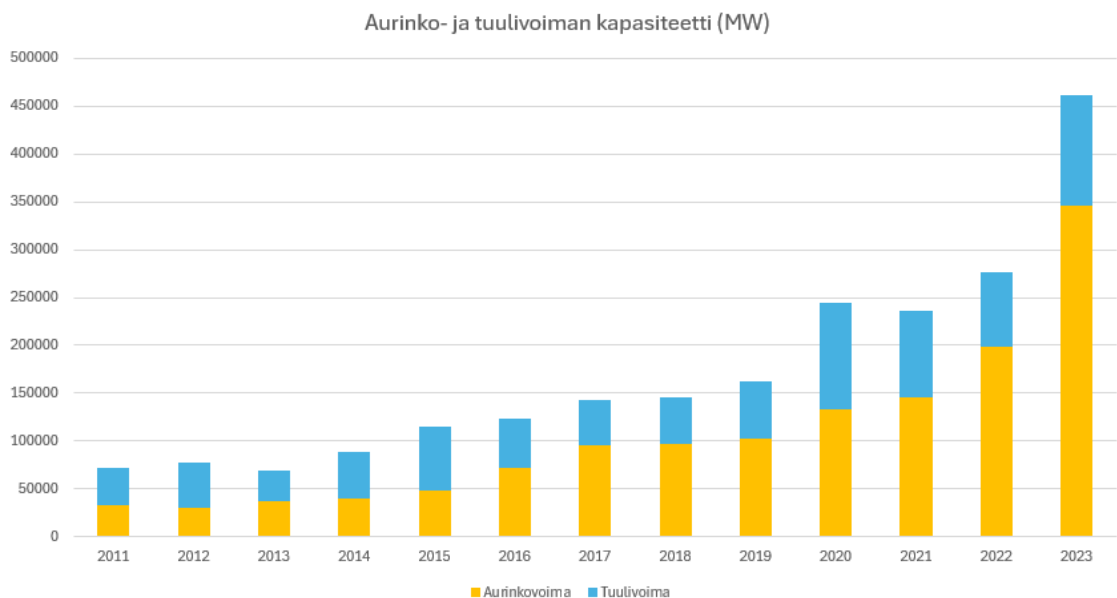
Muurahaishapolla on edellä mainittuihin metanoliin ja ammoniakiin verrattuna huomattavasti alhaisempi vedyn varastointikyky, joka on vain 4,4 painoprosenttia. Muurahaishapon etuna näihin on kuitenkin se, että se voi hajota vedyksi huoneenlämpötilassa. Muurahaishappoa onkin harkittu vedyn varastointiin sen

vaivattoman hajoamisen vuoksi vedyn ja hiilidioksidin tuottamiseksi. Muurahaishappo saattaa kuitenkin hajota hiilimonoksidiksi hiilidioksidin sijasta kuumennuksen aikana, riippuen, mitä katalyysimenetelmää käytetään. Homogeenisiä katalyyttejä käyttämällä saadaan laskettua hiilimonoksidin muodostumista muurahaishapon hajoamisen aikana. Muurahaishappo kykenee vapauttamaan korkeapaineista vetyä, toisin kuin muut kemialliset hydridit, mutta sen dehydrausprosessi tuottaa myös korkeapaineista hiilidioksidia. (Olabi et al. 2021)

Nestemäiset orgaaniset vedyn kantajat (LOHC:t) ovat nestemäisiä kemiallisia hydridejä. Muurahaishappo ja metanoli ovat myös orgaanisia nesteitä, mutta niitä ei luokitella LOHC:ksi. Tämä johtuu siitä, että niiden dehydrausprosessin tuotteet ovat kaasuja. LOHC-pohjainen vedyn varastointi tapahtuu kahdessa vaiheessa, jotka ovat vedyn sitoutuminen ja dehydraus, eli vedyn luovutus. Molemmassa reaktioissa vety sitoutuu tai vapautuu katalyyttisen reaktion seurauksena. Dehydraus prosessi vaatii 10 baarin paineen ja 200 °C lämpötilan. LOHC:illä on hyvä muutoskyky vedynsitoutuneessa muodossa dehydrogenoituneeseen muotoon ja toisinpäin. LOHC:t ovat myös nestemäistä näissä molemmassa vaiheissa. Niiden varastointitiheys on noin 6 painoprosenttia, joka on huomattavasti heikompi, kuin ammoniakilla ja metanolilla. Lupaavimpia nestemäisten orgaanisten vedyn kantajien varastointimenetelmiä ovat sykloheksaani ja tolueeni. (Olabi et al. 2021; Muthukumar et al. 2023)

4 UUSIUTUVAN VEDYN VARASTOINTIMENETELMÄT VEDYN TUOTANTOPAIKOILLA

Vetyä käytetään tällä hetkellä lähinnä teollisuussektorilla, mutta sen potentiaalia puhtaaseen energiaan siirryttäessä ei ole täysin huomioitu. Uusiutuvan energian, kuten aurinko- ja tuulivoiman kysyntä kasvaa eksponentiaalisesti. Aurinko- ja tuulivoiman tuotannosta on vaikeaa tehdä ennusteita, ja ne aiheuttavat epätasapainoa energian huippukysynnän ja tuotannon välillä. Näiden asioiden takia on tarve uusiutuvan vedyn varastointimenetelmille, jotka voivat varastoida energiaa paljon ja pitkiksi ajoiksi. (Elberry et al. 2021)



Kuva 7. Aurinko- ja tuulivoiman kapasiteetti vuosina 2011–2023. Mukailten lähteestä (IRENA 2024).

Kun vetyä varastoidaan uusiutuvan vedyn tuotantopaikalla, on kyseessä stationäärinen varastointimenetelmä. Tällä hetkellä vedyn stationäärinen varastointi tapahtuu pääsääntöisesti painesäiliöissä, jos kyseessä on pienimuotoinen varastointi ja maan alla, jos kyseessä on suuren mittakaavan varastointi. Vuonna 2017 vetyä varastoitiin kaasumaisessamuodossa 74 % ja metallihydridinä 26 %. (Abdin et al. 2021) Stationääriset sovellukset liitetään usein suuren mittakaavan varastointiin. Lähitulevaisuudessa vetyä täytyy varastoida todella suuria määriä, fossiilisten

järjestelmien vähentämiseksi energiaverkossa. Tämä tarkoittaa sitä, että uusiutuvan energian teknologiat pitää kohdentaa paikkoihin, jotka soveltuvat suuren mittakaavan varastointiin. Korkean varastointikapasiteetin vuoksi täytyy varastointiteknologian kustannusten olla alhaiset. (Widera 2020) Vedyn varastointimenetelmän tulisi olla myös tehokas ja turvallinen suurikapasiteettisessa mittakaavassa (Abdin et al. 2021).

4.1 Varastointimenetelmien soveltuvuus

Kaasumaista vetyä voidaan varastoida joko maan päällä painesäiliöissä tai maan alla maanalaisissa varastoissa. Painesäiliössä ominaisuuksien ja käyttökustannusten vuoksi vetyä ei varastoida yleensä suuria määriä. Painesäiliöiden varastointipaineet ja varastointitiheydet ovat rajoitettuja. Alhainen varastointitiheys johtaa suuriin tilavuuksiin ja korkeisiin kustannuksiin. (Andersson and Grönkvist 2019) Painesäiliöissä on myös turvallisuusongelmia (Abdin et al. 2021). Maanalaiset varastointimenetelmät ovat halvempia, kuin painesäiliöt ja soveltuvat paremmin suuren mittakaavan varastointiin. (Andersson and Grönkvist 2019) Painesäiliöt vaativat myös suuren määrän maapinta-alaa, toisin kuin maanalaiset varastointimenetelmät. Maanalaiset varastointimenetelmät ovat turvallisia ja suojaisia, sillä ne eivät ole alttiita mm. tulipaloille. (Elberry et al. 2021) Näistä menetelmistä vedyn varastointiin soveltuvin on suolakammio, jolla on pienet rakennuskustannukset, pienet vuotoriskit, nopeat purku- ja täyttönopeudet ja pienet kontaminaatoriskit. Suolakammiota ei kuitenkaan esiinny kaikkialla. Myöskään muille maanalaisille varastointimenetelmille ei kaikkialla esiinny sopivia geologisia edellytyksiä. (Andersson and Grönkvist 2019) Painesäiliöt eivät edellä mainittujen ominaisuuksiensa perusteella sovellu riittävän hyvin turvallisuuden, tehokkuuden ja kustannusten perusteella tulevaisuuden suurille vedyn varastoinnin tarpeille uusiutuvan vedyn tuotantopaikoilla. Maanalaiset varastointimenetelmät puolestaan soveltuvat vedyn varastointiin suurissa mittakaavoissa erittäin hyvin, etenkin suolakammiot, mutta niiden käyttöä rajoittavat niiden geologiset sijainnit.

Nestemäinen vety ei ole ollut merkittävässä asemassa stationäärisessä suurimittakaavaisessa varastoinnissa. Nestemäisellä vedyllä on korkeampi varastointitiheys, kuin kaasumaisella vedyllä. Vedyn nesteytys vaatii kuitenkin paljon

energiaa nesteytysprosessiin, sillä vedyllä on erittäin alhainen kiehumispiste, joka on normaaleissa olosuhteissa $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Andersson and Grönkvist 2019) Vedyn nesteytysprosessin kustannukset ovat myös korkeat. Nestemäinen vety kärsii myös lämpövuodoista, joka aiheuttaa haihtumistappiota. Tähän ongelmaan on kuitenkin joitakin ratkaisuja, kuten haihtuneen vedyn syöttäminen takaisin nesteytysprosessiin. (Abdin et al. 2021) Nestemäinen vety ei myöskään sovellu kustannusten ja turvallisuuden perusteella uusiutuvan vedyn varastointimenetelmäksi vedyn tuotantopaikoilla, vaikka sillä onkin kohtalaisen hyvä vedyn varastointitiheys.

Metallihydridit, joilla on suhteellisen korkeat vedyn varastointitiheydet, soveltuvat hyvin stationääriseen varastointiin (Abdin et al. 2021). Sitoutuneen vedyn vapauttaminen vaatii paljon energiaa, mutta metallihydridit mahdollistavat vedyn varastoinnin suurilla tiheyksillä jopa normaaleissa olosuhteissa. Magnesiumhydridillä on kolmanneksi suurin varastointitiheys heti ammoniakkin ja metanolin jälkeen. (Andersson and Grönkvist 2019) Metallihydrideillä on kuitenkin hidas reaktiokinetiikka, alhainen lämmönjohtavuus ja korkeat kustannukset. Nämä tekijät rajoittavat niiden käyttöä suuren mittakaavan varastoinnissa. (Abdin et al. 2021)

Kemiallisia hydridejä tuotetaan laajasti, mikä tarkoittaa, että niiden tuotantoon käytettävä infrastruktuuri on jo olemassa. Tämä tarkoittaa myös sitä, että niitä on runsaasti saatavilla. Niitä tuotetaan tavallisesti maakaasusta, joka tarkoittaa sitä, että ne eivät ole täysin hiilineutraaleja. Kemiallisia hydridejä voidaan tuottaa kuitenkin myös vedyn avulla, joka avaa ovet niiden käytölle myös hiilineutraalissa taloudessa vedyn varastointimenetelmänä. Vedyn varastoinnissa ammoniakilla ja metanolilla on suurimmat varastointitiheydet. Näiden kemiallisten hydridien isoimpana ongelmana on kuitenkin niiden dehydrausprosessi, joka vaatii korkeita lämpötiloja. LOHC:ien tuottamiseen, keräämiseen ja säilyttämiseen ei tarvita ollenkaan hiilidioksidia tai typpimonoksidia ja sen dehydrauksessa saatava vety on melko puhdasta. Myös LOHC:ien dehydrausprosessi vaatii korkeita lämpötiloja. LOHC:ien tuotantoon on jo olemassa oleva infrastruktuuri, joka auttaa niiden käyttöä vedynvarastoinnissa. Ammoniakin ja metanolin synteesi ja hajoaminen vaativat paljon energiaa ja kustannuksia verrattuna LOHC:iin. Metanolin muodostamiseen tarvittavat komponentit ovat noin kaksi kertaa kalliimpia, kuin ammoniakille ja nestemäisille orgaanisille vedyn

kantajille. Ammoniakin ja metanolin energiakustannukset ovat myös huomattavasti LOHC:ia korkeampia. (Abdin et al. 2021; Andersson and Grönkvist 2019) Näiden ominaisuuksien perusteella kemialliset hydridit ovat potentiaalisia varastointimenetelmiä uusiutuvan vedyn varastoinnissa vedyn tuotantopaikoilla maanalaisten kaasumaisten varastointimenetelmien lisäksi.

5 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Vedyn odotetaan tulevaisuudessa olevan avainasemassa ilmastoneutraalissa taloudessa. Vedyllä on fossiilia polttoaineita parempi energiasisältö ja sen ympäristövaikutukset saadaan minimoitua tuottamalla uusiutuvaa vetyä elektrolyysillä. Elektrolyysistä saadaan ympäristöystävällistä, kun siihen tarvittava energia tuotetaan aurinko- tuuli- tai vesivoimalla. Elektrolyysityyppejä ovat mm. PEM-elektrolyysi ja alkalielektrolyysi. Yksi suurimpia ongelmia vetytaloudessa on sen varastointi. Jotta vety voidaan integroida osaksi energiaverkkoa, täytyy sen varastoinnista saada kustannustehokasta, turvallista ja kannattavaa.

Vetyä kyetään varastoimaan joko kaasuna, nesteenä tai sitoutuneena toiseen molekyyliin. Kaasuna vetyä kyetään varastoimaan painesäiliöissä tai maanlaisissa varastoissa. Painesäiliötyyppejä on 4 ja ne on jaettu rakenteellisten ominaisuuksien, kuten rakenteen materiaalien mukaan. Painesäiliötyypeillä on eri kestävyys paineelle, jossa vetyä säilytetään. Painesäiliötyyppi I kestää vähiten painetta, kun taas tyyppin IV painesäiliöt kestävät kovinta painetta. Maanalaiset varastot jaetaan akvifeereihin, tyhjentyneisiin öljy- ja maakaasuesiintymiin, sekä suolakammioihin. Vetyä voidaan varastoida myös nestemäisessä muodossa, jolloin sillä on isompi varastointitiheys kuin kaasumaisessa muodossa. Nestemäinen vety vaatii 20 K:n lämpötilan, jotta se pysyy nesteenä.

Kun vety on sitoutunut toiseen molekyyliin, on varastointimenetelmänä hydridi. Hydridit voidaan jakaa metallihydrideihin ja kemiallisiin hydrideihin. Metallihydridissä vetyyn on sitoutunut metalli, kun taas kemiallisissa hydrideissa vetyyn on sitoutunut kevyempialkuaine kemiallisesti. Metallihydridit voidaan jakaa alkuainehydrideihin, intermetallisiinhydrideihin ja kompleksihydrideihin. Alkuainehydrideissa metalliin on sitoutunut vain alkuaineatomi. Intermetallisissähydridit saadaan yhdistämällä intermetallinen yhdiste, joka koostuu stabiilista ja epästabiilista hydridistä ja vety. Kompleksihydridi koostuu kevyestä alkuaineesta ja metallihydridistä, jotka ovat sitoutuneena vetyyn. Kemiallisia hydridejä ovat mm. metanoli, ammoniakki, muurahaisshappo ja LOHC:t. Kemialliset hydridit ovat usein huoneenlämmössä nestemäisiä, kun taas metallihydridit ovat kiinteitä. Kemiallisilla hydrideilla niiden

olomuoto yksinkertaistaa varastointia, eikä niiden tuotanto vaadi lisää infrastruktuuria, sillä se on jo olemassa.

Uusiutuvan vedyn varastointi sen tuotantopaikalla vaatii tulevaisuudessa suuria stationäärisiä varastointimenetelmiä, sillä uusiutuvan energian tuotanto kasvaa eksponentiaalisesti. Aurinko- ja tuulivoiman tuotannosta on myös vaikea tehdä ennusteita, sillä ne tuottavat energiaa vain otollisina hetkinä, joka lisää varastointimenetelmän tarvetta. Kun mietitään potentiaalista uusiutuvan vedyn varastointimenetelmää, kuuluu sen olla tehokas, taloudellinen ja turvallinen.

Parhaiten vedyn varastointiin vaikuttaisi soveltuvan kemialliset hydridit tai maanalaiset kaasumaiset varastointimenetelmät. Maanalaiset varastointimenetelmät ovat potentiaalinen menetelmä, jos niitä sijaitsee varastointialueella. Ne ovat kustannuksiltaan edullisia ja ne ovat melko turvallisia. Niiden varastointitiheydet ovat melko pieniä vety kaasun ominaisuuksien vuoksi, mutta ne ovat tilavuudeltaan isoja, mikä tarkoittaa sitä, että vetyä voidaan varastoida niihin paljon.

Kemiallisten varastointimenetelmien käytettävyys vedyn varastoinnissa korostuu, kun vetyä ei voida geologisista syistä varastoida maan alle. Potentiaalisia kemiallisia varastointimenetelmiä vedyn suurimittakaavaiseen varastointiin ovat metanoli, ammoniakki ja LOHC:t. Kemiallisilla varastointimenetelmillä on hyvät varastointitiheydet ja ne ovat turvallisia. Niiden kustannukset ovat kuitenkin melko korkeita, johtuen niihin tarvittavasta infrastruktuurista ja energiasta. Kemiallisille varastointimenetelmille on kuitenkin jo paljon olemassa olevaa infrastruktuuria, joka auttaa niiden integroimisessa uusiutuvan vedyn stationääriseen varastointiin. Etenekin LOHC:t tuntuvat oleva tulevaisuuden suurimittakaavaisen varastoinnin kannalta potentiaalisia, sillä niiden kustannukset ovat pienemmät ja niiden hydraus- ja dehydrausprosessit eivät vaadi yhtä paljon energiaa, kuin ammoniakin ja metanolin vastaavat prosessit.

Lähes kaikki vedynvarastointimenetelmät ovat kuitenkin vielä tutkimusvaiheessa. Vaikka esimerkiksi painesäiliöt ovat melko vanha vedyn varastointimenetelmä, tehdään niistä lisää tutkimusta koko ajan. Myös nestemäisten orgaanisten vedyn kantajien käyttö

vedyn varastoinnissa on vielä varhaisessa vaiheessa, vaikka muutamia materiaaleja on jo kaupallistettu. (Abdin et al. 2021) Lähitulevaisuudessa voi siis tulla lisää potentiaalisia varastointimenetelmiä, tai jokin jo olemassa oleva varastointimenetelmä kokee teknologista kehitystä, joka edesauttaa sen käyttöön ottamista uusiutuvan vedyn varastoimisessa vedyn tuotantopaikoilla.

LÄHDELUETTELO

- Abdin, Z., Tang, C., Liu, Y. and Catchpole, K., 2021. Large-scale stationary hydrogen storage via liquid organic hydrogen carriers. [online], 1-23. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.isci>
- Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E. and Popoola, O. M., 2019. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy* [online], 44 (29), 15072-15086. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>
- Andersson, J. and Grönkvist, S., 2019. Large-scale storage of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* [online], 44 (23), 1901–11919. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>
- AtlasCorpo, 2024. Opas vedyntuotantoa varten käytettävistä elektrolysaattoreista. [online]. Available from: <https://www.atlascopco.com/fi-fi/compressors/aircompressor-blog/what-is-hydrogen-and-how-is-it-producedb>.
- Barthelemy, H., Weber, M. and Barbier, F., 2017. Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy* [online], 42 (11), 7254–7262. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.178>
- Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J. and Stolten, D., 2013. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* [online], 38 (12) 4901-4934. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>
- Manning, C., 2023. Technology Readiness Levels [online]. Available from: <https://www.nasa.gov/directorates/somd/space-communications-navigationprogram/technology-readiness-levels/>

- Chi, J. and Yu, H., 2018. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis* [online], 39 (3), 390-394. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/s1872-2067\(17\)62949-8](http://dx.doi.org/10.1016/s1872-2067(17)62949-8)
- Eberle, U., Felderhoff, M. and Schüth, F., 2009. Chemical and physical solutions for hydrogen storage. *Angewandte Chemie - International Edition*, 48 (36), 6608–6630. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200806293>
- Elberry, A. M., Thakur, J., Santasalo-Aarnio, A. and Larmi, M., 2021. Large-scale compressed hydrogen storage as part of renewable electricity storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy* [online], 46 (29) 15671-15690. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.080>
- Erbach with Sara Svensson, G., 2023. BRIEFING Towards climate neutrality [online]. Available from: [https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2023/747085/EPRS_BRI\(2023\)747085_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2023/747085/EPRS_BRI(2023)747085_EN.pdf)
- Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R. and Kolb, T., 2016. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy* [online], 85, 1371-1390. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>
- Hassan, I. A., Ramadan, H. S., Saleh, M. A. and Hissel, D., 2021. Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online], 149. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111311>
- Hosseini, S. E. and Wahid, M. A., 2016. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online], 54, 850-866. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.112>

- IRENA, 2024. What are the largest global trends in renewable energy? [online]. Available from: <https://www.irena.org/Data/View-data-by-topic/Capacity-andGeneration/Statistics-Time-Series>
- Kakoulaki, G., Kougias, I., Taylor, N., Dolci, F., Moya, J. and Jäger-Waldau, A., 2021. Green hydrogen in Europe – A regional assessment: Substituting existing production with electrolysis powered by renewables. *Energy Conversion and Management* [online], 228. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113649>.
- Kothari, R., Buddhi, D. and Sawhney, R. L., 2008. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online], 12 (2), 553-563. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.012>
- Moradi, R. and Groth, K. M., 2019. Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* [online], 44 (23), 12254-12269. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.041>
- Muthukumar, P., Kumar, A., Afzal, M., Bhogilla, S., Sharma, P., Parida, A., Jana, S., Kumar, E. A., Pai, R. K. and Jain, I. P., 2023. Review on large-scale hydrogen storage systems for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy* [online], 48 (85), 33223–33259. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.304>
- Neste, 2023. Mitä on vihreä vety, ja miten sen avulla voi luoda elinvoimaisemman maailman? [online]. Available from: <https://www.neste.fi/konserni/journeytozerostories/arkisto/1496-innovaatio/mitavihrea-vety-ja-miten-sen-avulla-voi-luoda-elinvoimaisemman-maailman>.
- Olabi, A. G., bahri, A. saleh, Abdelghafar, A. A., Baroutaji, A., Sayed, E. T., Alami, A. H., Rezk, H. and Abdelkareem, M. A., 2021. Large-vs scale hydrogen production

and storage technologies: Current status and future directions. *International Journal of Hydrogen Energy* [online], 46 (45), 23498–23528. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.110>

Panwar, N. L., Kaushik, S. C. and Kothari, S., 2011. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online], 15 (3) 1513-1524. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.037>

Rusman, N. A. A. and Dahari, M., 2016. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy* [online], 41 (28), 12108-12126. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.244>

Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F. and Hirscher, M., 2007. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* [online], 32 (9), 1121-1140. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>

Shiva Kumar, S. and Himabindu, V., 2019. Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies* [online], 2 (3), 442-454. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>

Tarkowski, R., 2019. Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online], 105, 86-94. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.051>

Widera, B., 2020. Renewable hydrogen implementations for combined energy storage, transportation and stationary applications. *Thermal Science and Engineering Progress* [online], 16. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2019.100460>

Yu, M., Wang, K. and Vredenburg, H., 2021. Insights into low-carbon hydrogen production methods: Green, blue and aqua hydrogen. *International Journal of*

Hydrogen Energy [online], 46 (41), 21261–21273. Available from:
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.016>.

Zhang, F., Zhao, P., Niu, M. and Maddy, J., 2016. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. International Journal of Hydrogen Energy [online], 41 (33), 14535-14552. Available from:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.293>

Zhou, Y., Li, R., Lv, Z., Liu, J., Zhou, H. and Xu, C., 2022. Green hydrogen: A promising way to the carbon-free society. Chinese Journal of Chemical Engineering [online], 43, 2-13. Available from:
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.02.001>.