基于投影寻踪和层次分析的太阳能热化学制燃料的筛选方法

李浩^{1,2}, 李鑫^{1*}, 常哲韶^{1,2}, 李轶男^{1,2}, 代少猛^{1,2}

1. 中国科学院电工研究所, 北京 100190;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: drlixin@mail.iee.ac.cn

2017-03-09 收稿, 2017-03-22 修回, 2017-03-23 接受, 2017-05-18 网络版发表

国家自然科学基金(51476163)资助

摘要 利用太阳能热化学反应从 H_2O 和 CO_2 中制备燃料, 可以将太阳能转换为化学能, 提升燃料热值, 实现太阳能的清洁灵活利用, 是解决能源和环境问题的潜在方式之一. 太阳能热化学循环制燃料反应种类众多而且各有优缺点, 如何从中筛选出需要的反应是一个难题. 本文提出了基于投影寻踪和层次分析的反应评选方法, 从当前研究的400余种反应中筛选出钙钛矿、氧化锌等反应. 该筛选方法有效解决了评价指标过多和评价指标模糊不足两种情况下难以决策的问题, 兼顾到了评价指标的客观性和有效性, 可为有关人员比较和评价不同的太阳能热化学制燃料反应提供参考.

关键词 太阳能热化学, 金属氧化物, 燃料制备, 反应筛选, 投影寻踪, 层次分析

能源是人类生存和文明发展的基石, 获取安全稳定、高效清洁、可持续利用的能源是人类社会一直以来追求的目标. 当前世界消费的能源主要是石油、煤、天然气等化石燃料. 但化石燃料资源有限、不可再生, 无法长久保障人类的能源需求; 并且化石燃料的大量使用带来了温室效应、酸雨、空气污染等一系列环境问题. 大力发展可再生能源, 转变能源结构是解决当下能源问题的根本途径.

太阳能是最为重要的可再生能源形式. 然而太阳辐射只有在日间晴朗天气才可以有效利用, 到达地表的均值仅有 1 kW/m^2 左右, 高辐射区域位于南北纬 30° 之间, 这些特点导致太阳能资源难以直接利用和有效调度. 通过太阳能聚光技术产生高温, 以水和 CO_2 作为反应原料, 以金属氧化物等为中间介质, 进行太阳能热化学反应来制备氢气等清洁燃料, 可实

现太阳能的捕集和跨时空调度.

太阳能热化学制备清洁燃料的研究自20世纪70年代起已经有40多年的历史. 由于 H_2O 和 CO_2 的惰性很强, 直接分解需要超高温, 难以实现. 所以, 研究人员利用太阳能热化学循环的方法降低高温反应的吉布斯函数变及反应温度. 热化学循环制燃料反应根据热化学循环涉及的步数分为多步法和两步法. 多步法中多需要使用 HBr , H_2SO_4 和 HI 等^[1], 腐蚀性强、反应过程复杂, 伴有较多的副反应, 而且随着反应步数增多, 反应效率急剧降低. 两步法以金属氧化物作为中间介质, 通过其氧化还原反应实现太阳能制取燃料, 如反应(1)和(2)式; 其净反应均为水或者 CO_2 的分解, 如下:

引用格式: 李浩, 李鑫, 常哲韶, 等. 基于投影寻踪和层次分析的太阳能热化学制燃料的筛选方法. 科学通报, 2017, 62: 3262–3268

Li H, Li X, Chang Z S, et al. A screening method based on projection pursuit and analytic hierarchy process for solar thermochemical metal oxides fuel production cycles (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 3262–3268, doi: 10.1360/N972017-00268

两步法简洁高效,能有效降低 H_2O 和 CO_2 直接热解制取燃料所需的超高温,成为研究的热点。但是,反应种类繁多^[2~4],从最初的氧化铁、氧化锌等逐渐扩展到了铁酸盐、铁尖晶石、氧化铈、钙钛矿等材料,有400余种化学反应^[5~10]。如何选取适当的太阳能热化学制燃料反应以进行深入研究和产业化,是开展这一领域科研工作所要解决的首要问题。多数研究人员是从文献调研中选择近期的热点反应进行研究,选择依据多是侧重于反应本身的温度、热力学和动力学特性等。这种选择方式比较主观和片面,忽略了反应的很多其他重要指标,如经济性、毒性等因素。只有少数几个机构和研究者的工作涉及筛选方法的问题。

美国能源部(Department of Energy, DOE)在2003年启动太阳能热化学制氢研究项目,对370余种反应进行分期筛选,挑选出最具发展前景的9种反应体系并完成试验性生产^[11]。其筛选时以“发展和运行”为指标对各项评分赋予不同权重,来放大各候选反应间的数值差异,但这一筛选方法对指标进行权重赋值,主观性较强。法国PROMES-CNRS实验室Abanades等人^[12]建立了包含280种热化学制氢反应的数据库,在900~2000℃的温度区间内,挑选出30种值得进一步研究的反应,并对这些反应的焓效率进行了分析,但没有提出明确具体的评价指标。奥地利维也纳技术大学Deutsch等人^[13]在寻找潜在的热化学能量存储系统时,以HSC Chemistry数据库为数据源,通过系数配平的方式遍历数据库,找到满足系数平衡的可能化学反应方程1012个,其中反应形式与热化学制取燃料反应形式相同的有352种,但没有进一步对这些反应进行评估和筛选。

上述筛选方法的研究,或者只是对潜在可行的反应进行罗列,或者在具有多个评判指标时没有明确具体的选评标准,或者评价标准权重的确定过分依赖主观判断,使得后续研究工作难以开展,造成研究工作的继续进行存在一定的盲目性和从众性。

本文提出的基于投影寻踪和层次分析模型的太

阳能热化学反应筛选方法,结合了投影寻踪法和层次分析法这两种方法的优势,较好地解决了在同时具备多个评价指标以及评价指标信息不足时的反应筛选问题,可以有效筛选出适当的化学反应供进一步研究,为研究工作的深入开展提供了参考。

1 投影寻踪和层次分析筛选模型

1.1 筛选方法的整体思路

筛选方法的整体思路如图1所示。对于研究深入、评价指标全面易得的反应(候选反应),确立多个指标对候选反应进行评定,然后采用投影寻踪法,将高维指标数据投影到低维空间,得到反应的客观排序(一次筛选结果)。对于新近出现的、评价指标不够全面完整的候选反应(增补反应),采用层次分析方法,结合专家评分和评价者侧重点,选评得出若干种可深入研究的反应(二次筛选结果)。

1.2 投影寻踪模型

为了全面反映和评估太阳能热化学制取燃料反应的特性,避免忽略掉任何可能的相关信息,在初期搜集资料时所确立的评价指标个数往往较多,多个评价指标构成高维空间数据集。投影寻踪方法(projection pursuit)^[14]是处理高维数据的一种有效算法,其基本思想是将散布于高维空间的数据投影到低维,通过极大化一个反映数据聚类程度的指标,来寻找到最能反映数据结构的投影方式,达到在低维空间上分析高维数据的目的。其数学模型和求解方法如下:

图1 筛选方法整体思路图

Figure 1 General idea diagram for the screening method

(1) 反应评价指标集的归一化处理. 设共有 $i=1,2,\dots, n$ 个待评选反应, 每个反应有 $j=1,2,\dots, p$ 个评价指标, 对于越大越优和越小越优的评价指标, 分别采用

$$x(i,j) = \begin{cases} \frac{x^*(i,j) - x_{\min}(j)}{x_{\max}(j) - x_{\min}(j)}, \\ \frac{x_{\max}(j) - x^*(i,j)}{x_{\max}(j) - x_{\min}(j)}, \end{cases} \quad (4)$$

的极值归一化方式进行处理, 以消除各评价指标量纲不同的影响, 并统一各评价指标的变化范围. 式中 $x^*(i,j)$ 和 $x(i,j)$ 分别为归一化前后的评价指标值序列, $x_{\max}(j)$ 和 $x_{\min}(j)$ 分别为第 j 个评价指标的最大值和最小值.

(2) 构造投影指标函数 $Q(a)$. 即把每个候选反应的 p 维评价指标 $\{x(i,j)|j=1,2,\dots, p\}$ 综合成以 $a=\{a(1), a(2), \dots, a(p)\}$ 为投影方向的一维投影值 $z(i)$

$$z(i) = \sum_{j=1}^p a(j)x(i,j), \quad (5)$$

上式中 a 为单位长度向量. 求解投影值时, 要求投影值 $z(i)$ 的散布特征应为: 局部投影点尽可能密集, 最好凝聚成若干点团, 而在整体上投影点团之间尽可能散开. 因此, 投影指标函数可以表达成

$$Q(a) = S_z D_z, \quad (6)$$

其中 S_z 为投影值 $z(i)$ 的标准差, D_z 为投影值 $z(i)$ 的局部密度. 即

$$S_z = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (z(i) - E(z))^2}{n-1}}, \quad (7)$$

$$D_z = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (R - r(i,j)) \cdot u(R - r(i,j)), \quad (8)$$

其中, $E(z)$ 为序列 $\{z(i)|i=1,2,\dots,n\}$ 的平均值; R 为局部密度的窗口半径, 一般取 $R=0.1D_z$; $r(i,j)$ 表示样本间的距离, $r(i,j)=|z(i)-z(j)|$; $u(t)$ 为一单位阶跃函数, 当 $t \geq 0$ 时, 其值为1, 当 $t < 0$ 时, 其值为0.

(3) 估计最佳投影方向. 通过求解投影指标函数最大化问题来估计最佳投影方向, 即

$$\text{Max} : Q(a) = S_z \cdot D_z, \quad (9)$$

$$\text{s.t.} \sum_{j=1}^p a^2(j) = 1. \quad (10)$$

本文采用遗传算法来求算这一最值问题.

(4) 优劣排序. 把由上一步求得的最佳投影方向 a^* 代入式(5)中, 可得各候选反应的投影值 $z^*(i)$. 按

$z^*(i)$ 值从大到小排列, 则可将候选反应从优到劣进行排序.

1.3 层次分析模型

新近出现的一些太阳能热化学制氢反应, 如氧化铈、钙钛矿等, 尚处于理论分析、材料改型和小规模试验阶段, 反应特性难以准确计量, 反应评价指标不够全面, 分析评价更多依赖于评价者的定性判断. 层次分析法(analytic hierarchy process, AHP)^[15]是一种能够将定性评判过程量化的多准则决策方法, 通过建立递阶层次结构和两两判断矩阵, 可以将复杂模糊的反应评判过程层次化、定量化, 使得评价和筛选过程直观方便. 层次分析法的数学模型和求算思路如下:

(1) 确定候选反应, 明确评价指标和各指标间关系, 建立系统的递阶层次结构.

(2) 采用1~9标度法对同一层次的各元素关于上一层中的某一准则的重要性进行两两比较, 构造两两比较判断矩阵, 如表1所示.

(3) 计算被比较元素对于该准则的相对权重, 并确保一致性. 采用特征根的方法, 即解判断矩阵 A 的特征根问题

$$A\omega = \lambda_{\max}\omega, \quad (11)$$

式中 $\lambda_{\max}$ 是判断矩阵 A 的最大特征根, ω 是相应的特征向量. 所得到的 ω 经归一化后就可作为权重向量.

在给出判断矩阵后应需要进行一致性检验. 其步骤为:

(1) 计算一致性指标 C.I.

$$\text{C.I.} = \frac{\lambda_{\max} - n}{n-1}. \quad (12)$$

(2) 查找相应的平均随机一致性指标 R.I.

表1 1~9 标度法的含义

Table 1 The implication for 1~9 scaling method

标度	含义
1	表示两个元素相比, 具有同样重要性
3	表示两个元素相比, 前者比后者稍重要
5	表示两个元素相比, 前者比后者明显重要
7	表示两个元素相比, 前者比后者强烈重要
9	表示两个元素相比, 前者比后者极端重要
2, 4, 6, 8	表示上述相邻判断的中间值
倒数	若元素 i 与 j 的重要性之比为 a_{ij} , 那么元素 j 与元素 i 重要性之比为 $a_{ji}=1/a_{ij}$

对于1~9阶正互反矩阵计算1000次得到的平均随机一致性指标,依矩阵阶数由低到高, $R.I.=(0, 0, 0.52, 0.89, 1.12, 1.26, 1.36, 1.41, 1.46)$.

(3) 计算一致性比例C.R.

$$C.R.=\frac{C.I.}{R.I.} \quad (13)$$

当 $C.R.<0.1$ 时,认为判断矩阵满足一致性要求,否则就需要调整 A 的元素赋值,直至满足一致性要求.

(4) 计算合成权重,并进行排序.上面所求得的仅是一组元素对于其上一层某一元素的权重向量,为得到最低层元素对总目标的排序权重,即所谓“合成权重”,需自上而下,将单准则下的权重进行合成,并逐层进行总的一致性检验,最终得出底层元素对总目标的排序.

2 计算结果及分析

2.1 一次筛选:基于投影寻踪方法的候选反应评估

由于我国太阳能热化学循环制取燃料的研究起步较晚,国内尚未见有成型完善数据库的相关报道.因此,本文采用美国Sandia国家实验室在“太阳能热化学氢气制备研究”报告附录B^[11]中的数据作为一次筛选的候选反应.该附录中提供了超过350种热化学制氢反应的评分数据,每个候选反应的评分数据包括16项,涵盖经济性、集热器匹配性、研究成熟度、安全和环保性等4个方面,可以较为全面地反映出候选反应的特性.

投影寻踪时的最优值求解采用遗传算法,取初始种群规模为 $n=100$,杂交概率 $pc=0.75$,优秀个体数目 $k=10$,迭代次数为100,得到最佳投影方向为 $\alpha^*=(0.3288, 0.2859, 0.1676, 0.3779, 0.2114, 0.2530, 0.1732, 0.2346, 0.2090, 0.0937, 0.1507, 0.1674, 0.2902, 0.2225, 0.1835, 0.4184)$,金属氧化物所得名次如表2所示,其中PID为文献[11]附录B中的反应编号.氧化铁反应的研究起步早、范围广,但其还原反应温度较高,反应中存在熔化、烧结的问题需要解决;氧化锌反应的研究较为深入,实验规模大,但其属于挥发性反应,需要将热解产物快速分离来防止反应逆向进行,这对反应器的设计和反应流程提出了较高的要求;镍锰铁酸盐、锌锰铁酸盐反应均是从氧化铁反应衍生而来,通过金属离子的掺杂来降低还原温度,提高反应活性,但其反应速率较低,循环周期长^[8].这里选取得分最高的氧化铁、氧化锌、锌锰铁

表2 一次筛选反应名次排序

Table 2 Ranking list for the first screening results

PID	反应名称	投影值 $z^*(i)$	排序名次
7	氧化铁	2.6135	1
6	氧化锌	2.5328	2
194	锌锰铁酸盐	2.5176	3
154	铁酸钠	2.4179	4
2	镍锰铁酸盐	2.3225	5
...	...	...	...

酸盐进入二次筛选.

2.2 二次筛选:基于层次分析的增补反应评估

在文献[11]发表之后的几年内出现了多种新的太阳能热化学金属氧化物制取燃料的反应形式,报告中没有涉及,主要包括氧化铈和钙钛矿两类.氧化铈类材料熔点高,不易烧结,氧气存储和交换能力强,化学动力学过程十分迅速,氧化还原反应中没有相变过程,连续反应循环稳定,是近期热点的研究材料.钙钛矿材料可有效避免高温下中间媒介的烧结问题,其稳定的结构,易于氧气输送的多孔特性,较低的氧化还原温度,使得它成为一种很有前景的太阳能热化学反应材料.

这些反应形式尚处于材料改进和小规模试验阶段,对这些反应及其发展前景的评估,多依赖于评价者的定性判断.因此,本文提出基于层次分析的专家评分方式来对这些反应做出评估.由前面投影寻踪所初选的反应,加上增补的两种反应,参与评选的反应共有5种,分别是 Fe_3O_4/FeO (编号S1), ZnO/Zn (编号S2), $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (编号S3), CeO_2/Ce_2O_3 (编号S4), $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (编号S5).评分指标和层次分析图如图2所示.

表3给出了进入二次筛选反应的一些评价指标参数,由此并结合专家经验,给出各指标下这5种反应的两两比较判断矩阵(判断矩阵赋值见补充材料)^[16-19].经检验这些判断矩阵均满足一致性要求.在评估C1~C5这5个评价指标的相对重要性时,更看重实验规模和产物分离难易程度,还原反应温度和元素丰富度次之,而能量转换效率由于多为理论最大效率,认为其重要程度较低.

经求解可得,5种反应的得分依次为:0.0957, 0.2558, 0.1488, 0.0464, 0.2810.反应依名次先后排序为:钙钛矿类、氧化锌、锌锰铁酸盐、氧化铁、氧化铈.

图2 二次筛选评估的层次分析图

Figure 2 Hierarchical analysis diagram for the second screening

筛选所得的反应,既包括氧化锌等易挥发性氧化物,也包括氧化铁等非挥发性氧化物;既包含最初开始研究的金属氧化物,也有近期新出现的钙钛矿类物质,可见目前各种类型的反应还没有明显的优劣区别,这也符合目前太阳能制燃料反应的研究现状.要提高反应性能,除了探索制备新材料,就当前已知的反应材料,可尝试通过以下方法来提升反应性能:(1)掺杂其他金属元素来降低还原反应温度、提高材料的熔点;(2)改变材料的物理结构,如通过制备纳米尺度的氧化物薄膜,来加快反应速度;(3)以YSZ, ZrO_2 等物质作为载体,通过杂化方式提高反应

物的抗烧结能力,增加有效反应面积^[9].

2.3 结果分析

一次筛选中得到的3种反应均通过了文献[11]中第一阶段评估.与文献[11]中的评估方法相比,本文采用的投影寻踪方法只采用文献[11]附录B中的原始数据,没有额外引入权重赋值,评价更具客观性,而评价者的研究侧重点和偏好性则可通过二次筛选判断矩阵中反应两两比较的评分值及5个评价指标的权重赋值体现.筛选过程分为一次筛选、二次筛选两个步骤进行,既解决了一些候选反应评价指标过多难以有效决策的问题,又解决了一些候选反应评价指标不够全面完善的问题,有效保证了指标过多时评价的客观性和参数模糊不足时评价的有效性.

3 总结

本文提供了一种太阳能热化学反应筛选的新思路.反应评价筛选分为两个步骤进行:一次筛选中运用投影寻踪法充分考察了各个指标的作用,较为全面地反映出多维评估指标所确定的评选系统结构,凸显出评分的客观性;二次筛选中采用层次分析法则充分发挥专家评价的作用,在指标不够全面完整的情况下对新近出现的反应形式做出排序.最终得到候选反应依名次先后排序为:钙钛矿类、氧化锌、锌锰铁酸盐、氧化铁、氧化铈.两步筛选主客观相结合,其筛选结果真实可信,具有一定的参考意义.

表3 增补反应的评价指标参数

Table 3 Evaluation index parameters for supplementary reactions

反应类型	C1(K)	C2	C3	C4	C5	主要缺陷	参考文献
S1	2300	高温烧结问题	反应物丰富易得	37.1% (最大理论值)	小型反应器设计	高温烧结阻碍反应的继续进行	[16]
S2	2000	要及时分离避免逆反应	反应物丰富易得	~17.2% (实验值) 29% (最大理论值)	100 kW反应器试验	反应器材料难以承受还原反应高温,产物分离影响转化率	[17]
S3	1500~1700	没有相变过程	反应物丰富易得	—	材料测试	还原反应转化率低,氧化反应速率低 反应温度高,易产生烧结问题	[18]
S4	~1700	氧化铈部分升华降低还原产率	稀土元素	22% (最大理论值) 0.4% (实验平均值)	50 kW反应器	反应器材料难以承受还原反应高温	[17]
S5	1800	—	稀土元素	16% (理论值)	材料测试	—	[19]

参考文献

- 1 Kodama T, Gokon N. Thermochemical cycles for high-temperature solar hydrogen production. *Chem Rev*, 2007, 107: 4048–4077
- 2 Villafán-Vidales H I, Arancibia-Bulnes C A, Riveros-Rosas D, et al. An overview of the solar thermochemical processes for hydrogen and syngas production: Reactors, and facilities. *Renew Sust Energy Rev*, 2017, 75: 894–908
- 3 Agrafiotis C, Roeb M, Sattler C. A review on solar thermal syngas production via redox pair-based water/carbon dioxide splitting thermochemical cycles. *Renew Sust Energy Rev*, 2015, 42: 254–285
- 4 Scheffe J R, Steinfeld A. Oxygen exchange materials for solar thermochemical splitting of H_2O and CO_2 : A review. *Mater Today*, 2014, 17: 341–348
- 5 Nakamura T. Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures. *Sol Energy*, 1977, 19: 467–475
- 6 Suárez-González A M, Blanco-Marigorta A M, Peña-Quintana A J. Review on hydrogen production technologies from solar energy. In: *Proceedings of International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPQ'11)*. Las Palmas de Gran Canaria, 2011
- 7 Bhosale R R, Shende R V, Puszynski J A. Sol-gel derived NiFe_2O_4 modified with ZrO_2 for hydrogen generation from solar thermochemical water-splitting reaction. *MRS Proc*, 2012, 1387: 1–6
- 8 Jiang Q Q, Tong J H, Chen Z P, et al. Research progress on solar thermal H_2O and CO_2 splitting reactions (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2014, 44: 1834–1848 [蒋青青, 童金辉, 陈真盘, 等. 太阳能光热化学分解 CO_2 和 H_2O 的研究进展. *中国科学: 化学*, 2014, 44: 1834–1848]
- 9 Miller J E, Ambrosini A, Coker E N, et al. Advancing oxide materials for thermochemical production of solar fuels. *Energy Procedia*, 2014, 49: 2019–2026
- 10 Orfila M, Linares M, Molina R, et al. Perovskite materials for hydrogen production by thermochemical water splitting. *INT J Hydrogen Energy*, 2016, 41: 19329–19338
- 11 Perret R. Thermochemical cycle selection and investment priority. Technical Report, Sandia National Laboratories, 2011
- 12 Abanades S, Charvin P, Flamant G, et al. Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy. *Energy*, 2006, 31: 2805–2822
- 13 Deutsch M, Müller D, Aumeyr C, et al. Systematic search algorithm for potential thermochemical energy storage systems. *Appl Energy*, 2016, 183: 113–120
- 14 Fu Q, Zhao X Y. Projection Pursuit Model and Applications (in Chinese). Beijing: Science Press, 2006. 47–99 [付强, 赵小勇. 投影追踪模型及其应用. 北京: 科学出版社, 2006. 47–99]
- 15 Wang L F, Xu S B. An Introduction to Analytic Hierarchy Process (in Chinese). Beijing: China Renmin University Press, 1989. 5–18 [王连芬, 许树柏. 层次分析法引论. 北京: 中国人民大学出版社, 1989. 5–18]
- 16 Charvin P, Abanades S, Flamant G, et al. Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production. *Energy*, 2007, 32: 1124–1133
- 17 Koepf E, Alxneit I, Wieckert C, et al. A review of high temperature solar driven reactor technology: 25 years of experience in research and development at the paul scherrer institute. *Appl Energy*, 2017, 188: 620–651
- 18 Inoue M, Hasegawa N, Uehara R, et al. Solar hydrogen generation with $\text{H}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ system. *Sol Energy*, 2004, 76: 309–315
- 19 Scheffe J R, Weibel D, Steinfeld A. Lanthanum-strontium-manganese perovskites as redox materials for solar thermochemical splitting of H_2O and CO_2 . *Energy Fuel*, 2013, 27: 4250–4257

补充材料

表 S1 五种待评估反应的两两比较判断矩阵

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “基于投影寻踪和层次分析的太阳能热化学制燃料的筛选方法”

A screening method based on projection pursuit and analytic hierarchy process for solar thermochemical metal oxides fuel production cycles

LI Hao^{1,2}, LI Xin^{1*}, CHANG ZheShao^{1,2}, LI YiNan^{1,2} & DAI ShaoMeng^{1,2}

¹ Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: drlixin@mail.iee.ac.cn

Solar energy is one of the best renewable energy and could be a solution to the increasing energy demand and environment alarms. But its intermittence and uneven distribution make it hard to use directly. One promising way to overcome these obstacles is to store and transport solar energy in the form of chemical fuels like hydrogen or syngas, and the process of splitting water or carbon dioxide using metal oxides as recycled reagents is catching more and more attention. In these processes, a metal oxide is thermal reduced in the first step, and then reacted with water or carbon dioxide to produce hydrogen and carbon monoxide, in which the metal is recycled to the first step.

More than 400 redox pairs have been proposed for solar thermochemical cycles. It is a fundamental question that how to select a proper redox pair for further scientific research. The redox pairs can be divided into two categories: one has been fully investigated and has a lot of criteria for evaluation, the other contains new candidates whose evaluation criteria are fuzzy and incomplete.

For the first one, the multidimensional space composed by evaluation criteria is projected to the one dimension space (as a scalar) in the principle of concentrating the points into clusters while separating the clusters at the same time. Genetic algorithm is used to seek the best projection index during the process. The database from Sandia National Laboratories is used as sources, which contains more than 350 thermochemical cycles and each one has 16 criteria. The best projection index is $\mathbf{a}^*=(0.3288, 0.2859, 0.1676, 0.3779, 0.2114, 0.2530, 0.1732, 0.2346, 0.2090, 0.0937, 0.1507, 0.1674, 0.2902, 0.2225, 0.1835, 0.4184)$, and iron oxide, zinc oxide, zinc-manganese ferrite are selected to compared with the redox pairs in the other category.

For the second category, analytic hierarchy process (AHP) integrated with specialist marking method is applied for screening. Due to the features of emerging candidates are fuzzy and incomplete, some universal criteria are selected and scored based on experts' opinion. Then hierarchy structure are built based on the criteria and candidate redox pairs. Pairwise comparison matrices for relative importance judgment are generated based on 1–9 scaling method. If they satisfy consistency check, the normalized eigenvectors of the matrix are the weight value of the corresponding candidate. Ceria and perovskites, two emerging types plus three candidates from the above, are scored for five criteria including reduction temperature, separation complexity, element abundance, energy efficiency and test scale. Through the AHP methods, we get the ranking and final scores of the five candidates: perovskites (0.2810), zinc oxide (0.2558), zinc-manganese ferrite (0.1488), iron oxide (0.0957), and ceria (0.0464). The number in the bracket is the corresponding score of the candidate, which reflects the ranking position.

The screening method, projection pursuit integrated with AHP, helps the decision makers find candidates from multiple criteria without much subjective decisions, as well as find one best suit their goal from the fuzzy and incomplete issues. It gives theoretical reference for the further research of certain redox pairs.

solar thermochemical, metal oxide, fuel production, screening method, projection pursuit, analytic hierarchy process

doi: 10.1360/N972017-00268