



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Ankica Đukić

**PROIZVODNJA VODIKA
ELEKTROLIZOM VODE POMOĆU
SUNČEVE ENERGIJE I
FOTONAPONSKOGA MODULA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2013.



University of Zagreb

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND NAVAL
ARCHITECTURE

Ankica Đukić

**HYDROGEN PRODUCTION VIA WATER
ELECTROLYSIS USING SOLAR
ENERGY AND PHOTOVOLTAIC
MODULE**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2013



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Ankica Đukić

**PROIZVODNJA VODIKA
ELEKTROLIZOM VODE POMOĆU
SUNČEVE ENERGIJE I
FOTONAPONSKOGA MODULA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: Prof. dr. sc. Mihajlo Firak

Zagreb, 2013.



University of Zagreb

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND NAVAL
ARCHITECTURE

Ankica Đukić

**HYDROGEN PRODUCTION VIA WATER
ELECTROLYSIS USING SOLAR
ENERGY AND PHOTOVOLTAIC
MODULE**

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Prof. dr. sc. Mihajlo Firak

Zagreb, 2013

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU

UDK:	544.642: 621.31: 620.91
Ključne riječi:	Vodik, Elektroliza, Elektrolizator, Metalna pjena, Sunčeva energija, Fotonaponski modul, Iskoristivost
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Strojarstvo
Znanstvena grana	Procesno energetska strojarstvo
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Fakultet strojarstva i brodogradnje (FSB), Zagreb
Mentor rada:	Prof.dr.sc. Mihajlo Firak
Broj stranica:	165
Broj slika:	89
Broj tablica:	6
Broj korištenih bibliografskih kartica:	125
Datum obrane:	4. 12. 2013. godine
Povjerenstvo:	Dr. sc. Mihajlo Firak, izv. prof. - mentor Dr. sc. Zdravko Virag, red. prof. - predsjednik Dr. sc. Vesna Alar, izv. prof. - član Dr. sc. Zdravko Schauperl, izv. prof. - član Dr. sc. Stjepan Car, naslovni izv. prof. – član Končar Institut za elektrotehniku, Zagreb
Institucija u kojoj je rad pohranjen:	Fakultet strojarstva i brodogradnje (FSB), Zagreb Nacionalna i sveučilišna knjižnica (NSK), Zagreb

PODACI O MENTORU

Prof. dr. sc. Mihajlo Firak diplomirao je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje (FSB) Sveučilišta u Zagrebu 1975. godine. Iste godine zaposlio se na Zavodu za energetska postrojenja, energetiku i ekologiju istog Fakulteta gdje i sada radi. Magistarski rad pod naslovom 'Nelinearni matematički model dinamike isparivača potkritičnog generatora pare' obranio je 1984. godine. Iste godine preuzima vođenje Laboratorija za termoenergetska postrojenja (danas pod nazivom: Laboratorij za energetska postrojenja) u Zavodu za energetska postrojenja, energetiku i ekologiju FSB - a. Doktorsku disertaciju pod naslovom 'Eksperimentalno istraživanje fluktuacije temperature stjenke isparivačke cijevi u području krize kipljenja drugoga reda' obranio je 1997. godine. Autor je i koautor šezdesetak znanstvenih i stručnih radova i studija objavljenih u zemlji i inozemstvu. Nosilac je kolegija 'Laboratorijski rad E', 'Nove tehnologije u energetici' i 'Vodik i gorivni članci'. Sudjelovao je u dva značajna projekta koji imaju potencijalno važan utjecaj na razvoj domaće energetike (Hrvatska solarna kuća i uspostavljanje Laboratorija za vodik u Končar Institutu za elektrotehniku). U posljednje vrijeme bavi se eksperimentalnim istraživanjima u području autonomnih sunčevo - vodikovih energetskih sustava i termoakustike.

SADRŽAJ

POPIS SLIKA.....	vi
POPIS TABLICA.....	xii
POPIS OZNAKA.....	xiii
POPIS KRATICA	xviii
POJMOVNIK.....	xxi
SAŽETAK.....	xxii
SUMMARY.....	xxiii
PROŠIRENI SAŽETAK.....	xxiv
EXTENDED SUMMARY	xxvii
KLJUČNE RIJEČI.....	xxx
KEY WORDS	xxxi
PREDGOVOR (GOSPODARSTVO ZASNOVANO NA VODIKU).....	xxxii
1. UVOD	35
1.1. Pregled dosadašnjih istraživanja.....	37
1.2. Cilj istraživanja.....	39
1.3. Hipoteza istraživanja	39
1.4. Metodologija i plan istraživanja	40
2. ELEKTROLIZA.....	42
2.1. Otpori u procesu elektrolize	44
2.2. Termodinamika u procesu elektrolize	45
2.3. Katalizatori, kataliza, katalitički proces	49
3. ELEKTROLIZATOR.....	51
3.1. Alkalni elektrolizator.....	51
3.2. Iskoristivost elektrolizatora	52
4. FOTONAPONSKI (PV) ČLANAK	55
4.1. Fotonaponski (PV) efekt	57
4.2. Jakost globalnog osunčanja	58
5. MATEMATIČKI MODELI U SUSTAVU FOTONAPONSKI MODUL - ELEKTROLIZATOR (PVH2 SUSTAV)	60
5.1. Matematički model elektrolizatora.....	60
5.2. Matematički model PV modula.....	72
5.3. Postupak proračuna i konstrukcije PVH2 sustava.....	79
5.3.1. Približavanje UI karakteristike elektrolizatora i MPP putanje PV modula	80

5.3.2.	Proračun i konstrukcija elektrolizatora	82
5.3.3.	Proračun i konstrukcija PV modula	83
5.4.	Matematički model PVH2 sustava u Simulinku	84
6.	EKSPERIMENTALNI PVH2 SUSTAV	87
6.1.	Alkalni elektrolizator	89
6.1.1.	Elektrode – Metalna (niklena, Ni) pjena	90
6.1.1.1.	Određivanje površine metalne pjene	95
6.1.1.2.	Elektrokemijsko ispitivanje metalne pjene	97
6.1.2.	Dijafragma - Zirfon®	103
6.2.	Podsustav za kruženje elektrolita	104
6.2.1.	Separator	105
6.2.2.	Spremnik za pohranu vodika i kisika	106
6.2.3.	Pumpa	108
6.2.4.	Fotonaponski (PV) modul za opskrbu pumpi energijom	108
6.2.5.	Hvatač nečistoća	109
6.2.6.	Elektrolit	110
6.3.	Fotonaponski (PV) modul	113
6.3.1.	Struktura PV modula	114
6.3.2.	Osjetnik globalnog osunčanja - piranometar	115
6.4.	Podsustav za mjerenje i prikupljanje izmjerenih podataka	116
6.4.1.	Mjerna mjesta	116
6.4.2.	Mjerni osjetnici	117
6.4.3.	Računalom podržano prikupljanje i obrada izmjerenih podataka	119
6.5.	Shema PVH2 eksperimentalnog sustava	120
7.	REZULTATI ISTRAŽIVANJA	122
7.1.	Provjera matematičkog modela elektrolizatora	122
7.2.	Provjera matematičkog modela PV modula	123
7.3.	Provjera matematičkog modela cjelokupnog PVH2 sustava	124
7.4.	Eksperimentalno snimljeni podaci PVH2 sustava u realnim uvjetima	125
7.4.1.	Eksperimentalno snimljeni podaci PVH2 sustava u realnim uvjetima globalnog osunčanja – pumpe isključene	128
7.4.2.	Eksperimentalno snimljeni podaci PVH2 sustava u realnim uvjetima globalnog osunčanja – pumpe uključene	134
7.5.	Diskusija ostvarenih rezultata s obzirom na postavljene ciljeve i hipotezu	140
8.	OSTVARENI ZNANSTVENI DOPRINOS	142
9.	ZAKLJUČAK	143

10. BUDUĆA ISTRAŽIVANJA	145
LITERATURA	147
KRATKI ŽIVOTOPIS	158
SHORT BIOGRAPHY	159
POPIS JAVNO OBJAVLJENIH RADOVA / PUBLIC AVAILIABLE LIST OF THE PUBLICATIONS.....	160

POPIS SLIKA

- Slika 1.1** Porast emisije CO₂ i porast temperature u razdoblju od 2000. do 2150. godine (a). Procjena porasta broja populacije u vremenskom razdoblju od 2000. do 2160. godine (b)
- Slika 2.1** Napon članka elektrolizatora za proizvodnju vodika elektrolizom vode kao funkcija temperature
- Slika 2.2** Utjecaj unutarnjih otpora na napon alkalnog elektrolizatora
- Slika 2.3** Podjela katalizatora prema agregatnom stanju
- Slika 3.1** Osnovni princip rada alkalnog elektrolizatora
- Slika 4.1** Struktura PV članka i pogled na njegovu prema, Suncu okrenutu (gornju), stranu
- Slika 5.1** UI karakteristika elektrolizatora
- Slika 5.2** Realna UI karakteristika elektrolizatora
- Slika 5.3** Utjecaj aktivne površine elektrode A_e na položaj UI karakteristike elektrolizatora
- Slika 5.4** Utjecaj parametra Ohmskog otpora elektrolita r na položaj UI karakteristike elektrolizatora
- Slika 5.5** Utjecaj parametra prenapona na elektrodama s na položaj UI karakteristike elektrolizatora
- Slika 5.6** Utjecaj parametra prenapona na elektrodama t na položaj UI karakteristike elektrolizatora
- Slika 5.7** Dijagram Tafelove elektrodne polarizacije Ni pločice
- Slika 5.8** Usporedba UI karakteristika elektrolizatora dobivenih eksperimentom, modelom poznatog iz literature i poboljšanog matematičkog modela
- Slika 5.9** Ekvivalentni krug jednog PV članka
- Slika 5.10** UI karakteristike PV modula pri različitim jakostima globalnog osunčanja

- Slika 5.11** Utjecaj jakosti globalnog osunčanja na UI karakteristiku PV modula i položaj njegove pripadajuće MPP putanje [31]: Položaj MPP putanje u idealnim uvjetima (a), Položaj MPP putanje u realnim uvjetima rada PV modula (b), (c)
- Slika 5.12** Maksimalna snaga PV modula pri različitim jakostima globalnog osunčanja
- Slika 5.13** Utjecaj promjene R_s na UI karakteristiku i položaj MPP putanje PV modula [31]: Položaj MPP putanje za $R_s = 0,2 \Omega$ (a), Položaj MPP putanje za $R_s = 0,099 \Omega$ (b), Položaj MPP putanje za $R_s = 0,02 \Omega$ (c)
- Slika 5.14** Utjecaj promjene R_p na UI karakteristiku i položaj MPP putanje PV modula [31]: Položaj MPP putanje za $R_p = 100 \Omega$ (a), Položaj MPP putanje za $R_p = 20 \Omega$ (b), Položaj MPP putanje za $R_p = 5 \Omega$ (c)
- Slika 5.15** Utjecaj promjene m na UI karakteristiku i položaj MPP putanje PV modula [31]: Položaj MPP putanje za $m = 3$ (a), Položaj MPP putanje za $m = 1,6$ (b), Položaj MPP putanje za $m = 1$ (c)
- Slika 5.16** Usklađivanje UI karakteristike elektrolizatora i MPP putanje PV modula u cilju smanjenja gubitaka [31]: Pojednostavljeni shematski PVH2 sustav (a), Položaj radnih karakteristika elektrolizatora i PV modula i njegove pripadajuće MPP putanje (b)
- Slika 5.17** Simulink model elektrolizatora
- Slika 5.18** Simulink model PV modula
- Slika 5.19** Simulink model PVH2 sustava
- Slika 6.1** Realni PVH2 sustav instaliran u Laboratoriju za energetska postrojenja FSB - a (shema na **Sl. 6.36**)
- Slika 6.2** Položaj sklopki u PVH2 sustavu za prijelaz na dovod električne struje iz dva PV modula koji su instalirani na krovu Laboratorija za energetska postrojenja
- Slika 6.3** Laboratorijski konstruiran alkalni elektrolizator
- Slika 6.4** Shematski prikaz elektrolizatora
- Slika 6.5** Elektroda od Ni pjene
- Slika 6.6** Brzina proizvedenog mjehurića vodika kod 3D kruženja elektrolita kroz elektrode od Ni pjene

- Slika 6.7** Usporedba Ni pjene bez nano nanosa katalitičkog materijala [110] (a), s nanosom katalitičkog materijala [110] (b) i korištena Ni pjena u opisanom i istraživanom alkalnom elektrolizatoru [87] (c)
- Slika 6.8** Struktura Ni pjene, SEM [87]
- Slika 6.9** Detalj Ni pjene, SEM [87]
- Slika 6.10** EDS spektar Ni pjene: Mjesto ispitivanja (spectrum 1) i kemijski sastav [87]
- Slika 6.11** Mjerna staza za elektrokemijsko ispitivanje Ni pjene
- Slika 6.12** Dijagram korozijskog potencijala Ni pjene i Ni pločice
- Slika 6.13** Polarizacijske krivulje: dijagrami anodne i katodne (Tafelove) polarizacije za čistu Ni pjenu i Ni pločicu
- Slika 6.14** Struktura Ag / Ni pjene, SEM [87]
- Slika 6.15** EDS analiza Ag / Ni pjene: Mjesto ispitivanja (spectrum 1) i kemijski sastav [87]
- Slika 6.16** Dijagram korozijskog potencijala čiste Ni pjene i Ag / Ni pjene
- Slika 6.17** Polarizacijske krivulje: dijagrami anodne i katodne (Tafelove) polarizacije za čistu Ni pjenu i Ag / Ni pjenu
- Slika 6.18** Potenciodinamičke krivulje čiste Ni pjene i Ag / Ni pjene
- Slika 6.19** Zirfon® dijafragma
- Slika 6.20** Separator za razdvajanje proizvedenih mjehurića vodika, odnosno kisika od kapljevite faze radnog medija (x2 u PVH2 sustavu)
- Slika 6.21** Spremnik elektrolita koji ima dodatnu funkciju razdvajanja proizvedenih mjehurića vodika, odnosno kisika od kapljevite faze radnog medija (x2 u PVH2 sustavu)
- Slika 6.22** Spremnik za pohranu proizvedenih mjehurića vodika, odnosno kisika (x2 u PVH2 sustavu)
- Slika 6.23** DC12V Centrifugalna pumpa 103GPH (P - 38I) TL - B07 (x2 u PVH2 sustavu)
- Slika 6.24** PV modul za opskrbu pumpi električnom energijom – Model: SL - 50P
- Slika 6.25** Hvatač nečistoća (x2 u PVH2 sustavu)

- Slika 6.26** Priprema elektrolita: granule KOH (lijevo) i destilirana voda (u čaši desno)
- Slika 6.27** Specifična vodljivost KOH lužine kao elektrolita u funkciji koncentracije
- Slika 6.28** Promjena otpora elektrolita u ovisnosti o promjeni temperature elektrolita
- Slika 6.29** PV modul u PVH2 sustavu za napajanje elektrolizatora
- Slika 6.30** Struktura spajanja PV članaka u PV modul u PVH2 sustavu
- Slika 6.31** Osjetnik globalnog osunčanja (piranometar)
- Slika 6.32** Osjetnici temperature (termoparovi) K - tipa na sustavu elektrolizatora (x8 u PVH2 sustavu)
- Slika 6.33** Osjetnik diferencijalnog tlaka PX26 – 001 DV (x2 u PVH2 sustavu)
- Slika 6.34** Osjetnik protoka FT - 210 (x2 u PVH2 sustavu)
- Slika 6.35** Sustav za prikupljanje i obradu mjerenih vrijednosti mjernih veličina
- Slika 6.36** Shematski prikaz PVH2 sustava (fotografija na **Sl. 6.1**)
- Slika 7.1** Provjera matematičkog modela elektrolizatora
- Slika 7.2** Provjera matematičkog modela PV modula
- Slika 7.3** Provjera matematičkog modela cjelokupnog PVH2 sustava
- Slika 7.4** Eksperimentalno dobivena usporedba UI karakteristika elektrolizatora s prirodnim i prisilnim kruženjem elektrolita kroz sustav
- Slika 7.5** Protok elektrolita na vodikovoj, odnosno kisikovoj strani (isključenje pumpi)
- Slika 7.6** Promjena električne struje kroz elektrolizator nakon isključenja obje pumpe
- Slika 7.7** Promjena ulazne temperature na vodikovoj, odnosno kisikovoj strani (isključenje pumpi nakon 300 s)
- Slika 7.8** Promjena izlazne temperature na vodikovoj, odnosno kisikovoj strani (isključenje pumpi nakon 300 s)
- Slika 7.9** Promjena napona u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)
- Slika 7.10** Promjena električne struje u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)

- Slika 7.11** Promjena električne snage u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)
- Slika 7.12** Promjena ulazne temperature elektrolita na vodikovoj strani u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)
- Slika 7.13** Promjena ulazne temperature elektrolita na kisikovoj strani u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)
- Slika 7.14** Promjena izlazne temperature elektrolita na vodikovoj strani u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)
- Slika 7.15** Promjena izlazne temperature elektrolita na kisikovoj strani u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)
- Slika 7.16** Promjena temperature u spremniku vodika u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)
- Slika 7.17** Promjena temperature u spremniku kisika u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)
- Slika 7.18** Promjena napona u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)
- Slika 7.19** Promjena električne struje u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)
- Slika 7.20** Promjena električne snage u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)
- Slika 7.21** Promjena ulazne temperature elektrolita na vodikovoj strani u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)
- Slika 7.22** Promjena ulazne temperature elektrolita na kisikovoj strani u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)

- Slika 7.23** Promjena izlazne temperature elektrolita na vodikovoj strani u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)
- Slika 7.24** Promjena izlazne temperature elektrolita na kisikovoj strani u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)
- Slika 7.25** Promjena temperature u spremniku vodika u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)
- Slika 7.26** Promjena temperature u spremniku kisika u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)
- Slika 7.27** Proizvodnja vodika kod realnog globalnog osunčanja u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta
- Slika 7.28** Radna snaga elektrolizatora i radna snaga PV modula za odabrani $E_{glob} = 582,692 \text{ W m}^{-2}$

POPIS TABLICA

Tablica 1 Toplinske značajke vodika

Tablica 2 Kronološki pregled razvoja PV članka

Tablica 3 Ukupno izvješće mjerenja površine metalne pjene BET metodom

Tablica 4 Vrijednosti usporedbe aktivne površine Ni pjene i Ni pločice

Tablica 5 Otopina za prevlaku srebra na Ni pjenu

Tablica 6 Izmjerene fizikalne veličine elektrolita

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
a	mV	Odsječak Tafelovog pravca
a_a	mV	Odsječak Tafelovog pravca u anodnom području
a_c	mV	Odsječak Tafelovog pravca u katodnom području
A_c	m ²	Specifična površina katalizatora
A_e	m ²	Aktivna površina elektrode
a_k	-	Ukupna aktivnost katalizatora
b	mV	Nagib Tafelovog pravca
b_a	mV	Nagib Tafelovog pravca u anodnom području
b_c	mV	Nagib Tafelovog pravca u katodnom području
c_a	mol l ⁻¹	Koncentracija reaktanata
c_k	mol l ⁻¹	Koncentracija katalizatora
c_p	kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	Specifična toplina
c_p	mol l ⁻¹	Koncentracija produkata
c_o	mol l ⁻¹	Koncentracija otrova
c_1	m ² V ⁻¹	Parametar temperaturene ovisnosti
c_2	m ² V ⁻¹ K ⁻¹	Parametar temperaturene ovisnosti
d	km	Srednja udaljenost Zemlje od Sunca
d_k	m	Promjer zrna katalizatora
E	J	Energija fotona
e	C	Elementarni naboj

Oznaka	Jedinica	Opis
E_{corr}	mV	Korozijski potencijal
E_{glob}	W m ⁻²	Jakost globalnog osunčanja
E^0	W m ⁻²	Sunčeva konstanta
F	A s mol ⁻¹ ili C mol ⁻¹	Faradayeva konstanta
h	J s	Planckova konstanta
H_d	kJ kg ⁻¹	Donja ogrijevna vrijednost vodika
H_g	kJ m ⁻³	Gornja ogrijevna vrijednost vodika
I_{Ely}	A	Radna električna struja elektrolizatora
i	mA cm ⁻²	Gustoća električne struje
I_{mpp}	A	Maksimalna električna struja PV modula pri određenom globalnom osunčanju
i_0	A m ⁻²	Električna struja izmjene
I_{ph}	A	Foto struja
I_{PV}	A	Radna električna struja PV modula
I_s	A	Struja zasićenja
I_{sc}	A	Struja kratkog spoja
k	J K ⁻¹	Boltzmannova konstanta
$\log i$	-	Logaritam gustoće električne struje
$\log i_0$	-	Logaritam gustoće električne struje izmjene
M	kmol ⁻¹	Molekularna masa
m	-	Faktor idealnosti
n_c	-	Broj članaka elektrolizatora spojenih u svežanj

Oznaka	Jedinica	Opis
n_{H_2}	mol s^{-1}	Brzina proizvodnje vodika
n_{O_2}	mol s^{-1}	Brzina proizvodnje kisika
n_{H_2O}	mol s^{-1}	Brzina potrošnje vode
n_s	-	Broj serijski spojenih PV članaka
n_p	-	Broj paralelno spojenih PV članaka
p	bar	Tlak
P_{Ely}	W	Snaga elektrolizatora
P_{PV}	W	Snaga PV modula
P_{mpp}	W	Maksimalna snaga PV modula pri određenom globalnom osunčanju
R	$\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Opća plinska konstanta
R	Ω	Ohmski otpor
r	$\Omega \text{ m}^2$	Parametar Ohmskog otpora elektrolita
R_a	Ω	Otpor anode elektrolizatora
R_{all}	Ω	Sveukupni otpor u procesu elektrolize
R_c	Ω	Otpor katode elektrolizatora
R_d	Ω	Otpor dijafragme elektrolizatora
R_{el}	Ω	Električni otpor elektrolita
R_{H_2}	Ω	Otpor proizvedenog vodika
R_i	Ω	Otpor iona
R_k	Ω	Karakteristični otpor PV modula
R_{O_2}	Ω	Otpor proizvedenog kisika
R_p	Ω	Paralelni otpor PV modula

Oznaka	Jedinica	Opis
r_p	m	Polumjer pore katalizatora
R_s	Ω	Serijski otpor PV modula
R_1	Ω	Električni otpor pri protjecanju električne struje kroz spojeve na anodi
R_2	Ω	Električni otpor pri protjecanju elektrolita kroz spojeve na katodi
s	V	Parametar prenapona na elektrodama
T	K, °C	Temperatura elektrolita
t	$A^{-1} m^2$	Parametar prenapona na elektrodama
t	s	Vrijeme
T_c	K, °C	Temperatura PV članka
T_{el}	K, °C	Temperatura elektrolita
U_{Ely}	V	Radni napon elektrolizatora
U_{mpp}	V	Maksimalni napon PV modula pri određenom globalnom osunčanju
U_{oc}	V	Napon otvorenog kruga
U_{ohm}	V	Ohmski prenapon
U_{PV}	V	Radni napon PV modula
U_{rev}	V	Reverzibilni napon
U_t	V	Termalni napon
U_{in}	V	Termoneutralni napon
$V_{H2} (proizvedeno)$	m^3	Volumen proizvedenog vodika
$V_{H2} (proračunato)$	m^3	Volumen proračunatog vodika

Oznaka	Jedinica	Opis
v_m	kmol^{-1}	Molarni volumen
V_p	m^3	Volumen pora katalizatora
wt	%	Koncentracija elektrolita
z	-	Broj izmijenjenih elektrona po reakciji
q	mol s^{-1}	Molni protok
x	mV	Napon na osjetniku globalnog osunčanja

Grčke oznake

α	-	Koeficijent prijenosa
ΔG	kJ mol^{-1}	Promjena Gibbsove energije
ΔG^0	kJ mol^{-1}	Standardna Gibbsova energija
ΔH	kJ mol^{-1}	Promjena entalpije
ΔS	$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Promjena entropije
ε	-	Poroznost katalizatora
η	mV	Ukupni prenapon na elektrodama
η_a	V	Aktivacijski prenapon na anodi
η_c	V	Aktivacijski prenapon na katodi
η_E	%	Energetska iskoristivost elektrolizatora
η_{Ely}	V	Aktivacijski prenapon
η_F	%	Faradayeva iskoristivost elektrolizatora
κ	S cm^{-1}	Specifična vodljivost elektrolita
ν	Hz	Frekvencija fotona
ρ	$\Omega \text{ cm}$	Specifični otpor elektrolita

POPIS KRATICA

Kratika	Opis
AC	Izmjenična struja (Alternating current)
Ag	Srebro
AgNO ₃	Srebrov nitrat
ASTM	Američko udruženje za ispitivanje i materijale (American Society for Testing and Materials)
Au	Zlato
BET	Brunauer - Emmet - Teller
CO ₂	Ugljikov dioksid / Ugljikov (IV) oksid
Cr	Krom
DC	Istosmjerna struja (Direct current)
DCEM	Elektrokemijske metode s istosmjernom strujom (Direct Current Electrochemical Methods)
EDS	Energijski raspršujuća spektroskopija (Energy Dispersive Spectroscopy)
Fe	Željezo
FN (PV)	Fotonapon (Photovoltaic)
FNH ₂ (PVH ₂)	Sustav za proizvodnju vodika elektrolizom vode pomoću Sunčeve energije i fotonaponskog modula (System for hydrogen production via water electrolysis using Solar energy and photovoltaic module)
H ⁺	Ion vodika

Kratica	Opis
HER	Reakcija razvijanja vodika (Hydrogen evolution reaction)
H ₂	Vodik
H ₂ O	Voda
KOH	Kalijev hidroksid
Mn	Mangan
MPP	Točka maksimalne snage (Maximum Power Point)
N ₂	Dušik
Ni	Nikal
NaOH	Natrijev hidroksid
O ₂	Kisik
OIE	Obnovljivi izvori energije
OH ⁻	Hidroksidni ion
PEM	Dijafragma propusna za protone (Proton Exchange Membrane)
pH	Koncentracija vodikovih iona u elektrolitu
pn	Pozitivan – Negativan
RES	Renewable energy sources
SAC	Standardni atmosferski uvjeti (Standard atmospheric conditions)
SCE	Zasićena kalomel elektroda (Saturated calomel electrode)
Se	Selen
SEM	Elektronska mikroskopija (Scanning Electron Microscopy)
Si	Silicij
UI	Napon - Struja
ZrO ₂	Cirkonijev oksid (poznat i pod nazivom cirkonijev dioksid)

Kratica**Opis**

2D

Dvodimenzionalno

3D

Trodimenzionalno

POJMOVNIK

HRVATSKI NAZIV

ENGLESKI NAZIV

Amorfni	<i>Amorphous</i>
Članak	<i>Cell</i>
Dijafragma	<i>Membrane / Diaphragm</i>
Elektrolizator	<i>Electrolyser / Electrolyzer</i>
Faktor ispunjenosti	<i>Fill factor</i>
Fotonaponski članak	<i>Photovoltaic cell</i>
Fotonaponski modul	<i>Photovoltaic module</i>
Fotonaponska ploča	<i>Photovoltaic panel</i>
Fotonaponsko polje	<i>Photovoltaic array</i>
Gorivni članak	<i>Fuel cell</i>
Gospodarstvo zasnovano na vodiku	<i>Hydrogen Economy</i>
Koščice	<i>Bones</i>
Monokristalni	<i>Single crystal</i>
Održivi razvoj	<i>Sustainable development</i>
Osjetnik jakosti globalnog Sunčevog ozračenja – Piranometar	<i>Pyranometer</i>
Pjena	<i>Foam</i>
Polikristalni	<i>Poly crystal</i>
Pretvarač	<i>Converter</i>
Putanja točke maksimalne snage	<i>Maximum power point (MPP) trajectory</i>
Svežanj	<i>Stack</i>
Usklađivanje – približavanje radnih karakteristika	<i>Adjusting</i>

SAŽETAK

Proizvodnja električne energije direktnom pretvorbom Sunčeve energije bez popratne emisije ugljikovog dioksida (CO_2) bitna je s motrišta sigurnosti opskrbe, ali i s motrišta zaštite okoliša. Osnovne tehnološke komponente u sustavu kojima se danas može riješiti takav zadatak su fotonaponski (FN) članak, elektrolizator, spremnik vodika, vodikov gorivni članak te voda kao osnovni radni medij. Zbog svega toga u fokusu ove doktorske disertacije nalazi se konstrukcija eksperimentalnog elektrolitičkog članka s otopinom kalijevog hidroksida (KOH) u vodi (alkalna otopina, lužina) kao elektrolitom. U okviru testiranja elektrolizatora snimljena je njegova radna (UI) karakteristika i izračunata iskoristivost koja je u okvirima poznatima iz literature. Uočeno je da se na intenzitet proizvodnje vodika može utjecati promjenom brzine kruženja elektrolita kroz porozne elektrode članka.

Osim originalnog dijela ove doktorske disertacije prikazan je i pregled povijesnog razvoja alkalnih elektrolizatora i opisi poznatih tehničkih koncepata njihove izvedbe. U sustavu za proizvodnju vodika elektrolizom vode pomoću Sunčeve energije i fotonaponskog članka (FNH₂ sustav) istraživanja se odnose na eksperimentalno mjerenje i modeliranje FN članka i elektrolizatora pojedinačno i spregnutih u jedan zajednički sustav. Cilj je poboljšanje iskoristivosti i pojednostavljenje sustava. Istraživanja na FN članku provode se u svrhu definiranja utjecaja različitih parametara na njegovu UI karakteristiku i putanju točke maksimalne snage (MPP putanja). MPP putanja je putanja točke maksimalne snage u realnim uvjetima promjenljivog globalnog osunčanja.

S istim ciljem istražuje se i alkalni elektrolizator također eksperimentalno i numeričkim simulacijama. Iz istraživanih matematičkih modela sustava dobiven je uvid u osnovne parametre potrebne za konstrukciju cijelog sustava, a prvenstveno elektrolizatora. U širem smislu, rezultat istraživanja je i doprinos razvoju metode usklađivanja ova dva sustava (elektrolizator i FN modul) u jedan sustav koji je jednostavniji, pouzdaniji, jeftiniji i učinkovitiji od sličnih postojećih sustava za proizvodnju vodika bez popratne emisije CO_2 .

SUMMARY

A production of electrical energy via direct conversion of Solar energy with zero carbon dioxide (CO₂) emission is essential from the aspect of energy supply security as well as from the aspect of environmental protection. That task can be solved by basic technological components of the system such as the photovoltaic (PV) cell, an electrolyser, a hydrogen storage, a hydrogen fuel cell and water as the main operating fluid. For all that, the focus of this doctoral dissertation is a design of the experimental electrolytic cell with potassium hydroxide (KOH) solution (alkaline solution, alkali) as the electrolyte. Within electrolyser testing it was recorded its operating (UI) characteristic with calculated efficiency which is in the known literature ranges. It was observed that intensity of the production and utilization of hydrogen can be affected by changing the electrolyte velocity through the porous electrodes of the electrolytic cell.

Apart of the original section of this doctoral dissertation it is also given a review of the historical development of alkaline electrolysers and descriptions of the known technical concepts of designs. The investigations of the system for hydrogen production via water electrolysis using Solar energy and photovoltaic cell (PVH₂ system) are related to the experimental measurements and modeling of the PV cell and an electrolyser each separately then as the coupled system. The goal lies in the increasing of the system efficiency and its simplification. Performed experiments of the PV cell define the parameters effect on its UI characteristic and on a maximum power point trajectory (MPP trajectory). MPP trajectory is the trajectory of the maximum power point in the real conditions of the intermittent global insolation.

Furthermore, an alkaline electrolyser is characterized experimentally and mathematically with the same goal. The basic parameters needed for the system design, particularly for an electrolyser, are obtained from the final mathematical model of the system. From the broader point, the result of the research is a method development for the adjusting of these two systems (an electrolyser and PV module) in one system which is much simple, more reliable, cheaper and more effective in comparison to the similar existing systems for hydrogen production without CO₂ emission.

PROŠIRENI SAŽETAK

Proizvodnja električne energije direktnom pretvorbom Sunčeve energije bez popratne emisije CO₂ bitna je s motrišta sigurnosti opskrbe, ali i s motrišta zaštite okoliša. Osnovne tehnološke komponente u sustavu kojim se danas može riješiti takav zadatak su FN članak, elektrolizator, spremnik vodika, vodikov gorivni članak te voda kao osnovni radni medij. Zbog svega toga u fokusu ove doktorske disertacije nalazi se konstrukcija eksperimentalnog elektrolitičkog članka s otopinom KOH u vodi (alkalna otopina, lužina) kao elektrolitom. U ovdje konstruiranom i opisanom FNH₂ sustavu istraživanja se odnose na eksperimentalno mjerenje i modeliranje FN članka i elektrolizatora pojedinačno i spregnutih u zajednički sustav s ciljem poboljšanja iskoristivosti i pojednostavljenja sustava.

U uvodnom poglavlju, '**UVOD**', opisana je današnja problematika korištenja fosilnih goriva, porasta broja populacije u svijetu te porasta emisija CO₂ i temperature. Objašnjen je pojam održivog razvoja gdje se kao rješenje nudi prijelaz na obnovljive izvore energije (OIE) i tehnologije bez popratnih emisija CO₂ općenito. Kao izvrstan spremnik energije, odnosno gorivo uvodi se vodik čija je proizvodnja elektrolizom vode korištenjem Sunčeve energije potpuno bez emisija CO₂ kao i njegovo korištenje u vodikovim gorivnim člancima. Na temelju navedenih spoznaja prikazan je pregled dostupnih objavljenih radova u istraživanom području, formulirani su ciljevi, hipoteza, metodologija i plan istraživanja doktorske disertacije.

U poglavlju '**ELEKTROLIZA**' opisan je proces elektrolize vode u svrhu proizvodnje vodika. Navedene su glavne značajke vodika kao najzastupljenijeg elementa u svemiru, opisani su električni otpori i otpori aktivacijske energije elektrokemijskih reakcija koji se javljaju u procesu elektrolize i koje je potrebno svladati. Termodinamika procesa elektrolize koja daje okvir za opis energetske ravnoteže u reakcijama i toplinskih efekata koji se javljaju u elektrolitičkom članku objašnjena je kroz jednadžbu promjene Gibbsove energije. Također je prikazano grafičko objašnjenje napona članka elektrolizatora u funkciji temperature kao i utjecaja unutarnjih otpora na napon alkalnog elektrolizatora. Istaknuta je i važnost katalizatora čijem se uvođenjem reakcija elektrolize ubrzava te se osigurava bolja kontrola reakcije.

Slijedi poglavlje '**ELEKTROLIZATOR**' u kojem je predstavljena konstrukcija elektrolizatora s osvrtom na važnost materijala koji se koriste za konstrukciju elektroda.

Objašnjava se princip rada alkalnog elektrolizatora kao i njegove prednosti u odnosu na druge tipove elektrolizatora te su opisane njegove značajke vezane na radnu temperaturu, radni napon i raspone radne električne struje. Poglavlje završava s definicijama iskoristivosti elektrolizatora s osvrtom na utjecaj velikog broja parametara poput izbora materijala i veličine aktivne površine elektroda, izbora tipa i koncentracije elektrolita, izbora broja serijski i / ili paralelno spojenih članaka elektrolizatora u svežanj. U okviru testiranja elektrolizatora snimljena je njegova UI karakteristika i proračunata iskoristivost koja je u okvirima poznatima iz literature. Uočeno je da se na intenzitet proizvodnje vodika može utjecati promjenom brzine kruženja elektrolita kroz porozne elektrode članka.

U poglavlju **'FOTONAPONSKI (PV) ČLANAK'** prikazan je kratki povijesni pregled razvoja FN članka, njegove osnovne značajke, princip njegovog rada, odnosno FN efekt te su objašnjeni pojmovi: FN članak, FN modul, FN ploča i FN polje. Poglavlje završava diskusijom jakosti globalnog osunčanja i opisom osjetnika kojim se mjeri ta jakost.

U poglavlju **'MATEMATIČKI MODELI U SUSTAVU FOTONAPONSKI ČLANAK – ELEKTROLIZATOR (PVH2 SUSTAV)'** predstavljeni su matematički model elektrolizatora i matematički model FN članka. Kod matematičkog modela elektrolizatora istraživani su utjecajni parametri na njegovu UI karakteristiku: parametar Ohmskog otpora elektrolita, parametri prenapona na elektrodama i aktivna površina elektrode. Provedeno istraživanje rezultiralo je poboljšanim matematičkim modelom elektrolizatora, a dobiveni rezultati eksperimenta, postojećeg matematičkog modela i poboljšanog matematičkog modela prikazani su u dijagramima UI karakteristika. Na isti način provelo se istraživanje utjecajnih parametara (serijski otpor, paralelni otpor i faktor idealnosti) na UI karakteristiku FN članka i položaj njegove pripadajuće MPP putanje. Zatim su diskutirani postupci proračuna i konstrukcije FNH2 sustava s posebnim naglaskom na približavanje UI karakteristike elektrolizatora i MPP putanje FN članka. Poglavlje završava prikazom matematičkog modela elektrolizatora, FN članka i FNH2 sustava u Matlab / Simulink Softwareu.

Nadalje, u poglavlju **'EKSPERIMENTALNI PVH2 SUSTAV'** prikazane su i opisane komponente FNH2 sustava. Sustav je projektiran, konstruiran i instaliran u Laboratoriju za energetska postrojenja FSB - a i kao takav predstavlja realni sustav za proizvodnju vodika. Dijelovi FNH2 sustava su: alkalni elektrolizator, FN modul, podsustav za kruženje elektrolita te sustav za mjerenje i prikupljanje izmjerenih podataka. Također su prikazani rezultati istraživanja na komponentama sustava, a koji su bili neophodni da bi se

uopće konstruirao jedan ovakav sustav. Poglavlje završava shematskim prikazom FNH2 sustava s označenim komponentama sustava, mjernim instrumentima i mjernim mjestima.

Slijedi poglavlje '**REZULTATI ISTRAŽIVANJA**' u kojem su prikazani eksperimentalni rezultati istraživanja i njihova usporedba s rezultatima dobivenim matematičkim modeliranjem. Najprije su prikazane UI karakteristike elektrolizatora i FN modula svaka zasebno, a onda spregnuti kao FNH2 sustav. Presjecišta UI karakteristike elektrolizatora i UI karakteristika FN modula daju UI karakteristiku FNH2 sustava. Na prikazanim UI karakteristikama FN modula prikazana je i njegova pripadajuća MPP putanja. Dalje su prikazani utjecaji prirodnog, odnosno prisilnog kruženja elektrolita na radnu električnu struju, radni napon, radnu snagu, protok i temperaturu u realnim uvjetima globalnog osunčanja. Poglavlje završava diskusijom ostvarenih rezultata s obzirom na postavljene ciljeve i hipotezu gdje su ponuđena rješenja za daljnja razvojna usavršavanja.

Sumarno, osim originalnog dijela ove disertacije prikazan je i povijesni pregled razvoja alkalnih elektrolizatora i opisi poznatih tehničkih koncepata njihove izvedbe. Istraživanja na FN članku provode se u svrhu definiranja utjecaja različitih parametara na njegovu UI karakteristiku i MPP putanju. MPP putanja je putanja točke maksimalne snage u realnim uvjetima promjenljivog globalnog osunčanja. S istim ciljem istražuje se i alkalni elektrolizator također eksperimentalno i numeričkim simulacijama.

Iz razmatranih matematičkih modela sustava dobiven je uvid u osnovne parametre potrebne za konstrukciju cijelog sustava, a prvenstveno elektrolizatora. U širem smislu, rezultat istraživanja je i doprinos razvoju metode usklađivanja ova dva sustava u jedan sustav koji je jednostavniji, pouzdaniji, jeftiniji i učinkovitiji u usporedbi sa sličnim postojećim sustavima za proizvodnju vodika bez popratne emisije CO₂. Prema mnogima vodik je gorivo budućnosti, ali je njegova ograničena primjena u energetici i transportu već započela u tehnološki razvijenim državama svijeta.

EXTENDED SUMMARY

A production of electrical energy via direct conversion of Solar energy with zero CO₂ emission is essential from the aspect of energy supply security as well as from the aspect of environmental protection. That task can be solved by basic technological components of the system such as the PV cell, an electrolyser, a hydrogen storage, a hydrogen fuel cell and water as the main operating fluid. For all that, the focus of this doctoral dissertation is the design of the experimental electrolytic cell with KOH solution (alkaline solution, alkali) as the electrolyte. In the PVH₂ system the investigations are related to the experimental measurements and modelling of the electrolyser and PV cell each separately then as the coupled system. The aim lies in system efficiency increasing and a system simplification.

In the chapter of the '**INTRODUCTION**' it is described today's problem of the fossil fuels using, increasing world's number of the human population and problem of the CO₂ emission. The term of the sustainable development is involved with suggested solution of the transition to the renewable energy sources (RES) and technologies without CO₂ emission in general. Based on these findings, there is shown overview of the available published articles in the investigated field, there are formulated aims, hypothesis, methodology and plan of the investigations within this doctoral thesis.

A chapter of '**ELECTROLYSIS**' brings description of the water electrolysis process for hydrogen production with listed major features of hydrogen as a predominant element in the universe. There are described the electrical resistances and resistances of the activation energy of the electrochemical reactions that occur in the process of electrolysis. These are needed to be overcome. Thermodynamics of the electrolysis process which provides a framework for the description of the energy balance in the reactions and thermal effects that occur in electrolytic cell is explained through the equation of change in Gibbs energy. It is also shown graphical explanation of the electrolyser cell voltage as a function of temperature as well as the effect of the internal resistance on the voltage of alkaline electrolyser. At the end it is stressed out the importance of catalysts whose involving increases the electrolysis reaction velocity and provides better control of the reaction.

In the next chapter of '**ELECTROLYSER**' it is represented an electrolyser design with emphasis on the importance of the materials used for the electrodes design. There is

explained the principle of alkaline electrolyser and its advantages over the other types of the electrolysers. Furthermore, there are described its features related to the operating temperature, operating voltage and operating electrical current ranges. The chapter ends with definitions of the electrolyser efficiency with emphasis on the impact of a large number of parameters such as the type of the material and the size of the active surface of the electrode, electrolyte type and electrolyte concentration, number of serial and / or parallel connected electrolyser cells in the stack. Within electrolyser testing it was recorded its UI characteristic with calculated efficiency which is in the known literature ranges. It was observed that intensity of the hydrogen production can be affected by changing the electrolyte velocity through the porous electrodes of the electrolytic cell.

In the chapter of '**PHOTOVOLTAIC (PV) CELL**' it is presented a short overview of historical development of the PV cell, its basic features, the principle of its operation and it was explained a PV effect. The terms of the PV cell, PV module, PV panel and PV array are explained. The chapter ends with a discussion of the global insolation intensity and the description of the sensor for its measuring.

In the chapter titled '**MATHEMATICAL MODELS IN THE SYSTEM PHOTOVOLTAIC MODULE – ELECTROLYSER (PVH2) SYSTEM**' the mathematical model of the electrolyser and mathematical model of PV module are represented. In the mathematical model of the electrolyser there are investigated influential parameters on its UI characteristic: parameter related to the Ohmic resistance of the electrolyte, parameters related to the overvoltage of the electrodes and the active surface of the electrodes. The performed investigation have resulted with a improved mathematical model of the electrolyser. Given results of the experiments, existing mathematical model and improved mathematical model are represented in the diagrams of the electrolyser UI characteristics. In the same way there are performed investigations of the influential parameters on the UI characteristics of PV module and the position of its MPP trajectory: series resistance, parallel resistance and ideality factor. Afterwards there are discussed methods of the models calculations and design of the PVH2 system with a special emphasis on the adjusting of the electrolyser UI characteristic and MPP trajectory of the PV module. A chapter ends with a mathematical modelling of the electrolyser, PV module and PVH2 system in Matlab / Simulink Software.

Furthermore, in the chapter titled '**EXPERIMENTAL PVH2 SYSTEM**' the components of the PVH2 system are presented and described. The system has been designed, constructed and installed in the Laboratory of Power Engineering at the Faculty of

Mechanical Engineering and Naval Architecture (FMENA) and it represents a real system for the hydrogen production. The components of the PVH2 system are: alkaline electrolyser, PV module, subsystem for electrolytes circulation and a system for measuring and collecting measured data. There are also presented the results of research on the components of the system which were necessary in order to design this type of the system. The chapter ends with a scheme of the PVH2 system with marked all the systems component, measuring instruments and measuring points.

The next chapter titled '**RESULTS OF THE INVESTIGATIONS**' represents the experimental research results and their comparison with the results obtained by mathematical modelling. Firstly, there are represented UI characteristics of the electrolyser and PV module each separately and then coupled as PVH2 system. The intersections of the electrolyser UI characteristic and UI characteristics of PV module provide an UI characteristic of the PVH2 system. Furthermore, there is shown MPP trajectory of the PV module. The influence of the natural and forced flow of the electrolyte on the operating electrical current, operating voltage, operating power, flow and temperature in the real conditions of the global insolation are represented. The chapter ends with a discussion of the achieved results considering to the objectives and hypothesis with offering the solutions for further development improvement.

In the summary, apart from the original scientific section of this doctoral dissertation it is also given a review of the historical development of alkaline electrolysers and descriptions of the known technical concepts of their designs. Performed experiments of the PV cell define the parameters effect on its UI characteristic and on the MPP trajectory. MPP trajectory is the trajectory of the maximum power point in the real conditions of the intermittent global insolation.

For the considered mathematical model of the system it is obtained insight into basic parameters required for the system design, electrolyser respectively. In a broader sense, the result of the investigations is the contribution to the development of the method for electrolyser and PV module adjusting into coupled PVH2 system. The PVH2 system designed within this doctoral dissertation is simpler, more reliable, cheaper and more effective in comparison to the similar existing systems for the hydrogen production without CO₂ emission. According to the many experts, hydrogen is the future fuel, but its limited application in energy and transport has already begun in the technologically developed countries worldwide.

KLJUČNE RIJEČI

- Vodik
- Elektroliza
- Elektrolizator
- Metalna pjena
- Sunčeva energija
- Fotonaponski modul
- Iskoristivost

KEY WORDS

- Hydrogen
- Electrolysis
- Electrolyser
- Metal foam
- Solar energy
- Photovoltaic module
- Efficiency

PREDGOVOR (GOSPODARSTVO ZASNOVANO NA VODIKU)

Gospodarstvo zasnovano na vodiku (*eng. Hydrogen Economy*) sinonim je za održivi energetska sustav u kojem čisti vodik zamjenjuje fosilna goriva - ugljikovodike. Vodik je čist koliko je čista energija pomoću koje se proizvodi. Da bi tako zasnovano gospodarstvo bilo uspješno i održivo, vodik se mora proizvoditi korištenjem OIE. Jedan od načina koji se preporuča je proizvodnja vodika elektrolizom vode korištenjem Sunčeve energije. Tijekom ovog procesa nema popratnih emisija CO₂. U kontekstu intermitentne Sunčeve energije, važna značajka vodika je da je pogodan spremnik, odnosno nosilac energije. Zbog toga bi vodik mogao uspješno zamijeniti fosilna goriva. Gospodarstvo zasnovano na vodiku ima uporište u poznatom cilju Europske Unije (EU) u pogledu dugoročne energetske politike. Cilj je označen kao 20 - 20 - 20 što znači da je do 2020. godine potrebno ostvariti smanjenje emisija stakleničkih plinova za 20 %, potrebno je povećati udio OIE na 20 % te je potrebno ostvariti 20 % uštede u primarnoj energiji u usporedbi s planiranom proizvodnjom, a što će se postići poboljšanjem energetske iskoristivosti. Dakle, tehnologije vodika (tehnologije proizvodnje, distribucije, pohrane i korištenja vodika) dakle u tom kontekstu imaju vrlo važnu ulogu. Energetski sustav temeljen na fosilnim gorivima je neodrživ pa se s prijedlozima o racionalnom korištenju energije i skladištenja CO₂ zapravo samo pokušava dobiti na vremenu s obzirom na globalno povišenje temperature. Dakle, prijelaz na održivi energetska sustav je neizbježan. Ekonomski gledano, omjer cijena reformiranja i elektrolize je 1:3. Proizvedenih cca 50 milijuna tona vodika jednako je 170 milijuna ekvivalentne nafte. Za primjer, kada bi se sva primarna energija potrošena u Republici Hrvatskoj od 200 PJ preračunala u vodik korištenjem donje ogrijevne vrijednosti vodika ($H_d = 120 \text{ kJ kg}^{-1}$) dobila bi se količina od 1,667 milijardi tona vodika. Iz toga proizlazi da je proizvodnja vodika iz fosilnih goriva opravdana samo tijekom prijelaznog razdoblja do uspostavljanja infrastrukture i održivog energetska sustava temeljenog na OIE, posebno Sunčeve energije.

Proizvodnja vodika

Danas se vodik uglavnom proizvodi reformiranjem ugljikovodika vodenom parom i elektrolizom vode. Iako je proizvodnja vodika reformiranjem tri puta jeftinija u odnosu na

elektrolizu, glavni nedostatak ovakvog procesa je popratna emisija CO₂. Znanstvena istraživanja upravo su fokusirana na sustavima koji koriste direktne metode proizvodnje vodika bez popratnih emisija CO₂, a tu svakako najveću ulogu igra upravo proces razlaganja vode koje ima u dovoljnim količinama. Od tehnika proizvodnje vodika razlaganjem vode najpoznatije su elektroliza vode, termokemijsko razlaganje vode i biofotoliza vode. Od ostalih tehnika tu je mehano - katalitičko razlaganje vode, plazmoliza, magnetoliza i radioliza vode te fotoelektroliza. Temelj ove doktorske disertacije je proizvodnja vodika elektrolizom vode korištenjem Sunčeve energije tako da su daljnja poglavlja upravo i orijentirana na taj proces. Dakle, doprinos ove doktorske disertacije je i u razvoju gospodarstva zasnovanog na vodik.

Pohrana vodika

Pohrana vodika dijeli se na masovnu (stacionarnu) i mobilnu (za automobile). Također, pohrana vodika dijeli se na još dvije kategorije: prva kategorija je atomarno skladištenje vodika gdje materijal zahtijeva povrativo razlaganje molekula vodika u atome vodika i vezivanje istih atoma s rešetkom medija za pohranu; druga kategorija je molekularno spremanje vodika u površinu materijala koji ima svojstvo mikro poroznosti. Pohrana molekula vodika ostvaruje se pomoću površinskih sila. Takvi materijali uključuju strukture nano cjevčica i nano rošćića koji mogu imati različite dimenzije, oblike i modifikacije površina. Otpuštanje vodika iz medija za pohranu ostvaruje se, osim tlakom, i povećavanjem temperature metalnog hidrida. Kod kemijskih hidrida vodik se može ponovno otpustiti samo kemijskom reakcijom s drugom tvari, npr. vodom. Učinkovita pohrana vodika ključ je šireg prihvaćanja vodikovih tehnologija općenito.

Distribucija vodika

Vodik može biti distribuiran cjevovodima kojih već ima stotine kilometara diljem Europe i Sjedinjenih Američkih Država (SAD). Zatim može biti komprimiran u nadzemne i podzemne spremnike pod tlakom. Također ga se može ukapljivati i pohranjivati u kriogenim spremnicima. U praksi postoji pohrana vodika na velikoj skali u blizini postrojenja za njegovu proizvodnju kao i pohrana na maloj skali na posebnim vozilima za distribuciju vodika u komprimiranoj i tekućoj formi. Automobili na vodikove gorivne članke imaju manje spremnike što je posebno područje interesa zbog njihovog velikog udjela u globalnoj potrošnji energije za transport.

Korištenje vodika

Vodik se može koristiti kao gorivo u motorima s unutarnjim izgaranjem i plinskim turbinama, a može ga se i miješati s prirodnim plinom i spaljivati na gorionicima generatora pare. Također je moguća njegova primjena u kemijskoj industriji i kućanstvima. No, najatraktivnija tehnika je korištenje vodika u gorivnim člancima (*eng. fuel cell*). Produkti procesa u vodikovom gorivnom članku su električna energija uz toplinu i vodu kao nus produktima (voda se dalje može koristiti za proces elektrolize u sustavu elektrolizatora - zatvoreni kružni proces vodika u prirodi). Dakle, izbjegnut je međukorak s pretvorbom u mehaničku energiju. Potencijal primjene vodikovih gorivnih članaka prisutan je na svim područjima gdje postoji potreba za energijom. Teorijska iskoristivost vodikovih gorivnih članaka je 83 %. No, u praksi ovisno o tipu elektrolita, katalizatora, radne temperature i općenito usklađenosti sustava, različiti tipovi gorivnih članaka dostižu iskoristivosti u rasponu od 40 % do 60 %. Veliki izazov u primjeni gorivnih članaka je kako održavati njihovu iskoristivost tijekom zadanog broja radnih sati jer kod većine vodikovih gorivnih članaka nakon 1000 radnih sati njihova iskoristivost opada. No, razvojna istraživanja imaju stalni uzlazni tok pa se u kratkom roku mogu očekivati značajna poboljšanja.

1. UVOD

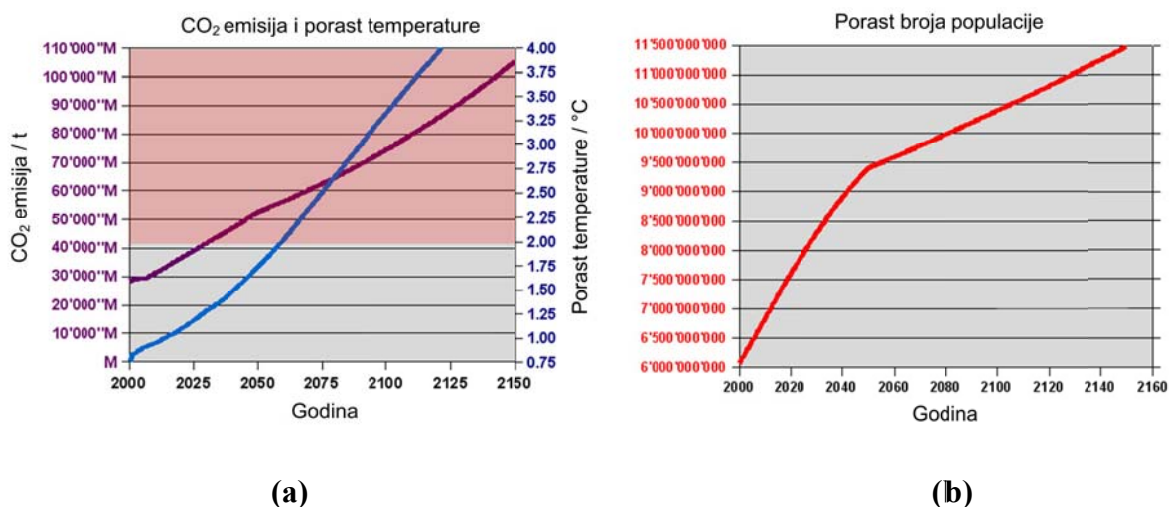
Posljednjih nekoliko godina izrazi poput *čist zrak*, *zdrava hrana*, *čista voda* i *čista energija* sve se više koriste u javnim medijima. Upravo na njihovoj raspoloživosti zasniva se globalni porast broja populacije i ugodan život što dovodi do iscrpljivanja ograničenih resursa. Zbog svoje nesavršenosti, postojeće tehnologije koje osiguravaju spomenuta dobra uzrokuju posljedice koje se manifestiraju u iscrpljivanju ograničenih izvora ugljikovodičnih goriva, u stvaranju stakleničkih plinova, zagađivanju obradive površine, u proizvodnji opasnog otpada: generalno, ugrožen je i razvoj i opstanak ljudske vrste. Dakle, rađa se pojam *održivog razvoja* (eng. *sustainable development*), *održivog rasta*, *održive energije*, *održive poljoprivrede*.

Na temelju kompleksnog matematičkog modela, ovakav scenarij grupa znanstvenika pod okriljem think - tank organizacije *Rimski klub* predviđjela je prije 40 - ak godina [1]. Prema njihovim rezultatima, granice rasta bile bi dosegnute 2030. godine. U vidu današnjih energetske, klimatskih i ekoloških promjena jasno je da je postojeća energetska situacija, koja je temeljena na fosilnim gorivima, neodrživa.

Korištenje fosilnih goriva ima vrlo štetan utjecaj na okoliš koji se manifestira kao globalno zatopljenje, zagađenje okoliša, izumiranje životinjskih vrsta, opasnosti po zdravlje ljudi te niza drugih. Na **Sl. 1.1a** prikazana su predviđanja za porast emisije CO₂ i porast temperature u vremenskom razdoblju od 2000. do 2150. godine. Vidljivo je da je ključna 2050. godina te da se nakon nje predviđaju kritične vrijednosti porasta. Temperatura se mijenja s korakom od 0,25 °C na 10 godina te se do 2050. godine očekuje temperaturni porast za više od 1,5 °C.

Danas se ocjenjuje da raspoložive rezerve primarnih (neobnovljivih) izvora energije (ugljen, nafta, plin) vrlo brzo neće moći pokriti sve veće potrebe za energijom. Razlog tomu je porast broja populacije jer s porastom broja populacije sve su veće potrebe za energijom.

Na **Sl. 1.1b** prikazana je procjena porasta populacije u vremenskom razdoblju do 2160. godine gdje se vidi da se do 2050. godine očekuje vrlo brzi porast poklapajući se tako s pretpostavkama da će današnje rezerve fosilnih goriva izdržati do 2050. godine. Stoga se sve više pažnje poklanja alternativnim izvorima energije koji bi trebali, ne samo potpuno zamijeniti današnje izvore energije, nego i sačuvati okoliš.



Slika 1.1 Porast emisije CO₂ i porast temperature u razdoblju od 2000. do 2150. godine (a). Procjena porasta broja populacije u vremenskom razdoblju od 2000. do 2160. godine (b)

U zadnjih 10 - ak godina velika su ulaganja u razvoj tehnologija za dobivanje energije iz OIE što zahtijeva razumijevanje sustava za OIE. Sunčeva energija, odnosno tehnologija koja koristi Sunčevu energiju, iako s relativno niskim stupnjem iskoristivosti, ima ogroman prostor za razvoj [2, 3]. Dakle, implementacija Sunčeve tehnologije (direktna pretvorba Sunčeve energije u električnu energiju) obuhvaća tržište u vrlo širokim razmjerima. Budući da PV članci mogu proizvoditi energiju samo danju kada ima Sunca, proizvedenu energiju potrebno je pohraniti i koristiti po noći kada nije moguće proizvoditi energiju iz Sunčeve energije. Postojeća tehnologija pohrane električne energije je nedovoljno razvijena i vrlo često skupa što predstavlja bitno ograničenje. U tom kontekstu razvija se tehnologija vodika s naglaskom na proizvodnji vodika korištenjem OIE [4, 5].

Upravo zbog nepostojanja učinkovite i jeftine pohrane energije ova doktorska disertacija usmjerena je prema novim tehnologijama proizvodnje električne energije iz OIE kao i u pohrani proizvedene energije. Ovdje se istražuje problem pohrane energije u vodik koji se dobiva elektrolizom vode korištenjem Sunčeve energije. Vodik kao gorivo budućnosti igra vrlo važnu ulogu u svim velikim automobilskim industrijama koje su već proizvele automobile koji koriste vodik kao gorivo, a u velikom broju zemalja već postoji i djelomično izgrađena infrastruktura za vozila na pogon vodikom. Tehnologija dobivanja vodika

elektrolizom vode razvija se od 1820. godine pa je to već dugo komercijalna tehnologija. Industrijski standard čistoće tako proizvedenog vodika je 99,3 % do 99,999 %, ovisno o tipu elektrolizatora, odnosno elektrolita. Od 246 postrojenja koja proizvode vodik za automobile na vodikove gorivne članke danas, 72 njih (29,3 %) proizvodi vodik elektrolizom vode. Od ovih 72 postrojenja, 20 postrojenja (27,8 %) proizvodi vodik elektrolizom vode pomoću PV članaka, odnosno koristeći Sunčevu energiju.

1.1. Pregled dosadašnjih istraživanja

Dosadašnja istraživanja u području gospodarstva zasnovanog na vodik (opisanog u poglavlju ‘**PREDGOVOR**’), napravila su veliki iskorak u tehnologijama proizvodnje, pohrane, distribucije i korištenja vodika. U znanstvenim i istraživačkim radovima objavljenima do danas vrlo su detaljno opisani različiti koncepti sustava, njihovi modeli i proračuni te prijedlozi mogućih poboljšanja. O direktnom povezivanju PV modula i elektrolizatora zapravo postoji vrlo mali broj radova (usprkos postojanju oko 15 – ak eksperimentalnih postrojenja) između kojih se ovdje izdvajaju samo tri koja su direktno vezana na istraživanja koja se provode u ovoj disertaciji [6 - 8]. Citirani radovi također istražuju direktno povezivanje elektrolizatora i PV modula i ubrajaju se među prve koji su se odvažili na istraživanje ovakvog sustava.

U odnosu na citirane radove, u ovoj doktorskoj disertaciji napravljen je iskorak u eksperimentalnom sustavu kao sustavu bez međuelektronike čime su smanjeni troškovi, konstruiran je alkalni elektrolizator s elektrodama od Ni pjene (također smanjeni su troškovi i veličina konstrukcije uz istu zadanu proizvodnju vodika). Nadalje, napravljen je iskorak i u poboljšanju matematičkog modela u smislu mogućnosti određivanja i podešavanja utjecajnih parametara na UI karakteristiku elektrolizatora i MPP putanju PV modula u cilju njihovog približavanja, odnosno konstrukcije PVH2 sustava. Početna istraživanja i dobiveni rezultati objavljeni su u radovima autora ove doktorske disertacije [9, 10]. Globalno gledajući, različita istraživanja provode se u brojnim državama i veliki je broj znanstvenika uključenih u znanstveni i istraživački rad u ovom području. Također i brojni su objavljeni znanstveni radovi u kojima se raspravlja o perspektivama prijelaza gospodarstva na vodik. Posebno se velika pažnja poklanja proizvodnji vodika kao alternativnom gorivu korištenjem OIE te uloga

OIE u energetske mreži [11 - 16]. S obzirom na malu zastupljenost informacija o vodiku kao gorivu i spremniku energije dobiva se krivi dojam o njegovu današnjem statusu. No, brojna su istraživanja provedena i o trenutnom stanju i potencijalu vodika [17 - 19] uz pregled tehnika proizvodnje vodika [20] s osvrtom na pohranu, distribuciju i troškove [21, 22]. Proizvodnja vodika reformiranjem danas je najzastupljenija [23], ali takvom proizvodnjom vodika oslobađa se CO₂. Pregledom dosadašnjih istraživanja zaključuje se da je proizvodnja vodika elektrolizom vode preko PV članaka korištenjem OIE jedina tehnologija proizvodnje vodika blizu komercijalizacije bez popratne emisije CO₂ koji je glavni uzrok stakleničkog efekta [24 - 27].

Korištenjem vodika kao nosioca energije riješen je problem fosilnih goriva kao i sama optimizacija takvih sustava [28 - 30]. Shodno tome, opravdano je usmjeriti znanstvena istraživanja daljnjem usavršavanju takvog sustava pa se u Laboratoriju za energetska postrojenja FSB - a istražuje proces proizvodnje vodika u PVH2 sustavu [9, 10, 31].

Područje istraživanja dalje je usmjereno na sustave s PV modulima kod kojih su PV članci izrađeni od monokristalnog silicija (Si) [32, 33], a elektrolizator je alkalni s tekućim elektrolitom (vodena otopina KOH) koji je ekonomski pogodniji za proizvodnju većih količina vodika. Osnovni princip procesa elektrolize, odnosno alkalne elektrolize temelji se na razvijanju vodika i kisika iz vode uz prisustvo alkalnog elektrolita, odnosno lužine [34, 35]. Maksimalna energetska iskoristivost komercijalnih PV članaka iznosi 18 % [36, 37], a alkalnih elektrolizatora od 60 % do 90 % [38 - 43]. Ukupna iskoristivost PVH2 sustava može biti veća ako su iskoristivosti pojedinačnih osnovnih komponenti veće, ali to ne mora uvijek biti slučaj.

Ako podsustavi PV modula i elektrolizatora imaju međusobno neprilagođene UI karakteristike moguć je rad sa suboptimalnom iskoristivosti. U dosadašnjoj praksi to se rješavalo ugradnjom elektroničkog sklopa za prilagođavanje čija je cijena cca 700 USD / kW. Zbog toga je područje istraživanja kako PVH2 sustav učiniti sustavom sa što većom iskoristivosti, odnosno koji utjecajni parametri u oba podsustava (elektrolizator i PV modul) PVH2 sustava tome doprinose, a da se istovremeno izbjegne potreba za spomenutim elektroničkim međusklopom [44 - 52]. Iskoristivost PV modula od svojih početaka do danas u stalnom je porastu. Istraživanje i uvođenje novih materijala za izradu PV članaka omogućava im veliku primjenu i ugradnju u mnoge sustave [53 - 57]. Da bi se ostvario njihov rad s većom iskoristivosti, istražuju se različiti utjecaji električkih parametara na UI karakteristiku

PV modula i položaj njegove MPP putanje [58 - 60]. Kako je već prije naglašeno, da bi PVH2 sustav radio sa željenom iskoristivosti, potrebno je svaku komponentu sustava istraživati zasebno i na temelju toga provesti međusobnu prilagodbu podesivih parametara, pogotovo elektrolizatora [61 - 66]. Istražuju se utjecaji različitih parametara na UI karakteristiku elektrolizatora s ciljem ostvarivanja veće iskoristivosti procesa elektrolize [67 - 71]. No, samim time ne mora doći i do povećanja iskoristivosti PVH2 sustava te je potrebno istraživati kakva mora biti konstrukcija elektrolizatora u sustavu s PV modulom.

Da bi razvijanje i odvajanje proizvedenih plinova vodika, odnosno kisika bilo što učinkovitije, od velikog je značaja vrsta materijala od kojih se izrađuju elektrode [72 - 77]. Pri tome također veliku ulogu imaju propusnost i mehaničke značajke dijafragme koja se koristi u sustavu elektrolizatora za razdvajanje proizvedenih plinova vodika, odnosno kisika [78 - 80].

No, nije samo potrebno istražiti utjecaj svakog pa i najmanjeg sastavnog dijela: materijal elektroda s morfološkog i termo - hidrauličkog aspekta, katalitičku aktivnost elektrodnog materijala [81 - 85], veličinu aktivne specifične površine elektroda [86, 87], otpornost materijala na koroziju, optimalni razmak između elektroda [88], kontaktne površine između električnih vodova i elektroda, smanjenje zagušenja površine elektroda proizvedenim mjehurićima plinova [89 - 93], nego je u slučaju PVH2 sustava potrebno to isto ponoviti i u drugom kontekstu.

1.2. Cilj istraživanja

Cilj istraživanja je izgraditi i eksperimentalno potvrditi matematički model koji će omogućiti konstrukciju PVH2 sustava boljih značajki.

1.3. Hipoteza istraživanja

Prema postavljenom cilju, hipoteza istraživanja je da će se to postići:

- a) Originalnim konceptom sustava koji uključuje eliminaciju elektroničkog sustava za međusobnu prilagodbu električkih parametara električne struje i napona elektrolizatora i PV modula te uvođenjem novih materijala u konstrukciji elektrolizatora.
- b) Međusobnim prilagođavanjem konstrukcije, materijala i drugih parametara elektrolizatora i PV modula.
- c) Eksperimentalnim istraživanjem na realnom fizikalnom modelu i teorijskim istraživanjem kroz izgradnju matematičkog modela sustava i njegovom simulacijom na računalu.

1.4. Metodologija i plan istraživanja

U ovoj doktorskoj disertaciji provelo se istraživanje na eksperimentalnom sustavu od idejne zamisli do gotove konstrukcije s poboljšanim svojstvima. Istraživanja i poboljšanja također se odnose i na matematički model elektrolizatora i matematički model PV modula. Ispitivanja su provedena u Laboratoriju za energetska postrojenja FSB - a.

Primarni materijali za izradu elektrolizatora su pleksiglas, metalna porozna niklena (Ni) pjena s nazivnim promjerom pora manjim od 600 μm i Zirfon® koji je komercijalni materijal za izradu separacijskih dijafragmi alkalnih elektrolizatora i brojnih drugih uređaja u procesnoj tehnici. Svi ti materijali su bezopasni i po čovjeka i po okolinu.

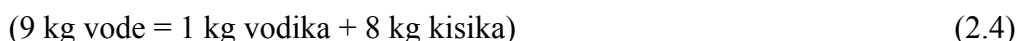
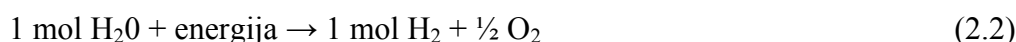
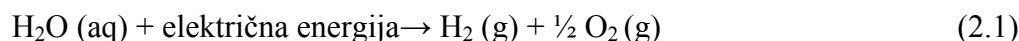
PV modul izrađen je od komercijalnih PV monokristalnih silicijskih (Si) članaka i stakla s izrazito niskim sadržajem željeza (Fe) koji se također smatraju praktički neutralnim za čovjeka i okolinu. Proizvedeni vodik i kisik nisu otrovni plinovi i ne zagađuju okolinu pogotovo ne u količinama u kojima su proizvedeni tijekom eksperimenata. Vodik jest zapaljiv i eksplozivan plin u određenom području koncentracija u zraku, ali ovdje se radi o gramskim količinama, no svejedno su primijenjene sve potrebne mjere zaštite autora uobičajene u laboratorijskim uvjetima. Metode znanstveno istraživačkog rada koje su primijenjene redom su: usko vezane induktivna i deduktivna metoda, zatim metoda analize i sinteze, metoda dokazivanja i opovrgavanja, matematička metoda, metoda modeliranja, eksperimentalna metoda i metoda mjerenja. Prema usvojenoj metodologiji, plan istraživanja podrazumijevao je konstrukciju eksperimentalnog uređaja (eksperimentalna metoda), odnosno PVH2 sustava sa

snagom elektrolizatora do 60 W (eksperimentalna metoda). Nakon projektiranja i konstruiranja sustava provedena su mjerenja na svakoj pojedinoj komponenti sustava zasebno kao i na spregnutom PVH2 sustavu (metoda mjerenja). Nadalje, provedena su istraživanja utjecaja preraspodjele paralelno i serijski povezanih PV članaka na približavanje UI karakteristike elektrolizatora i MPP putanje PV modula (metoda dokazivanja i opovrgavanja, induktivna i deduktivna metoda), poboljšanje matematičkog modela elektrolizatora u smislu mogućnosti određivanja i podešavanja utjecajnih parametara na UI karakteristiku elektrolizatora i MPP putanju PV modula u cilju njihovog približavanja, odnosno konstrukcije PVH2 sustava (matematička metoda, metoda modeliranja, metoda analize i sinteze), zatim određivanje elektrokemijski aktivne površine metalne pjene (eksperimentalna metoda, matematička metoda), istraživanje utjecaja poroziteta i geometrije elektroda (Ni pjena i Ni pločica) na proizvodnju vodika, odnosno kisika i potreban utrošak električne energije za pumpe elektrolita (induktivna i deduktivna metoda, metoda analize i sinteze), analiza rada sustava kod prisilnog i prirodnog kruženja elektrolita kroz sustav, istraživanje rada sustava (prvenstveno elektrolizatora) u uvjetima intermitentnog globalnog osunčanja (metoda analize i sinteze, induktivna i deduktivna metoda).

2. ELEKTROLIZA

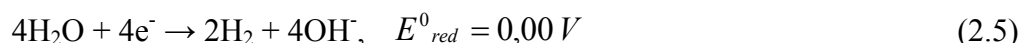
Michael Faraday prvi je formulirao princip elektrolize 1820. godine. Elektroliza je elektrokemijski proces razlaganja vode na vodik i kisik dovođenjem vanjskog istosmjernog napona na dvije elektrode (anoda i katoda) koje su u kontaktu s radnim medijem, odnosno elektrolitom. Da bi došlo do procesa elektrolize, istosmjerni napon mora biti jednak ili veći od reverzibilnog napona (U_{rev}) koji iznosi 1,23 V. Prije tog napona ne započinje proces elektrolize [4, 35].

Ukupna reakcija razlaganja vode, odnosno procesa elektrolize prikazana je **jedn. (2.1)** do **jedn. (2.4)** [94]:



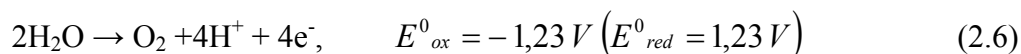
gdje je H_2O oznaka za jednu molekulu vode, H_2 oznaka za jednu molekulu vodika, O_2 oznaka za jednu molekulu kisika.

Reakcija na **katodi** (negativna elektroda) - odvija se proces redukcije, odnosno nastaje plinoviti vodik prema reakciji:



gdje je OH^- oznaka za hidroksidni ion, e^- - elektron.

Reakcija na **anodi** (pozitivna elektroda) – odvija se proces oksidacije, odnosno nastaje kisik prema reakciji:



gdje je H^+ oznaka za ion vodika.

Dakle, sumarno:



Vodik je najmanji, najlakši i najzastupljeniji element u svemiru. Na Zemlji ga nema slobodnog, nego se nalazi u različitim spojevima. Bezbojan je, bezmirisan i neotrovan plin. U ljudskom tijelu zastupljenost vodika je 10 % po masi (postotak po masi daje masu elementa u gramima na 100 g uzorka) [94].

U periodnom sustavu elemenata vodik se nalazi u prvoj skupini - skupina 1A i pripada grupi nemetala. Oznaka molekule vodika je H_2 koja se naziva diatomska molekula jer sadrži samo dva atoma. Vodik ima vrlo niske točke otapanja i ključanja. Struktura vodika predstavlja najjednostavniju atomsku strukturu. Najčešći izotop vodika sadrži samo jedan proton i jedan neutron u jezgri te jedan elektron u elektronskom omotaču. Glavne značajke vodika prikazane su u **Tab. 1**.

Tablica 1 Toplinske značajke vodika

Toplinske značajke vodika	
(Kemijska formula - H ₂ , valencija, z = 1)	Vrijednost
Molekularna masa, M	2,016 kg kmol ⁻¹
Molarni volumen (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 temperatura, 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

2.1. Otpori u procesu elektrolize

U procesu elektrolize vode potrebno je svladati određene otpore osiguravajući na taj način dovoljnu snagu električne energije. Zbroj svih otpora koji se javljaju pri procesu elektrolize prikazan je u **jedn. (2.1.1)** [43].

$$R_{all} = R_1 + R_a + R_{O_2} + R_i + R_d + R_{H_2} + R_c + R_2 \quad (2.1.1)$$

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 dijafragme, 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 - javljaju se pri protjecanju električne struje kroz spojeve na anodi i katodi, a opisuju se Ohmovim zakonom:

$$R = \frac{U}{I} \quad (2.1.2)$$

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

R_a i R_c - otpori uslijed elektrokemijskih reakcija koji u najvećoj mjeri ovise o kvaliteti površine elektrode → potrebno je uložiti višak energije kako bi se svladale određene energetske barijere koje su u neraskidivoj vezi s elektrokemijskim reakcijama.

2.2. Termodinamika u procesu elektrolize

Termodinamika daje okvir za opis energetske ravnoteže u reakcijama i toplinskih efekata koji se javljaju u elektrolitičkim člancima. Također daje osnove za definiranje pokretačkih sila transporta kroz elektrolit te omogućava definiranje njegovih značajki. Za opis termodinamike niskotemperaturnog elektrolitičkog članka uvode se slijedeće pretpostavke:

- a) vodik i kisik idealni su plinovi,
- b) voda je nestlačivi fluid,

c) plinovite i tekuće faze su odvojene.

Prema tim pretpostavkama tijekom procesa razlaganja vode promjene Gibbsove energije, entalpije i entropije proračunavaju se u odnosu na čisti vodik, kisik i vodu pri standardnim atmosferskim uvjetima (SAC) gdje je temperatura, $T = 298,15$ K i atmosferski tlak, $p = 1$ bar. Ukupna promjena entalpije je razlika entalpija između produkata (vodika i kisika) i reaktanata (voda) što se također odnosi i na ukupnu promjenu entropije. Promjena Gibbsove energije izražava se prema izrazu u **jedn. (2.2.1)** [67]:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.2.1)$$

gdje su:

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

Pri SAC reakcija razlaganja vode nije spontana reakcija što znači da je promjena Gibbsove energije pozitivna. Standardna Gibbsova energija za razlaganje vode iznosi $\Delta G^0 = 237 \text{ kJ mol}^{-1}$. Maksimalni mogući korisni rad, odnosno reverzibilni rad za elektrokemijski proces na konstantnom tlaku i konstantnoj temperaturi jednak je promjeni Gibbsove energije. Faradayev zakon odnosi se na brzinu pretvorbe električne energije potrebne za razlaganje vode u kemijsku energiju u molarnim količinama. Ta električna energija za reverzibilni elektrokemijski proces ili reverzibilni napon izražava se prema:

$$U_{rev} = \frac{\Delta G}{z F} \quad (2.2.2)$$

gdje su:

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

Ukupni iznos energije potreban za proces razlaganja vode jednak je promjeni entalpije. Prema **jedn. (2.2.1)**, vidi se da promjena Gibbsove energije uključuje toplinsku ireverzibilnost

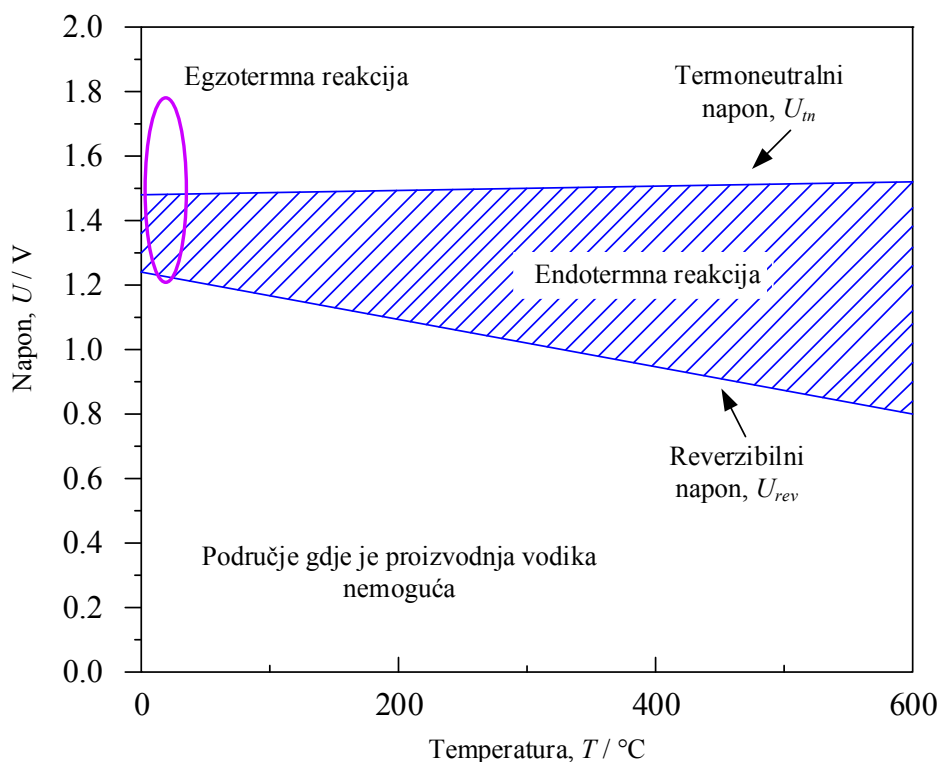
$T\Delta S$ koja je za reverzibilni proces jednaka potrebnoj toplini. Standardna entalpija za razlaganje vode iznosi 286 kJ mol^{-1} . Ukupna potrebna energija u vezi je s termoneutralnim naponom prema:

$$U_m = \frac{\Delta H}{z F} \quad (2.2.3)$$

gdje je:

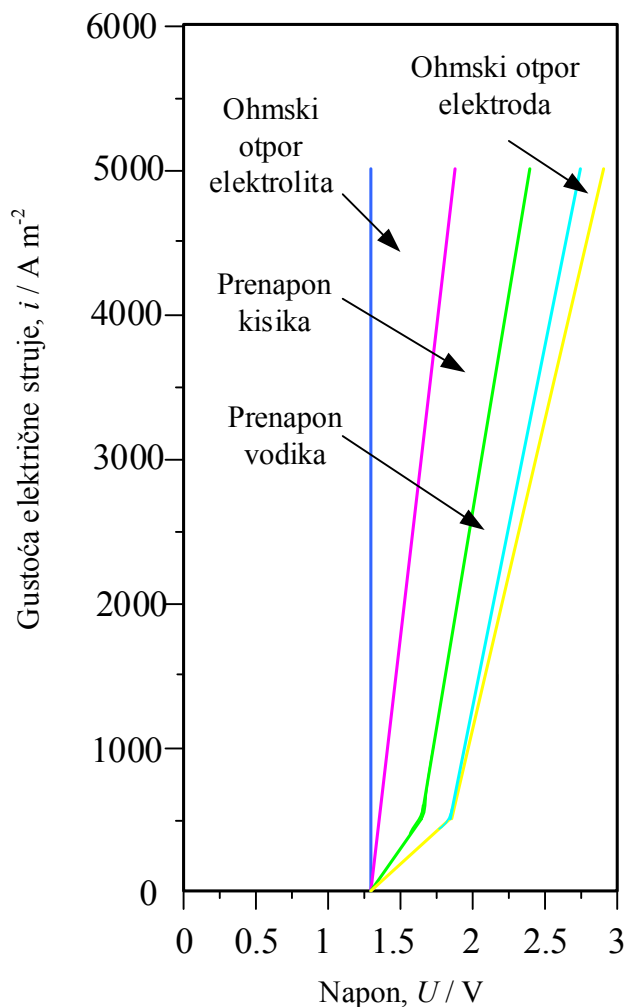
U_m / V – termoneutralni napon (pri SAC iznosi 1,482 V).

Reverzibilni i termoneutralni napon mijenjaju se s promjenom temperature i promjenom tlaka na način da se reverzibilni napon polagano smanjuje s porastom temperature dok je termoneutralni napon gotovo konstantan. S druge strane, s porastom tlaka polagano se povećava reverzibilni napon, a termoneutralni napon ostaje konstantan. Na **Sl. 2.1** prikazana je veza između napona članka elektrolizatora i radne temperature.



Slika 2.1 Napon članka elektrolizatora za proizvodnju vodika elektrolizom vode kao funkcija temperature

Dijagram na **Sl. 2.1** podijeljen je na tri zone crtom koja označava reverzibilni napon i crtom koja označava termoneutralni napon. Ukoliko se proces elektrolize odvija u iscertkanom području, reakcija će biti endotermna. Reverzibilni napon je teorijski minimalni napon potreban za razlaganje vode. Njegova vrijednost od $U_{rev} = 1,23$ V je granična vrijednost ispod koje elektroliza vode ne može početi. Termoneutralni napon je zapravo minimalni napon koji mora postojati na članku elektrolizatora. Ispod vrijednosti termoneutralnog napona elektroliza je endotermna reakcija, odnosno iznad njegove vrijednosti elektroliza je egzotermna reakcija. Kako termoneutralni napon uključuje prenapone elektroda koji vrlo malo ovise o temperaturi tako i termoneutralni napon onda vrlo malo raste s porastom temperature [43]. No, prenaponi ne ovise samo o temperaturi, nego i o gustoći električne struje. Ta ovisnost prikazana je na **Sl. 2.2**.



Slika 2.2 Utjecaj unutarnjih otpora na napon alkalnog elektrolizatora

Iz dijagrama na **Sl. 2.2** vidi se da su prenaponi proizvodnje vodika i kisika glavni izvori otpora reakciji elektrolize. Drugi otpor na visokim gustoćama električne struje je Ohmski otpor elektrolita koji uključuje otpore mjehurića, dijafragme i otpore prijenosa iona. Razumijevanje ovih otpora stvara mogućnosti povećanja iskoristivosti elektrolize.

2.3. Katalizatori, kataliza, katalitički proces

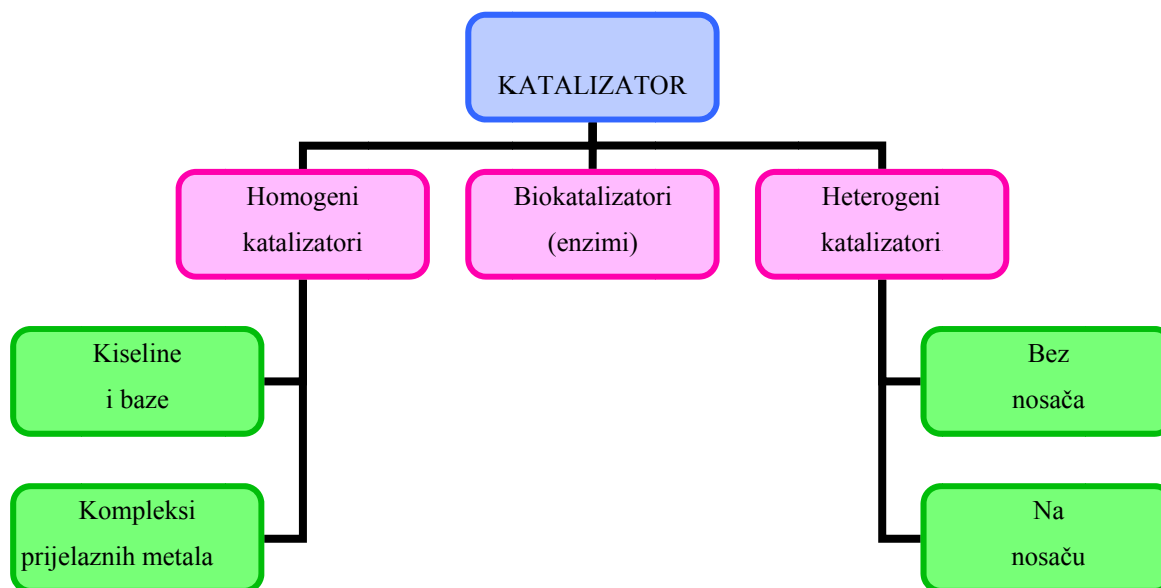
Poboljšanje, odnosno ubrzanje reakcije elektrolize postiže se uvođenjem tvari koje svojim djelovanjem utječu na reakciju u željenom smjeru. Takve tvari nazivaju se katalizatori. Kataliza je skup kemijskih reakcija koje se odvijaju uz prisutnost katalizatora, a reakcije koje nastaju u njihovoj prisutnosti nazivaju se katalitičke reakcije. Katalizatori su tvari koje se ne troše u ukupnoj reakciji, ne ulaze u konačne produkte reakcije i ne mijenjaju se u stehiometrijskim omjerima s reaktantima i produktima. Njihova zadaća je da ubrzavaju reakciju, povećavaju mogućnost nastajanja željenog produkta, a smanjuju nastajanje neželjenog produkta. Takvo povećanje brzine reakcije očituje se u povećanju gustoće električne struje pri nepromjenjivom naponu ili u padu prenapona tijekom procesa elektrolize pri nepromjenjivoj gustoći električne struje [95].

Uvođenjem katalizatora u sustav omogućava se bolja kontrola reakcije. Njihova primjena preporuča se u reakcijama pri nižim temperaturama i nižim tlakovima smanjujući tako potrošnju energije, tvari. Njihovom primjenom također se smanjuje i nastajanje neželjenih nusprodukata.

Pod katalizom se uglavnom podrazumijeva ubrzanje određenih kemijskih reakcija i tada se govori o pozitivnoj katalizi, odnosno pozitivnim katalizatorima. Suprotno tomu, negativna kataliza, odnosno negativni katalizatori usporavaju kemijske reakcije. No, najčešće se katalizatori dijele ovisno o agregatnom stanju katalizatora, reaktanata i produkata:

- homogena kataliza - katalizator, reaktanti i produkti u istom agregatnom stanju,
- heterogena kataliza - katalizator u različitom agregatnom stanju u odnosu na reaktante i produkte.

Shematska podjela katalizatora prema agregatnom stanju prikazana je na **Sl. 2.3**.



Slika 2.3 Podjela katalizatora prema agregatnom stanju

Osnovni zahtjevi koji se postavljaju na značajke katalizatora su: aktivnost, selektivnost i stabilnost. Ukupna aktivnost katalizatora funkcija je kemijskih i fizikalnih značajki katalizatora [95] te velikog broja parametara koji utječu na proces prema relaciji u **jedn. 2.3.1.**

$$a_k = (c_k, c_a, c_p, c_o, T, p, q, A_g, d_k, r_p, \varepsilon, V_p) \quad (2.3.1)$$

gdje su:

a_k – ukupna aktivnost katalizatora, $c_k / \text{mol l}^{-1}$ - koncentracija katalizatora, $c_a / \text{mol l}^{-1}$ – koncentracija reaktanata, $c_p / \text{mol l}^{-1}$ – koncentracija produkata, $c_o / \text{mol l}^{-1}$ - koncentracija otrova, T / K – temperatura, p / bar – tlak; $q / \text{mol s}^{-1}$ – protok, A_g / m^2 – specifična površina katalizatora, d_k / m – promjer zrna katalizatora, r_p / m – polumjer pore katalizatora, ε – poroznost katalizatora, V_p / m^3 – volumen pora katalizatora.

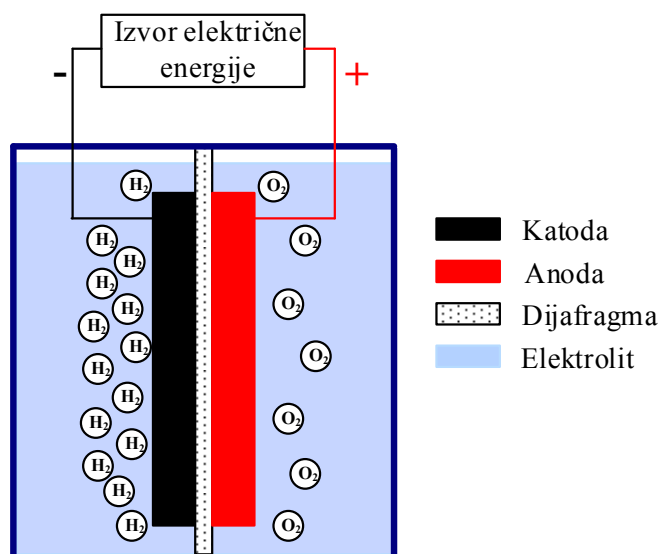
Važnost katalizatora, katalize i katalitičkih procesa je neupitna. Činjenica da se za svaki dolar uloženi u nabavku katalizatora dobije produkt vrijedan otprilike 200 američkih dolara, više je nego dovoljan razlog da se objasni važnost katalitičkih procesa za nacionalnu ekonomiju.

3. ELEKTROLIZATOR

Elektrolizatori su sustavi u kojima se procesom elektrolize vode proizvode vodik i kisik u plinovitim fazama. U elektrolizatoru se istosmjerna električna energija pretvara u kemijsku energiju spremljenu u vodiku (proces suprotan procesu u vodikovom gorivnom članku). Osnovna konstrukcija elektrolizatora sastoji se od dvije elektrode (katoda – negativna elektroda i anoda – pozitivna elektroda) koje su uronjene u elektrolit. Na elektrodama se odvija reakcija redukcije (katoda) i reakcija oksidacije (anoda). Elektrode se u elektrolizatoru odjeljuje dijafragmom kako bi se spriječile moguće reakcije između produkata elektrolize. Materijali elektrode su uglavnom metali (platina - Pt, nikal, razne legure i čelici) s prevlakama platine. Elektrode se proizvode od kompozita različitih metala i nemetala te nano strukturiranih formi kako bi se poboljšala svojstva i iskoristivost. Materijali i način izrade ovise o primjeni i uvjetima rada elektrolizatora. Tip elektrolizatora određuje se prema tipu elektrolita koji se u njemu koristi [4].

3.1. Alkalni elektrolizator

Prema tipu elektrolita koji se koristi, elektrolizatori se dijele na elektrolizatore s tekućim elektrolitom - alkalni i elektrolizatore s krutim elektrolitom - elektrolizator s za protone propusnom dijafragmom (PEM) i visoko - temperaturni keramički elektrolizator. Danas dominiraju alkalni i PEM elektrolizatori. Ovaj rad usmjeren je prema alkalnom elektrolizatoru jer je on ekonomski povoljniji i za proizvodnju vodika na velikoj skali, a sretna je okolnost da je materijal elektrolita i elektroda jeftiniji i dostupniji s obzirom na anticipirani eksperimentalni dio ove disertacije [4]. Najčešće korišteni elektroliti za ovaj tip elektrolizatora su otopina KOH u vodi, odnosno otopina natrijevog hidroksida (NaOH) u vodi - natrijeva lužina. Oba ova tipa elektrolita vrlo su visokog stupnja koncentracije vodikovih iona u elektrolitu ($\text{pH} = 13$ do 14), a koncentracije navedenih elektrolita kreću se u rasponu od *wt* 25 % do *wt* 30 %. Odabrani elektrolit za eksperimentalna mjerenja provedena u okviru ove doktorske disertacije je KOH otopljen u vodi jer ima veću ionsku vodljivost od NaOH otopine. Shematski princip rada alkalnog elektrolizatora prikazan je na **Sl. 3.1**.



Slika 3.1 Osnovni princip rada alkalnog elektrolizatora

Energetska iskoristivost alkalnih elektrolizatora kreće se od 60 % do 90 %. Konvencionalni alkalni elektrolizatori najvišu iskoristivost postižu pri radnim temperaturama od 60 °C do 90 °C i tlaku približno jednakom tlaku okoline. Naponi pri kojima rade su od 1,80 V do 2,20 V pri čemu su gustoće električne struje ispod 0,40 A cm⁻². Za razliku od konvencionalnih, napredni alkalni elektrolizatori rade pri relativno niskim naponima od 1,60 V uz visoke gustoće električne struje i do 2,00 A cm⁻². Rasponi proizvodnje vodika u alkalnim elektrolizatorima kreću se od 0,01 m³ h⁻¹ do 10 m³ h⁻¹ s tim da velike jedinice dostižu i proizvodnju između 10 i 100 m³ h⁻¹. Njihova glavna prednost pred ostalim tipovima elektrolizatora je da su relativno jednostavne izvedbe, relativno su jeftini u odnosu na druge elektrolizatore i vrlo su prikladni za primjenu i u malim kućanstvima i u velikim industrijama, npr. u automobilske industriji. Čistoća proizvedenog vodika alkalnom elektrolizom je 99,98 % što zadovoljava zahtjev vodikovih gorivnih članaka za visokom čistoćom vodika [4].

3.2. Iskoristivost elektrolizatora

Iskoristivost elektrolizatora definira se kao omjer dobivene energije i uložene energije. Nekoliko je izraza prema kojima je moguće proračunati iskoristivost elektrolizatora:

Faradayeva iskoristivost definira se kao omjer stvarne i teorijske maksimalne količine proizvedenog vodika prema **jedn. (3.2.1)** [67, 96].

Faradayeva iskoristivost:

$$\eta_F = \frac{V_{H_2}(\text{proizvedeno})}{V_{H_2}(\text{proračunato})} \quad (3.2.1)$$

gdje su:

η_F / % – Faradayeva iskoristivost, $V_{H_2}(\text{proizvedeno})$ / m³ – volumen proizvedenog vodika, $V_{H_2}(\text{proračunato})$ / m³ – volumen proračunatog vodika.

S povećanjem temperature Faradayeva iskoristivost je niža, niži je otpor i viši su gubici parazitske struje. Prema Faradeyevu zakonu, brzina proizvodnje vodika u elektrolizatoru direktno je proporcionalna brzini prijenosa elektrona na elektrodama, odnosno brzina proizvodnje vodika razmjerna je električnoj struji. Prema tome, ukupna brzina proizvodnje vodika u elektrolizatoru izražava se prema izrazu u **jedn. (3.2.3)**.

$$n_{H_2} = \eta_F \frac{n_c I_{Ely}}{z F} \quad (3.2.3)$$

gdje su:

n_{H_2} / mol s⁻¹ – brzina proizvodnje vodika, n_c – broj članaka elektrolizatora spojenih u svežanj.

Količina potrošene vode kao i brzina proizvodnje kisika jednostavno se može proračunati prema stehiometriji koja se prema molarnim udjelima izražava prema **jedn. (3.2.4)**.

$$n_{H_2O} = n_{H_2} = 2 n_{O_2} \quad (3.2.4)$$

gdje su:

n_{H_2O} / mol s⁻¹ – brzina potrošnje vode, n_{O_2} / mol s⁻¹ – brzina proizvodnje kisika.

Energetska iskoristivost: Računa se kao omjer termoneutralnog napona i napona na elektrolizatoru [71] prema **jedn. (3.2.5)**.

$$\eta_E = \frac{U_m}{U} \quad (3.2.5)$$

odnosno

$$\eta_E = \frac{V_{H_2} H_H}{\int_{t_1}^{t_2} V(t) I(t) dt} \quad (3.2.6)$$

gdje je:

η_E / % – energetska iskoristivost.

Budući da povećanje proizvodnje vodika zahtijeva povećavanje napona na elektrolizatoru dolazi do smanjenja energetske iskoristivosti pri zadanoj temperaturi. Za zadanu električnu struju, odnosno gustoću električne struje, energetska iskoristivost se povećava s povećanjem temperature [5, 67, 96].

No, da bi se proračunale sveukupne značajke elektrolizatora u PVH2 sustavu, potrebne su i druge informacije o konstrukciji samog elektrolizatora, npr. broj serijski i / ili paralelno spojenih članaka u svežanj elektrolizatora: nazivni napon svežnja elektrolizatora proizlazi iz broja članaka u seriji, odnosno nazivna električna struja i proizvodnja vodika proizlaze iz broja članaka spojenih u paralelna polja. Ukupna snaga je onda umnožak električne struje i napona.

4. FOTONAPONSKI (PV) ČLANAK

Sustavi PV članaka rade na principu direktne pretvorbe Sunčeve energije u električnu energiju na način da PV članak upija dozračenu Sunčevu energiju. Sunčevo ozračenje na ulazu u Zemljinu atmosferu naziva se ekstraterestičkim ozračenjem koje se opisuje gustoćom energetskog toka koji upada na određenu površinu okomitu na smjer Sunčevih zraka. Ekstraterestičko ozračenje mijenja se od vrijednosti 1307 W m^{-2} do vrijednosti 1399 W m^{-2} jer se tijekom godine mijenja udaljenost Zemlje od Sunca. Srednja vrijednost ekstraterestičkog ozračenja naziva se Sunčeva konstanta. Definira se kao tok Sunčeva ozračenja kroz jediničnu površinu okomitu na smjer Sunčevih zraka na srednjoj udaljenosti Zemlje od Sunca ($d = 149000000 \text{ km}$) izvan Zemljine atmosfere. Određuje se mjerenjem pomoću balona ili satelita. Trenutna prihvaćena vrijednost za Sunčevu konstantu iznosi $E_o = 1367 \text{ W m}^{-2}$. Razlika u odnosu na vrijednost $E_o = 1353 \text{ W m}^{-2}$ koja se spominje u velikom broju objavljenih radova nastala je uslijed mjernih pogreški prilikom umjeravanja osjetnika [32].

PV članak je pozitivno - negativni (pn) spoj, odnosno dioda. Razlika potencijala između ta dva sloja ovisi o intenzitetu globalnog Sunčevog ozračenja. Fotoni prilikom pada na površinu PV članka svoju energiju predaju članku i prilikom toga izbijaju negativno nabijene elektrone spremne na vršenje rada ako je električni krug zatvoren. Ova pojava poznata je pod nazivom fotonaponski (PV) efekt.

Različiti su materijali koji se koriste za izradu PV članaka. Trenutno je najzastupljeniji silicij u formi monokristalnog (*eng. single crystal*), polikristalnog (*eng. poly crystal*) i amorfno (*eng. amorphous*) silicija. PV članci od monokristalnog silicija prva su generacija PV članaka iskoristivosti od 12 % do 16 %, odnosno 23 % u laboratorijskim uvjetima.

Povijest razvoja PV članaka počinje 1839. godine (**Tab. 2**) kada je Becquerel, otkrivši PV efekt, zaključio da se između metalnih elektroda u elektrolitu iznos jakosti električne struje povećava kada se te elektrode izlože nekom osvjetljenju. Od tada razvoj kontinuirano ide dalje. Prvi PV modul izrađen je od selena (Se) sa slojem zlata (Au), a za objašnjenje fotoelektričkog efekta Einstein je dobio Nobelovu nagradu. Nakon toga, otkriven je i predstavljen prvi PV članak koji je generirao upotrijebljivu količinu električne energije iskoristivosti od 6 % te je prvi put upotrijebljen monokristalni silicij za izradu PV članaka [2].

Daljnijim razvojem kreće ugrađivanje PV članaka u sustave za komercijalne primjene (svemirski program) [3, 32, 96].

Tablica 2 Kronološki pregled razvoja PV članka

Godina	Otkriće
1839.	A. C. Becquerel otkrio PV efekt.
1883.	C. Fritts izradio PV modul.
1905.	A. Einstein dobio Nobelovu nagradu za objašnjenje fotoelektričkog efekta.
1954.	Pearson, Fulier, Chapin: prvi put je korišten monokristalni silicij za izradu PV članka.
1958.	Počinje ugrađivanje PV članaka u sustave za komercijalne primjene – svemirski program.

PV članci proizvode napon od oko $U_{PV} = 0,50$ V uz gustoću električne struje od oko $I_{PV} = 20,00$ mA cm⁻². Da bi se ostvario željeni napon, odnosno snaga, PV članci se povezuju serijski i / ili paralelno pri čemu se serijskim povezivanjem regulira napon, a paralelnim električna struja. Nekoliko međusobno spojenih PV članaka (*eng. PV cell*) naziva se PV modul (*eng. PV module*). Daljnijim međusobnim spajanjem više PV modula dobiva se PV ploča (*eng. PV panel*), a spajanjem više PV ploča nastaje PV polje (*eng. PV array*). Da bi se povećala njihova iskoristivost, mogu se izvesti tako da se članci sastoje od više slojeva koji upijaju različite valne duljine globalnog osunčanja i / ili pomoću zrcala koje fokusira osunčanje na članak [5].

Primjena PV članaka danas je široko rasprostranjena. Instalacija je moguća gotovo na svakoj slobodnoj površini. Njihova snaga kreće se u rasponima sukladno potrebi različitih sustava. Instaliraju se na krovovima automobila, kućanstava, velikih industrija pa sve do malih sustava za napajanje ulične rasvjete, reklama, parkirnih automata. Za opskrbu područja na kojem se nalaze različiti potrošači s različitim potrebama za energijom grade se PV polja.

Takvih je veliki broj diljem svijeta. Iskoristivost PV članaka danas ide do 20 %, a uvođenjem novih materijala za njihovu izradu iskoristivost se povećava i na 40 % u laboratorijskim uvjetima. Ovo povećanje iskoristivosti prvenstveno se odnosi na sve učestalije istraživanje i primjenu nano materijala.

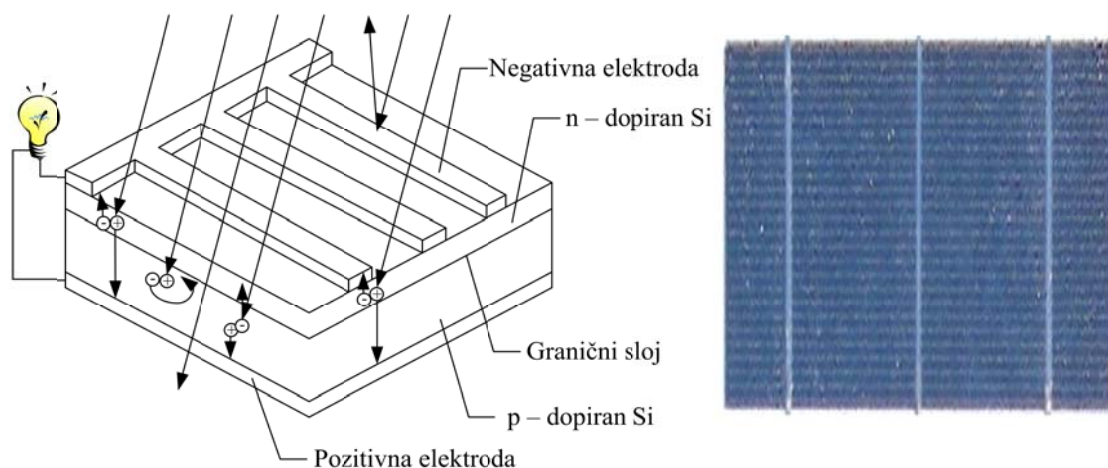
4.1. Fotonaponski (PV) efekt

Kada fotoni pogode PV članak, mogu se reflektirati od članka, proći kroz članak direktno ili mogu biti upijeni → samo upijeni fotoni (dijelovi Sunčeve energije koji sadrže različite količine energije koje odgovaraju različitim valnim duljinama Sunčevog spektra) daju energiju za oslobađanje elektrona i proizvodnju električne struje → PV efekt (Sl. 2.5). Time se stvara napon na krajevima članka i ako se zatvori strujni krug počinje teći električna struja. Energija fotona računa se prema **jedn. (4.1)**:

$$E = \frac{h c}{\lambda} \quad (4.1)$$

gdje su:

E – energija fotona, h ($6,625 \times 10^{-34}$ J s) - Planckova konstanta, c ($2,99792458 \times 10^8$ m s⁻¹) – brzina svjetlosti, λ – valna duljina.



Slika 4.1 Struktura PV članka i pogled na njegovu prema, Suncu okrenutu (gornju), stranu

PV članak je pn spoj koji nastaje kada se jednom dijelu kristala čistog poluvodiča dodaju trovalentne (akceptorske) primjese tako da nastane p - tip poluvodiča dok se drugom dijelu dodaju peterovalentne (donorske) primjese tako da nastane n – tip poluvodiča. Na granici između ta dva područja (pn spoj) nastaje Sunčevim ozračenjem uzrokovana difuzija elektrona iz n područja prema p području i šupljina iz p područja prema n području. Upijeni fotoni proizvode parove elektron šupljina. Ako se fotoni upijaju daleko od pn spoja, par se brzo rekombinira. No, ukoliko se on upija unutar ili u blizini pn spoja, unutarnje električno polje odvaja nastali elektron i šupljinu te se elektron giba prema n području, a šupljina prema p području. To masovno odvajanje šupljina i elektrona na suprotne strane članka uzrok je nastaloj elektromotornoj sili. Na prednjoj strani također se nalazi metalna rešetka za skupljanje elektrona koja ne smije prekriti preko 5 % površine dok je zadnja strana članka prekrivena metalnim kontaktom [3, 5, 32, 96].

4.2. Jakost globalnog osunčanja

Sunčeva energija je OIE koja je besplatna i koju se može koristiti u neograničenim količinama. Sunčeva energija je najperspektivniji, najpostojaniji i najdugovječniji OIE. Kada bi nestalo Sunca, nestalo bi i života na Zemlji. Sunce u jednoj sekundi dozrači toliko energije koliko cijela Zemlja u povijesti svog nastanka nije potrošila.

Zbog udaljenosti Zemlje od Sunca od oko $d = 149000000$ km do nas stiže samo dvomilijarditi dio od ukupno dozračene Sunčeve energije što odgovara snazi od 191,5 milijarde MW. Snaga dozračene Sunčeve energije premašuje 100000 puta instaliranu snagu svih elektrana na svijetu. Za samo jedan dan Sunce na Zemlju dozrači energiju koja je dovoljna za pokrivanje svih svjetskih potreba za energijom u narednih godinu do godinu i pol dana!

Jakost globalnog osunčanja koje dopire do Zemljine površine, a koje bi se moglo iskorištavati, mijenja se tijekom dana i godine, a ovisi o položaju površine na koju dopire globalno osunčanje. Smanjuje se smanjenjem nadmorske visine (duži put zraka) i s povećanjem zemljopisne širine (manji upadni kut osunčanja). Kod fiksnih instalacija potrebno je odabrati optimalni kut za maksimalnu godišnju energiju ili za maksimalnu energiju tijekom

slabijih sunčanih dana. Možda pomalo nevjerojatno, ali vodeća europska zemlja u korištenju Sunčeve energije je Njemačka gdje je godišnja prosječna osunčanost na optimalnu površinu ispod 1000 kW h m^{-2} .

Laboratoriji diljem svijeta danas razvijaju različitu opremu potrebnu za sustav korištenja Sunčeve energije. Jedan od osnovnih instrumenata u potrebnoj opremi je osjetnik za mjerenje globalnog osunčanja, odnosno piranometar (*eng. pyranometar*) koji je u pravilu vrlo skup. Za potrebe eksperimentalnih mjerenja u okviru ove doktorske disertacije koristio se laboratorijski izrađen i umjeren osjetnik globalnog osunčanja, odnosno piranometar. Dobiveni rezultati aproksimiraju se prema linearnoj funkciji autora [97] prikazanoj **jedn. (4.2)**.

$$E_{glob} = 9,47 x + 8,81 \quad (4.2)$$

gdje su:

$E_{glob} / \text{W m}^{-2}$ – jakost globalnog osunčanja, x / mV – napon na osjetniku.

Kalibracija uporabom profesionalno izrađenog Schenk osjetnika rezultirala je vrlo dobrim značajkama laboratorijski izrađenog osjetnika. Njegova mjerna nesigurnost iznosi + / - 5 % (bez temperaturne kompenzacije) [97].

5. MATEMATIČKI MODELI U SUSTAVU FOTONAPONSKI MODUL - ELEKTROLIZATOR (PVH2 SUSTAV)

Da bi se ostvarila maksimalna iskoristivost u jedan sustav povezanih elektrolizatora i PV modula, potrebno je približiti njihove UI karakteristike, odnosno UI karakteristiku elektrolizatora i MPP putanju PV modula. S tim ciljem modelirani su elektrolizator i PV modul svaki zasebno, a zatim su spregnuti u PVH2 sustav provučeni kroz Matlab / Simulink Software.

5.1. Matematički model elektrolizatora

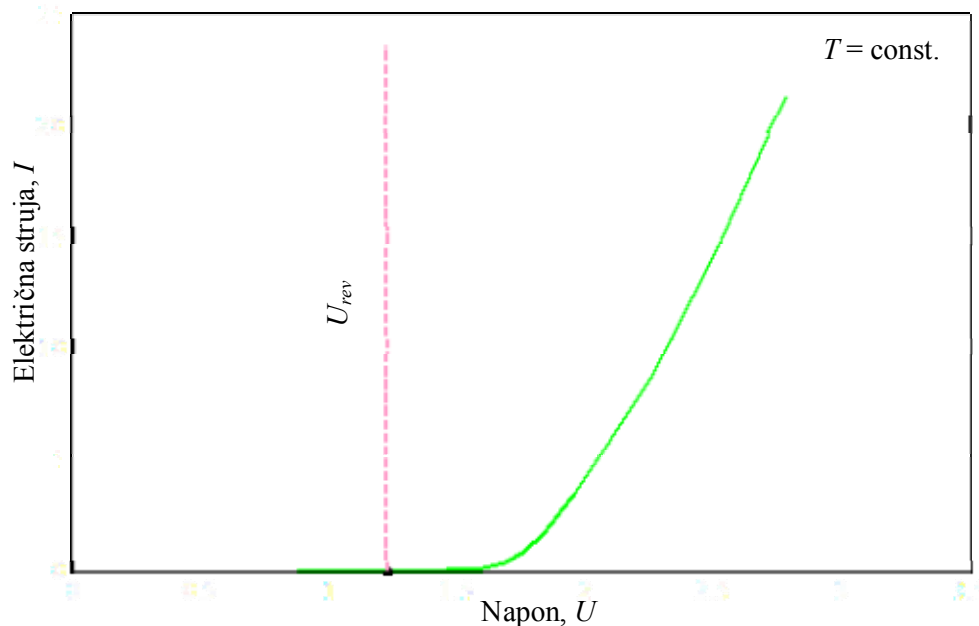
Osnovni matematički model koji opisuje UI karakteristiku elektrolizatora za određenu temperaturu prema autoru [67] prikazan je **jedn. (5.1.1)**.

$$U_{Ely} = U_{rev} + \frac{r}{A_e} I_{Ely} + s \log \left(\frac{t}{A_e} I_{Ely} + 1 \right) \quad (5.1.1)$$

gdje su:

U_{Ely} / V – radni napon elektrolizatora, r / $\Omega \text{ m}^2$ – parametar Ohmskog otpora elektrolita, A_e / m^2 – aktivna površina elektrode, I_{Ely} / A – radna električna struja elektrolizatora, s / V – parametar prenapona na elektrodama, t / $\text{A}^{-1} \text{ m}^2$ – parametar prenapona na elektrodama.

Grafički izgled UI karakteristike elektrolizatora prema navedenom matematičkom modelu prikazan je na **Sl. 5.1**. Na slici je istaknuta vrijednost $U_{rev} = 1,23$ V da bi se bolje razumjelo koliko je u realnosti potrebno da napon kod kojeg se pojavljuju prvi mjehurići plinova bude veći od teorijski potrebnog napona U_{rev} za pokretanje kemijskih reakcija elektrolize.

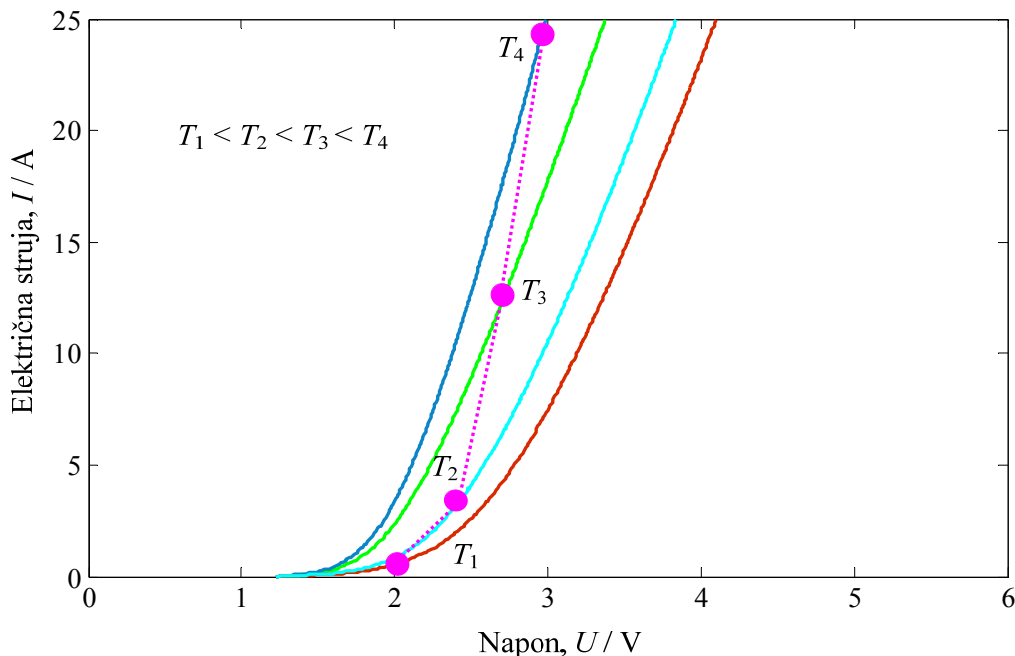


Slika 5.1 UI karakteristika elektrolizatora

Na prikazanoj UI karakteristici bi u idealnim uvjetima svaka njena pripadajuća točka (par napona i električne struje) bila na konstantnoj temperaturi elektrolita koja je na slici i označena sa $T = const.$ No, u realnim uvjetima teško je ostvariti snimanje UI karakteristike pri konstantnoj temperaturi. Naime, u procesu elektrolize treba definirati gdje i kada se mjeri temperatura o kojoj se govori. U realnom elektrolizatoru temperatura elektrolita na ulazu niža je od temperature elektrolita na izlazu, dakle postoji određeni temperaturni profil elektrolita uz u vremenu konstantni napon i električnu struju. Razlog tomu je sve slabije hlađenje elektrode gledajući prema izlazu zbog sve većeg sadržaja plinovite faze.

Povećanjem napona dolazi do povećanja električne struje, a to znači da rastu svi Ohmski gubici u elektrolizatoru koji se manifestiraju kao dodatna oslobođena toplina pa se s vremenom uspostavi novi viši temperaturni profil konstantan u vremenu. Prema tome, to su dva bitna razloga zbog čega je nemoguće govoriti o snimanju UI karakteristike kod konstantne temperature elektroda, odnosno elektrolita osim ako ta temperatura ne bi bila definirana kao neka srednja temperatura koju bi se moglo kontrolirati odgovarajućim

hlađenjem elektrolita na ulazu u elektrolizator. Realna UI karakteristika prikazana je na **Sl. 5.2**.



Slika 5.2 Realna UI karakteristika elektrolizatora

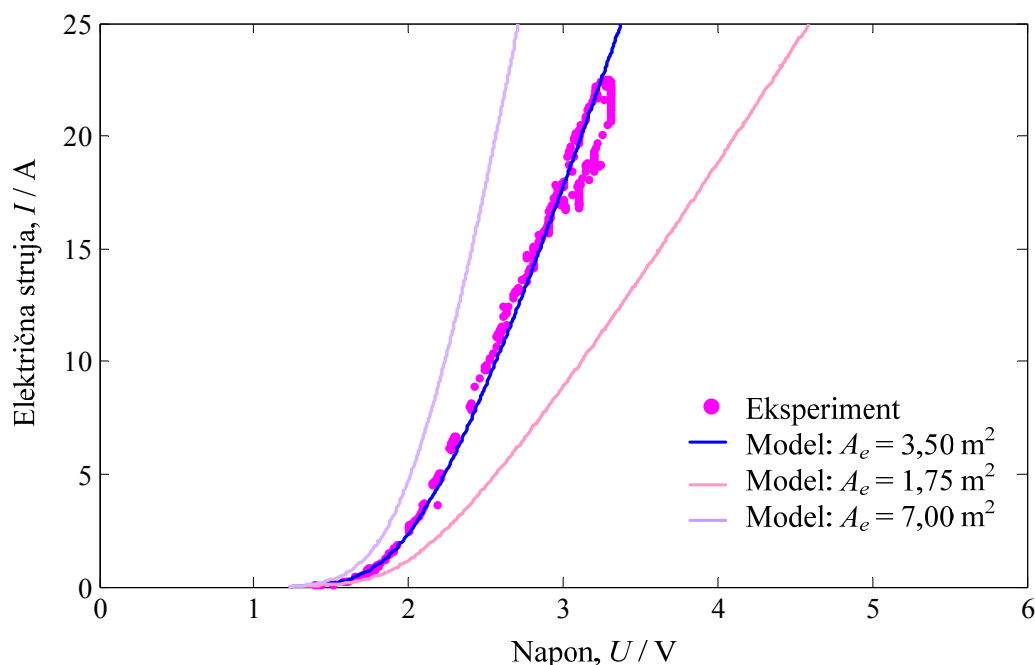
Utjecaj temperature elektrolita (pretpostavlja se da su temperature elektroda i elektrolita vrlo bliske) na UI karakteristiku elektrolizatora opisuje se prema matematičkom modelu u **jedn. (5.1.2)** koji je prošireni model iz **jedn. (5.1.1)** prema [67].

$$U_{Ely} = U_{rev} + \frac{(r_1 + r_2 T)}{A_e} I_{Ely} + s \log \left\{ \left[\frac{\left(t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2} \right)}{A_e} I_{Ely} \right] + 1 \right\} \quad (5.1.2)$$

Empirijski parametri r_1 , r_2 , s , t_1 , t_2 i t_3 u gornjoj jednadžbi mogu biti numerički proračunati korištenjem neke od tehnika nelinearne regresije. Utjecajni parametri čije se vrijednosti direktno odražavaju na izgled i položaj UI karakteristike elektrolizatora su: aktivna površina

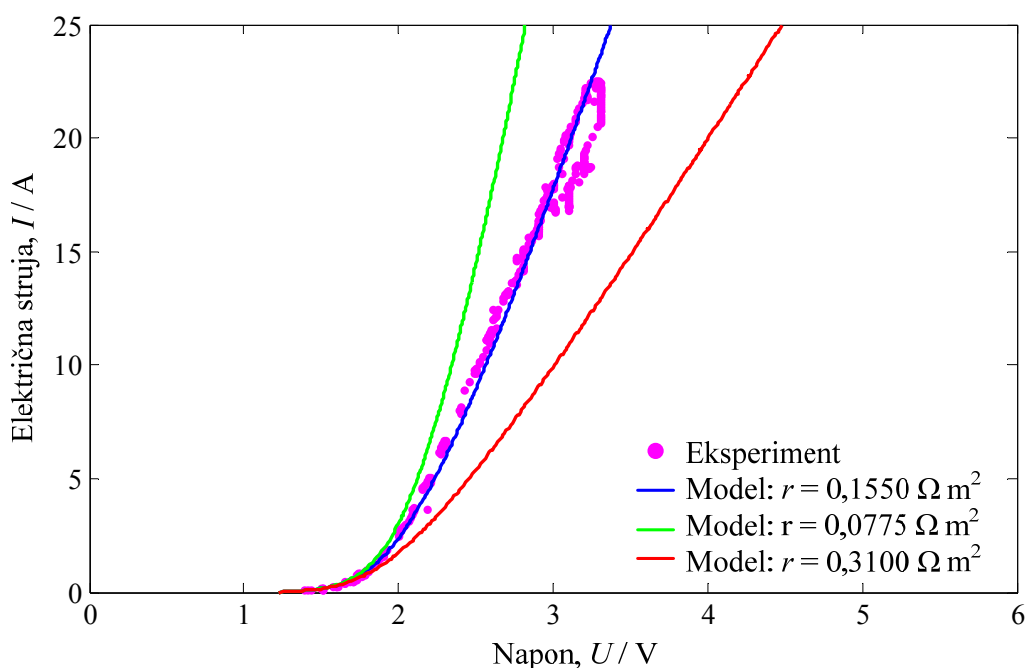
elektrode (anoda i katoda), parametar Ohmskog otpora elektrolita i parametri prenapona na elektrodama. Njihov utjecaj prikazan je na **Sl. 5.3 do 5.6**. Na sve četiri slike referentna UI karakteristika elektrolizatora dobivena je eksperimentalnim mjerenjima (točkasto), a koja je uspoređena s modelom (ispunjeno) i nalazi se u sredini između dvije UI karakteristike koje imaju različite položaje ovisno o vrijednostima parametara čiji se utjecaj istražuje. Vrijednosti utjecajnih parametara za referentnu UI karakteristiku su: $A_e = 3,50 \text{ m}^2$, $r = 0,155 \Omega \text{ m}^2$, $s = 0,159 \text{ V}$, $t = 95,80 \text{ A}^{-1} \text{ m}^2$. Referentna UI karakteristika elektrolizatora snimana je bez istovremenog rada pumpi.

Utjecaj promjene vrijednosti aktivne površine elektroda prikazan je na **Sl. 2.7**. Povećanje, odnosno smanjenje aktivne površine elektroda bitno utječe na položaj UI karakteristike elektrolizatora. Promjenom od 100 % smanjenja ($A_e = 1,75 \text{ m}^2$) i 100 % povećanja ($A_e = 7,00 \text{ m}^2$) u odnosu na referentnu $A_e = 3,50 \text{ m}^2$ vidi se utjecaj na položenost UI karakteristike elektrolizatora pri čemu je UI karakteristika strmija kod većih površina, a položenija kod manjih. Vrijednosti parametara $r = 0,155 \Omega \text{ m}^2$, $s = 0,159 \text{ V}$ i $t = 95,80 \text{ A}^{-1} \text{ m}^2$ držale su se konstantnima.



Slika 5.3 Utjecaj aktivne površine elektrode A_e na položaj UI karakteristike elektrolizatora

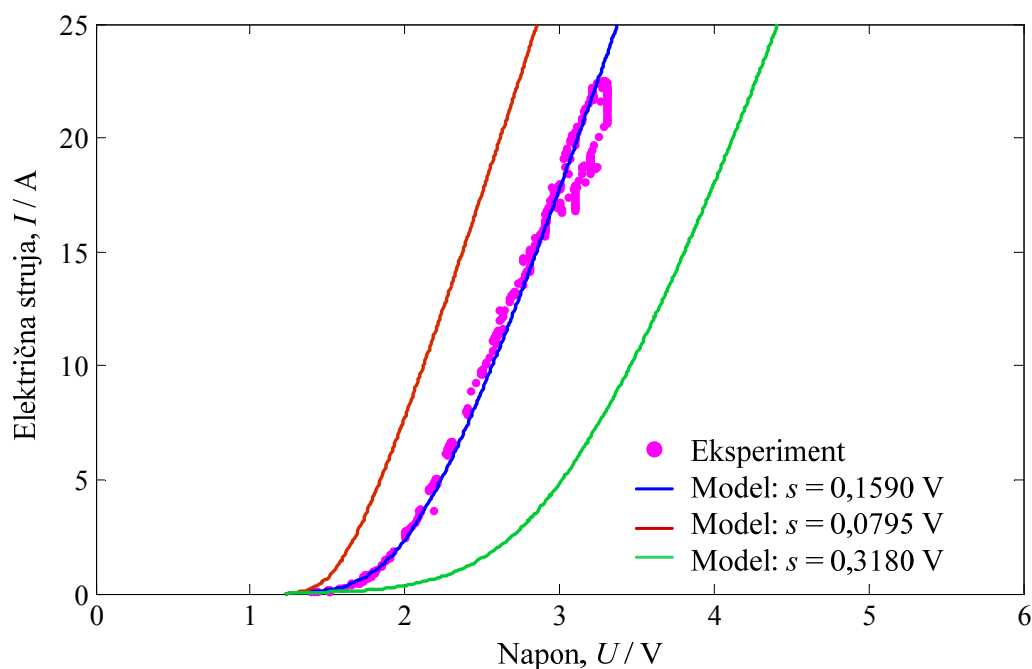
Ako se usporede ove tri UI karakteristike, vidi se da su kod jednakih vrijednosti električne struje njihovi pripadajući naponi bitno različiti. U kontekstu približavanja UI karakteristike elektrolizatora i MPP putanje PV modula u konstrukciji PVH2 sustava cilj je da pri što manjem naponu elektrolizatora bude što veća električna struja. Pri tome UI karakteristika elektrolizatora i MPP putanja PV modula trebaju biti što bliže kako bi iskoristivost bila najveća. Rezultat utjecaja promjene aktivne površine je očekivan jer se kod većih površina i očekuje veća proizvodnja vodika. Na **Sl. 5.4** prikazan je utjecaj parametra Ohmskog otpora elektrolita - r .



Slika 5.4 Utjecaj parametra Ohmskog otpora elektrolita r na položaj UI karakteristike elektrolizatora

Stvarna vrijednost parametra r koja je uzeta kao referentna vrijednost i s kojom se dobila UI karakteristika UI modelom iznosi $0,155 \Omega \text{ m}^2$. U odnosu na tu vrijednost gledao se utjecaj na položaj UI karakteristike kada se ta vrijednost poveća za 100 %, odnosno kada se za 100 % smanji. Zaključuje se da kada Ohmski otpor elektrolita pada, odnosno kada je $r = 0,0775 \Omega \text{ m}^2$, tada je UI karakteristika strmija, i obrnuto, kada Ohmski otpor elektrolita raste, odnosno kada je $r = 0,31 \Omega \text{ m}^2$, tada je UI karakteristika elektrolizatora položeniya. Pri

istraživanju utjecaja vrijednosti parametra r , druge tri vrijednosti parametara A_e , s i t držale su se konstantnima i jednakima vrijednostima za model referentne UI karakteristike i iznosile su: $A_e = 3,50 \text{ m}^2$, $s = 0,159 \text{ V}$, $t = 95,80 \text{ A}^{-1} \text{ m}^2$. Na isti način provedena su ispitivanja utjecaja parametra prenapona na elektrodama s , a vrijednosti druga tri parametra držale su se konstantnima: $A_e = 3,50 \text{ m}^2$, $r = 0,155 \Omega \text{ m}^2$ i $t = 95,80 \text{ A}^{-1} \text{ m}^2$. Stvarna vrijednost parametra s za referentnu UI karakteristiku iznosi $0,159 \text{ V}$. Rezultati su prikazani na **Sl. 5.5**.

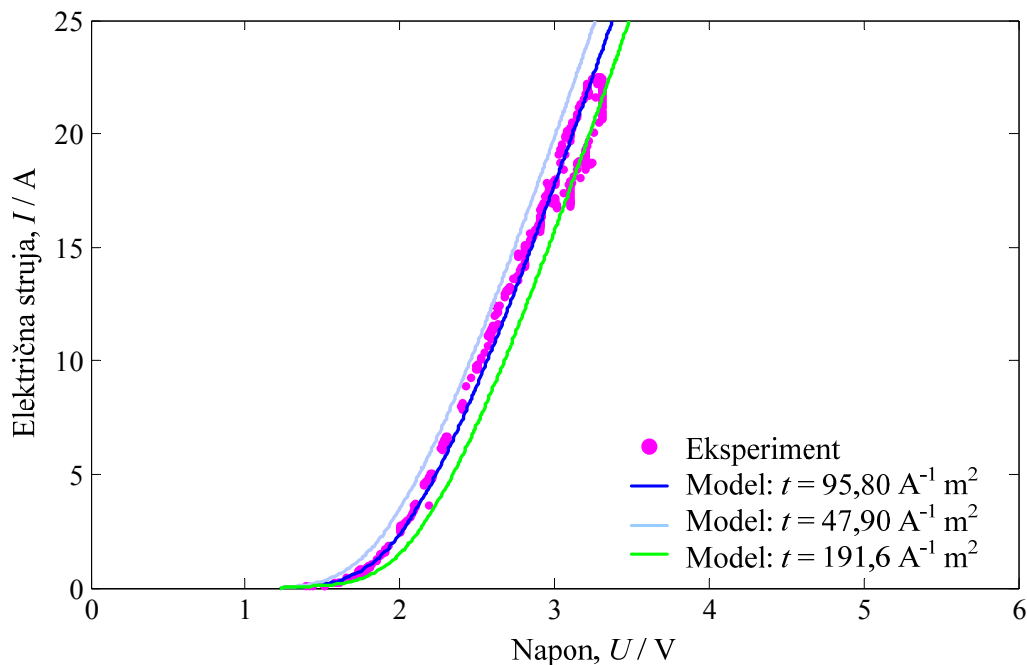


Slika 5.5 Utjecaj parametra prenapona na elektrodama s na položaj UI karakteristike elektrolizatora

U odnosu na referentnu vrijednost parametra s od $0,159 \text{ V}$, iznos vrijednosti kad se za 100% smanji je $s = 0,0795 \text{ V}$, odnosno $s = 0,318 \text{ V}$ kad se za 100% poveća. Vidi se da je utjecaj parametra prenapona vrlo značajan u donjem dijelu UI karakteristike: njegovim smanjenjem radijus zakrivljenost UI karakteristike u donjem dijelu postaje manji dok se njegovim povećanjem i radijus zakrivljenosti vidljivo povećava.

Četvrti utjecajni parametar čiji se utjecaj ispitivao je parametar prenapona na elektrodama - t . Iznos njegove vrijednosti u referentnom modelu je $95,80 \text{ A}^{-1} \text{ m}^2$. Kao i kod

prethodna tri ispitivanja utjecaja, preostale tri vrijednosti držale su se konstantnima: $A_e = 3,50 \text{ m}^2$, $r = 0,155 \Omega \text{ m}^2$, $s = 0,159 \text{ V}$. Rezultati su prikazani na **Sl. 5.6**.



Slika 5.6 Utjecaj parametra prenapona na elektrodama t na položaj UI karakteristike elektrolizatora

Također se smanjenje, odnosno povećanje iznosa vrijednosti parametra t uzimalo za 100 % pri čemu je taj iznos kod smanjenja bio $t = 47,9 \text{ A}^{-1} \text{ m}^2$, odnosno kod povećanja $t = 191,6 \text{ A}^{-1} \text{ m}^2$. Dobiveni rezultati govore o pravilnom djelovanju na cijelu UI karakteristiku. Pod pravilnim djelovanjem podrazumijeva se njegov utjecaj i na gornji i na donji dio UI karakteristike, odnosno mijenjanjem njegove vrijednosti UI karakteristika se pomiče lijevo – desno u odnosu na referentnu zadržavajući pri tom svoj prvobitni izgled. Istina, utjecaj parametra t nije tako jako izražen kao prethodno opisani utjecaji drugih parametara, ali nije zanemariv.

Rezultati ovih ispitivanja utjecaja različitih parametara na položaj UI karakteristike primjenjivi su na konstrukciju sustava elektrolizatora prema unaprijed zadanim kriterijima. Važno je da je na temelju ovdje prikazanih rezultata utjecaja promjene konstanti A_e , r , s i t u

matematičkom modelu zadanih parametara, omogućeno relativno kontrolirano približavati UI karakteristiku elektrolizatora i MPP putanju PV modula. S obzirom da se u elektrolizatoru odvija elektrokemijski proces, put ostvarenja cilja vodio je prema elektrokemijskim istraživanjima parametara matematičkog modela elektrolizatora kao sustava. Naime, u matematičkom modelu koji opisuje UI karakteristiku elektrolizatora potrebno je odrediti parametar Ohmskog otpora elektrolita (r) i parametre prenapona na elektrodama (s , t). Do sada su se ti parametri proračunavali matematički koristeći različite metode prilagođavanja koeficijenata eksperimentalno snimljenoj UI karakteristici elektrolizatora [67]. Tako dobivene vrijednosti utjecajnih parametara **nije moguće** potvrditi eksperimentom jer se dobivaju proračunom na računalu i 'fizički' ih se ne može izmjeriti. Njihove vrijednosti matematički se određuju, a dobiveni iznosi vrijednosti kreću se u granicama koje ponekad mogu imati tako veliki raspon između graničnih vrijednosti (i bročano i predznakom) da njihovo izračunavanje, koje bi u konačnici osiguralo dobro praćenje UI karakteristika dobivenih matematičkim modeliranjem i eksperimentom, postaje dugotrajan proces. Osim toga, aproksimativna UI karakteristika dobiva se obradom izmjerenih podataka na već konstruiranom i izrađenom elektrolizatoru.

Konstruirati i izraditi elektrolizator s unaprijed poznatom UI karakteristikom puno je teži problem, a to je zapravo potrebno kod projektiranja PVH2 sustava. Zato se u ovoj doktorskoj disertaciji provela analiza postojećeg matematičkog modela (koji je opće prihvaćen kao matematički model elektrolizatora) s ciljem dovođenja u vezu njega i klasičnih metoda elektrokemijskih mjerenja na uzorcima materijala komponenti elektrolizatora. Radi lakšeg praćenja neki izrazi i opisi parametara na koje se odnosi ova analiza matematičkog modela će se ponoviti tijekom daljnjeg raspisivanja. Polazna točka je opće prihvaćeni matematički model elektrolizatora [67] iz **jedn. (5.1.1)**.

$$U_{Ely} = U_{rev} + \frac{r}{A_e} I_{Ely} + s \log \left(\frac{t}{A_e} I_{Ely} + 1 \right) \quad * \text{ ponovljena jedn. (5.1.1)}$$

gdje su:

$r / \Omega \text{ m}^2$ – parametar Ohmskog otpora elektrolita,

s / V – parametar prenapona na elektrodama,

$t / A^{-1} m^2$ – parametar prenapona na elektrodama.

U **jedn. (5.1.1)** treći pribrojnik može se opisati Tafelovom jednačbom do koje se dolazi preko Butler – Volmerove jednačbe koja je temeljna jednačba elektrokemijske kinetike [43, 98, 99] prikazane u **jedn. (5.1.3)**.

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{R T} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha z F \eta}{R T} \right] \right\} \quad (5.1.3)$$

gdje su:

$i / A m^{-2}$ – gustoća električne struje, $i_0 / A m^{-2}$ – gustoća električne struje izmjene, α (od 0 do 1) – koeficijent prijenosa, η / mV – prenapon, $R (8314 kJ K^{-1} mol^{-1})$ – opća plinska konstanta.

Reakcija redukcije se usporava povećanjem prenapona dok se reakcija oksidacije pri istim uvjetima ubrzava tako da se pri vrlo visokim prenaponima reakcija redukcije može zanemariti. U tom slučaju Butler – Volmerova jednačba prelazi u oblik:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{R T} \right] \right\} \quad (5.1.4)$$

Kada se **jedn. (5.1.4)** logaritmiri i preuredi, ona prelazi u oblik:

$$\eta = \frac{-2.303 R T}{z F (1 - \alpha)} \log i_0 + \frac{-2.303 R T}{z F (1 - \alpha)} \log i \quad (5.1.5)$$

Iz **jedn. (5.1.5)** dobiva se Tafelova jednačba prema zapisu:

$$\eta = a + b \log i \quad (5.1.6)$$

gdje su:

a – Tafelov odsječak, b – Tafelov nagib,

a koji se proračunavaju za katodu prema **jedn. (5.1.7)**.

$$a_c = \frac{2.3 R T}{\alpha z F} \log i_0 \quad (5.1.7)$$

$$b_c = \frac{2.3 R T}{\alpha z F} \quad (5.1.8)$$

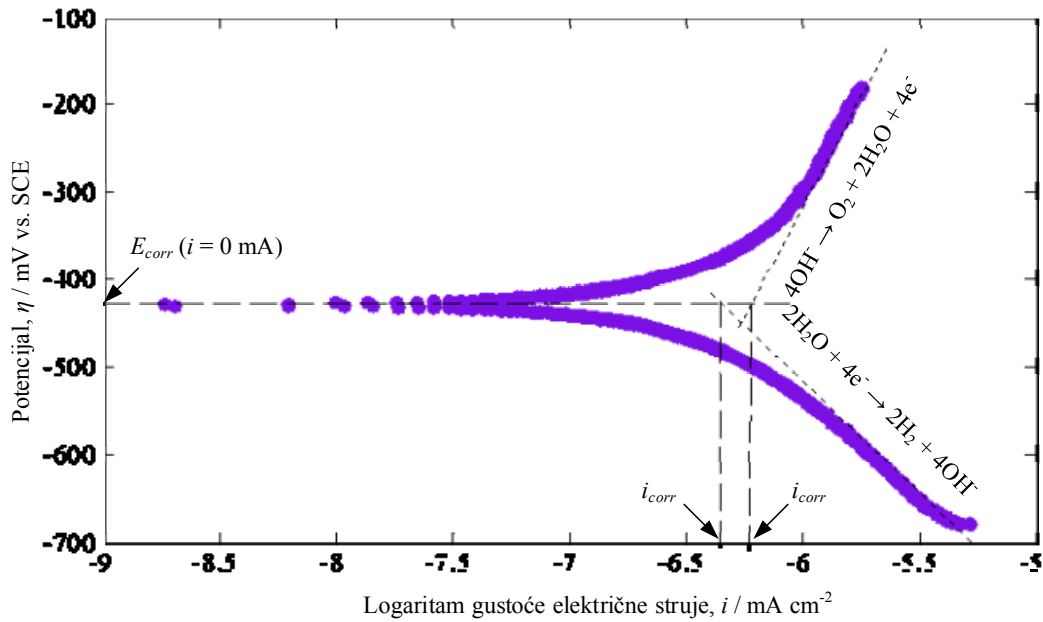
odnosno za anodu:

$$a_a = \frac{-2.3 R T}{z F (1 - \alpha)} \log i_0 \quad (5.1.9)$$

$$b_a = \frac{2.3 R T}{(1 - \alpha) z F} \quad (5.1.10)$$

Logaritam gustoće električne struje dobije se iz Tafelovog dijagrama elektrodne polarizacije.

Takav jedan dijagram prikazan je na **Sl. 5.7**. Dobiveni rezultati odnose se na Ni pločicu.



Slika 5.7 Dijagram Tafelove elektrodne polarizacije Ni pločice

Slijedeći korak je analiza i određivanje drugog člana ($r I_{Ely} / A_e$) u **jedn. (5.1.1)**. Parametar Ohmskog otpora elektrolita r može se izraziti relacijom u **jedn. 5.1.11**.

$$r = R_{el} A_e \quad (5.1.11)$$

gdje je:

R_{el} / Ω – Ohmski otpor elektrolita.

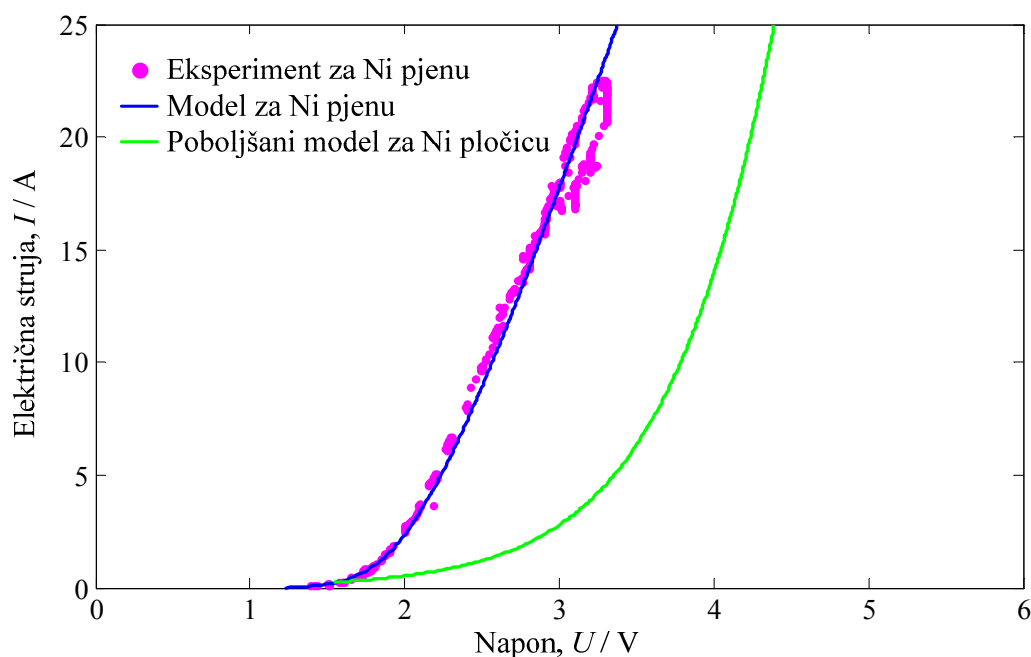
Uvrštavanjem **jedn. (5.1.6)** i **jedn. (5.1.11)** u **jedn. (5.1.1)** dobiva se:

$$U_{Ely} = U_{rev} + \frac{R_{el} A_e}{A_e} I_{Ely} + \eta_a + \eta_c \quad (5.1.12)$$

Konačni izraz za konstrukciju PVH2 sustava poboljšanog matematičkog modela elektrolizatora je:

$$U_{Ely} = U_{rev} + \frac{R_{el} A_e}{A_e} I_{Ely} + [(a_c + b_c \log i) + (a_a + b_a \log i)] \quad (5.1.13)$$

Na **Sl. 5.8** prema **jedn. (5.1.13)** prikazana je usporedba UI karakteristika dobivenih: 1. eksperimentalnim mjerenjem vrijednosti napona i električne struje za Ni pjenu, 2. aproksimacijom izmjerenih podataka za Ni pjenu na računalu matematičkog modela poznatog iz literature prema jedn. (5.1.1), 3. poboljšanim matematičkim modelom za Ni pločicu.



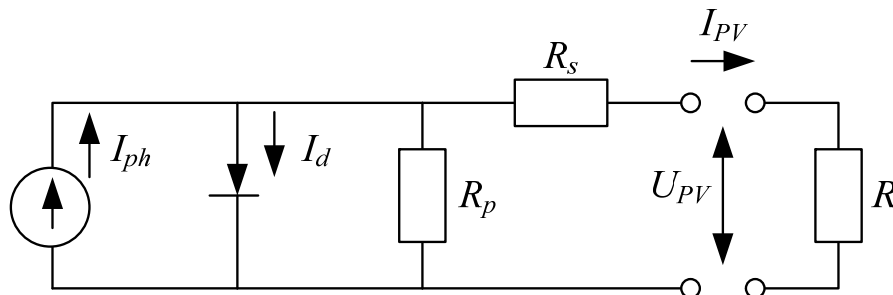
Slika 5.8 Usporedba UI karakteristika elektrolizatora dobivenih eksperimentom, modelom poznatog iz literature i poboljšanog matematičkog modela

Poboljšani matematički model elektrolizatora omogućava da se u njega uvrste svi utjecajni parametri na UI karakteristiku elektrolizatora koji su dobiveni u nezavisnim elektrokemijskim eksperimentima u laboratorijskim uređajima na malim uzorcima. Time bi se

uspostavila kontrola nad radom sustava elektrolizatora na način da se prema zadanim zahtjevima na elektrolizator kontrolirano može projektirati konstrukcija prema točno definiranim parametrima bilo da radi samostalno ili da se povezuje u neki drugi sustav kao što je, npr. ovdje konstruirani PVH2 sustav.

5.2. Matematički model PV modula

Matematički model PV modula temelji se na električnim značajkama, odnosno na međusobnom utjecaju električne struje i napona pri različitim vrijednostima globalnog Sunčevog ozračenja i različitim vrijednostima temperature PV modula. U svrhu konstrukcije PV modula primjenjuje se idealizirani jednodiodni model. Na **Sl. 5.9** prikazan je ekvivalentni krug PV članka [3, 32].



Slika 5.9 Ekvivalentni krug jednog PV članka

Prema ekvivalentnom krugu veza između električne struje i napona PV modula modelira se prema UI modelu [3, 5, 32, 96] iz **jedn. (5.2.1)**.

$$I_{PV} = I_{ph} - I_s \left[\exp \left(\frac{U_{PV} + I_{PV} R_s}{U_t} \right) - 1 \right] - \frac{U_{PV} + I_{PV} R_s}{R_p} \quad (5.2.1)$$

gdje su:

I_{PV} / A – radna električna struja PV modula, I_{ph} / A – foto-struja, I_s / A – struja zasićenja, U_{PV} / V – radni napon PV modula, R_s / Ω – serijski otpor PV modula, U_t / V – termalni napon, R_p / Ω – paralelni otpor PV modula.

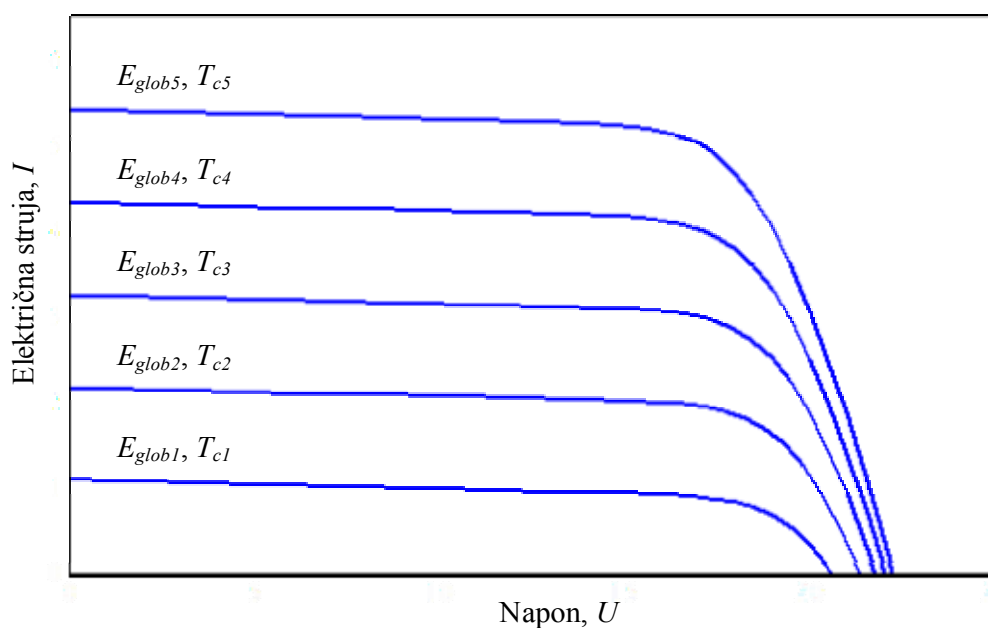
Termalni napon izračunava se prema **jedn. (5.2.2)**.

$$U_t = m \frac{n_s k T_c}{e} \quad (5.2.2)$$

gdje su:

m – faktor idealnosti, n_s – broj serijski spojenih PV članaka, k ($1,3806 \times 10^{-23}$ J K⁻¹) – Boltzmannova konstanta, e ($1,60219 \times 10^{-19}$ C) - elementarni naboj.

Na **Sl. 5.10** prikazan je izgled UI karakteristika u idealnom slučaju. Kao takve idealizirane prikazuju se i u tehničkoj dokumentaciji proizvođača, ali u realnim uvjetima, kako je već nekoliko puta naglašeno, njihov položaj je sasvim drugačiji.



Slika 5.10 UI karakteristike PV modula pri različitim jakostima globalnog osunčanja

Izgled UI karakteristika PV modula u realnim uvjetima prikazane su u poglavlju *Rezultati istraživanja*.

Foto struja određuje se prema:

$$I_{ph} = I_{sc} = E_{glob} n_p (c_1 + c_2 T_c) \quad (5.2.3)$$

gdje su:

I_{sc} / A – električna struja kratkog spoja, n_p – broj paralelno spojenih PV članaka, c_1 ($3e-3 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$) – parametar temperaturne ovisnosti, c_2 ($0,1e-6 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ K}^{-1}$) – parametar temperaturne ovisnosti, T_c / K – temperatura PV članka.

Struja zasićenja dobiva se prema **jedn. (5.2.4)**.

$$I_s = \frac{I_{sc}}{\exp\left(\frac{U_{oc}}{U_t}\right) - 1} \quad (5.2.4)$$

gdje je:

U_{oc} / V – napon otvorenog kruga.

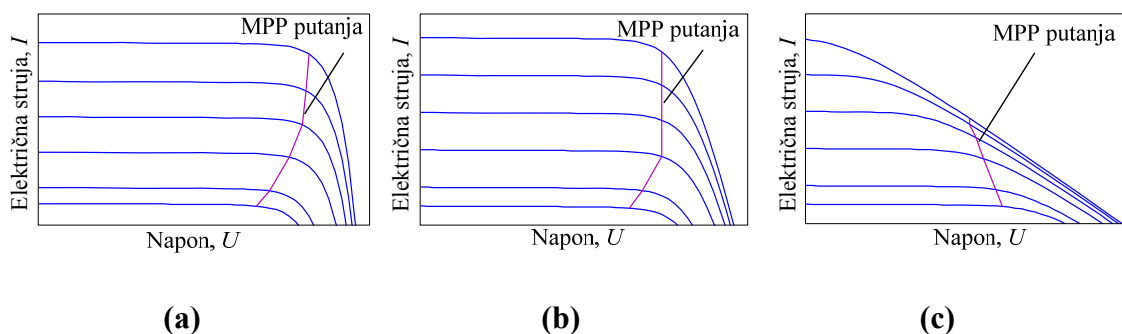
Dalje, napon otvorenog kruga proračunava se prema **jedn. (5.2.5)**.

$$U_{oc} = \frac{k T_c}{e} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad (5.2.5)$$

Napon PV modula ovisi o I_{ph} koja raste s porastom globalnog Sunčevog ozračenja, a također ovisi i o I_s za koju je poželjno da je što manja. Važno je naglasiti da su vrijednosti R_s , R_p i m konstante, a vrijednosti I_{sc} , U_{oc} i I_s ovisne su o upadnom globalnom osunčanju i temperaturi

PV modula [3, 32, 96]. Vrijednosti parametara I_{ph} , I_s , R_s i R_p također ovise o vrijednosti jakosti globalnog osunčanja i temperaturi PV modula.

Promjena vrijednosti upadnog globalnog osunčanja ima vrlo bitan utjecaj na UI karakteristiku PV modula i položaj njegove MPP putanje što je objašnjeno na **Sl. 5.11** gdje su prikazane mogućnosti različitih nagiba MPP putanje. Generalno, MPP putanja komercijalnih (industrijskih) PV modula ima oblik kao na **Sl. 5.11a** dobivena pod SAC. No, realna MPP putanja ima različite položaje (**Sl. 5.11b**, **Sl. 5.11c**) ovisno o vanjskim uvjetima i unutarnjim električnim parametrima. Rezultati utjecaja električnih parametara temelje se na eksperimentalno dobivenim rezultatima autora [31].



Slika 5.11 Utjecaj jakosti globalnog osunčanja na UI karakteristiku PV modula i položaj njegove pripadajuće MPP putanje [31]: Položaj MPP putanje u idealnim uvjetima (a), Položaj MPP putanje u realnim uvjetima rada PV modula (b), (c)

Razlog takvoj razlici između idealne i realne MPP putanje je taj da proizvođači teže tome da faktor ispunjenost FF (*eng. fill factor*) drže što je moguće bliže jedinici uz konstantnu temperaturu, odnosno neovisnu o globalnom Sunčevom ozračenju, a što je zapravo **nemoguće** izvesti u realnim uvjetima gdje instalirani PV moduli obavljaju svoju zadaću.

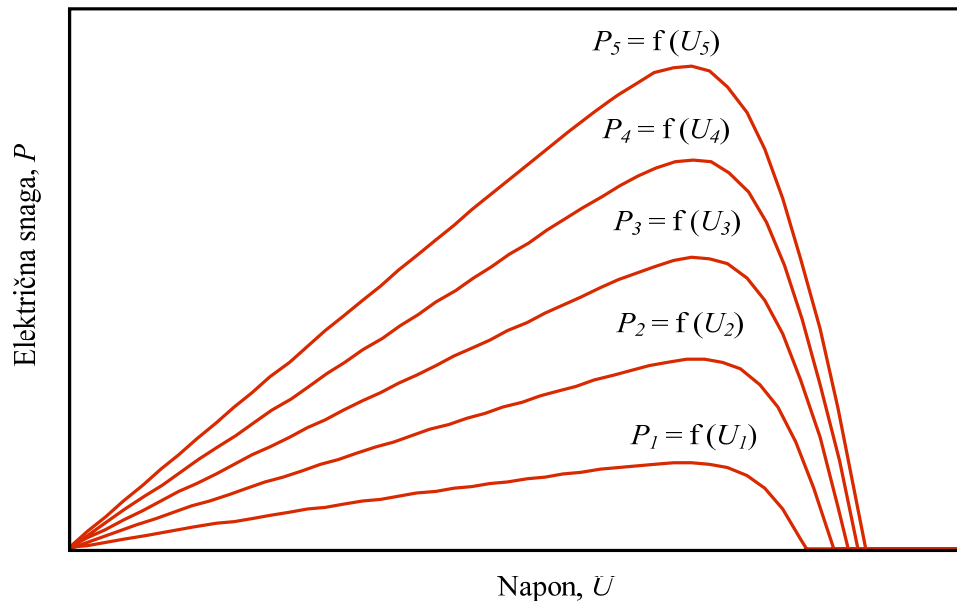
Proračun snage koju PV modul može dati provodi se prema **jedn. (5.2.6)**.

$$P_{PV} = U_{PV} I_{PV} = U_{PV} \left[I_{ph} - I_s \exp\left(\frac{e U}{k T_c}\right) + I_s \right] \quad (5.2.6)$$

gdje je:

P_{PV} / W – snaga PV modula.

Maksimalna snaga koju idealni PV modul može dati grafički je prikazana na **Sl. 5.12**, a računa se prema izrazu u **jedn. (5.2.7)**.



Slika 5.12 Maksimalna snaga PV modula pri različitim jakostima globalnog osunčanja

$$P_{mpp} = U_{mpp} I_{mpp} \quad (5.2.7)$$

gdje su:

P_{mpp} / W – maksimalna snaga koju PV modul ostvaruje pri određenom globalnom Sunčevom osunčanju, U_{mpp} / V – napon PV modula pri kojem je njegova snaga maksimalna, I_{mpp} / A – električna struja PV modula pri kojoj je njegova snaga maksimalna.

Maksimalna snaga također se može proračunavati preko faktora ispunjenost prema izrazu opisanog **jedn. (5.2.8)**.

$$P_{mpp} = U_{oc} I_{sc} FF \quad (5.2.8)$$

gdje je:

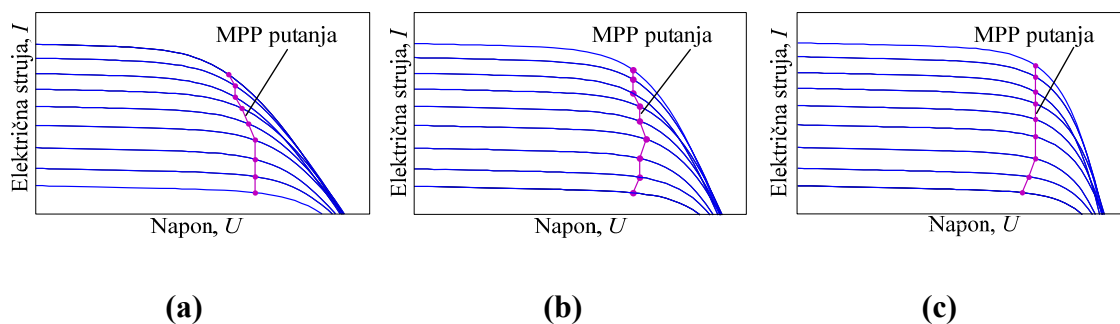
FF – faktor ispunjenosti koji se proračunava prema:

$$FF = \frac{U_{mpp} I_{mpp}}{U_{oc} I_{sc}} \quad (5.2.9)$$

Proračunom faktora ispunjenosti određuje se koliko se stvarni PV modul približava idealnom PV modulu, odnosno koliki je utjecaj serijskog otpora. Faktor ispunjenosti linearno opada s omjerom serijskog otpora i karakterističnog otpora PV modula - R_k te s omjerom karakterističnog i paralelnog otpora. Utjecaj električnih parametara (serijskog otpora, paralelnog otpora i faktora idealnosti) na MPP putanju pri različitim vrijednostima jakosti globalnog osunčanja prikazan je na **Sl. 5.13** do **Sl. 5.15**.

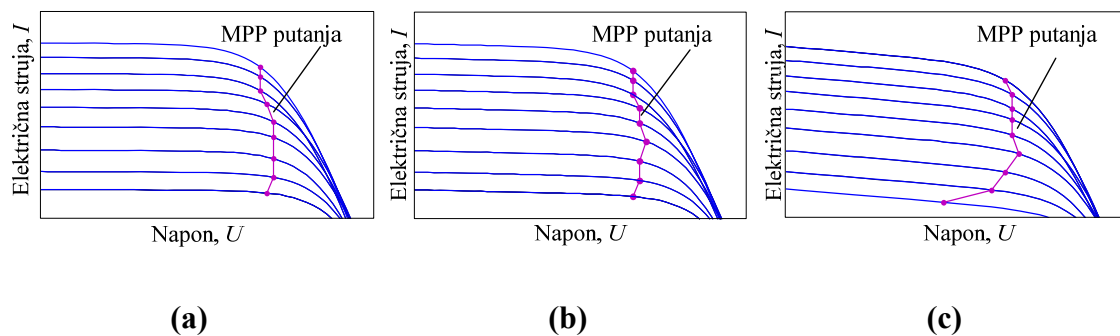
Kao i kod istraživanja utjecajnih parametara na UI karakteristiku elektrolizatora, tako se istraživao i utjecaj električnih parametara na UI karakteristiku PV modula, odnosno položaj njegove MPP putanje [31]. Svaka od prikazanih slika podijeljena je na tri modela: u sredini je referentni model potvrđen provedenim eksperimentom, a s lijeve i desne strane su modeli dobiveni simulacijama mijenjanjem vrijednosti istraživanih parametara. Prema [3] vrijednosti ovih parametara kreću se u granicama: $0,001 < R_s < 0,2$; $0,1 < R_p < 1000$; $1 < m < 5$, a njihovi utjecaji također su eksperimentalno dobiveni i potom diskutirani [31].

Dijagrami dobiveni za različite vrijednosti R_s : $R_s = 0,2 \Omega$ (**Sl. 5.13a**), $R_s = 0,099 \Omega$ (**Sl. 5.13b**) i $R_s = 0,02 \Omega$ (**Sl. 5.13c**) pokazuju da smanjenje njegove vrijednosti zakreće gornji dio MPP putanje u desno.



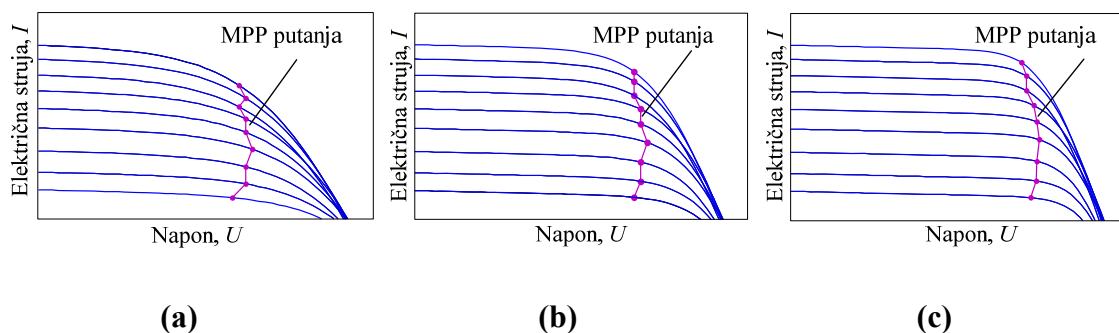
Slika 5.13 Utjecaj promjene R_s na UI karakteristiku i položaj MPP putanje PV modula [31]: Položaj MPP putanje za $R_s = 0,2 \Omega$ (a), Položaj MPP putanje za $R_s = 0,099 \Omega$ (b), Položaj MPP putanje za $R_s = 0,02 \Omega$ (c)

Dijagrami dobiveni za različite vrijednosti R_p : $R_p = 100 \Omega$ (SI. 5.14a), $R_p = 20 \Omega$ (SI. 5.14b) i $R_p = 5 \Omega$ (SI. 5.14c) pokazuju da povećanje R_p pomiče donji dio MPP putanje u lijevo dok su utjecaji na njezin gornji dio manji.



Slika 5.14 Utjecaj promjene R_p na UI karakteristiku i položaj MPP putanje PV modula [31]: Položaj MPP putanje za $R_p = 100 \Omega$ (a), Položaj MPP putanje za $R_p = 20 \Omega$ (b), Položaj MPP putanje za $R_p = 5 \Omega$ (c)

Dijagrami dobiveni za vrijednosti m : $m = 3$ (SI. 5.15a), $m = 1,6$ (SI. 5.15b) i $m = 1$ (SI. 5.15c). pokazuju da smanjenje njegove vrijednosti srednji dio MPP putanje zakreće u desno dok gornji i donji dio ne 'osjete' promjenu.



Slika 5.15 Utjecaj promjene m na UI karakteristiku i položaj MPP putanje PV modula [31]: Položaj MPP putanje za $m = 3$ (a), Položaj MPP putanje za $m = 1,6$ (b), Položaj MPP putanje za $m = 1$ (c)

Dobiveni modeli doveli su do nekoliko bitnih zaključaka, odnosno uvjeta koje treba ispuniti da bi se PV modul mogao učinkovito povezati s elektrolizatorom: R_s treba težiti što manjoj vrijednosti, R_p što većoj, a m što bliže jedinici. Istraživanjem utjecaja električnih parametara na položaj MPP putanje PV modula i gore opisanim istraživanjem utjecajnih parametara na položaj UI karakteristike elektrolizatora stekli su se preduvjeti za uspješnu konstrukciju PVH2 sustava.

5.3. Postupak proračuna i konstrukcije PVH2 sustava

Sustav elektrolizatora i sustav PV modula čine dva glavna podsustava PVH2 sustava. Za njegovu konstrukciju potrebno je napraviti niz modela i proračuna. Da bi se došlo do faze da ova dva podsustava rade usklađeno prema zadanim uvjetima i uvjetima koji se ne mogu kontrolirati, potrebno je zasebno za svaki podsustav provesti proračun kako bi se konstrukcije uskladile. Postupci proračuna i konstrukcije PVH2 sustava izvedeni su prema unaprijed zadanim kriterijima usklađivanja UI karakteristike elektrolizatora i MPP putanje PV modula, s tim što se ostavio dodatni prostor za kasnije dodavanje elektrolitičkih članaka. Gotovoj konstrukciji i konačnim proračunima prethodio je veliki broj određenih eksperimenata: tip elektrolizatora, izgled konstrukcije, ispitivanje različitih materijala za elektrode, problem

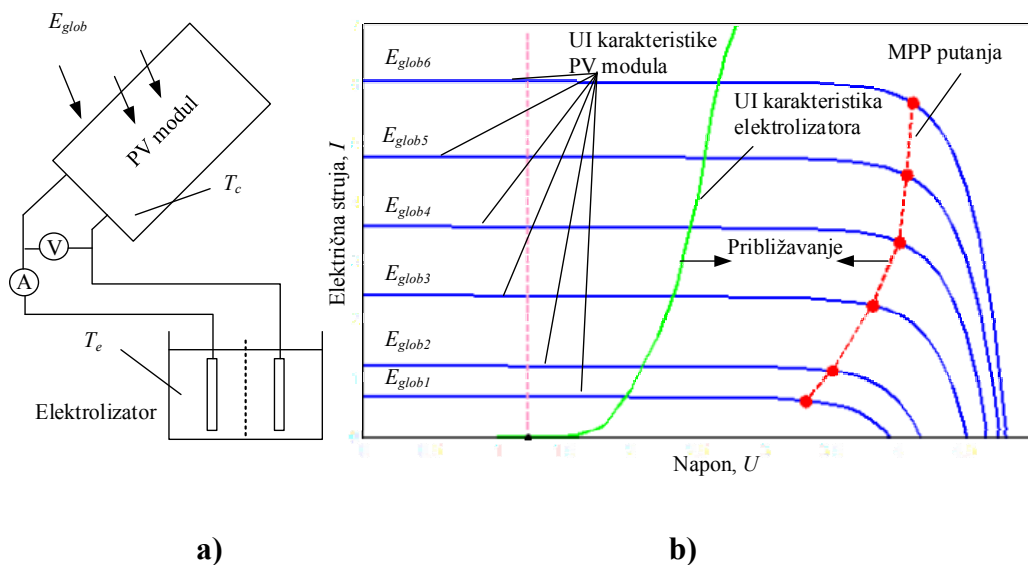
dovoda električne energije na porozni materijal, udaljenost između elektroda, način odvajanja proizvedenih mjehurića vodika, odnosno kisika, tip i način spajanja PV članaka, istraživanje utjecajnih parametara na UI karakteristike oba podsustava i niz drugih mjerenja.

Algoritam približavanja ovdje nije izvođen kao originalni postupak niti je korišten neki od u literaturi objavljenih postupaka. Razlog tomu je taj što težište ove doktorske disertacije nije stavljeno na tu proceduru. Težište je na tome kako u budućem radu napraviti proceduru, ne samo detaljniju nego i primjerenu za konstrukciju PVH2 sustava unaprijed. Drugim riječima, u ovoj se doktorskoj disertaciji željelo istražiti eksperimentalno – modelske parametre r , s i t kod elektrolizatora, odnosno R_s , R_p i m kod PV modula. Poznavanje načina njihovih utjecaja na UI karakteristike elektrolizatora i PV modula kao i na položaje njegove pripadajuće MPP putanje u slijedećem koraku će dovesti do poboljšanja već objavljenih metoda [100 - 102]. Na temelju dobivenih rezultata, može se reći da se steklo dovoljno fundamentalnog znanja tako da se moglo pristupiti razvoju prototipa manje snage u domaćim uvjetima.

5.3.1. Približavanje UI karakteristike elektrolizatora i MPP putanje PV modula

Danas, da bi se povezali PV modul i elektrolizator u jedan sustav za proizvodnju vodika, potrebno je u takav sustav ugraditi istosmjerni (DC / DC) pretvarač (*eng. converter*) kako bi se prilagodila izlazna snaga PV modula ulaznoj snazi elektrolizatora. No, međutim, kao što je prethodno objašnjeno, takav sustav moguće je složiti i bez dodatne elektronike čime bi se uštedjelo i do 700 USD / kW. To dokazuju prikazani rezultati i ovog istraživanja. Upravo je takav sustav bez dodatne elektronike ovdje konstruiran i modeliran pod nazivom PVH2 sustav [9].

Na **Sl. 5.16a** prikazan je pojednostavljeni sustav elektrolizatora i PV modula, a na **Sl. 5.16b** prikazane su UI karakteristika elektrolizatora i UI karakteristike PV modula s njegovom pripadajućom MPP putanjom.



Slika 5.16 Usklađivanje UI karakteristike elektrolizatora i MPP putanje PV modula u cilju smanjenja gubitaka [31]: Pojednostavljeni shematski PVH2 sustav (a), Položaj radnih karakteristika elektrolizatora i PV modula i njegove pripadajuće MPP putanje (b)

Kako bi se sustavi elektrolizator i PV modul povezali u PVH2 sustav potrebno je uskladiti njihove UI karakteristike, odnosno približiti UI karakteristiku elektrolizatora i MPP putanju PV modula (*eng. adjusting*) što je i prikazano na **Sl. 5.16b**. 'Prazan prostor' između UI karakteristike elektrolizatora i MPP putanje PV modula predstavlja gubitke koje je potrebno svesti na najmanju moguću vrijednost. Naravno, u idealnim uvjetima UI karakteristika elektrolizatora i MPP putanja PV modula bi se preklapale, no u realnim uvjetima to je jedna sasvim druga priča. U cilju stvaranja PVH2 sustava s maksimalnom iskoristivosti, istraživani su utjecajni parametri na rad svakog podsustava PVH2 sustava zasebno. Tako su se eksperimentalno i matematički istražili utjecaji električnih parametara na UI karakteristiku PV modula i njegovu pripadajuću MPP putanju pri različitim vrijednostima jakosti globalnog osunčanja [31] prema **jedn. (5.2.1)**. U ovom doktorskoj disertaciji istraživali su se utjecajni parametri na UI karakteristiku elektrolizatora.

Tri su osnovne jednadžbe važne za potpuni opis utjecaja parametara na položaj UI karakteristike elektrolizatora: u literaturi poznati matematički modeli iz **jedn. (5.1.1)**, **jedn. (5.1.2)** i poboljšani matematički model iz **jedn. (5.1.13)** koji je ostvaren i definiran u ovoj

doktorskoj disertaciji. Model prema **jedn. (5.1.1)** opisuje osnovni oblik UI karakteristike elektrolizatora za zadanu temperaturu. No, u realnim uvjetima prenaponi i električni otpor elektrolita bitno ovise o temperaturi tako da su vidljive razlike između UI karakteristika istog elektrolizatora na različitim temperaturama (**Sl. 5.2**).

Zato, da bi se ispravno mogla modelirati ta ovisnost prenapona o temperaturi, **jedn. (5.1.1)** proširena je u detaljniji UI model koji u sebi uzima u obzir temperaturnu ovisnost parametra Ohmskog otpora elektrolita - r i parametara prenapona elektroda - s , t . Iako ovaj prošireni UI model točnije opisuje UI karakteristiku elektrolizatora, njegova primjena odnosi se na modeliranje elektrolizatora nakon što se dobiju njegovi eksperimentalni rezultati. Dakle, ovim UI modelom ne može se utjecati na konstrukciju elektrolizatora.

No, kako je za konstrukciju svakog pa i PVH2 sustava unaprijed potrebno postaviti zahtjeve da bi se dobio sustav koji će zadovoljiti zadane kriterije, tako se u ovoj doktorskoj disertaciji željelo dobiti takav matematički model elektrolizatora kojim će biti moguće unaprijed proračunati konstrukciju elektrolizatora na temelju zadanog željenog kapaciteta proizvedenog vodika. S tim ciljem, a na temelju poznatih UI modela iz **jedn. (5.1.1)** i **jedn. (5.1.2)**, došlo se do novog poboljšanog matematičkog modela prikazanog **jedn. (5.1.13)**. Ovaj novi poboljšani matematički model u sebi sadrži sve utjecajne parametre: parametar Ohmskog otpora elektrolita, parametre prenapona na elektrodama, aktivnu površinu i temperaturu, a koji su opisani **jedn. (5.1.3)** do **jedn. (5.1.12)** objedinjenih zajedno u poboljšani matematički model u **jedn. (5.1.13)**.

5.3.2. Proračun i konstrukcija elektrolizatora

Proračun elektrolizatora zasniva se na zadanom kapacitetu proizvodnje vodika. Kao što je poznato prema 1. Faradayevom zakonu, proizvedena količina vodika proporcionalna je jačini električne struje koja prolazi kroz elektrolizator u zadanoj radnoj točki. Proračunavanje vrijednosti napona na elektrolizatoru koji je potreban da se ostvari unaprijed zadana jakost električne struje ovisi o električnom otporu elektrolizatora prema **jedn. (2.1.1)**. Stoga se proračun i konstrukcija elektrolizatora svode na minimiziranje ovih otpora. To znači da će učinkoviti elektrolizator za istu proizvodnju vodika i istu količinu električne struje raditi na

manjem naponu, odnosno s manjom snagom, odnosno imati veću iskoristivost. Ključna veličina u tom proračunu je površina elektrode u kontaktu s elektrolitom jer se većina otpora u **jedn. (2.1.1)** smanjuje s povećanjem te površine. Došlo se do tlocrtnne površine od $5 \times 5 = 25 \text{ cm}^2$ što znači $3,5 \text{ m}^2$ kontaktne površine Ni pjene, debljine 2 mm (**Sl. 3.4**).

Konstrukcija elektrolizatora ovisi o zahtjevima koji se na njega postavljaju. Na ovdje opisani elektrolizator postavljeni su okvirni uvjeti: usklađeno raditi s PV modulom snage 100 W u PVH2 sustavu što podrazumijeva što bolju iskoristivost električne energije dobivene direktnom pretvorbom preko PV modula, ali uz unaprijed zadane značajke raspoloživih PV slogova od tri PV članka u serijskoj vezi (shema na **Sl. 6.36**). Prema tipu elektrolita koji se koristi to je alkalni elektrolizator, a prema izvedbi, odnosno načinu postavljanja elektroda unutar njegove konstrukcije pripada monopolarnoj izvedbi. Konstruiran je kao sustav s jednim parom elektroda: jedna anoda i jedna katoda između kojih se nalazi polupropusna dijafragma. Dakle, izrađen je alkalni elektrolizator monopolarne izvedbe s jednim parom elektroda (*eng. one pair electrodes system of the monopolar alkaline electrolyser*) snage 60 W.

5.3.3. Proračun i konstrukcija PV modula

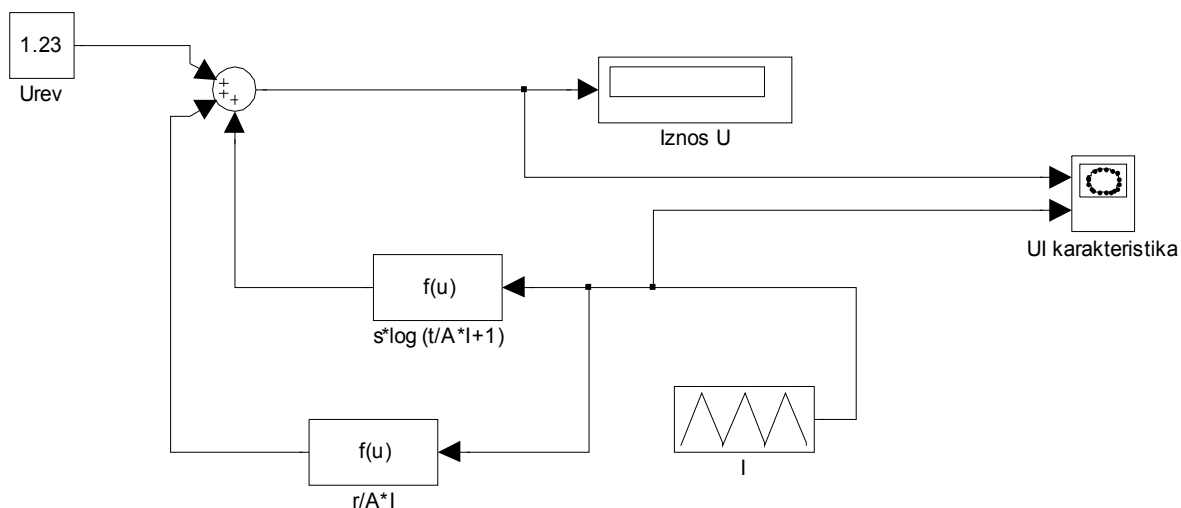
Površina PV modula okvirno se proračunava prema potrebnoj zadanoj količini vodika. Naime, kao što je rečeno u **odjeljku 5.3.2**, količina vodika proporcionalna je jačini električne struje, a jačina električne struje proporcionalna je količini globalnog osunčanja. Zaključno, ako se želi više vodika, a zna se da je maksimalno globalno osunčanje $E_{glob} = 1000 \text{ W m}^{-2}$, biti će potrebno veće PV polje. Detaljnije usklađivanje veličina PV polja za potrebe zadanog kapaciteta elektrolizatora objašnjeno je u **odjeljku 5.3.1**.

PV modul kao dio konstruiranog PVH2 sustava složen je od standardnih PV članaka na način da **ne** slijedi standardni pristup građe PV modula od 36 ili više serijski spojenih PV članaka. U ovom slučaju raspolagalo se s dovoljnim brojem slogova od tri PV članka u serijskoj vezi poznatih UI karakteristika. Od tih slogova konstruiran je PV modul na način da su 4 serije od po 18 PV članaka spojenih u seriju spojene paralelno. Time se željelo oponašati mogućnosti spajanja standardnih PV modula u serijske i paralelne veze u skladu s potrebama

elektrolizatora većeg kapaciteta od eksperimentalnog korištenog u ovoj doktorskoj disertaciji. Drugim riječima, tamo gdje se u eksperimentalnom sustavu nalazi jedan PV slog od tri PV članka u realnom polju bi bio jedan PV modul.

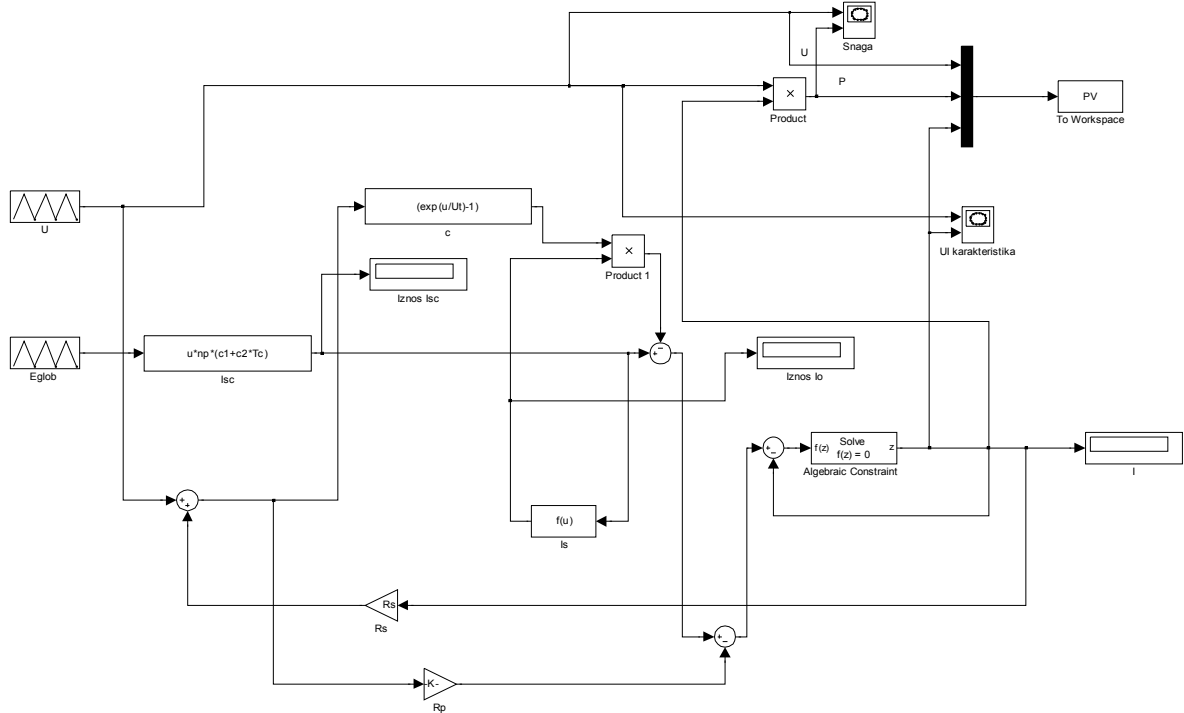
5.4. Matematički model PVH2 sustava u Simulinku

Za matematički model PVH2 sustava korišten je Simulink / Matlab Software [103 - 105]. Na **Sl. 5.17** prikazan je Simulink model elektrolizatora. Model je dobiven prema formi UI karakteristike za određenu temperaturu - utjecaj promjene temperature detaljno je opisan u **odjeljku 5.1** gdje se opisuje matematički model elektrolizatora.



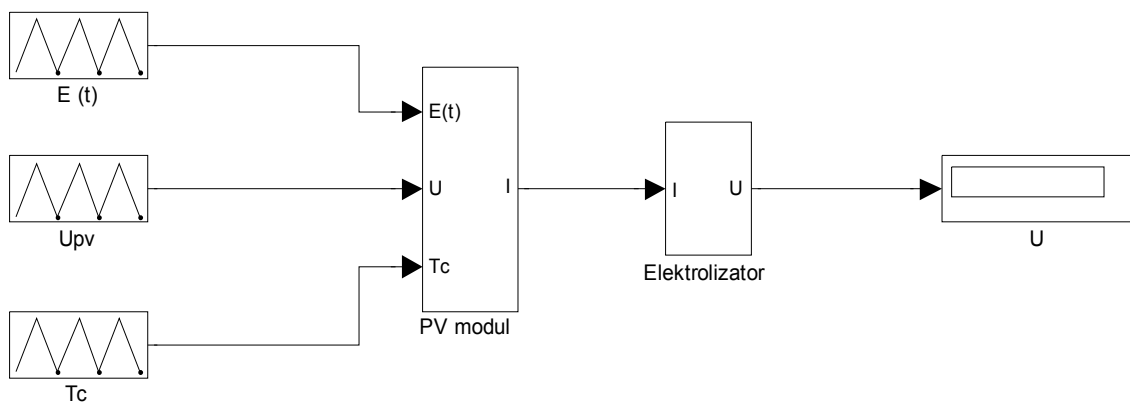
Slika 5.17 Simulink model elektrolizatora

Zatim je modeliran UI model PV modula (**Sl. 5.18**). Globalno Sunčevo ozračenje ulazna je vrijednost o kojoj ovisi položaj UI karakteristika PV modula, a time i položaj pripadajuće MPP putanje. Ulazni napon zadaje se u očekivanim granicama proračunatog PV modula.



Slika 5.18 Simulink model PV modula

Na temelju razrađenih UI modela elektrolizatora i PV modula dobiven je Simulink model PVH2 sustava prikazan na Sl. 5.19. Glavna ulazna varijabla u UI model je jakost globalnog Sunčevog ozračenja – E_{glob} .

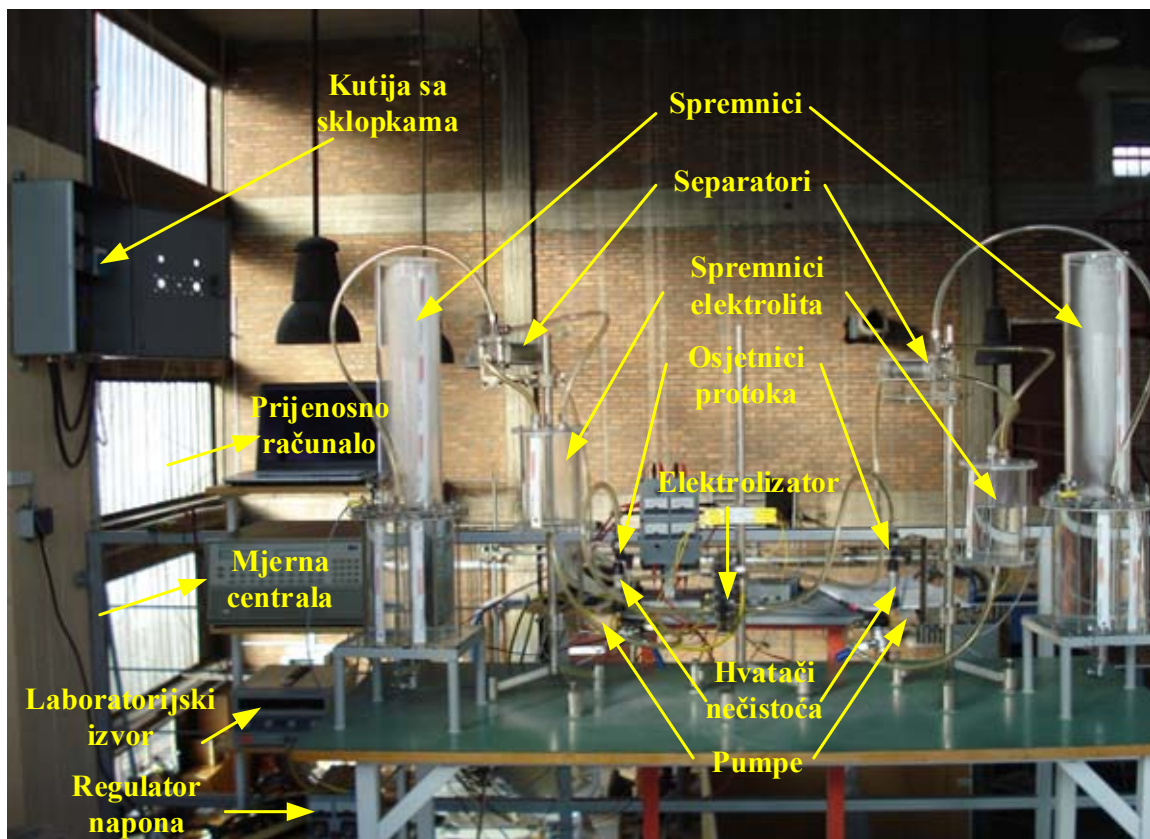


Slika 5.19 Simulink model PVH2 sustava

Kao konačni rezultat dobiveni su okvirno usklađeni podsustavi PVH2 sustava. Prema UI modelu, UI karakteristika elektrolizatora i MPP putanja PV modula približavaju se jedna drugoj dovoljno blizu da se kroz promjenu parametara u UI modelima elektrolizatora i PV modula može istraživati njihov utjecaj na ukupnu iskoristivost PVH2 sustava, odnosno usavršiti malobrojne postojeće metode usklađivanja podsustava [100 - 102].

6. EKSPERIMENTALNI PVH2 SUSTAV

U okviru istraživanja ove doktorske disertacije konstruiran je PVH2 sustav bez prilagodbene elektronike. Sustav je instaliran u Laboratoriju za energetska postrojenja FSB - a i kao što se na **Sl. 6.1** može i vidjeti predstavlja realni sustav za proizvodnju vodika. Dijelovi PVH2 sustava su: alkalni elektrolizator, podsustav za kruženje elektrolita, PV modul (instaliran na krovu) i podsustav za mjerenje i prikupljanje izmjerenih podataka. U daljnjem tekstu slijedi opis ovog sustava. Na **Sl. 6.36 (odjeljak 6.5.)** prikazana je shema cijelog sustava. U cilju povezivanja PV članka i elektrolizatora u jedan sustav za proizvodnju vodika elektrolizom vode može se koristiti DC / DC pretvarač koji bi prilagođavao izlazne značajke ulaznim značajkama, odnosno snagu PV članka snazi elektrolizatora. No, međutim, kako je prethodno već opisano, povezivanje i prilagođavanje UI karakteristike elektrolizatora i MPP putanje PV modula može se izvesti i bez dodatne elektronike što je upravo ovdje i bio cilj.



Slika 6.1 Realni PVH2 sustav instaliran u Laboratoriju za energetska postrojenja FSB - a (shema na **Sl. 6.36**)

Napajanje sustava električnom energijom odvija se preko dva PV modula koji se nalaze na krovu (jedan za elektrolizator, jedan za pumpe). Odvojeno napajanje riješeno je preko dvije zasebne sklopke (velika sklopka za PV modul za napajanje elektrolizatora, mala sklopka za PV modul za napajanje dvije male centrifugalne pumpe) instalirane u kutiji (Sl. 6.2) koja je smještena na zidu u unutrašnjosti Laboratorija. Na taj način omogućeno je i jednostavno prebacivanje s vanjskih na unutarnja mjerenja.

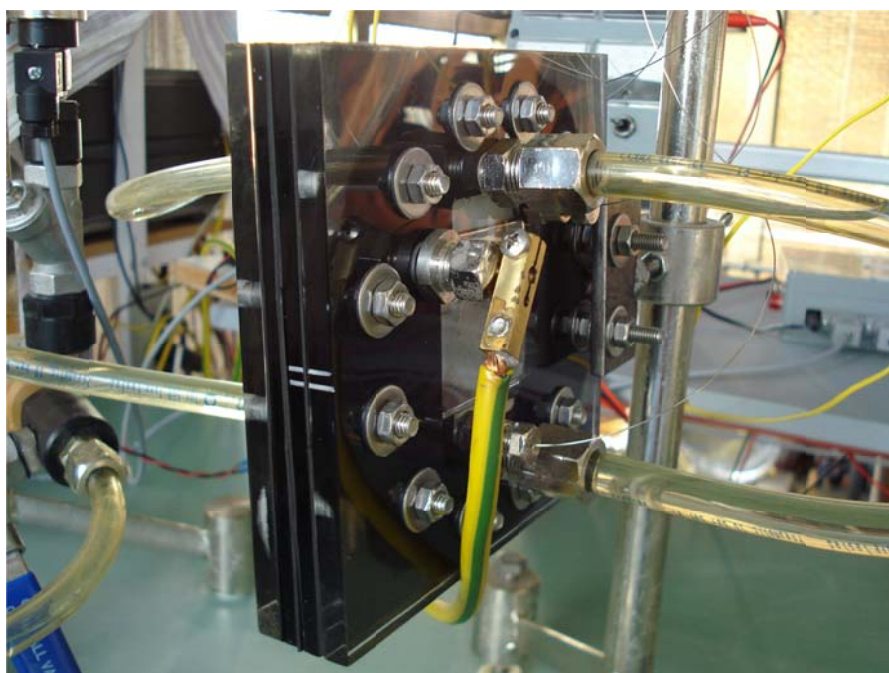


Slika 6.2 Položaj sklopki u PVH2 sustavu za prijelaz na dovod električne struje iz dva PV modula koji su instalirani na krovu Laboratorija za energetska postrojenja

Dakle, sustav je u cjelosti zamišljen, dimenzioniran, konstruiran i izrađen u Laboratoriju za energetska postrojenja FSB - a Sveučilišta u Zagrebu. Kao snovni materijal za izradu komponenti sustava (elektrolizator, separatori, spremnici elektrolita, spremnici za pohranu vodika i kisika) odabran je plexiglas zbog njegove iznimne otpornosti na jaku lužinu koja se ovdje koristi kao elektrolit. Svaka od komponenti prošla je kroz nekoliko faza poboljšanja konstrukcije i trenutna konstrukcija predstavlja dobru polaznu osnovu za konstrukciju prvog prototipa.

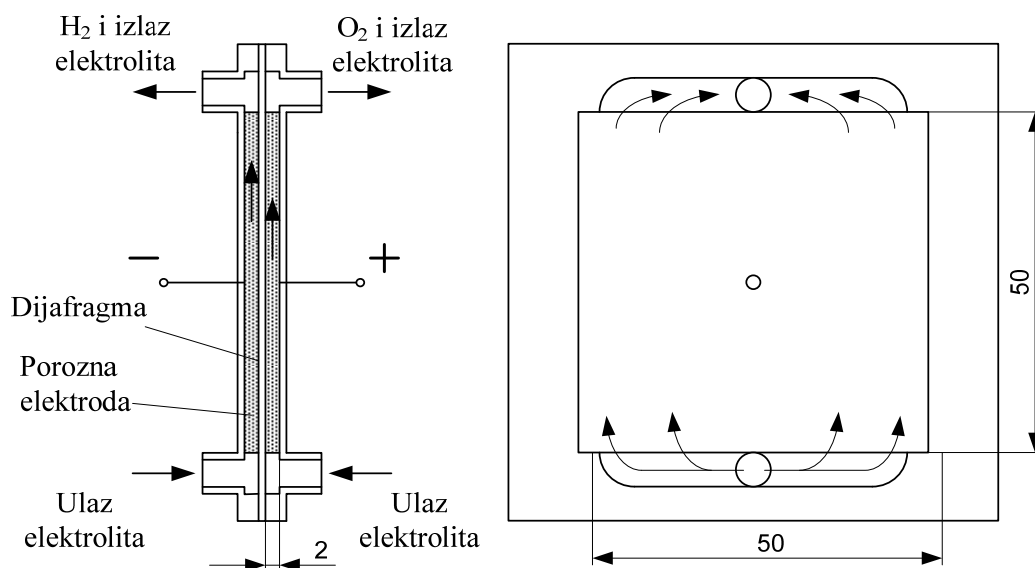
6.1. Alkalni elektrolizator

Kućište elektrolizatora sastoji se od četiri ploče izrađene od plexiglasa: dvije vanjske ploče dimenzija 150 x 150 x 12 mm i dvije unutarnje ploče dimenzija 150 x 150 x 5 mm (Sl. 6.3). Za sustav brtvljenja odabrane su plosnate brtve dimenzija 150 x 150 x 1 mm koje su umetnute s obje strane dijafragme promjera Φ 110 mm i debljine 0,4 mm. Na taj način sprječava se optjecanje lužine izvan površine dijafragme te se povećava iskoristivost alkalnog elektrolizatora.



Slika 6.3 Laboratorijski konstruiran alkalni elektrolizator

Shema elektrolizatora prikazana je na Sl. 6.4 iz koje se vidi osnovni princip rada elektrolizatora: elektrolit ulazi na donjoj strani (na vodikovoj, odnosno kisikovoj) elektrolizatora, prolazi kroz elektrode odijeljene dijafragmom i izlazi na gornjoj strani (na vodikovoj, odnosno kisikovoj) zajedno s proizvedenim plinovima vodika i kisika elektrolizatora.

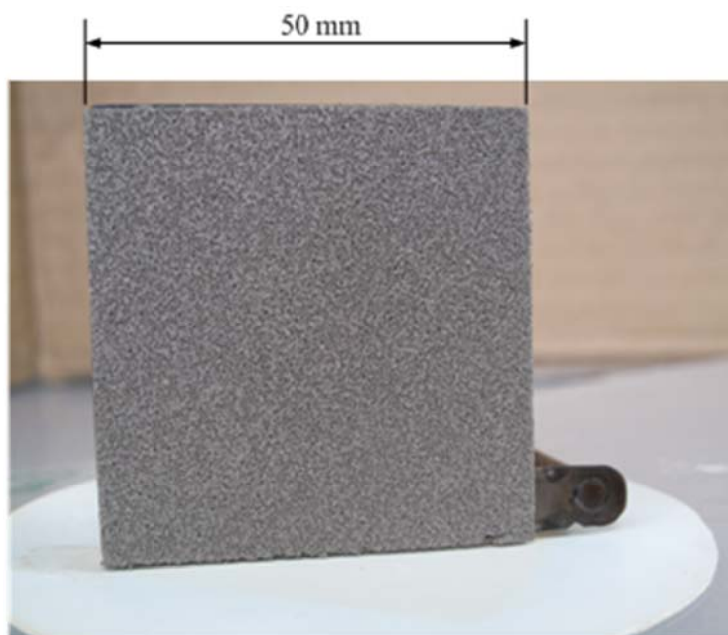


Slika 6.4 Shematski prikaz elektrolizatora

Cijela konstrukcija elektrolizatora pritegnuta je pomoću 12 vijaka M 6 kako bi sila na brtvu bila dovoljno jaka za potpuni učinak brtvljenja. Vijci, matice i podloške izrađeni su od nehrđajućeg čelika, a potrebni brtveni sklopovi (kojeg čine vijak, puškica i matica) za priključke cjevovoda, žice osjetnika temperature (termoparova) i izlaznih kontakata izrađeni su od mjedi (legura bakra i cinka) te potom niklani za zaštitu od utjecaja radnog medija na materijal.

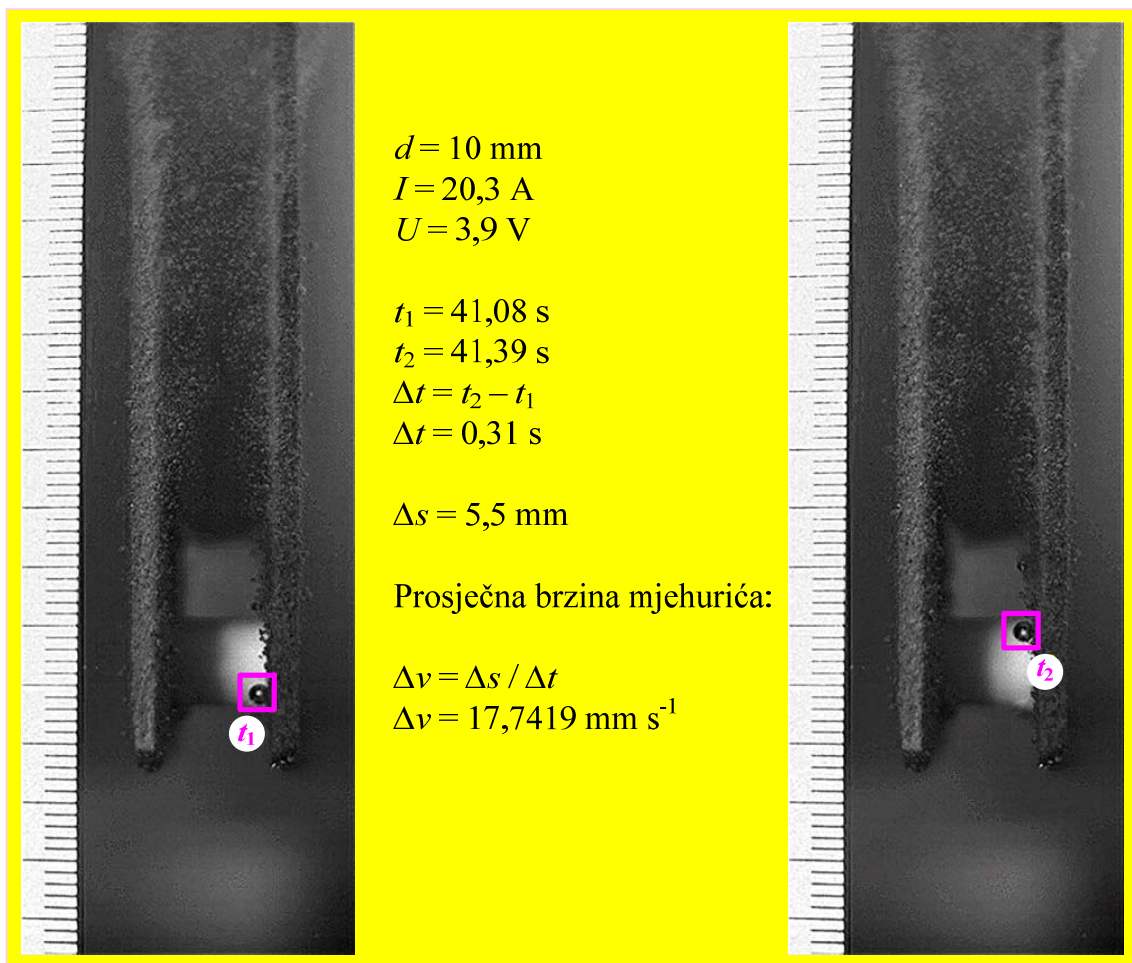
6.1.1. Elektrode – Metalna (niklena, Ni) pjena

Metalne pjene predstavljaju potpuno novi oblik metalnih materijala koji svojim značajkama uvelike doprinose poboljšanju sustava u kojima se primjenjuju. Iako su prvi patenti prijavljeni prije 60 - ak godina, intenzivnija istraživanja počela su tek prije 15 - ak godina [106]. Za konstrukciju elektroda ovdje opisanog alkalnog elektrolizatora koristila se Ni pjena. Porozitet Ni pjene korištene za izradu elektroda opisanog alkalnog elektrolizatora je 95 % do 97 %, nazivnog promjera pora od 600 μm (SI - 6.5), proizvođača Mitsubishi Materials Corporation [107] iz Japana.



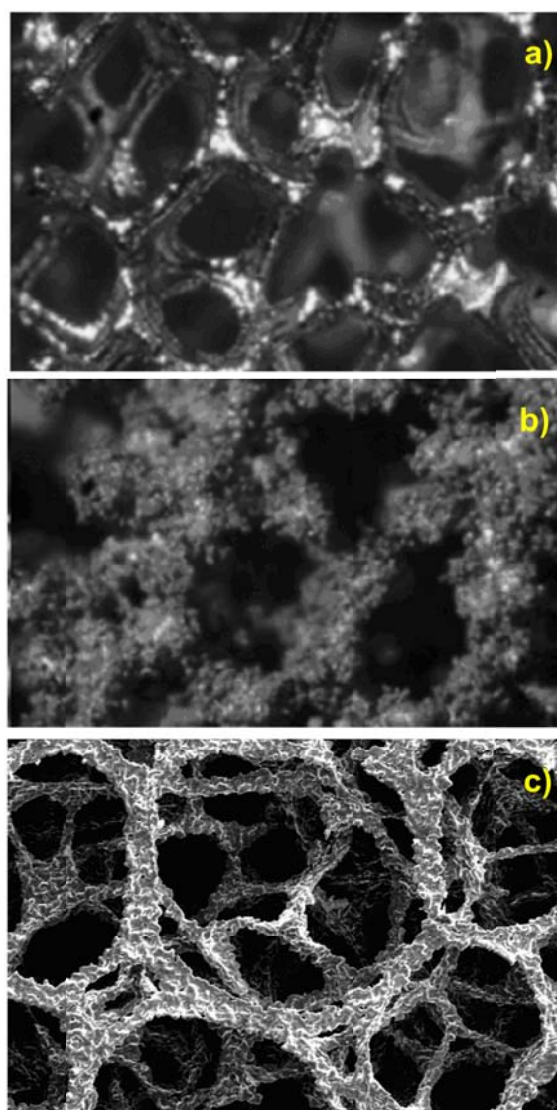
Slika 6.5 Elektroda od Ni pjene

Novim procesnim tehnikama metalne pjene proizvode se od gotovo svih materijala. Danas su komercijalno najzastupljenije metalne pjene na bazi nikla i aluminija (Al) [108 - 110]. Za razliku od elektroda izrađenih od krutih materijala na kojima se odvija dvodimenzionalno (2D) kruženje elektrolita, metalna pjena zbog svoje poroznosti omogućava trodimenzionalno (3D) kruženje elektrolita na elektrodama. To znači da se odvajanje proizvedenih plinova vodika, odnosno kisika odvija po cijeloj površini i u unutrašnjosti elektrode [87, 105]. Na **Sl. 6.6** može se vidjeti 3D kruženje elektrolita na Ni pjeni snimano brzom kamerom. Iz snimljenih kretanja mjehurića vodika tijekom procesa elektrolize bilo je moguće proračunati prosječnu brzinu promatranog mjehurića koja je u datom trenutku iznosila $\Delta v = 17,7419 \text{ mm s}^{-1}$.



Slika 6.6 Brzina proizvedenog mjehurića vodika kod 3D kruženja elektrolita kroz elektrode od Ni pjene

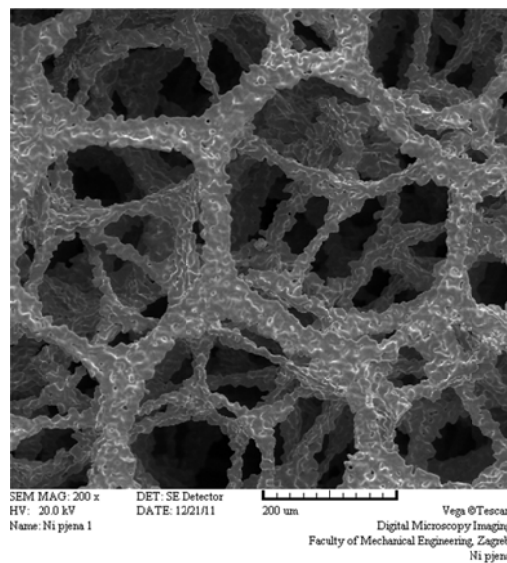
Ovisno o tehnici proizvodnje metalne pjene, dobiva se pjena veće, odnosno manje kvalitete što se direktno odnosi na iskoristivost procesa u sustavima u kojima se koristi. Pod kvalitetom se podrazumijeva porozitet pjene i izgled koščica. Razlike u tehnici proizvodnje metalne pjene prikazane su na **Sl. 6.7**.



Slika 6.7 Usporedba Ni pjene bez nano nanosa katalitičkog materijala [110] (a), s nanosom katalitičkog materijala [110] (b) i korištena Ni pjena u opisanom i istraživanom alkalnom elektrolizatoru [87] (c)

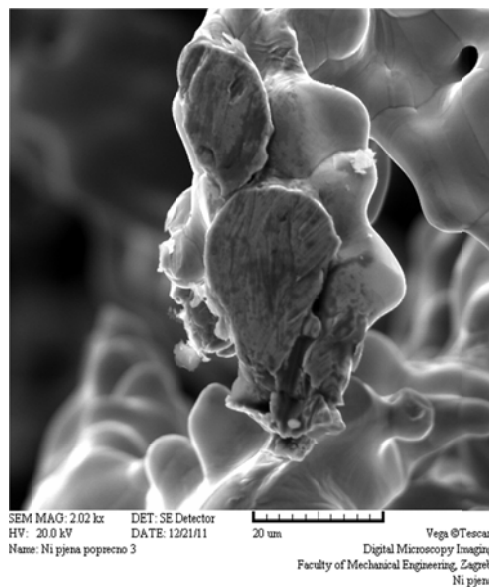
SEM i EDS analiza

U cilju detaljnog istraživanja materijala za izradu elektroda, provedeno je ispitivanje morfologije i kemijskog sastava korištene Ni pjene. Morfologija površine korištene Ni pjene analizirana je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa VEGA TESCAN TS 5130 MM (Sl. 6.8 i Sl. 6.9), a mikroanaliza kemijskog sastava napravljena je pomoću EDS detektora Oxford Instruments INCA (Sl. 6.10).



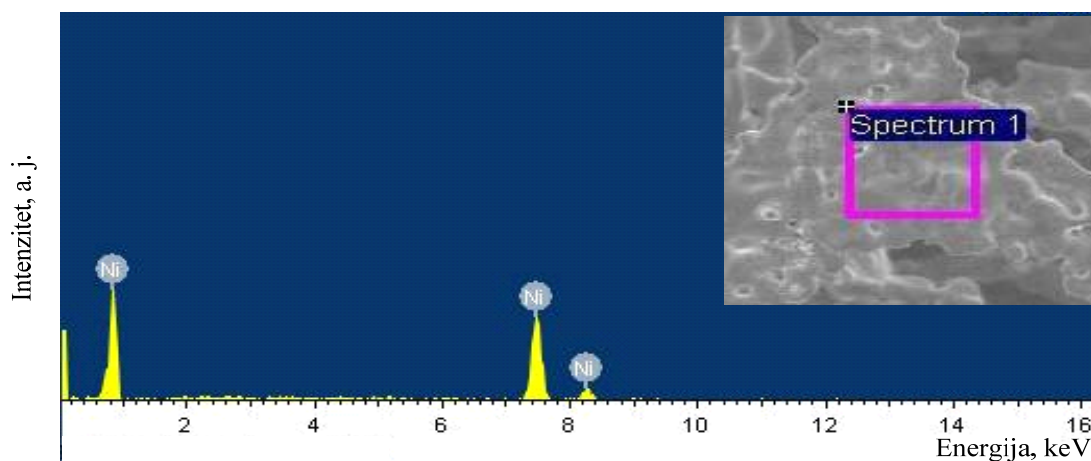
Slika 6.8 Struktura Ni pjene, SEM [87]

SEM analizom određena je 3D tlocrtna struktura (Sl. 6.9) Ni pjene gdje se vide međusobne veze koščica (*eng. bones*).



Slika 6.9 Detalj Ni pjene, SEM [87]

Ovisno o tehnici izrade metalne pjene prostor unutar koščica može biti prazan ili ispunjen. Kako se u tehničkoj dokumentaciji taj podatak ne navodi, bilo je potrebno istražiti način ispunje koščica ove pjene. Došlo se do zaključka da je prostor unutar koščica ispunjen što se vidi na **Sl. 6.9**. Taj podatak je vrlo važan s aspekta procesa elektrolize jer u ovom slučaju ne može doći do zagušenja mjehurićima proizvedenih plinova vodika, odnosno kisika što bi moglo uzrokovati pad iskoristivosti samog procesa. Naime, elektrolit bi pojavom mjehurića plina bio istisnut iz unutrašnjosti koščice, mjehurić bi se iz nje teško izmaknuo, a novi elektrolit u nju ne bi mogao ulaziti. EDS analizom određen je kvalitativni kemijski sastav Ni pjene (**Sl. 6.10**) iz kojeg se vidi da je pjena od čistog nikla.



Slika 6.10 EDS spektar Ni pjene: Mjesto ispitivanja (spectrum 1) i kemijski sastav [87]

Točke ispitivanja uzete su na nekoliko slojeva pjene kako bi se dobila detaljna i pouzdana analiza. Dobiveni rezultati pokazuju da je pjena izrađena s udjelom nikla od 100 %.

6.1.1.1. Određivanje površine metalne pjene

Površina poroznog materijala zahtijeva posebnu tehniku određivanja aktivne površine koja sudjeluje u procesu elektrolize. Metoda koja je primijenjena za određivanje površine Ni pjene je BET metoda. Ova metoda razvijena je 1938. godine. Naziv je dobila po inicijalima prezimena autora koji su ju razvili: Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmet i Edward Teller

[86]. To je prva metoda za mjerenje fino podijeljenih specifičnih i poroznih površina. Primjena se temelji na adsorpciji određenog plina na površinu (u ovom slučaju to je bio dušik, N₂). BET metoda obuhvaća kombinaciju eksperimentalnog mjerenja i matematički proračun te zahtijeva posebnu aparaturu. Pripremljeni uzorci Ni pjene bili su dimenzija 5 x 5 x 2 mm ukupne mase $m = 1$ g. Uređaj koji se koristio za mjerenje je Micromeritics, ASAP 2000. Rezultati su prikazani u **Tab. 3**.

Tablica 3 Ukupno izvješće mjerenja površine metalne pjene BET metodom

Tip izmjerene površine metalne pjene	Površina, m ² g ⁻¹
BET	1,9710
Jedna točka na P / Po 0,2002	0,8095
BJH kumulativna adsorpcija pora između promjera od 17 do 300 000 nm	1,1083
BJH kumulativna desorpcija pora između promjera od 1,7 do 300 000 nm	1,1488

Referentni uzorak bila je Ni pločica. Dobiveni rezultati eksperimentalnih mjerenja i proračunate aktivne površine govore da je aktivna površina Ni pjene cca 1500x veća u odnosu na referentnu aktivnu površinu Ni pločice (**Tab. 4**). Usporedba je provedena za tlocrtnu površinu od 1 x 1 x 0,2 cm.

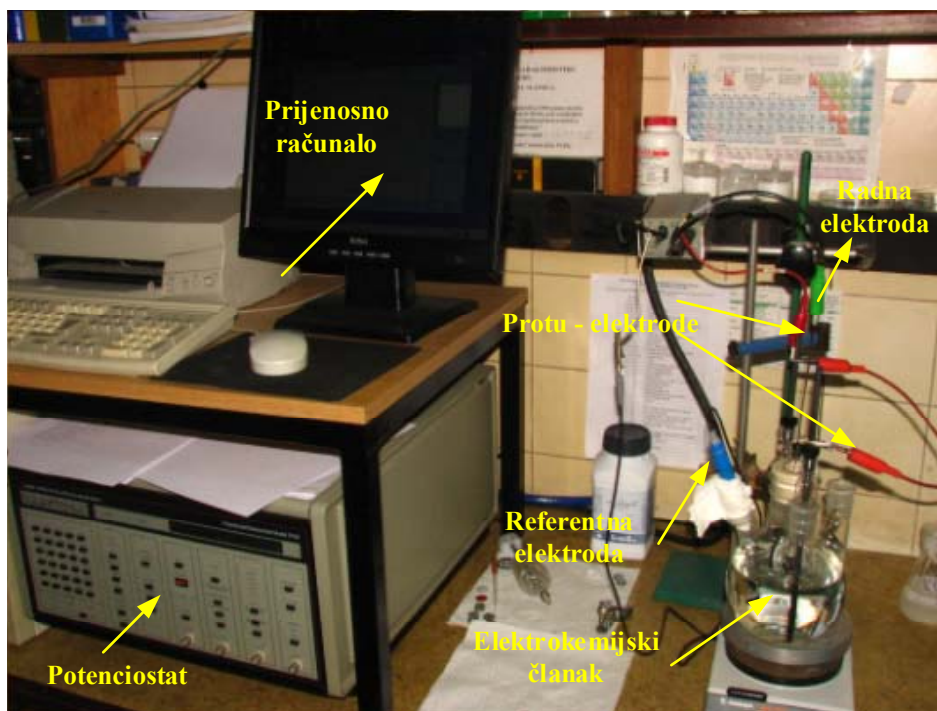
Tablica 4 Vrijednosti usporedbe aktivne površine Ni pjene i Ni pločice

Elektrodni materijal	Geometrija elektrode, cm	Aktivna površina elektrode, cm ²
Ni pjena	1 x 1 x 0,2	1509,5
Ni pločica	1 x 1 x 0,2	1,0

Ova spoznaja ima i ekonomski utjecaj na samu konstrukciju jer direktno utječe na smanjenje troškova izrade uvođenjem poroznog materijala povećane aktivne površine čime se smanjuju i težina i dimenzije konstrukcije.

6.1.1.2. Elektrokemijsko ispitivanje metalne pjene

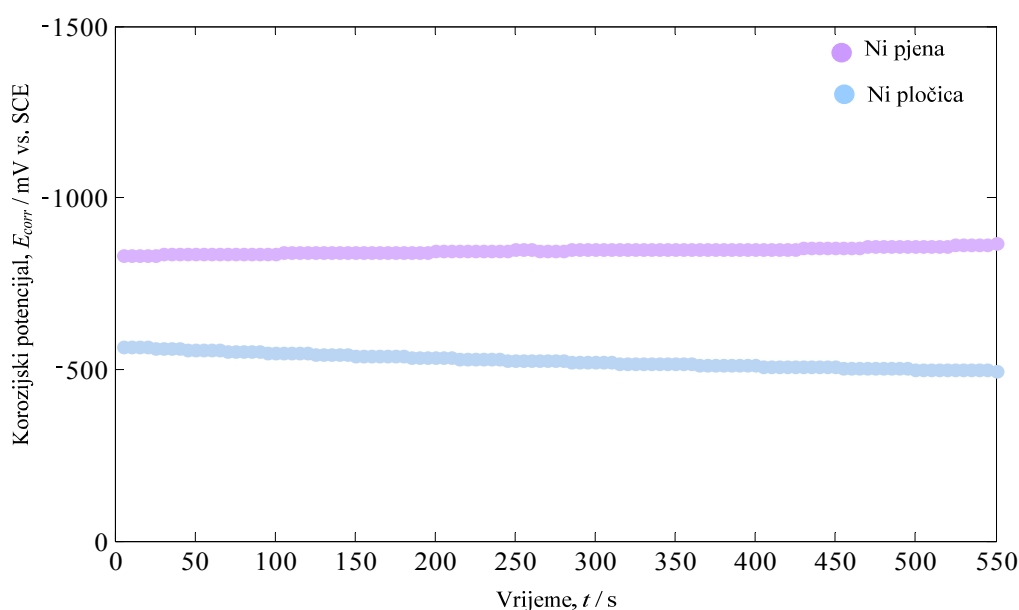
U Laboratoriju za zaštitu materijala FSB - a istraživana je utjecaj visoko koncentriranog alkalnog radnog medija na materijale od kojih su izrađene elektrode. Standardizirani elektrokemijski tro - elektrodni sustav za ispitivanje Ni pjene sastoji se od staklenog kućišta u kojem se nalaze tri elektrode: referentna elektroda - zasićena kalomel elektroda (SCE) potencijala + 0,2415 V u odnosu na vodikovu elektrodu, protu elektroda - grafitna elektroda te radna elektroda - Ni pjena. Uređaj pomoću kojeg su pokrenuta mjerenja je EG&G PAR 273 A Potenciostat / Galvanostat. Elektrokemijska mjerenja provedena su sukladno normi ASTM G 102 – 89 [111]. Na **Sl. 6.11** nalazi se prikaz mjerne staze.



Slika 6.11 Mjerna staza za elektrokemijsko ispitivanje Ni pjene

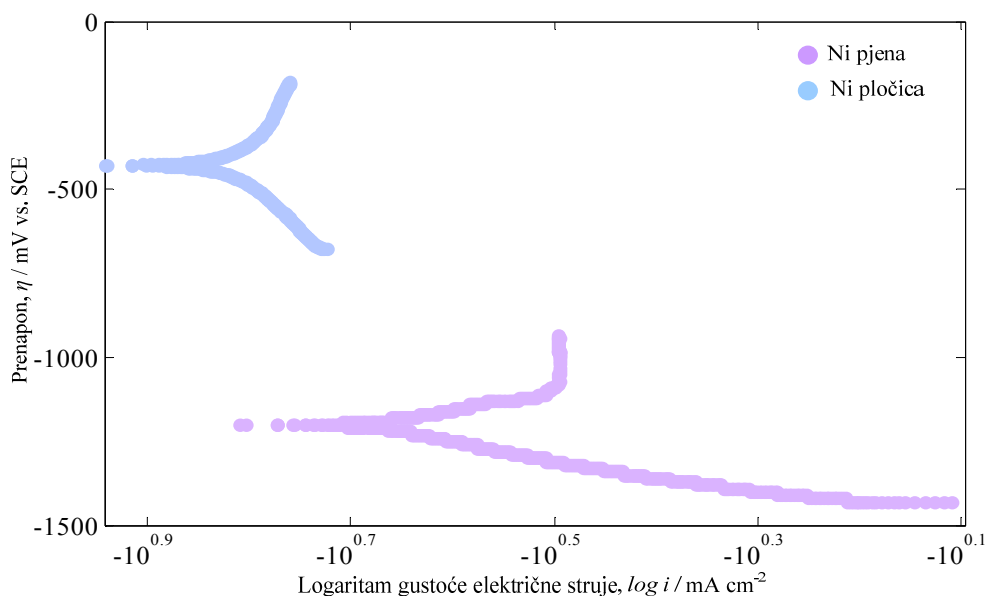
Za elektrokemijska ispitivanja Ni pjene, odnosno određivanje elektrokemijskih (kinetičkih) parametara reakcije razvijanja vodika (*eng. hydrogen evolution reaction, HER*) koristile su se elektrokemijske metode s istosmjernom strujom (*eng. DC methods*) i to anodna i katodna polarizacija (Tafelova polarizacija) i linearna polarizacija [98, 99, 112 - 115].

Prethodno je određen korozijski potencijal E_{corr} Ni pjene u ovisnosti o vremenu. Korozijski potencijal naziva se još i ravnotežni, odnosno stacionarni ili mirujući potencijal. Dobiveni rezultati diskutirani su u odnosu na referentnu elektrodu, odnosno Ni pločicu na kojoj su također provedena mjerenja pri jednakim uvjetima. DCEM metodom izmjeren je E_{corr} za Ni pjenu i Ni pločicu (SI. 6.12). Vidi se da je nikal kao elektrodni materijal vrlo stabilan u jakoj lužini čija je koncentracija u svim provedenim eksperimentima *wt* 25 % otopina KOH.



Slika 6.12 Dijagram korozijskog potencijala Ni pjene i Ni pločice

Dijagrami Tafelove polarizacije od ± 250 mV u odnosu na E_{corr} za Ni pjenu i Ni pločicu prikazani su na SI. 6.13. Dobiveni rezultati odnose se na elektrokemijsku kinetiku.



Slika 6.13 Polarizacijske krivulje: dijagrami anodne i katodne (Tafelove) polarizacije za čistu Ni pjenu i Ni pločicu

Iz prikazanog Tafelovog dijagrama vidi se da su na Ni pjenu veće promjene gustoće električne struje uz niži potencijal što ukazuje da je Ni pjena za HER aktivnija u odnosu na Ni pločicu. Tijekom polarizacije unutar Tafelovog snimanja vidljivo je stvaranje zaštitnih pasivnih slojeva u odnosu na SCE kod oba istraživana uzorka. Brzine korozije se zbog malih vrijednosti mogu zanemariti. Otpori elektrolita manji su za Ni pjenu uz vidljivo smanjenje otpora prijenosu naboja.

Poboljšanje Ni pjene

Slijedeće istraživanje odnosilo se na mogućnosti poboljšanja Ni pjene kao materijala za izradu elektroda elektrolizatora. S tim ciljem površina čiste Ni pjene prevlačila se srebrom (dalje u tekstu: Ag / Ni pjena). Prevlake srebra dobivene su metodom kemijske redukcije u otopini srebrovog nitrata (AgNO_3) uz dodatak hidrazin – hidrata kao reducensa. Amonijak i octena kiselina korišteni su kao puferi da bi se pH držao u granicama od 10 do 10,6. U ovako pripremljenoj otopini metalni ioni srebra direktno se talože u čistu Ni pjenu. Podaci o

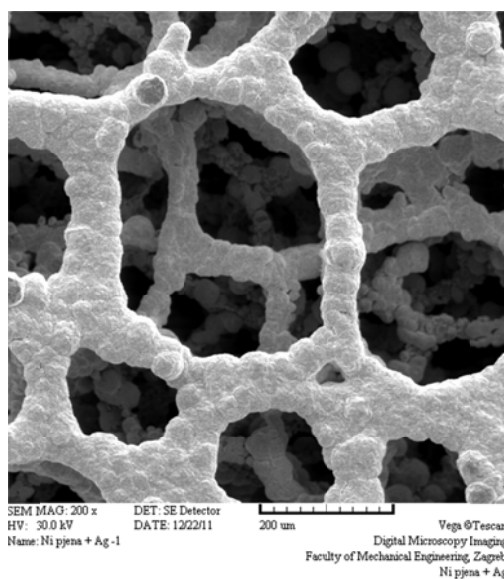
koncentraciji tvari koje čine kupku kao i vrijeme trajanja stvaranja prevlake srebra prikazani su u **Tab. 5**.

Tablica 5 Otopina za prevlaku srebra na Ni pjenu

Komponenta	Koncentracija, <i>M</i>	Ukupno vrijeme, <i>t / s</i>
Srebrov nitrat	0,1	
Amonijak	1,83	
Octena kiselina	0,73	600
Hidrazin-hidrat	0,1	
Dodaci	< 0,01	

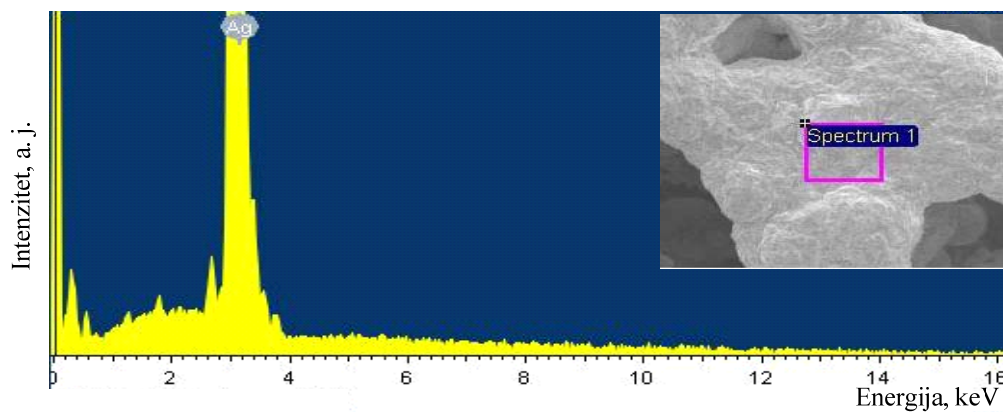
Nakon stvaranja prevlake srebra provedena su mjerenja identična mjerenjima provedenim na čistoj Ni pjenu. Dobiveni rezultati sa zaključcima prikazani su kako slijedi:

- 1) Morfologija površine određena je SEM analizom (**Sl. 6.14**).



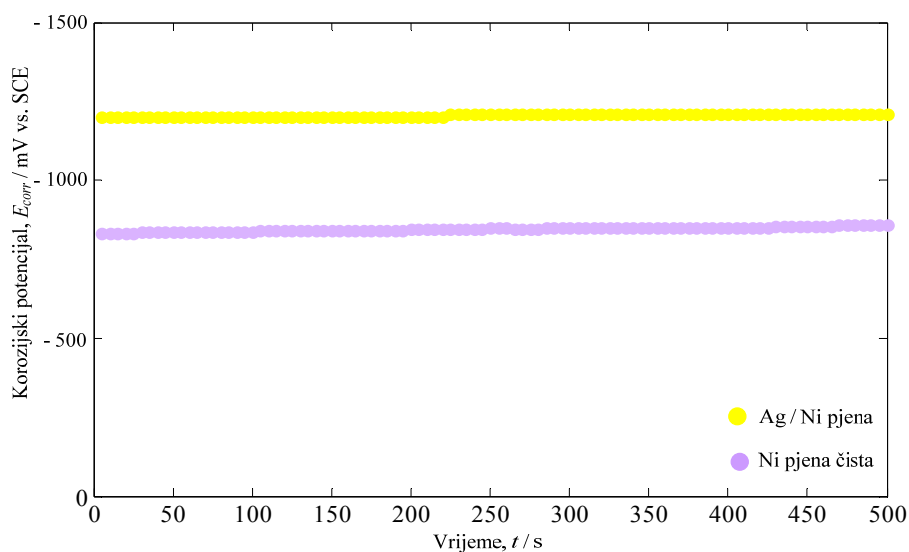
Slika 6.14 Struktura Ag / Ni pjene, SEM [87]

- 2) EDS analizom određena je mikroanaliza kemijskog sastava Ag / Ni pjene (Sl. 6.15) s intenzitetom srebra od 100 %.



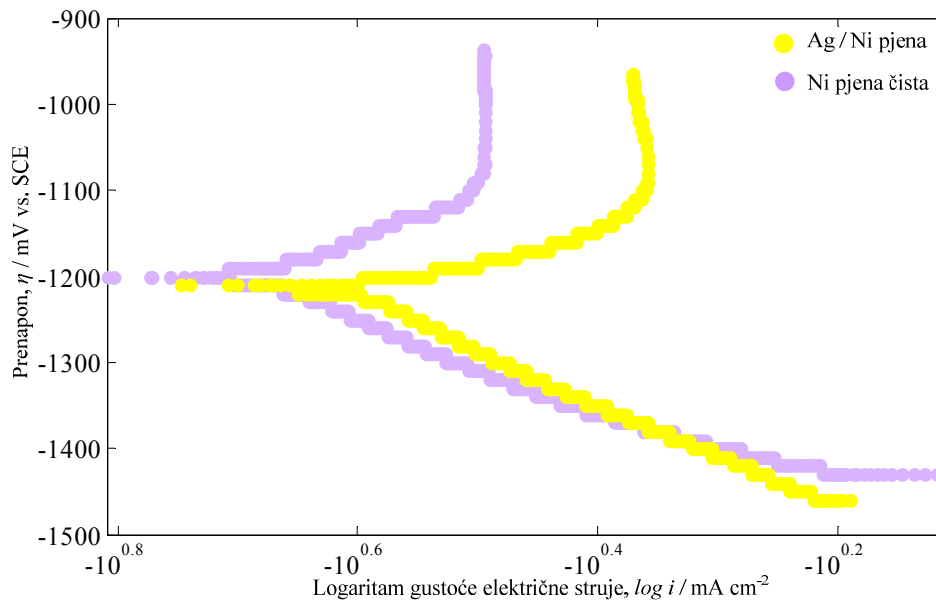
Slika 6.15 EDS analiza Ag / Ni pjene: Mjesto ispitivanja (spectrum 1) i kemijski sastav [87]

- 3) Veće je generiranje vodika kod Ag / Ni pjene.
- 4) Povećanje prenapona elektrode smanjuje otpor prijenosu naboja tijekom procesa.
- 5) Rezultati dobivenih vrijednosti korozijskog potencijala pokazuju veći korozijski potencijal Ag / Ni pjene koji iznosi $E_{corr} = 1,25$ V vs. SCE u odnosu na čistu Ni pjenu gdje taj korozijski potencijal iznosi $E_{corr} = 0,8$ V vs. SCE. Dijagrami su prikazani na Sl. 6.16.



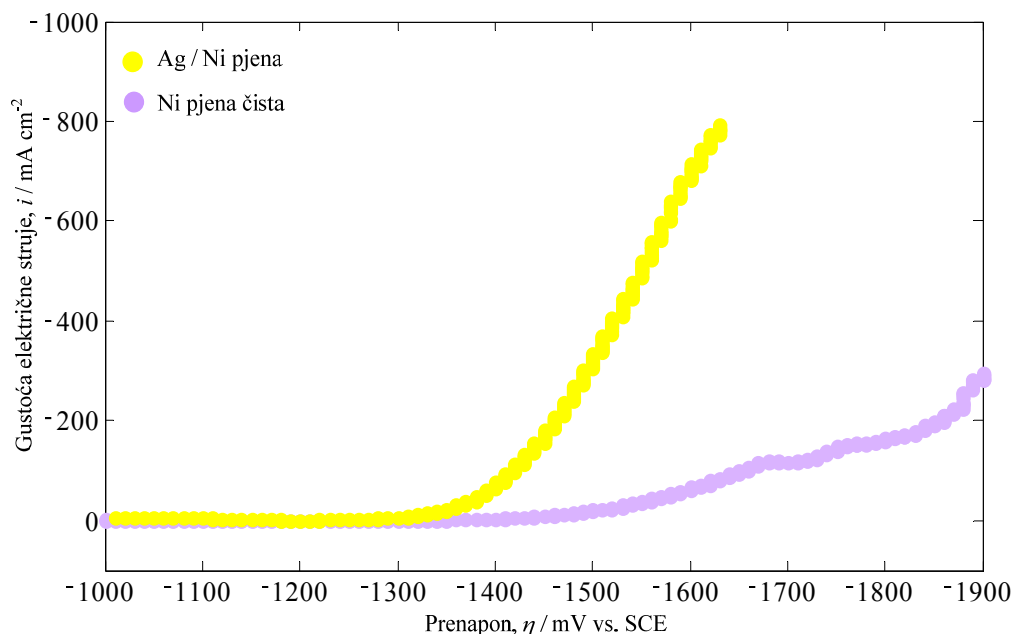
Slika 6.16 Dijagram korozijskog potencijala čiste Ni pjene i Ag / Ni pjene

- 6) Tijekom polarizacije unutar Tafelovog snimanja od ± 250 mV u odnosu na E_{corr} (SI. 6.17) vidljivo je veće generiranje vodika kod Ag / Ni pjene u odnosu na čistu Ni pjenu.



Slika 6.17 Polarizacijske krivulje: dijagrami anodne i katodne (Tafelove) polarizacije za čistu Ni pjenu i Ag / Ni pjenu

- 7) Šire anodno područje Ag / Ni pjene potvrđuje veće generiranje vodika u odnosu na čistu Ni pjenu pri jednakim vrijednostima prenapona.
- 8) Veće generiranje vodika omogućeno je rasponom gustoće korozijske struje između 100 mA cm^{-2} i 800 mA cm^{-2} (SI. 6.18).



Slika 6.18 Potenciodinamičke krivulje čiste Ni pjene i Ag / Ni pjene

Otpori elektrolita manji su za Ag / Ni pjenu. Značajno je smanjen otpor prijenosu naboja: kod čiste Ni pjene izmjeren je veći otpor u odnosu na Ag / Ni pjenu za istu vrijednost frekvencije. Ovi rezultati pokazuju da bi u budućem radu imalo smisla koristiti srebrnu prevlaku na elektrodama.

6.1.2. Dijafagma - Zirfon®

U konstrukciji opisanog alkalnog elektrolizatora dijafragma koja se koristila je Zirfon® promjera Φ 110 mm i debljine 0,4 mm proizvođača Vito, Flemish Institute for Technological Research [116] iz Belgije. Zirfon® je kompozitni materijal simetrično obložen polisulfonskom mrežom i cirkonijevim oksidom (ZrO_2) kao anorganskom ispunom. Osnovne značajke Zirfona® su: trajna vlažnost u vodi i elektrolitu, dimenzionalno je stabilan što znači bez efekta skupljanja, zatim vrlo je robustan, odnosno ojačan tkaninom, stabilan je u jako lužnatom radnom mediju, dostupan je za različite temperature te ima niski ionski otpor. Isporučuju se u

rolama širine do 1,6 m ili u pravokutnim listićima, a na zahtjev može biti rezan na manje ili veće dimenzije (Sl. 6.19). Kako sadrži puno vlage, potrebno je izvorni paket držati zatvorenim, na hladnom mjestu i zaštićenom od sunca da bi se taj sadržaj vlage i zadržao. Može se ovlaživati demineraliziranom vodom u maloj kadici [79, 80].



Slika 6.19 Zirfon® dijafragma

Dijafragma kao dio konstrukcije elektrolizatora omogućava nesmetano izdvajanje proizvedenih mjehurića vodika i kisika, odnosno sprječava njihovo miješanje. Osnovna značajka dijafragme je da je propusna za ione. Da bi dijafragma u konstrukciji elektrolizatora učinkovito obavljala svoju funkciju ugrađene su brtve kako bi se spriječila mogućnost kruženja elektrolita preko (uokolo) površine dijafragme.

6.2. Podsustav za kruženje elektrolita

Da bi elektrolit kružio kroz PVH2 sustav potrebne su dodatne komponente koje bi to omogućile, a koje su ovdje pod zajedničkim imenom nazvane podsustav za kruženje elektrolita. Podsustav obuhvaća separatore, spremnike elektrolita, spremnike za pohranu, pumpe, PV modul za opskrbu pumpi energijom, skupljači nečistoća i elektrolit. S obzirom na

njihovu neupitnu važnost i složenost svaka od ovih komponenti opisana je u tekstu koji slijedi.

6.2.1. Separator

Konstrukcija separatora prošla je kroz nekoliko modifikacija jer razdvojiti proizvedene plinove vodika i kisika od kapljevite faze predstavlja veliki izazov. Potrebno je njihovo potpuno odvajanje da bi iskoristivost elektrolizatora pa tako i cijelog PVH2 sustava bila veća. Prema tipu, separatori kao podsustavi ovdje opisanog PVH2 sustava horizontalne su izvedbe, cilindričnog oblika s ugrađenim pregradama. Njihova konačna izvedba prikazana je na **Sl. 6.20**.



Slika 6.20 Separator za razdvajanje proizvedenih mjehurića vodika, odnosno kisika od kapljevite faze radnog medija (x2 u PVH2 sustavu)

Postavljena je 21 pregrada visine $\frac{3}{4}$ promjera separatora kako bi se izdvajanje proizvedenih mjehurića vodika, odnosno kisika odvijalo po cijeloj dužini separatora. Njegova izvedba je relativno jednostavna uz mogućnost nadogradnje novim segmentima ovisno o potrebnom kapacitetu sustava. Samo za vezu prema različitim izvedbama separatora, npr.

Gravitacijska separacija je bolja kod malih brzina [117, 118]. Kako bi se poboljšao proces odvajanja plinovite od kapljevite faze, u PVH2 sustav ugrađeni su spremnici elektrolita: jedan na vodikovoj, jedan na kisikovoj strani (Sl. 6.21).



Slika 6.21 Spremnik elektrolita koji ima dodatnu funkciju razdvajanja proizvedenih mjehurića vodika, odnosno kisika od kapljevite faze radnog medija (x2 u PVH2 sustavu)

Također je moguće dodati i segmente s funkcijama koje bi mogle utjecati na poboljšano razdvajanje faza (npr. ugradnja grijača, hvatača nečistoća, ultrazvučnih sondi, ugradnja pregrada za raspršivanje mlaza iz ulazne cijevi..). Dakle, osnovna značajka separatora je da omogući odvajanje, odnosno da osigura vrijeme potrebno za odvajanje proizvedenih mjehurića vodika, odnosno kisika na način da se smanji brzina kapljevite faze te omogući suprotno kruženje faza.

6.2.2. Spremnik za pohranu vodika i kisika

Spremnici kao dio PVH2 sustava omogućavaju pohranu proizvedenih mjehurića vodika, odnosno kisika. Konstruirani su iz dva dijela: gornji spremnik (vanjskog promjera 134 mm i

unutarnjeg promjera 128 mm) i donji spremnik (vanjskog promjera 185 mm i unutarnjeg promjera 179 mm). Gornji spremnik postavljen je ekscentrično u odnosu na donji spremnik (pomaknut za 10 mm) kako bi se omogućio lakši pristup otvorima i cjevčicama unutar spremnika. Spremnik je prikazan na **Sl. 6.22**.



Slika 6.22 Spremnik za pohranu proizvedenih mjehurića vodika, odnosno kisika (x2 u PVH2 sustavu)

Spremanje vodika i kisika obavlja se na način da plin pod tlakom ulazi u spremnik kroz cjevčicu smještenu unutar donjeg spremnika i potiskuje vodu koja izlazi van iz spremnika kroz drugu cjevčicu koja je u cijelosti potopljena. Pri vrhu spremnika počinju se nakupljati molekule proizvedenih plinova. Ovako dimenzioniran spremnik omogućava odvijanje procesa u trajanju cca 45 minuta pri najjačem globalnom Sunčevom ozračenju od 1000 W m^{-2} .

6.2.3. Pumpa

U PVH2 sustav uvedene su dvije centrifugalne pumpe (Sl. 6.23) s ciljem ispitivanja utjecaja povećanja brzine kruženja elektrolita kroz sustav na proizvodnju vodika.



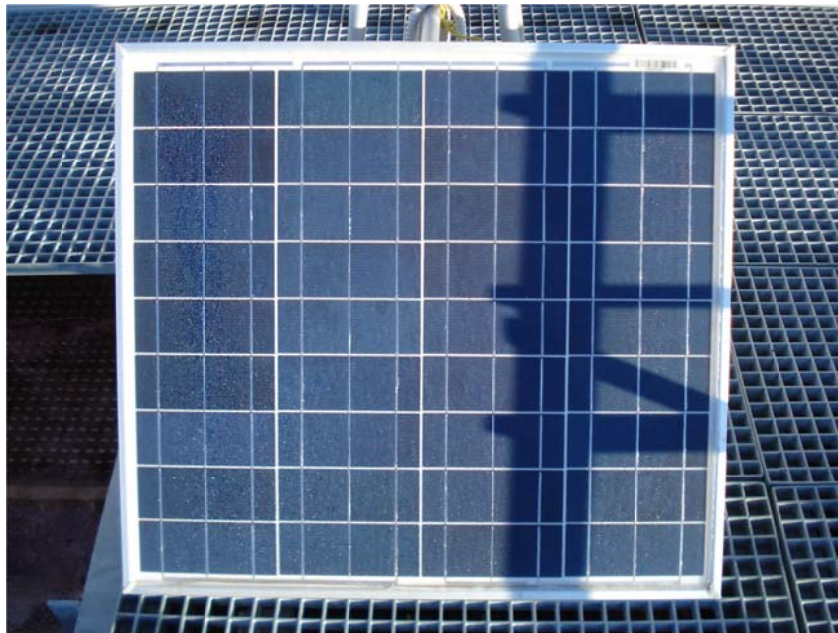
Slika 6.23 DC12V Centrifugalna pumpa 103GPH (P - 38I) TL - B07 (x2 u PVH2 sustavu)

Pumpa je odabrana u odnosu na otpore koje je potrebno svladati tijekom procesa elektrolize. Kućište pumpe izrađeno je od keramike, a prema tehničkoj dokumentaciji njene osnovne značajke su: radni napon = 12 - 24 V DC, radna električna struja = 0,8 A, kapacitet = 12 l min⁻¹, visina dobave = 6 m, buka ≤ 55 dBA / 10 cm, radna temperatura = od - 35 °C do + 105 °C, vrijeme rada do prvog servisa = više od 26000 h, masa = 220 g, dimenzije = 92 x 62 x 45 mm. Tijekom eksperimenta mjeri se snaga svake pumpe s ciljem određivanja električne energije koju one troše da bi se to dovelo u relaciju s eventualno postignutom većom proizvodnjom vodika.

6.2.4. Fotonaponski (PV) modul za opskrbu pumpi energijom

Kod vanjskih mjerenja energija potrebna za rad pumpi tijekom mjerenja dobiva se preko zasebnog PV modula snage 50 W (Sl. 6.24), odnosno iz posebnog dvo - kanalnog

laboratorijskog izvora električne energije kod unutarnjih mjerenja. Prema proračunatim potrebama za energijom potrebnih za pumpe u PVH2 sustavu PV članci ovog modula povezani su kod naručitelja te je modul kao takav dostavljen. On je cca 15x veće snage nego što je potrebno za rad pumpi, ali je napon odgovarajući.



Slika 6.24 PV modul za opskrbu pumpi električnom energijom – Model: SL - 50P

Ovaj PV modul izrađen je od monokristalnog silicija. Njegove pripadajuće značajke su: $U_{oc} = 22,5 \text{ V}$, $I_{sc} = 3,02 \text{ A}$, $P_{max} = 50 \text{ W} \pm 3 \%$, $U_{mpp} = 18 \text{ V}$, $I_{mpp} = 2,78 \text{ A}$. Instaliran je na krovu zgrade Laboratorija u ravnini s PV modulom instaliranim za napajanje elektrolizatora.

6.2.5. Hvatač nečistoća

Vrlo važna značajka elektrolita u PVH2 sustavu je njegova čistoća. Da bi se konstantno tijekom rada sustava elektrolit održavao čistim te tako zadržale njegove jednake značajke od

početka do kraja eksperimentalnih mjerenja, ugrađeni su hvatači nečistoća i na vodikovoj i na kisikovoj strani (Sl. 6.25).



Slika 6.25 Hvatač nečistoća (x2 u PVH2 sustavu)

Budući da je promjer pora originalno ugrađene mrežice u hvatač nečistoća prevelik za nečistoće koje se mogu naći u elektrolitu, u svaki od ova dva hvatača dodatno je stavljena Ni pjena → Ni pjena iz koje su izrađene i elektrode. Na ovaj način poboljšana je funkcija hvatača nečistoća što se i vizualno može vidjeti ako se snimi elektrolit prije i nakon eksperimentalnog mjerenja.

6.2.6. Elektrolit

Elektrolit koji se koristio kao radni medij u svim provedenim eksperimentalnim mjerenjima je vodena otopina KOH. Priprema se na način da se granule KOH otope u destiliranoj vodi (Sl. 6.26) čija masa ovisi o koncentraciji koju se želi dobiti.



Slika 6.26 Priprema elektrolita: granule KOH (lijevo) i destilirana voda (u čaši desno)

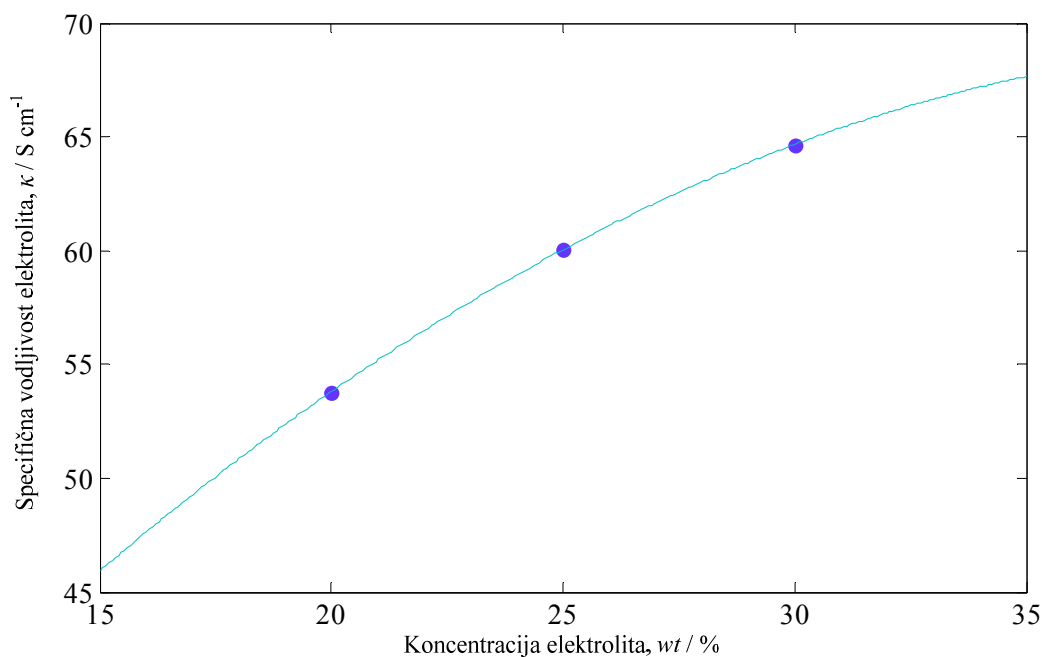
Fizikalno – kemijske značajke elektrolita određene su mjernim uređajem pH metrom, Mettler Toledo pri sobnoj temperaturi od 25 °C. Za ispitivanje pH elektrolita koristila se elektroda dok se za određivanje vodljivosti i otpora elektrolita koristio konduktometar oznake Mettler Toledo InLab®740. Izmjerene vrijednosti prikazane u **Tab. 6** dovode u vezu koncentraciju i vodljivost elektrolita. Vrijednosti su određene za koncentraciju elektrolita od *wt* 20 %, *wt* 25 % i *wt* 30 %.

Tablica 6 Izmjerene fizikalne veličine elektrolita

Koncentracija elektrolita, %	pH	Vodljivost, S cm ⁻¹	Otpor, Ω cm
20	13,022	53,8	18
25	13,239	60,05	16,5
30	13,508	64,67	15,4

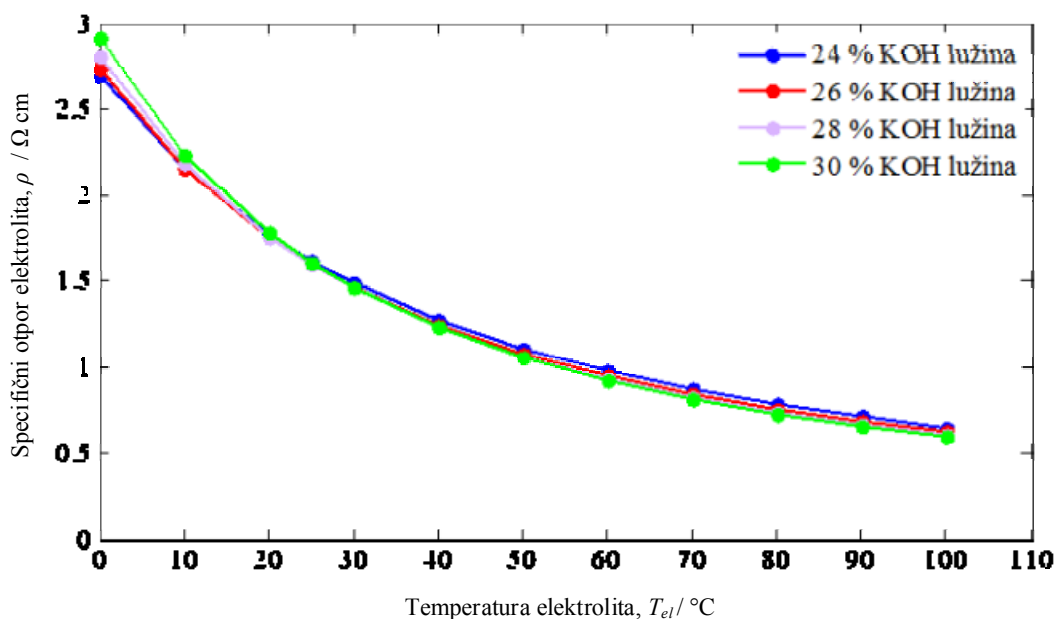
Zaključuje se da s povećanjem koncentracije elektrolita raste njegova vodljivost. No, to se odvija do određene vrijednosti. Prema provedenom eksperimentu, granična vrijednost koncentracije elektrolita za koju se preporuča da ne prelazi *wt* 35 % KOH lužina. Iznad te

vrijednosti promjene u vodljivosti nemaju veći utjecaj (Sl. 6.27).



Slika 6.27 Specifična vodljivost KOH lužine kao elektrolita u funkciji koncentracije

Provedeno ispitivanje elektrolita bilo je neophodno kako bi se odabrala optimalnija vrijednost koncentracije elektrolita za eksperimentalna mjerenja. Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima iz literature [119]. Na Sl. 6.28 prikazan je utjecaj promjene temperature na otpor elektrolita R_{el} , odnosno specifični otpor elektrolita ρ . Koncentracije elektrolita na kojima se proučavao taj utjecaj su wt 24 %, wt 26 %, wt 28 % i wt 30 % na vrijednostima temperatura $T_{el} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{el} = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{el} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{el} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{el} = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{el} = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{el} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{el} = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{el} = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{el} = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{el} = 90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i $T_{el} = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 6.28 Promjena specifičnog otpora elektrolita u ovisnosti o promjeni temperature elektrolita

Na specifični otpor elektrolita promjena temperature najveći utjecaj ima u području od $T_{el} = 0$ °C do $T_{el} = 40$ °C što se vidi na dijagramu u strmijem položaju krivulja [119]. Nakon temperature od $T_{el} = 40$ °C također se vide utjecaji na promjenu specifičnog otpora elektrolita, ali su oni neznatni što se vidi u položnijim krivuljama. Odabrana koncentracija elektrolita za sva provedena eksperimentalna mjerenja u ovoj disertaciji je *wt* 25 % KOH lužina jer na sobnoj temperaturi nije primijećeno izlučivanje KOH. Ako bi koncentracija bila *wt* 30 % KOH lužina, dobila bi se nešto bolja vodljivost na višim temperaturama, ali bi se KOH izlučivao na nižim temperaturama, odnosno kada elektrolizator ne radi.

6.3. Fotonaponski (PV) modul

PV modul u opisanom PVH2 sustavu sastavljen je od 72 PV članka međusobno povezana serijski i paralelno (SI. 6.29). Okvir PV modula izrađen je od nehrđajućeg čelika oznake AISI 304, a za njega su PV članci pričvršćeni metalnim vijcima. Njegova ukupna snaga je 100 W.

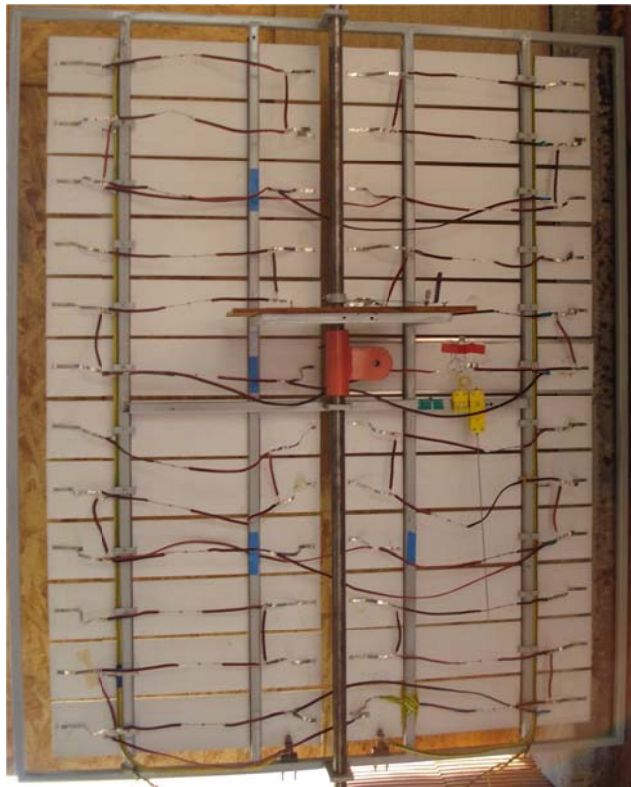


Slika 6.29 PV modul u PVH2 sustavu za napajanje elektrolizatora

Za mjerenje temperature PV modula na jedan PV članak ugrađen je osjetnik temperature (termopar) koji je dalje proveden do mjerne centrale. Osjetnik globalnog Sunčevog ozračenja smješten je u ravnini s PV modulom. PV modul kablovima je spojen na elektrolizator preko sklopke koja se nalazi u unutrašnjosti Laboratorija.

6.3.1. Struktura PV modula

Korišteni PV članci dimenzija su 125 x 65 mm izrađeni od monokristalnog silicija. PV modul strukturiran je na način da su PV članci spojeni serijski i paralelno (**Sl. 6.30**) prema okvirno proračunatoj snazi potrebnoj za napajanje elektrolizatora.

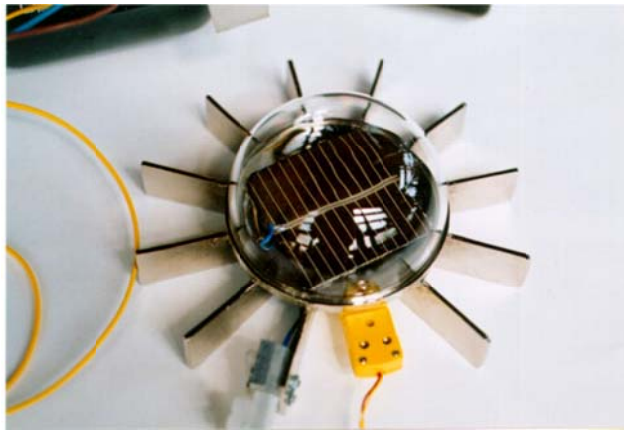


Slika 6.30 Struktura spajanja PV članaka u PV modul u PVH2 sustavu

Ukupan broj od 72 PV članka podijeljen je u dvije skupine po 36 PV članaka. Ukupan broj dioda ugrađenih u PV modul za kompenzaciju eventualnog zasjenjenja je 24.

6.3.2. Osjetnik globalnog osunčanja - piranometar

Osjetnici globalnog osunčanja (piranometri) dolaze u različitim izvedbama, a za potrebe ove doktorske disertacije koristio se osjetnik globalnog osunčanja (piranometar) koji radi na principu PV članka (Sl. 6.31).



Slika 6.31 Osjetnik globalnog osunčanja (piranometar)

Pripadajuće komponente električnog kruga su: PV osjetnik s ugrađenim PV člankom, električnim otpornikom i termoparom. Geometrija PV članka je 50 x 50 mm. Osnovni materijal izrade je monokristalni silicij. Njegova pripadajuća električna struja kratkog spoja iznosi $I_{sc} = 0,75$ A i pripadajući napon otvorenog kruga je $U_{oc} = 0,6$ V [97].

6.4. Podsustav za mjerenje i prikupljanje izmjerenih podataka

Podsustav za mjerenje i prikupljanje izmjerenih podataka obuhvaća mjerna mjesta, mjerne osjetnike, mjernu centralu i prijenosno računalo. Na ovaj način omogućeno je kvalitetno prikupljanje podataka i njihova kasnija obrada. Nazivi mjernih mjesta i značajke mjernih osjetnika kao i opis računalom podržanog prikupljanja i obrade izmjerenih podataka opisani su u tekstu kako slijedi.

6.4.1. Mjerna mjesta

Da bi se konstruirani PVH2 sustav opisao, bilo je potrebno odrediti mjerna mjesta mjerenih veličina. Ukupno je 18 mjernih mjesta što podrazumijeva mjerene veličine: temperatura, jakost globalnog Sunčevog ozračenja, električna struja, napon, protok i tlak.

Mjerene veličine PVH2 sustava su:

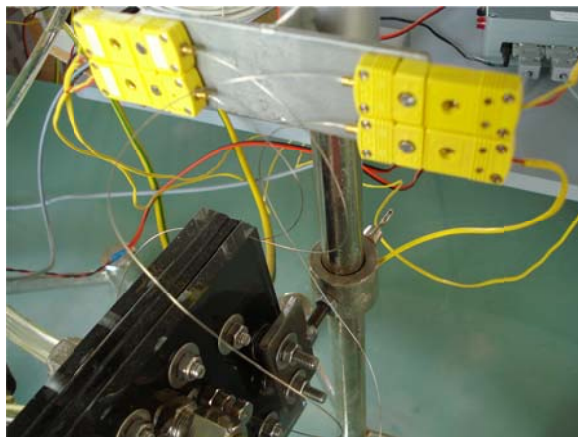
1. Ulazna temperatura elektrolita u elektrolizator na vodikovoj strani,
2. Izlazna temperatura elektrolita iz elektrolizatora na vodikovoj strani,
3. Temperatura proizvedenog vodika u spremniku,
4. Ulazna temperatura elektrolita u elektrolizator na kisikovoj strani,
5. Izlazna temperatura elektrolita iz elektrolizatora na kisikovoj strani,
6. Temperatura proizvedenog kisika u spremniku,
7. Temperatura PV modula za napajanje elektrolizatora,
8. Temperatura okoline,
9. Napon na PV modulu za napajanje elektrolizatora,
10. Električna struja koju daje PV modul za napajanje elektrolizatora (= Električna struja na elektrolizatoru),
11. Jakost globalnog osunčanja,
12. Napon na PV modulu za napajanje pumpi (= Napon pumpe),
13. Električna struja na pumpi na vodikovoj strani,
14. Protok elektrolita na vodikovoj strani,
15. Tlak u spremniku proizvedenog vodika,
16. Električna struja na pumpi na kisikovoj strani,
17. Protok elektrolita na kisikovoj strani,
18. Tlak u spremniku proizvedenog kisika.

6.4.2. Mjerni osjetnici

Osnovni kriterij za odabir mjernih osjetnika bio je otpornost na radni medij, odnosno elektrolit (u ovom slučaju vrlo jaka lužina, 25 % otopina KOH).

Mjerni osjetnici koji su zadovoljili potrebne kriterije i koji su ugrađeni u opisani PVH2 sustav su:

1. Mjerni osjetnik temperature (termopar) K – tip (Sl. 6.32):



Slika 6.32 Osjetnici temperature (termoparovi) K - tipa na sustavu elektrolizatora (x8 u PVH2 sustavu)

Ovaj tip osjetnika temperature (termopara) sastoji se od pozitivnog dijela (90 % Ni i 10 % krom (Cr)) i negativnog dijela (95 % Ni, 2 % Al, 2 % mangan (Mn) i 1 % Si). Raspon temperatura za koji se koristi je od - 32 °C do + 1300 °C. Plašt osjetnika koji je u kontaktu s elektrolitom izrađen je od nehrđajućeg čelika oznake AISI 316.

2. Mjerni osjetnik diferencijalnog tlaka: PX26 – 001 DV (Sl. 6.33):



Slika 6.33 Osjetnik diferencijalnog tlaka PX26 – 001 DV (x2 u PVH2 sustavu)

Osnovne značajke ovog osjetnika su: raspon tlaka od 0 bar do 0,0689476 bar, raspon radnih temperatura od - 40 °C do + 85 °C, točnost očitavanja od $\pm 1 \%$ i vrijeme odziva od 1 ms. Membrana koja je u kontaktu s vodikom, odnosno kisikom izrađen je od silikona.

3. Mjerni osjetnik protoka: FT - 210 (Sl. 6.34):



Slika 6.34 Osjetnik protoka FT - 210 (x2 u PVH2 sustavu)

Ovaj osjetnik radi na principu da protok uzrokuje rotaciju lopatica rotora kutnom brzinom koja je direktno proporcionalna brzini elektrolita. Njegove značajke su: raspon protoka od $0,1 \text{ l min}^{-1}$ do $2,5 \text{ l min}^{-1}$, raspon radnih temperatura od - 20 °C do + 100 °C, točnost očitavanja od $\pm 3 \%$ s potrebnim napajanjem u rasponu od 5 V do 24 V DC. Osjetnici tlaka i osjetnici protoka zahtijevaju svoja napajanja da bi mogli funkcionirati. Njihov naponski izlaz koji odgovara trenutnoj vrijednosti mjerene veličine temeljem baždarnih krivulja daje stvarnu vrijednost te veličine.

6.4.3. Računalom podržano prikupljanje i obrada izmjerenih podataka

Podaci se prikupljaju u mjernoj centrali HP 3852A koji se automatski šalju u prijenosno računalo (Sl. 6.35) i spremaju u Microsoft Office Excel datoteke. Obrada podataka obavlja se u Softwer-u koji se odabere. Ovdje se obrada radila u Matlab Software - u.

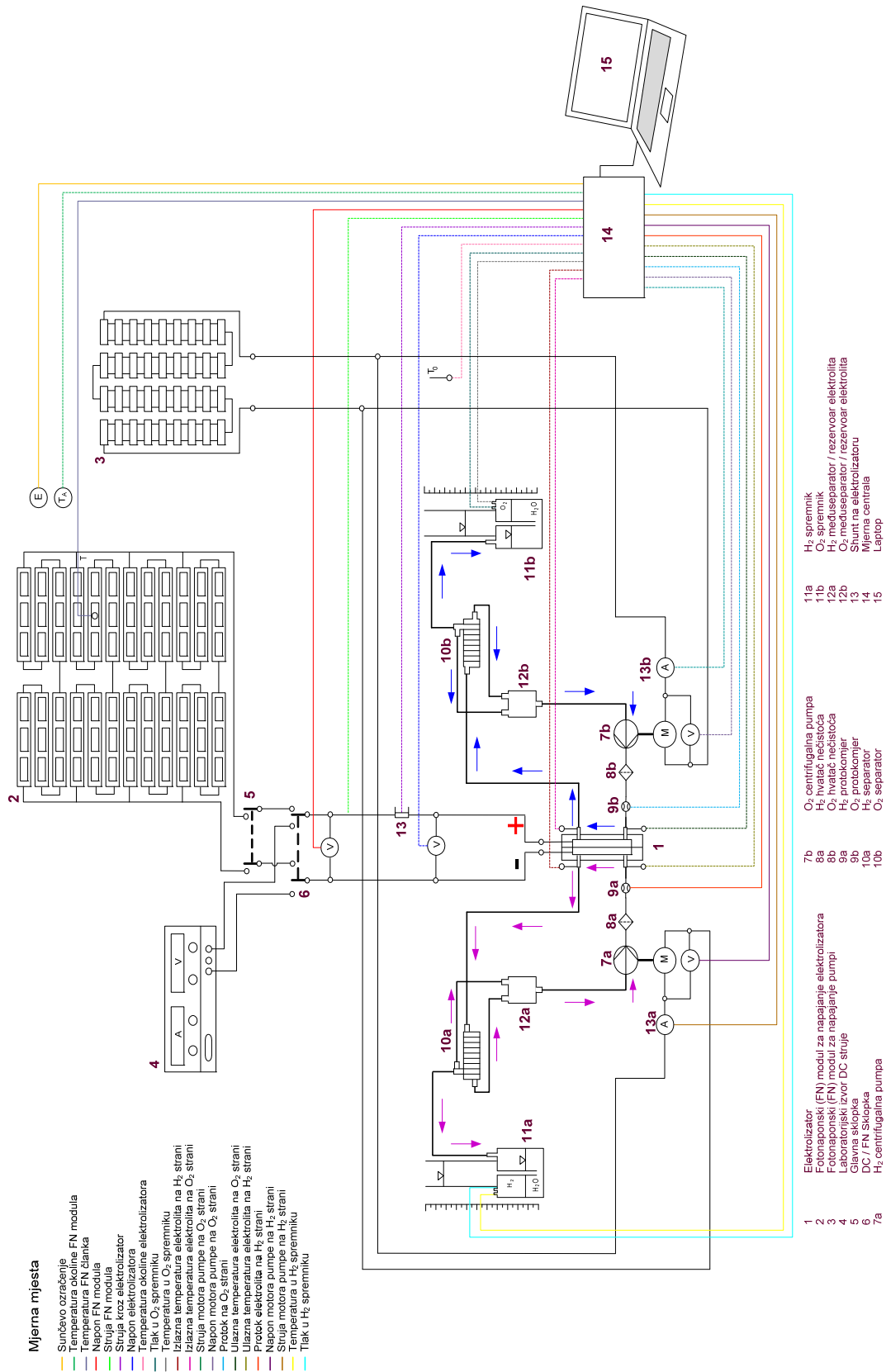


Slika 6.35 Sustav za prikupljanje i obradu mjerenih vrijednosti mjernih veličina

LabView kompatibilna aplikacija HP3852_20 channels namijenjena je prikupljanju podataka s 20 kanala mjerne centrale u točno predefiniciranoj konfiguraciji: 44708A brzi voltmetar i 44701A 5 ½ spori digit voltmetar. Komunikacija između prijenosnog računala i mjerne centrale omogućena je preko USB / GPIB sabirnice korištenjem NI drivera GPIB - USB - HS. Očitavanje se izvodi ciklički najvećom mogućom brzinom koja najvećim dijelom ovisi o vremenu izvođenja programske petlje LabView programa i o ukupnom broju kanala koji se očitavaju. Generalno, aplikacija omogućava odabir tipa mjerenja, aktivnih kanala, vrijeme trajanja snimanja i pohranjivanje. Za postavljanje mjerne staze ovdje opisanog eksperimentalnog PVH2 sustava prethodio je također cijeli niz pripremnih istraživanja o inženjerskim mjerenjima [120 - 122].

6.5. Shema PVH2 eksperimentalnog sustava

Sustav PVH2 sastavljen je iz prethodno opisanih podsustava. Na **Sl. 6.36** prikazana je shema PVH2 s označenim podsustavima i mjernim mjestima. Kako je i opisano, na shemi su dva PV modula: jedan za napajanje elektrolizatora i jedan za napajanje dvije centrifugalne pumpe. Za potrebe unutarnjih eksperimentalnih mjerenja instaliran je i laboratorijski izvor električne energije.



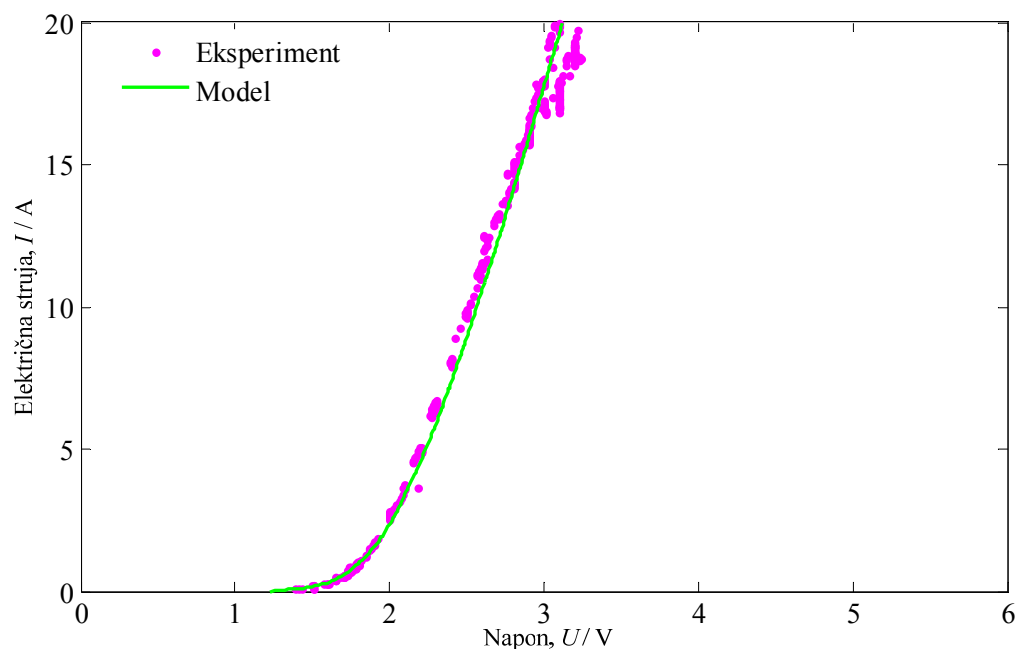
Slika 6.36 Shematski prikaz PVH2 sustava (fotografija na Sl. 6.1)

7. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

U ovom poglavlju prikazani su eksperimentalni rezultati istraživanja i usporedba s rezultatima dobivenih matematičkim modeliranjem i simulacijama. Grafički su prikazane UI karakteristika elektrolizatora i UI karakteristike PV modula s njegovom pripadajućom MPP putanjom. Također je grafički prikazana i njihova ostvarena međusobna usklađenost.

7.1. Provjera matematičkog modela elektrolizatora

UI model prikazan na **Sl. 7.1** grafički je prikaz UI karakteristike elektrolizatora opisane **jedn. (5.1.1)**. Parametri r , s i t u toj jednadžbi određeni su aproksimacijom eksperimentalno snimljene UI karakteristike elektrolizatora također prikazane na istoj slici.

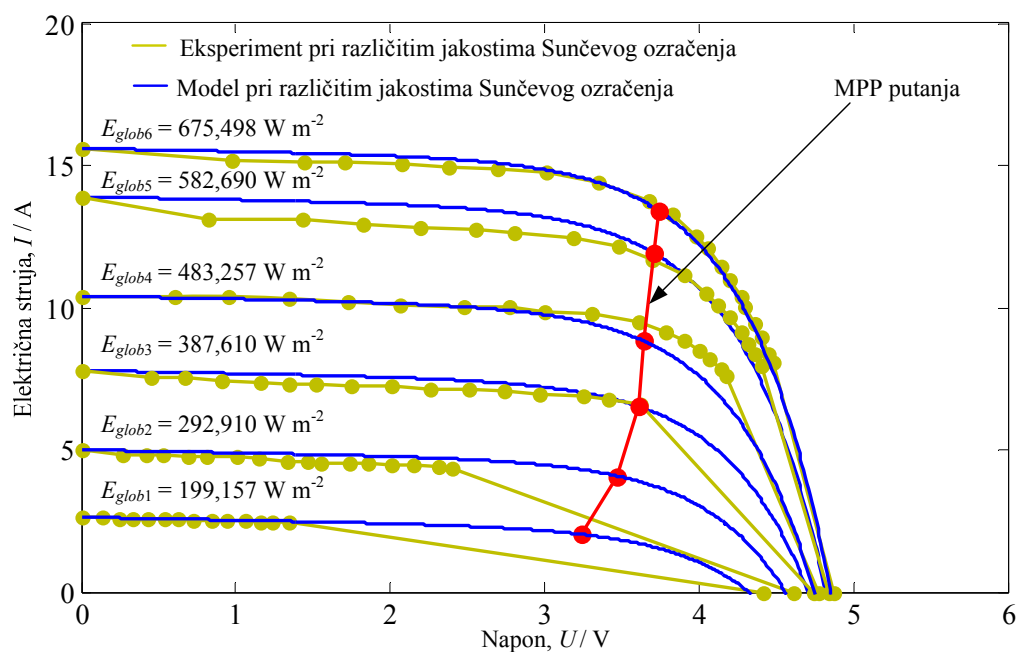


Slika 7.1 Provjera matematičkog modela elektrolizatora

Vrijednosti utjecajnih parametara A_e , r , s i t koji ulaze u model su: $A_e = 3,50 \text{ m}^2$, $r = 0,155 \text{ } \Omega$ m^2 , $s = 0,159 \text{ V}$, $t = 95,80 \text{ A}^{-1} \text{ m}^2$.

7.2. Provjera matematičkog modela PV modula

Provjera matematičkog modela PV modula prikazana na **Sl. 7.2.** provedena je prema **jedn. (5.2.1)**.

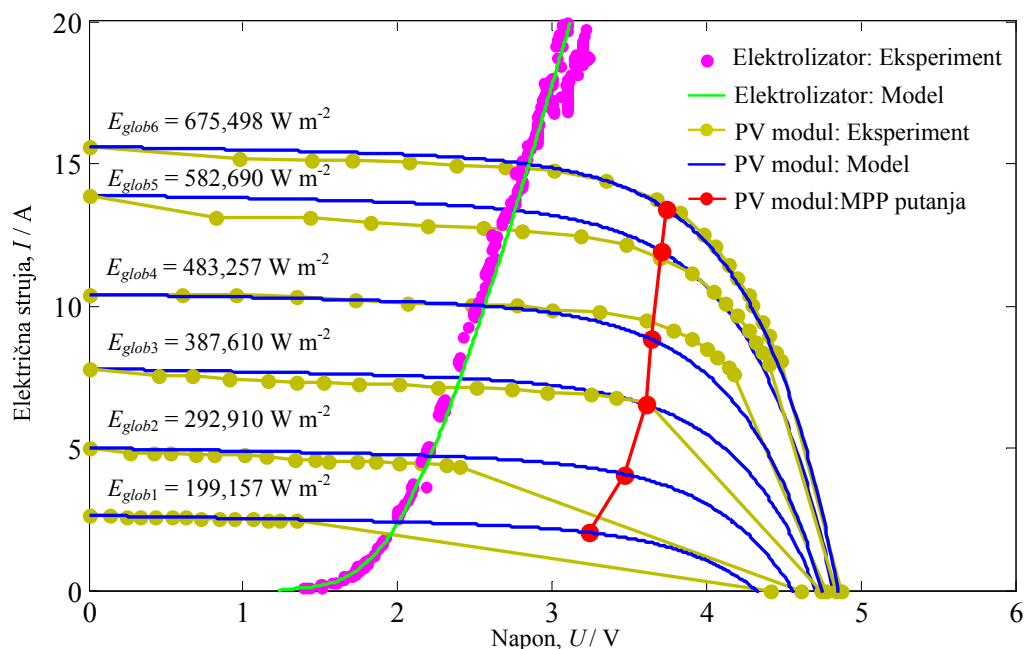


Slika 7.2 Provjera matematičkog modela PV modula

Eksperimentalno dobivene UI karakteristike PV modula pri različitim jakostima globalnog Sunčevog ozračenja i UI karakteristike dobivene matematičkim modelom vrlo dobro se prate. Ostvarena pripadajuća MPP putanja PV modula svojim položajem zadovoljava uvjet približavanja UI karakteristici elektrolizatora.

7.3. Provjera matematičkog modela cjelokupnog PVH2 sustava

Na **Sl. 7.3.** prikazane su eksperimentalne UI karakteristike elektrolizatora i PV modula kako kroz simulaciju njihovih modela tako i kroz eksperimentalno izmjerene točke koje ukazuju na uporabnu vrijednost tih modela. Osim toga, presjecišta UI karakteristika PV modula i UI karakteristike elektrolizatora čine zapravo UI karakteristiku PVH2 sustava. Vidi se da je ona dosta udaljena od MPP putanje u skladu s ranije navedenim u **odjeljcima 5.3.1 do 5.3.3.**

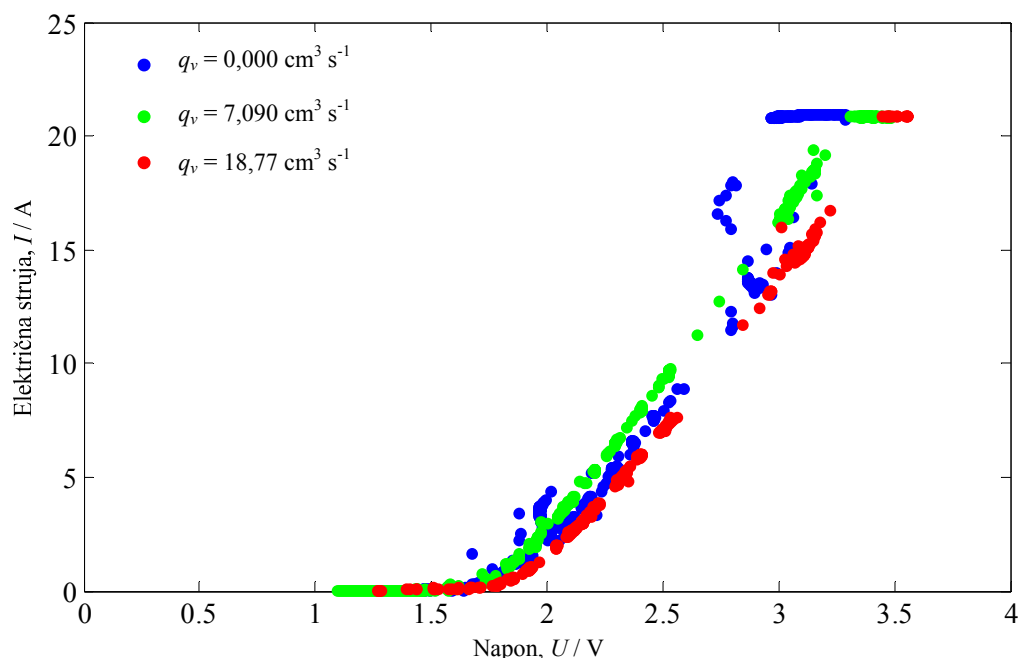


Slika 7.3 Provjera matematičkog modela cjelokupnog PVH2 sustava

Prostor između UI karakteristike elektrolizatora i MPP putanje PV modula ostavlja mogućnost njihovog približavanja spajanjem članaka elektrolizatora u svežnjeve bez rekonstrukcije postojećeg PV modula.

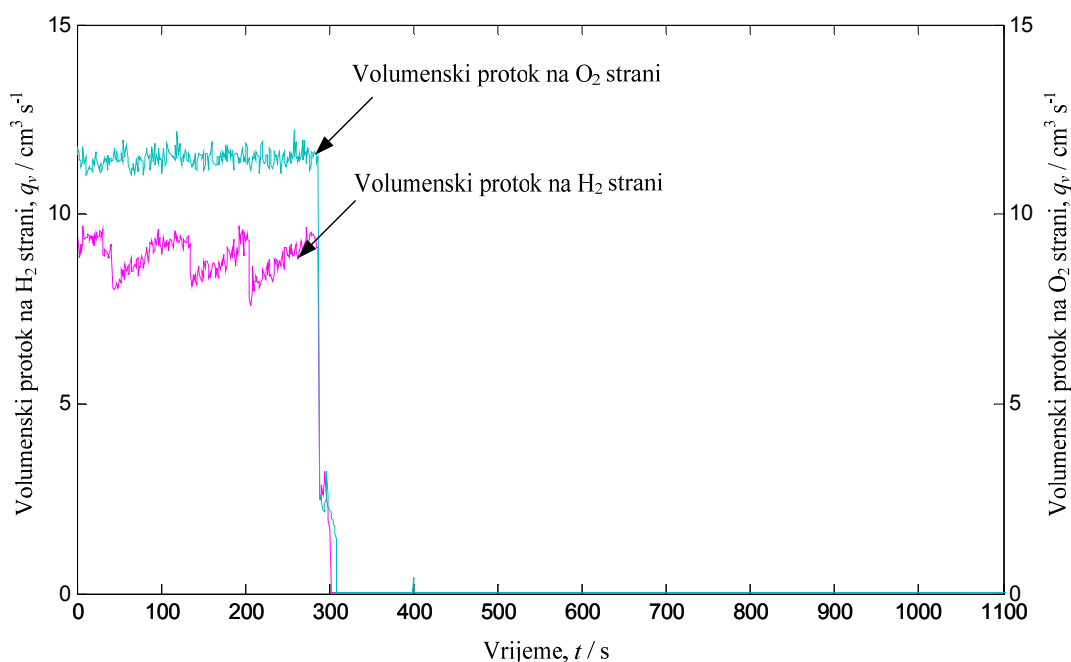
7.4. Eksperimentalno snimljeni podaci PVH2 sustava u realnim uvjetima

Za određivanje UI karakteristika elektrolizatora provedena su eksperimentalna mjerenja. Pri tomu su istraživana dva različita tipa kruženja elektrolita kroz porozne elektrode: prirodno i prisilno. Usporedba dobivenih rezultata prikazana je na **Sl. 7.4** za različite protoke kroz porozne elektrode elektrolizatora. UI karakteristika označena plavim točkicama dobivena je kod isključenih pumpi, UI karakteristika označena zelenim točkicama dobivena je kod manjih protoka pumpi i UI karakteristika označena crvenim točkicama dobivena je kod većih protoka pumpi. Utjecaj brzine kruženja elektrolita kroz elektrode elektrolizatora je neočekivan. Očekivanja su bila da se s povećanjem brzine kruženja elektrolita UI karakteristika elektrolizatora poboljšava, da postaje strmija. To se i događa kod manjih protoka. Međutim, kod većih protoka UI karakteristika se pogoršava → ima manju strminu u usporedbi s eksperimentom kada su pumpe potpuno isključene. Prisilno kruženje elektrolita postignuto je uvođenjem dvije centrifugalne pumpe u sustav → jedna za vodik, jedna za kisik.

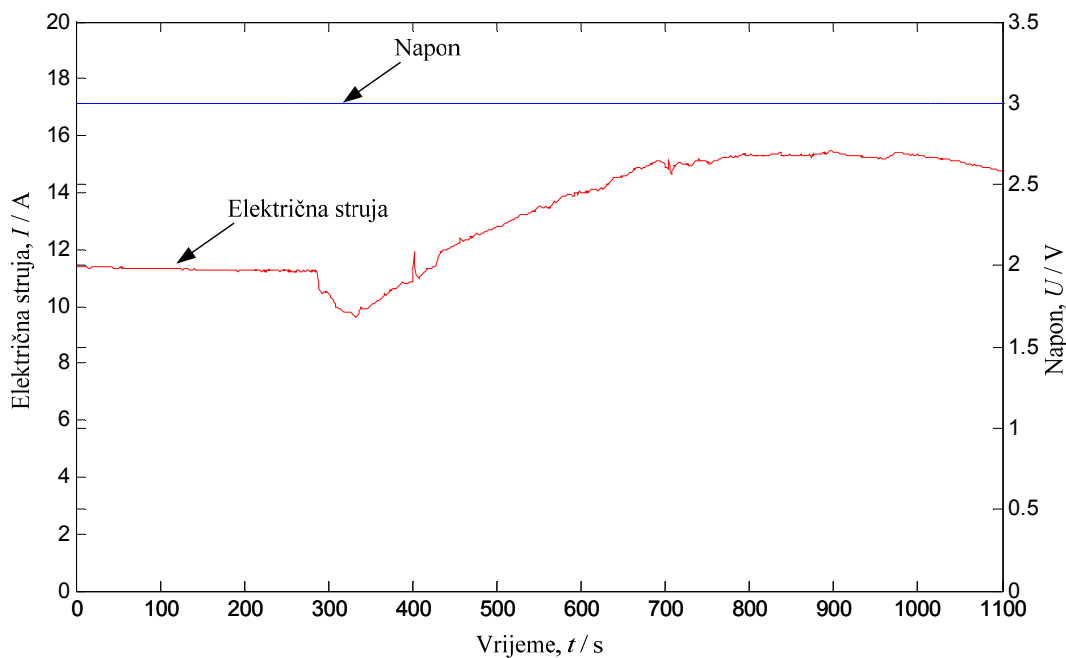


Slika 7.4 Eksperimentalno dobivena usporedba UI karakteristika elektrolizatora s prirodnim i prisilnim kruženjem elektrolita kroz sustav

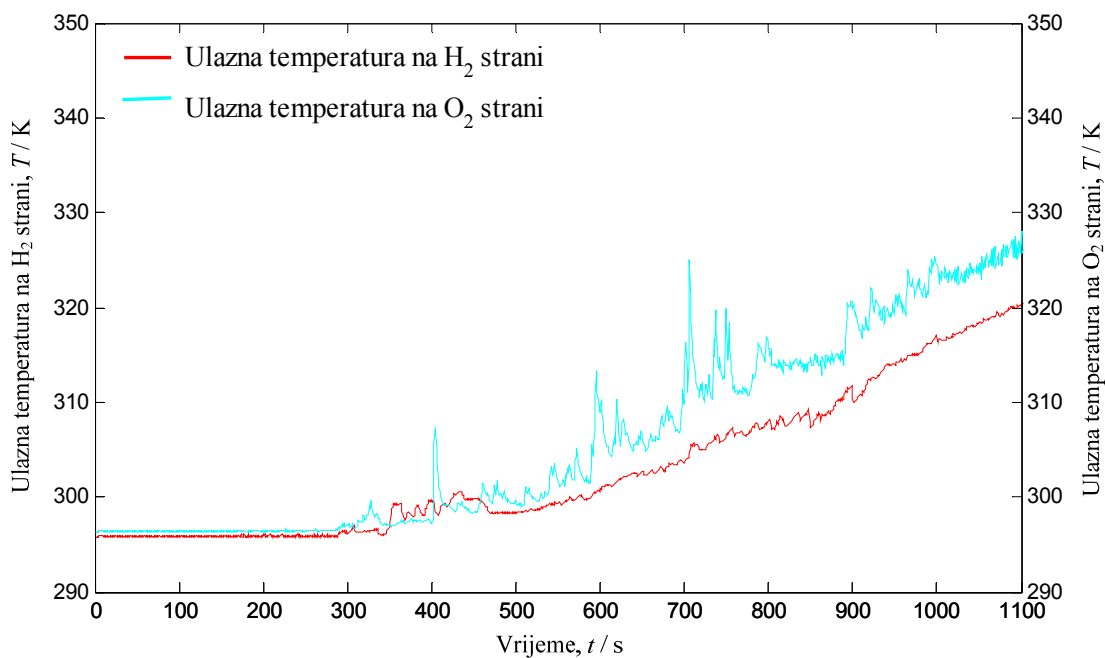
Da bi se pokušalo dobiti objašnjenje za takvo ponašanje UI karakteristike, proveden je slijedeći eksperiment: elektrolizator je priključen na laboratorijski izvor električne struje. Podešeni napon iznosio je $U_{Ely} = 3$ V. Proces elektrolize kod tog napona stabiliziran je kod struje $I_{Ely} = 11,5$ A. U jednom trenutku isključene su obje pumpe (Sl. 7.5). Pri tom su snimani napon, električna struja, protoci elektrolita na vodikovoj, odnosno kisikovoj strani i temperature elektrolita na ulazima i izlazima elektrolizatora. Rezultirajuće ponašanje elektrolizatora prikazano je Sl. 7.6 do Sl.7.8.



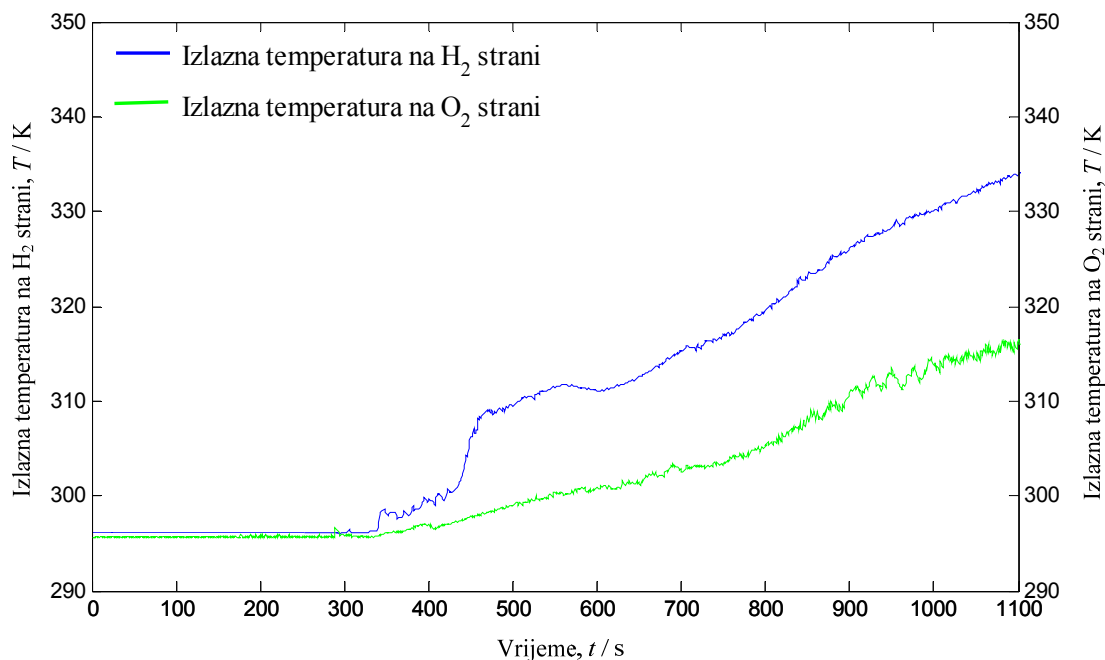
Slika 7.5 Protok elektrolita na vodikovoj, odnosno kisikovoj strani (isključenje pumpi)



Slika 7.6 Promjena električne struje kroz elektrolizator nakon isključenja obje pumpe



Slika 7.7 Promjena ulazne temperature na vodikovoj, odnosno kisikovoj strani (isključenje pumpe nakon 300 s)



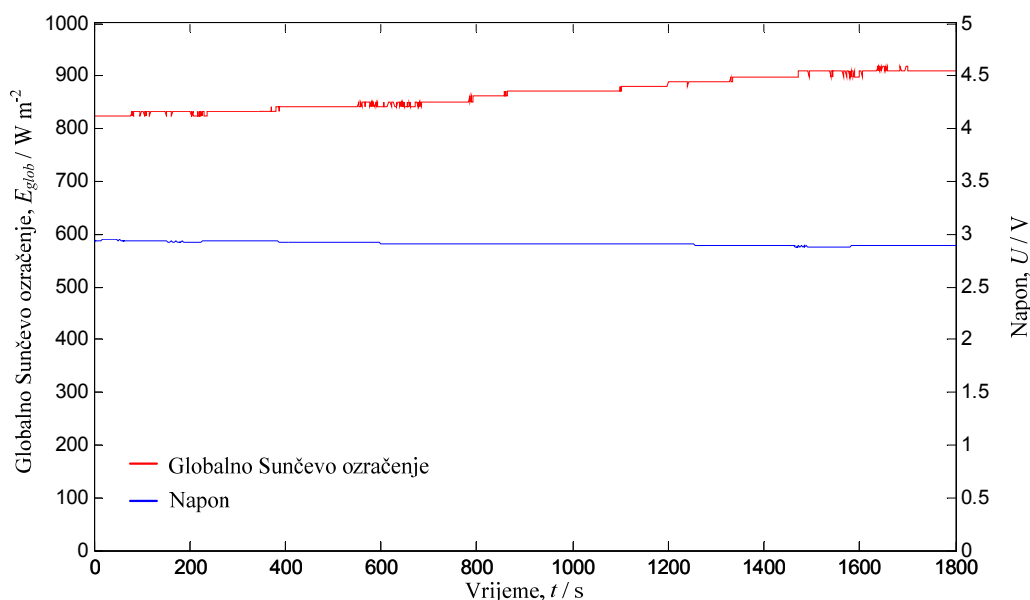
Slika 7.8 Promjena izlazne temperature na vodikovoj, odnosno kisikovoj strani (isključenje pumpi nakon 300 s)

Na **Sl. 7.7** i **Sl. 7.8** vidi se da dok pumpe rade nema promjene temperatura elektrolita. Kad pumpe prestanu raditi, sve temperature u sustavu rastu. Vidi se da napon nakon isključenja pumpi ostaje konstantan što se i očekuje od dobrog laboratorijskog izvora dok električna struja najprije pada, a zatim raste (**Sl. 7.6**). Iz te se slike vidi da period manje struje traje oko 100 s, a period veće struje preko 700 s. Zašto se elektrolizator tako ponaša tek treba istražiti. Očito je jedno: matematički model elektrolizatora treba obuhvaćati i vremensku promjenu prenapona, a ne samo stacionarnu (obuhvaćenu **jedn. 5.1.12**, odnosno **jedn. 5.1.13**).

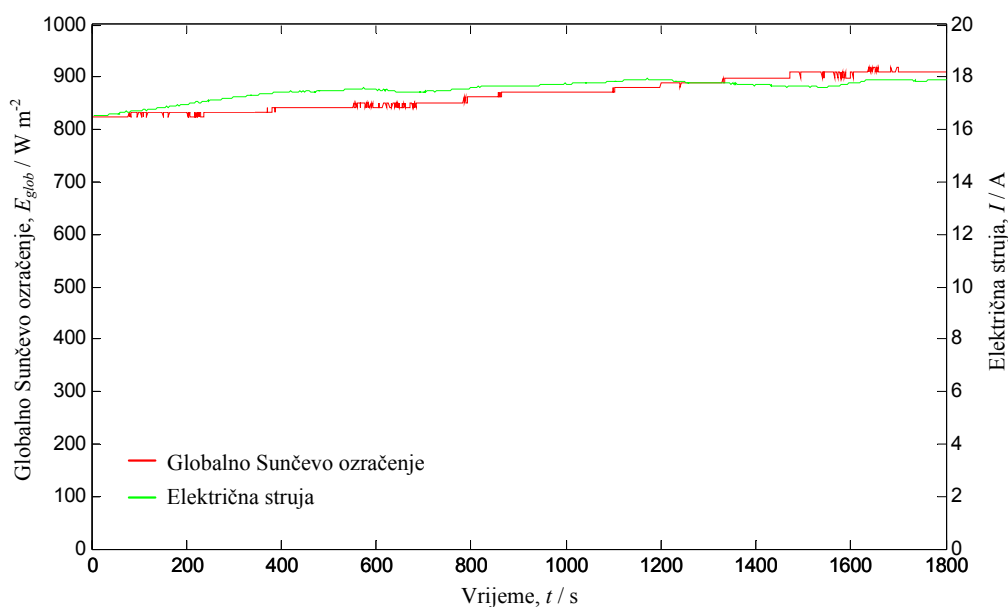
7.4.1. Eksperimentalno snimljeni podaci PVH2 sustava u realnim uvjetima globalnog osunčanja – pumpe isključene

Eksperimentalno su snimani podaci PVH2 sustava u realnim uvjetima osunčanja. Rad sustava se snimao u dva slučaja: kada su pumpe isključene i kada su uključene. Na **Sl. 7.9** do **Sl. 17** prikazani su dobiveni eksperimentalni podaci PVH2 sustava u vremenu kada su pumpe

isključene. Na spomenutim slikama prikazane su vremenske ovisnosti napona, električne struje, električne snage PVH2 sustava i temperatura na ulazu i izlazu elektrolita iz elektrolizatora na vodikovoj, odnosno kisikovoj strani i temperatura spremnika.

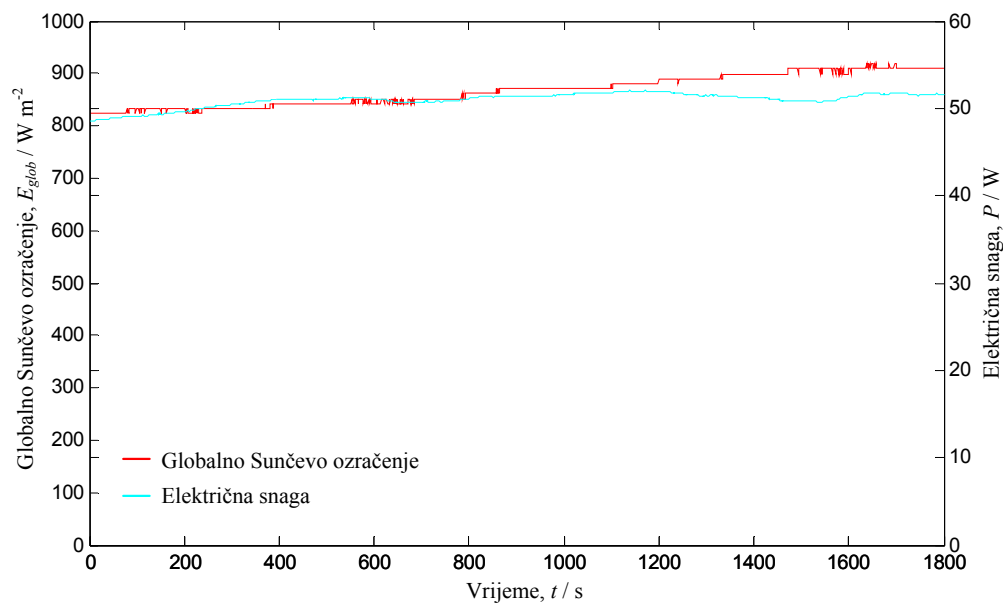


Slika 7.9 Promjena napona u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)



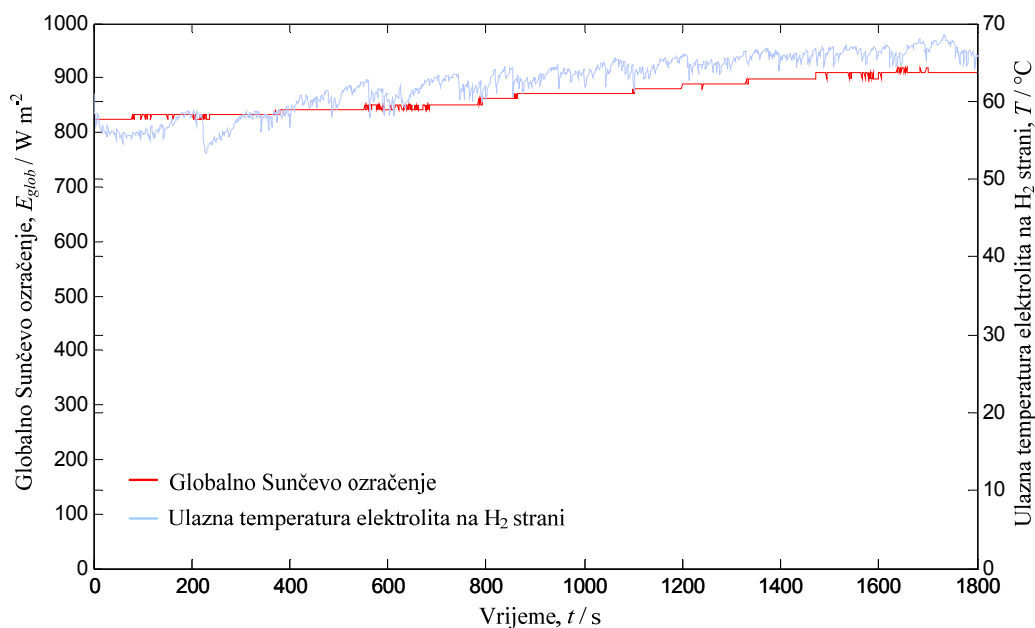
Slika 7.10 Promjena električne struje u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)

Promjena napona je manja (SI. 7.9) u odnosu na promjenu električne struje (SI. 7.10) za istu promjenu globalnog osunčanja zbog toga što se te promjene zbivaju na presjecištu strme UI karakteristike elektrolizatora i položene UI karakteristike modula.

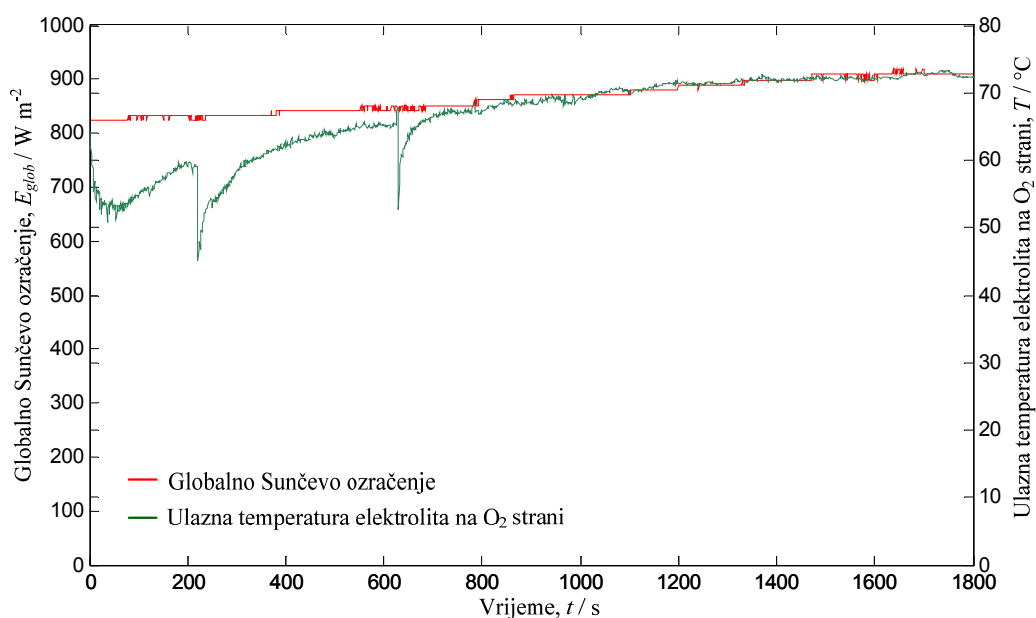


Slika 7.11 Promjena električne snage u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)

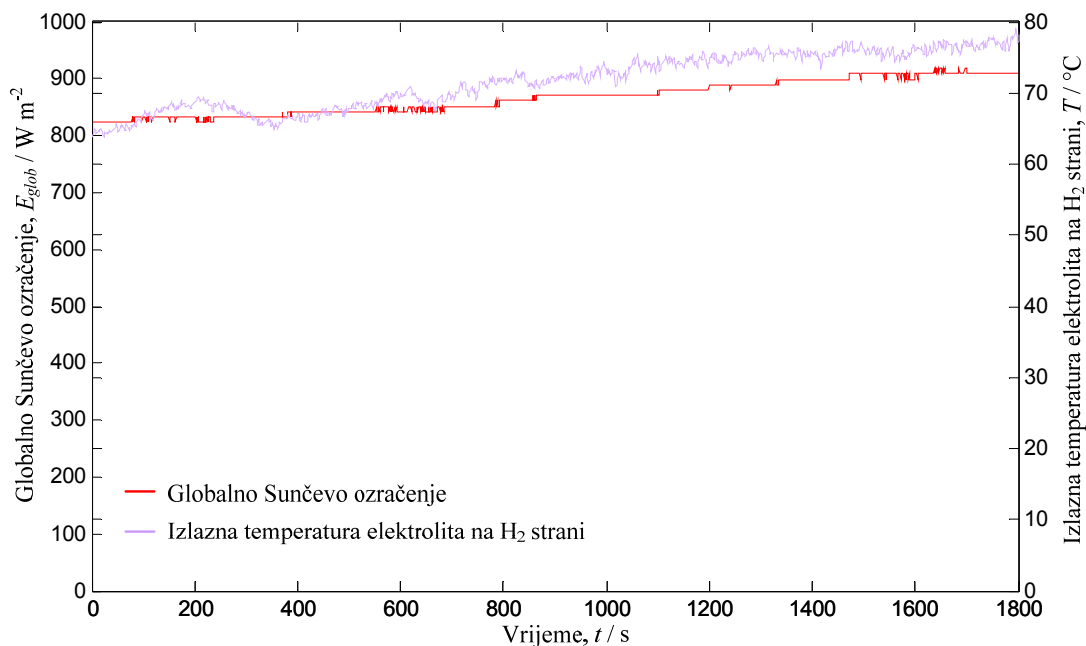
Praćenjem promjene temperatura na SI. 7.12 do SI. 7.17 željelo se vidjeti do koje vrijednosti idu temperature u elektrolitu kada PVH2 sustav radi u realnim uvjetima → bliskim najvećim očekivanim intenzitetima globalnog osunčanja.



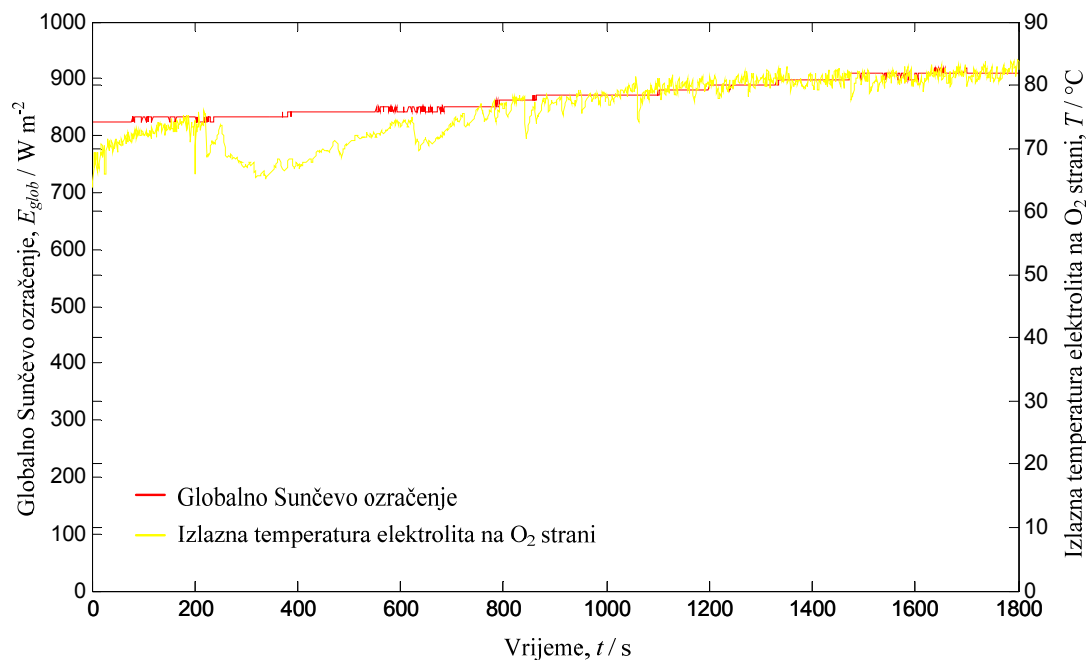
Slika 7.12 Promjena ulazne temperature elektrolita na vodikovoj strani u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)



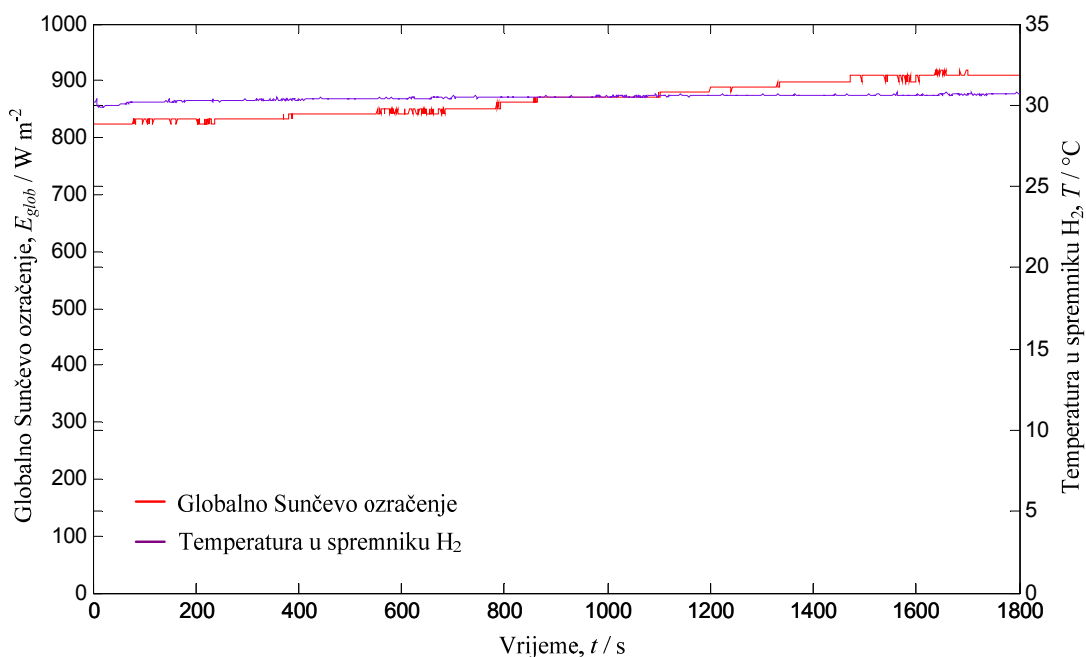
Slika 7.13 Promjena ulazne temperature elektrolita na kisikovoj strani u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)



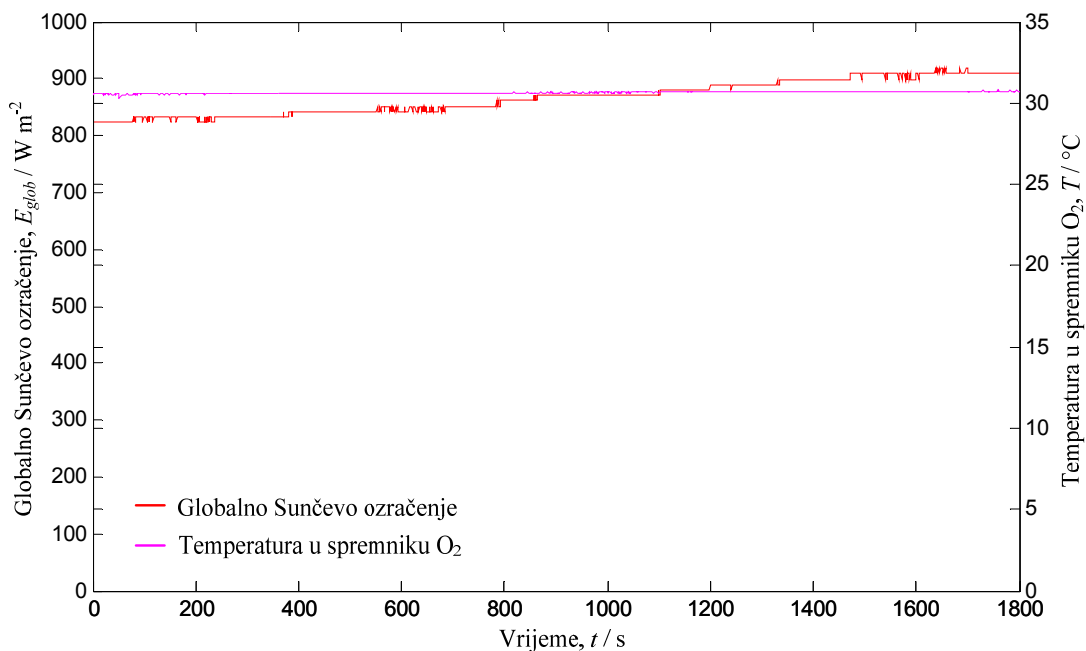
Slika 7.14 Promjena izlazne temperature elektrolita na vodikovoj strani u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)



Slika 7.15 Promjena izlazne temperature elektrolita na kisikovoj strani u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)



Slika 7.16 Promjena temperature u spremniku vodika u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)



Slika 7.17 Promjena temperature u spremniku kisika u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe isključene)

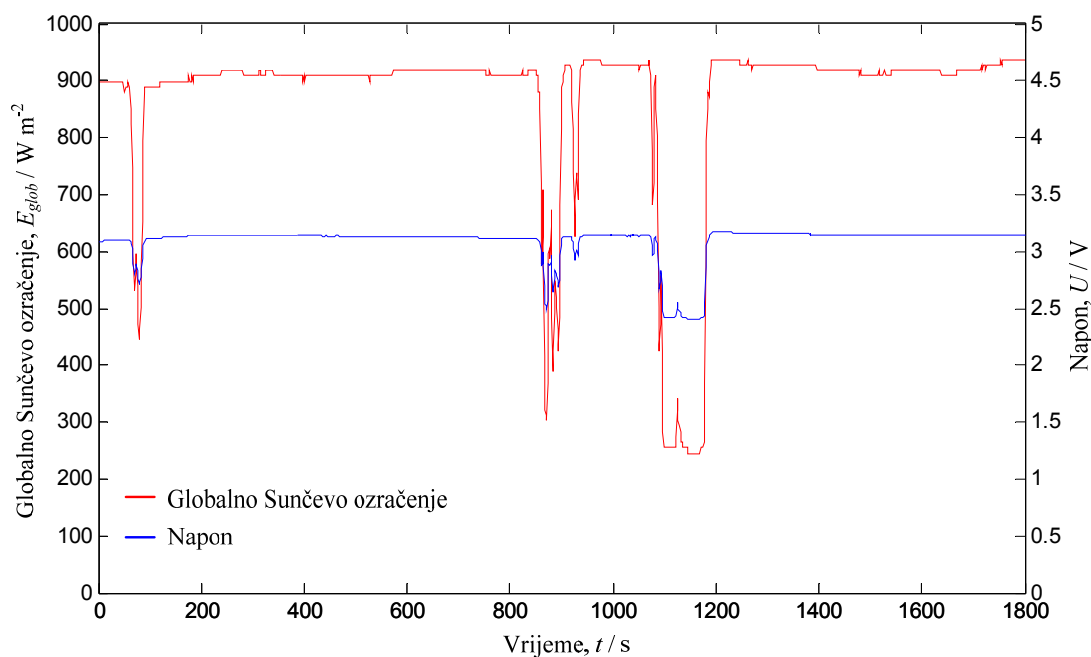
Vidljivi propadi na dijagramima temperatura posljedica su visoke turbulencije dvofaznog radnog medija u području gdje je smješten osjetnik temperature.

7.4.2. Eksperimentalno snimljeni podaci PVH2 sustava u realnim uvjetima globalnog osunčanja – pumpe uključene

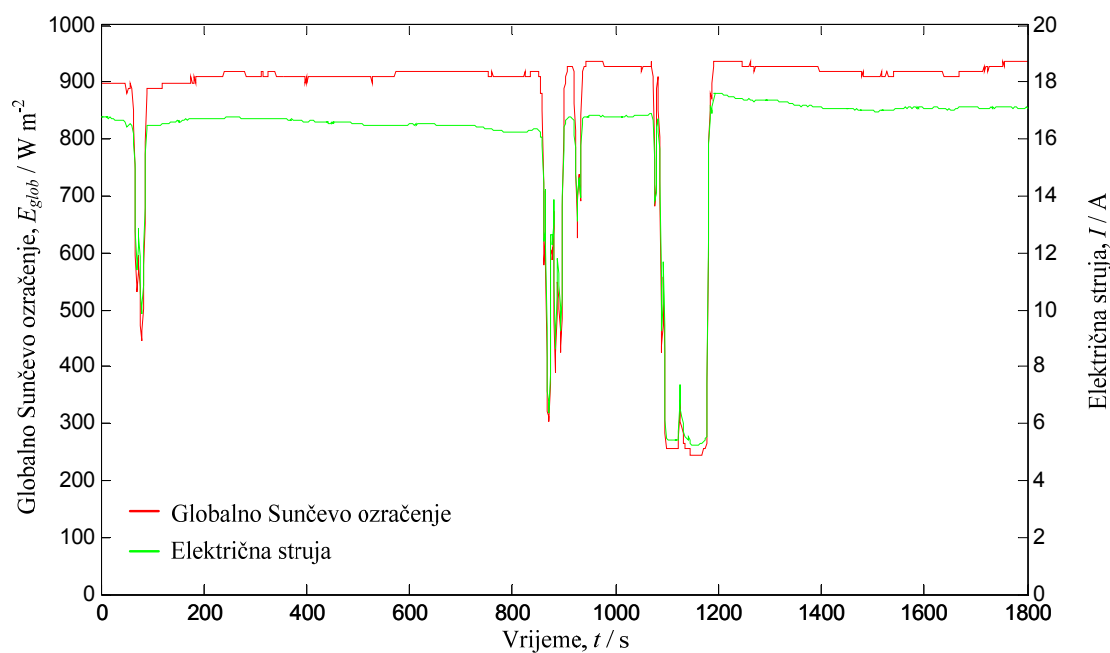
Na **Sl. 7.18** do **Sl. 27**. prikazani su dobiveni eksperimentalni podaci PVH2 sustava u vremenu kada su pumpe uključene. Prije svega treba uočiti tri velika 'propada' globalnog Sunčevog ozračenja kao posljedice nailaska oblaka. Posve je jasno da nije moguća jednaka vremenska raspodjela osunčanosti u eksperimentu s pumpama i eksperimentu bez pumpi jer se oni izvršavaju jedan iza drugog. Glavna razlika uočljiva na prvi pogled je puno mirniji tok promjene temperatura na ulazima i izlazima elektrolita i na vodikovoj i na kisikovoj strani (npr. usporedba **Sl. 7.12** i **Sl. 7.21**) kada su pumpe uključene.

Također se vidi da su u slučaju rada pumpi sve temperature elektrolita na ulazima i izlazima elektrolizatora na znatno nižoj razini nego u slučaju kada su pumpe isključene (isključene pumpe: temperature od 60 °C do 80 °C, uključene pumpe: temperature od 30 °C do 35 °C). Razlog tomu je prisilno ubrzano kruženje elektrolita kroz cjevčice i separatore kod gotovo jednake temperature okoline. Dakle, hlađenje elektrolita prema okolini je poboljšano uz uključene pumpe. Prikazane su vremenske ovisnosti napona, električne struje, snage PVH2 sustava i temperatura na ulazu i izlazu elektrolita iz elektrolizatora na vodikovoj, odnosno kisikovoj strani te temperatura spremnika kao. Provedena mjerenja identična su prethodno provedenim mjerenjima kada pumpe bile isključene.

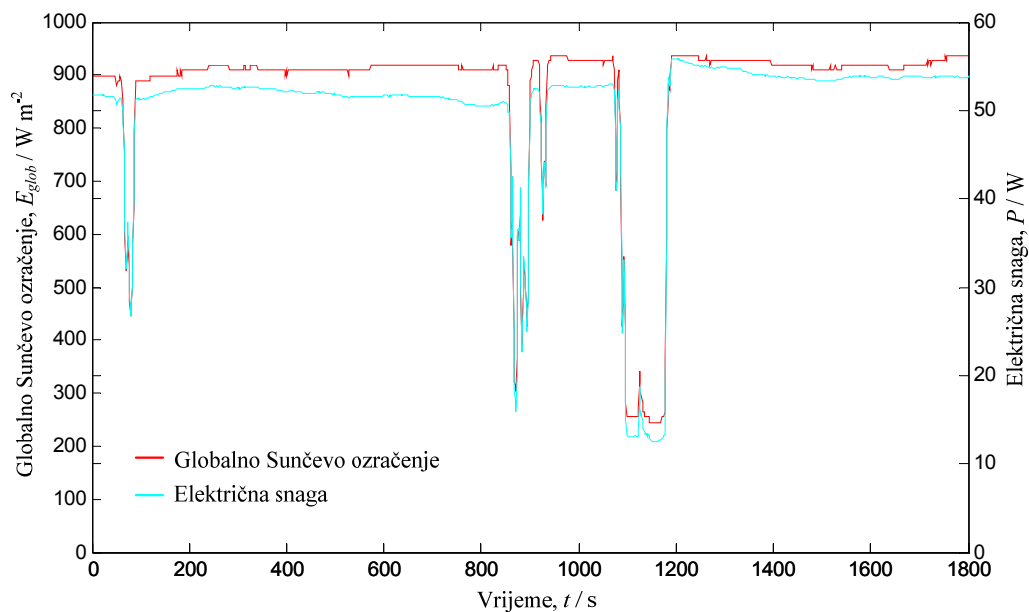
Za razliku od eksperimenta kada su pumpe bile uključene gdje je globalno osunčanje bilo prilično konstantno, ovdje se ta vrijednost tijekom trajanja eksperimenta od 30 minuta mijenjala od najniže ($E_{glob} = 200 \text{ W m}^{-2}$) do gotovo najviše ($E_{glob} = 950 \text{ W m}^{-2}$). Na **Sl. 27** prikazana je proizvodnja vodika kod realnog osunčanja.



Slika 7.18 Promjena napona u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)

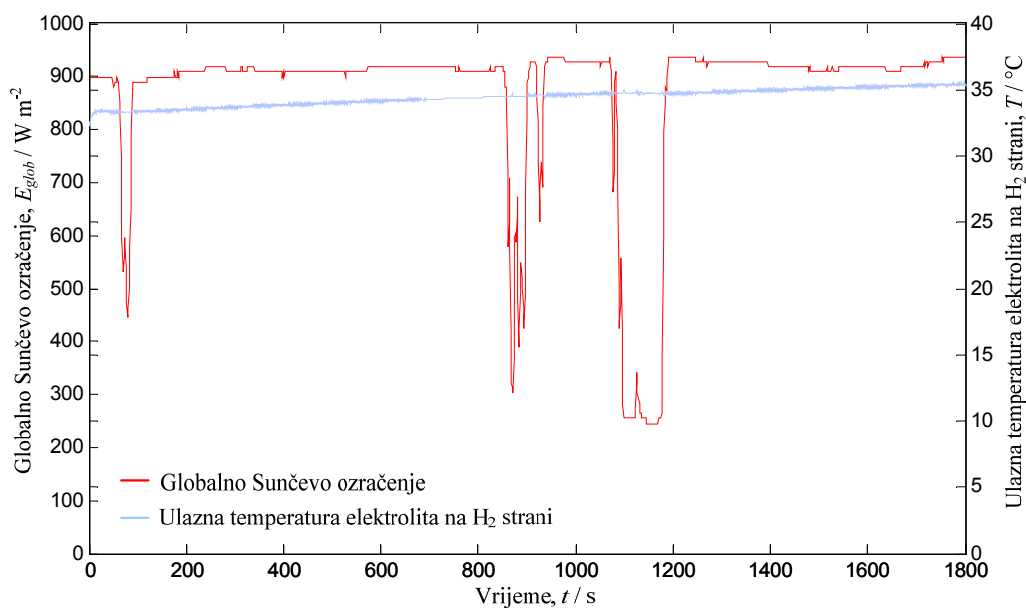


Slika 7.19 Promjena električne struje u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)

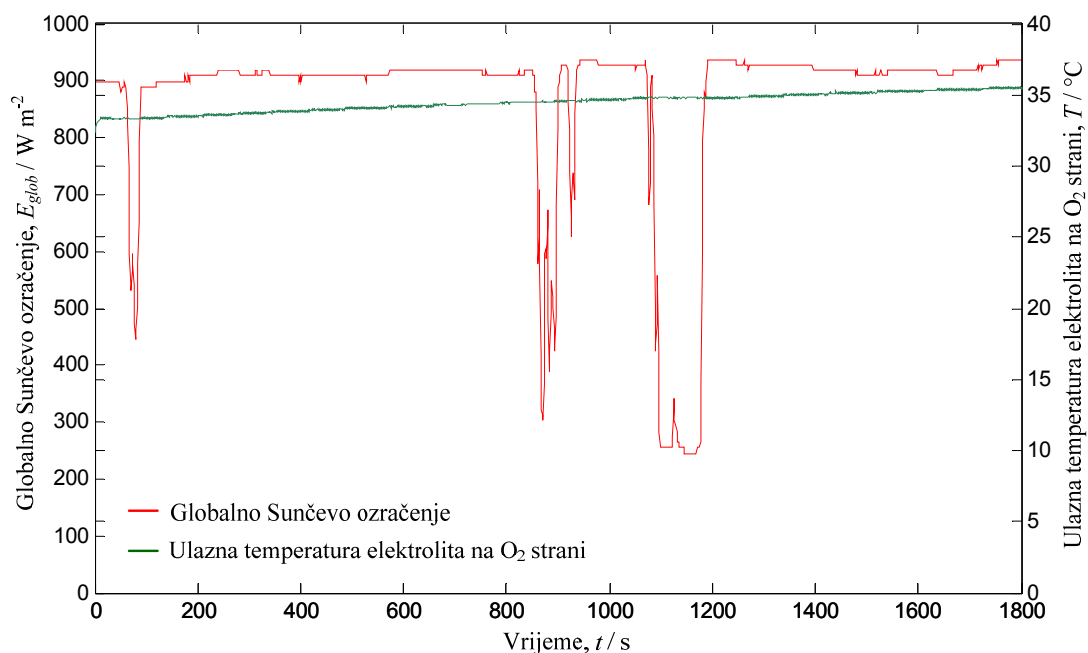


Slika 7.20 Promjena električne snage u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)

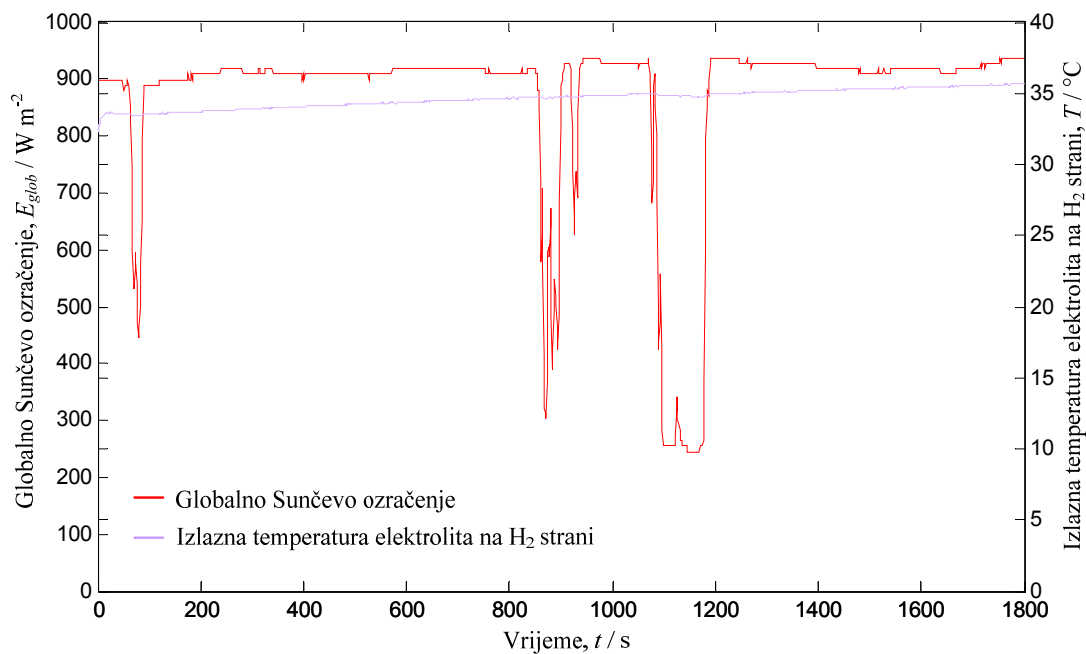
Ponovno se jasno vidi da električna struja 'prati' promjene osunčanja dok su promjene napona manje vidljive iz istih razloga kao u slučaju kada su pumpe isključene.



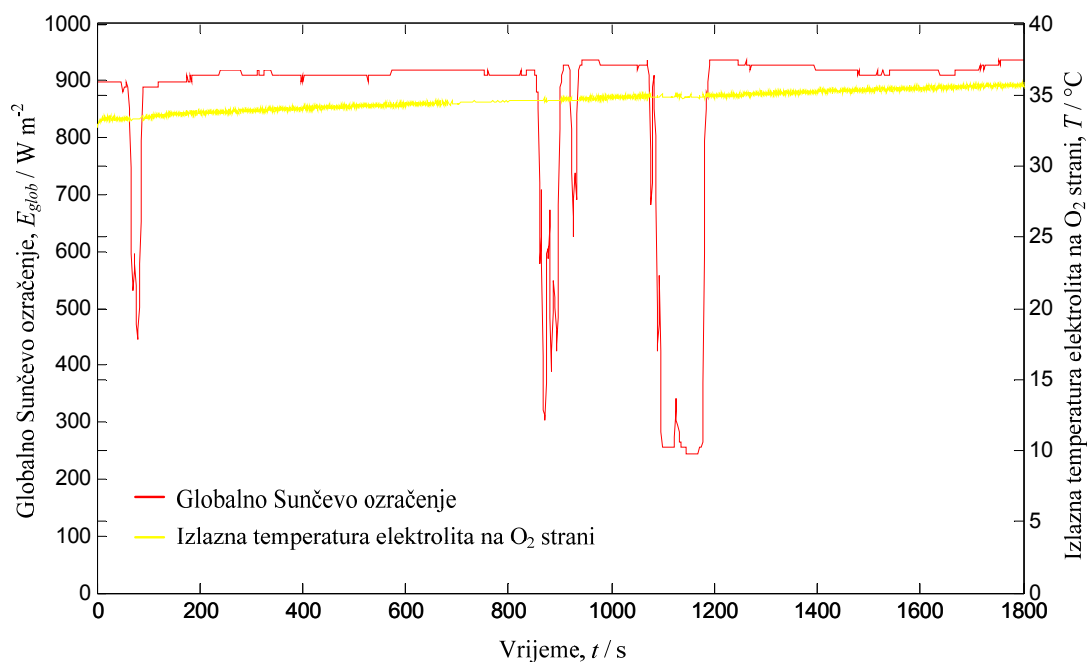
Slika 7.21 Promjena ulazne temperature elektrolita na vodikovoj strani u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)



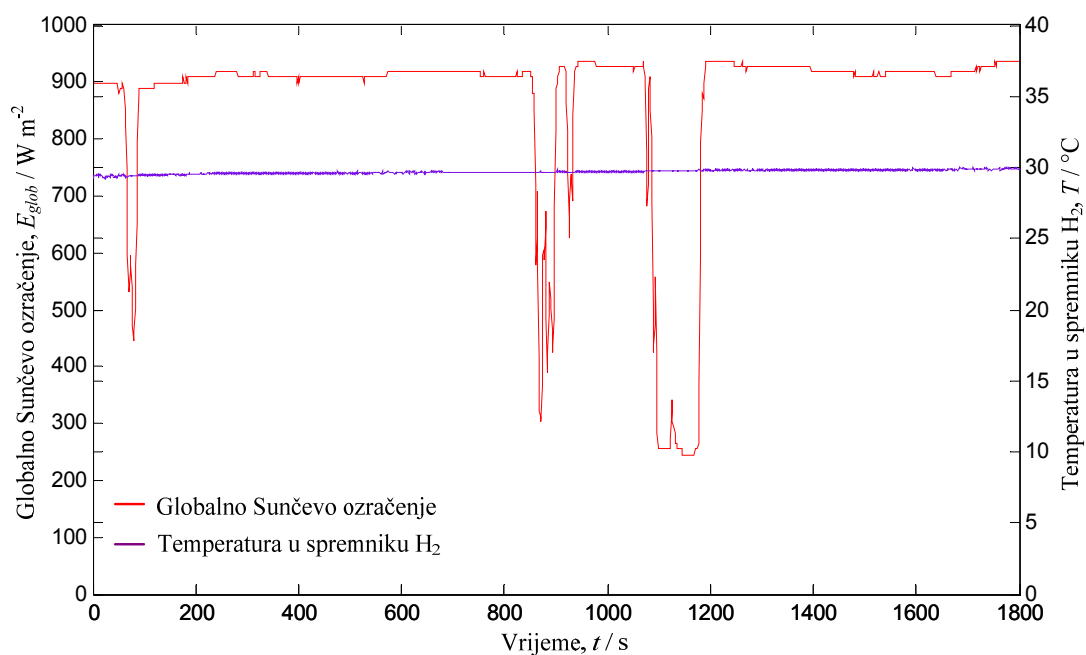
Slika 7.22 Promjena ulazne temperature elektrolita na kisikovoj strani u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)



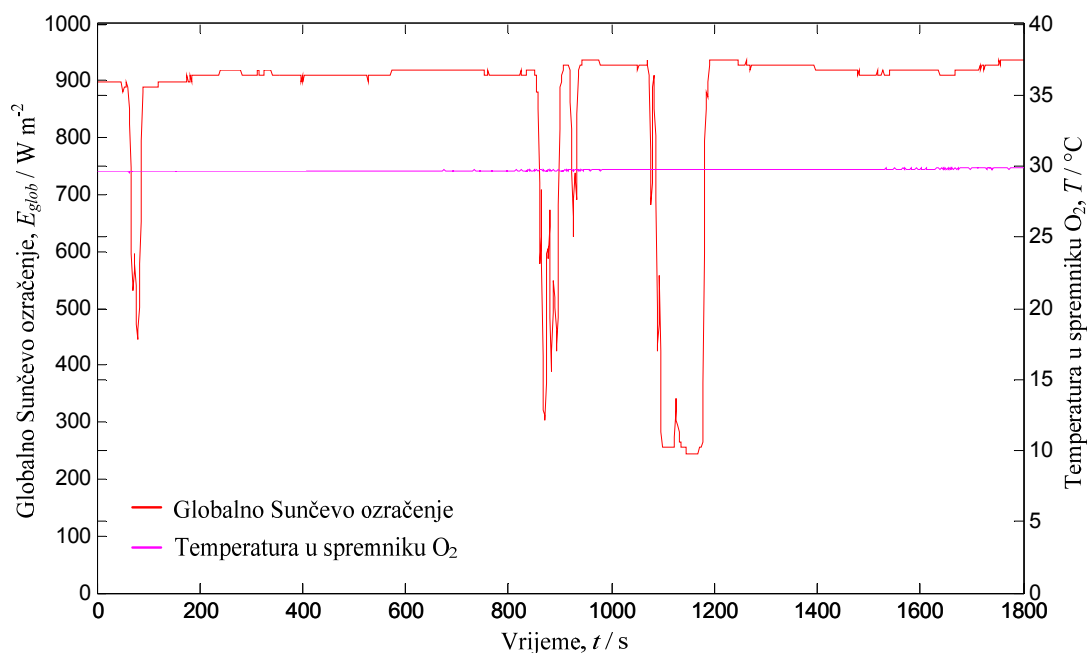
Slika 7.23 Promjena izlazne temperature elektrolita na vodikovoj strani u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)



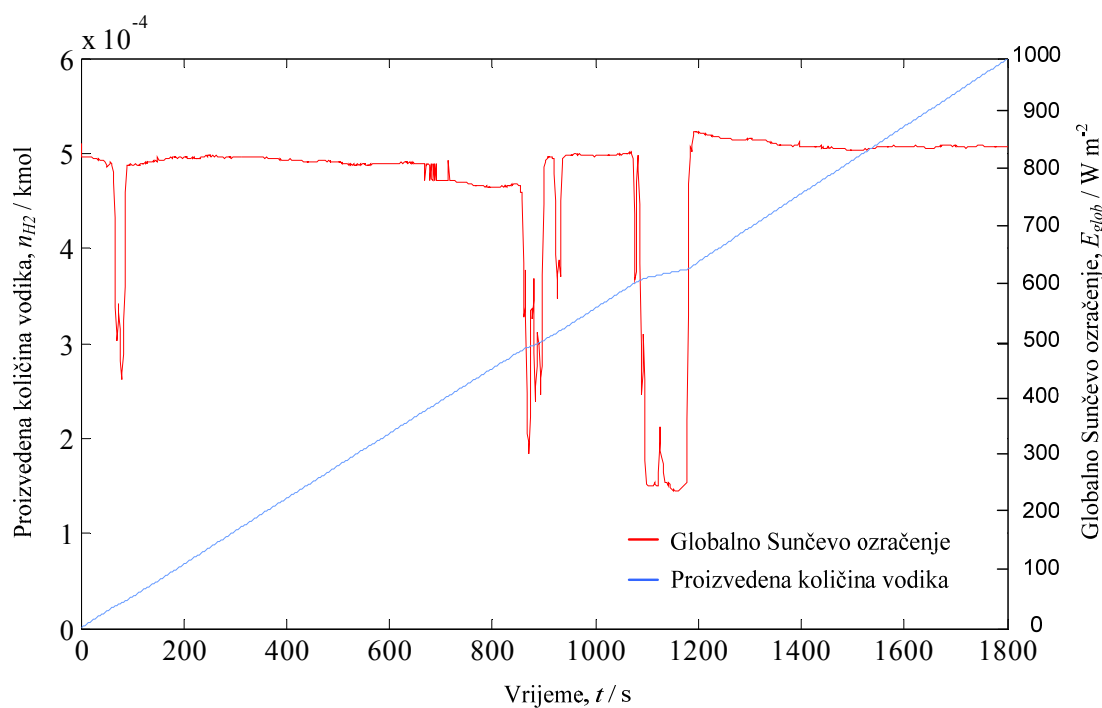
Slika 7.24 Promjena izlazne temperature elektrolita na kisikovoj strani u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)



Slika 7.25 Promjena temperature u spremniku vodika u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)



Slika 7.26 Promjena temperature u spremniku kisika u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta kod realnog globalnog osunčanja (pumpe uključene)

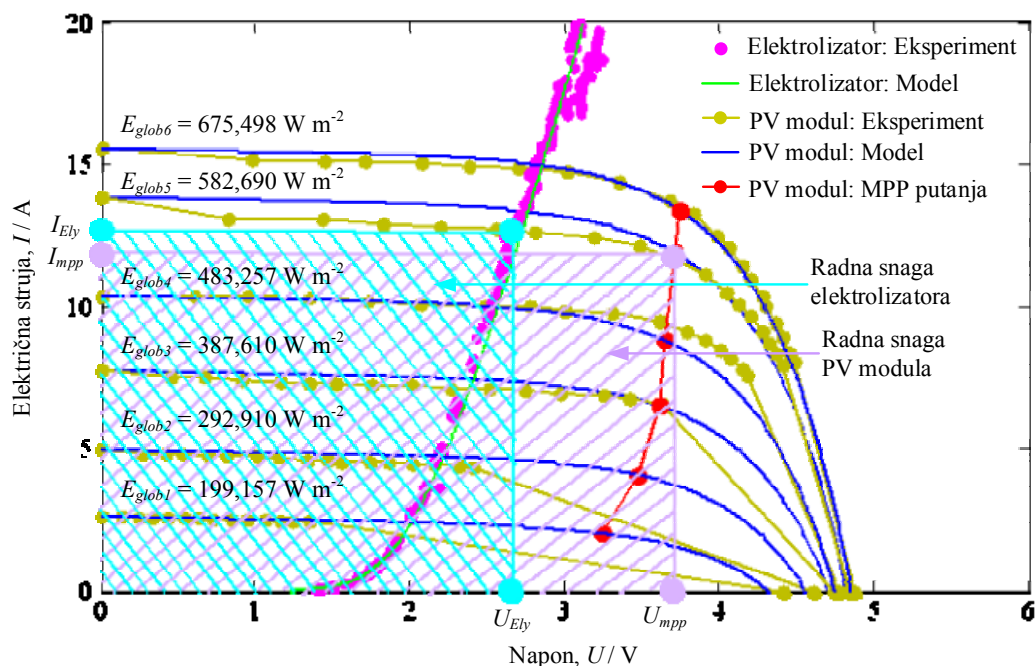


Slika 7.27 Proizvodnja vodika kod realnog globalnog osunčanja u vremenu trajanja eksperimenta od 30 minuta

Prema Faradyevu zakonu, količina proizvedenog vodika proporcionalna je potrošenoj električnoj struji i to je **alfa** i **omega** svakog elektrolizatora. To znači da će elektrolizator s manjom iskoristivosti trebati veći napon da bi progurao električnu struju za istu količinu proizvedenog vodika.

7.5. Diskusija ostvarenih rezultata s obzirom na postavljene ciljeve i hipotezu

Ostvareni rezultati govore u prilog postavljenih ciljeva i hipoteze. Na **Sl. 7.28** prikazan je rad elektrolizatora u jednoj radnoj točki koja je proizvoljno odabrana na njegovoj UI karakteristici kod realnog globalnog osunčanja koje iznosi $E_{glob} = 582,692 \text{ W m}^{-2}$.



Slika 7.28 Radna snaga elektrolizatora i radna snaga PV modula za odabrani $E_{glob} = 582,692 \text{ W m}^{-2}$

Električna struja elektrolizatora u toj točki je $I_{Ely} = 12,6$ A, a pripadajući napon $U_{Ely} = 2,7$ V. Označena površina predstavlja radnu snagu elektrolizatora u toj točki koja iznosi $P_{Ely} = 34,02$ W. Zatim je odabrana točka na MPP karakteristici PV modula kod istog globalnog Sunčevog ozračenja kao za odabranu radnu točku elektrolizatora. Pripadajući napon je $U_{mpp} = 3,71$ V, a pripadajuća električna struja je $I_{mpp} = 11,9$ A. Maksimalna snaga PV modula kod odabranog globalnog osunčanja iznosi $P_{mpp} = 44,149$ W. Na raspolaganju je dakle PV modul koji daje $P_{mpp} = U_{mpp} I_{mpp}$ od čega elektrolizator ukupno koristi $P_{Ely} = U_{Ely} I_{Ely}$. Prema tome, faktor iskoristivosti PVH2 sustava za odabranu radnu točku iznosi:

$$\eta_{PVH2} = \frac{U_{Ely} I_{Ely}}{U_{mpp} I_{mpp}} = \frac{P_{Ely}}{P_{mpp}} = \frac{34,02 \text{ W}}{44,149 \text{ W}} = 77,06 \% \quad (7.5.1)$$

Dobiven je relativno nizak rezultat u odnosu na rezultate koji se mogu pronaći u literaturi, npr. [100] gdje se navodi brojka od 99 %. Ponovno treba napomenuti da se ovdje radi o usporedbi uzajamno neoptimiranih sustava elektrolizatora i PV modula. Naime, eksperimentalni sustavi elektrolizatora i PV modula u ovoj doktorskoj disertaciji konstruirani su tako da samo okvirno odgovaraju jedan drugom. Naime, naglasak je na analizi utjecajnih parametara u oba sustava koji utječu na izgled njihovih UI karakteristika, a ne na utjecaju broja paralelno i serijski spojenih PV članaka, odnosno elektrolitičkih članaka. Detaljnije poznavanje matematičkih modela sustava elektrolizatora i PV modula u konačnici treba dovesti i do razvoja takvih sustava koji bi međusobno optimirani doveli do preklapanja većeg od 99 % u cijelom području promjene intenziteta globalnog osunčanja. Osim toga, okvirnim proračunavanjem ostavljeno je namjerno više prostora radi mogućnosti dodavanja više članaka elektrolizatora u svežanj, a da se pri tome ne ide na rekonstrukciju PV modula.

8. OSTVARENI ZNANSTVENI DOPRINOS

Ostvareni znanstveni doprinos ove doktorske disertacije odnosi se na poboljšanje matematičkog modela elektrolizatora na način da uvedeni parametri u postojeći matematički model omogućavaju proračun elektrolizatora prema unaprijed zadanoj količini proizvedenog vodika i na temelju eksperimentalno provedene karakterizacije elektrodnog materijala klasičnim elektrokemijskim metodama. Matematički model elektrolizatora temelji se na originalnom konceptu sustava elektrolizatora i parametrima novih materijala za elektrode elektrolizatora kao što su metalne pjene otvorenih pora mikronskih dimenzija [9, 10, 31, 87, 123 - 125]. Matematički model provjeren je usporedbom rezultata simulacije na računalu i mjerenja na eksperimentalnom sustavu u realnim uvjetima globalnog osunčanja. Također se izvorni znanstveni doprinos direktno odnosi i na ostvarenje vlastite konstrukcije PVH2 sustava uvođenjem novih materijala. To prije svega doprinosi smanjenju dimenzija elektrolizatora za zadani kapacitet proizvodnje vodika. Ovdje konstruirani PVH2 sustav uz potrebna ulaganja može dovesti do izrade prototipa i dalje do njegove komercijalizacije.

Primjenom eksperimentalne metode na realno izvedenom elektrolizatoru s Ni pjenom kao materijalom za obje elektrode (anodu i katodu) analizirana je promjena radne električne struje kod konstantnog radnog napona elektrolizatora u uvjetima prisilnog i prirodnog kruženja mješavine elektrolita i razvijenih plinova, odnosno s uključenim i isključenim pumpama. Iako je bilo očekivano da će se kod isključenja pumpi elektrolita dogoditi pad električne struje i time pad proizvodnje vodika (očekivanje se temeljilo na sporijem odvajanju nastalih mjehurića plinova od površine elektrode) to se događalo samo prvih par minuta. Nakon toga spontano se uspostavila znatno viša električna struja nego za vrijeme rada pumpi i posljedično tome znatno viša proizvodnja vodika. Kao takvo, ovo otkriće predstavlja zanimljivu i vrijednu temu budućih istraživanja.

9. ZAKLJUČAK

Zaključuje se da se ovom doktorskom disertacijom došlo do novih teorijskih i eksperimentalnih spoznaja čija primjena daje doprinos unaprjeđenju proizvodnje vodika elektrolizom vode. Vrlo uspješno su povezana različita područja: proizvodnja električne energije u PV modulima i elektroliza vode s ciljem održive proizvodnje vodika. Prema mnogima vodik je gorivo budućnosti, ali je njegova ograničena primjena u energetici i transportu već započela u tehnološki razvijenim državama svijeta.

Projektiran je vlastiti PVH2 sustav bez popratnih emisija CO₂. Uz to je napravljen i važan iskorak u primjeni novih materijala posebno materijala elektroda (Ni metalna pjena) koji bi trebao doprinijeti kompaktnosti, odnosno smanjenju dimenzija elektrolizatora i smanjenju troškova njegove izrade. Istraženi su utjecaji različitih parametara na rad elektrolizatora i PV modula u PVH2 sustavu u smislu maksimalnog iskorištenja dozračene Sunčeve energije kod različitih osunčanja. Izveden je poboljšani matematički model UI karakteristike elektrolizatora koji omogućava proračun proizvedenog vodika na temelju elektrokemijskih mjerenja uzoraka elektrodnog materijala. Provedena su eksperimentalna mjerenja na samom elektrolizatoru korištenjem laboratorijskog izvora istosmjerne električne struje (unutarnja mjerenja) i korištenjem PV modula u realnim vremenskim uvjetima na spregnutom PVH2 sustavu (vanjska mjerenja u realnim uvjetima globalnog osunčanja). Osim što je pokazano da konstruirani PVH2 sustav odlično funkcionira, stečena su dragocjena iskustva u radu s realnim sustavom počevši od posljedica konstrukcijskih specifičnosti (npr. proces odvajanja proizvedenih plinova i elektrolita) do ponašanja procesnih varijabli u promjenjivim uvjetima globalnog osunčanja i korozije elektroda u uvjetima velikih gustoća električne struje. Projektiranju PVH2 sustava prethodilo je niz eksperimenata i simulacija svakog sustava pojedinačno. Detaljno su obrađeni sustavi elektrolizatora i PV modula.

U konstruiranom elektrolizatoru koristila se Ni pjena koja zbog svoje poroznosti omogućava 3D kruženje radnog medija za razliku od neporoznih elektroda na kojima se odvija 2D kruženje radnog medija kroz sustav elektroda. Na taj način dobila se cca 1500x veća aktivna površina elektroda. Povećanjem aktivne površine elektroda direktno se utječe na konstrukciju elektrolizatora, odnosno za istu zadanu količinu proizvodnje vodika potrebna je

manja konstrukcija čime se smanjuju i troškovi izrade zbog manje potrebnog materijala. Nadalje, smanjenje troškova ostvarilo se i na eliminaciji međuelekttronike koja se danas koristi u većini sličnih sustava. U tome je još jedna prednost ovdje projektiranog PVH2 sustava. Postignuta je vrlo dobra usklađenost UI karakteristika elektrolizatora i pripadajuće MPP putanje PV modula.

Istražen je utjecaj vrijednosti parametara u matematičkom modelu elektrolizatora i matematičkom modelu PV modula na njihove UI karakteristike. Također je uspostavljen vlastiti dizajn komponenti svakog od opisanih sustava.

U realnosti, s povećanjem globalnog Sunčevog ozračenja, osim što se povećava raspoloživa električna struja iz PV modula za potrebe elektrolize u elektrolizatoru, samo to povećanje u PV modulu izaziva povišenje njegove temperature što ruši njegovu iskoristivost. Zaključak je da bi hlađenje PV modula povećalo njegovu iskoristivost što podrazumijeva veću električnu struju kod istog intenziteta globalnog osunčanja. S druge strane, povećanje temperature elektrolita pogoduje iskoristivosti elektrolizatora jer se smanjuje njegov Ohmski otpor. Dakle, što se tiče cjelovitog PVH2 sustava bilo bi uputno konstrukciju sustava izvesti na način da se elektrolit prije ulaska u elektrolizator predgrijava prolaskom kroz PV modul.

Zaključno, zamišljen je i dobiven vlastiti PVH2 sustav koji je u ovoj doktorskoj disertaciji detaljno opisan i potkrijepljen eksperimentalnim rezultatima i računalnim simulacijama te kao takav predstavlja vrlo dobru osnovu za stvaranje prototipa sustava za komercijalnu primjenu.

10. BUDUĆA ISTRAŽIVANJA

Buduća istraživanja odnose se na nastavak modeliranja PVH2 sustava, eksperimentalnih mjerenja i poboljšanja elektrodnog materijala prekrivanjem katalitičkim prevlakama snažnijeg djelovanja. PVH2 sustav sastavljen je bez međuelekttronike (MPP slijedilo + DC / DC pretvarač). U budućem radu istraživat će se sustav s umjetnim hlađenjem PV modula. Na taj način kod višeg globalnog osunčanja izbjegava se otklon MPP putanje PV modula od UI karakteristike elektrolizatora čime raste iskoristivost cijelog takvog sustava. Nadalje, ako se odvedenu toplinu može iskoristiti u elektrolizatoru radi povišenja njegove iskoristivosti, ostvaruje se još jedno poboljšanje PVH2 sustava. Budući da elektrolizator u praksi radi i 7000 do 8000 sati godišnje jasno je da bi trebalo provesti dodatne slijedeće eksperimente:

1. Provesti još eksperimenata s isključenim pumpama i s većim brojem različitih brzina kruženja elektrolita u kraćem trajanju.
2. To isto ponoviti za dulje vrijeme trajanja, npr. 4 do 5 sati.
3. Nadalje, izvesti eksperimente, npr. tijekom 4 do 5 sati, ali svakog sata mijenjati napon na elektrolizatoru, npr. raditi na 2,2 V jedan sat, pa dići napon na 2,5 V jedan sat pa opet vratiti na 2,2 V jedan sat i završiti s ponovnim dizanjem napona na 2,5 V jedan sat.

Točke za UI karakteristiku elektrolizatora trebale bi se bilježiti svakih otprilike 1400 sekundi pa bi utjecaj brzine kruženja elektrolita bilo moguće bolje razumjeti. Budući da uređaj za potenciostatska mjerenja nema predviđeno mjerenje temperature elektrolita, nisu izmjereni potenciostatski dijagrami na kontroliranim različitim temperaturama elektrolita nego na sobnoj temperaturi od $T = 25$ °C. Prema tome, planiraju se provesti potenciostatska mjerenja s metalnom pjennom pri različitim temperaturama. U budućim istraživanjima žele se također provesti eksperimenti s različitim prevlakama na osnovnu strukturu metalne pjene, npr. s cirkonijem kao što je to već započeto u ovoj doktorskoj disertaciji s prevlakom od srebra. Nadalje, budući rad odnosi se i na samu konstrukciju gdje se pored unaprjeđenja sustava brtvljenja, planiraju ugraditi ispusti elektrolita i na elektrolizatoru (već postojeći su na pumpama) kao i ventil za odzračivanje pumpi. Svakako će rad biti nastavljen i na novom

elektrolizatoru s više od jednog para elektroda čime bi se povećao ukupni radni napon elektrolizatora i time približio radnim naponima komercijalnih PV modula.

LITERATURA

- [1] D. Meadows, J. Randers, D. Meadows, *Limits of Growth*, Earthscan, UK, 2005.
- [2] T. Markvart, *Solar Electricity*, John Wiley & Sons LTD, Chichester, 1994.
- [3] V. Quaschnig, *Understanding renewable energy systems*, Bath Press, London, United Kingdom, 2005.
- [4] C. A. Grimes, O. K. Varghese, S. Ranjan, *Light, Water, Hydrogen*, Springer Science+Business Media, New York, USA (2008).
- [5] Q. Ulleberg, *Stand-Alone Power Systems for the future: Optimal Design, Operation & Control of Solar-Hydrogen Energy Systems*, PhD thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 1998.
- [6] W. Hug, J. Divisek, J. Mergel, W. Seeger, H. Steeb, Highly efficient advanced alkaline electrolyzer for solar operation, *International Journal of Hydrogen Energy* 17 (1992) 699 - 705.
- [7] E. Bilgen, Solar hydrogen from photovoltaic-electrolyzer systems, *Energy Convers Manage* 42 (2001) 1047 - 1057.
- [8] R. E. Clarke, S. Giddey, F. T. Ciacchi, S. P. S. Badwal, B. Paul, J. Andrews, Direct coupling of an electrolyser to a solar PV system for generating hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2531 - 2542.
- [9] A. Đukić, M. Firak, Hydrogen production using alkaline electrolyzer and photovoltaic (PV) module, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 7799 - 7806.
- [10] M. Firak, A. Đukić, A. Agić, Experiment, modelling and simulation of the solar-hydrogen production system based on the solar cells and alkaline water electrolyzer, *Proceedings, International Conference Hydrogen on Islands, Bol, Croatia, 22. –25. 10 . 2008.*
- [11] K. Agbossou, R. Chahine, J. Hamelin, F. Laurencelle, A. Anouar, Renewable energy systems based on hydrogen for remote applications, *Journal of Power Sources* 96 (2001) 168 - 172.
- [12] Serna A, Tadeo F, Offshore hydrogen production from wave energy, *International Journal of Hydrogen Energy* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.113>

- [13] O. Bicakova, P. Straka, Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 11563 - 11578.
- [14] J. Barton, R. Gammon, The production of hydrogen fuel from renewable sources and its role in grid operations, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 8222 - 8235.
- [15] N. H. Afgan, A. Veziroglu, M. G. Carvalho, Multi-criteria evaluation of hydrogen system options, *International journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3183 - 3193.
- [16] T. Ohta, T. N. Veziroglu, Hydrogen production using solar irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy* 1 (1976) 255 - 263.
- [17] M. Momirlan, T. N. Veziroglu, Current status of hydrogen energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 141 - 179.
- [18] B. van Ruijven, D. P. van Vuuren, B. de Vries, The potential role of hydrogen in energy systems with and without climate policy, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1655 - 1672.
- [19] M. Momirlan, T. N. Veziroglu, The properties of hydrogen as a fuel tomorrow in sustainable energy system for cleaner planet, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 795 - 802.
- [20] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, J. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis Today* 139 (2009) 244 -260.
- [21] Cipriani G, et al., Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications, *International Journal of Hydrogen Energy* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.091>
- [22] R. Kothari, D. Buddhi, R. L. Sawhney, Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008) 553 - 563.
- [23] C. C. R. S. Rossi, C. G. Alonso, O. A. C. Antunes, R. Guirardello, L. Cardozo-Filho, Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 323 - 332.
- [24] F. Barbir, PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources, *Solar Energy* 78 (2005) 661 - 669.

- [25] D. Shapiro, J. Duffy, M. Kimble, M. Pien, Solar powered regenerative PEM electrolyzer/fuel cell system, *Solar Energy* 79 (2005) 544 - 550.
- [26] P. Bidyut, J. Andrews, Optimal coupling of PV arrays to PEM electrolyzers in solar-hydrogen systems for remote area power supply, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 490 - 498.
- [27] H. Tributsch, Photovoltaic hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5911 - 5930.
- [28] I. Dincer, C. Zamfirescu, Sustainable hydrogen production options and the role of IAHE, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 16266 - 16286.
- [29] C. Ziogou, D. Ipsakis, P. Seferlis, S. Bezergianni, S. Papadopoulou, S. Voutetakis, Optimal production of renewable hydrogen based on an efficient energy management strategy, *Energy* 55 (2013) 58 - 67.
- [30] T. L. Gibson, N. A. Kelly, Optimization of solar powered hydrogen production using photovoltaic electrolysis devices, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5931 - 5940.
- [31] M. Firak, A. Đukić, An investigation into the effect of photovoltaic module electric properties on maximum power point trajectory with the aim of its alignment with electrolyzer U-I characteristic, *Thermal Science* 14 (2010) 729 - 738.
- [32] P. Kulišić, J. Vuletin, I. Zulim, *Sunčane ćelije, Školska knjiga, Zagreb, Hrvatska, 1995.*
- [33] A. N. Celik, N. Acikgoz, Modelling and experimental verification of the operating current of mono-crystalline photovoltaic modules using four- and five-parameter models, *Applied Energy* 84 (2007) 1 - 15.
- [34] A. Manabe, M. Kashiwase, T. Hashimoto, T. Hayashidab, A. Kato, K. Hirao, I. Shimomura, I. Nagashima, Basic study of alkaline water electrolysis, *Electrochimica Acta* 100 (2013) 249 - 256.
- [35] J. O'M. Bockris, B. Dandapani, D. Cocks, J. Ghoroghchian, On the splitting of water, *International Journal of Hydrogen Energy* 10 (1985) 179 - 201.
- [36] O. Tuzun, S. Oktik, S. Altindal, T.S. Mammadov, Electrical characterization of novel Si solar cells, *Thin Solid Films* 511-512 (2006) 258 - 264.

- [37] S. Dubey, J. N. Sarvaiya, B. Seshadri, Temperature Dependent Photovoltaic (PV) Efficiency and Its Effect on PV Production in the World - A Review, *Energy Procedia* 33 (2013) 311 – 321.
- [38] T. G. Douglas, A. Cruden, D. Infield, Development of an ambient temperature alkaline electrolyser for dynamic operation with renewable energy sources, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 723 – 739.
- [39] H. Zhang, G. Lin, J. Chen, Evaluation and calculation on the efficiency of a water electrolysis system for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 10851 - 10858.
- [40] S. K. Mazloomi, N. Sulaiman, Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 4257 - 4263.
- [41] I. Herraiz-Cardona, C. Gonzalez-Buch, E. Ortega, J. Garcia-Anton, V. Perez-Herranz, *Chemical Engineering Transactions* 32 (2013) 451 - 456.
- [42] D. Pletcher, X. Li, Prospects for alkaline zero gap water electrolysers for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 15089 - 15104.
- [43] K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) 307 - 326.
- [44] G. J. Conibeer, B. S. Richards, A comparison of PV/electrolyser and photoelectrolytic technologies for use in solar to hydrogen energy storage systems, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2703 - 2711.
- [45] M. P. Rzayeva, O. M. Salamov, M. K. Kerimov, Modeling to get hydrogen and oxygen by solar water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 195 - 201.
- [46] D. P. Clarke, Y. M. Al-Abdeli, G. Kothapalli, The impact of renewable energy intermittency on the operational characteristics of a stand-alone hydrogen generation system with on-site water production, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 12253 - 12265.
- [47] E. Bozoglan, A. Midilli, A. Hepbasli, Sustainable assessment of solar hydrogen production techniques, *Energy* 46 (2012) 85 - 93.

- [48] A. Djafour, M. Matoug, H. Bouras, B. Bouchekima, M. S. Aida, B. Azoui, Photovoltaic-assisted alkaline water electrolysis: Basic principles, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 4117 - 4124.
- [49] J. I. Rosell, M. Ibanez, Modelling power output in photovoltaic modules for outdoor operating conditions, *Energy Conversion and Management* 47 (2006) 2424-2430.
- [50] V. Salas, E. Olias, A. Barrado, A. Lazaro, Review of the maximum power point tracking algorithms for stand-alone photovoltaic systems, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 1555 - 1578.
- [51] T. Tafticht, K. Agbossou, M. L. Doumbia, A. Cheriti, An improved maximum power point tracking method for photovoltaic systems, *Renewable Energy* 33 (2008) 1508 - 1516.
- [52] R. Chenni, M. Makhlof, T. Kerbache, A. Bouzid, A detailed modeling method for photovoltaic cells, *Energy* 32 (2007) 1724 - 1730.
- [53] L. Wu, W. Tian, X. Jiang, Silicon-based solar cell system with a hybrid PV module, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 87 (2005) 637 - 645.
- [54] A. Moehlecke, F. S. Febras, I. Zanesco, Electrical performance analysis of PV modules with bifacial silicon solar cells and white diffuse reflector, *Solar Energy* 96 (2013) 253 - 262.
- [55] V. V. Tyagi, N. A. A. Rahim, N. A. Rahim, J. A. L. Selvaraj, Progress in solar PV technology: Research and achievement, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 20 (2013) 443 - 461.
- [56] V. Badescu, Simple optimization procedure for silicon-based solar cell interconnection in a series-parallel PV module, *Energy Conversion and Management* 47 (2006) 1146 - 1158.
- [57] X. Zhang, X. Zhao, S. Smith, J. Xu, X. Yu, Review of R&D progress and practical application of the solar photovoltaic/thermal (PV/T) technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 599 - 617.
- [58] E. Radziemska, Dark I-U-T measurements of single crystalline silicon solar cells, *Energy Conversion and Management* 46 (2005) 1485 - 1494.

- [59] K. Bouzidi, M. Chegaar, A. Bouhemadou, Solar cells parameters evaluation considering the series and shunt resistance, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) 1647 - 1651.
- [60] M. Chegaar, Z. Ouennoughi, A. Hoffmann, A new method for evaluating illuminated solar cells parameters, *Solid-State Electronics* 45 (2001) 293 - 296.
- [61] D. Marcelo, A. Dell’Era, Economical electrolyser solution, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 3041 - 3044.
- [62] H. Janssen, J. C. Bringmann, B. Emonts, V. Schroeder, Safety-related studies on hydrogen production in high-pressure electrolysers, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 759 - 770.
- [63] A. Roy, S. Watson, D. Infield, Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolysers, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1964 - 1979.
- [64] S. Busquet, C. E. Hubert, J. Labbe, D. Mayer, R. Metkemeijer, A new approach to empirical electrical modelling of a fuel cell, an electrolyser or a regenerative fuel cell, *Journal of Power Sources* 134 (2005) 41 - 48.
- [65] M. J. Khan, M. T. Iqbal, Pre-feasibility study of stand-alone hybrid energy systems for applications in Newfoundland, *Renewable Energy* 30 (2005) 835 - 854.
- [66] Bhandari, R., et al., Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis e a review, *Journal of Cleaner Production* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.07.048>.
- [67] Q. Ulleberg, Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach, *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 21 - 33.
- [68] F. Allebrod, C. Chatzichristodoulou, M. B. Mogensen, Alkaline electrolysis cell at high temperature and pressure of 250°C and 42 bar, *Journal of Power Sources* 229 (2013) 22 - 31.
- [69] P. M. Dieguez, A. Ursua, P. Sanchis, C. Sopena, E. Guelbenzu, L. M. Gandia, Thermal performance of a commercial alkaline water electrolyzer: Experimental study and mathematical modeling, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 7338 - 7354.

- [70] S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, M. Berrettoni, G. Zangari, Y. Kiros, Advanced alkaline water electrolysis, *Electrochimica Acta* 82 (2012) 384 - 391.
- [71] J. C. Ganley, High temperature and pressure alkaline electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 3604 - 3611.
- [72] A. E. Mauer, D. W. Kirk, S. J. Thorpe, The role of iron in the prevention of nickel electrode deactivation in alkaline electrolysis, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3505 - 3509.
- [73] Q. Han, X. Li, J. Chena, K. Liu, X. Dong, X. Wei, Study of amorphous Ni-S(La) alloy used as HER cathode in alkaline medium, *Journal of Alloys and Compounds* 400 (2005) 265 - 269.
- [74] D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, D. Maccio, A. Saccone, J. L. Figueiredo, Platinum-rare earth electrodes for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 3137 - 3145.
- [75] M. A. Dominguez-Crespo, E. Ramirez-Meneses, V. Montiel-Palma, A. M. Torres Huerta, H. Dorantes Rosales, Synthesis and electrochemical characterization of stabilized nickel nanoparticles, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 1664 - 1676.
- [76] M. E. Mert, G. Kardas, Electrocatalytic behaviour of NiBi coatings for hydrogen evolution reaction in alkaline medium, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 9190 - 9194.
- [77] J. Gonzalez-Garcia, P. Bonete, E. Exposito, V. Montiel, A. Aldaz, R. Torregrosa-Maci, Characterization of a carbon felt electrode: structural and physical properties, *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999) 419 - 426.
- [78] J. Iohen, Development of characterization methods for the components of the polymer electrolyte fuel cell, PhD thesis, KTH Chemical Engineering and Technology, Stockholm (2003).
- [79] Ph. Vermeiren, W. Adriansens, J. P. Moreels, R. Leysen, Evaluation of the Zirfon® separator for use in alkaline water electrolysis and Ni-H₂ batteries, *International Journal of Hydrogen Energy* 23 (1998) 321 - 324.
- [80] J. Schaep, C. Vandecasteele, R. Leysen, W. Doyen, Salt retention of Zirfon® membranes, *Separation and Purification Technology* 14 (1998) 127 - 131.

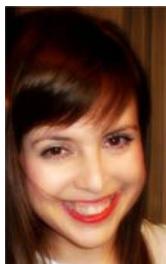
- [81] K. Zeng, D. Zhang, Evaluating the effect of surface modifications on Ni based electrodes for alkaline water electrolysis, *Fuel* 116 (2014) 692 - 698.
- [82] Y. Petrov, J. P. Schosger, Z. Stoynov, F. de Bruijn, Hydrogen evolution on nickel electrode in synthetic tap water e alkaline solution, *International Journal of hydrogen Energy* 36 (2011) 12715 - 12724.
- [83] C. Fan, D. L. Piron, Electrodeposition as a means of producing large-surface electrodes required in water electrolysis, *Surface and Coatings Technology* 73 (1995) 91 - 97.
- [84] L. Brossard, Technical note electrocatalytic performance of a cathode material for industrial water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy* 13 (1988) 315 - 317.
- [85] G. Fiori, C. M. Mari, Comparison and evaluation of electrocatalytic materials in electrochemical hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy* 12 (1987) 159 - 164.
- [86] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller: Contribution from the Bureau Chemistry and Soils and George Washington University 60 (1938) 309 - 319.
- [87] A. Đukić, V. Alar, M. Firak, S. Jakovljević, A significant improvement in material of foam, *Journal of Alloys and Compounds* 573 (2013) 128 - 132.
- [88] N. Nagai, M. Takeuchi, T. Kimura, T. Oka, Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 35 - 41.
- [89] Y. Tanaka, K. Kikuchi, Y. Saihara, Z. Ogumi, Bubble visualization and electrolyte dependency of dissolving hydrogen in electrolyzed water using Solid-Polymer-Electrolyte, *Electrochimica* (2005) 5229 - 5236.
- [90] N. Nagai, T. Takeuchi, M. Nakao, Effects of generated bubbles between electrodes on efficiency of alkaline water electrolysis, *JSME International Journal* 46 (2003) 549 - 556.
- [91] A. R. N. Meidani, M. Hasan, A numerical study of the complex dynamic behavior of a reactive gas bubbles in water, *Applied Mathematical Modelling* 21 (1997) 127 - 138.

- [92] H. Matsushima, Y. Fukunaka, K. Kuribayashi, Water electrolysis under microgravity Part II. Description of gas bubble evolution phenomena, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 4190 - 4198.
- [93] D. Lumanauw, Hydrogen bubble characterization in alkaline water electrolysis, Doctoral Thesis, Canada, 2000.
- [94] R. Chang, Chemistry, McGraw Hill, New York, USA, 2002.
- [95] S. Zrnčević, Kataliza i katalizatori, HINUS, Zagreb, Hrvatska, 2005.
- [96] A. V. da Rosa, Fundamentals of Renewable Energy processes, Elsevier Academic Press, San Diego, USA, 2005.
- [97] M. Firak, The temperature comparison compensated global solar radiation sensor, Proceedings, TEMPMEKO, 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, Cavtat - Dubrovnik, Croatia, 22. - 25. 6. 2004.
- [98] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb, Hrvatska, 1989.
- [99] H. Wendt, G. Kreysa, Electrochemical Engineering: Science and Technology in Chemical and Other Industries, Springer, Berlin, Germany, 1999.
- [100] O. Atlam, F. Barbir, D. Bezmalinovic, A method for optimal sizing of an electrolyzer directly connected to a PV module, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 7012 – 7018.
- [101] K. Zhou, J. A. Ferreira, S. W. H de Haan, Optimal energy management strategy and system sizing method for standalone photovoltaic-hydrogen systems, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 477 – 489.
- [102] R. Garcia-Valverde, C. Miguel, R. Martinez-Bejar, A. Urbina, Optimized photovoltaic generator-water electrolyzer coupling through a controlled DC-DC converter, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5352 – 5362.
- [103] H. Klee, Simulation of Dynamic System with MATLAB® and Simulin®, CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, USA, 2007.
- [104] The MathWorks, SIMULINK®: Dynamic System Simulation for MATLAB®, The MathWorks, Inc, USA, 2000.

- [105] S. C. Chapra, Applied Numerical Methods with MATLAB for Engineers and Scientists, McGraw Hill, New York, USA, 2008.
- [106] T. Filetin, I. Kramer, G. Marić, Metalne pjene, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, Hrvatska, 2003.
- [107] <http://www.mmc.co.jp/alloy/english/products/happou/kouzou.html#hyou>
- [108] H. Omar, D. P. Papadopoulos, S. A. Tsipas, H. Lefakis, Aluminizing nickel foam by a slurry coating process, Materials Letters 63 (2009) 1387 - 1389.
- [109] O. Gerbaux, T. Vercueil, A. Mempoiteil, B. Bador, Experimental characterization of single and two-phase flow through nickel foams, Chemical Engineering Science 64 (2009) 4186 - 4195.
- [110] R. B. Dopp, High rate and high efficiency hydrogen generation via water electrolysis catalyzed by nano powders, www.DoppStein.com
- [111] ASTM G 102 - 89: Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information for Electrochemical Measurements ASTM Standards, Philadelphia, United States of America, 1989.
- [112] W. Hu, Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis, International Journal of Hydrogen Energy 25 (2000) 111 – 118.
- [113] H. Dong, T. Lei, Y. He, N. Xu, B. Huang, C. T. Liu, Electrochemical performance of porous Ni₃Al electrodes for hydrogen evolution reaction, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 12112 – 12120.
- [114] B. Liu, J-B. He, Y-J. Chen, Y. Wang, N. Deng, Phytic acid-coated titanium as electrocatalyst of hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 3130 – 3136.
- [115] Z. Xie, P. He, L. Du, F. Dong, K. Dai, T. Zhang, Comparison of four nickel-based electrodes for hydrogen evolution reaction, Electrochimica Acta 88 (2013) 390 – 394.
- [116] <http://wwwa.vito.be/english/index.htm>
- [117] E. S. Rosa, F. A. Franca, G. S. Ribeiro, The cyclone gas–liquid separator: operation and mechanistic modeling, Journal of Petroleum Science and Engineering 32 (2001) 87 – 101.

- [118] F. Luis, H. Ayala, A. Doruk, M. Al-Timimy, Intelligent design and selection of natural gas two-phase separators, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 1 (2009) 84 – 94.
- [119] R. J. Gilliam, J. W. Graydon, D. W. Kirk, S. J. Thorpe, A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 359 – 364.
- [120] C. P. Wright: *Applied Measurements Engineering – How to Design Effective Mechanical Measurements Systems*, PTR Prentice Hall, New Jersey, United States of America, 1995.
- [121] T. G. Beckwith, R. D. Marangoni, J. H. Lienhard V, *Mechanical Measurements*, Addison – Wesley, New York, USA, 1995.
- [122] C. P. Wright, *Applied Measurements Engineering: How to Design Effective Mechanical Measurements Systems*, Prentice Hall PTR, New Jersey, USA, 1995.
- [123] A. Đukić, Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, M. Firak, Water electrolysis on the 3D nickel foam catalyst using solar energy, *Book of Abstracts, econd Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe*, Belgrade, Serbia, 6. - 10. 6. 2010.
- [124] A. Đukić, V. Alar, M. Firak, The Nickel Foam as the Electrodes Material for an Alkaline Electrolyser, *7th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, Ohrid, Macedonia, 1. - 7. 7. 2012.
- [125] A. Đukić, M. Firak, Alkaline Electrolyser with Large Porosity Metal Foam Electrode Characterisation, *6th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, Dubrovnik, Croatia, 25. – 29. 11. 2011.

KRATKI ŽIVOTOPIS



ANKICA ĐUKIĆ, mag. ing. aeronaut. (dipl. ing. zrak.) diplomirala je zrakoplovstvo na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu i tako stekla titulu magistricе zrakoplovnog inženjerstva, odnosno diplomiranog inženjera zrakoplovstva. Znanstvena je novakinja - Asistentica u Zavodu za energetska postrojenja, energetiku i ekologiju na Katedri za energetska postrojenja i energetiku Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Sudjeluje u izvođenju vježbi u okviru redovitih kolegija 'Nove tehnologije u eneregetici' i 'Laboratorijski rad E' kao i u okviru izbornog kolegija 'Vodik i gorivni članci'. Područja istraživanja kojima se bavi su obnovljivi izvori energije i gospodarstvo zasnovano na vodiku. Član je Međunarodne udruge za energiju vodika (IAHE). Objavila je nekoliko znanstvenih radova u međunarodnim časopisima, sudjeluje na međunarodnim konferencijama, znanstvenim radionicama i predavanjima. Dobitnica je Godišnje nagrade mladim znanstvenicima 'Društva sveučilišnih profesora i drugih znanstvenika u Zagrebu' za doprinos tehničkim znanostima za znastveni rad pod nazivom 'Hydrogen production using alkaline electrolyzer and photovoltaic (PV) module' objavljen u International Journal of Hydrogen Energy visokog utjecajnog faktora.

SHORT BIOGRAPHY



ANKICA ĐUKIĆ, mag. ing. aeronaut. (dipl. ing. zrak.) has graduated aeronautics at the Faculty of the Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb. She is a Junior Research Assistant in the Department of Energy, Power Engineering and Environment, Power Engineering and Energy Management Chair, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb. She is involved in exercises of mandatory courses 'New Technologies in Energetics' and 'Laboratory Work E' as well as in an elective course 'Hydrogen and Fuel Cells'. The fields of her researches are renewable energy sources and hydrogen economy. Ankica is a member of International Association for Hydrogen Energy (IAHE). She has published several scientific articles in the international journals, in the proceedings of the international conferences, etc. By the 'The society of university teachers and other scientists' Ankica has been awarded for the scientific contribution of the young scientists in the field of technical sciences for the scientific article titled 'Hydrogen production using alkaline electrolyzer and photovoltaic (PV) module' which has been published in the International Journal of Hydrogen Energy of the high impact factor.

POPIS JAVNO OBJAVLJENIH RADOVA / PUBLIC AVAILABLE LIST OF THE PUBLICATIONS

CC časopisi / CC journals

1. **A. Đukić**, V. Alar, M. Firak, S. Jakovljević, A significant improvement in material of foam, *Journal of Alloys and Compounds* 573 (2013) 128 - 132.
2. **A. Đukić**, M. Firak, Hydrogen production using alkaline electrolyzer and photovoltaic (PV) module, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 7799 - 7806.

SCI Expanded časopisi / SCI Expanded journals

3. M. Firak, **A. Đukić**, An investigation into the effect of photovoltaic module electric properties on maximum power point trajectory with the aim of its alignment with electrolyzer U-I characteristic, *Thermal Science* 14 (2010) 729 - 738.

Međunarodne konferencije / International conferences

4. M. Firak, **A. Đukić**, Hydrogen Economy: State of the Art and Perspectives, 8th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, Dubrovnik, Croatia, 22. - 27. 9. 2013.
5. **A. Đukić**, V. Alar, M. Firak, The Nickel Foam as the Electrodes Material for an Alkaline Electrolyser, 7th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, Ohrid, Macedonia, 1. - 7. 7. 2012.
6. **A. Đukić**, M. Firak, Alkaline Electrolyser with Large Porosity Metal Foam Electrode Characterisation, 6th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, Dubrovnik, Croatia, 25. - 29. 11. 2011.
7. M. Firak, **A. Đukić**, The State of the Development of the Thermoacoustic Devices, Online Book of Abstracts, 21st International Symposium on Heating, Refrigerating and Air Conditioning, Interklima, 10th Conference on Thermography, Zagreb, Croatia, 7. - 8. 4. 2011.

8. **A. Đukić**, Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, M. Firak, Water electrolysis on the 3D nickel foam catalyst using solar energy, Book of Abstracts, econd Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe, Belgrade, Srbija, 6. - 10. 6. 2010.
9. **A. Đukić**, M. Firak, Hydrogen production using alkaline electrolyzer and photovoltaic (PV) module, HYSYDAYS – 3rd World congress of young scientists on hydrogen energy systems, Turin, Italy, 7. - 9. 10. 2009.
10. M. Firak, **A. Đukić**, The Effect of PV module electric properties on the Maximum Power Point (MPP) trajectory with aim of its alignment to electrolyzer U-I characteristics, 5th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy Water and Environment Systems, Dubrovnik, Croatia, 29. 9. - 3. 10. 2009.
11. M. Firak, **A. Đukić**, A. Agić, Experiment, modelling and simulation of the solar-hydrogen production system based on the solar cells and alkaline water electrolyzer, Proceedings, International Conference Hydrogen on Islands, Bol, Croatia, 22. – 25. 10. 2008.
12. A. Sedić, M. Firak, **A. Đukić**, The controller for solar-hydrogen stand-alone power system (SAPS), International Congress Energy and the Environment : 21st Scientific Conference on Energy and the Environment, Proceedings, Opatija, Croatia, 22. - 24. 10. 2008.