

Материал был ранее опубликован. Ссылка для цитирования: В. Липински, А. Риаз, А.Б. Сандовал, И. Скрыбин Оксид церия в солнечном термохимическом производстве возобновляемых видов топлива// 10 прорывных идей в энергетике на следующие 10 лет, 2025. С. 3–12. Оригинальный полный текст доклада доступен по ссылке: <https://globalenergyprize.org/ru/2023/06/15/doklad-10-proryvnyh-idej-v-jenergetike-na-sledujushhie-10-let/>

*В. Липински<sup>1</sup>, А. Риаз<sup>2</sup>, А.Б. Сандовал<sup>3</sup>, И. Скрыбин<sup>4</sup>*

<sup>1</sup> Центр исследований энергетики, окружающей среды и водных ресурсов Института Кипра, Никосия, Кипр;

<sup>2</sup> Duralyze, Эктон, Канберра, Австралия;

<sup>3</sup> Институт катализа и нефтехимии Национального исследовательского совета Испании (CSIC), Мадрид, Испания;

<sup>4</sup> Институт климата, энергетики и борьбы со стихийными бедствиями Австралийского национального университета, Эктон, Австралия

## ОКСИД ЦЕРИЯ В СОЛНЕЧНОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА

**Введение.** Солнечное излучение является обильным источником чистой энергии, который потенциально может удовлетворить глобальный спрос на энергию. Оно непосредственно используется во множестве процессов, включающих фототермическое, фотоэлектрическое, фотохимическое, фотобиологическое и гибридное преобразование. Фототермические процессы преобразования солнечного излучения отличаются тем, что они способны использовать весь спектр солнечного излучения, требуют технологий, в основе которых в основном лежат обычные материалы, и совместимы с широким спектром промышленных применений, требующих вложения тепловой энергии. Высокопоточное солнечное излучение, получаемое с помощью оптических концентраторов, является эффективным источником чистого технологического тепла для проведения высокотемпературных физических и химических процессов. Концентрирующие солнечные коллекторы могут обеспечивать потоки излучения в диапазоне от нескольких кВт·м<sup>-2</sup> до нескольких МВт·м<sup>-2</sup>, что позволяет достигать температур в диапазоне от нескольких сотен до более чем 2000 °С. Верхний предел КПД преобразования концентрированного солнечного излучения в полезную энергию (эксергию), такую как электричество,  $\eta_{\max}$ , рассчитывается как произведение КПД поглощения излучения приемником, являющимся абсолютно черным телом с идеальной изоляцией,  $\eta_{\text{abs}}$ , и КПД двигателя Карно,  $\eta_{\text{Carnot}}$ ,

$$\eta_{\max} = \eta_{\text{abs}} \times \eta_{\text{Carnot}} = \left(1 - \frac{\sigma T_{\text{rec}}^4}{CG}\right) \times \left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{rec}}}\right), \quad C = \frac{\dot{Q}}{GA}, \quad (1)$$

где  $T$  и  $T_0$  — температура приемника и окружающей среды соответственно,  $C$  — среднее значение коэффициента концентрации потока по площади апертуры приемника  $A$ , принимающей концентрированную мощность излучения  $\dot{Q}$ ,  $G$  — эталонный поток неконцентрированной солнечной энергии, а  $\sigma = 5,6704 \times 10^{-8}$  Вт·м<sup>-2</sup>·К<sup>-4</sup> — значение постоянной Стефана–Больцмана [8, 9]. По мере увеличения коэффициента концентрирования солнечной энергии значения  $T$  и  $\eta_{\max}$  увеличиваются, как видно из рисунка 1. Даже при относительно низких или умеренных

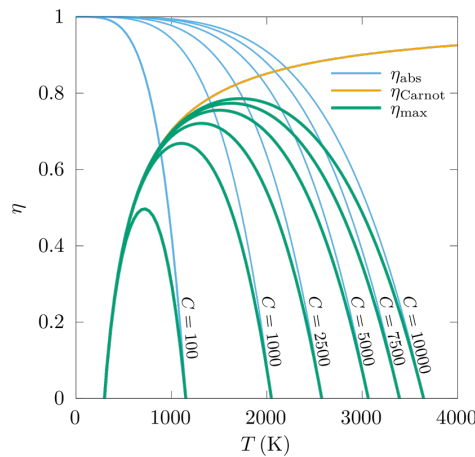


Рис. 1. Верхний предел КПД преобразования концентрированного солнечного излучения в приемнике, представляющем собой абсолютно черное тело, работающем в паре с двигателем Карно, в зависимости от температуры приемника  $T$  для различных коэффициентов концентрирования солнечного излучения  $C$  и температуры окружающей среды  $T_0 = 298,15$  К

значениях коэффициента концентрирования верхний предел КПД значительно превышает продемонстрированные значения эффективности современных технологий концентрирования тепловой энергии солнца (КТЭС). Для повышения общего КПД преобразования солнечной энергии на установке КТЭС требуется уменьшение требуемого размера оптического концентратора (гелиостатического поля). Стоимость оптического концентратора обычно составляет самую большую часть затрат на производственную установку КТЭС, что указывает на настоятельную необходимость продолжения исследований, разработок и инвестиций в этой области для коммерциализации более эффективных и экономичных технологий КТЭС.

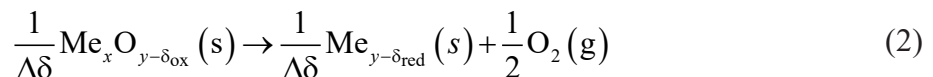
Технологии КТЭС совместимы с недорогими и емкими накопителями высококачественной тепловой энергии, которые удовлетворяют разнообразным потребностям в крупномасштабных системах производства электроэнергии и промышленной переработки. Традиционно двигателем прогресса в области технологий КТЭС являлись достижения в области концентрированной энергии солнца (КЭС), в частности, в контексте крупномасштабной диспетчеризации производства электроэнергии. Солнечная термохимия, область науки и техники на стыке солнечной энергетики и химических технологий, занимается непосредственным термохимическим производством химических видов топлива, таких как водород, спирты, углеводороды и аммиак, а также другими видами термохимической переработки, такими как обжиг известняка и металлургия извлечения, без промежуточного производства электроэнергии, что является перспективным направлением, обеспечивающим высокую эффективность сохранения солнечной энергии в химической форме. Обзоры солнечных термохимических процессов можно найти в работах [5, 10–12]. Идея использования концентрированного солнечного излучения для запуска химических реакций не нова. Он датируется, по крайней мере, XVIII веком и восходит к работам Антуана Лавуазье, который изучал процессы горения в своей солнечной печи, состоящей из двух концентрических линз. В XX веке существенный вклад в исследования по солнечным процессам и реакторам внесли разнообразные новаторские работы, в том числе Тромба и Фоекса, Накамуры, Флетчера и Моэна. На протяжении десятилетий ученые и инженеры продвигались вперед в этой области, чтобы продемонстрировать амбициозную цель — солнечное термохимическое производство синтетического углеводородного топлива из воды и углекислого газа, получаемых из атмосферного воздуха. Солнечные термохимические процессы также исследуются в контексте гибридизации с процессами, основанными на электричестве и сжигании топлива.

Производство синтетических углеводородных топлив, таких как бензин, дизельное топливо и керосин с использованием солнечной энергии, воды и углекислого газа является многообещающим способом повышения глобальной экономии топлива. Такой подход позволяет сохранить существующую инфраструктуру распределения, хранения и использования топлива, что потенциально снижает существенные затраты на переход к углеродно-нейтральной экономике. Это особенно важно для авиационного сектора, в котором сжигание углеводородного топлива используется для приведения в действие силовых установок, не имеющих жизнеспособных альтернатив в ближайшей перспективе, в частности для полетов на дальние и сверхдальние расстояния. Солнечное производство углеродно-нейтрального синтетического углеводородного топлива широко изучалось с использованием разнообразных термохимических процессов для получения компонентов синтез-газа,  $H_2$  и  $CO$ , включая окислительно-восстановительные циклы расщепления воды и диоксида углерода и газификацию биомассы.

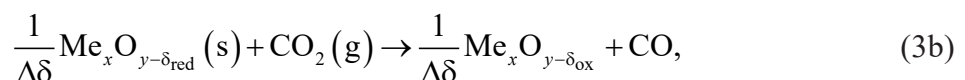
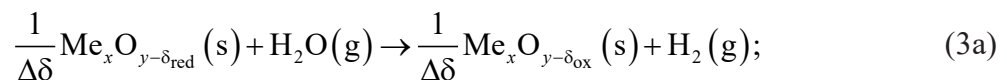
### Солнечные термохимические окислительно-восстановительные циклы

Термохимические окислительно-восстановительные циклы на основе оксидов металлов для расщепления воды и углекислого газа имеют ряд преимуществ перед конкурирующими солнечными термохимическими и другими процессами. Они приводятся в действие исключительно концентрированным солнечным излучением при температурах, которые значительно ниже требуемых для реакций прямого термоллиза, что позволяет избежать проблем, связанных с высокотемпературным сильноточным электролизом воды и углекислого газа. Поскольку вода и углекислый газ используются непосредственно в качестве сырья для производства химических продуктов, окислительно-восстановительные циклы могут преодолевать ограничения процессов, связанных с преобразованием ископаемого топлива или биомассы в синтез-газ.

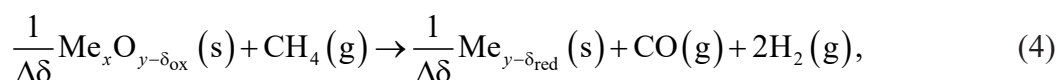
Солнечные термохимические окислительно-восстановительные циклы на основе оксидов металлов для расщепления воды и углекислого газа включают с себя стадию эндотермического восстановления



и стадию экзотермического окисления,



где  $Me_x O_{y-\delta_{ox}}$  и  $Me_x O_{y-\delta_{red}}$  представляют собой окисленные и восстановленные оксиды металлов соответственно, а  $\Delta\delta = \delta_{red} - \delta_{ox}$  — изменение нарушения стехиометрии между восстановленным и окисленным оксидом металла. В менее амбициозном сценарии высокая температура, необходимая для реакции восстановления, снижается путем введения восстановителя, содержащего углерод. Примером процесса является термохимический окислительно-восстановительный цикл на основе оксида металла с расщеплением воды или диоксида углерода в сочетании с частичным окислением метана (ЧОМ), в котором реакция (2) заменяется стадией карботермического восстановления в соответствии с уравнением



в то время как стадия экзотермического окисления, определяемая реакциями (3a) и (3b), остается неизменной.

В контексте солнечного термохимического окислительно-восстановительного цикла были исследованы разнообразные оксиды металлов, соответствующая сводная информация приводится в работах [12, 25]. После выхода исследований Абанадеса и Фламанта, а также Чуэ и Хайле исследовательские усилия в этой области были сосредоточены на совершенствовании окислительно-восстановительного цикла с применением оксида церия (IV). Хотя стехиометрический цикл с применением оксида церия (IV) уже был представлен ранее, работа Чуэ и Хайле была первой, в которой физические и химические свойства оксида церия (IV), включая его высокую ионную проводимость в твердом состоянии и благоприятные термодинамические характеристики, были использованы в нестехиометрических реакциях для термохимического расщепления воды и диоксида углерода. Диоксид церия (IV) стал материалом, который широко изучается для применения в высокотемпературном электрохимическом преобразовании энергии и является краеугольным камнем новых разработок в области солнечного термохимического топлива. Приведенный далее обзор содержит краткие сведения об отдельных аспектах исследований в этой области, но не является полным или исчерпывающим. Более подробные обзоры по этой теме можно найти в работах [31, 32].

Тщательному исследованию подвергались различные аспекты процесса, включая определение характеристик теплофизических свойств оксида церия (IV), разработку различных морфологических структур оксида церия (IV) и разработку солнечных реакторов на основе оксида церия (IV), термодинамический анализ солнечных термохимических окислительно-восстановительных систем на основе оксида церия (IV), а также разработку и демонстрацию комплексного технологического процесса. Для применения в солнечном термохимическом окислительно-восстановительном цикле на основе оксида церия была тщательно изучена микропористая керамика со случайной и упорядоченной пористостью, сетчатая пористая керамика (СПК) с одномасштабной, двухмасштабной и иерархической пористостью. По сравнению с другими морфологическими формами ключевыми преимуществами обладает СПК с двухмасштабной пористостью. Ее крупномасштабная пористость с размерами пор в миллиметровом диапазоне позволяет эффективно пропускать мощный поток солнечного излучения по всему объему. Ее высокая удельная поверхность, обусловленная микропористостью, содержащейся в твердых макроскопических перемычках, способствует поддержанию высоких скоростей реакций между твердым веществом и газом, что особенно важно на стадии окисления в окислительно-восстановительном цикле. Пример двухмасштабной структуры СПК оксида церия (IV), разработанной в Федеральном институте технологий в Цюрихе, показан на рисунке 2.

Исследования в этой области вышли за рамки применения чистого оксида церия (IV), включая разработку оксида церия (IV), легированного переходными металлами, бинарных и тройных соединений на основе Се, а также перовскитных структур, для улучшения способности к обмену кислородом в циклическом режиме работы. Риаз с сотрудниками продемонстрировали высокие показатели производства синтез-газа с использованием сетчатой пористой керамики из смеси оксида церия (IV) и оксида ванадия (V) в окислительно-восстановительном процессе в сочетании с частичным окислением метана с использованием лабораторной установки на базе высокотемпературной печи.

В качестве альтернативных носителей кислорода были предложены структуры из оксидов металлов не на основе церия. Подробный обзор солнечных термохимических окислительно-восстановительных циклов для расщепления воды и углекислого газа можно найти в работе [25].

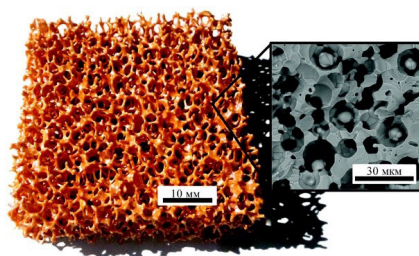


Рис. 2. Фотография образца СПК оксида церия (IV) с двухмасштабной пористостью, полученной с использованием 50 % (по объему) порообразователя. Вставка: Микрофотография СЭМ плоскости излома перемычек. Воспроизведено из [43] без изменений на условиях лицензии Creative Commons (CC-BY-3.0) с разрешения Королевского химического общества

### На пути к промышленному производству солнечного топлива

Прогресс в солнечном термохимическом окислительно-восстановительном циклировании на основе оксида церия (IV) для производства возобновляемого углеводородного топлива из отходов был тесно связан с быстрыми достижениями в области улавливания атмосферного углекислого газа, что за последнее десятилетие позволило продемонстрировать всю технологическую цепочку. В 2015 году европейский консорциум SOLARJET впервые в истории экспериментально продемонстрировал производство реактивного топлива с использованием высокотемпературного солнечного термохимического реактора, оснащенного двухслойной сетчатой пористой керамической (СПК) структурой, изготовленной из чистого оксида церия (IV). В этой работе отдельные этапы окислительно-восстановительного цикла последовательно выполнялись с использованием лабораторной установки, испытанной на высокопоточной модельной солнечной установке в Федеральном институте технологий в Цюрихе. Синтез–газ, собранный на выходе из солнечного реактора, затем использовался для синтеза жидких углеводородов в установке Фишера-Тропша, работающей при давлении 150 бар.

Ключевой вехой для дальнейшего прогресса в этой области стала демонстрация производства солнечного топлива с использованием термохимического окислительно-восстановительного цикла на основе оксида церия (IV) в ходе последующего исследования, проведенного группой под руководством Альдо Штайнфельда в Федеральном институте технологий в Цюрихе.

Непрерывный процесс получения углеводородного топлива с использованием солнечного света и воздуха был осуществлен на солнечной установке, называемой первым солнечным нефтеперерабатывающим заводом. В этой системе были интегрированы установка для улавливания углекислого газа и воды из воздуха, солнечная параболическая тарелка с двумя высокотемпературными солнечными реакторами, облицованными структурами СПК из оксида церия (IV) номинальной тепловой мощностью 5 кВт и установка для синтеза Фишера-Тропша. Реакции восстановления и окисления осуществлялись попеременно путем перенаправления концентрированного солнечного излучения между апертурами двух реакторов с помощью подвижного зеркала.

Окончательная демонстрация солнечного термохимического процесса производства синтетического жидкого углеводородного топлива на основе оксида церия (IV) была проведена на башенной солнечной установке в институте IMDEA в Мадриде с подаваемой на реакторы номинальной тепловой мощностью, равной 50 кВт. Последняя система показана на рисунке 3.

Компания Synhelion, дочернее предприятие Федерального института технологий, успешно масштабировала солнечную термохимическую технологию на основе церия для промышленного производства солнечного топлива для наземного, морского и воздушного транспорта. Их завод, расположенный в г. Юлих в Германии, в настоящее время использует в качестве биогенного

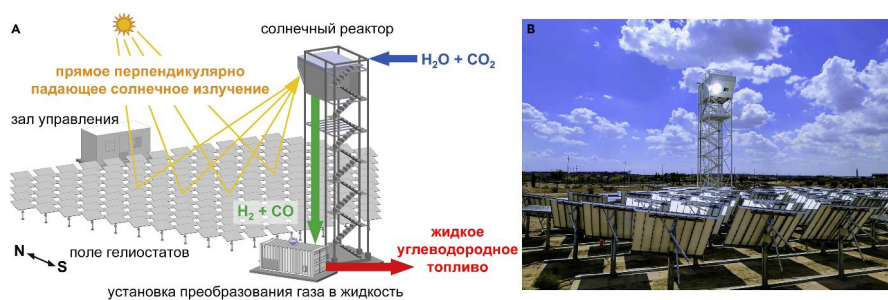


Рис. 3. Башенная солнечная установка для производства возобновляемого жидкого углеводородного топлива: (а) схема всей системы и (б) фотография башенной солнечной установки в институте IMDEA в Мадриде. Воспроизведено без изменений из [19] на условиях лицензии Creative Commons (CC-BY-3.0) с разрешения компании Elsevier

источника углекислого газа и метана биогаз. Их успех показывает, что при дальнейшем использовании огромных ресурсов солнечной энергии в солнечном поясе Земли и обильных запасов углекислого газа в атмосфере Земли технологии использования солнечного термохимического топлива могут стать по-настоящему прорывными путем соляризации глобальной цепочки поставок топлива в масштабах, необходимых для отказа от ископаемого топлива в обозримом будущем. Солнечная термохимия предлагает амбициозные, элегантные и в то же время практичные решения для стабилизации климата Земли и поддержания сбалансированного устойчивого глобального развития, от залитых солнцем пустынь до густонаселенных и энергозатратных регионов, гармонично вписываясь в естественную ткань экосистемы нашей планеты.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Corkish R., Lipiński W., Patterson R.** Introduction to solar energy, in: G. Crawley (Ed.), *Solar Energy*, Vol. 2 of World Scientific Series in Current Energy Issues, World Scientific, Singapore, 2016, pp. 1–29. DOI: 10.1142/9789814689502\_0001
- [2] **Lewis N.S.** Research opportunities to advance solar energy utilization, *Science* 351 (6271) (2016) aad1920. DOI: 10.1126/science.aad1920
- [3] **Lovegrove K., Stein W. (Eds.)**, *Concentrating Solar Power Technology: Principles, Developments and Applications*, 2<sup>nd</sup> Edition, Woodhead Publishing Series in Energy, Woodhead Publishing, Duxford, 2020. DOI: 10.1016/C2018-0-04978-6
- [4] **Blanco M.J., Santigosa L.R. (Eds.)**, *Advances in Concentrating Solar Thermal Research and Technology*, Woodhead Publishing Series in Energy, Woodhead Publishing, Duxford, 2017. DOI: 10.1016/C2014-0-04054-3
- [5] **Lipiński W. (Ed.)**, *Solar Thermochemistry*, Vol. 58 of *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, Cambridge, MA, 2021. URL <https://www.elsevier.com/books/solar-thermochemistry/lipinski/978-0-12-820647-8>
- [6] **Li L., Wang B., Bader R., Cooper T., Lipiński W.** Concentrating collector systems for solar thermal and thermochemical applications, in: W. Lipiński (Ed.), *Solar Thermochemistry*, Vol. 58 of *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, San Diego, 2021, pp. 1–53. DOI: 10.1016/bs.ache.2021.10.001
- [7] **Levêque G., Bader R., Lipiński W., Haussener S.** High-flux optical systems for solar thermochemistry, *Solar Energy* 156 (2017) 133–148. DOI: 10.1016/j.solener.2017.07.046
- [8] **Baum V.A., Aparasi R.R., Garf B.A.** High-power solar installations, *Solar Energy* 1 (1) (1957) 6–12. DOI: 10.1016/0038-092X(57)90049-X

- [9] **Fletcher E.A., Moen R.L.** Hydrogen and oxygen from water, *Science* 197 (4308) (1977) 1050–1056. DOI: 10.1126/science.197.4308.1050
- [10] **Steinfeld A., Palumbo R.** Solar thermochemical process technology, in: R. A. Meiers (Ed.), *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Vol. 15, Academic Press, San Diego, 2001, pp. 237–256. DOI: 10.1016/B0-12-227410-5/00698-0
- [11] **Bader R., Lipiński W.** Solar thermochemical processes, in: G. M. Crawley (Ed.), *Solar Energy*, Vol. 2 of World Scientific Series in Current Energy Issues, World Scientific, Singapore, 2016, pp. 345–394. DOI: 10.1142/9789814689502\_0009
- [12] **Bader R., Lipiński W.** Solar thermal processing, in: M. J. Blanco, L. R. Santigosa (Eds.), *Advances in Concentrating Solar Thermal Research and Technology*, Woodhead Publishing Series in Energy, Woodhead Publishing, Cambridge, 2017, pp. 403–459. DOI: 10.1016/B978-0-08-100516-3.00018-6
- [13] **Brock W.** *The Norton History of Chemistry*, W.W. Norton, New York, 1993.
- [14] **Trombe F., Foex M.** Essai de metallurgie du chrome par l'hydrogene au four solaire, *Revue de Metallurgie* 48 (5) (1951) 359–362. DOI: 10.1051/metal/195148050359
- [15] **Nakamura T.** Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures, *Solar Energy* 19 (5) (1977) 467–475. DOI: 10.1016/0038-092X(77)90102-5
- [16] **Marxer D., Furler P., Scheffe J., Geerlings H., Falter C., Batteiger V., Sizmann A., Steinfeld A.** Demonstration of the entire production chain to renewable kerosene via solar thermochemical splitting of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, *Energy & Fuels* 29 (2015) 3241–3250. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00351
- [17] **Marxer D., Furler P., Takacs M., Steinfeld A.** Solar thermochemical splitting of CO<sub>2</sub> into separate streams of CO and O<sub>2</sub> with high selectivity, stability, conversion, and efficiency, *Energy & Environmental Science* 10 (5) (2017) 1142–1149. DOI: 10.1039/C6EE03776C
- [18] **Schäpi R., Rutz D., Dähler F., Muroyama A., Haueter P., Lilliestam J., Patt A., Furler P., Steinfeld A.** Drop-in fuels from sunlight and air, *Nature* 601 (2022) 63–68. DOI: 10.1038/s41586-021-04174-y
- [19] **Zoller S., Koepf E., Nizamian D., Stephan M., Patané A., Haueter P., Romero M., González-Aguilar J., Lieftink D., de Wit E., Brendelberger S., Sizmann A., Steinfeld A.** A solar tower fuel plant for the thermochemical production of kerosene from H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, *Joule* 6 (7) (2022) 1606–1616. DOI: 10.1016/j.joule.2022.06.012
- [20] **Abdin Z., Zafaranloo A., Rafiee A., Mérida W., Lipiński W., Khalilpour K.** Hydrogen as an energy vector, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 120 (2020) 109620. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109620
- [21] **Nathan G., Jafarian M., Dally B., Saw W., Ashman P., Hu E., Steinfeld A.** Solar thermal hybrids for combustion power plant: A growing opportunity, *Progress in Energy and Combustion Science* 64 (2018) 4–28. DOI: 10.1016/j.peccs.2017.08.002
- [22] **Ansell P.** Review of sustainable energy carriers for aviation: Benefits, challenges, and future viability, *Progress in Aerospace Sciences* 141 (2023) 100919. DOI: 10.1016/j.paerosci.2023.100919
- [23] **Li S., Wheeler V., Kumar A., Venkataraman M., Muhich C., Hao Y., Lipiński W.** Thermodynamic guiding principles for designing non-stoichiometric redox materials for solar thermochemical fuel production: Ceria, perovskites, and beyond, *Energy Technology* 10 (2022) 2000925. DOI: 10.1002/ente.202000925
- [24] **Gao X., Vidal A., Sandoval A.B., Bader R., Hinkley J., Lipiński W., Tricoli A.** Efficient ceria nanostructures for enhanced solar fuel production via high-temperature thermochemical redox cycles, *Journal of Materials Chemistry A* 4 (24) (2016) 9614–9624. DOI: 10.1039/c6ta02187e
- [25] **Bayon A., Hashimoto J., Muhich C.** Fundamentals of solar thermochemical gas splitting materials, in: W. Lipiński (Ed.), *Solar Thermochemistry*, Vol. 58 of *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press, Cambridge, MA, 2021, pp. 55–90. DOI: 10.1016/bs.ache.2021.10.006
- [26] **Abanades S., Flamant G.** Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides, *Solar Energy* 80 (2006) 1611–1623. DOI: 10.1016/j.solener.2005.12.005

- [27] **Chueh W., Haile S.** A thermochemical study of ceria: exploiting an old material for new modes of energy conversion and CO<sub>2</sub> mitigation, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 368 (2010) 3269–3294. DOI: 10.1098/rsta.2010.0114
- [28] **Panlener R.J., Blumenthal R.N., Garnier J.E.** A thermodynamic study of nonstoichiometric cerium dioxide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 36 (1975) 1213–1222. DOI: 10.1016/0022-3697(75)90192-4
- [29] **Mogensen M., Sammes N.M., Tompsett G.A.** Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ionics* 129 (2000) 63–94. DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00318-5
- [30] **Inaba H., Tagawa H.** Ceria-based solid electrolytes, *Solid State Ionics* 83 (1996) 1–16. DOI: 10.1016/0167-2738(95)00229-4
- [31] **Lu Y., Zhu L., Agrafiotis C., Vieten J., Roeb M., Sattler C.** Solar fuels production: Two-step thermochemical cycles with cerium-based oxides, *Progress in Energy and Combustion Science* 75 (2019) 100785. DOI: 10.1016/j.peccs.2019.100785
- [32] **Bhosale R.R., Takalkar G., Sutar P., Kumar A., AlMomani F., Khraisheh M.** A decade of ceria based solar thermochemical H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> splitting cycle, *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) 34–60. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.080
- [33] **Ganesan K., Dombrovsky L., Lipiński W.** Visible and near-infrared optical properties of ceria ceramics, *Infrared Physics & Technology* 57 (2013) 101–109. DOI: 10.1016/j.infrared.2012.12.040
- [34] **Wheeler V., Zapata J., Kreider P., Lipiński W.** Effect of non-stoichiometry on optical, radiative, and thermal characteristics of ceria undergoing reduction, *Optics Express* 26 (10) (2018) A360–A373. DOI: 10.1364/OE.26.00A360
- [35] **Keene D., Lipiński W., Davidson J.** The effects of morphology on the thermal reduction of nonstoichiometric ceria, *Chemical Engineering Science* 111 (2014) 231–243. DOI: 10.1016/j.ces.2014.01.010
- [36] **Li S., Wheeler V., Kreider P., Lipiński W.** Thermodynamic analyses of fuel production via solar-driven non-stoichiometric metal oxide redox cycling—Part I: Revisiting flow and equilibrium assumptions, *Energy & Fuels* 32 (10) (2018) 10838–10847. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b02081
- [37] **Li S., Wheeler V., Kreider P., Bader R., Lipiński W.** Thermodynamic analyses of fuel production via solar-driven non-stoichiometric metal oxide redox cycling—Part II: Impact of solid–gas flow configurations and active material composition on system level efficiency, *Energy & Fuels* 32 (10) (2018) 10848–10863. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b02082
- [38] **Chueh W.C., Falter C., Abott M., Scipio D., Furler P., Haile S.M., Steinfeld A.** High-flux solar driven thermochemical dissociation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O using nonstoichiometric ceria, *Science* 330 (2010) 1797–1801. DOI: 10.1126/science.1197834
- [39] **Liang Z., Chueh W., Ganesan K., Haile S., Lipiński W.** Experimental determination of transmittance of porous cerium dioxide media in the spectral range 300–1,100 nm, *Experimental Heat Transfer* 24 (4) (2011) 285–299. DOI: 10.1080/08916152.2010.542876
- [40] **Venstrom L.J., Petkovich N., Rudisill S., Stein A., Davidson J.H.** The effect of morphology on the oxidation of ceria by water and carbon dioxide, *Journal of Solar Energy Engineering* 134 (2012) 011005. DOI: 10.1115/1.4005119
- [41] **Ganesan K., Randrianalisoa J., Lipiński W.** Effect of morphology on spectral radiative properties of three-dimensionally ordered macroporous ceria packed bed, *Journal of Heat Transfer* 135 (12) (2013) 122701. DOI: 10.1115/1.4024942
- [42] **Furler P., Scheffe J., Gorbar M., Moes L., Vogt U.** A. Steinfeld, Solar thermochemical CO<sub>2</sub> splitting utilizing a reticulated porous ceria redox system, *Energy & Fuels* 26 (2012) 7051–7059. DOI: 10.1021/ef3013757
- [43] **Furler P., Scheffe J., Marxer D., Gorbar M., Bonk A., Vogt U., Steinfeld A.** Thermochemical CO<sub>2</sub> splitting via redox cycling of ceria reticulated foam structures with dual-scale porosities, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 10503–10511. DOI: 10.1039/C4CP01172D

- [44] **Ackerman S., Takacs M., Scheffe J., Steinfeld A.** Reticulated porous ceria undergoing thermochemical reduction with high-flux irradiation, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 107 (2017) 439–449. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.11.032
- [45] **Gal A.L., Drobek M., Julbe A., Abanades S.** Improving solar fuel production performance from H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> thermochemical dissociation using custom-made reticulated porous ceria, *Materials Today Sustainability* 24 (2023) 100542. DOI: 10.1016/j.mtsust.2023.100542
- [46] **Hoes M., Ackermann S., Theiler D., Furler P., Steinfeld A.** Additive-manufactured ordered porous structures made of ceria for concentrating solar applications, *Energy Technology* 7 (2019) 1900484. DOI: 10.1002/ente.201900484
- [47] **Gao X., Di Bernardo I., Kreider P., Tran-Phu T., Zhu Y., Wang N., Cai X., Venkataraman M., Lipton-Duffin J., Bayon A., Lipiński W., Tricoli A.** Lattice expansion in optimally-doped manganese-oxide: An effective structural parameter for enhanced thermochemical water splitting, *ACS Catalysis* 9 (2019) 9880–9890. DOI: 10.1021/acscatal.9b03205
- [48] **Arifin D., Ambrosini A., Wilson S., Mandal B., Muhich C., Weimer A.** Investigation of Zr, Gd/Zr, and Pr/Zr-doped ceria for the redox splitting of water, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 160–174. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.177
- [49] **Le Gal A., Abanades S.** Dopant incorporation in ceria for enhanced water-splitting activity during solar thermochemical hydrogen generation, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 13516–13523. DOI: 10.1021/jp302146c
- [50] **Gokon N., Suda T., Kodama T.** Thermochemical reactivity of 5–15 mol% Fe, Co, Ni, Mn-doped cerium oxides in two-step water-splitting cycle for solar hydrogen production, *Thermochimica Acta* 617 (2015) 13516–13523. DOI: 10.1016/j.tca.2015.08.036
- [51] **Petkovich N.D., Rudisill S.G., Venstrom L.J., Boman D.B., Davidson J.H., Stein A.** Control of heterogeneity in nanostructured Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> binary oxides for enhanced thermal stability and water splitting activity, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 21022–21033. DOI: 10.1021/jp2071315
- [52] **Riaz A., Ali M., Lipiński W., Lowe A.** Enhanced oxygen exchange capacity in nano-structured vanadia–ceria multi-phase oxygen carriers for solar thermal fuel production, *Journal of Materials Chemistry A* 7 (48) (2019) 27347–27360. DOI: 10.1039/C9TA06471K
- [53] **Riaz A., Ali M., Enge T., Tsuzuki T., Lowe A., Lipiński W.** Concentration-dependent solar thermochemical CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O splitting performance by vanadia–ceria multi-phase metal oxide systems, *Research* (2020) 3049534. DOI: 10.34133/2020/3049534
- [54] **Barcellos D., Coury F., Emery A., Sanders M., Tong J., McDaniel A., Wolverson C., Kaufman M., O’Hayre R.** Phase identification of the layered perovskite Ce<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>MnO<sub>4</sub> and application for solar thermochemical water splitting, *Inorganic Chemistry* 58 (12) (2019) 7705–7714. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03487
- [55] **Riaz A., Bodger C., Chen J., Lowe A., Tsuzuki T., Lipiński W.** Redox performance of ceria–vanadia mixed-phase reticulated porous ceramics for solar thermochemical syngas production, *Energy & Fuels* 35 (2021) 16791–16798. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c01856
- [56] **Kodama T., Hasegawa T., Nagasaki A., Gokon N.** A reactive Fe-YSZ coated foam device for solar two-step water splitting, *Journal of Solar Energy Engineering* 33 (2009) 021008. DOI: 10.1115/1.3090819
- [57] **Muhich C.L., Evanko B.W., Weston K.C., Lichty P., Liang X., Martinek J., Musgrave C.B., Weimer A.W.** Efficient generation of H<sub>2</sub> by splitting water with an isothermal redox cycle, *Science* 341 (2013) 540–542. DOI: 10.1126/science.1239454
- [58] **Riaz A., Kreider P., Kremer F., Tabassum H., Yeoh J., Lipiński W., Lowe A.** Electrospun manganese-based perovskites as efficient oxygen exchange redox materials for improved solar thermochemical CO<sub>2</sub> splitting, *ACS Applied Energy Materials* 2 (4) (2019) 2494–2505. DOI: 10.1021/acsaem.8b01994
- [59] **Huang C., Wu J., Chen Y., Tian M., Rykov A., Hou B., Lin J., Chang C., Pan X., Wang J., Wang A., Wang X.** In situ encapsulation of iron(0) for solar thermochemical syngas production over iron-based perovskite material, *Communications Chemistry* 1 (2018) 55. DOI: 10.1038/s42004-018-0050-y

[60] Zeng D., Cui D., Lv Y., Qiu Y., Li M., Zhang S., Xiao R. A mixed spinel oxygen carrier with both high reduction degree and redox stability for chemical looping H<sub>2</sub> production, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 1444–1452. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.062

[61] Isarapakdeetham S., Kim-Lohsoontorn P., Wongsakulphasatch S., Kiatkittipong W., Laosiripojana N., Gong J., Assabumrungrat S. Hydrogen production via chemical looping steam reforming of ethanol by Ni-based oxygen carriers supported on CeO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 1477–1491. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.077

[62] Sehaqui H., Gálvez M.E., Becatinni V., Ng Y.C., Steinfeld A., Zimmermann T., Tingaut P. Fast and reversible direct CO<sub>2</sub> capture from air onto all-polymer nanofibrillated cellulose–polyethylenimine foams, *Energy Science & Technology* 049 (2015) 3167–3174. DOI: 10.1021/es504396v

[63] Sanz-Pérez E.S., Murdock C.R., Didas S.A., Jones C.W. Direct capture of CO<sub>2</sub> from ambient air, *Chemical Reviews* 116 (2016) 11840–11876. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00173

[64] Sun J., Zhao M., Huang L., Zhang T., Wang Q. Recent progress on direct air capture of carbon dioxide, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 40 (2023) 100752. DOI: 10.1016/j.Cogsc.2023.100752

[65] <https://synhelion.com>, accessed 24 July 2025.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ЛИПИНСКИ Войцех** – профессор Центра исследований энергетики, окружающей среды и водных ресурсов Института Кипра.

**РИАЗ Асим** – генеральный директор, основатель компании *Duralyze*.

**САНДОВАЛ Алисия Байон** – научный сотрудник Института катализа и нефтехимии Национального исследовательского совета Испании (CSIC).

**СКРЯБИН Игорь** – менеджер по исследованиям и развитию бизнеса (в сфере энергетики) Института климата, энергетики и борьбы со стихийными бедствиями Австралийского национального университета.