

Perspectiva sobre la producción de hidrógeno por métodos emergentes basados en energía solar y de alta temperatura.

Overview on hydrogen production by emerging methods based in solar energy and high temperature.

J. Plou, P. Durán, J.A. Peña*

Grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG). Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad Zaragoza. Mariano Esquillor s/n, Ed. "I+D"; E50.018-Zaragoza (Spain).

* Corresponding author: jap@unizar.es

Resumen:

Motivado por el progresivo descenso en las reservas de crudo, el considerable incremento en el consumo energético en los países de economía emergente y el constatado deterioro en la calidad medioambiental global, el hidrógeno se ha postulado desde comienzos del milenio como el vector energético para el siglo XXI. Para que éste sea definitivamente aceptado como una alternativa sostenible, tanto la materia prima de partida, como la fuente energética utilizada para producirlo deberán tener carácter sostenible. En este trabajo se describen las principales técnicas de producción de hidrógeno, actualmente en fase de investigación, que utilizan energía solar a partir de materiales renovables (agua principalmente), haciendo distinción entre aquellos procesos que utilizan la radiación solar como foco de alta temperatura, y las que utilizan la radiación visible y/o ultravioleta de su espectro. Se trata en todo caso de una descripción general con el objetivo de acercar al lector a las posibilidades que ofrecerán en un futuro, previsiblemente superior a la próxima década.

Abstract

Motivated by the progressive decline in oil reserves, the substantial increase in energy consumption in the emerging economies and the observed decline in the overall environmental quality, hydrogen has been postulated since the beginning of the millennium as the energy source for the XXI century. To be definitively accepted as a sustainable alternative, both the starting raw material, and the energy source used to produce it must be sustainable. This paper describes, the main techniques for hydrogen production, currently under investigation, that use solar energy from renewable materials (mainly water), distinguishing between those processes which use solar radiation as a source of high temperature and those using the visible radiation and / or ultraviolet spectrum. It is in any case an overview in order to bring the reader closer to the possibilities offered in the future, more than likely in the next decade.

1. Introducción

El Sol es la fuente de energía que permite la vida en la Tierra. Todos los combustibles fósiles que se vienen empleando desde hace siglos son consecuencia de la acumulación de energía solar a lo largo de millones de años. Su radiación continúa llegando al planeta siendo el impulsor del clima y el tiempo atmosférico, y favoreciendo una temperatura suficiente como para mantener el agua en estado líquido y propiciar la vida.

La cantidad de energía procedente del Sol se estima

en aproximadamente 1.74×10^{14} kW/año [1], mientras que la cantidad de energía fósil (petróleo, gas natural y carbón) consumida durante 2012 fue de 2.66×10^9 kW [2]. En consecuencia, la cantidad de energía que llega a la Tierra en forma de radiación solar es entre cuatro y cinco órdenes de magnitud mayor que la que se consume en forma de energía fósil. El sol es por tanto una fuente de energía imprescindible para afrontar un futuro en el que el petróleo ha rebasado ya el máximo en la *curva de Hubbert* o "*pico de petróleo*" [3].

A la falta de recursos energéticos cabe añadir el progresivo deterioro de la calidad medioambiental, y concretamente el serio problema motivado por el incremento de la concentración de CO₂ en la atmósfera, uno de los responsables según todos los indicios, del llamado "*efecto invernadero*" [4].

Desde comienzos del siglo XXI, y coincidiendo con la edición de la obra de Rifkin [5], el hidrógeno se ha propugnado como el vector energético capaz de amortiguar las principales carencias de las energías renovables. Éste es capaz de ser producido a partir de energías como la eólica o la solar en momentos en que no existe demanda de energía, y acumulado en el tiempo para su posterior transformación en energía eléctrica mediante *pilas de combustible*. Adicionalmente, su combustión no contribuye al "*efecto invernadero*". Para que el hidrógeno cumpla el papel de vector energético sostenible, deben darse dos circunstancias: que el material de partida sea abundante y reponible, y que la fuente energética, imprescindible para su producción, también tenga carácter renovable.

Aunque son varios los métodos propuestos para la producción de hidrógeno de origen renovable, como el producido a partir de la electrólisis de agua (siempre que la energía eléctrica tenga un carácter renovable como el *hidroeléctrico*) o mediante gasificación de biomasa (con *vapor de agua*), existen otros métodos para producir hidrógeno mediante energía solar directa. Éstos métodos se encuentran en un estado de madurez todavía incipiente, y no pueden considerarse una alternativa real en el presente, pero la constituirán en un futuro a medio/largo plazo [6]. Estas tecnologías constituyen el núcleo del presente trabajo y se enuncian en la Tabla 1. En ellas se hará una exposición de los métodos de producción basados en la radiación solar con el objetivo de producir hidrógeno. En la primera parte se describirán los métodos basados en altas temperaturas, para posteriormente describir los que utilizan la radiación lumínica.

Para terminar con esta introducción merece la pena dedicar un espacio a las expectativas creadas por

estas tecnologías. El *Departamento de Energía* (DOE) del gobierno de los Estados Unidos, destaca en su informe de progreso anual de 2013 sobre *métodos de producción de hidrógeno* [7], que los tres campos en los que se ha invertido un mayor presupuesto durante el ejercicio fiscal de 2013 han sido los dedicados a a) *termoquímico solar de alta temperatura*, b) *fotoelectroquímico* y c) *biológico*, contabilizando un presupuesto de 2.2, 2.4 y 2.6 M\$ respectivamente, y que constituye en conjunto el 67% del presupuesto de la *National Science Foundation* norteamericana para la investigación en producción de hidrógeno durante ese periodo. Del mismo modo y como orientación acerca de la estimación de los plazos puestos en juego, la Tabla 2 describe el coste del hidrógeno en US\$ por kg de hidrógeno en la actualidad y la previsión futura.

Tabla 1.- Métodos de producción de hidrógeno basados en la radiación solar.

Table 1.- Hydrogen production methods based on solar radiation.

| Basados en la radiación térmica (Q) | Basados en la radiación lumínica (h·v) |
|-------------------------------------|--|
| - Electrólisis de alta temperatura | - Procesos fotoelectroquímicos |
| - Termólisis directa | - Procesos fotocatalíticos |
| - Ciclos termoquímicos | - Procesos fotobiológicos |

2. Radiación solar: generalidades

El sol es una fuente de energía barata, prácticamente ilimitada, renovable, sostenible y no contaminante; pero también dispersa, que implica la utilización de muy altas temperaturas para su aprovechamiento, y que en consecuencia supone grandes problemas técnicos: no sólo desde el punto de vista de su captura y aprovechamiento, sino también de los materiales y las condiciones en que éstos deben operar. La Figura 1 muestra el espectro de radiación solar. En ella se puede apreciar la intensidad de radiación en función de la longitud de onda en la parte alta de la atmósfera, a nivel del mar, y cómo determinadas especies presentes en la atmósfera absorben parte de la radiación incidente. Dependiendo de la aplicación para la que se requiera la radiación, serán

más adecuadas unas u otras longitudes de onda.

La irradiancia (I) en el paralelo 40 ° (Coord. GPS Madrid ~ 40° 25') alcanza la cifra de 1 kW/m² (1 SOL) en los meses de julio - agosto. Aunque se trata de un valor no despreciable, no es suficientemente alta como para ser aprovechada en aplicaciones de alta temperatura, lo que exige la utilización de sistemas de *concentradores* y *colectores* de la radiación solar [1], capaces de alcanzar temperaturas por encima de los 2000 K.

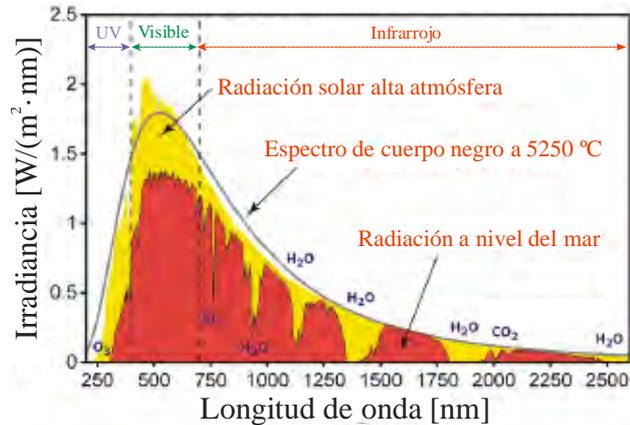


Figura 1.- Espectro de radiación solar incidente.

Figure 1.- Solar radiation spectrum.

El *colector* constituye la pieza clave para identificar las aplicaciones que se mencionarán en apartados posteriores. En esencia consiste en un dispositivo donde inciden las radiaciones reflejadas por los *concentradores* dispuestos en el campo. De este modo se consiguen flujos de radiación capaces de elevar la temperatura de la cámara bien por encima de los 2000 K. Imágenes y capacidades de este tipo de sistemas puede adquirirse consultando la página web de la *Plataforma Solar de Almería* del CIEMAT (<http://www.psa.es>). La configuración típica de uno de estos colectores, puede apreciarse en la Figura 2.

Al margen de su utilización como foco caliente, capaz de trasvasar energía mediante un fluido caloportador a un sistema de intercambiadores y finalmente generar energía eléctrica, este tipo de dispositivos se perfilan como excelentes *“reactores solares”*

Tabla 2.- Estimación del precio del hidrógeno producido mediante distintas tecnologías. Estado actual y previsión de evolución futura (adaptado de [7]).

Table 2.- Estimated prices of hydrogen produced by different technologies. Current state and forecast for future evolution (adapted from [7]).

| | Método de producción | Estado Actual** | Objetivo 2015 | Objetivo 2020 | Objetivo de producción [\$/kg H ₂]* |
|--------------|---|-----------------|---------------|---------------|---|
| Distribuida | Electrólisis a partir de red | 4.20 | 3.90 | 2.30 | 1 - 2 |
| | Reformado de líquidos orgánicos (basado en C ₂ H ₅ O) | 6.60 | 5.90 | 2.30 | |
| Centralizada | Electrólisis a partir de renovable | 4.10 | 3.00 | 2.00 | |
| | Gasificación de biomasa | 2.20 | 2.10 | 2.00 | |
| | Solar termoquímica | NA | 14.80 | 3.70 | |
| | Fotoelectroquímica | NA | 17.30 | 5.70 | |
| | Fotobiológica | NA | NA | 9.20 | |

*Considerando sólo costes de producción. Exentos de costes de distribución, dispensación e impuestos.

**Informe publicado en Diciembre de 2013 [7], referido a datos de 2011.

en los que llevar a cabo reacciones de muy alta temperatura. Algunas de sus posibles aplicaciones se describen a continuación.

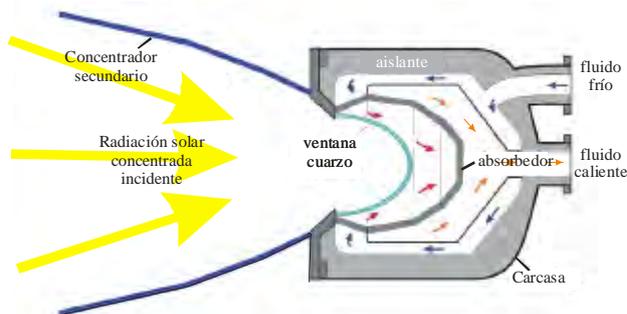
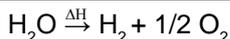
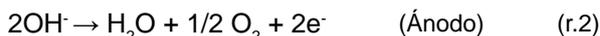
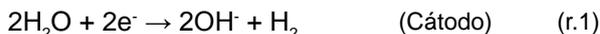


Figura 2: Esquema de operación de un colector solar.

Figure 2.- Sketch of a solar collector device.

3. Electrólisis de alta temperatura

La electrólisis de alta temperatura no difiere significativamente de la electrólisis a temperatura ambiente. Al igual que esta última, consiste en dos reacciones *redox* complementarias.



La entalpía de reacción para llevar a cabo la descomposición del agua en sus elementos constituyentes (ΔH), puede expresarse según la (eq.1).

$$\Delta\text{H} = \Delta\text{G} + \text{T} \cdot \Delta\text{S} \quad (\text{eq.1})$$

Donde ΔG es el término ligado a la energía eléctrica necesaria para poder llevar a cabo las reacciones de electrólisis, y $\text{T} \cdot \Delta\text{S}$ está vinculado a la energía calorífica. Según esta ecuación, la operación a temperaturas elevadas favorecerá la reducción del valor de ΔG . Este efecto puede visualizarse en un diagrama de demanda energética frente a temperatura para el agua, como el mostrado en la Figura 3 [8]. Cuanto mayor es la temperatura de operación, menor es el requerimiento eléctrico para la electrólisis; por tanto temperaturas altas favorecen la electrólisis a menores costes energéticos eléctricos. El requisito de elevadas temperaturas de operación hace que los *reactores solares* sean dispositivos indispensables en ese campo, siendo posible además la utilización de elementos modulares adaptados a pequeñas producciones, como el descrito por McConnell [6] con una irradiancia máxima concentrada de 1000 Soles en un concentrador de 1.5 m Ø, y capaz de producir 80 mL de H_2 en 17 min. Las eficiencias actuales de este tipo de dispositivos están en torno al 40%, con precios de producción en el entorno de los 2.5 \$/kg H_2 [9]. No obstante, estos números están sujetos a la consabida incertidumbre propia de las tecnologías todavía inmaduras.

4. Termólisis directa de agua

A diferencia de la tecnología descrita en el apartado anterior, la descomposición de vapor de agua sin el concurso de la corriente eléctrica puede producirse todavía si la temperatura es suficientemente alta (superior a los 2500 K). No

existen plantas piloto capaces de llevar a cabo la reacción de descomposición, más allá de reactores de investigación vinculados a plantas termosolares de concentración y a circuitos de refrigeración de reactores nucleares de cuarta generación (GEN IV). Las conversiones alcanzadas se sitúan en el umbral del 10% a 2800 K y del 64% a 3000 K, ambos a 1 bar, debido a una constante de equilibrio tremendamente baja. La ΔG no se hace cero hasta los 4300 K [6].

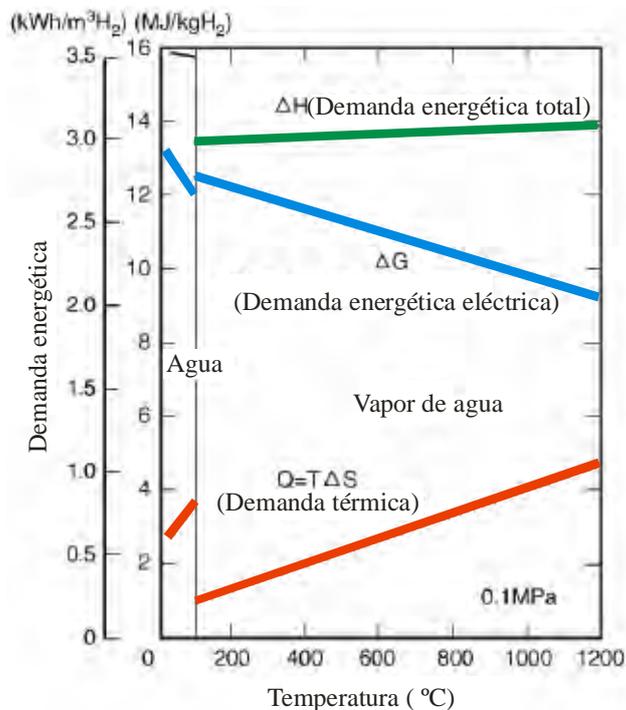
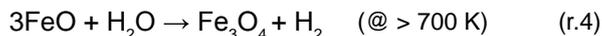
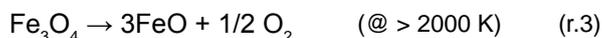


Figura 3.- Diagrama de demanda energética vs. temperatura de operación.

Figure 3.- Energy demand vs. operation temperature.

5. Ciclos termoquímicos (REDOX) de alta temperatura

Tal y como se ha descrito, la descomposición directa de agua resulta muy compleja debido a las condiciones extremas para llevar a cabo el proceso. Para paliar parcialmente los requerimientos energéticos, puede recurrirse a la adopción de ciclos termoquímicos que utilizan materiales intermedios, generalmente óxidos metálicos como los de Fe, Ti, Mn, Co, Mg, Zn, Ce e incluso óxidos mixtos de estos mismos metales (incluidas algunas *perovskitas*). Los ciclos basados en óxidos de hierro son los más estudiados y serán expuestos a modo de ejemplo. Estos sistemas constituyen procesos relativamente simples (comparados con los ciclos termoquímicos del I-S o del Br-Fe), que no requieren productos corrosivos ni tóxicos. A diferencia de la termólisis directa, el hidrógeno formado puede ser retirado sin dificultad ya que no hay posibilidad de recombinación con O_2 , que se ha retirado en la etapa de reducción (alta temperatura). Finalmente, en la producción del hidrógeno no se genera ni CO ni CO_2 .



En la reacción (r.3) la magnetita (Fe_3O_4) es reducida por efecto de la alta temperatura en un *reactor solar* (Figura 4). La temperatura necesaria debe ser superior a los 2000 K para que la conversión sea

apreciable ($\Delta G = 0 @ 2750 \text{ K}$). Una vez el óxido se ha transformado en wustita (FeO), éste puede ser regenerado hasta la magnetita original mediante reacción con vapor de agua (r.4) a una temperatura sensiblemente inferior, liberando hidrógeno de alta pureza.

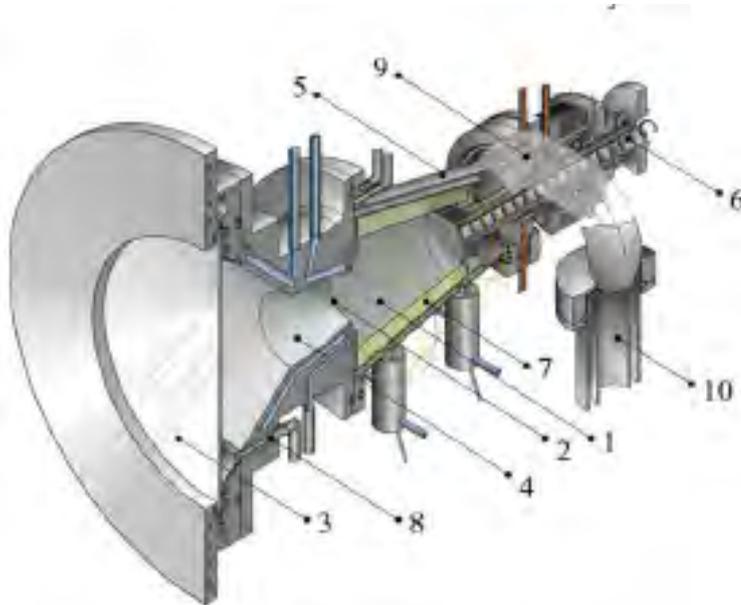
En el trabajo de Steinfeld et al. [12], se describen los diagramas de bloques de un proceso para la producción en continuo de hidrógeno utilizando óxidos de hierro, y en la referencia [13], una planta de demostración utilizando óxido de zinc, que rebaja las exigencias térmicas. Del mismo modo, reactores solares como los descritos en las Figuras 2 y 4, han sido utilizados para producir la descarbonización de hidrocarburos por termólisis directa. En este caso el carbono queda retenido en una matriz carbonosa, permitiendo el flujo de hidrógeno de alta pureza. Puede encontrarse más información al respecto en los trabajos del *Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire* del CNRS [14].

Antes de finalizar el apartado dedicado a los

ciclos termoquímicos, es necesario hacer una referencia a los llamados ciclos termoquímicos de *temperatura moderada* ($<1200 \text{ K}$). Aunque alguna de las reacciones implicadas en estos ciclos termoquímicos podría muy bien ser llevadas a cabo en reactores solares similares a los descritos, la utilización de éstos se concibe en mayor medida en otros entornos térmicos, como los propiciados por el calor excedentario de los circuitos de refrigeración de reactores nucleares GEN IV. Especialmente prometedores son los denominados UT-3 (Br-Fe) [15], y los más tradicionales ciclos del iodo-azufre (I-S) [16, 17].

6. Procesos Fotoelectrolíticos

La fotoelectrólisis (o descomposición *fotoelectroquímica*), consiste en la producción de hidrógeno a partir de la descomposición de agua por medios electrolíticos (reacciones (r.1) y (r.2)). A diferencia del método anteriormente expuesto, la energía eléctrica necesaria para llevarla a cabo es provista por el propio electrodo (semiconductor), al



- 1 Cavity cónica rotativa
- 2 Apertura
- 3 Ventana de cuarzo
- 4 Concentrador parabólico
- 5 Carcasa refrigerada por agua
- 6 Tornillo sin fin de alimentación
- 7 Capa de óxido depositada
- 8 Flujo gas purga (refrig.+limp.)
- 9 Conducto salida de fluido
- 10 Recipiente de "quenching"

- 1 Cavity cónica rotativa
- 2 Apertura
- 3 Ventana de cuarzo
- 4 Tambor rotativo
- 5 Motor
- 6 Aislamiento
- 7 Tornillo sin fin alimentación
- 8 Extracción producto
- 9 Junta
- 10 Entrada/salida refrigerantes

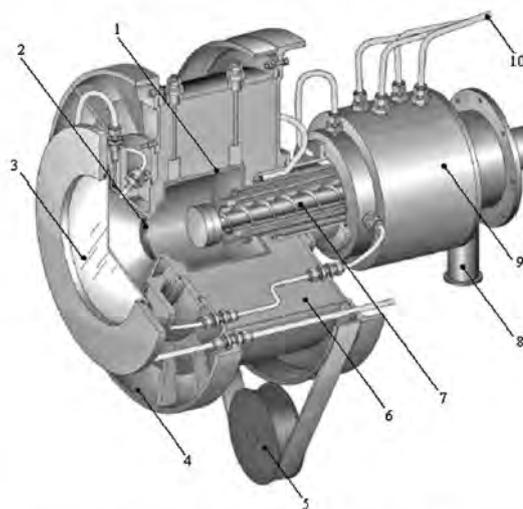


Fig. 6. Schematic of ZIRRUS reactor [33]: 1 – cavity, 2 – aperture, 3 – quartz window, 4 – rotating drum, 5 – actuation, 6 – insulation, 7 – screw feeder, 8 – product's outlet port, 9 – rotary joint, 10 – cooling fluids.

Figura 4.- Reactores solares (*colectores*) para el aprovechamiento de ciclos redox de óxidos metálicos. A) adaptado de [10]. B) adaptado de [11].

Figure 4.- Solar reactors (*collectors*) for exploitation of redox cycles of metallic oxides. A) adapted from [10]. B) adapted from [11].

ser iluminado por radiación solar. Esto evita (o reduce considerablemente), el uso de energía eléctrica externa. La Figura 5 describe esquemáticamente el proceso. El electrodo que actúa como cátodo es iluminado por radiación solar a través de una ventana. Éste está conectado al ánodo cerrando el circuito eléctrico. Ambos electrodos están inmersos en agua. El salto energético (“*band gap*”) producido en el electrodo iluminado, necesario para llevar a cabo la descomposición de la molécula de agua es de 1.23 eV, además de un ligero sobrepotencial (~1.6 – 1.8 eV @25 °C y 1 bar) para vencer la propia resistencia del circuito. Esta diferencia de potencial está ligada a la longitud de onda de la radiación incidente (en el entorno de 650 nm), por lo que los electrodos pueden cubrirse con pigmentos sensibles que faciliten la captación de determinadas longitudes de onda que favorezcan la descomposición del electrolito, además de amortiguar la fotocorrosión [18]. Una relación extensa sobre los materiales utilizados como electrodos (óxidos puros, binarios y ternarios, con o sin dopantes), sus características y la eficiencia energética alcanzada (en torno al 15%), así como las bases teóricas en las que se inspira esta técnica, pueden consultarse en el trabajo recopilatorio de Rajeshwar y cols. [6] y en el trabajo de Wang y cols. [19], en el que además se introduce una comparación entre los procesos de electrólisis, fotoelectrólisis y fotocatalisis.

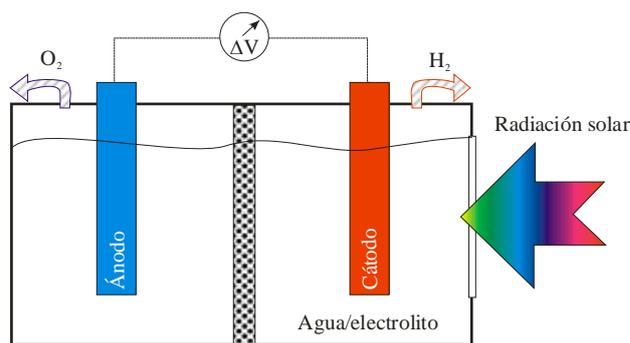


Figura 5.- Esquema de una celda fotoelectroquímica (PEC)
Figure 5.- Sketch of a photoelectrochemistry cell (PEC)

7. Procesos Fotocatalíticos

A diferencia de la técnica descrita en el apartado precedente, la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis se basa en la utilización de un fotocatalizador suspendido en agua (ver MacDonell [6] y Wang y cols. [19]), sin la concurrencia explícita de dos electrodos. El catalizador es capaz de captar fotones de radiación solar, y generar electrones y huecos a lo largo de su superficie, favoreciendo la descomposición de la molécula de agua. Del mismo modo, y al igual que ocurriera en el caso de la fotoelectrólisis, la energía a aportar por los fotones debe ser capaz de vencer una barrera superior a los 1.23 eV (de hecho más cercana a los 2.0 eV), para que la descomposición de la molécula de agua llegue a producirse. Para favorecer la absorción de una determinada longitud de onda, puede hacerse uso de pigmentos sensibles, análogamente a como se ha descrito en el caso de la fotoelectrólisis. La eficiencia energética es reducida por el momento (~10%) utilizando sulfuros de Cd, Zn, Cu, Ga,... e incluyendo también grafeno entre su formulación [20]. Adicionalmente, y a diferencia de la fotoelectrólisis,

O₂ y H₂ se producen conjuntamente, por lo que su separación constituye una complicación adicional en cuanto a seguridad y purificación.

8. Procesos fotobiológicos

La descripción de estos procesos requerirían *per se* un trabajo completo. No obstante, para completar la panorámica sobre la investigación en producción de hidrógeno mediante utilización de radiación solar, se incluirán algunas claves sobre el estado actual de la técnica.

Tanto las algas microscópicas como algunas bacterias (*cianobacterias*) son capaces de absorber radiación solar y almacenarla en forma de *almidón* o *glucógeno*. Ésta energía es liberada posteriormente según las necesidades metabólicas del microorganismo. Asimismo, determinadas especies de estos microorganismos y en determinadas circunstancias, son capaces de generar hidrógeno aun no formando parte de su ciclo vital. La producción de hidrógeno puede propiciarse mediante la adopción de determinadas técnicas de cultivo, incluyendo la manipulación genética. De este modo puede compatibilizarse las funciones propias del microorganismo (alimentación, crecimiento y reproducción), con las de producción de H₂.

Como ejemplo cabe nombrar la microalga *Chlamydomonas Reinhardtii*, capaz de producir hidrógeno mediante *hidrogenasa*. La enzima *hidrogenasa* juega un papel importante en su metabolismo anaerobio por catalizar la descomposición o generación de hidrógeno dado su carácter aceptor o donador de electrones. Ésta, se ve inhibida por la presencia de O₂ que se produce durante la fotosíntesis, y por tanto durante el necesario crecimiento de la microalga. Por tanto, para favorecer la generación de hidrógeno por parte de la *hidrogenasa*, es necesario alternar periodos de iluminación que mantengan el crecimiento y reproducción, con anóxicos que permitan la liberación de H₂. Asimismo, mediante manipulación genética se busca reducir el número de *cloroplastos* (responsables de la fotosíntesis), o introducir aminoácidos “*de relleno*” que bloqueen el acceso del O₂ al núcleo de hierro de la *hidrogenasa*, pero permitan la liberación de H₂ (aprovechando su considerable diferencia de tamaño molecular y la rápida difusión de éste al medio externo a través de la membrana celular).

Algunos trabajos que pueden facilitar un mayor conocimiento sobre este tipo de sistemas son los publicados por Ghirardi y cols. [6], Levin y cols. [21, 22], Melis [23], Akkerman y cols. [24] y la revisión de Kapdan y cols. [25].

9. Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda concedida por el *Ministerio de Economía y Competitividad* (MINECO) a través del proyecto ENE2010-16789. Asimismo, J. Plou agradece a la misma institución la beca FPI BES-2011-045092. El grupo CREG expresa su agradecimiento por la financiación como grupo consolidado de investigación al *Fondo Social Europeo* (FSE) a través del *Gobierno de Aragón* (España).

10. Bibliografía

- [1] Tian Y, Zhao CY. *A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications*. Applied Energy. **2013**;104:538-53.
- [2] International Energy Agency. *Annual Energy Outlook 2014* (AEO2014); Annex A. **2014**.
- [3] Zittel W, Zerhusen J, Zerta M, Arnold N. *Fossil and Nuclear Fuels – the Supply Outlook*. Energy Watch Group (EWG). **2013**.
- [4] Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático I. *Cambio Climático 2007. Informe de síntesis*. Ginebra (Suiza): **2008**.
- [5] Rifkin J. *La economía del hidrógeno: la creación de la red energética mundial y la redistribución del poder en la Tierra*. Paidós-Ibérica; **2002**.
- [6] Rajeshwar K, McConnell R, Licht S. *Solar Hydrogen Generation. Toward a Renewable Energy Future*: Springer; **2008**.
- [7] U.S. DOE. *Progress Report for the DOE Hydrogen and Fuel Cells Program*. DOE/GO-102013-4260; DOE, **2013**.
- [8] Hino R, Haga K, Aita H, Sekita K. *R & D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam*. Nuclear Engineering and Design. **2004**;233(1-3):363-75.
- [9] McConnell R, Lasich J, Elam C, editors. *A Hybrid Solar Concentrator PV System for the Electrolytic Production of Hydrogen. Proceedings of the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*; **2005** June 2005; Barcelona (Spain).
- [10] Steinfeld A. *Solar thermochemical production of hydrogen - a review*. Solar Energy. **2005**;78(5):603-15.
- [11] Nzihou A, Flamant G, Stanmore B. *Synthetic fuels from biomass using concentrated solar energy - A review*. Energy. **2012**;42(1):121-31.
- [12] Steinfeld A, Sanders S, Palumbo R. *Design aspects of solar thermochemical engineering - A case study: Two-step water-splitting cycle using the Fe₃O₄/FeO redox system*. Solar Energy. **1999**;65(1):43-53.
- [13] Villasmil W, Brkic M, Wuillemin D, Meier A, Steinfeld A. *Pilot Scale Demonstration of a 100-kW(th) Solar Thermochemical Plant for the Thermal Dissociation of ZnO*. Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the ASME. **2014**;136(1):11.
- [14] Charvin P, Abanades S, Flamant G, Lemort F. *Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production*. Energy. **2007**;32(7):1124-33.
- [15] Lemort F, Charvin P, Lafon C, Romnicanu A. *Technological and chemical assessment of various thermochemical cycles: From the UT3 cycle up to the two steps iron oxide cycle*. International Journal of Hydrogen Energy. **2006**;31(14):2063-75.
- [16] Vitart X, Le Duigou A, Carles P. *Hydrogen production using the sulfur-iodine cycle coupled to a VHTR: An overview*. Energy Conversion and Management. **2006**;47(17):2740-7.
- [17] Rosen MA. *Advances in hydrogen production by thermochemical water decomposition: A review*. Energy. **2010**;35(2):1068-76.
- [18] Gratzel M. *Dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews. **2003**;4(2):145-53.
- [19] Wang Z, Roberts RR, Naterer GF, Gabriel KS. *Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar-to-hydrogen production technologies*. International Journal of Hydrogen Energy. **2012**;37(21):16287-301.
- [20] Huang X, Qi XY, Boey F, Zhang H. *Graphene-based composites*. Chemical Society Reviews. **2012**;41(2):666-86.
- [21] Levin DB, Pitt L, Love M. *Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application*. International Journal of Hydrogen Energy. **2004**;29(2):173-85.
- [22] Levin DB. *Re: Biohydrogen production: Prospects and limitations to practical application - Erratum*. International Journal of Hydrogen Energy. **2004**;29(13):1425-6.
- [23] Melis A. *Green alga hydrogen production: progress, challenges and prospects*. International Journal of Hydrogen Energy. **2002**;27(11-12):1217-28.
- [24] Akkerman I, Janssen M, Rocha J, Wijffels RH. *Photobiological hydrogen production: photochemical efficiency and bioreactor design*. International Journal of Hydrogen Energy. **2002**;27(11-12):1195-208.
- [25] Kapdan IK, Kargi F. *Bio-hydrogen production from waste materials*. Enzyme and Microbial Technology. **2006**;38(5):569-82.