Статья поступила в редакцию 23.05.16. Ред. рег. № 2493

АНАЛИЗ И ОЦЕНКА КОМБИНИРОВАННОЙ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НЕПРЕРЫВНОГО ТИПА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Канан Акар, Ибрагим Динсер

Факультет инженерных и прикладных наук Технологический институт университета Онтарио 2000 Simcoe Street North, Oshawa, Ontario, L1H 7K4, Canada e-mails: Canan.Acar@uoit.ca, Ibrahim.Dincer@uoit.ca

doi: 10.15518/isjaee.2016.09-010.066-081

International Publishing House for scientific periodicals "Space

В данной статье рассматриваются концептуальное развитие и термодинамический анализ новой комбинированной системы непрерывного типа для получения водорода методом фотоэлектро химического разложения воды и хлорно-щелочного электролиза. Система способна экономически эффективно вырабатывать водород экологически безопасным способом за счет максимального повышения используемого солнечного спектра и превращения побочных продуктов в товары промышленного назначения. Кроме того, использование электродов в комбинированной установке в качестве доноров электронов при получении водорода фотохимическим способом позволяет минимизировать вероятность выделения вредных веществ. Продуктами комбинированной установки являются водород, диоксид хлора и гидроксид натрия, которые можно использовать в производстве товаров промышленного назначения. Исследование КПД и продуктивности установки проводилось в интервале рабочих температур от 20 °C до 80 °C. Максимальное значение КПД 42 % было достигнуто при температурах между 40 °C и 50 °C.

Ключевые слова: получение водорода; фот оэлектрохимическая система; солнечная энергия; КПД.

ANALYSIS AND ASSESSMENT OF A CONTINUOUS-TYPE HYBRID PHOTOELECTROCHEMICAL SYSTEM FOR HYDROGEN PRODUCTION

Canan Acar and Ibrahim Dincer

Faculty of Engineering and Applied Science University of Ontario Institute of Technology 2000 Simcoe Street North, Oshawa, Ontario, L1H 7K4, Canada e-mails: Canan.Acar@uoit.ca, Ibrahim.Dincer@uoit.ca

doi: 10.15518/isjaee.2016.09-010.066-081

In this study, we conceptually develop and thermodynamically analyze a new continuous-type hybrid system for hydrogen production which photoelectrochemically splits water and performs chloralkali electrolysis. The system has a potential to produce hydrogen efficiently, at low cost, and in an environmentally benign way by maximizing the

автор-корреспондент: проф., доктор Ибрагим Динсер;

e-mail: Ibrahim.Dincer@uoi Tel.: 905.721.8668 ext. 5723, fax: 905.721.3370

*This paper is the Russian version of the paper reviewed and published in English in International Journal of Hydrogen Energy "IJHE" issue number 39, 2014. PP.15362 -

Corresponding author. Prof. Dr. Ibrahim Dincer;

E-mail: Ibrahim.Dincer@uoit

Tel.: 905.721.8668 ext. 5723, fax: 905.721.3370





66

Эта статья на русском языке рецензировалась и была опубликована на английском языке в International Journal of Hydrogen Energy №39 за 2014 год, стр. 15362-15372

utilized solar spectrum and converting the byproducts into useful industrial commodities. Furthermore, by using electrodes as electron donors to drive photochemical hydrogen production, the hybrid system minimizes potential pollutant emissions. The products of the hybrid system are hydrogen, chlorine and sodium hydroxide, all of which are desired industrial commodities. The system production yield and efficiencies are investigated based on an operation temperature range of 20°C-80°C. A maximum energy efficiency of 42% is achieved between the temperatures of 40°C and 50°C.

Keywords: hydrogen production; photoelectrochemical system; solar energy; efficiency.



Ибрагим Динсер Ibrahim Dincer

Сведения об авторе: д-р наук, профессор факультета инженерных и прикладных наук университета Онтарио, Технологический институт в Ошаве, Канада; активный член различных международных научных организаций; главный редактор, младший редактор, региональный редактор и член редколлегии различных престижных международных журналов.

Область научных интересов: водородные топливные элементы; фотоэлектрохимическое производство водорода и др.

Information about the author: Prof., D.Sc., Full Professor in the Faculty of Engineering and Applied Science at the University of Ontario Institute of Technology in Oshawa, Canada; an active member of various international scientific organizations and serves as Editor-in-Chief, Associate Editor, Regional Editor and Editorial Board Member on various prestigious international journals.

Research area: hydrogen and fuel cell systems; photoelectrochemical hydrogen production.



Канан Акар Canan Acar

Сведения об авторе: аспирант университета Онтарио, Технологический институт в Ошаве, Канада; член группы д-ра И. Динсера с сентября 2012 года; научный сотрудник Иллинойского технологического института в Чикаго.

Область научных интересов: металлгидридный комплекс на основе систем хранения водорода, фотоэлектрохимическое производство водорода; управление отходами/консервация.

Information about the author: PhD Candidate at UOIT and a member of Dr. Dincer's group, where she conducts research on photoelectrochemical hydrogen production since September 2012; a research assistant at Illinois Institute of Technology in Chicago.

Research area: complex metal hydride based hydrogen storage systems, photoelectrochemical hydrogen production; waste management/material conservation.

| Список | обозначений | | | |
|--------------|---|--|--|--|
| <u>Буквы</u> | Буквы греческого алфавита | | | |
| α | Порция солнечного света, используемая фотокатализатором (фотокатодом) | | | |
| η | КПД энергии | | | |
| λ | Длина волны, нм | | | |
| _ | латинского алфавита | | | |
| E | Энергия, кДж | | | |
| Ė | Поток энергии, кВт | | | |
| $E \circ$ | Напряжение разомкнутой цепи, В | | | |
| ex | Удельная эксергия, кДж/кг | | | |
| Ex | Эксергия, кДж | | | |
| Ėx | Поток эксергии, кВт | | | |
| F | Число Фарадея (9,6485 · 104 Кл/моль) | | | |
| h | Удельная энтальпия, кДж/кг | | | |
| Н | Энтальпия, кДж | | | |
| ṁ | Удельный массовый расход, кг/с | | | |
| Q | Теплота, кДж | | | |
| Q | Интенсивность теплопередачи, кВт | | | |
| S | Удельная энтропия, кДж/кг-К | | | |
| S | Энтропия, кДж/К | | | |
| Ś | Поток энтропии, кВт/К | | | |
| T | Температура, °С или К | | | |
| V | Напряжение, В | | | |
| W | Работа, кДж | | | |
| Ŵ | Интенсивность преобразования работы, кВт | | | |





Продолжение списка обозначений

| F | The confidence of the confiden | | | |
|----------------|--|--|--|--|
| X | Массовая доля | | | |
| <u>Индексы</u> | | | | |
| A | Анод | | | |
| C | Катод | | | |
| 0 | Стандартное состояние | | | |
| 0 | Исходное со стояние | | | |
| Аббревиатуры | | | | |
| В3 | Валентная зона | | | |
| BTC | Высокая теплотворная способность | | | |
| 3П | Зона проводимости | | | |
| КОМ | Катионоо бменная мембрана | | | |
| ОППЭ | Общее предложение первичной энергии | | | |
| ПГ | Парниковый газ | | | |
| ФСЭ | Фотоэлектрохимические сол неч ные элементы | | | |
| ФЭ | Фотоэлектрод | | | |



1. Введение

Одной из главных задач XXI века, продиктованных ростом населения и повышением уровня жизни, является продолжение экономического роста и удовлетворение энергетических потребностей. На сегодняшний день 85 % мирового энергоснабжения происходит за счет ископаемого топлива [1]. Тем не менее есть предположение, что ископаемое топливо не сможет справиться с растущим спросом на энергию вследствие своей ограниченности и неравномерного распределения. Кроме того, цены на него продолжают расти, поскольку по мере потребления топлива из легкодоступных источников запасы ископаемого топлива становятся менее доступными.

Наряду с экономическими трудностями, серьезную озабоченность вызывает проблема выброса парниковых газов в атмосферу (преимущественно СО2) в результате использования ископаемого топлива и их вклад в глобальное потепление. По подсчетам Межправительственной группы экспертов по изменению климата (МГЭИК), превышение значения концентрации СО2 в 450 миллионных частиц в атмосфере повысит глобальную температуру на 2 °C, что может привести к необратимым разрушительным последствиям для всей экосистемы. Если в ближайшее время не будет предпринято никаких предупредительных мер, то, учитывая текущее значение и приблизительный темп ежегодного роста концентрации СО2 в атмосфере, пороговое значение 450 миллионных частиц может быть достигнуто менее чем за тридцать лет [2, 3]. Поскольку 99 % выбросов СО2 приходится на использование ископаемого топлива, переход на неископаемый источник энергоресурсов

позволит значительно сократить объем выбросов СО2 и снизить их неблагоприятное влияние на глобальное потепление. В качестве альтернативы ископаемому топливу рассматриваются возобновляемые источники энергии вследствие их нулевого или близкого к нулевому уровню выброса вредных веществ (например, солнечный свет, ветер, волны и геотермальное тепло). С другой стороны, их неустойчивый и изменчивый характер требует эффективной среды хранения. Отличным энергоносителем является водород, так как: 1) у него самый высокий КПД энергопреобразования; 2) его можно получать из воды без выделения вредных веществ; 3) запасов водорода достаточно в природе; 4) его можно хранить в различных состояниях; 5) его можно транспортировать на большие расстояния; 6) у водорода больше, чем у любого другого вида топлива способов преобразования в другие формы энергии; 7) у него лучшие показатели высшей и низшей теплоты сгорания, по сравнению с большинством традиционных видов ископаемого топлива; 8) в случае получения водорода из возобновляемых источников энергии и воды, его производство, хранение и конечное использование становятся экологически безопасными.

Среди возможных вариантов получения водорода, представленных на рис. 1, на сегодняшний день самым распространенным сырьем для получения водорода являются ископаемые источники [5]. Однако для перехода на водородную энергетику необходимо получать водород из возобновляемых или чистых беспримесных, наличествующих в изобилии источников в целях создания устойчивой энергосис-





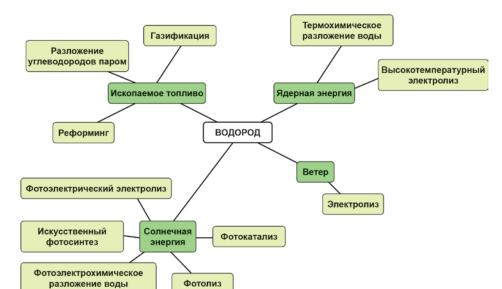


Рис. 1. Варианты получения водорода, сгруппированные по первичному источнику энергии и способу производства Fig. 1. Overview of selected hydrogen production paths categorized by primary energy source and production method



В настоящее время огромное количество исследований посвящено недорогим и эффективным способам получения водорода с минимальным воздействием на окружающую среду. Для достижения цели методы, описанные на рис. 1, могут применяться как по отдельности, так и вместе с другими вариантами. Полученный из ископаемого топлива водород считается неустойчивым в силу своей ограниченной и невозобновляемой природы; тем не менее эти методы можно использовать в процессе перехода на водородную энергетику по мере развития новых методов получения водорода [4]. В табл. 1 представлены расчетные мощности производства электроэнергии из ветра, биомассы, ядерного топлива и солнечной энергии в мире. Наиболее подходящий способ получения водорода зависит от различных

внутренних и внешних характеристик системы, так как у каждого метода есть свои преимущества и недостатки. Это показано в табл. 1 применительно к таким источникам энергии, как вода, ветер, биомасса и ядерное топливо; солнце является единственным возобновляемым источником энергии, способным вырабатывать 20 ТВт. К тому же солнечная энергия не оказывает вредного воздействия на окружающую среду, как энергия воды (наносит ущерб водной экосистеме), энергия ветра (наносит ущерб дикой природе), биомасса (может привести к исчезновению биологического разнообразия) и ядерное топливо. Однако переход на солнечную энергетику должен сопровождаться минимальным воздействием на окружающую среду и максимальной производи-

Таблина 1

Общие энергогенерирующие характеристики возобновляемых источников энергии (данные из [6, 7])

Table 1

Overview of global power generating capacities of sustainable energy sources (Data from [6, 7])

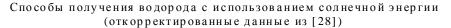
| Источник энергии | Мощность (ТВт) | Комментарии | |
|--------------------------|---|---|--|
| Вода | 1,5 | Необходимо преградить плотиной более 70 % существующих в мире рек, что приведет к серьезному нарушению гидродинамической картины, прилегающих к рекам территорий и миграции рыбы. | |
| Ветер | 4 | Необходимо задействовать 10–15 % всего технического потенциала на материковые и прибрежные установки, что может сказаться на живой природе и миграции птиц. Возможно появление нежелательных в изуальных и звуковых эффектов. | |
| Биомасса | 10 | Необходимо засадить 10 % земной поверхности прутьевидным просом, что может привести к сокращению биологического разнообразия и загрязнению воды. | |
| Ядер ное топливо | В ближайшие 40 лет необходимо каждые 35 часов возводить энергоу становку пиковог мощно стью 1 ГВт. Ограниченно сть запаса урана требует реакторов на быстрых нейтро или ториевых реакторов. Утилизация ядерных отходов также находится под вопросом | | |
| Солнечно е излу чение | 20 | Необходимо разместить на 0,16 % земной поверхности солнечные элементы с КПД 10 %. Вся солнечная энергия, достигающая поверхности земли, составляет 120 000 ТВт. Необходимо решить проблемы высокой стоимости и низкого КПД. | |





Солнечная энергия, как неисчерпаемый возобновляемый источник, может стать возможным грамотным решением проблемы растущего глобального спроса на энергию. Солнечное излучение, падающее на поверхность земли в течение примерно 30 минут, содержит в себе количество энергии, равное годовому объему мирового потребления [8]. Другим преимуществом солнечной энергии является относительно низкая, по сравнению с традиционными видами топлива, стоимость системы ее распределения [9]. Однако, несмотря на множество преимуществ, солнечная энергия имеет спорадический характер, циклы день/ночь и пасмурные дни сильно влияют на количество солнечной энергии, доходящей до поверхности земли. Поэтому для обеспечения непрерывной поставки солнечную энергию нужно хранить в разной форме. В качестве химического топлива перспективной средой для хранения является водород благодаря своей способности накапливать энергию и легкости транспортировки [10]. Так как вода является богатым и легкодоступным источником водорода, разложение воды является перспективным способом преобразования солнечной энергии в водородную. Фотон видимого света обладает минимальной и максимальной энергией 1эВ и 3эВ (или 100 кДж/моль и 300 кДж/моль) соответственно, чего вполне достаточно для получения водорода путем разложения воды [11]. В табл. 2 представлены краткие описания некоторых способов получения водорода из солнечной энергии.

Таблица 2







Иеждународный издательский дом научной периодики "Спейс"

Overview of solar hydrogen production methods (Modified from [28])

| Системы получения во- дорода с использованием солнечной энергии | Особенности | Процессы | Описание процесса | Конечные продукты |
|---|--------------------------|-------------------------|---|----------------------------------|
| Фотовольтаическая | | Электролиз | Электролиз воды | H_2, O_2 |
| Фотокаталитическая | | | Фотокатализ воды | H_2, O_2 |
| Фотоэлектр охимическ ая | | | Фотоэлектролиз воды | H_2, O_2 |
| Фотобиологическая | 1 | Фотобиол из | Фотосинтез растений и водорослей | H_2 |
| | Высокая темпер ату ра | Тер молиз | Термическая диссоциация воды | H_2, O_2 |
| | | Тер мохимическ ие циклы | Тер мохимическ ие циклы с использованием оксидов метала | H ₂ , O ₂ |
| | | Газификация | Газификация угля и других твердых углеродистых материалов на паровоздушном дутье | H ₂ , CO ₂ |
| Концентрированная гелиотермическая | | Крекинг | Термическое разложение природного газа, нефти и других углеводородов | H ₂ , C |
| | | Паровой реформинг | Разложение природного газа, нефти и других углеводородов паром | H ₂ , CO ₂ |
| | | Электролиз | Электролиз воды с помощью высокой температуры и производства электроэнергии гелиотермическим способом | H ₂ , O ₂ |

Реакцию разложения воды с помощью солнечной энергии можно записать как:

$$2 \text{ H}_2\text{O} + \text{солнечный свет} \qquad 2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 \qquad \Delta G^\circ = 238 \text{ кДж/моль}$$
 (1)

Фотоэлектро химические солнечные элементы (ФСЭ) преобразуют солнечную энергию в энергоноситель посредством электрохимического процесса, инициируемого светом. Солнечный свет в ФСЭ поглощается одним или обоими фотоэлектродами, один из которых является полупроводником. ФСЭ способны генерировать как химическую, так и электрическую энергию. Их также используют при очистке вредных водосодержащих отходов [12–16].

Простейший ФСЭ состоит из двух электродов и водного электролита, при этом один или оба электрода являются светочувствительными [17]. Чтобы свет мог попасть на светочувствительный электрод, называемый также фотоэлектродом, стенки реактора должны быть чистыми. Ширина запрещенной энергетической зоны фотоэлектрода оказывает решающее влияние на его светособирающую способность. Разница между запрещенной зоной и полученной





фотонной энергией может понизить эффективность преобразования солнечной энергии. Кроме того, существует множество внутренних потерь, возникающих при любом процессе преобразования. В табл. 3

показаны эффективность и результаты выделения водорода с помощью ФСЭ, описанных ранее в научной литературе.

КПД разложения воды различными фотоэлектродами в системах ФСЭ

Таблица 3 Table 3

| Фотоэлектрод | Площадь поверхности (см²) | кпд | Выход Н2 | Литература |
|-----------------------------------|---------------------------|---------------|-------------------|------------|
| TiO ₂ | 1 | QE = 10 % | | [18] |
| SrTiO ₃ | 0,25 | QE = 11 % | | [19] |
| SrTiO ₃ | 1,539 | QE = 3.5 % | | [20] |
| TiO ₂ | 2 | | 60 мкмоль за 8 ч | [21] |
| WO ₃ /TiO ₂ | 2 | | 39 мкмоль за 8 ч | [22] |
| WSe ₂ | 0,0125 | APBE = 17,1 % | | [23] |
| GaInP ₂ /GaAs | 0,5 | APBE = 16,5 % | | [24] |
| AlGaAs/Si | 0,22 | APBE = 18,3 % | | [25] |
| InGaP/GaAs/Ge | 2 | | 440 мкмоль за 8 ч | [26] |
| TiO ₂ | 0,2 | APBE = 8,35 % | | [27] |





Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Впервые процесс фотоэлектрохимического разложения воды был осуществлен с помощью электродов, сделанных из диоксида титана ТіО2 [18]. С тех пор было испытано несколько других полупроводников, таких как оксид цинка ZnO [28-31], оксид железа Fe₂O₃ [32–35], ортованадат висмута BiVO₄ [36-39] и оксид вольфрама WO₃ [40, 41]. Помимо полупроводников, в открытых публикациях рассматривались нитриды и фосфиды (Ta₃N₅ [42-44] и GaP [45, 46]), оксинитриды (TaON [47-49]), а также кремний *п*-типа и *p*-типа [50–52]. В зависимости от химических и электрохимических свойств, свойств материала и зонной структуры, электроды, сделанные из этих материалов, можно использовать как фотоаноды и фотокатоды. До сих пор было продемонстрировано, что только электроды с большой зонной структурой (как, например, TiO2, SrTiO3, ZnO и т.д.) могут выдержать водяное окисление и потенциалы восстановления. Однако у материалов с большой зонной структурой возможности поглощать солнечную энергию ограничены. Кроме того, проблема этих материалов (например, Fe₂O₃) заключается в их плохой проводимости и короткой диффузионной длине носителя, что приводит к электроннодырочной рекомбинации. В публикациях были продемонстрированы несколько фотоэлектродов с соответствующей запрещенной зоной, однако большинство из них проявляют неустойчивость в окислительной среде, и им присущи проблемы фотокоррозии (понижение фотоактивности). Таким образом, можно сделать вывод, что у каждого фотоэлектрода есть свои ограничения, и что исследования, направленные на устранение этих ограничений для более эффективного разложения воды с помощью солнечной энергии, продолжаются. Потенциально эти ограничения может снять ряд аспектов, в том числе, модификация химической структуры, конструкция

поверхности и введение дополнительных элементов. В своих работах Уилер (Wheeler) [53] и Чжан (Zhang) [54] продемонстрировали, что модификация поверхности может привести к усиленному разделению зарядов и минимизированной электронно-дырочной рекомбинации. Был опубликован ряд серьезных работ, показывающих, как добавка элементов может повысить активность обычных фотоэлектродов [27, 55–58]. За счет модификации химической структуры, конструкции поверхности и добавки элемента существенно повышается производительность ФСЭ. Однако до сих пор требования к эффективному фотоэлектроду еще не были полностью соблюдены (запрещенная зона, потенциалы по границам зоны, стоимость, фото и электрохимическая стабильность). Гибридизация системы с применением экономически эффективных ФСЭ может по тенциально улучшить ее производительность. В публикациях есть несколько примеров гибридизации системы, одним из которых является фотоэлектрохимический микробный элемент (МФЭ) [59]. У МФЭ фототок выше, чем в чистом виде у ФСЭ и микробного электролизера.

Сочетание фотоэлектро химических с хлорнощелочными элементами было исследовано Раббани и др. [60] в режиме периодического действия. Для работы в непрерывном режиме систему все же нужно модифицировать. Исследований по работе гибридных фотоэлектро химических элементов непрерывного типа в сочетании с хлорно-щелочными реакторами в открытых публикациях нет. Целью настоящей работы является объединить и развить изучение фотоэлектро химических элементов в сочетании с хлорно-щелочными реакторами в комбинированной системе непрерывного типа. Данное исследование направлено на концептуальное развитие и анализ фотоэлектро химического разложения воды непрерывного типа в сочетании с хлорщелочным электролизом,



являющееся одним из старейших механизмов в мире. Причинами для выбора фотоэлектро химического способа служат обеспечение безопасности, снижение энергетических потребностей системы и улучшение управления системой путем выбора процессов при низкой температуре вместо высокотемпературных методов. Более того, при отказе от высокотемпературных режимов, крупномасштабные солнечные концентраторы больше не требуются, и система может работать при температуре окружающей среды, что, в свою очередь, обеспечивает отличную работу системы в малом масштабе, а также в географически изолированных условиях. Кроме того, применение хлорно-щелочного процесса в сочетании с определенным способом получения водорода с использованием солнечной энергии нацелено, в том числе, на переработку побочных продуктов в рентабельные продукты массового спроса и, в конечном счете, на улучшение производительности системы. Система разработана таким образом, что собранные побочные газы не нуждаются в дальнейшей сепарации.

2. Описание системы

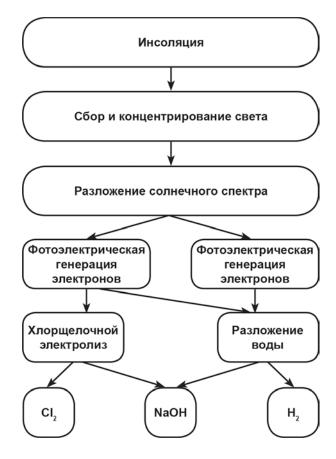
В данной работе использовался двусторонний полуэлементный комбинированный фотоэлектрохимический реактор непрерывного типа. Реактор состоит из анода, катода, катионообменной мембраны, а также растворов хлорида натрия NaCl и гидроксида натрия NaOH в качестве анолита и католита соответственно.

Комбинированный реактор доводит до максимума использование спектра солнечного излучения благодаря характерным свойствам как фотокатода, так и фотоэлектрических панелей собирать солнечную энергию. Часть солнечного спектра, не используемая фотокатализатором, посылается с помощью диэлектрических зеркал на фотоэлектрические панели, где выработанное электричество затем обеспечивает процесс электролиза. Электроды также используются как доноры электронов для получения водорода фотохимическим способом, устраняя необходимость в дополнительных реагентах, минимизируя таким образом возможные вредные выбросы. Реактор можно использовать для проведения следующих реакций:

В отсутствие света (т.е. в часы между закатом и рассветом, в пасмурные дни и т.д.) реактор работает исключительно на электричестве и вырабатывает газы хлора Cl₂ и водорода H₂, а также гидроксид натрия. В катодной камере происходит электролиз воды, а в анодной камере - хлорно-щелочной электролиз.

При свете реактор использует для получения водорода как фотоэлектролиз, так и фотокатализ. Для электрохимического разложения воды используются электроды. Для фото химического разложения воды используется фотокатод. В комбинированном реакторе одновременно происходят фотоэлектрохимические и хлорно-щелочные процессы с выделением водорода, хлора и гидроксида натрия.

Эти реакции описаны уравнениями 2-4, а механизм работы комбинированного реактора схематически представлен на рис. 2. Система собирает и концентрирует падающий солнечный свет, а также разделяет спектр солнечного излучения для максимального использования собранной солнечной энергии. Часть солнечной энергии, передающаяся на фотоэлектрические панели, используется для обеспечения необходимой энергией процесса получения хлора, водорода и гидроксида натрия посредством электролиза. Часть, отсылаемая в фотоэлектрохимический элемент, напрямую используется фотокатодом для получения водорода и гидроксида натрия.



Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Рис. 2. Схема работы комбинированного реактора Fig. 2. Schematic description of the hybrid reactor operating mechanism





На рис. З представлено схематическое изображение комбинированного реактора с входящими и выходящими потоками.

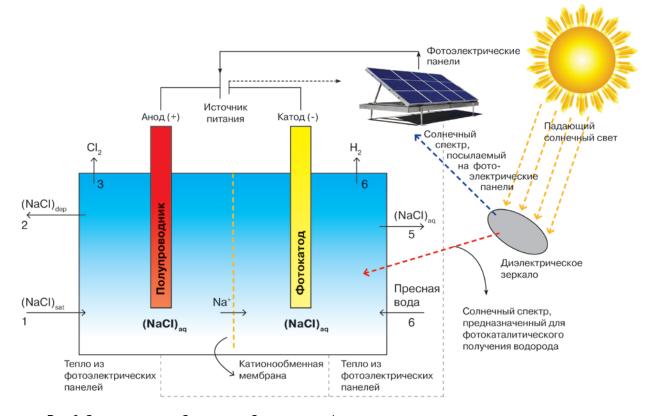


Рис. 3. Схематическое изображение комбиниров анного фотоэлектрохимического реактора непрерывного типа Fig. 3. Schematic of the continuous hybrid photoelectrochemical reactor

Входящие потоки 1 и 4, а также выходящие потоки 2 и 5 находятся в жидкой фазе; выходящие потоки 3 и 6 — в газообразной фазе. Для сохранения однородного состояния анолита и католита используется магнитный мешальник. Для отделения побочных газов используется мембрана, которая нейтрализует

$$2Cl_{(m)} \rightarrow Cl_{2(r)} + e^{-}$$

$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_{2(r)} + OH_{(w)}$$

$$2H_2O + 2NaCl_{(\varkappa)} \rightarrow H_{2(r)} + Cl_{2(r)} + 2 \ NaOH_{(\varkappa)}$$

4. Анализ системы

Термодинамические характеристики предлагаемой здесь системы определяются с помощью проведения количественных энергетического и эксергетического анализов и расчета индексов эффективности и устойчивости. В ходе исследования для проведения анализа были приняты следующие условия:

• температура окружающей среды (T_0) 25°C, давление окружающей среды (P_0) 1атм;

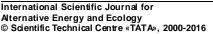
ионы ОН в катодной камере, выборочно позволяя ионам Na⁺ перемещаться из анодной камеры в катодную. Реактор имеет оптически прозрачные стенки, что обеспечивает облучение фотокатода в процессе фотоэлектро химического производства. Анод, катод и всю реакцию можно описать как:

$$E^{\circ} = -1,36B \tag{2}$$

$$E^{\circ} = -0.83B \tag{3}$$

$$E^{\circ} = -2.19B \tag{4}$$

- реагенты и продукты во всех химических реакциях находятся при температуре и давлении реакции;
- все процессы происходят в устойчивом состоянии:
 - все процессы имеют законченный вид;
- не учитываются изменения потенциальной и кинетической энергии;
- не учитываются изменения контрольного объема (реактора);





- как водород, так и хлор, полученный в газообразной форме, считаются совершенными;
 - не учитываются потери тепла.

Для анализа системы используются общие уравнения баланса массы, энергии, энтропии и эксергии. На основе приведенных уравнений баланса рассчитываются затраты и выход тепла и энергии, скорость возникновения энтропии и деструкции эксергии, а также КПД энергии и эксергии.

Сохранение массы в контрольном объеме любой системы в общем виде можно описать как:

$$\frac{dm_{cv}}{dt} = \sum \dot{m}_{in} - \sum \dot{m}_{out} , \qquad (5)$$

где m – масса; \dot{m} – удельный массовый расход; cv – контрольный объем; іп – вход в контрольный объем; out – выход из контрольного объема. В устойчивом режиме работы уравнение массового баланса (УМБ) для комбинированного фотохимического реактора непрерывного типа (рис. 3) может быть записано как:

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_4 = \dot{m}_2 + \dot{m}_3 + \dot{m}_5 + \dot{m}_6. \tag{6}$$

В таблице 4 представлены итоговые определения, удельный массовый расход и концентрации растворов системы, рассчитанные с помощью уравнений массового баланса в устойчивом режиме работы.

Таблица 4

Удельный массовый расход и концентрация растворов

Table 4

Definitions, mass flow rates and solute concentrations

| Поток | Описание | Удельный массовый расход (кг/с) | Концентрация (кг вещества/кг раствора) |
|-------|----------------------------------|---|---|
| 1 | Насыщенный раствор NaCl на входе | $\dot{m}_{\!\scriptscriptstyle 1}$: входной, известен | x_{s1} : насыщенный раствор, известна |
| 2 | Раствор NaCl на выходе | $\dot{m}_2 = \frac{(1 - x_{S1})}{(1 - x_{S2})} \dot{m}_1$ | x_{s2} |
| 3 | Хлоргаз на выходе | $\dot{m}_3 = 0.61 \frac{\left(x_{S1} - x_{S2}\right)}{\left(1 - x_{S2}\right)} \dot{m}_1$ | |
| 4 | Пресная вода на входе | $\dot{m}_4 = \frac{0,68 - 0,35x_{S5}}{x_{S5}} \frac{\left(x_{S1} - x_{S2}\right)}{\left(1 - x_{S2}\right)} \dot{m}_1$ | |
| 5 | Раствор NaOH на выходе | $\dot{m}_5 = \frac{0.68}{x_{S5}} \frac{\left(x_{S1} - x_{S2}\right)}{\left(1 - x_{S2}\right)} \dot{m}_1$ | x_{s5} |
| 6 | Водород на выходе | $\dot{m}_6 = 0.02 \frac{\left(x_{S1} - x_{S2}\right)}{\left(1 - x_{S2}\right)} \dot{m}_1$ | |

Вхо дящие данные для анализа системы приведены в таблице 5.

Таблица 5

Входные данные, используемые при анализе

Table 5

Input data used in the analysis

| Входные данные | Обозначение | Значение | |
|---|-------------|--------------------------|--|
| Удельный массовый расход насыщенного раствора NaCl на входе | \dot{m}_1 | 0,01 кг/с | |
| Обедненная концентрация NaCl на выходе | x_{s2} | 0,15 кг соли/кг раствора | |
| Удельный массовый расход пресной воды на входе | \dot{m}_4 | 0,01 кг/с | |
| Рабочая температура | T | 25°C | |
| Рабочее давление | P | 1 атм. | |



Таким образом, общая переходная форма уравнения энергетического баланса принимает следующий вид [61]:

$$\frac{dE_{cv}}{dt} = \dot{Q}_{cv} - \dot{W}_{cv} + \sum \dot{m}_{in} \left(h + \frac{V^2}{2} + gz \right)_{in} - \left(-\sum \dot{m}_{out} \left(h + \frac{V^2}{2} + gz \right)_{out} \right) \right), \tag{7}$$

где \dot{Q} –скорость теплообмена в контрольном объеме; \dot{W} – скорость обмена мощностью в контрольном объеме; – энтальпия; V – скорость; z – уровень; g – ускорение свободного падения. Так как изменения потенциальной и кинетической энергии не учитываются, уравнение энергетического баланса (УЕБ) в устойчивом режиме работы системы может быть записано как:

$$\dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_4 h_4 + \dot{W}_{in} + \dot{Q}_{in} =
= \dot{m}_2 h_2 + \dot{m}_3 h_3 + \dot{m}_5 h_5 + \dot{m}_6 h_6$$
(8)

где h_{I-6} — энтальпия объединенных потоков, а \dot{W}_{in} — общая затрата энергии системы. \dot{Q}_{in} из уравнения (7) обозначает количество подводимой теплоты, нужной, в случае необходимости, для проведения реакции при температуре выше температуры окружающей среды. Следует отметить, что при проведении реакции при комнатной температуре = 0. При электролизе затрата энергии происходит за счет электричества, а при фотоэлектролизе и в течение фотоэлектро химических процессов — за счет солнечной энергии. Затраты энергии для различных процессов можно записать в следующем виде:

для электролиза:
$$\dot{W}_{in} = \dot{W}_{electricity} = V \cdot i$$
, (9)

для фотоэле ктролиза:
$$\dot{W}_{in} = \eta_{PV} I A_{PV}$$
, (10)

для фотоэлектрохимических процессов:

$$\dot{W}_{in} = \eta_{PV} \left(1 - \alpha \right) I A_{PV} + \alpha I A_{photocathode}, \tag{11}$$

где V – приложенное напряжение; i – сила тока в амперах; η_{PV} – КПД фотоэлектрических панелей; A_{PV} – площадь фотоэлектрических панелей; I – интенсивность светового излучения на единицу площади; $A_{photocathode}$ – площадь фотокатода; α –часть спектра видимого солнечного излучения, используемого фотокато дом для получения водорода фотокаталитическим способом.

Уравнение баланса напряжений из работы Чандранда и Шина (Chandrand, Chin) [62], примененное к представленной на рис. 3 системе, примет следующий вид:

$$V = E^{\circ} + V_A + V_{sol,a} + V_{CEM} + V_{sol,c} + V_C,$$
 (12)

где E° — напряжение элемента в разомкнутой цепи (напряжение разложения); V_A — падение напряжения вдоль анодного электрода; V_C — падение напряжения на катодном электроде; $V_{sol,a}$ — падение напряжения в анодном растворе (соляном растворе); $V_{sol,c}$ — падение напряжения в катодном растворе (NaOH); V_{CEM} — падение напряжения в доль катионообменной мембраны. По закону Фарадея, количество выделенного водорода (\dot{m}_6) при силе тока (i) можно записать в следующем виде [63]:



Леждународный издательский дом научной периодики "Спейс

$$\dot{m}_6 = 1,01 \frac{i}{F} \,. \tag{13}$$

Энергетический КПД системы можно представить двумя способами. В первом случае в качестве единственно желаемого продукта рассматривается только водород, во втором варианте хлоргаз и раствор едкого натра считаются также полезными продуктами. Следовательно, уравнения для КПД по энергии можно записать в следующем виде:

$$\eta_1 = \frac{\dot{m}_6 H H V_{\text{H}_2}}{\dot{W}_{\text{in}} + \dot{m}_b h_b + \dot{m}_a h_a},\tag{14}$$

$$\eta_2 = \frac{\dot{m}_6 H H V_{\text{H}_2} + \dot{m}_3 h_3 + \dot{m}_5 h_5}{\dot{W}_{in} + \dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_4 h_4}, \tag{15}$$

где HHV — наивысшая теплотворная способность водорода.

5. Результаты и обсуждения

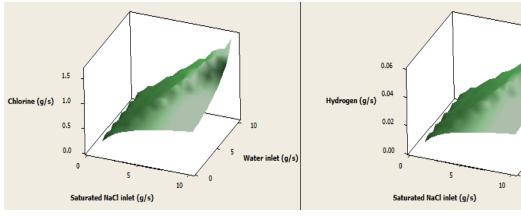
При расчетах использовались уравнения массового баланса для выявления зависимости между насыщенным раствором NaCl (поток 1) и удельным массовым расходом пресной воды (поток 4) на входе, а также между концентрацией выходного раствора NaCl (поток 5) и скоростью выделения водорода (поток 6) и хлора (поток 3). На следующем этапе использовалась электро химическая модель для определения зависимости между приложенным потенциалом, током и скоростью выделения водорода (поток 6).

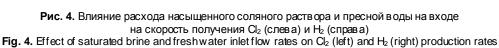
На рис. 4 показано влияние расхода насыщенного соляного раствора и пресной воды на входе на скорость выделения Cl_2 (поток 3) и H_2 . С повышением





расхода скорость выделения обоих газов растет. Максимальная скорость выделения хлора составляет около 1,635 г/с, водорода – около 0,05359 г/с. Heoбходимый расход насыщенного раствора NaCl и пресной воды на входе для обеспечения указанной скорости выделения составляет 10 г/с. При расходе раствора и воды 1 г/с скорость выделения хлора и водорода падает до 0,1635 г/с и 0,005359 г/с соответст-





Хотя расход соляного раствора и пресной воды не влияет непосредственного на стехиометрию реакции, тем не менее высокий расход повышает скорость нейтрализации ионов ОН, т.е. выделение NaOH, следовательно, повышение расхода оказывает положительное воздействие на скорость выделения газов.

Следует отметить, что с увеличением расхода соляного раствора и пресной воды повышается также сила тока.

Water inlet (g/s)

Международный издательский дом научной периодики "Спейс'

Зависимость между концентрацией NaOH в катодном отсеке, наложенным током и скоростью выделения хлора и водорода показана на рис. 5.

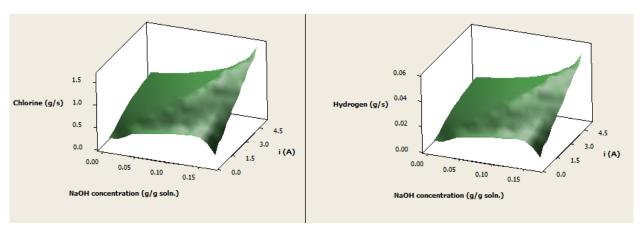


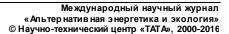
Рис. 5. Зависимость между наложенным током, концентрацией NaOH и скоростью получения Cl₂ (слева) и H₂ (справа) Fig. 5. Relationship among applied current, outlet NaOH concentration, and Cl₂ (left) and H₂ (right) production rates

В то время как по мере увеличения силы тока скорость выделения хлора и водорода непрерывно повышается, то же самое нельзя сказать про степень концентрации NaOH (г/г раствора). Максимальное и минимальное значения концентрации NaOH составляют 0,1666 г/г раствора и 0,00182 г/г раствора соответственно. Своего минимального значения концентрация NaOH достигает при расходе насыщенного раствора NaCl и пресной воды на входе 1г/с и 10 г/с соответственно. При таком значении расхода скорость выделения Cl₂ составляет 0,1635 г/с, скорость выделения $H_2 - 0.005359$ г/с, сила тока -0.5119 A. При низкой концентрации соляного раствора и раствора NaOH мембрана разрастается и становится более проницаемой, чем при высоких концентрациях, что приводит к снижению сопротивления к переносу ионов и повышению выделения NaOH (а также повышению концентрации NaOH). С повышением концентраций растет сопротивление мембраны и уменьшается скорость выделения. Таким образом,









была установлена оптимальная концентрация NaOH, при которой достигается максимальная скорость получения Cl₂ и H₂. При повышении силы тока оптимальная концентрация увеличивается.

С помощью электрохимической модели изучалось влияние силы тока на полное напряжение, требуемое для получения определенного количества водорода и хлора. Данная зависимость показана на рис. 6.

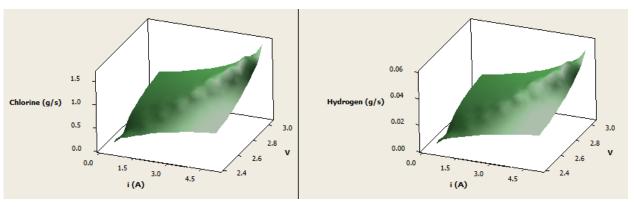


Рис. 6. Зависимость между приложенным потенциалом, силой тока и скоростью получения Cl₂ (слева) и H₂ (справа) Fig. 6. Relationship among applied potential, current, and Cl₂ (left) and H₂ (right) production rates



periodicals "Space"

International Publishing House for scientific

Для достижения максимальной скорости получения H₂ и Cl₂ при скорости расхода соляного раствора и воды на входе 10 г/с, силе тока 5,119 А и напряжении 3,034 В требуется обеспечить необходимые условия: подводимую мощность 15,53 Вт с энергетическим КПД примерно 40 %. При этом эксергетический КПД составляет около 28 %. С другой стороны, наивысшее значение энергетического КПД 52 % и эксергетического КПД 35 % в установленном рабочем диапазоне достигается при скоростях расхода насыщенного соляного раствора и пресной воды на

входе, равным 1 г/с и 2 г/с соответственно. При данных значениях скорости расхода происходит минимальное выделение водорода и хлора. На рис. 6 показано, как с увеличением плотности тока растет скорость выделения газов. Однако из-за разрастания мембраны, повышения ее проницаемости и увеличения падения напряжения, высокая плотность тока приводит к снижению производительности, повышая тем самым энергозатраты. На рис. 7 показаны зависимости между энергозатратами, КПД энергии и скоростями получения водорода и хлора.

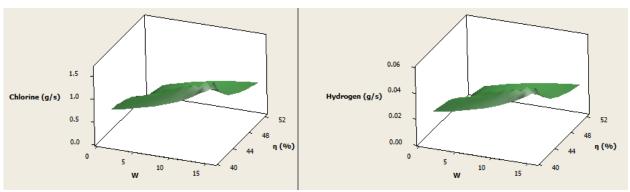


Рис. 7. Зависимость между нормой затраты энергии, КПД и скоростью получения СІ₂ (слева) и Н₂ (справа) Fig. 7. Relationship among rate of work input, energy efficiency, and Cl₂ (left) and H₂ (right) production rates

В результате исследования найдено оптимальное соотношение между выделением высокопроизводительного газа, особенно водорода, и высокими значениями энергетического и эксергетического КПД. Полученные значения КПД оказались выше описываемых в работах [28-31] из-за того, что в своем исследовании авторы данной статьи рассматривают NaOH и Cl₂ в качестве таких же ценных продуктов, как и водород. С повышением скорости выделения

по мере увеличения приложенного напряжения производительность снижается. Наивысшее значение КПД достигается при минимальных скоростях выделения. Затем была исследована зависимость выхода продукции и производительности системы от температуры системы. На рис. 8-10 показано воздействие рабочей температуры на скорости получения H₂ и Cl₂ в выбранном диапазоне рабочих температур от 20°C до 80°С.







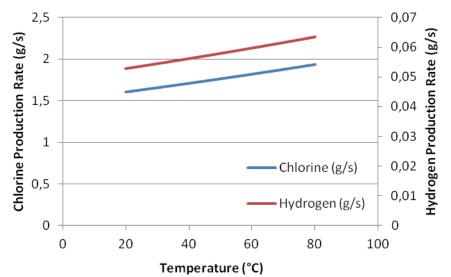


Рис. 8. Влияние рабочей температуры на скорость получения Cl₂ и H₂ Fig. 8. Effect of operating temperature on Cl₂ and H₂ production rates



Несмотря на то, что с повышением рабочей температуры увеличивается выход продукции, на рис. 9 показана точка, в которой производительность достигает своего максимального значения, и выше которой энергетический КПД системы по мере снижения рабочей температуры уменьшается.



Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

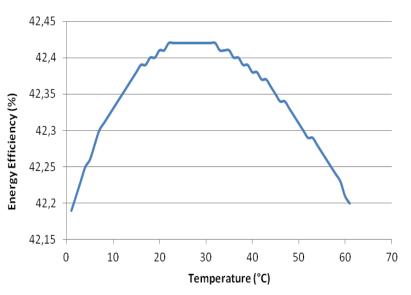


Рис. 9. Влияние рабочей температуры на энергетический КПД системы Fig. 9. Effect of operating temperature on the system's energy efficiency

На рис. 10 показаны точки максимального и минимального значений КПД и выхода продукции с учетом рабочей температуры.

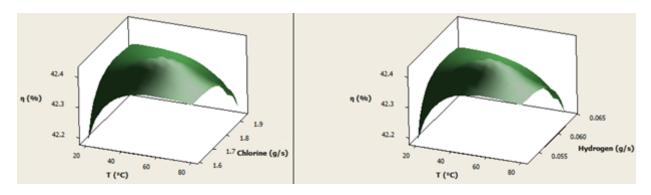


Рис. 10. Влияние рабочей температуры на энергетический КПД и скорость получения Cl_2 (слева) и H_2 (справа) **Fig. 10.** Effect of operating temperature on energy efficiency, and Cl_2 (left) and H_2 (right) production rates



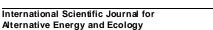


Целью настоящего исследования являлась разработка новейшей системы накопления солнечной энергии в виде химической энергии (водород), которая потенциально может стать источником энергоснабжения, таким же недорогим и удобным в эксплуатации, как традиционные источники, но только экологически более безопасным и достаточно надежным. Одним из главных преимуществ представленной системы является эффективная нейтрализация гидроксильных ионов в полезные товары промышленного назначения, такие как раствор гидроксида натрия и хлоргаз. При конвертации побочных продуктов в NaOH и СІ2 КПД системы повышается, что позволяет обеспечить большую рентабельность за счет получения различных продуктов, включая минерализованную воду, которую можно использовать в установках для обессоливания. Другим преимуществом системы является то, что в качестве изначальных ресурсов требуется только насыщенный соляной раствор и пресная вода. Комбинированная система позволяет избежать непосредственной зависимости от интенсивности солнечного излучения. При максимальной интенсивности солнечного излучения (т.е. в полдень) потребность в электричестве будет минимальной. В ночной период, когда солнечный свет отсутствует, система может на 100 % работать от электричества. В пасмурные дни, когда солнечного излучения недостаточно, электричество служит вспомогательным источником во время протекания фотоэлектрохимического процесса. В результате исследования зависимости между такими ключевыми компонентами, как расход насыщенного соляного раствора и пресной воды на входе, концентрация NaOH, сила тока, напряжение и КПД, было определено оптимальное соотношение выхода продукции и КПД системы.

Кроме того, нами запланировано проведение ряда исследований, включая анализ эксергии, для дальнейшего изучения влияния температуры на эффективность и потери системы. Параметрическое исследование рабочей температуры и температуры окружающей среды позволит минимизировать возможные потери эксергии в системе.

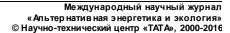
Список литературы

- 1. International Energy Agency Technical Report, World Energy Statistics, Website: http://www.iea.org/publications/freepublications/publicat ion/KeyWorld2013.pdf; 2013 [accessed 01.10.2013].
- 2. Allison I. Bindoff NL, Bindschadler RA, Cox PM, de Noblet N, England MH, Francis JE, Gruber N. Haywood AM, Karoly DJ, Kaser G, Le Quere C, Lenton TM, Mann ME, McNeil BI, Pitman AJ, Rahmstorf S, Rignot E, Schellnhuber HJ, Schneider SH, Sherwood SC, Somerville RCJ, Steffen K, Steig EJ, Visbeck M, Weaver AJ. The Copenhagen Diagnosis: Updating the World on the Latest Climate Science. The University of New South Wales Climate Change Research Centre (CCRC), 2009, Sydney, Australia.
- 3. Oppenheim J, Beinhocker ED. Climate Change and the Economy-Myths versus Realities. McKinsey & Company, Inc. 2009, Davos, Switzerland.
- 4. Dincer I, Zamfirescu, C. Sustainable Hydrogen Production Options and the Role of IAHE. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 16266-16286.
- 5. Rand DAJ, Dell RM. Fuels Hydrogen Production Coal Gasification. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 2009, 276–292.
- 6. Lewis NS, Nocera DG. Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006, 15729-15735.
- 7. Lewis NS, Crabtree G. Basic Research Needs for Solar Energy Utilization: Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, April 18-21, 2005" US Department of Energy, Office of Basic Energy Science, 2005, Washington, DC.
- 8. Dincer I, Zamfirescu, C. Sustainable Energy Systems and Applications. Springer, 2011, New York.
- 9. Zamfirescu C, Dincer I, Naterer GF. Analysis of a Photochemical Water Splitting Reactor with Supramolecular Catalysts and a Proton Exchange Membrane. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36: 11273–11281.
- 10. Zamfirescu C, Dincer I, Naterer GF, Banica R. Quantum Efficiency Modeling and System Scaling-up Analysis of Water Splitting with Cd_{1-x}Zn_xS Solidsolution Photocatalyst. Chemical Engineering Science, 2013, 97: 235-255.
- 11. van de Krol R, Grätzel M. Photoelectrochemical Hydrogen Production. Springer, 2012, New York.
- 12. Vinodgopal K, Hotchandani S, Kamat PV. Electrochemically Assisted Photocatalysis-TiO₂ Particulate Film Electrodes for Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. Journal of Physical Chemistry, 1993, 97: 9040-9044.
- 13. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahneman DW. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chemical Reviews, 1995, 95: 69–96.
- 14. Byrne JA, Eggins BR, Byers W, Brown NMD. Photoelectrochemical Cell for the Combined Photocata-









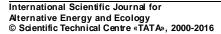


Иеждународный издательский дом научной периодики "Спейс"

- lytic Oxidation of Organic Pollutants and the Recovery of Metals from Waste Waters. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 20: 85–89.
- 15. Solarska R, Santato C, Jorand–Sartoretti C, Ulmann M, Augustynski J. Photoelectrolytic Oxidation of Organic Species at Mesoporous Tungsten Trioxide Film Electrodes under Visible Light Illumination. Journal of Applied Electrochemistry, 2005, 35: 715–721.
- 16. Quan X, Yang S, Ruan X, Zhao H. Preparation of Titania Nanotube and Their Environmental Applications as Electrode. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 3770–3775.
- 17. Bak T, Nowotny J, Rekas M, Sorrell CC. Photoelectrochemical Hydrogen Generation from Water Using Solar Energy: Materials—related Aspects. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27: 991–1002.
- 18. Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature 1972, 238: 37–38.
- 19. Wrighton MS, Ellis AB, Wolczanski PT, Morse DL, Abrahamson HB, Ginley DS. Strontium-titanate photoelectrodes-efficient photo-assisted electrolysis of water at zero applied potential. Journal of the American Chemical Society, 1976, 98: 2774–2779.
- 20. Ki HY, Tae HK. Photo–effects in undoped and doped SrTiO₃ ceramic electrodes. Journal of Solid State Chemistry, 1987, 67: 359–363.
- 21. Huang CW, Liao CH, Wu JCS, Liu YC, Chang CL, Wu CH, Anpo M, Matsuoka M, Takeuchi M. Hydrogen generation from photocatalytic water splitting over TiO₂ thin film prepared by electron beam–induced deposition. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 12005–12010.
- 22. Liao CH, Huang CW, Wu JCS. Novel dual-layer photoelectrode prepared by RF magnetron sputtering for photocatalytic water splitting. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 11632–11639.
- 23. Prasad G, Chandra Babu KS, Srivastava ON. Structural and photoelectrochemical studies of In₂O₃–TiO₂ and WSe₂ photoelectrodes for photoelectrochemical production of hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy, 1989, 14: 537–544.
- 24. Khaselev O, Bansal A, Turner JA. Highefficiency integrated multijunction photovoltaic/electrolysis systems for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26: 127–132.
- 25. Licht S, Wang B, Mukerji S, Soga T, Umeno M, Tributsch H. Efficient solar water splitting, exemplified by RuO₂-catalyzed AlGaAs/Si photoelectrolysis. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104: 8920–8924.
- 26. Huang CW, Liao CH, Wu CH, Wu JCS. Photocatalytic water splitting to produce hydrogen using multi-junction solar cell with different deposited thin films. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2012.07.003.
- 27. Khan SUM, Al-Shahry M, Ingler WB. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. Science 2002, 297: 2243–2245.

- 28. Cooper JK, Ling YC, Longo C, Li Y, Zhang JZ. Effects of hydrogen treatment and air annealing on ultrafast charge carrier dynamics in ZnO nanowires under in situ photoelectrochemical conditions. Journal of Physical Chemistry C 2012,116:17360–17368.
- 29. Yang XY, Wolcott A, Wang GM, Sobo A, Fitzmorris RC, Qian F, Zhang JZ, Li Y. Nitrogen-doped ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. Nano Letters 2009, 9: 2331–2336.
- 30. Wang GM, Yang XY, Qian F, Zhang JZ, Li Y. Double-sided CdS and CdS equantum dot co-sensitized ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical hydrogen generation. Nano Letters 2010, 10: 1088–1092.
- 31. Shi J, Starr MB, Xiang H, Hara Y, Anderson MA, Seo JH, Ma ZQ, Wang XD. Interface engineering by piezoelectric potential in ZnO-based photoelectrochemical anode. Nano Letters 2011, 11: 5587–5593.
- 32. Kay A, Cesar I, Gratzel M. New benchmark for water photooxidation by nanostructured α -Fe₂O₃ films. Journal of American Chemical Society 2006, 128: 15714–15721.
- 33. Sivula K, Le Formal F, Gratzel M. Solar water splitting: progress using hematite $(\alpha\text{-Fe}_2O_3)$ photoelectrodes. ChemSusChem 2011, 4: 432–449.
- 34. Zhong DK, Sun JW, Inumaru H, Gamelin DR. Solar water oxidation by composite catalyst α -Fe₂O₃ photoanodes. Journal of American Chemical Society 2009, 131: 6086–6087.
- 35. Wang GM, Ling YC, Lu XH, Zhai T, Qian F, Tong YX, Li Y. A mechanistic study into the catalytic effect of Ni(OH)₂ on hematite for photoelectrochemical water oxidation. Nanoscale 2013, 5: 4129–4133.
- 36. Sayama K, Nomura A, Arai T, Sugita T, Abe R, Yanagida M, Oi T, Iwasaki Y, Abe Y, Sugihara H. Photoelectrochemical decomposition of water into H₂ and O₂ on porous BiVO₄ thin-film electrodes under visible light and significant effect of Ag ion treatment. Journal of Physical Chemistry B 2006, 110: 11352–11360.
- 37. Ng YH, Iwase A, Kudo A, Amal R. Reducing graphene oxide on a visible-light BiVO₄ photocatalyst for enhanced photoelectrochemical water splitting. Journal of Physical Chemistry Letters 2010, 1: 2607–2612.
- 38. Long MC, Cai WM, Kisch H. Visible light induced photoelectrochemical properties of n-BiVO₄ and n-BiVO₄/p-Co₃O₄. Journal of Physical Chemistry C 2008, 112: 548–554.
- 39. Chatchai P, Murakami Y, Kishioka SY, Nosaka AY, Nosaka Y. Efficient photocatalytic activity of water oxidation over WO₃/BiVO₄ composite under visible light irradiation. Electrochimica Acta 2009, 54: 1147–1152.
- 40. Wang GM, Ling YC, Wang HY, Yang XY, Wang CC, Zhang JZ, Li Y. Hydrogen-treated WO₃ nanoflakes show enhanced photostability. Energy and Environmental Science 2012, 5: 6180–6187.
- 41. Zhang XH, Lu XH, Shen YQ, Han JB, Yuan LY, Gong L, Xu Z, Bai XD, Wei M, Tong YX, Gao YH, Chen J, Zhou J, Wang ZL. Three-dimensional WO_3 nanostructures on carbon paper: photoelectrochemical







- property and visible light driven photocatalysis. Chemical Communications 2011, 47: 5804-5806.
- 42. Feng XJ, LaTempa TJ, Basham JI, Mor GK, Varghese OK, Grimes CA. Ta₃N₅ nanotube arrays for visible light water photoelectrolysis. Nano Letters 2010, 10: 948-952.
- 43. Cong YQ, Park HS, Wang SJ, Dang HX, Fan FRF, Mullins CB, Bard AJ. Synthesis of Ta₃N₅ nanotube arrays modified with electrocatalysts for photoelectrochemical water oxidation. Journal of Physical Chemistry C 2012, 116: 14541-14550.
- 44. Yang Y, Ling YC, Wang GM, Lu XH, Tong YX, Li Y. Growth of gallium nitride and indium nitride nanowires on conductive and flexible carbon cloth substrates. Nanoscale 2013, 5: 1820-1824.
- 45. Sun JW, Liu C, Yang PD. Surfactant-free, largescale, solution-liquid-solid growth of gallium phosphide nanowires and their use for visible-light-driven hydrogen production from water reduction. Journal of the American Chemical Society 2011, 133: 19306-19309.
- 46. Liu C, Sun JW, Tang JY, Yang PD. Zn-doped ptype gallium phosphide nanowire photocathodes from a surfactant-free solution synthesis. Nano Letters 2012, 12: 5407-5411.
- 47. Maeda K, Higashi M, Siritanaratkul B, Abe R, Domen K. SrNbO₂N as a water-splitting photoanode with a wide visible-light absorption band. Journal of the American Chemical Society 2011, 133: 12334-12337.
- 48. Banerjee S, Mohapatra SK, Misra M. Synthesis of TaON nanotube arrays by sono electrochemical anodization followed by nitridation: a novel catalyst for photoelectrochemical hydrogen generation from water. Chemical Communications 2009, 45: 7137–7139.
- 49. Higashi M, Domen K, Abe R. Highly stable water splitting on oxynitride TaON photoanode system under visible light irradiation. Journal of the American Chemical Society 2012, 134: 6968-6971.
- 50. Chen YW, Prange JD, Duhnen S, Park Y, Gunji M, Chidsey CED, McIntyre PC. Atomic layer-deposited tunnel oxide stabilizes silicon photoanodes for water oxidation. Nature Materials 2011, 10: 539-544.
- 51. Sun K, Park N, Sun ZL, Zhou JG, Wang J, Pang XL, Shen SH, Noh SY, Jing Y, Jin SH, Yu PKL, Wang DL. Nickel oxide functionalized silicon for efficient photo-oxidation of water. Energy and Environmental Science 2012, 5: 7872-7877.

- 52. Strandwitz NC, Comstock DJ, Grimm RL, Nichols-Nielander AC, Elam J, Lewis NS. Photoelectrochemical behavior of n-type Si(100) electrodes coated with thin films of manganese oxide grown by atomic layer deposition. Journal of Physical Chemistry C 2013, 117: 4931-4936.
- 53. Wheeler DA, Wang GM, Ling YC, Li Y, Zhang JZ. Nanostructured hematite: synthesis, characterization, charge carrier dynamics, and photoelectrochemical properties. Energy and Environmental Science 2012, 5: 6682-6702.
- 54. Zhang JZ. Metal oxide nanomaterials for solar hydrogen generation from photoelectrochemical water splitting. MRS Bulletin 2011, 36: 48-55.
- 55. Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. Nitrogenconcentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders. Journal of Physical Chemistry B 2003, 107: 5483-5486.
- 56. Chen XB, Liu L, Yu PY, Mao SS. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. Science 2011, 331: 746-750.
- 57. Serpone N. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? Journal of Physical Chemistry B 2006, 110: 24287-24293.
- 58. Chemelewski WD, Hahn NT, Mullins CB. Effect of Si doping and porosity on hematite's (α-Fe₂O₃) photoelectrochemical water oxidation performance. Journal of Physical Chemistry C 2012, 116: 5256–5262.
- 59. Qian F, Wang GM, Li Y. Solar-driven microbial photoelectrochemical cells with a nanowire photocathode. Nano Letters 2010, 10: 4686-4691.
- 60. Rabbani M, Dincer I, Naterer GF. Efficiency assessment of a photoelectrochemical chloralkali process for hydrogen and sodium hydroxide production. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39: 1941-1956.
- 61. Moran MJ, Shapiro H, Boettner DD, Bailey MB. Fundamentals of Engineering Thermodynamics. John Wiley and Sons, 2011, New York.
- 62. Chandrand RR, Chin DT. Reactor Analysis of Chloralkali Membrane Cell. Electrochimica Acta, 1986, 31.1: 39-50.
- 63. Ulleberg O. Modeling of Advanced Alkaline Electrolyzers: A System Simulation Approach. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28.1: 21-33.



