

Uporaba vodika za pogon vozila

Voloder, Ira

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:712342>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ira Voloder

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ira Voloder

UPORABA VODIKA ZA POGON VOZILA
ZAVRŠNI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić
2. dr. sc. Andrej Vidak
3. prof. dr. sc. Igor Sutlović

Zagreb, srpanj 2023.

SAŽETAK

Svrha ovog rada je cjelovito istražiti i proučiti različite aspekte korištenja vodika kao održivog i učinkovitog goriva za pogon vozila. Vodik se smatra gorivom budućnosti, a ovaj se rad bavi metodama njegove proizvodnje, skladištenja, prijevoza i primjene, prednostima i nedostacima njegove upotrebe, kao i projektima kojima je cilj komercijalizacija vodika u prometnom sektoru. Opisane su različite vrste gorivnih članaka koji proizvode električnu energiju i sastavni su dio vozila budućnosti, njihov utjecaj na okoliš te je predstavljen napredak koji su imali tijekom povijesti, od slučajnog otkrića do danas. Sustavi na vodik imaju potencijal značajno smanjiti emisiju stakleničkih plinova i smanjiti ljudsku ovisnost o fosilnim gorivima. Shodno tome, imaju pozitivan utjecaj na okoliš, što je glavni razlog želje za širenjem vodikove ekonomije. Cijena automobila na vodik i samog vodika viša je u odnosu na benzin, dizel i današnje automobile, ali se očekuje da će s vremenom i budućim ulaganjima cijena pasti i postati konkurentna na tržištu.

Ključne riječi: vodik, gorivo, vozila, gorivni članci, okoliš

ABSTRACT

The purpose of this paper is to comprehensively investigate and study various aspects of using hydrogen as a sustainable and efficient fuel for vehicle propulsion. Hydrogen is considered the fuel of the future, and this paper deals with the methods of its production, storage, transportation and application, the advantages and disadvantages of its use, as well as projects aimed at the commercialization of hydrogen in the transport sector. Different types of fuel cells that produce electricity and are an integral part of the vehicles of the future are described, as well as their impact on the environment, and the progress they have had throughout history, from accidental discovery to the present day. Hydrogen systems have the potential to significantly reduce greenhouse gas emissions and reduce human dependence on fossil fuels. Consequently, they have a positive impact on the environment, which is the main reason for the desire to expand the hydrogen economy. The price of hydrogen cars and hydrogen itself is higher compared to gasoline, diesel and today's cars, but it is expected that over time and with future investments the price will decrease and become competitive in the market.

Keywords: hydrogen, fuel, vehicles, fuel cells, environment

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. VODIK	2
3. PRIMJENA VODIKA KAO GORIVA	3
3.1. Vodikova energija i ekonomija	3
3.2. Proizvodnja vodika	4
3.2.1. Parno reformiranje	5
3.2.2. Djelomična oksidacija.....	6
3.2.3. Uplinjavanje ugljena i biomase.....	7
3.2.4. Visokotemperaturno cijepanje vode i termoliza	7
3.2.5. Fotoelektrokemijsko cijepanje vode	8
3.2.6. Elektroliza vode	8
3.3. Skladištenje vodika	10
3.3.1. Stlačeni plin	10
3.3.2. Ukapljen.....	11
3.3.3. Kemijsko skladištenje	13
3.4. Prijevoz vodika	14
3.5. Prednosti i nedostaci korištenja vodika	15
4. MOTORI S UNUTARNJIM IZGARANJEM VODIKA	16
5. VODIKOVI GORIVNI ČLANCI	17
5.1. Povijest gorivnog članka	17
5.2. Gorivni članak	19
5.3. Gorivni članci s polimernim elektrolitom ili proton izmjenjivačkom membranom (PEFC/PEMFC)	21

5.4.	Vrste gorivnih članaka	22
5.4.1.	Metanolski gorivni članci (DMFC)	23
5.4.2.	Gorivni članci s alkalnim elektrolitom (AFC)	24
5.4.3.	Gorivni članci s fosfornom kislino (PAFC)	25
5.4.4.	Gorivni članci s rastaljenim karbonatom (MCFC)	25
5.4.5.	Gorivni članci s krutim oksidom (SOFC)	26
5.5.	Reverzibilni gorivni članci	28
6.	VOZILA NA VODIKOVE GORIVNE ČLANKE.....	28
6.1.	Automobili	30
6.2.	Autobusi	32
6.3.	Viličari.....	33
6.4.	Brodovi.....	33
6.5.	Vlakovi	34
7.	ZAKLJUČAK	35
8.	POPIS SIMBOLA.....	35
9.	LITERATURA.....	37

1. UVOD

Prometni sektor ima značajan utjecaj na emisiju stakleničkih plinova, pa su potrebe za razvojem različitih alternativnih goriva koja ne zagađuju okoliš sve više izražene. Alternativna goriva su ona koja služe, barem djelomično, kao nadomjestak fosilnih goriva u opskrbi prometa energijom te imaju potencijal doprinijeti dekarbonizaciji prometnog sustava. [1] Jedno od takvih goriva je i vodik, koji se smatra gorivom budućnosti, a u tom je kontekstu razmatrana tehnologija gorivnih članaka. Gorivni članci nude maksimalnu učinkovitost, visoku pouzdanost i minimalno zagađenje. Njihova osnovna uloga je pretvaranje kemijske energije vodika u električnu energiju, koja se onda može koristiti za napajanje raznih uređaja, poput mobitela, prijenosnih računala, generatora ili baterija, uključujući i one u vozilima. Osnovni čimbenici uspjeha tehnologije vodikovog pogona vozila uključuju cijenu goriva, mogućnost razvoja i širenja mreže vodikovih punionica te karakteristike i sigurnost vozila koja koriste vodikov pogon. [2], [3]

2. VODIK

Vodik je najjednostavniji kemijski element u periodnom sustavu elemenata, atomskog broja 1 i relativne atomske mase 1.0079. [4] Označava se kemijskim simbolom H. Atom vodika sadrži samo jedan elektron i samo jedan proton, te zbog karakteristične elektronske konfiguracije $1s^1$ ima poseban položaj u periodnom sustavu elemenata. Može se smatrati članom 1. i 17. skupine jer posjeduje jedan valentni elektron kao i alkalijski metali, ali mu ujedno i nedostaje jedan elektron do konfiguracije plemenitih plinova, kao i halogenim elementima. Lako primanje i otpuštanje elektrona nije karakteristična reakcija vodika jer od alkalijskih elemenata ima mnogo veću elektronegativnost i energiju ionizacije, a od halogenih manju elektronegativnost i elektronski afinitet, pa se stoga vodik proučava zasebno. Iako atom vodika ima samo jedan elektron u konfiguraciji osnovnog stanja, njegova kemijska svojstva nisu ograničena, već tvori spojeve s gotovo svakim drugim elementom. [5] Pri standardnoj temperaturi i tlaku, vodik je vrlo zapaljiv plin bez mirisa, boje i okusa. Postoje tri izotopa vodika: procij, deuterij i tricij. Procij je najčešći izotop vodika koji se sastoji od jednog protona i jednog elektrona, a deuterij je izotop koji sadrži jedan proton i jedan neutron u jezgri. Deuterij je stabilan i u prirodi se u maloj količini može pronaći u vodi. Tricij je izuzetno rijedak radioaktivni izotop koji sadrži jedan proton i dva neutrona u jezgri. Vodik je najrasprostranjeniji element u svemiru, no u prirodi se ne nalazi sam, već obično čini molekule s drugim elementima. Sastavni je dio vode i mnogih organskih spojeva. Čisti se vodik može proizvesti iz prirodnih plinova, kao što je metan, ili iz vode u procesu elektrolize. Vodik ima različita područja primjene, uključujući proizvodnju amonijaka, rafiniranje nafte, kao gorivo u vodikovim gorivnim člancima za proizvodnju električne energije te značajnu upotrebu u kemijskoj i farmaceutskoj industriji. Rjeđi izotopi vodika također imaju različite primjene. Deuterij se koristi u nuklearnim fuzijskim reakcijama i za proučavanje izotopnih učinaka na kemijske reakcijske mehanizme, a najvažniji deuterijev spoj, teška voda, za usporavanje neutrona u nuklearnim reaktorima. Tricij, koji se dobiva u nuklearnim reaktorima, koristi se kao izvor zračenja u svjetlećim bojama, kao izotopni obilježivač te za proizvodnju vodikovih bombi. [6], [7]

3. PRIMJENA VODIKA KAO GORIVA

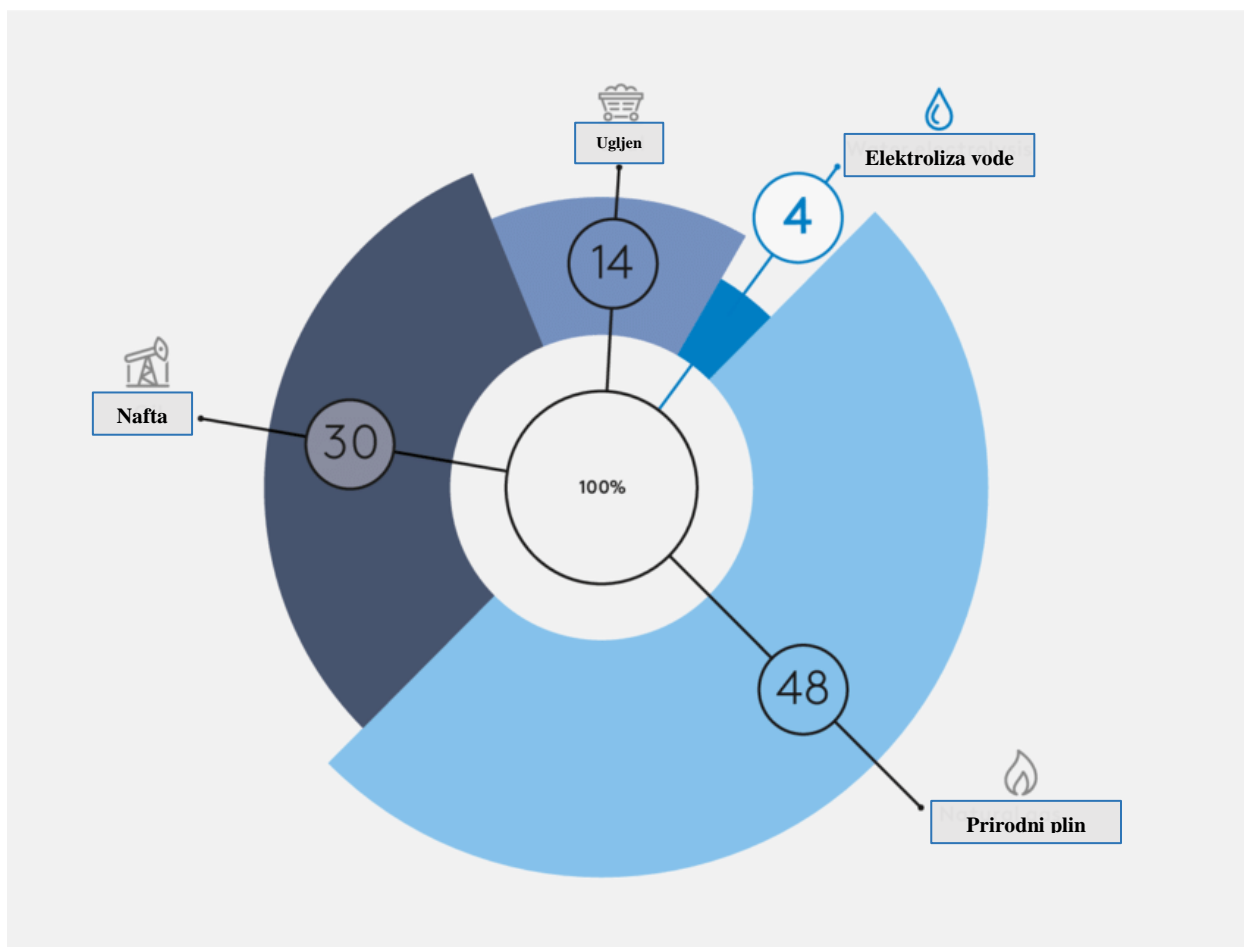
Vodik se smatra ekološki prihvatljivim gorivom jer njegovim izgaranjem ne nastaje CO₂ te njegovo korištenje kao izvora energije ne onečišćuje okoliš i ne pridonosi globalnom zatopljenju, ukoliko je dobiven iz obnovljivih izvora energije. Vodik bi se kao gorivo uveo u sve segmente prometa (cestovnog, pomorskog, zračnog, željezničkog), a razvoj ide toliko daleko da danas postoje i ultralagani gorivni članci koji se koriste u dronovima. [2] Poglavlje koje slijedi istražuje primjenu vodika kao goriva i obuhvaća ključne aspekte njegove ekonomije, proizvodnje, skladištenja i prijevoza.

3.1. Vodikova energija i ekonomija

Vodikova ekonomija je sustav u kojemu se vodik koristi kao glavni nositelj energije. Ona teži konačnom cilju novog energetskeg sustava u kojemu se ljudska civilizacija prvenstveno napaja vodikom koji može zamijeniti fosilna goriva i smanjiti emisiju stakleničkih plinova. Gospodarstvo temeljeno na vodiku podrazumijeva i uključuje proizvodnju vodika, skladištenje i prijevoz vodika te njegovu primjenu. [8] Međutim, postoje izazovi za široko usvajanje ovakvog gospodarstva. Jedan veliki izazov su troškovi i učinkovitost proizvodnje vodika. Razvijanje učinkovitih i održivih metoda za proizvodnju vodika ključno je za ostvarenje njegovog punog potencijala kao izvora energije. Drugi je izazov razvoj infrastrukture za skladištenje, transport i distribuciju vodika. [9] Unatoč tome, vodikova ekonomija dobiva sve veću pozornost i potporu vlada, industrija i istraživača diljem svijeta. U budućnosti je cijenu zelenog vodika potrebno smanjiti na 1-2 EUR/kg kako bi mogla biti konkurentna na tržištu, što se postiže ogromnim subvencijama u vodikovu tehnologiju i eliminaciju štetnih emisija. *Energy Earthshots* inicijativa Ministarstva energetike SAD-a (engl. *The US Department of Energy*, DOE) bavi se ubrzanjem otkrića obilnijih, pristupačnijih i pouzdanijih rješenja za dobivanje čiste energije tijekom desetljeća. Prvi *Energy Earthshot*, lansiran 7. lipnja 2021. - *Hydrogen Shot* nastoji smanjiti cijenu čistog vodika za 80% na 1 USD po kilogramu u jednom desetljeću. Trenutno, vodik iz obnovljivih izvora energije košta oko 5 dolara po kilogramu. Postizanje cilja smanjenja troškova za *Hydrogen Shot* može otvoriti nova tržišta za vodik, uključujući proizvodnju čelika, čistog amonijaka te skladištenje energije. [10]

3.2. Proizvodnja vodika

Budući da vodik ne postoji kao plin na Zemlji, već se gotovo uvijek pojavljuje kao sastavni dio kemijskog spoja neke vrste, mora se proizvesti. Poznati su brojni postupci proizvodnje vodika, poput elektrolize, reformiranja fosilnih goriva i goriva iz biomase, krekiranja ugljikovodika i reakcija željeza u vodi. Može se ekstrahirati iz ugljena, prirodnog plina, nafte, biomase, hidrida i sulfida. Budući da je vodik sekundarni izvor energije ili nositelj energije, mora se proizvesti iz primarnih izvora energije. Za proizvodnju vodika na principu elektrolize danas se koriste elektrolizatori, uređaji koji su vrlo slični gorivnim člancima, ako ne i isti kada je gorivni članak reverzibilan. Na taj se način za proizvodnju 1 kg vodika potroši oko 9 litara vode, a taj 1 kg vodika dovoljan je za 100 km vožnje automobilom. [11] Prvi veliki korak u ekonomiji vodika je organizacija njegove ekonomične proizvodnje u velikim količinama. S jedne strane, to i nije tako veliki problem, jer su postupci poznati, a njegova ukupna proizvodnja je 2021. godine iznosila 94 milijuna tona, istina pretežno iz fosilnog goriva - prirodnog plina parnim reformiranjem. [12] Međutim, taj način proizvodnje štetan je za okoliš jer tijekom procesa nastaju i staklenički plinovi, pa se tako dobiven proizvod naziva sivim vodikom. Bolji način od toga je dobivanje vodika iz vode poznatim postupkom elektrolize. Iako su količine proizvedenog vodika putem elektrolize trenutačno vrlo male, svake se godine znatno povećavaju te se predviđa da će u budućnosti, zbog težnje ka ekološkoj proizvodnji bez štetnih emisija, baš to biti glavni način njegove proizvodnje. Vodik proizveden pomoću obnovljivih izvora energije postupkom elektrolize naziva se zelenim vodikom. Industrijski način proizvodnje vodika, parno reformiranje prirodnog plina, i dalje je najekonomičnija metoda koja se široko koristi u kemijskoj i petrokemijskoj industriji. [3], [13], [14]

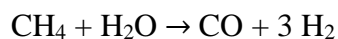


Slika 1. Struktura svjetske proizvodnje vodika [15]

3.2.1. Parno reformiranje

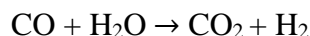
Današnja industrijska proizvodnja vodika započinje s ugljikovodicima, prvenstveno metanom, CH₄, glavnim sastojkom prirodnog plina. Plinoviti vodik proizveden parnim reformiranjem ima brojne primjene. Naširoko se koristi kao sirovina za proizvodnju amonijaka, metanola i drugih kemikalija. Također se koristi kao čisto gorivo za vozila s gorivnim člancima, kao i u raznim industrijskim procesima koji zahtijevaju vodik kao redukcijsko sredstvo ili izvor energije.

Dobivanje vodika (sinteznog plina) endotermnom reakcijom metana s vodom:



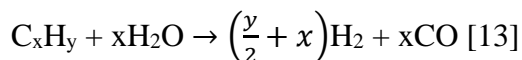
Promjena entalpije ΔH° jednaka je 252.3 kJ mol⁻¹ pri standardnom tlaku (0.1 MPa) i temperaturi (298 K), a 206.2 kJ mol⁻¹ ako je ulazna voda već u plinovitom obliku.

Visoka konverzija zahtijeva katalizator (nikal) i obično se provodi na temperaturi od oko 850 °C i tlaku od oko $2.5 \cdot 10^6$ Pa. Smjesa ugljikova monoksida i vodika koja se dobiva reakcijom naziva se sintezni plin. Proces je kontroliran dizajnom reaktora koji se koristi za proces reformiranja, ulaznom smjesom (tipični omjer voda/metan je 2:3, što je više od stehiometrijskog zahtjeva), i, kao što je spomenuto, temperaturom reakcije i katalizatorima. Oksidacijom ugljikova monoksida dobiva se dodatna količina vodika takozvanom reakcijom pomaka vodenog plina (engl. "water-gas shift reaction"). Ta je reakcija povezana s jednažbom parnog reformiranja i glasi:



ΔH° iznosi 41,1 kJ mol⁻¹ kada su svi reaktanti u obliku plina pri standardnom tlaku i temperaturi i 5,0 kJ mol⁻¹ ako je voda tekuća. Toplina se obnavlja i reciklira natrag u prvu reakciju. [16]

Reakcija parnog reformiranja za proizvoljni ugljikovodik može se zapisati kao:

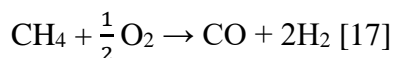


Važno je napomenuti da iako je parno reformiranje dobro uspostavljena metoda za proizvodnju vodika, ono je povezano s oslobađanjem ugljikovog dioksida, pa pridonosi emisiji stakleničkih plinova. U tijeku su istraživački i razvojni naponi za razvoj održivijih alternativa, kao što je elektroliza koju pokreću obnovljivi izvori energije. [13], [14], [16]

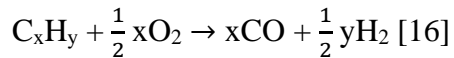
3.2.2. Djelomična oksidacija

U sučaju djelomične oksidacije, metan i ugljikovodici u prirodnom plinu reagiraju s određenom količinom kisika koja nije dovoljna za potpunu oksidaciju ugljikovodika u ugljikov dioksid i vodu. Uz količinu dostupnog kisika manju od stehiometrijske, produkti reakcije prvenstveno su vodik i ugljikov monoksid (i dušik, ako se reakcija provodi sa zrakom, a ne čistim kisikom), te relativno mala količina ugljikovog dioksida i drugih spojeva. Nakon toga, u reakciji pomaka vodenog plina, ugljikov monoksid reagira s vodom stvarajući ugljikov dioksid i više vodika. Sam proces je egzoterman (oslobađa toplinu) te je brži od parnog reformiranja metana i zahtijeva manju reaktorsku posudu.

Djelomična reakcija oksidacije metana:



Općenita reakcija za različite ugljikovodike:

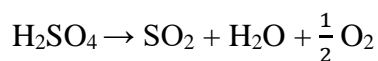


3.2.3. Uplinjavanje ugljena i biomase

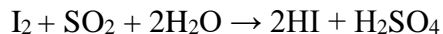
Uplinjavanje je proces kojim se kruta goriva poput biomase, krutog otpada ili ugljena pretvaraju u sintezni plin. Proces uključuje različite vrste reakcija koje mogu biti homogene, heterogene, endotermne i egzotermne. Uobičajeni reaktanti su voda i kisik, ali se može koristiti i zrak, no tada se smanjuje učinkovitost i dolazi do gubitaka zbog zagrijavanja dušika. Za potpunu pretvorbu ugljena, potrebno je postići visoku temperaturu i pravilne omjere O_2/C i H_2O/C jer se inače metan pojavljuje u proizvedenom sinteznom plinu. Budući da je većina reakcija heterogena, kinetika i termodinamika kemijske reakcije utječu na proces i na brzinu prijenosa reaktanata do čvrste površine. [13]

3.2.4. Visokotemperaturno cijepanje vode i termoliza

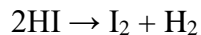
Visokotemperaturno cijepanje vode i termoliza su metode koje pokreće toplinska energija. Termoliza je reakcija u jednom koraku koja se sastoji od disocijacije vode i zahtijeva izvor energije visoke temperature, iznad 2500 K. Visoke su temperature neophodne za postizanje dovoljnog stupnja disocijacije, no s trenutno dostupnim materijalima to nije moguće. Stoga se pokušalo postići razgradnju vode na temperaturama ispod 800°C neizravnim putem, korištenjem cikličkih kemijskih procesa i katalizatora. Rizik od eksplozije smanjen je pohranjivanjem vodika i kisika u različitim posudama. S druge strane, visokotemperaturno cijepanje uključuje niz od nekoliko kemijskih reakcija koje se izvode u petlji. Budući da se sve kemikalije korištene u procesu mogu u potpunosti reciklirati, petlja troši isključivo vodu, a proizvodi vodik i kisik. Glavne prednosti su da obično nije potreban katalizator te da nije potrebna membrana za odvajanje vodika i kisika. Radna temperatura je u rasponu od 600 do 1200 K, a što je ona viša, potreban je manji broj ciklusa za cijepanje. Proučavaju se razni ciklusi za cijepanje vode, a ciklus sumpor-jod smatra se tehnologijom koja je najbliža komercijalnoj primjeni. Prvi korak sumpor-jod ciklusa je razgradnja sumporne kiseline na kisik, sumporov dioksid i paru pod visokom temperaturom (850°C):



U drugom koraku, poznatom kao Bunsenova reakcija, jod reagira sa sumpornim dioksidom i pari se na puno nižoj temperaturi (120°C) da bi se formirao jodovodik i sumporna kiselina:



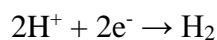
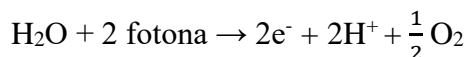
Potom se jodovodik i sumporna kiselina u tekućoj fazi odvajaju, pročišćavaju i koncentriraju. Dobivena sumporna kiselina se reciklira, dok se jodovodik razgrađuje u vodik i reciklira jod na oko 450°C:



Ova metoda može smanjiti energetske zahtjeve, povećati učinkovitost procesa i smanjiti emisiju stakleničkih plinova jer koristi samo vodu i sunčevu svjetlosti ili nuklearnu energiju. [13], [18], [19]

3.2.5. Fotoelektrokemijsko cijepanje vode

Fotoelektrokemijsko cijepanje vode je kemijska reakcija u kojoj se molekule vode razgrađuju fotonima. Ukoliko foton ima dovoljno energije, može utjecati na kemijske veze unutar spoja. Za reakciju se koriste poluvodiči, tj. fotoelektrokemijski materijali koji koriste svjetlosnu energiju za izravno cijepanje vode. Elektromagnetski valovi, poput ultraljubičastog svjetla, rendgenskih zraka i gama-zraka, koje se sastoje od fotona niskih valnih duljina, a time i visoke energije, uključeni su u takve reakcije cijepanja. Općenite reakcije ove metode su:

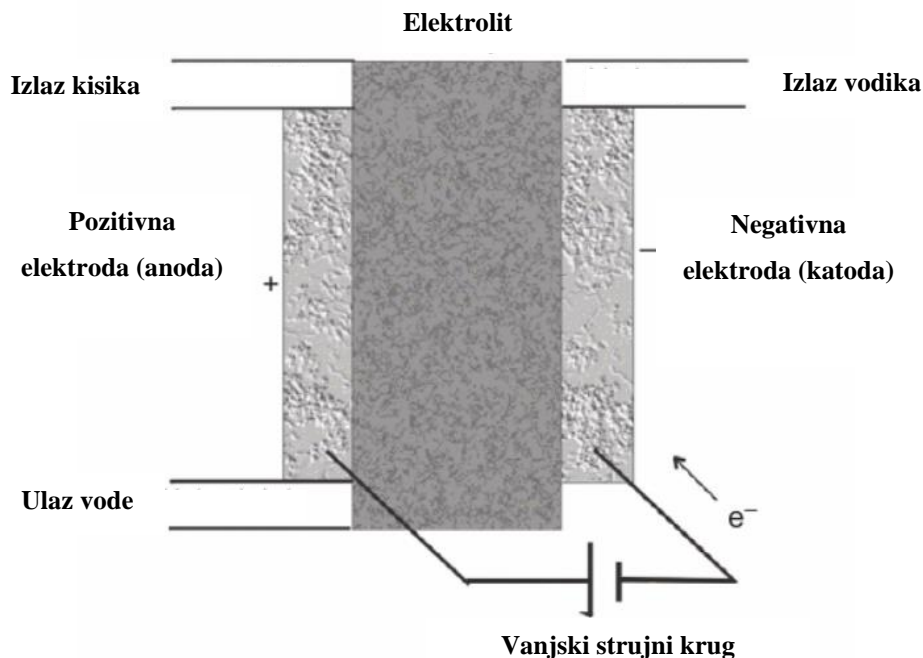


Ovaj način proizvodnje predstavlja obećavajući put između solarne energije i vodika, koji nudi visoku učinkovitost pretvorbe pri niskim radnim temperaturama. [14], [20]

3.2.6. Elektroliza vode

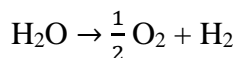
Razlaganje vode na vodik (i kisik) korištenjem električne energije poznata je metoda dobivanja vodika već duže vrijeme (elektrolizu vode je demonstrirao Faraday 1820. godine, a naširoko se koristi od otprilike 1890. godine), ali ako se električna energija proizvodi iz fosilnih goriva, onda je cijena vodika dobivenog na ovaj način veća od onog povezanog s parnim reformiranjem prirodnog plina. S druge strane, visoku čistoću vodika lakše je postići ovom metodom proizvodnje. Voda se pretežno sastoji od nedisociranih molekula vode, a samo jedna od 550 milijuna molekula disocira na H^+ i OH^- ione. Budući da je koncentracija tih iona preniska za uspostavljanje naboja u vodi, potrebno je koristiti vodenu otopinu elektrolita. Kao elektrolit može se koristiti kiselina ili

disocirana sol. Tipične tvari koje se koriste su Na_2SO_4 , NaOH , KOH ili H_2SO_4 . Elektrolitički članak čine dvije porozne elektrode uronjene u otopinu elektrolita te se one spajaju na vanjski izvor električne energije. Elektrode mogu biti obložene nekim plemenitim metalom koji djeluje kao katalizator.



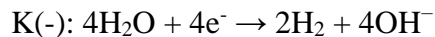
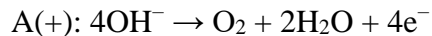
Slika 2. Shematski prikaz elektrolitičkog članka [16]

Polureakcije koje se odvijaju na elektrodama ovise o korištenom elektrolitu, no u svakom je slučaju ukupna reakcija razgradnje vode:

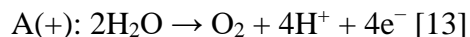


Pri standardnoj temperaturi i tlaku, promjena entalpije i slobodne Gibbsove energije za tekuću vodu iznose $\Delta H^\circ = 288 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta G^\circ = 236 \text{ kJ mol}^{-1}$. [16]

Postoje različite vrste elektrolizatora. Elektrolizatori koji koriste tekuću alkalnu otopinu natrijevog ili kalijevog hidroksida godinama se koriste komercijalno. Ovi, takozvani alkalni elektrolizatori, rade na način da prenose hidroksidne ione kroz elektrolit s katode na anodu s vodikom koji se stvara na strani katode. Operativna temperatura alkalnih elektrolizatora je u rasponu od 100 do 150°C, kao katalizator se koristi nikal, a reakcije koje se odvijaju na elektrodama su:



S druge strane, ukoliko se kao elektrolit koristi Na_2SO_4 , reakcija koja se odvija na anodi glasi:



Trenutno postoji veliki interes za elektrolizatore s proton izmještivačkom membranom (engl. *Proton Exchange Membrane*, PEM), tj. s polimernim elektrolitom. U njima se kao elektrolit koristi krutina plastičnog materijala. Voda reagira na anodi stvarajući kisik i pozitivno nabijene vodikove ione. Napajanje elektronima odvija se preko vanjskog kruga te se vodikovi ioni kreću kroz membranu do katode, gdje se spajaju s elektronima iz vanjskog kruga kako bi se stvorio plinoviti vodik. Operativna temperatura im je u rasponu od 70 do 90°C. Elektrolizatori s krutim oksidom koriste čvrsti keramički materijal kao elektrolit. Radna temperatura im je u rasponu od 700 do 800°C, zbog čega se nazivaju i visokotemperaturnima, te ona mora biti postignuta kako bi elektrolit ispravno funkcionirao. Ovakva izvedba elektrolizatora može koristiti toplinu koja je dostupna iz raznih izvora, pa je tako moguće smanjiti količinu potrebne električne energije. [13], [14], [16]

3.3. Skladištenje vodika

Vodik ima nisku volumetrijsku gustoću energije, što ga čini skupljim za prijevoz i skladištenje u usporedbi s fosilnim gorivima. Kako bi bio koristan u transportnom sektoru, treba imati visoku gravimetrijsku i volumetrijsku gustoću (malu masu i zauzeće prostora). Može se skladištiti u tekućem obliku, kao plin pod pritiskom ili u obliku metalnih hidrida u čvrstoj fazi. [13]

3.3.1. Stlačeni plin

Najčešće korištena i najjednostavnija metoda je pohranjivanje vodika u prirodnom obliku, no takvo skladištenje zahtijeva teške posude pod visokim tlakom, što nije ekonomično. Time se povećava gustoća energije plinovitog vodika, a zbog povišenog tlaka važan je odabir materijala te dizajn spremnika. Materijal za spremnike mora biti male težine, jeftin i sposoban zadovoljiti zahtjeve opterećenja, stresa i sigurnosti. Trenutno se najviše koriste dvije vrste spremnika: oni koji sadrže metalnu oblogu s kompozitnim omotom, najčešće aluminij s kompozitom od ugljičnih vlakana te spremnici koji sadrže polimer ojačan ugljičnim vlaknima (npr. u Toyoti Mirai). Postoje spremnici vodika ojačani ugljičnim vlaknima pod tlakom od 5000 psi (350 bara) i 1000 psi (700) bara. Unutarnja obloga spremnika je polimer koji služi kao barijera prodiranju plinovitog vodika.

Omotač od kompozita ugljičnih vlakana i epoksidne smole postavlja se preko unutarnje obloge i zadužen je za podnošenje visokog tlaka. Vanjski omotač na spremniku pruža ulogu otpornosti na udarce i oštećenja. Regulator tlaka za spremnik od 700 bara nalazi se u unutrašnjosti spremnika, gdje je i temperaturni senzor za praćenje temperature spremnika tijekom procesa punjenja plinom kada dolazi do zagrijavanja spremnika. Takvi spremnici već se koriste u vozilima na vodikov pogon. Spremnici stlačenog vodika pri 5000 psi (350 bara) i 10000 psi (700 bara) certificirani su i odobreni u cijelom svijetu te su demonstrirani u raznim vozilima i komercijalno dostupni. Kompozitni spremnici od 10000 psi pokazali su faktor sigurnosti od 2.35 (tlak pucanja od 23500 psi) prema zahtjevima specifikacije Europskog integriranog projekta vodika. [21]



Slika 3. Spremnik stlačenog vodika [22]

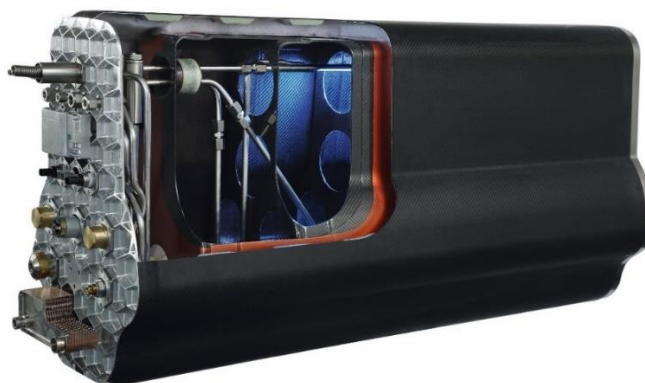
3.3.2. Ukapljen

Vodik se može skladištiti kao tekućina pri temperaturi vrelišta (20 K tj. -253°C pri tlaku 1 bar) i nižim temperaturama u vrlo izoliranim spremnicima, kako bi se spriječio prodor topline. Ovaj proces je dug te je za ukapljivanje potrebno mnogo energije jer plin treba ohladiti na niske temperature, no jednom kada je ukapljen, lako se transportira i upotrebljava. Tekući je vodik energetski najgušće gorivo koje se pohranjuje u kriogenim spremnicima. Kriogeno skladištenje povećava volumetrijsku gustoću vodika, ali tekući ili kriogeni vodik zauzima tri puta veći volumen od benzina za isti sadržaj energije. Stoga spremnici vodika mogu biti i do 10 puta veći od spremnika benzina iste mase. S druge strane, spremnici tekućeg vodika mogu pohraniti više vodika u određenom volumenu od spremnika stlačenog plina. Volumetrijski kapacitet za tekući vodik iznosi 0.070 kg/L, u usporedbi s 0.030 kg/L za plinske 10000-psi (700 bar) spremnike.



Slika 4. Spremnik tekućeg vodika [23]

Tehnologija skladištenja tekućeg vodika ne koristi se često iz nekoliko razloga: oko 35% energije goriva koristi se za samo ukapljivanje, vodik može ispariti čak i visoko izoliranim spremnicima te tlak u spremniku brzo raste kako se toplina apsorbira iz okoline (što se treba promatrati tijekom korištenja vozila) pa je potrebno odzračiti spremnik svakih 3-5 dana. Isparavanje vodika mora se smanjiti, prvenstveno zbog sigurnosti, ali i zbog troškova, učinkovitosti i dometa vozila. Zbog ovih su problema potrebni novi pristupi koji mogu smanjiti energetske potrebe, a time i troškove ukapljivanja. Jedno je rješenje korištenje kriogenih spremnika stlačenog vodika - tehnologije skladištenja plinovitog vodika pri visokim tlakovima i ekstremno niskim temperaturama. Ova metoda kombinira načela skladištenja stlačenog plina i kriogenog skladištenja te se time postiže mogućnost pohranjivanja veće količine vodika u određenom volumenu, što ju čini posebno korisnom u primjenama gdje je raspoloživi prostor ograničen, kao što je skladištenje u vozilima. [24]

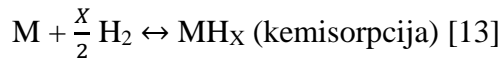
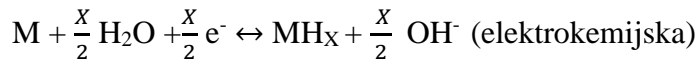


Slika 5. BMW spremnik tekućeg vodika [25]

Na slici 5. prikazan je spremnik vodika BMW LH₂, razvijen u suradnji s drugim proizvođačima automobila i europskom zrakoplovnom industrijom s ciljem unapređenja tehnologije skladištenja vodika. Spremnik je izrađen od kompozitnih materijala, a težina mu iznosi do jedne trećine težine konvencionalnog cilindričnog čeličnog spremnika. Pomoćni sustavi spremnika BMW LH₂ integrirani su unutar kućišta, zauzimaju manje mjesta u automobilu i čine održavanje mnogo lakšim. Napunjeno s 10 kg vodika, vozilo s ovakvim spremnikom moglo bi postići domet znatno veći od 500 km. [25]

3.3.3. Kemijsko skladištenje

Budući da prethodno navedene metode skladištenja ne ispunjavaju u potpunosti ciljeve sigurnog i jeftinog pohranjivanja vodika u automobilima, provedena su istraživanja njegova kemijskog skladištenja. Ono obuhvaća postojanje vodika u spremniku u obliku kemijskih spojeva koji mogu otpustiti vodik kada je to potrebno. Za razliku od plinovitog ili tekućeg pohranjivanja, kemijsko uključuje kemijsko povezivanje vodika s drugom tvari (nosačem). Kada se vodik oslobodi, nosač se regenerira i može se reciklirati. Tvari koje se smatraju obećavajućima su: amonijak (NH₃), metalni hidridi (MH), kemijski hidridi, tekući organski nosači vodika (LOHC), ugljikohidrati i sintetski ugljikovodici. Naglasak je na skladištenju vodika u obliku metalnih hidrida (najčešće s Mg, Ni, Fe i Ti) jer je ono vrlo kompaktno i sigurno, pri umjerenoj temperaturi i tlaku, a temelji se na reverzibilnoj apsorpciji vodika. Atomi vodika su vrlo lagani i puno manjih dimenzija od atoma metala pa vrlo brzo difundiraju u metalnu rešetku. Reakcije hidriranja metala mogu biti:



Procesi apsorpcije obično zahtijevaju porozne materijale kako bi se povećala površina dostupna za apsorpciju vodika. Kemijske metode skladištenja imaju prednosti poput veće gustoće energije, smanjenih zahtjeva za tlakom skladištenja i sigurnijeg rukovanja u usporedbi s plinovitim ili tekućim skladištenjem vodika. Međutim, pojavljuju se i izazovi povezani s kinetikom otpuštanja vodika, potrebom za katalizatorima, procesima regeneracije i ukupnom složenosti sustava. [12], [13], [24]

3.4. Prijevoz vodika

Cijena i sigurnost sustava distribucije goriva od mjesta proizvodnje vodika do krajnjih korisnika smatraju se bitnim preprekama u uspostavljanju budućnosti gospodarstva temeljenog na vodiku. Vodik se može transportirati različitim načinima, uključujući cjevovode, tankere i visokotlačne cilindre. Svaki način ima svoje prednosti i nedostatke, a izbor ovisi o čimbenicima kao što su udaljenost, količina, dostupnost infrastrukture i sigurnosna razmatranja. Za interkontinentalni prijevoz vodika mogu se koristiti kontejneri na brodovima (slično prijevozu prirodnog plina) te se kriogenom vodikom daje prednost nad plinovitim. Rizici ovakvog prijevoza uključuju mogućnost curenja iz spremnika, sudara brodova te štete pri utovaru ili istovaru. Za izbjegavanje tih problema koriste se sferne ili cilindrične posude te se planiraju i grade odgovarajući brodovi i lučke instalacije. Procjena cijene interkontinentalnog transporta je oko 3 \$/kg, a troškovi prijevoza mogu se smanjiti njegovim transportom u obliku kemijskih spojeva. Cjevovodi se koriste za prijevoz plinovitog vodika na kratke ili srednje udaljenosti. Ovakav transport moguć je na moru i na kopnu, a cjevovodi se postavljaju na mjestima sa znatnom potražnjom. Mogu se koristiti već postojeće infrastrukture prirodnog plina ili novi cjevovodi, namijenjeni isključivo transportu vodika. Izgradnjom nove infrastrukture može se značajno povećati učinkovitost, sigurnost i brzina prijenosa vodika, ali to zahtijeva velika ulaganja. S druge strane, korištenje postojeće infrastrukture prirodnog plina uključuje manje početne troškove, ali zahtijeva pažljivo praćenje kako bi se osiguralo da postoji točan udio vodika u mješavini plina. Također zahtijeva ulaganje u dodatnu tehnologiju za odvajanje vodika od prirodnog plina po dolasku na odredište. U regijama gdje je potražnja manja ili u porastu primjenjuje se cestovni prijevoz, kamionima u cisternama s

tekućinom ili prikolicama s plinskim cijevima. Prijevoz vodika zahtijeva stroge sigurnosne protokole kako bi se smanjili rizici povezani s njegovom zapaljivošću i potencijalom curenja. Sigurnosne mjere uključuju pravilan dizajn posude, sustave za otkrivanje curenja, planove za hitne slučajeve i usklađenost s relevantnim propisima i standardima. [12], [13]

3.5.Prednosti i nedostaci korištenja vodika

Kao što je već predstavljeno, vodik je važan nositelj energije u svijetu alternativnih i obnovljivih izvora energije. Međutim, ima svoje prednosti i nedostatke i takvi se ukratko opisuju. Prednosti korištenja vodika kao izvora energije uključuju:

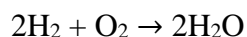
- ekološki je prihvatljiv i smanjuje emisiju stakleničkih plinova
- obnovljiv je i ima ga u izobilju, pa ne postoji rizik od njegova nestanka
- čisto je gorivo i sagorijevanjem ne ostavlja nikakve nečistoće, daje čistu i pitku vodu kao nusprodukt
- netoksičan je, što ga čini jedinstvenim u usporedbi s mnogim drugim gorivima
- ima visoku energetska vrijednost
- općenito je učinkovitiji od ostalih vrsta goriva (vozilo koje koristi vodik može se voziti više nego vozilo koje koristi istu količinu konvencionalnog benzina)

Nedostaci koji sprječavaju njegovu rašireniju upotrebu su:

- trenutno je skupo gorivo te je dobivanje čistog vodika iz spojeva često slabo isplativo
- nije ga lako nabaviti jer je broj postaja za vodik kao gorivo trenutačno vrlo nizak diljem svijeta
- prijevoz vodika, kao što je gore spomenuto, je nezgodan i nije ga lako izvesti
- predstavljene su metode skladištenja, od kojih niti jedna nije jednostavna, što dodatno komplicira izvedivost transporta i široku upotrebu
- vrlo je zapaljiv, pa je sigurnost korištenja jedna od briga, iako nije opasniji od drugih goriva (zapravo, u nekim aspektima može biti čak i sigurniji jer se brzo rasprši i ispari pa je manje opasan od benzina)
- curenje vodika kroz rezervoare i cjevovode je obilno zbog njegove vrlo male molekule
- za razliku od prirodnog plina, vodik nema miris, pa se moraju koristiti senzori za otkrivanje curenja [13]

4. MOTORI S UNUTARNJIM IZGARANJEM VODIKA

Motori s unutarnjim izgaranjem vodika (engl. *hydrogen internal combustion engines*, HICE) su jedna vrsta uređaja koja koristi vodik kao gorivo za pretvorbu energije. Slično tradicionalnim motorima s unutarnjim izgaranjem (engl. *internal combustion engines*, ICE), HICE pretvaraju kemijsku energiju pohranjenu u vodiku u mehaničku energiju izgaranjem. Rade prema istim principima kao i konvencionalni benzinski ili dizelski motori na način da se vodik uvodi u komoru za izgaranje motora, miješa sa zrakom i zatim pali. Izgaranje vodika proizvodi plinove pod visokim tlakom koji pokreću klipove motora, generirajući mehaničku snagu. Svojstva vodika koja doprinose njegovoj upotrebi kao goriva za izgaranje su: širok raspon zapaljivosti, niska energija paljenja, mala udaljenost gašenja, visoka temperatura samozapaljenja, velika brzina širenja plamena pri stehiometrijskim omjerima, visoka difuznost i vrlo niska gustoća. Vodik se može dopremiti do motora na različite načine. Može se ubrizgati izravno u usisnu granu, slično kao kod benzinskih ili dizelskih motora, ili se može uvesti u komoru za izgaranje korištenjem sustava izravnog ubrizgavanja. Izgaranjem vodika s kisikom nastaje voda kao jedini nusprodukt:



Međutim, proces izgaranja sa zrakom može dovesti do stvaranja dušikovih oksida (NO_x):



Dušikovi oksidi nastaju zbog visokih temperatura koje se stvaraju u komori za izgaranje te uzrokuju spajanje dijela dušika iz zraka s kisikom. Osim dušikovih oksida, u ispušnim plinovima mogu biti prisutni tragovi ugljikovog monoksida i dioksida zbog ulja koje je procurilo, pa gori u komori za izgaranje. Ovisno o stanju motora (dolazi li do izgaranja ulja ili ne) i omjeru zraka i goriva, vodikov motor može raditi gotovo bez emisije štetnih plinova (samo nekoliko ppm) ili s visokim NO_x i značajnim emisijama ugljikovog monoksida, no u svakom se slučaju emisije u usporedbi s fosilnim gorivima smanjuju. Da bi postojeći motor s unutarnjim izgaranjem mogao koristiti vodik potrebne su neke prilagodbe. Izmjene uključuju promjene u sustavu goriva, vremenu paljenja i materijalima motora kako bi se uvažile jedinstvene karakteristike vodika, kao što su više temperature izgaranja i brže širenje plamena. Vodik se može koristiti u motorima s unutarnjim izgaranjem i kao dodatak drugom gorivu. Jedna komercijalno dostupna plinska smjesa poznata kao *Hythane* sadrži 20% vodika i 80% prirodnog plina. U ovom omjeru nisu potrebne modifikacije motora na prirodni plin istraživanja su pokazala da se emisije smanjuju za više od

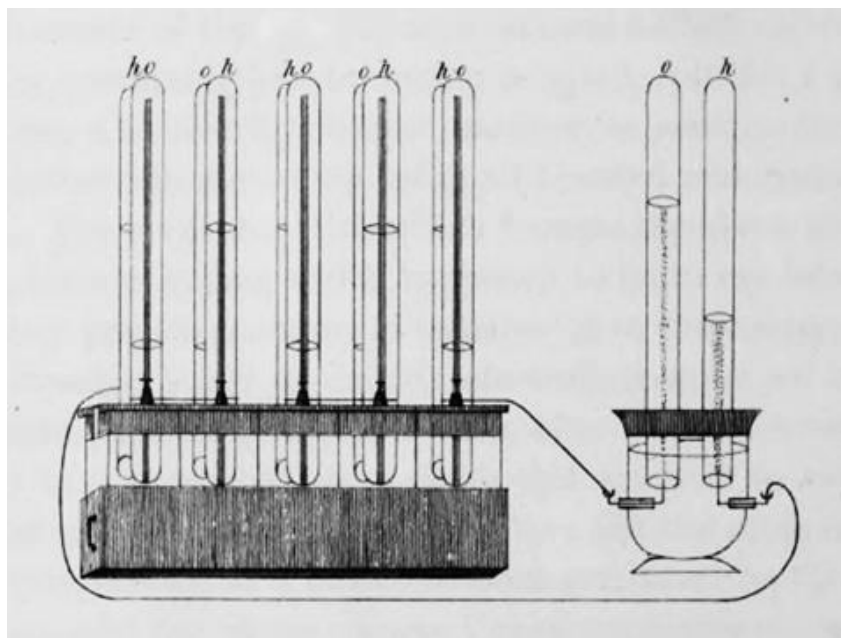
20%. Mješavine s više od 20% vodika s prirodnim plinom mogu dodatno smanjiti emisije, ali su tada potrebne modifikacije motora. HICE se suočavaju s izazovima povezanim sa skladištenjem vodika zbog njegove niske energetske gustoće po jedinici volumena, pa zahtijevaju veće spremnike ili češće punjenje gorivom. Osim toga, ograničena dostupnost stanica za punjenje vodikom i troškovi infrastrukture za proizvodnju i distribuciju vodika predstavljaju prepreke širokom prihvaćanju. Premda su vodikovi motori s unutarnjim izgaranjem proučavani kao potencijalna tehnologija u prijelazu na vodikovo gospodarstvo, fokus se pomaknuo prema vozilima s gorivnim člancima kao učinkovitijoj i ekološki prihvatljivijoj alternativi. [14], [26], [27]

5. VODIKOVI GORIVNI ČLANCI

U ovom su poglavlju opisani gorivni članci, princip njihova rada, reakcije koje se odvijaju na elektrodama te različite vrste članaka koje se koriste za dobivanje električne energije koja služi kao pogon u vozilima.

5.1. Povijest gorivnog članka

Prvi gorivni članak razvio je 1839. godine William R. Grove. Princip je otkrio slučajno, tijekom eksperimenta elektrolize. Primijetio je da se uranjanjem dviju platinskih elektroda, jednim krajem u sulfatnu kiselinu, a drugim krajem u spremnik kisika i vodika, između elektroda generira struja. [28] Spremnici plinova sadržavali su i vodu, a zamijetio je da protokom struje razina vode u spremnicima raste. Ovaj je, prvi gorivni članak, nazvao „plinska baterija“.

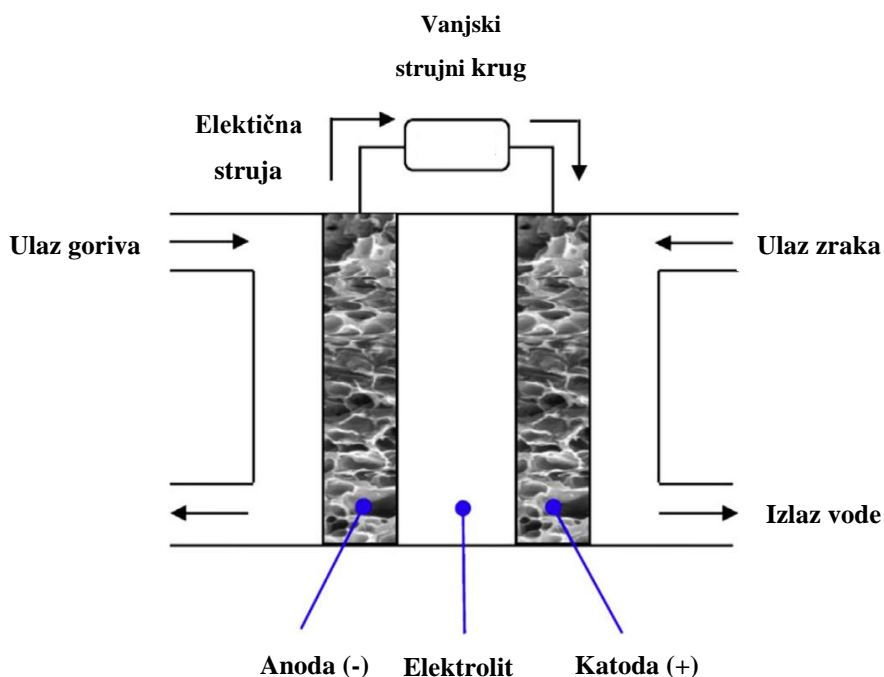


Slika 6. Groveova "plinska baterija" – prvi gorivni članak [29]

1842. godine spojio je nekoliko takvih članaka u seriju i formirao „plinski lanac“. Koristio ga je za napajanje elektrolizera koji je razdvajao vodik i kisik. Međutim, zbog problema s korozijom elektroda i nestabilnosti materijala, takav gorivni članak nije bio uspješan. [29] Sam naziv gorivni članak dodijelili su mu Ludwig Mond i Charles Langer 1889. godine, koji su, primjenom različitih materijala i boljeg razumijevanja elektrokemije, doveli do razvoja učinkovitijih i praktičnijih članaka dužeg vijeka trajanja. No tehnologija nije imala praktičnu primjenu do 1930-ih kada je Francis T. Bacon uveo niz unapređenja u izvedbu članka. Bacon je umjesto kiselinskih elektrolita upotrijebio alkalni te je koristio elektrode od poroznog sinteriranog niklovog praha kako bi plinovi difundirali kroz elektrode i bili u kontaktu s tekućim elektrolitom. Takva konstrukcija je uvelike povećala snagu gorivnih članaka, a korištenje nikla umjesto platine smanjilo je cijenu izrade članka. 1959. godine uspješno je proizveo prvi praktični gorivni članak snage 5 kW. Potreba za učinkovitim i stabilnim izvorima energije za svemirske satelite i letjelice stvorila je nove mogućnosti za razvoj gorivnih članaka, pa su tako korišteni u programima svemirskih letjelica Apollo, Gemini i Space Shuttle. Brzo je utvrđeno da su gorivni članci pouzdani i da bi mogli imati važnu ulogu kao generatori struje za razne vrste električnih uređaja. [2], [30], [31]

5.2. Gorivni članak

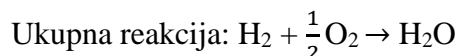
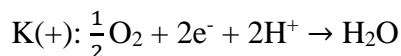
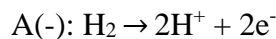
Gorivni članak je elektrokemijski uređaj za izravnu pretvorbu kemijske energije u električnu. On je u biti elektrokemijski sendvič, s negativno nabijenom anodom s jedne strane, pozitivno nabijenom katodom s druge strane i elektrolitom (kisela ili lužnata vodena otopina ili čvrsta plastična membrana koja omogućuje migraciju vodikovih iona s anode na katodu) u sredini. Električna energija nastaje elektrokemijskom reakcijom goriva (vodika ili vodikom bogatog izvora kao što je prirodni plin) i oksidansa (kisika, uzetog iz zraka ili iz posude za skladištenje). Uloga elektrolita je i sprječavanje direktnog miješanja goriva i oksidansa (predstavlja fizičku barijeru). Uz električnu energiju, elektrokemijskom reakcijom nastaju toplina i nusprodukt (najčešće voda, ali to ovisi o upotrijebljenom gorivu).



Slika 7. Shematski prikaz gorivnog članka [13]

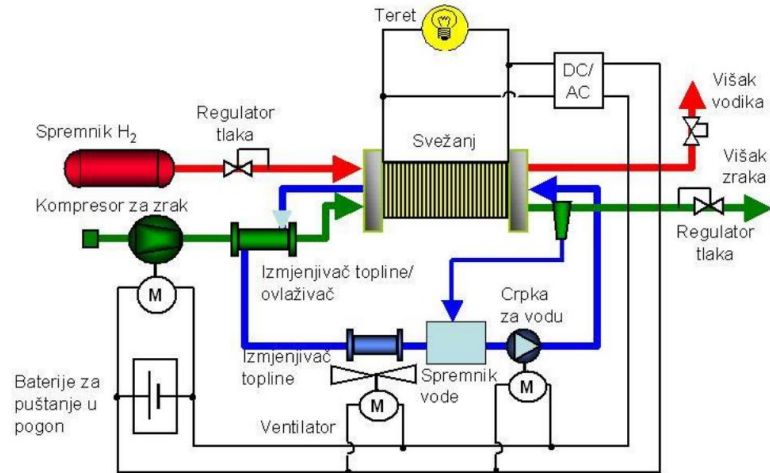
U gorivnom članku vodik - kisik s kiselim elektrolitom reakcija koja se odvija suprotna je elektrolizi vode. Plinoviti se vodik dovodi na anodu, na kojoj se otpuštaju elektroni iz molekula vodika, ostavljajući pozitivno nabijene vodikove ione. Oni migriraju kroz elektrolit do pozitivno nabijene katode, gdje se spajaju s kisikom u vodu. Važno je napomenuti da elektrolit propušta ione, ali ne i elektrone. Oslobođeni elektroni (električna struja) teku kroz vanjski strujni krug, od anode, kroz žicu ili neki drugi metalni materijal, do katode, obavljajući rad; na primjer pogon

elektromotora, paljenje žarulje ili napajanje mobitela. Cijepanje molekula vodika na protone i elektrone ubrzava se katalizatorom (obično metal od kojega može biti izrađena sama elektroda ili npr. platinski sloj na površini elektrode). Reakcije koje se odvijaju su:



Promjena slobodne Gibbsove energije ukupne reakcije iznosi $\Delta G = -2.37 * 10^5$ J (slijeva nadesno za proizvodnju električne energije gorivnim člancima i zdesna nalijevo za reverzibilne članke koji obavljaju elektrolizu). [16] Plinoviti je vodik vrlo reaktivan, posebice u prisutstvu katalizatora. Iz tog razloga i zbog mogućnosti njegova dobivanja iz ugljikovodika, upravo se on najčešće koristi kao gorivo u gorivnim člancima. Kao oksidans se najčešće koristi kisik jer se može jeftino dobiti iz zraka i jednostavno skladištiti. I ostali materijali, osim vodika, mogu poslužiti kao ionski prijenosnici energije. Jedan je, na primjer, ugljik, u obliku karbonatnog iona, a u istu svrhu mogu se koristiti i oksidi raznih elemenata. U teoriji, svaka tvar koja se može oksidirati i kontinuirano dovoditi (kao tekućina) može se spaliti kao gorivo na anodi gorive ćelije. Budući da individualni članak, zbog skromnih karakteristika, nema važnu primjenu, moguće je naslagati više pojedinačnih članaka kako bi se proizvela veća količina električne energije. Gorivni članci rade gotovo nečujno, generirajući istosmjernu struju niskog napona. [3], [13], [16], [31]

Gorivni članci proizvode istosmjernu struju, a kako većina elektronskih naprava zahtijeva izmjeničnu, koriste se odgovarajući strujni pretvarači. Svežanj gorivnog članka i sa svojim osnovnim komponentama shematski je prikazan slikom 8.



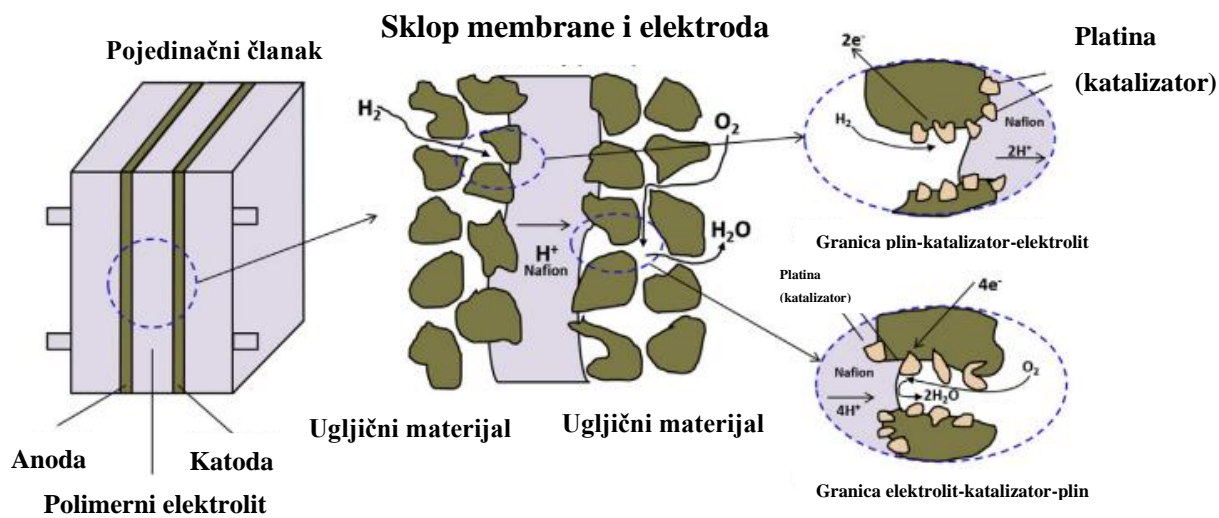
Slika 8. Shema svežnja gorivnog članka s podsustavima nužnim za rad [32]

Gorivni članci rade na vrlo sličan način kao i punjive baterije. Kod obje vrste tehnologija električna se energija stvara elektrokemijskom reakcijom. Te su reakcije u potpunosti kontrolirane i ne emitiraju gotovo nikakve štetne nusprodukte. Razlika leži u načinu spremanja goriva. U gorivnim se člancima kemijska energija dobiva iz goriva i može se koristiti neograničeno dugo, ukoliko se u isto vrijeme dovodi i oksidans. Članak pretvara kemijske spojeve koji su spremljeni izvan samog članka u električnu energiju. Kod vozila pogonjenih vodikovim gorivnim člancima vodik je spremljen u rezervoaru na vozilu, a ne u samome članku. Životni vijek gorivnog članka ovisi o brzini korozije i degradacije komponenata. S druge strane, baterija skladišti energiju u sebi i kako se ta energija troši, bateriju je potrebno odbaciti ili ponovno napuniti. Količinu raspoložive energije u bateriji, a samim time i njezin životni vijek određuje količina prisutnog aktivnog materijala. [13] Postoji više vrsta gorivnih članaka, no sve se vrste temelje na istome principu rada. U motornom vozilu, naročito automobilu, najviše se upotrebljava članak s polimernim elektrolitom ili proton izmjenjivačkom membranom (*Polymer Electrolyte Fuel Cell*, PEFC or *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC).

5.3. Gorivni članci s polimernim elektrolitom ili proton izmjenjivačkom membranom (PEFC/PEMFC)

Ovaj gorivni članak radi na relativno niskoj temperaturi od oko 80°C, što omogućava brzo pokretanje i zaustavljanje njegova rada. Većinom su malog volumena i mase, a u usporedbi s drugim člancima, zahtijevaju manje troškova. Učinkovitost pretvorbe energije vodika u električnu

energiju iznosi 40-50% te je gustoća struje koja člankom prolazi velika. Važno je naime napomenuti da je PEFC/PEMFC vrlo osjetljiv na čistoću vodikovog goriva. Elektrode u članku izrađene su od ugljika te su presvučene platinom koja služi kao katalizator. Na elektrodi dolazi do nastanka granice triju faza: reaktanta, elektrolita i katalizatora. Elektrolit je čvrstofazni polimer s pokretnim protonima, vrlo često nafion. Za rad ovog članka potrebni su samo vodik, kisik iz zraka te voda, radi aktivacije polimerne membrane. Kontroliranje i upravljanje vodom unutar članka ključno je za održavanje učinkovitog rada i sprječavanje poplave ili dehidracije membrane. Glavni dio gorivnih članaka je sklop membrane i elektroda (engl. *Membrane Electrode Assembly*, MEA), koji se sastoji od proton-izmjenjivačke membrane i dvije elektrode s raspršenim katalitičkim slojem te poroznim difuznim slojem. [33]



Slika 9. Detaljna struktura PEMFC/PEFC [13]

Upotreba PEFC/PEMFC je vrlo široka: koristi se kao izvor energije za vozila na tlu, svemirske letjelice, u prijenosnim jedinicama kao i u velikim stacionarnim elektranama. [3], [13], [16]

5.4. Vrste gorivnih članaka

Gorivni se članci dijele prema elektrolitu (protonski vodljiv, ionski vodljiv, čvrsti, kapljeviti) i prema području radnih temperatura (niskotemperaturni, $T < 200^{\circ}\text{C}$; visokotemperaturni, $T > 400^{\circ}\text{C}$) i tlakova. Elektroda u članku može imati katalitičku ulogu. Budući da brzina elektrokemijske reakcije raste s temperaturom, to svojstvo elektrode ima veći značaj u niskotemperaturnim člancima. Ipak, gorivni se članci najčešće kategoriziraju prema vrsti elektrolita koji

koriste. Izbor elektrolita određuje koja vrsta goriva i katalizatora će se upotrijebiti, koja elektrokemijska reakcija će se odvijati, kod koje temperature će se odvijati pretvorba energije te fizikalno-kemijska i toplinsko-mehanička svojstva materijala za izradu članaka. Glavne vrste gorivnih članka podijeljene prema vrsti elektrolita su:

- s polimernim elektrolitom ili proton izmjenjivačkom membranom (*Polymer Electrolyte Fuel Cell*, PEFC or *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC)
- metanolski (*Direct methanol fuel cell*, DMFC)
- s alkalnim elektrolitom (*Alkaline Fuel Cell*, AFC)
- s fosfornom kiselinom (*Phosphoric Acid Fuel Cell*, PAFC)
- s rastaljenim karbonatom (*Molten Carbonate Fuel Cell*, MCFC)
- s krutim oksidom (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC)

Odabir gorivnog članka ovisit će o karakteristikama koje su prikazane u tablici 1.

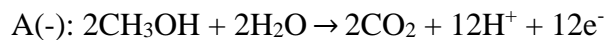
Tablica 1. Glavne vrste gorivnih članaka s njihovim svojstvima [13]

Gorivni članak	Materijal i katalizator	Radna temperatura/°C	Efikasnost/%
SOFC	Nikal, keramika	500-1000	50-60
MCFC	Nehrđajući čelik, nikal	650	60
PAFC	Grafit, platina	200	40-50
AFC	Ugljik, nikal	50-200	50-60
DMFC	Platina, rutenij	20-90	20-50
PEMFC, PEFC	Ugljik, platina	80	40-50

5.4.1. Metanolski gorivni članci (DMFC)

Ovo je izvedba gorivnog članka s proton izmjenjivačkom membranom koja koristi metanol kao gorivo, a kao produkt daje struju, ugljikov dioksid i vodu. Najveća razlika između njih je činjenica da DMFC proizvodi ispušne plinove s obje strane sklopa membrane i elektroda. Prednost korištenja metanola kao goriva je njegovo lako sladištenje i prijevoz. Učinkovitost pretvorbe je

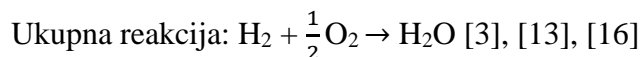
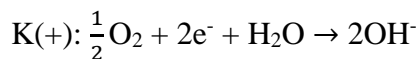
oko 20-50%, a radna temperatura je između 20 i 90°C. Elektrokemijske reakcije na elektrodama su:

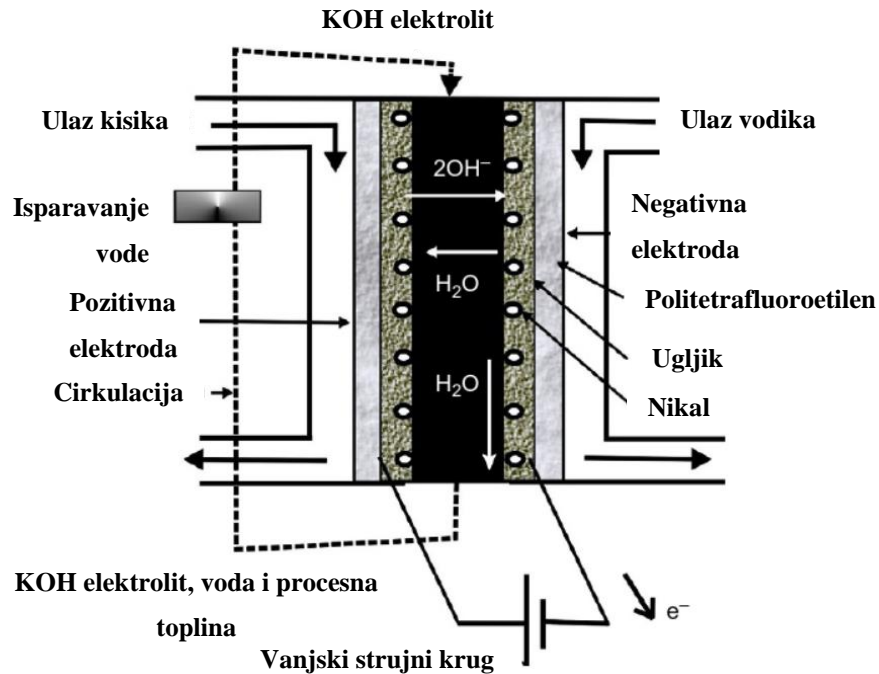


Po istom principu se, kao gorivo, može koristiti i etanol. Ova vrsta gorivnog članka primjenjuje se na prijenosnim računalima, mobitelima i drugim elektroničkim uređajima. [3], [13], [16]

5.4.2. Gorivni članci s alkalnim elektrolitom (AFC)

Gorivni članci s alkalnim elektrolitom korišteni su u NASA svemirskim programima za proizvodnju električne struje i pitke vode za astronaute. Učinkovitost pretvorbe im može dosegnuti i 70%, što ih čini jednom od najefikasnijih vrsta gorivnih članaka. Mogu raditi na temperaturama u rasponu od 50 do 200°C, ali ukoliko se odabere platina kao katalizator, nužno je održavanje užeg raspona temperature, između 60 i 90°C. Elektrolit se uglavnom sastoji od vodene otopine kalijevog hidroksida (KOH), a jedna od prednosti ovog tipa gorivnih članaka je da se ne oslanjaju samo na platinu kao katalizator, već se mogu upotrebljavati i neplemeniti metali, što ih čini najjeftinijom vrstom. Međutim, važno je da se zrak i gorivo isporučuju bez prisustva ugljikovog dioksida (CO₂) kako bi se izbjegao njegov negativan utjecaj na pretvorbu. Kemijske reakcije koje se događaju u članku su:





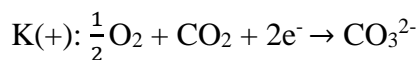
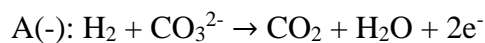
Slika 10. Shematski prikaz alkalnog gorivnog članka [16]

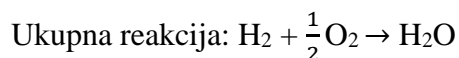
5.4.3. Gorivni članci s fosfornom kiselinom (PAFC)

Ovaj tip gorivnih članaka kao elektrolit koristi tekuću fosfornu kiselinu (H_3PO_4), što povećava koroziju dijelova članka koji su joj izloženi. Članci se sastoje od poroznih ugljikovih elektroda, na koje se nanosi platina (katalizator) kako bi bile otporne na koroziju. Učinkovitost pretvorbe im je relativno niska, oko 40-50%, a rade na temperaturama između 150 i 200°C. Najviše su korišteni u komercijalne svrhe, a pronašli su primjenu u školama, bolnicama, zračnim lukama, hotelima i autobusima. [13]

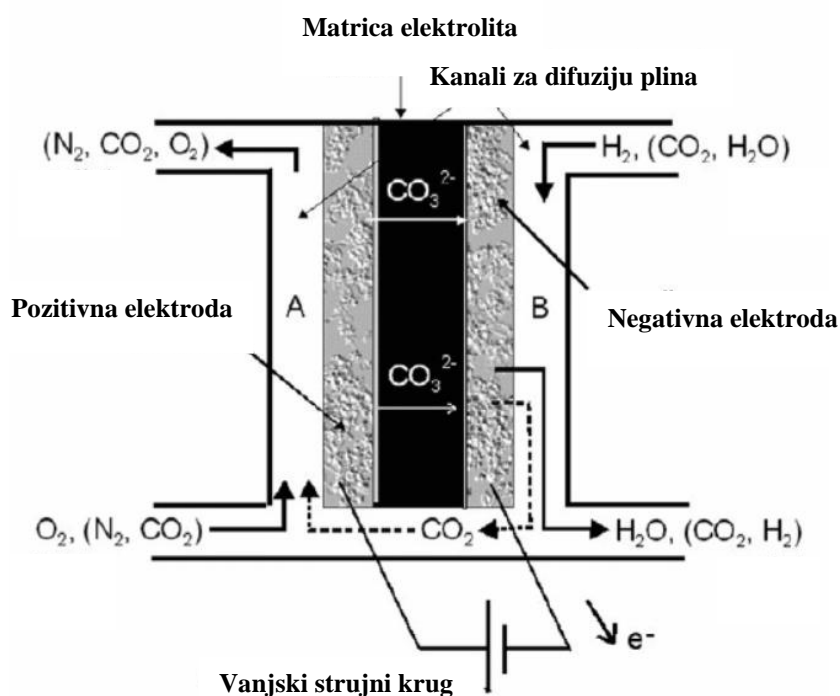
5.4.4. Gorivni članci s rastaljenim karbonatom (MCFC)

U ovim se člancima kao gorivo koristi ugljikov dioksid iz zraka koji je najčešće pomiješan s vodikom. Elektrolit je talina litijevog, natrijevog i kalijevog karbonata suspendiran u matrici kemijski inertne keramike litijeva aluminata, te su negativni karbonatni ioni (CO_3^{2-}) vodljivi ioni. Stoga reakcije koje se odvijaju na elektrodama glase:





Njihova efikasnost je oko 60%, a radna temperatura oko 650°C. Visoka radna temperatura znači da se dobra brzina reakcije postiže korištenjem relativno jeftinog katalizatora, nikla. Budući da visoka radna temperatura omogućava iskorištavanje otpadne topline, mogu se kombinirati s parnom turbinom za proizvodnju dodatne topline i električne energije. Prednost ovog tipa članka je neosjetljivost na nečistoće, a jedan od glavnih izazova korozivna priroda visokotemperaturnog elektrolita, pa zahtijevaju upotrebu materijala koji mogu izdržati takve uvjete. Za pokretanje reakcije potrebno je dugo vremena zbog visokih radnih temperatura, pa su nepogodni za mobilne primjene, te je njihova upotreba na statičnim objektima također ograničena. [3], [13], [16]

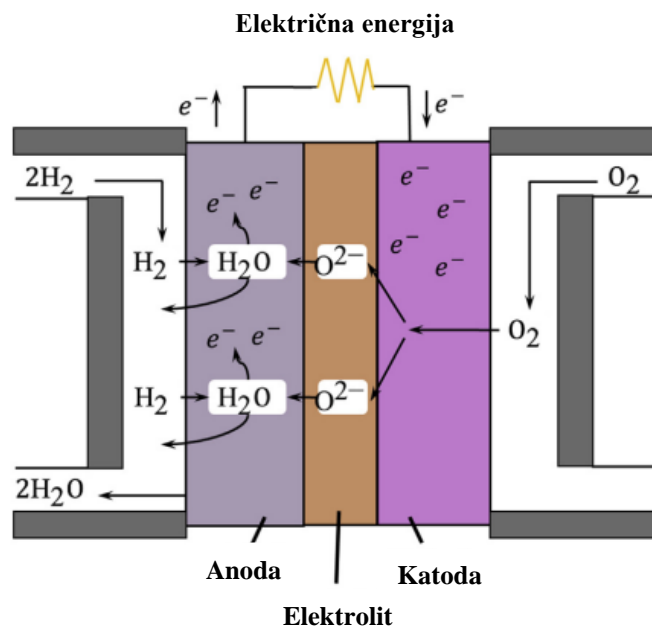
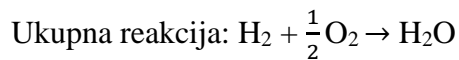
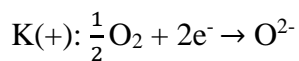
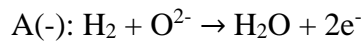


Slika 11. Shematski prikaz MCFC [16]

5.4.5. Gorivni članci s krutim oksidom (SOFC)

Ovaj tip gorivnog članka pronašao je primjenu na udaljenim lokacijama (kao npr. izvor snage za udaljene cjevovode prirodnog plina) te se može koristiti u svrhu pomoćne pogonske jedinice u vozilima. Elektrolit je u čvrstom stanju, što smanjuje probleme s korozijom, i obično je napravljen od tvrdog keramičkog materijala na bazi cirkonijeva oksida. Kako su članci napravljeni od čvrstih materijala, nisu nužne dvodimenzionalne strukture, već mogu biti i u obliku cijevi. Ovo je tip

članka s najvišom radnom temperaturom, oko 1000°C te se zbog toga mogu postići visoke brzine reakcije i bez skupih katalizatora. Efikasnost SOFC je oko 60% te se također može integrirati s parnom turbinom za proizvodnju dodatne električne energije. Ovi su članci jedinstveni jer negativno nabijeni kisikovi ioni putuju od katode do anode, umjesto da pozitivni vodikovi ioni putuju od anode do katode. Kisik na katodi prihvaća elektrone i ionizira se te putuje kroz elektrolit da bi reagirao s vodikom na anodi. Reakcija na anodi proizvodi električnu struju i vodu kao nusprodukt. Reakcije koje se odvijaju u članku su:



Slika 12. Shematski prikaz SOFC [13]

SOFC mogu koristiti i druga goriva osim čistog vodika te su, zbog visoke radne temperature, sposobni sami reformirati nečisti vodik, ugljikovodike (poput metana, propana i butana) i metanol. Ugljikov dioksid također može biti nusprodukt reakcije, zavisno o tipu korištenog goriva. Kao i kod MCFC, visoke radne temperature onemogućuju njihovu upotrebu za mobilne primjene zbog dugog vremena paljenja, no to uklanja potrebu za skupim plemenitim metalima kao katalizatorima. [3], [13], [16]

5.5. Reverzibilni gorivni članci

Članak koji može raditi i kao gorivni članak i kao elektrolizator naziva se reverzibilni gorivni članak. On može pretvarati kemijsku energiju iz goriva u električnu energiju i obrnuto, omogućujući tako dvosmjernu pretvorbu energije. Elektrolizatori pomoću električne energije metodom elektrolize vode proizvode vodik, a u slučaju kada reverzibilni članak djeluje kao gorivni, on koristi vodik kao gorivo i proizvodi električnu energiju. [3], [13], [16]

6. VOZILA NA VODIKOVE GORIVNE ČLANKE




Posljednjih godina vodik privlači veliku pozornost kao obnovljivo i održivo gorivo raznih prijevoznih sredstava. Vozilo na gorivne članke (engl. *fuel cell vehicle*, FCV) ili električno vozilo na gorivne članke (engl. *fuel cell electric vehicle*, FCEV) je električno vozilo koje koristi gorivne članke za napajanje ugrađenog elektromotora. Osim za pogon automobila, gorivni su članci prikladni za pogon viličara, skutera, lakih teretnih vozila, autobusa i kamiona, vlakova i tramvaja, trajekata ili čak teretnih brodova i manjih brodica, lakih letjelica s posadom, kao i bespilotnih letjelica, bespilotnih podmorskih vozila te bicikala. No potrebna su velika ulaganja kako bi vodik postao konkurencija današnjem gorivu za prometna vozila. [9], [14], [39] Praktični sustavi gorivnih članaka složeni su za projektiranje i izradu, posebno mali, robusni sustavi za automobile, kamione i autobuse, koji moraju moći izdržati udarce i promjene temperature. Ovo je jedan od razloga zašto je trebalo toliko dugo da se prvi prototipovi izbace na tržište. [3] Glavni izazov prihvaćanja vodika je nedostatak infrastrukture za distribuciju i punjenje vozila. Benzinske postaje za vodik još nisu dostupne u velikoj mjeri, ali se infrastruktura neprestano širi. [35] Vodik se može proizvoditi na samoj postaji za natanje reformiranjem zemnog plina i elektrolizom vode ili se do nje može dovesti kamionima, vlakovima ili cjevovodom u tekućem obliku ili u obliku komprimiranog plina. Krajem 2022. bilo je 814 stanica za punjenje vozila vodikom u svijetu, a već postoje planovi za postavljanje postaja na 315 dodatnih lokacija. 2022. godine ukupno se otvorilo 130 novih stanica, od kojih je 73 u Aziji i 11 u Sjevernoj Americi. U Europi je otvoreno 45 novih vodikovih postaja, više nego ikada prije. Europa je krajem godine imala 254 vodikove postaje, od kojih je 105 u Njemačkoj, a Francuska je druga u Europi s 44 operativne stanice. Zatim slijede Velika Britanija i Nizozemska sa po 17 te Švicarska s 14 postaja. Krajem 2022. zabilježeno je 455 vodikovih stanica koje rade u Aziji, od toga 165 u Japanu i 149 u Južnoj Koreji. Pozicija Japana kao jednog od vodećih dobavljača vodikovog goriva za automobile nije iznenađujuća s obzirom na to da su japanski proizvođači automobila Toyota i Honda jedni od rijetkih proizvođača

koji prodaju automobile na vodik javnosti. Kina je trenutačno vodeća u svijetu s oko 250 postaja i sve više proširuje infrastrukturu za električna vozila na gorivne članke. [36], [37]



Slika 13. Razvoj infrastrukture za punjenje vozila vodikom diljem svijeta [38]



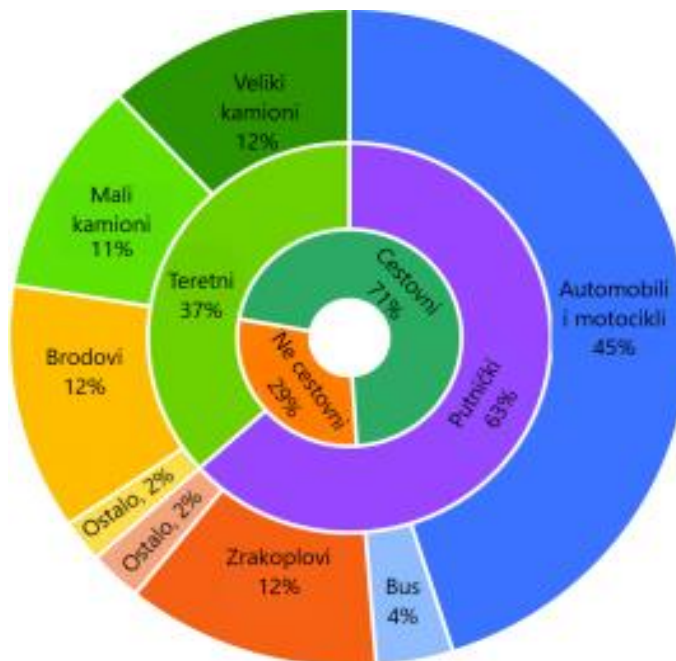
u funkciji  planirane  stari projekti 

Slika 14. Karta vodikovih gorivnih postaja u svijetu [39]

Iako su vozila s gorivnim članicma postala učinkovitija, sigurnija i pouzdanija, i dalje nisu nadmašila performanse drugih tehnologija na električni pogon, posebno električnih vozila na baterije (engl. *Battery Electric Vehicle*, BEV). [3]

6.1. Automobili

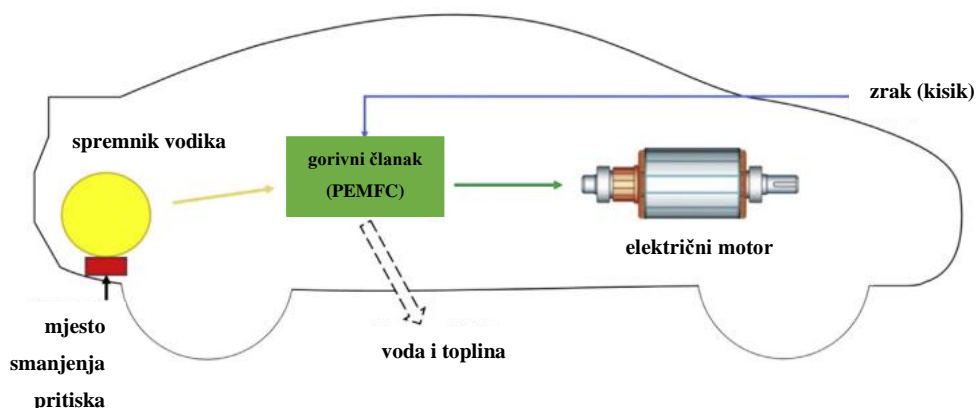
Najveća potražnja gorivnih članaka je upravo u automobilskoj industriji, kako je i prikazano na slici 15. Sa slike je vidljivo i da se oni najviše koriste u cestovnom prometu.



Slika 15. Analiza potrošnje energije u prometnom sektoru na globalnoj razini 2015. godine [9]

U automobilima s gorivnim člancima koriste se članci s polimernim elektrolitom (PEFC), tj. proton izmjenjivačkom membranom (PEMFC) zbog mogućnosti rada na niskim temperaturama, dobrih performansi i brzog odziva. Postoje i konkurenti gorivni članci poput metanolskih i onih s krutim oksidom, ali takvi ne ispunjavaju zahtjeve za primjenu u prijevozu i stoga se ne upotrebljavaju u tu svrhu. Jedna od komponenti ovakvih automobila je skladište vodika koje treba biti veliko kako bi domet bio zadovoljavajući i konkurentan na tržištu. Postoje automobili velikih spremnika koji s jednim punjenjem pređu oko 700 kilometara. Spremnici goriva moraju biti stabilni pri širokom rasponu temperatura, sigurni za rukovanje i sigurni u slučaju curenja ili izlivanja goriva. Zato se u njih postavljaju senzori koji otkrivaju curenje vodika i upozoravaju korisnika na opasnost. Učinkovitost gorivnih članaka za pretvorbu vodikove energije u električnu je vrlo visoka i može

iznositi do 60%, što ih čini učinkovitijima od motora s unutarnjim izgaranjem. Osim toga, ovakva vozila imaju kraće vrijeme punjenja gorivom od baterijskih električnih vozila. Punjenje goriva u vozilu s vodikovim gorivnim člancima traje približno kao i punjenje tradicionalnog benzinskog vozila, dok punjenje baterije električnog vozila može trajati nekoliko sati. [9], [34] Slika 16. prikazuje pretpostavljeni raspored unutarnje strukture FCV-a i njegovih glavnih komponenti (gorivni članak, spremnik vodika i električni motor). [13]



Slika 16. Načelna unutarnja struktura automobila s vodikovim pogonom [13]

Trenutna cijena ovakvih automobila je velika mana, ali ulaganje u njihov razvoj može dovesti do niže cijene i masovne proizvodnje. Smatra se da će 2030. godine cijena konkurirati s ostalim automobilima i da će do tada postojati oko dva milijuna FCV-a na svijetu, a Toyota i Honda bit će predvodnici razvoja. Najpoznatiji i prvi model automobila s pogonom na vodik je Toyota Mirai. Lansiran je u Japanu krajem 2014. godine, a prodaja je započela u Kaliforniji, na području Los Angelesa, 2015. godine. Današnji model ima domet do oko 650 km, a punjenje rezervoara vodikom traje oko pet minuta. Početna prodajna cijena mu iznosi \$49500. [40]



Slika 17. Toyota Mirai [40]

6.2. Autobusi

Upotrebom gorivnih članaka u automobilima, pojavio se veliki interes njihove ugradnje i u veća vozila. Tako postoji nekoliko stotina autobusa na gorivne članke koji se koriste za gradski prijevoz. Autobusi na gorivne članke doživjeli su ranu implementaciju, sa već 7 milijuna kilometara radnog iskustva do sada diljem Europe, koja trenutno ima 83 operativna autobusa. [9] Najveće tržište autobusa na svijetu ima Kina, od čega je 300 autobusa na gorivne članke. Početkom ožujka 2021. godine potpisan je sporazum o suradnji Grada Zagreba i INE te Grada Zagreba i Zagrebačkog električnog tramvaja d.o.o (ZET) na projektu uvođenja vodika kao ekološki prihvatljivog goriva za čista i energetske učinkovita vozila u voznom parku ZET-a. Uz nabavu autobusa na vodik, planirana je i nabava novih električnih autobusa. Projekt obuhvaća detaljne analize postojećeg stanja infrastrukture u gradu Zagrebu i pripreme za uvođenje nove tehnologije. [41]



Slika 18. Autobus s pogonom na vodik [42]

6.3. Viličari

Viličari na vodikov pogon gorivnim člancima vrlo su razvijeni i već su u komercijalnoj primjeni. Većina koristi PEM gorivne članke, ali se na tržištu pojavljuju i oni s metanolskim člancima. Imaju mnogobrojne prednosti u odnosu na viličare pogonjene naftnim gorivima ili baterijom, a neke od njih su da nema emisije štetnih plinova, neprekidno mogu raditi 8 sati bez punjenja, rezervoar se napuni za samo 3 minute, a vijek trajanja im može biti od 8 do 10 godina. Viličari na gorivne članke često se primjenjuju u velikim hladnjačama jer mogu podnijeti vrlo niske temperature (do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Također, viličari koji koriste naftna goriva nisu pogodni za primjenu u zatvorenim skladištima zbog nakupljanja otrovnih plinova u prostoru. [9]

6.4. Brodovi

Trenutno se provode projekti koji istražuju mogućnosti korištenja vodikovih gorivnih članaka na brodovima. Na trajektima se predviđa potrošnja od oko 2000 kg vodika dnevno, što predstavlja velike troškove zbog njegove visoke cijene. Vodik na brodovima je u komprimiranom obliku te je skladišten u spremnicima pod visokim tlakom. Dosadašnja primjena vodika na brodovima bila je ograničena na manje čamce, no danas se razmatraju šire primjene, kao i mogućnosti korištenja vodika u podmornicama, gdje bi pogonski sustavi bili neovisni o zraku. Za takve podmornice bili bi potrebni spremnici za i kisik i vodik. [9], [43]

6.5.Vlakovi

Vlakovi na vodik mogli bi zamijeniti dizelske vlakove te bi se mogli koristiti na rutama koje je teško ili neekonomično elektrificirati zbog duljine rute ili nedostatka prostora u urbanim područjima. Vlak s pogonom na gorivne članke s krovnim spremnicima vodika i dometom od 500 milja započeo je s testiranjem u Njemačkoj, a 14 vlakova na vodik trenutno vozi na ruti u Bremervördeu. Oni su postupno zamijenili 15 dizelskih vlakova koji su nekada tamo vozili, a samo 1 kilogram vodikovog goriva može učiniti isto što i oko 4.5 kilograma dizela. Pogonski sklopovi na vodik mogu biti i 50% skuplji od dizela, ali ekonomska održivost ovisi o cijeni samog goriva u budućnosti. Prednosti vlaka na vodikov pogon su to što dugoročno predstavljaju transport bez emisija, tiho rade i brzo se pune te znatno olakšavaju elektrifikaciju. [9], [44]

7. ZAKLJUČAK

S obzirom na rastuću potražnju za obnovljivim i ekološki prihvatljivim izvorima energije, sve se više razmatra uporaba vodika kao mogućeg rješenja. Prednost korištenja vozila na vodik je smanjenje emisije stakleničkih plinova koji pridonose globalnom zatopljenju. Korištenjem gorivnih članaka i vodikove tehnologije za pogon vozila, električna energija iz obnovljivih izvora može se isporučiti gdje i kada je potrebno, čisto, učinkovito i održivo. Obradena je tema koja će donijeti velike promjene u svijetu postepenim razvijanjem tehnologije i infrastrukture kako bi vozila na vodik postala glavna alternativa konvencionalnim vozilima na fosilna goriva. Ulaganjem u infrastrukturu smanjit će se cijena, a povećati broj vodikovih vozila u cestovnom, ali i u drugim sektorima prometa. Postoje razne institucije koje ulažu u takve projekte, a najveći projekt u Hrvatskoj je dolazak autobusa na vodik u grad Zagreb. Jedan od važnih čimbenika je i zainteresiranost kupaca koji će, kupnjom vozila na vodik, pridonijeti povećanju potrebe za izgradnjom punionica diljem svijeta.

8. POPIS SIMBOLA

H₂ vodik

DOE Ministarstvo energetike (engl. *The Department of Energy*)

CH₄ metan

H₂O voda

CO ugljikov monoksid

ΔH° promjena entalpije

CO₂ ugljikov dioksid

C_xH_y proizvoljni ugljikovodik

O₂ kisik

C ugljik

H₂SO₄ sumporna kiselina

SO₂ sumporov dioksid

I₂ jod

HI jodovodik

e⁻ elektron

H⁺ vodikov kation, proton

OH⁻ hidroksidni anion

Na₂SO₄ natrijev sulfat

NaOH natrijev hidroksid

KOH kalijev hidroksid

ΔG° promjena Gibbsove energije

PEM proton izmjejiivačka membrana (engl. *Proton Exchange Membrane*)

NH₃ amonijak

MH metalni hidrid

LOHC tekući organski nosač vodika (engl. *Liquid Organic Hydrogen Carrier*)

Mg magnezij

Ni nikal

Fe željezo

Ti titaniij

M metal

HICE motori s unutarnjim izgaranjem vodika (engl. *hydrogen internal combustion engines*)

ICE motori s unutarnjim izgaranjem (engl. *internal combustion engines*)

N₂ dušik

NO_x dušikov oksid

PEFC gorivni članak s polimernim elektrolitom (engl. *Polymer Electrolyte Fuel Cell*)

PEMFC gorivni članak s proton izmjenjivačkom membranom (engl. *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*)

MEA sklop membrane i elektroda (engl. *Membrane Electrode Assembly*)

DMFC metanolski gorivni članak (engl. *Direct methanol fuel cell*)

AFC gorivni članak s alkalnim elektrolitom (engl. *Alkaline Fuel Cell*)

PAFC gorivni članak s fosfornom kiselinom (engl. *Phosphoric Acid Fuel Cell*)

MCFC gorivni članak s rastaljenim karbonatom (engl. *Molten Carbonate Fuel Cell*)

SOFC gorivni članak s krutim oksidom (engl. *Solid Oxide Fuel Cell*)

CH₃OH metanol

H₃PO₄ fosforna kiselina

CO₃²⁻ karbonatni anion

FCV vozilo na gorivne članke (engl. *fuel cell vehicle*)

FCEV električno vozilo na gorivne članke (engl. *fuel cell electric vehicle*)

BEV električnih vozilo na baterije (engl. *Battery Electric Vehicle*)

ZET Zagrebački električni tramvaj

9. LITERATURA

- [1] „Alternativna goriva“, *Nacionalni portal energetske učinkovitosti*. <https://www.enu.hr/ee-u-hrvatskoj/20-20-20-i-dalje/alternativna-goriva/> (pristupljeno 13. lipanj 2023.).
- [2] R.-A. Felseghi, E. Carcadea, M. S. Raboaca, C. N. Trufin, i C. Filote, „Hydrogen Fuel Cell Technology for the Sustainable Future of Stationary Applications“, *Energies*, sv. 12, izd. 23, Art. izd. 23, sij. 2019, doi: 10.3390/en12234593.
- [3] P. Hoffmann i B. Dorgan, *Tomorrow's Energy, Revised and Expanded Edition: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet*. Cambridge, UNITED STATES: MIT Press, 2012. Pristupljeno: 12. svibanj 2023. [Na internetu]. Dostupno na: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/uzfcet/detail.action?docID=3339385>

- [4] „vodik. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. Pristupljeno 10. svibanj 2023. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=65137>>“.
- [5] I. Filipović i S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, 9. izd. Zagreb: Školska knjiga, 1995.
- [6] N. N. Greenwood i A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2nd ed. Oxford; Boston: Butterworth-Heinemann, 1997.
- [7] P. W. Atkins, *Shriver & Atkins' inorganic chemistry*, 5th ed. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- [8] „Abe et al. (2019)-Hydrogen energy, economy and storage-Review and recommendation.pdf“, *Google Docs*. https://drive.google.com/file/d/1-uP4whVYy0AMlkDGKd4tqOr8s93VMK_1/view?usp=embed_facebook (pristupljeno 14. lipanj 2023.).
- [9] I. Staffell i ostali, „The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system“, *Energy Environ. Sci.*, sv. 12, izd. 2, str. 463–491, 2019, doi: 10.1039/C8EE01157E.
- [10] „Hydrogen Shot“, *Energy.gov*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-shot> (pristupljeno 11. lipanj 2023.).
- [11] „Vodikova energija | VANIS d.o.o.“ https://www.vanis.hr/hr/vodik/vodikova_energija.htm (pristupljeno 26. svibanj 2023.).
- [12] „Global Hydrogen Review 2022“, 2022.
- [13] „Front Matter“, u *Hydrogen, Batteries and Fuel Cells*, Elsevier, 2019, str. iii. doi: 10.1016/B978-0-12-816950-6.01001-0.
- [14] L. M. Gandía, G. Arzamedi, i P. M. Diéguez, Ur., *Renewable hydrogen technologies: production, purification, storage, applications and safety*. Amsterdam; Boston: Elsevier, 2013.
- [15] „Figure 4. The structure of global hydrogen production by sources of raw...“, *ResearchGate*. https://www.researchgate.net/figure/The-structure-of-global-hydrogen-production-by-sources-of-raw-materials_fig4_356978278 (pristupljeno 08. lipanj 2023.).
- [16] B. Sørensen i G. Spazzafumo, *Hydrogen and fuel cells: emerging technologies and applications*, 3e ed. London: Elsevier/Academic press, 2018.
- [17] „Hydrogen Production: Natural Gas Reforming“, *Energy.gov*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-natural-gas-reforming> (pristupljeno 27. svibanj 2023.).
- [18] „Thermochemical Water-Splitting Cycle - an overview | ScienceDirect Topics“. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/thermochemical-water-splitting-cycle> (pristupljeno 28. svibanj 2023.).
- [19] „Hydrogen Production: Thermochemical Water Splitting“, *Energy.gov*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-thermochemical-water-splitting> (pristupljeno 28. svibanj 2023.).
- [20] „Hydrogen Production: Photoelectrochemical Water Splitting“, *Energy.gov*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-photoelectrochemical-water-splitting> (pristupljeno 08. lipanj 2023.).
- [21] „Physical Hydrogen Storage“, *Energy.gov*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/physical-hydrogen-storage> (pristupljeno 09. lipanj 2023.).
- [22] „Hydrogen Basics - Compressed Gas Storage“. http://fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/storage-compressed_gas.htm (pristupljeno 09. lipanj 2023.).

- [23] veintiunoaguila, „PST, Which measurements ensure safety and purity of hydrogen gas in storage and transport?“, *Hydrogen Central*, 05. ožujak 2021. <https://hydrogen-central.com/pst-measurements-safety-purity-hydrogen-gas-storage-transport/> (pristupljeno 10. lipanj 2023.).
- [24] I. P. Jain, „Hydrogen the fuel for 21st century“, *International Journal of Hydrogen Energy*, sv. 34, str. 7368–7378, ruj. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.093.
- [25] „The new generation of hydrogen storage tanks: lighter and more compact. Innovative design of liquid hydrogen tanks enables better integration into vehicles“. https://www.press.bmwgroup.com/united-kingdom/article/detail/T0015295EN_GB/the-new-generation-of-hydrogen-storage-tanks:-lighter-and-more-compact-innovative-design-of-liquid-hydrogen-tanks-enables-better-integration-into-vehicles?language=en_GB (pristupljeno 10. lipanj 2023.).
- [26] W. Lanz, „Module 3: Hydrogen Use in Internal Combustion Engines“, *Hydrogen Fuel*, 2001.
- [27] Z. Stępień, „A Comprehensive Overview of Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines: Achievements and Future Challenges“, *Energies*, sv. 14, izd. 20, Art. izd. 20, sij. 2021, doi: 10.3390/en14206504.
- [28] W. R. Grove, „On a Gaseous Voltaic Battery. Lond. Edinb. Philos. Mag. J. Sci.“, 1842.
- [29] W. R. Grove, „On the Gas Voltaic Battery, Philos. Mag. J. Sci.“, 1843.
- [30] B. Cook, „AN INTRODUCTION TO FUEL CELLS AND HYDROGEN TECHNOLOGY“.
- [31] G. Hoogers, Ur., *Fuel Cell Technology Handbook*, 0 izd. CRC Press, 2002. doi: 10.1201/9781420041552.
- [32] F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Academic Press, 2012.
- [33] „Membrane Electrode Assembly - an overview | ScienceDirect Topics“. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/membrane-electrode-assembly> (pristupljeno 14. svibanj 2023.).
- [34] S. Koca, Ur., *Transition to hydrogen fuel cell vehicles*. u Energy policies, politics and prices. New York: Nova Science Publishers, 2010.
- [35] Y. Manoharan *i ostali*, „Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Current Status and Future Prospect“, *Applied Sciences*, sv. 9, izd. 11, Art. izd. 11, sij. 2019, doi: 10.3390/app9112296.
- [36] redactoramexico, „Another Record Addition of European Hydrogen Refuelling Stations in 2022 - Tuv Sud“, *Hydrogen Central*, 02. veljača 2023. <https://hydrogen-central.com/another-record-addition-european-hydrogen-refuelling-stations-2022-tuv-sud/> (pristupljeno 12. lipanj 2023.).
- [37] „Number of hydrogen fuel stations by country 2022“, *Statista*. <https://www.statista.com/statistics/1026719/number-of-hydrogen-fuel-stations-by-country/> (pristupljeno 12. lipanj 2023.).
- [38] „Statistics“, *H2Stations.org*. <https://www.h2stations.org/statistics/> (pristupljeno 12. lipanj 2023.).
- [39] „Stations Map“, *H2Stations.org*. <https://www.h2stations.org/stations-map/> (pristupljeno 12. lipanj 2023.).
- [40] „Predstavljamo Potpuno Novi Toyota Mirai“, *Toyota HR*. <https://www.toyota.hr/company/news/2020/new-mirai> (pristupljeno 12. lipanj 2023.).
- [41] „Potpisani sporazumi o suradnji na uvođenju vodika u javni gradski prijevoz“. <https://www.zagreb.hr/potpisani-sporazumi-o-suradnji-na-uvodjenju-vodika/169573> (pristupljeno 12. lipanj 2023.).

- [42] „Jutarnji list - Autobus na vodik prvi put se provozao ulicama Zagreba, otkriveno i kada će službeno u promet“, 02. prosinac 2022. <https://novac.jutarnji.hr/novac/aktualno/autobus-na-vodik-prvi-put-se-provozao-ulicama-zagreba-otkriveno-i-kada-ce-sluzbeno-u-promet-15282037> (pristupljeno 12. lipanj 2023.).
- [43] L. van Biert, M. Godjevac, K. Visser, i P. V. Aravind, „A review of fuel cell systems for maritime applications“, *Journal of Power Sources*, sv. 327, str. 345–364, ruj. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.007.
- [44] „Coradia iLint: The world’s first hydrogen passenger trains | CNN“. <https://edition.cnn.com/travel/article/coradia-ilint-hydrogen-trains/index.html> (pristupljeno 13. lipanj 2023.).