

Eksperimentalno ispitivanje značajki svežnja PEM elektrolizatora

Magdić, Lucija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:778749>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-16**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Lucija Magdić

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentorica:

Prof. dr. sc. Ankica Kovač, MEng. AE.

Studentica:

Lucija Magdić

Zagreb, 2020.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodostrojarški i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

| | |
|-------------------------------------|--------|
| Sveučilište u Zagrebu | |
| Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
| Datum | Prilog |
| Klasa: | |
| Ur.broj: | |

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Lucija Magdić** Mat. br.: 0035210573

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Eksperimentalno ispitivanje značajki svežnja PEM elektrolizatora**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Experimental characterization of PEM electrolyzer stack**

Opis zadatka:

Vodik se danas smatra jednim od najboljih rješenja za pohranu energije. Uz rastući kapacitet lokaliziranih obnovljivih izvora energije koji prelaze gigavatni raspon, potreban je i sustav pohrane jednake veličine. PEM elektroliza pruža održivo rješenje za proizvodnju vodika i dobro se kombinira s obnovljivim izvorima energije poput vjetra i sunca. U tom kontekstu, u punionici vodika pri Laboratoriju za energetska postrojenja FSB-a, instaliran je komercijalni svežanj PEM elektrolizatora koji treba osigurati dovoljnu količinu vodika za potrebe bicikla na vodik.

U radu je potrebno:

1. Postaviti eksperimentalnu stazu i izraditi shemu mjernih lanaca.
2. Provesti eksperimentalna mjerenja.
3. Izraditi dijagrame radne (UI) karakteristike svežnja te punjenja i pražnjenja spremnika vodika.
4. Na temelju dobivenih rezultata definirati optimalni režim rada sustava, proračunati stvarne kapacitete svežnja i spremnika, te ih usporediti s vrijednostima navedenima u tehničkim specifikacijama.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
28. studenog 2019.

Datum predaje rada:
1. rok: 21. veljače 2020.
2. rok (izvanredni): 1. srpnja 2020.
3. rok: 17. rujna 2020.

Predviđeni datumi obrane
1. rok: 24.2. – 28.2.2020
2. rok (izvanredni): 3.7.2020
3. rok: 21.9. - 25.9.2020

Zadatak zadao:

Doc. dr. sc. Ankica Kovač, MEng. AE.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Igor Balen

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Veliku zahvalnost dugujem doc. dr. sc. Ankici Kovač i doktorandu Mateju Paranosu na pruženoj pomoći i nesebičnom stajanju na raspolaganju tijekom izrade završnog rada.

Najviše zahvaljujem svojoj obitelji, prijateljima, kolegama, koji su bili uz mene tijekom studija i izrade ovog rada, koji su moje studiranje učinili jednim lijepim i nezaboravnim iskustvom, te uz koje je sve proteklo puno brže i lakše.

Lucija Magdić

SADRŽAJ

| | |
|---|------------|
| POPIS SLIKA..... | ii |
| POPIS TABLICA..... | iii |
| POPIS OZNAKA..... | iv |
| SAŽETAK..... | v |
| SUMMARY..... | vi |
| 1. UVOD..... | 7 |
| 2. PROIZVODNJA VODIKA..... | 8 |
| 2.1. Elektroliza vode..... | 11 |
| 3. ELEKTROLIZATOR..... | 13 |
| 3.1. PEM elektrolizator..... | 14 |
| 4. EKSPERIMENTALNI SUSTAV ZA PROIZVODNJU VODIKA..... | 17 |
| 4.1. Pokretanje elektrolizatora..... | 17 |
| 4.2. Tehničke specifikacije..... | 19 |
| 5. EKSPERIMENTALNA MJERENJA..... | 20 |
| 5.1. U-I karakteristika..... | 22 |
| 5.2. Punjenje spremnika vodika..... | 25 |
| 6. ZAKLJUČAK..... | 32 |
| 7. LITERATURA..... | 33 |

POPIS SLIKA

Slika 2.1 Izvori iz kojih se dobiva vodik

Slika 2.2 Osnovni princip procesa elektrolize

Slika 3.1 Princip rada PEM elektrolizatora

Slika 4.1 Komponente elektrolizatora

Slika 4.2 Sastavljanje elektrolizatora

Slika 4.3 Punjenje spremnika destiliranom vodom

Slika 5.1 Eksperimentalna staza

Slika 5.2 PEM elektrolizator

Slika 5.3 Laboratorijski izvor istosmjerne struje

Slika 5.4 Dodatna oprema, s lijeva na desno: ampermetar, voltmetar, termometar s termoparom

Slika 5.5 U-I karakteristika pri $t = 16\text{ °C}$

Slika 5.6 U-I karakteristika pri $t = 23\text{ °C}$

Slika 5.7 Spremnik vodika

Slika 5.8 Proizvodnja vodika pri $U = 11\text{ V}$; $I = 0,8\text{ A}$

Slika 5.9 Proizvodnja kisika pri $U = 11\text{ V}$; $I = 0,8\text{ A}$

Slika 5.10 Proizvodnja vodika pri $U = 12\text{ V}$; $I = 1,5\text{ A}$

Slika 5.11 Proizvodnja kisika pri $U = 12\text{ V}$; $I = 1,5\text{ A}$

Slika 5.12 Proizvodnja vodika pri $U = 13\text{ V}$; $I = 2,5\text{ A}$

Slika 5.13 Proizvodnja kisika pri $U = 13\text{ V}$; $I = 2,5\text{ A}$

Slika 5.14 Proizvodnja vodika u ovisnosti o napon

POPIS TABLICA

Tablica 2.1 Toplinske značajke vodika

Tablica 2.2 Metode dobivanja vodika

Tablica 3.1 Tipovi i usporedba elektrolizatora

Tablica 4.1 Tehničke specifikacije elektrolizatora prema proizvođaču

Tablica 5.1 Iznosi napona i struje pri različitim temperaturama

POPIS OZNAKA

| Oznaka | Jedinica | Opis |
|--------------------------------|-------------------------|---|
| ΔG | kJ kmol^{-1} | Promjena Gibbsove energije |
| ΔH | kJ kmol^{-1} | Promjena entalpije |
| T | K | Temperatura elektrolita |
| ΔS | kJ K^{-1} | Promjena entropije |
| U_{rev} | V | Reverzibilni napon |
| U_m | V | Termoneutralni napon |
| $V_{H2} \text{ (proizvedeno)}$ | m^3 | Volumen proizvedenog vodika |
| $V_{H2} \text{ (proračunato)}$ | m^3 | Volumen proračunatog vodika |
| t | $^{\circ}\text{C}$ | Temperatura prostorije |
| U | V | Napon elektrolizatora |
| I | A | Struja elektrolizatora |
| R_{all} | Ω | Sveukupni otpor u procesu elektrolize |
| R_1 | Ω | Električni otpor pri protjecanju električne struje kroz spojeve na anodi |
| R_a | Ω | Otpor anode |
| R_{O2} | Ω | Otpor proizvedenog kisika |
| R_i | Ω | Otpor iona |
| R_d | Ω | Otpor membrane |
| R_{H2} | Ω | Otpor proizvedenog vodika |
| R_c | Ω | Otpor katode |
| R_2 | Ω | Električni otpor pri protjecanju električne struje kroz spojeve na katodi |
| p | Pa | Tlak |
| V | m^3 | Volumen |
| N | mol | Količina |
| R_m | J (K mol)^{-1} | Opća plinska konstanta |
| T | K | Temperatura |
| q_v | m^3/s | Volumni protok |
| P | W | Snaga elektrolizatora |
| H_g | kJ m^{-3} | Gornja ogrjevna vrijednost |

SAŽETAK

Korištenje fosilnih goriva uzrokuje emisije ugljikovog dioksida (CO₂) koje dovode do klimatskih promjena i zagađenja okoliša. Kao alternativa fosilnim gorivima nameću se obnovljivi izvori energije (OIE) sa svojim velikim potencijalom, no zbog njihove intermitentnosti u sustave s OIE uvode se spremnici energije. U tome važnu ulogu dobiva vodik i tehnologije koje se bave njegovom proizvodnjom, pohranom, distribucijom i iskorištavanjem.

U ovom završnom radu opisan je osnovni princip procesa elektrolize za proizvodnju vodika, te termodinamike koja se odvija tijekom samog procesa.

Naglasak je na elektrolizatoru s protonski izmjenjivom membranom (PEM), čije su komponente prikazane i opisane u ovom radu, kao i način pokretanja i rada cijelog sustava

Ispitan je rad PEM elektrolizatora u realnim laboratorijskim uvjetima, pri različitim parametrima, te su rezultati uspoređeni s podacima navedenim u tehničkoj specifikaciji proizvođača.

Ključne riječi: vodik, elektroliza, PEM elektrolizator, gorivni članak

SUMMARY

Climate changes and pollution caused by emission of carbon dioxide (CO₂), are the consequences of using fossil fuels. Alternative to fossil fuels could be renewable energy sources (RES) with its great potential. Because of its intermittency, in the RES based systems energy storage is needed. This is where hydrogen and technologies of its production, storage, distribution and usage have an important role.

This thesis describes the basic principle of process of electrolysis for hydrogen production, and the thermodynamics that is taking place in this process.

The accent is on proton exchange membrane (PEM) electrolyzer, whose components are shown and described. It is also described how to start and operate the whole system.

The operating of PEM electrolyzer is tested in real laboratory conditions and compared to the values in technical specifications given by electrolyzer manufacturer.

Key words: hydrogen, electrolysis, PEM electrolyzer, fuel cell

1. UVOD

Svima je poznat negativan utjecaj korištenja fosilnih goriva na okoliš. Globalno zatopljenje, zagađenje okoliša, ugrožavanje zdravlja ljudi i životinja prisiljava na pronalazak alternativnih izvora energije te načina na koji možemo tu energiju iskorištavati i pohranjivati. Isto tako, količina fosilnih goriva je ograničena te se predviđa da raspoložive rezerve neće biti dovoljne za pokrivanje sve veće potrebe za energijom. Tako OIE dobivaju sve više na važnosti obzirom da nemaju štetan utjecaj na okoliš. Također, OIE su dostupni u neograničenim količinama za razliku od fosilnih goriva. S druge strane, javljaju se određeni problemi pri iskorištavanju OIE. Kao primjer će poslužiti Sunčeva energija. Energiju iz Sunca može se proizvoditi samo u intervalima u kojima se javlja dovoljna količina Sunčevog ozračenja, odnosno danju. Kako bi se ista energija mogla koristiti i noću, potrebno je višak proizvedene energije pohraniti. Postojeća tehnologija pohrane električne energije još uvijek je nedovoljno razvijena i u većini slučajeva vrlo skupa. Kao idealno rješenje za pohranu energije nameće se vodik, koji se može transportirati i koristiti gdje god i kada god je to potrebno. Energija pohranjena u vodik nailazi na široku primjenu, posebice u automobilske industriji, budući da već postoje vozila koja koriste vodik kao gorivo, a u velikom broju zemalja postoji i djelomično izgrađena infrastruktura za vozila pogonjena vodikom [1]. U njima se vodik koristi u gorivnim člancima, u kojima se kemijska energija vodika pretvara u električnu energiju, a kao popratni nus produkti javljaju se voda i toplina. Zbog svoje visoke učinkovitosti i vrlo niske ili gotovo nikakve emisije stakleničkih plinova, vodik i gorivni članci imaju ogroman potencijal kada se govori o redukciji stakleničkih plinova. Pri tome je također vrlo bitno da se vodik proizvodi korištenjem OIE, jer ukoliko ga se proizvodi iz npr. ugljena, doći će do stvaranja nus produkata poput CO₂ , koji dovode do ranije spomenutih posljedica. Najveći potencijal u proizvodnji vodika bez popratnih štetnih emisija ima elektroliza vode, dugo poznata i već komercijalizirana tehnologija, koja u kombinaciji s OIE daje vodik čistoće preko 99%. Najveća prepreka proizvodnji vodika elektrolizom vode korištenjem OIE je vrlo visoka cijena proizvodnje. Smanjenjem troškova opreme i njenog održavanja, kao i poboljšanjem učinkovitosti i radnog vijeka sustava za proizvodnju vodika, postiže se smanjenje cijene proizvodnje čistog vodika, čime bi on u budućnosti mogao konkurirati i u potpunosti zamijeniti konvencionalna goriva [2].

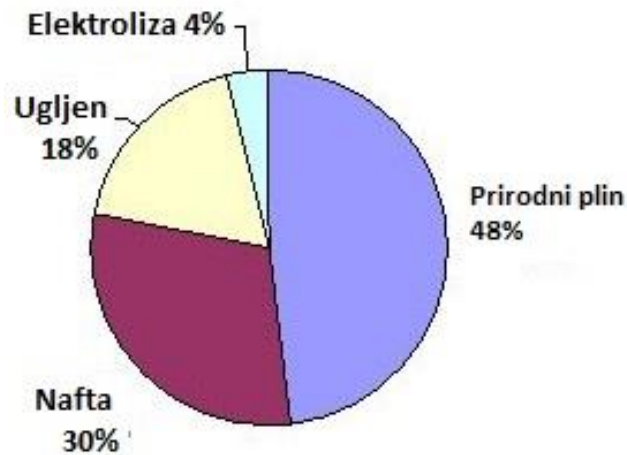
2. PROIZVODNJA VODIKA

Vodik je najmanji, najlakši i najzastupljeniji element u svemiru. Na Zemlji ga nema slobodnog, već ga se nalazi vezanoga u različitim spojevima. To je neotrovan plin bez mirisa i boje. Njegova struktura predstavlja najjednostavniju atomsku strukturu, a njegov najčešći izotop ima samo jedan proton i jedan neutron u jezgri te jedan elektron u elektronskom omotaču [3]. Toplinske značajke vodika dane su u **Tablici 2.1**.

Tablica 2.1 Toplinske značajke vodika [4]

| Toplinske značajke vodika H ₂ | |
|---|--|
| Molekularna masa, M | 2,016 kg kmol ⁻¹ |
| Molarni volume (0°C), v _m | 22,43 m _n ³ kmol ⁻¹ |
| Gustoća u plinovitom stanju, ρ | 0,08988 kg m ⁻³ |
| Gustoća u tekućem stanju, ρ | 70,8 kg m ⁻³ |
| Temperatura tališta, T | 13,95 K |
| Temperatura vrelišta, T | 20,37 K |
| Kritična temperature, T | 33,25 K |
| Kritični tlak, p | 12,94 bar |
| Kritična gustoća, ρ | 31 kg m ⁻³ |
| Gornja ogrijevna vrijednost, H _g | 12770 kJ m ⁻³ |
| Donja ogrijevna vrijednost, H _d | 10760 kJ m ⁻³ |
| Specifična toplina kod 0 °C, c _p | 14,235 kJ kg ⁻¹ K ⁻¹ |

Vodik se proizvodi i koristi u industriji već preko sto godina. Od ukupne svjetske proizvodnje vodika, oko 97% vodika se dobiva iz fosilnih goriva kako je prikazano na **Slici 2.1** [5].



Slika 2.1 Izvori iz kojih se dobiva vodik [6]

Neki od najpoznatijih načina dobivanja vodika su rasplinjavanje ugljena i reformiranje ugljikovodika vodenom parom. Iako je proizvodnja vodika na ove načine jeftinija od proizvodnje vodika elektrolizom vode, ovdje se javlja popratna emisija CO₂ [7]. Zato dolazi do razvoja tehnologija koje omogućavaju proizvodnju vodika koja neće uzrokovati neželjene nusprodukte. Elementarni vodik ne može se naći na Zemlji, no zato ga u obliku spojeva ima u ogromnim količinama, a ponajviše u obliku vode, koja prekriva gotovo dvije trećine površine Zemlje. To znači da postoji ogroman spremnik koji se može koristiti za dobivanje vodika, razlaganjem vode na vodik i kisik [7]. Od procesa proizvodnje vodika razlaganjem vode najpoznatiji su elektroliza vode, termokemijsko razlaganje vode i biofotoliza vode. Prednost korištenja vodika kao goriva je ta što se on prilikom elektrokemijskog izgaranja u gorivnome članku ponovno spaja s kisikom i stvara vodu, koja može dalje koristiti za proces elektrolize u sustavu elektrolizatora. Time se ostvaruje zatvoreni kružni ciklus vodika u prirodi [4]. U **Tablici 2.2** prikazane su različite metode dobivanja vodika.

Tablica 2.2 Metode dobivanja vodika [6]

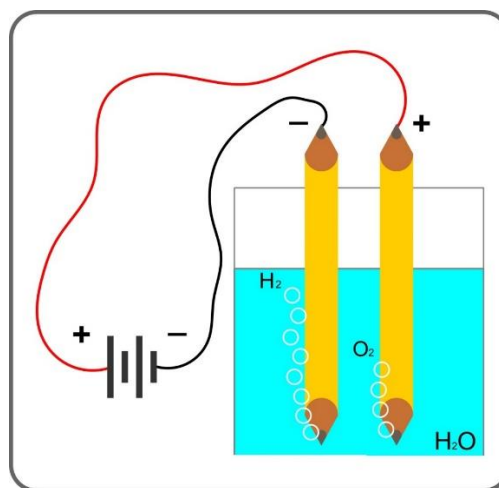
| Metoda dobivanja vodika | Prednosti | Nedostaci | Učinkovitost [%] | Cijena [\$/kg] |
|---|---|---|-------------------------|-----------------------|
| Reformiranje ugljikovodika vodenom parom | Razvijena tehnologija i postojeća infrastruktura | Emisije CO, CO ₂ , ograničeni izvori | 74-85 | 2,27 |
| Rasplinjavanje ugljena | Jeftina sirovina | Vodik niske čistoće | 30-40 | 1,77-2-05 |
| Biofotoliza vode | Nema emisije stakleničkih plinova, neograničeni izvor | Niska učinkovitost, može se koristiti samo danju kada ima Sunca | 0,06 | 8-10 |
| Termokemijsko razlaganje vode | Čista i održiva energija | Visoki troškovi, problem s korozijom | 20-45 | 8-8,40 |
| Elektroliza | Komercijalizirana tehnologija, bez emisije stakleničkih plinova, postojeća infrastruktura | Nedovoljno razvijene tehnologije pohrane i transporta proizvedenog vodika | 60-80 | 10,30 |

Od spomenutih metoda proizvodnje vodika bez popratne emisije CO₂, najveći potencijal za daljni razvoj i istraživanje pokazuje elektroliza vode zahvaljujući svojoj visokoj učinkovitosti, a uz smanjenje troškova u budućnosti zamijenit će proizvodnju vodika reformiranjem ugljikovodika.

2.1. Elektroliza vode

Elektroliza je elektrokemijski postupak razlaganja vode na vodik i kisik uslijed djelovanja vanjskog istosmjernog izvora napona koji uzrokuje da električna struja prolazi kroz elektrolit. Vanjski istosmjerni izvor napajanja spaja se na elektrode. Elektrode trebaju biti električki vodljive i obično su izrađene od metala poput platine, te su u kontaktu s radnim medijem, odnosno elektrolitom. Prostor između elektroda odjeljuje se membranom kako bi se spriječile moguće reakcije proizvedenih vodika i kisika [4, 9]. Proces elektrolize započinje dovođenjem istosmjernog napona između elektroda, a sve to uz prisutnost elektrolita,. Kod elektrolizatora s tekućim elektrolitom kao elektrolit koriste se otopine natrijevog hidroksida (NaOH) i kalijevog hidroksida (KOH) [4]. Elektrolitskom disocijacijom stvaraju se ioni koji putuju prema elektrodi suprotnog naboja. Negativno nabijeni ioni (anioni) izlučivati će se na pozitivnoj elektrodi (anodi), dok će pozitivni ioni (kationi) putovati prema negativnoj elektrodi (katodi). Na elektrodama dolazi do izbivanja i izlučivanja iona kao atoma ili molekula, pri čemu anioni predaju višak elektrona anodi (oksidacija), a u isto vrijeme kationi na katodi primaju jednaku količinu elektrona (redukcija). Time se uz pomoć iona elektricitet prenosi s jedne elektrode na drugu, pa kroz elektrolit počne teći električna struja. Razvijanje plinova uzrokuje nastanak mjehurića koji su vidljivi oko obje elektrode. Proizvedeni vodik zatim se može pohraniti i koristiti prema potrebi [4].

Na **Slici 2.2** prikazan je osnovni princip procesa elektrolize.



Slika 2.2 Osnovni princip procesa elektrolize [10]

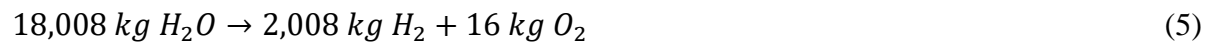
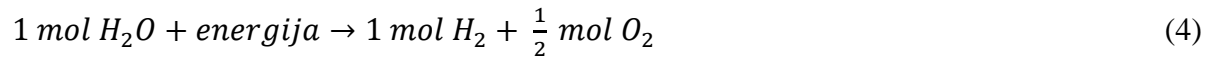
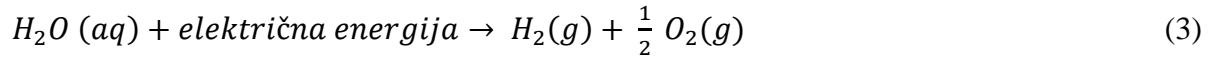
Na katodi (negativnoj elektrodi) se odvija proces redukcije, odnosno nastaje plinoviti vodik prema jednačbi (1) [4]:



Na anodi (pozitivnoj elektrodi) dolazi do oksidacije, odnosno nastajanja kisika:



Ukupna reakcija razlaganja vode procesom elektrolize prikazana je sljedećim jednažbama [4]:



3. ELEKTROLIZATOR

Elektrolizator je uređaj u kojemu se procesom elektrolize vode proizvode vodik i kisik. Obično se sastoji od dvije elektrode uronjene u elektrolit između kojih je postavljena membrana. Materijali i način izrade elektroda u elektrolizatoru ovise o njegovoj primjeni i uvjetima rada. Elektrolizatori se dijele prema tipu elektrolita koji se u njemu koristi. Ta podjela je najčešće na elektrolizatore s tekućim i krutim elektrolitom. Danas su najzastupljeniji alkalni i PEM elektrolizatori.

Alkalni elektrolizator sadrži tekući elektrolit, dok PEM elektrolizator (elektrolizator s za protone propusnom membranom) ima elektrolit u krutom obliku. U alkalnim elektrolizatorima kao elektrolit najčešće se koristi otopina KOH u vodi – kalijeva lužina, odnosno NaOH u vodi – natrijeva lužina [4]. Učinkovitost alkalnih elektrolizatora seže i do 80%. Najučinkovitiji su kada rade s niskom stopom proizvodnje pri malim gustoćama struje [11]. U **Tablici 3.1** prikazana je usporedba različitih tipova elektrolizatora s njihovim prednostima i nedostacima.

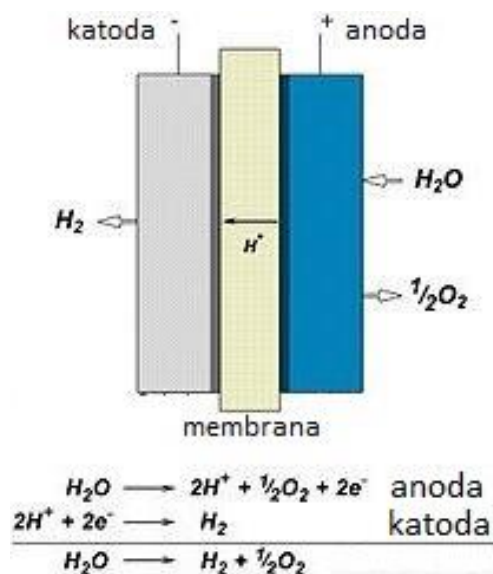
Tablica 3.1 Tipovi i usporedba elektrolizatora [6]

| Tip elektrolizatora | Prednosti | Nedostaci |
|---------------------------------|---|--|
| Alkalni elektrolizator | Razvijena tehnologija, niski troškovi, učinkovitost 70-80%, komercijalizirano | Rad pri niskim gustoćama struje, nizak radni tlak (3-30 bar) |
| Elektrolizator s krutim oksidom | Visoka učinkovitost 90-100%, visoki radni tlak | Zahtijeva rad na visokim temperaturama (700-800 °C) |
| PEM elektrolizatori | Visoke gustoće struje, kompaktna konstrukcija sustava, brzi odzivi, visoka stopa proizvodnje vodika visoke čistoće (99,99%), visoka učinkovitost 80-90% | Visoke cijene pojedinih komponenti |

U ovom radu fokus je na PEM elektrolizatoru te su svi eksperimenti i mjerenja odrađeni na njemu.

3.1. PEM elektrolizator

PEM elektrolizatori se počinju koristiti 1960.-ih godina, kada ih je General Electrics prvi put razvio kako bi nadomjestio takozvane nedostatke alkalnih elektrolizatora. PEM elektrolizator sadrži krutu protonski izmjenjivu membranu koja propušta protone od anode prema katodi i služi kao prepreka elektronima. Prednosti ove membrane su vrlo niska propusnost plinova, visoka provodljivost protona ($0,1 \pm 0,2 \text{ S cm}^{-1}$), mala debljina (100-200 μm , što je pogodno zbog malih ohmskih gubitaka) i mogućnost rada na visokim tlakovima. Općenito je PEM elektrolizator vrlo dobar izbor zbog vrlo dobre učinkovitosti, brze reakcije, mogućnosti rada na visokim gustoćama struje (preko 2 A cm^{-2}), te mogućnosti rada na nižim temperaturama (20-80 $^{\circ}\text{C}$) [10]. PEM elektrolizatori su obično manjih snaga i namijenjeni su za rad u malim sustavima, što ih čini vrlo korisnima za razvoj tehnologije koja bi elektrolizu obavljala u samom vozilu, no moguće je proizvesti i PEM elektrolizatore većih snaga, kao što je elektrolizator proizvođača Hydrogenics čija instalirana snaga seže i do 15 MW [13]. Na **Slici 3.1** je prikazan proces koji se odvija u PEM elektrolizatoru.



Slika 3.1 Princip rada PEM elektrolizatora [12]

Da bi došlo do procesa elektrolize, istosmjerni napon mora biti veći ili jednak reverzibilnom naponu U_{rev} koji iznosi 1,23 V. Prije tog napona nema procesa elektrolize [4].

Kao što je već prije objašnjeno, na anodi dolazi do procesa oksidacije, gdje se elektroni predaju pozitivnoj katodi i dolazi do izlučivanja plinovitog kisika, kao što je opisano jednadžbom (2).

Membrana propušta nastale protone, koji dolaze do negativno nabijene elektrode (katode), tamo se spajaju s elektronima i nastaju molekule vodika:



Za razdvajanje vode na kisik i vodik potrebno je dovesti energiju. Minimalna potrebna energija da bi se proces elektrolize mogao odvijati, može se izračunati iz Gibbsove energije. Pri standardnim okolišnim uvjetima ($T=298,15 \text{ K}$, $p=1 \text{ bar}$), Gibbsova energija može se prema [8] izračunati iz izraza:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (8)$$

gdje su:

$\Delta G / \text{kJ kmol}^{-1}$ – promjena Gibbsove energije, $\Delta H / \text{kJ kmol}^{-1}$ – promjena entalpije, T / K – temperature elektrolita, $\Delta S / \text{J K}^{-1}$ – promjena entropije.

Ukupna promjena entalpije jednaka je razlici entalpija između produkata (kisika i vodika) i reaktanata (voda). Isto se odnosi i na ukupnu promjenu entropije [4].

Pri standardnim okolišnim uvjetima reakcija razlaganja vode na vodik i kisik ne odvija se spontano, što znači da je promjena Gibbsove energije pozitivna te pri standardnim uvjetima ona iznosi $\Delta G^0 = 237 \text{ kJ mol}^{-1}$ te je to maksimalan mogući koristan rad. Preko Gibbsove energije može se dobiti električna energija za reverzibilni elektrokemijski proces ili reverzibilni napon, koja se računa prema [4]:

$$U_{rev} = \frac{\Delta G}{z F} \quad (9)$$

gdje su:

U_{rev} / V – reverzibilni napon (pri standardnim uvjetima iznosi 1,23 V), $z = 2$ – broj izmijenjenih elektrona po reakciji, $F = 96485 \text{ A s mol}^{-1}$ – Faradayeva konstanta.

Tijekom procesa elektrolize dolazi do pojave entropije pa je ukupni iznos energije koji se mora dovesti da bi se odvio proces razlaganja vode jednak promjeni entalpije. Standardna entalpija za razlaganje vode iznosi 286 kJ mol^{-1} .

$$U_{tn} = \frac{\Delta H}{z F} \quad (10)$$

gdje je;

U_m – termoneutralni napon (pri standardnim uvjetima iznosi 1,482 V) [4].

Učinkovitost elektrolizatora definira se kao omjer dobivene energije i uložene energije. Energetska učinkovitost elektrolizatora računa se kao omjer termoneutralnog napona i napona na elektrolizatoru [4]:

$$\eta = \frac{U_{tn}}{U} \quad (11)$$

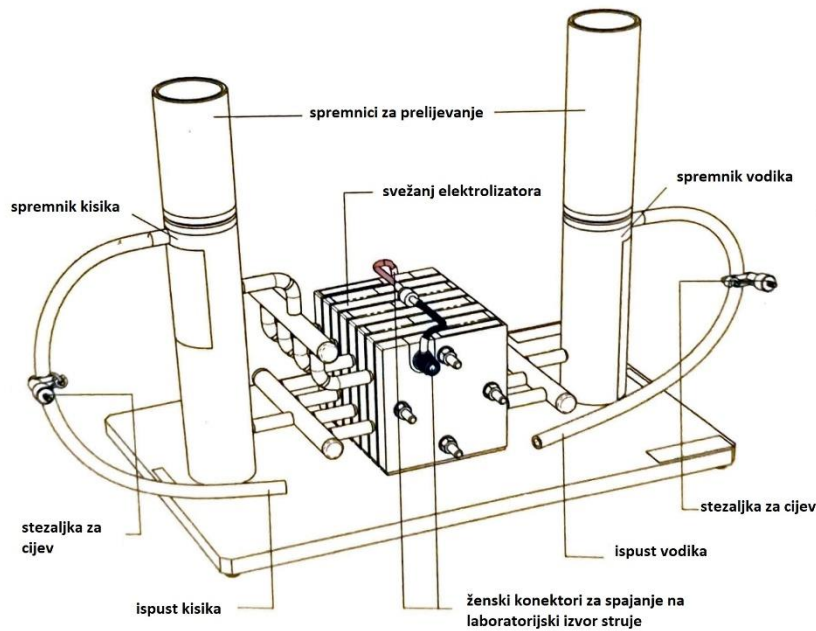
Faradayeva učinkovitost računa se kao omjer stvarne i teorijske maksimalne količine proizvedenog vodika [4]:

$$\eta_F = \frac{V_{H_2(\text{proizvedeno})}}{V_{H_2(\text{proračunato})}} \quad (12)$$

4. EKSPERIMENTALNI SUSTAV ZA PROIZVODNJU VODIKA

Eksperimentalna mjerenja su provedena na PEM elektrolizatoru. U ovom elektrolizatoru, voda se pomoću elektrolita i struje razlaže na kisik i vodik, kako je već pokazano jednadžbom (3).

Na **Slici 4.1** su prikazane komponente elektrolizatora.

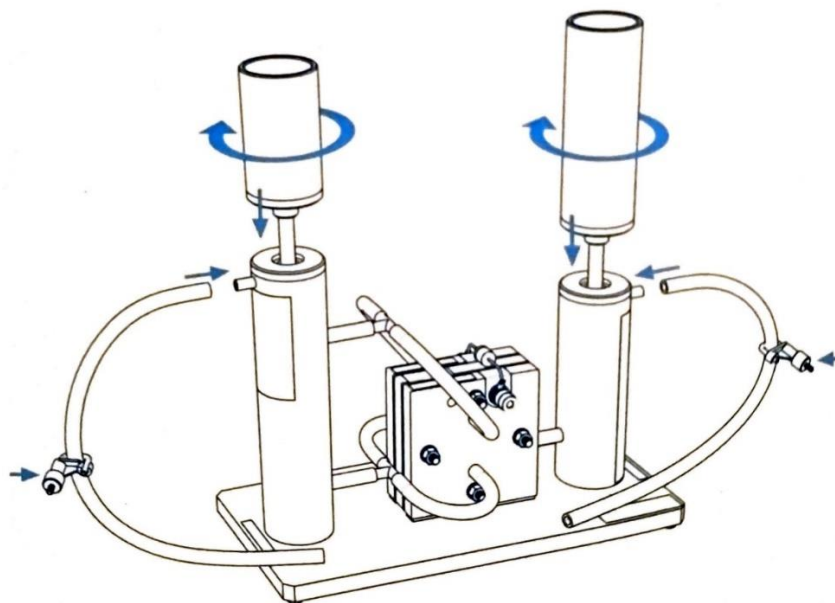


Slika 4.1 Komponente elektrolizatora [14]

Sustav za proizvodnju vodika sastoji se od elektrolizatora koji je izrađen kao svežanj koji se sastoji od 7 serijski spojenih članaka, te spremnika vodika i spremnika kisika. Na svežnju se nalaze dva konektora koja služe za spajanje na laboratorijski izvor istosmjerne struje.

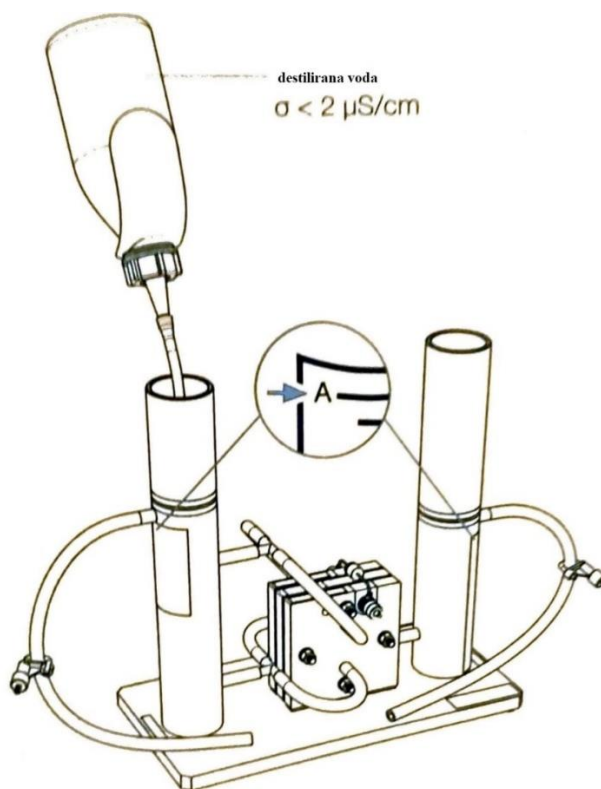
4.1. Pokretanje elektrolizatora

Elektrolizator je sastavljen i pokrenut slijedeći upute proizvođača. Potrebno je pričvrstiti spremnike za prelijevanje na spremnike za vodik i kisik. Zatim se na spremnike za vodik i kisik pričvrste cijevi za odvod kisika i vodika, na koje je onda potrebno staviti stezaljke. Proces sastavljanja elektrolizatora prikazan je na **Slici 4.2**.



Slika 4.2 Sastavljanje elektrolizatora [14]

Zatim je bilo potrebno napuniti spremnike destiliranom vodom do razine označene slovom A, kako je prikazano na **Slici 4.3**.



Slika 4.3 Punjenje spremnika destiliranom vodom [14]

Elektrolizator se potom spaja na laboratorijski izvor istosmjerne struje. Maksimalni napon na kojem elektrolizator radi je 14 V. Nakon što je sve spojeno i priključeno na izvor struje, elektrolizator može započeti s radom.

4.2. Tehničke specifikacije

U **Tablici 4.1** prikazane su tehničke specifikacije elektrolizatora prema proizvođaču u kojoj su navedene glavne značajke svežnja elektrolizatora poput nazivne snage, dozvoljenoga radnog napona i radne struje.

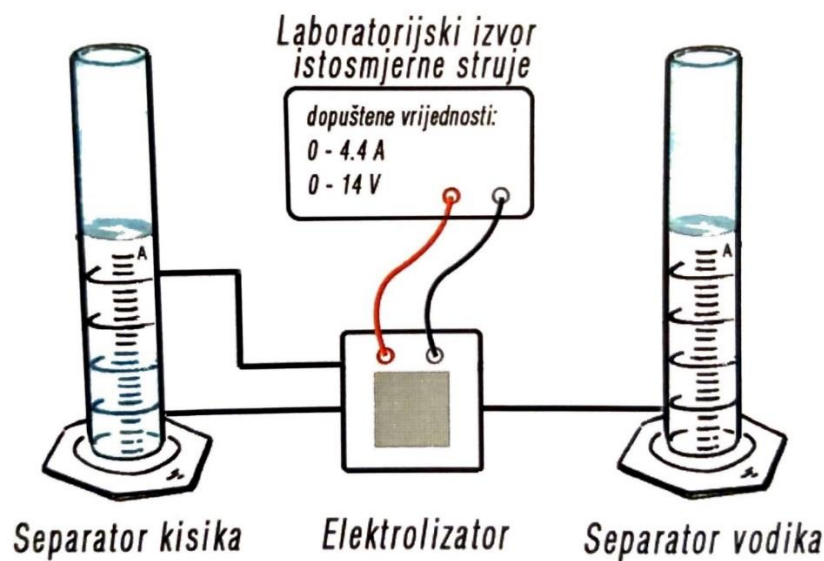
Tablica 4.1 Tehničke specifikacije elektrolizatora prema proizvođaču [14]

| | |
|--|---|
| Ime proizvoda | PEM elektrolizator |
| Dimenzije | 250 x 330 x 200 mm |
| Masa | 1850 g |
| Broj članaka | 7 |
| Dimenzije elektroda | 40 x 40 mm |
| Radni medij | Destilirana voda, $\sigma < 2 \mu\text{S/cm}$ |
| Volumen vode na strani vodika | Otprilike 90 ml |
| Volumen vode na strani kisika | Otprilike 130 ml |
| Dozvoljeni radni napon | 0 – 14 VDC |
| Dozvoljena radna struja | 0 – 4,4 A |
| Nazivna snaga | 56 W |
| Proizvodnja vodika pri nazivnoj snazi | 230 cm ³ /min |
| Proizvodnja kisika pri nazivnoj snazi | 115 cm ³ /min |
| Volumen spremnika za vodik | 80 cm ³ |
| Volumen spremnika za kisik | 40 cm ³ |
| Dozvoljeni radni tlak | 0 – 20 mbar |

Ovi podaci korišteni su za usporedbu s radom elektrolizatora u realnim laboratorijskim uvjetima i stvarnim kapacitetima svežnja elektrolizatora i spremnika.

5. EKSPERIMENTALNA MJERENJA

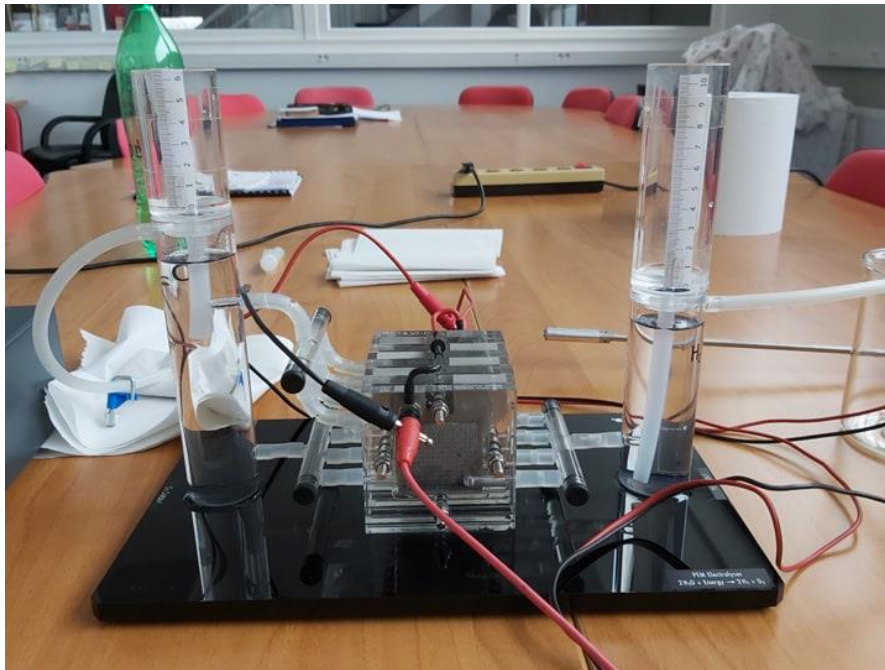
Eksperimentalna mjerenja odrađena u okviru ovog završnog rada odvijala su se u Laboratoriju za energetska postrojenja Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Svrha provedenih eksperimentalnih mjerenja bila je određivanje radne (U-I) karakteristike PEM elektrolizatora pri dvije različite temperature, te punjenje i pražnjenje spremnika vodika. Shema eksperimentalnog sustava za proizvodnju vodika prikazana je na **Slici 5.1**.



Slika 5.1 Eksperimentalna staza [14]

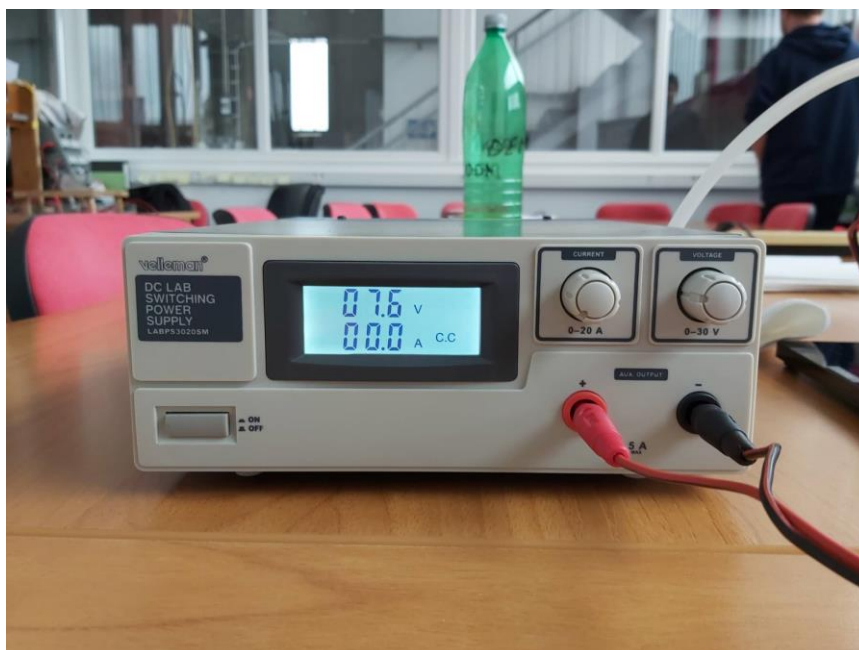
Uz elektrolizator koji je spojen na laboratorijski izvor istosmjerne struje, u eksperimentu su korišteni ampermetar i voltmetar koji su služili za provjeru očitavanja napona i struje na laboratorijskom izvoru, te termometar za očitavanje temperature prilikom mjerenja.

Na **Slici 5.2** prikazan je PEM elektrolizator čija U-I karakteristika se mjerila.



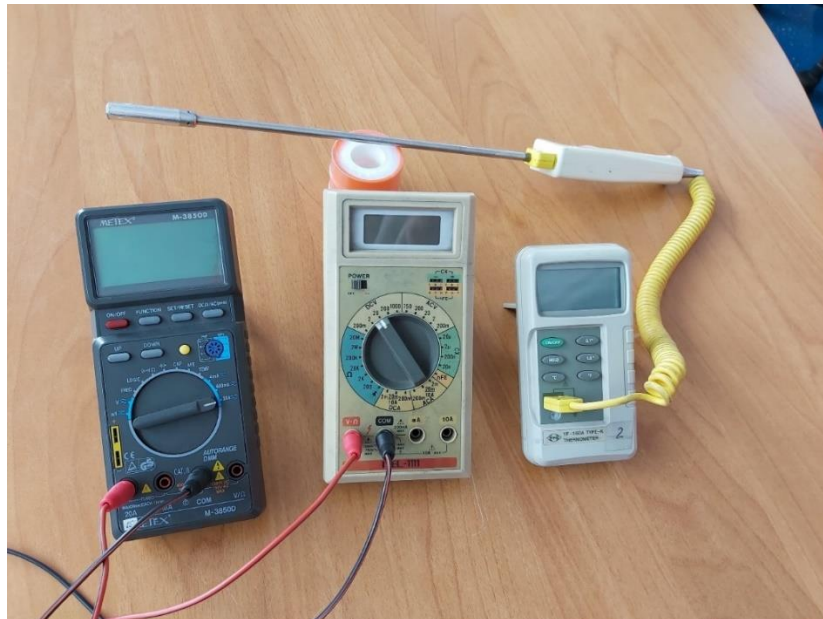
Slika 5.2 PEM elektrolizator

Na **Slici 5.3** prikazan je korišteni laboratorijski izvor istosmjerne struje. Raspon struje na kojem radi ovaj laboratorijski izvor struje je 0-20 A, a napona 0-30 V. Maksimalna snaga koju može dati prema tome iznosi 600 W.



Slika 5.3 Laboratorijski izvor istosmjernje struje

Na **Slici 5.4** prikazana je dodatna korištena oprema. Na ampermetru je moguće mjeriti struje do 20 A, što je za potrebe ovog mjerenja bilo dovoljno budući da je radno područje elektrolizatora 0-14 V te 0-4,4 A.



Slika 5.4 Dodatna oprema, s lijeva na desno: ampermetar, voltmetar, termometar

Voltmetar je spojen paralelno u strujni krug, a ampermetar serijski

5.1. Određivanje U-I karakteristike

Određivanje U-I karakteristike se provodilo na dvije različite temperature. Elektrolizator je bio spojen na laboratorijski izvor istosmjerne struje. Prilikom pokretanja elektrolizatora, dovod struje na laboratorijskom izvoru je 'otvoren' do kraja, a zatim se postupno povećavao napon, u čijoj ovisnosti se zatim mijenjala i struja. Napon se mijenjao od vrijednosti 0 V do 14 V budući da je to radno područje ovog elektrolizatora. U **Tablici 5.1** prikazani su izmjereni iznosi napona i struje pri $t = 16\text{ °C}$ i $t = 23\text{ °C}$.

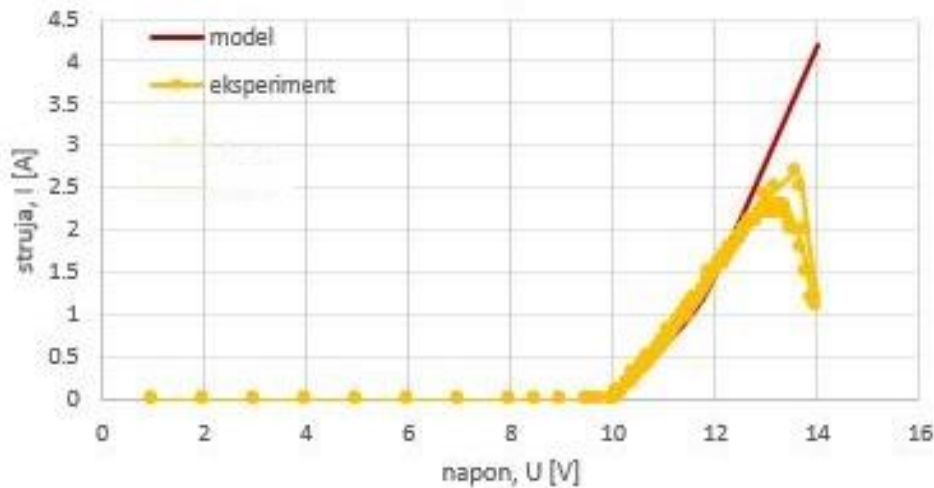
Tablica 5.1 Iznosi napona i struje pri različitim temperaturama

| $t = 16\text{ }^{\circ}\text{C}$ | | | | | | $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|----------------------------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
| 1. mjerenje | | 2. mjerenje | | 3. mjerenje | | 1. mjerenje | | 2. mjerenje | | 3. mjerenje | |
| U (V) | I (A) | U (V) | I (A) | U (V) | I (A) | U (V) | I (A) | U (V) | I (A) | U (V) | I (A) |
| 10 | 0 | 10 | 0 | 10 | 0 | 10 | 0 | 10 | 0 | 10 | 0 |
| 10,5 | 0,3 | 10,5 | 0,3 | 10,5 | 0,3 | 10,5 | 0,3 | 10,5 | 0,3 | 10,5 | 0,3 |
| 11 | 0,7 | 11 | 0,7 | 11 | 0,6 | 11 | 0,6 | 11 | 0,6 | 11 | 0,6 |
| 11,5 | 1 | 11,5 | 1,1 | 11,5 | 1,1 | 11,5 | 1 | 11,5 | 1 | 11,5 | 1,1 |
| 12 | 1,5 | 12 | 1,5 | 12 | 1,5 | 12 | 1,5 | 12 | 1,4 | 12 | 1,4 |
| 12,5 | 1,9 | 12,5 | 1,9 | 12,5 | 1,9 | 12,5 | 1,8 | 12,5 | 1,8 | 12,5 | 1,9 |
| 13 | 2,3 | 13 | 2,2 | 13 | 2,3 | 13 | 2,2 | 13 | 2,2 | 13 | 2,1 |
| 13,5 | 2 | 13,5 | 2 | 13,5 | 2,1 | 13,5 | 2 | 13,5 | 1,9 | 13,5 | 1,8 |
| 14 | 1,2 | 14 | 1,1 | 14 | 1,1 | 14 | 1 | 14 | 1 | 14 | 1 |

Ako iz tablice pogledamo iznose struja pri naponu $U = 12\text{ V}$ i $U = 13\text{ V}$, kao što je naglašeno žutom bojom redaka u tablici, vidljivo je da su struje pri temperaturi od $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ više od struja pri temperaturi od $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ za prosječno $0,1\text{ A}$. Iz većeg iznosa struje pri istom naponu proizlazi veća proizvodnja vodika, a samim time i veća učinkovitost elektrolizatora, pa se prema ovim rezultatima zaključuje da je elektrolizator efikasniji pri $t = 16\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ovdje se radi o vrlo maloj temperaturnoj razlici pa tako i vrlo maloj razlici struje, no pretpostavlja se da bi kod veće razlike temperature došlo i do veće razlike u iznosima struje.

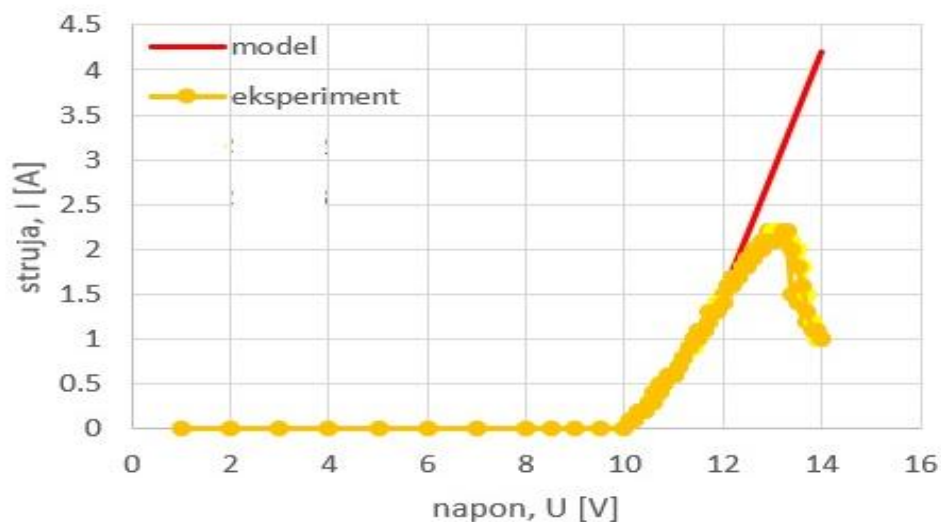
Rezultati dobiveni mjerenjima su zatim uspoređivani s U-I karakteristikom proizvođača za ovaj elektrolizator (modelom). Iz tablice je vidljivo da nakon 13 V iznosi struja počnu padati. Na slikama koje slijede crvene krivulje su označene s 'model' jer se radi o krivuljama koje su sugerirane od strane proizvođača kao nominalne.

Na **Slici 5.5** prikazani su rezultati mjerenja pri temperature $t = 16\text{ }^{\circ}\text{C}$. Odrađeno je po tri mjerenja pri ovoj temperaturi.



Slika 5.5 U-I karakteristika pri $t = 16 \text{ }^\circ\text{C}$

Na **Slici 5.6** prikazani su rezultati mjerenja U-I karakteristike pri temperaturi $t = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ za koju je također odrađeno po tri mjerenja.



Slika 5.6 U-I karakteristika pri $t = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

U-I karakteristika proizvođača cijelo vrijeme raste do 14 V gdje struja postiže svoj maksimum od otprilike 4 A. Iz slika je vidljivo da kod eksperimentalnih mjerenja to nije slučaj. Struja postiže svoj maksimum kod napona od otprilike 13 V te je iznosa oko 2,5 A, nakon čega počne naglo padati. Ovaj pad struje objašnjava se porastom otpora zbog pojave mjehurića kisika i vodika. Porastom napona raste proizvodnja vodika odnosno kisika, čime se i intezitet stvaranja mjehurića povećava, što dovodi do povećanog otpora. U procesu elektrolize je naime potrebno

svladati određene otpore čime se osigurava dovoljna snaga električne energije. Suma otpora koji se javljaju tijekom procesa elektrolize prikazani su sljedećom jednadžbom (13) [4]:

$$R_{all} = R_1 + R_a + R_{O_2} + R_i + R_d + R_{H_2} + R_c + R_2 \quad (13)$$

gdje su:

R_{all} / Ω – sveukupni otpor u procesu elektrolize, R_1 / Ω – električni otpor pri protjecanju električne struje kroz spojeve na anodi, R_a / Ω – otpor anode, R_{O_2} / Ω – otpor proizvedenog kisika, R_i / Ω – otpor iona, R_d / Ω – otpor membrane, R_{H_2} / Ω – otpor proizvedenog vodika, R_c / Ω – otpor katode, R_2 / Ω – električni otpor pri protjecanju električne struje kroz spojeve na katodi.

R_1 i R_2 su otpori koji se javljaju kod protjecanja električne struje kroz spojeve na anodi i katodi te se opisuju Ohmovim zakonom:

$$R = \frac{U}{I} \quad (14)$$

R_{O_2} , R_i , R_d i R_{H_2} su otpori koji se javljaju usred transporta, odnosno fizički otpori zbog stvaranja mjehurića proizvedenih plinova vodika, odnosno kisika (mjehurići prekrivaju površinu elektroda i nalaze se u otopini elektrolita), otpor zbog membrane koja odvaja proizvedene plinove te uslijed transporta iona.

R_a i R_c su otpori uslijed elektrokemijskih reakcija koji uglavnom ovise o kvaliteti površine elektrode.

Dakle uzrok pada struje je vjerojatno povećanje otpora.

5.2. Punjenje spremnika vodika

Drugi dio eksperimentalnog mjerenja je bilo mjerenje proizvodnje vodika u ovisnosti o naponu.

Iz jednadžbe (3) vidljivo je da je količina proizvedenog vodika duplo veća od količine proizvedenog kisika. Obzirom da se radi o plinovima, može se iskoristiti jednadžba stanja plina:

$$pV = NR_m T \quad (15)$$

Ako se pretpostavi da su tlakovi i temperature oba plina jednaki, može se iz jednadžbe stanja vidjeti da iz duplo veće proizvedene količine vodika naspram kisika proizlazi i duplo veći volumen proizvedenog vodika naspram kisika:

$$\frac{N(H_2)}{N(O_2)} = \frac{V(H_2)}{V(O_2)} = 2 \quad (16)$$

Mjerenja su provedena na tri različita napona kako će biti prikazano na slikama koje slijede. Mjerenja su se odvijala tako što se pri određenom naponu svakih 10 sekundi očitavala razina vode u spremniku za prelijevanje. Promjena volumena razine vode u spremniku za prelijevanje jednaka je volumenu proizvedenog vodika u tom određenom trenutku. Pri svakom naponu obrađena su dva mjerenja.

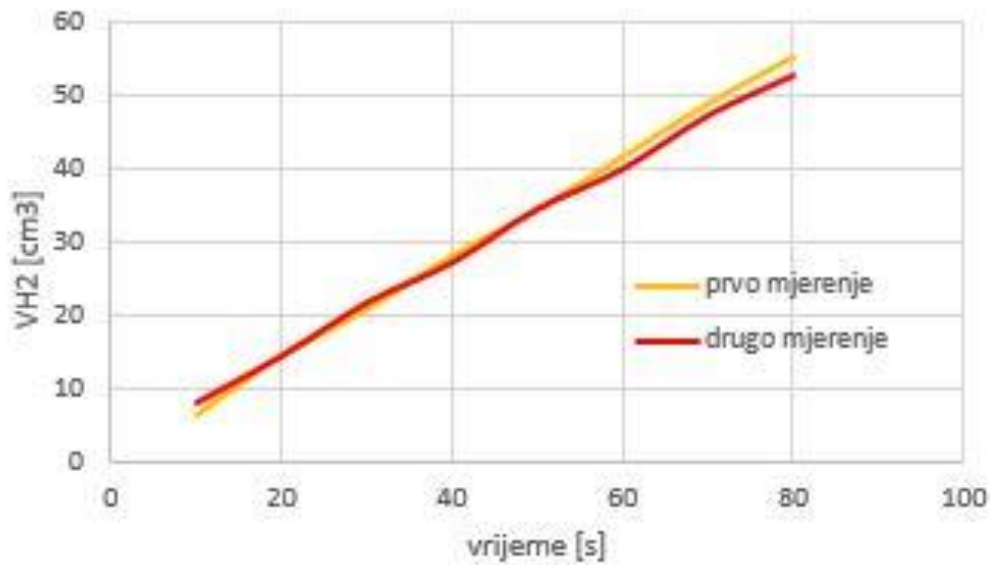
Na **Slici 5.7** prikazan je spremnik vodika na kojem se očitavao volumen proizvedenog vodika u određenim vremenskim trenucima



Slika 5.7 Spremnik vodika

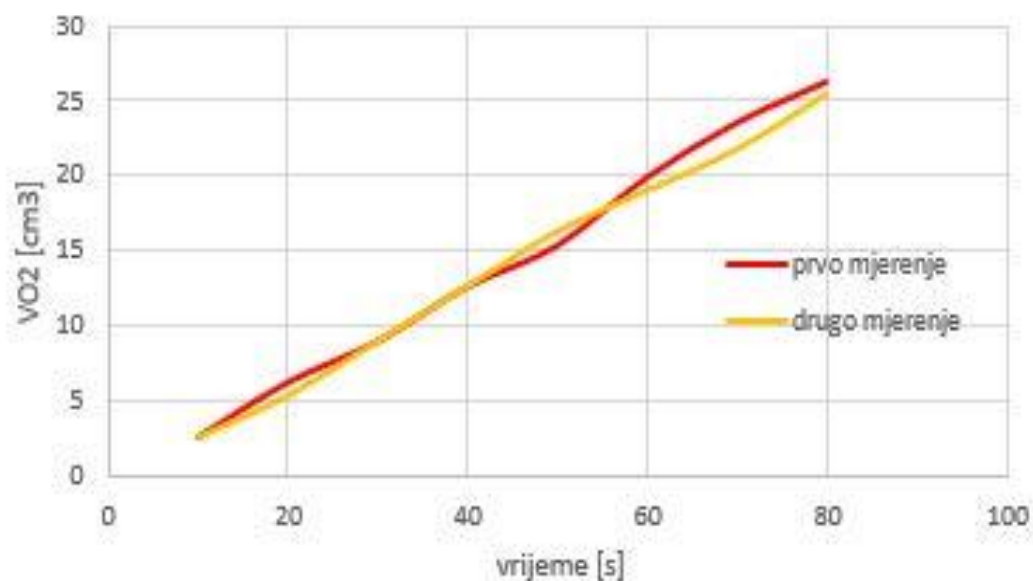
Prvo je mjerena proizvodnja vodika i kisika pri naponu $U = 11 \text{ V}$ te struji $I = 0,8 \text{ A}$.

Na **Slici 5.8** prikazana je proizvodnja vodika pri navedenom naponu i struji.



Slika 5.8 Proizvodnja vodika pri $U = 11 \text{ V}$; $I = 0,8 \text{ A}$

Istovremeno se mjerila i proizvodnja kisika pri istom naponu i struji, kako pokazuje **Slika 5.9**.



Slika 5.9 Proizvodnja kisika pri $U = 11 \text{ V}$; $I = 0,8 \text{ A}$

Izračunati volumni protok vodika za napon $U = 11 \text{ V}$ je prosječno $q_v(\text{H}_2) = 41 \text{ cm}^3/\text{min}$, a volumni protok kisika je $q_v(\text{O}_2) = 19 \text{ cm}^3/\text{min}$, čime je potvrđeno da se vodika proizvodi otprilike duplo više nego kisika. Da bi izračunali učinkovitost ovakvog režima rada, potrebno je izračunati omjer dobivene i uložene energije. Snaga potrebna za ovaj režim proizvodnje vodika računa se prema formuli:

$$P = UI \quad (17)$$

gdje je:

P / W – snaga, U / V – napon elektrolizatora, I / A – struja elektrolizatora.

Uvrštavanjem vrijednosti dobije se vrijednost snage $P = 8,8 W$.

Energija koja se dobila ovim procesom može se izračunati kao kemijska energija pohranjena u proizvedenom vodik, koja je jednaka gornjoj ogrjevnoj vrijednosti vodika pomnoženoj s volumnim protokom proizvedenog vodika. Gornja ogrjevna vrijednost vodika iznosi $H_g = 12770 \text{ kJ m}^{-3}$.

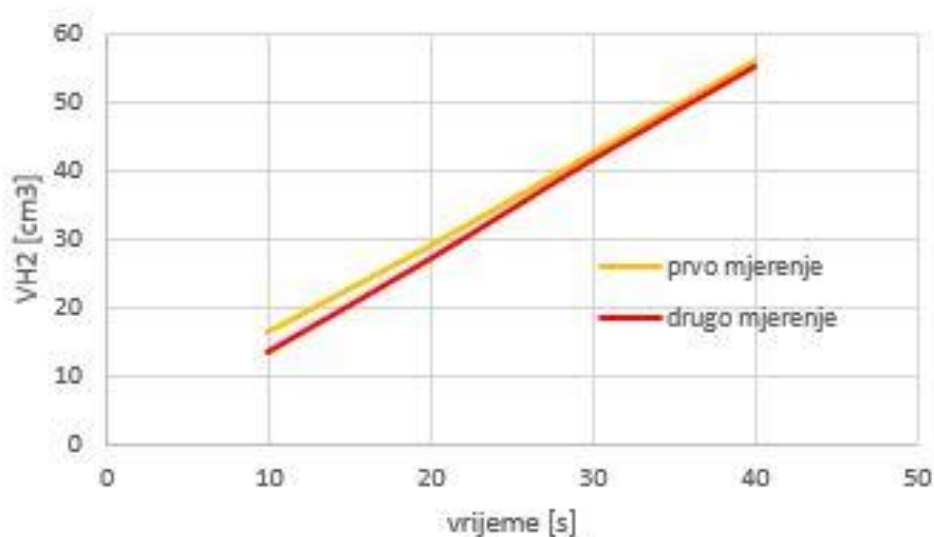
Izračunom se dobije kemijska energija pohranjena u proizvedenom vodik, koja iznosi $E_{kem} = 8,726 W$, iz čega se može izračunati učinkovitost ovakvog režima rada preko formule:

$$\eta = \frac{E_{kem}}{P} \quad (18)$$

Prema ovoj formuli učinkovitost ovakvog procesa iznosi 99,16%.

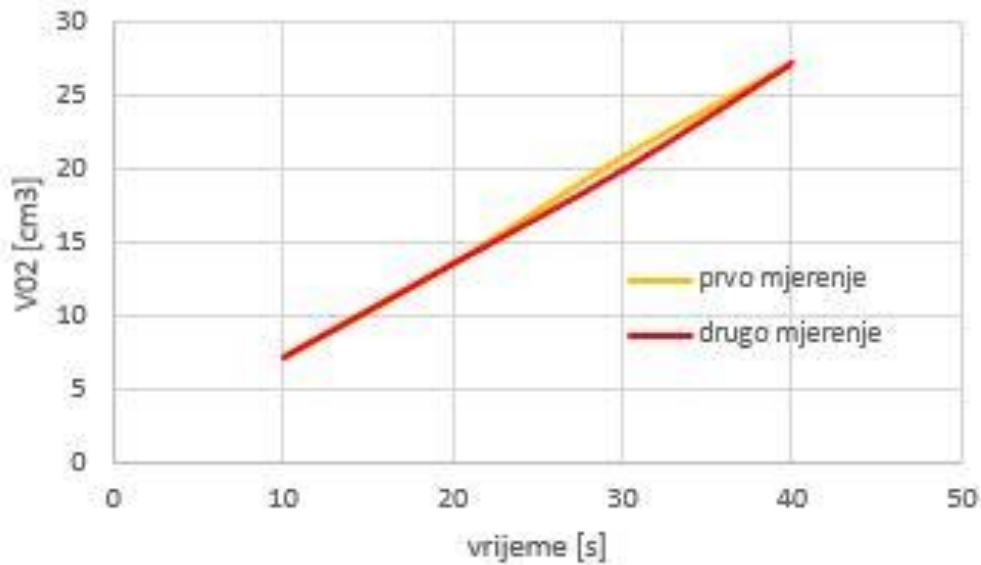
Iduće mjerenje odvijalo se pri naponu $U = 12 V$ te struji $I = 1,5 A$.

Na **Slici 5.10** prikazana je proizvodnja vodika pri navedenim parametrima.



Slika 5.10 Proizvodnja vodika pri $U = 12 V$; $I = 1,5 A$

Također se mjerila i proizvodnja kisika, kako je prikazana na **Slici 5.11**.

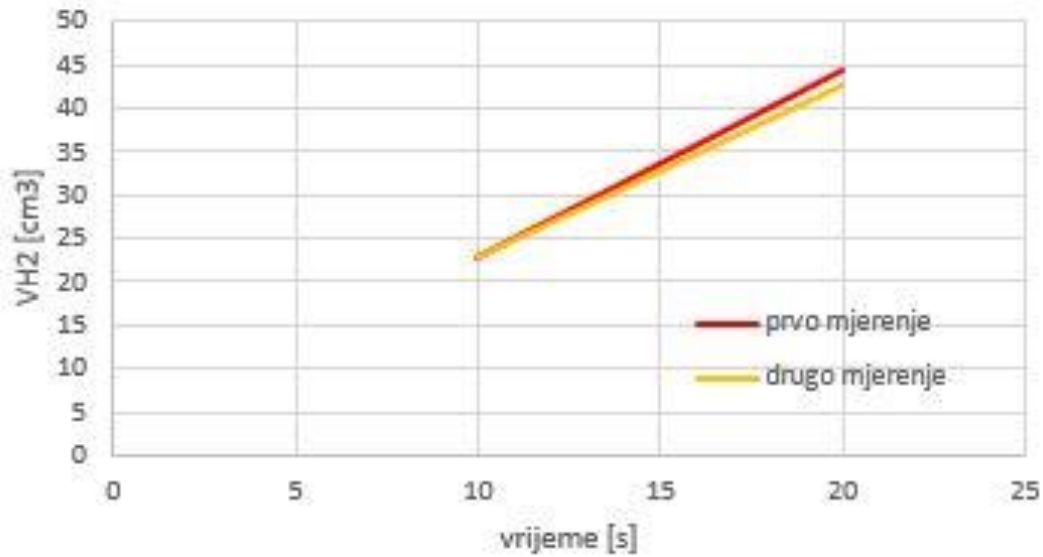


Slika 5.11 Proizvodnja kisika pri $U = 12 \text{ V}$; $I = 1,5 \text{ A}$

Prosječni volumni protok vodika pri ovom naponu i struji iznosi $q_v(\text{H}_2) = 84 \text{ cm}^3/\text{min}$, a kisika $q_v(\text{O}_2) = 42 \text{ cm}^3/\text{min}$ te je opet vidljivo da je proizvodnja vodika duplo veća. Pri porastu napona za samo 1 V, proizvodnja vodika i kisika povećala se za više od dvostruko. Snaga potrebna za ovakav režim rada iznosi $P = 18 \text{ W}$, a dobivena kemijska energija vodika iznosi $E_{kem} = 17,87 \text{ W}$, stoga je učinkovitost ovog režima rada jednaka $\eta = 99,32 \%$.

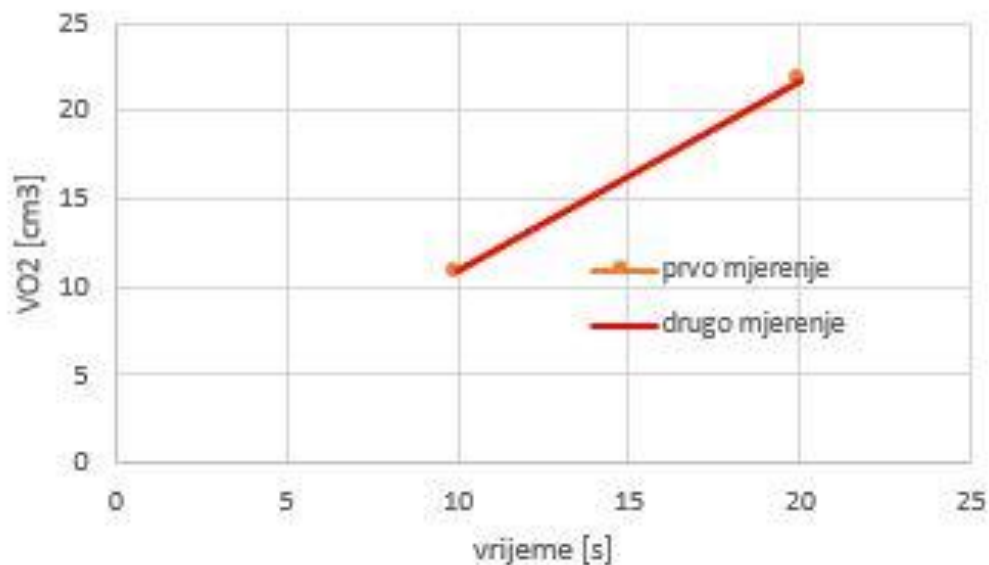
Zadnje mjerenje je bilo pri naponu $U=13 \text{ V}$ te struji $I = 2,5 \text{ A}$, budući da nakon tog iznosa napona struja počinje opadati kao što je prikazano kod U-I karakteristike na **Slici 5.6**.

Slika 5.12 prikazuje proizvodnju vodika pri navedenim vrijednostima napona i struje.



Slika 5.12 Proizvodnja vodika pri $U = 13 \text{ V}$; $I = 2,5 \text{ A}$

Isto tako se mjerila i proizvodnja kisika, kao što je vidljivo na **Slici 5.13**.

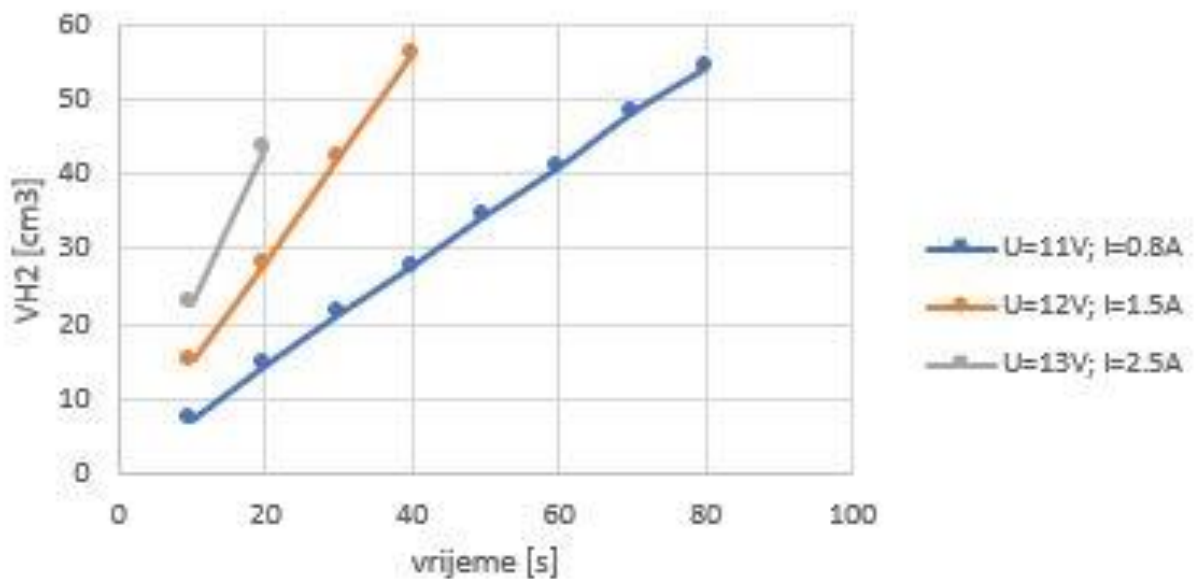


Slika 5.13 Proizvodnja kisika pri $U = 13 \text{ V}$; $I = 2,5 \text{ A}$

Pri ovom naponu volumni protok vodika je maksimalan i iznosi $q_v(\text{H}_2) = 133 \text{ cm}^3/\text{min}$, a volumni protok kisika je $q_v(\text{O}_2) = 66 \text{ cm}^3/\text{min}$ čime je i zadnji put potvrđena dvostruko veća proizvodnja vodika, kao i to da porastom napona raste proizvodnja vodika i kisika.

Snaga utrošena pri ovom režimu rada iznosi $P = 32,5 \text{ W}$, a dobivena kemijska energija $E_{kem} = 28,31 \text{ W}$, pa je učinkovitost $\eta = 87,1 \%$.

Zaključak ovih mjerenja je da se porastom napona elektrolize povećava proizvodnja vodika, a tako i kisika. Ovisnost proizvodnje vodika o visini napona prikazana je na **Slici 5.14**.



Slika 5.14 Proizvodnja vodika u ovisnosti o naponu

Izračunate su učinkovitosti različitih režima rada te su sve vrlo visoke čime se potvrđuje to da su PEM elektrolizatori visoko učinkoviti. Ipak, vidljivo je da porastom napona na 13 V, učinkovitost padne za više od 10% u usporedbi s radom na 11 V i 12 V pa se zaključuje da je optimalni režim rada za ovaj elektrolizator u području 11-12 V. Očito je da se rad elektrolizatora u realnim uvjetima razlikuje od onoga što je proizvođač naveo u tehničkim specifikacijama, budući da je u specifikacijama maksimalna snaga 56 W, a u realnim uvjetima maksimum koji se postiže iznosi 32,5 W.

U tehničkim specifikacijama je također navedena maksimalna proizvodnja vodika pri nazivnoj snazi od 230 cm³/min, te kisika od 115 cm³/min, dok u realnim uvjetima, pri maksimalno postizivoj snazi sustava, proizvodnja vodika iznosi 133 cm³/min, a kisika 66 cm³/min, što je gotovo duplo manje. Kao i kod U-I karakteristike, manja snaga i proizvodnja vodika odnosno kisika objašnjavaju se povećanim otporom koji se javlja zbog mjehurića vodika i kisika.

6. ZAKLJUČAK

Dva su glavna smjera u kojemu je išao ovaj završni rad:

1. Upoznavanje s procesom elektrolize, njeno razmijevanje, te
2. Testiranje PEM elektrolizatora snimajući njegove UI karakteristike, proračunavanje proizvodnje vodika i njegove učinkovitosti.

Za potrebe laboratorijskog ispitivanja, PEM elektrolizator se spajao na laboratorijski izvor istosmjerne struje, ali moguće je napajanje elektrolizatora preko fotonaponskih (FN) modula gdje se Sunčeva energija direktno pretvara u električnu energiju, čime se dobije potpuno čista energija i vodik.

Uspoređeni su razni tipovi elektrolize, sa svojim prednostima i manama, a naglasak se kasnije zadržao na PEM elektrolizatoru. Cilj je bio ispitati rad elektrolizatora u realnim uvjetima.

Jedan od zaključaka je da temperaturni raspon u okviru kojeg je vršeno mjerenje ne utječe znatnije na rad elektrolizatora, s otvorenim pitanjem da li bi to tako bilo i da se temperatura digla na 50 °C.

Nadalje, doprinos ovog završnog rada je i nalaz da se iz razlike U-I karakteristika modela i onih dobivenih mjerenjem vidi se da se kod viših napona drastično razilaze. Jedna od pretpostavki je da U-I karakteristika mora ići u zasićenje kod viših napona jer očito pod utjecajem tako jakog naponskog polja dolazi do porasta nekih električnih otpora. No, detaljna analiza i konkretni odgovori na pitanje zašto je to tako ostaje otvoreno i predmetom nekog drugog istraživačkog rada.

7. LITERATURA

- [1] Ankica Kovač, Uloga vodikovih gorivnih članaka procjeni razvoja prometnog sektora u Republici Hrvatskoj, Radovi Zavoda za znanstveni rad HAZU Varaždin, <https://dx.doi.org/10.21857/y26kec36g9> (pristup 19. veljače 2020.).
- [2] Ankica Kovač, Doria Marciuš, Luka Budin, Solar hydrogen production via alkaline water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) 9841-9848.
- [3] Ankica Kovač, predavanja iz kolegija Vodik i gorivni članci, FSB, Zagreb.
- [4] Ankica Đukić Proizvodnja vodika elektrolizom vode pomoću Sunčeve energije i fotonaponskoga modula, FSB, Zagreb, 2013.
- [5] <http://interstatetraveler.us/Reference-bibliography/bellona-hydrogenReport.html> (pristup 7. veljače 2020.).
- [6] <http://homework.uoregon.edu/pub/class/350/out350/hyd.html> (pristup 30. siječnja 2020.).
- [7] <http://interstatetraveler.us/Reference-bibliography/bellona-hydrogenReport.html> (pristup 17. veljače 2020.).
- [8] S.Shiva Kumar, V.Himabindu, Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review, *Materials Science for Energy Technologies* 2 (2019) 442-454.
- [9] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=17624> (pristup 19. veljače 2020.).
- [10] Ankica Đukić, Autonomous hydrogen production system, *International Journal of Hydrogen Energy* (2015) 40 (2015) 7465-7474.
- [11] Ankica Đukić, Mihajlo Firak, Hydrogen production using alkaline electrolyzer and photovoltaic (PV) module, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 7799-7806.
- [12] Ankica Kovač, Matej Paranos, Design of a solar hydrogen refuelling station following the development of the first Croatian fuel cell powered bicycle to boost hydrogen urban mobility, *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) 10014-10022.
- [13] <https://www.intechopen.com/books/nanostructures-in-energy-generation-transmission-and-storage/proton-exchange-membrane-water-electrolysis-as-a-promising-technology-for-hydrogen-production-and-en> (pristup 15. siječnja 2020.).
- [14] <http://www.h-tec.com/en/education/products-education/electrolysers> (pristup 7. veljače 2020.).